



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Kelli de Fátima Ulbrich

**Síntese e Caracterização de um Novo Telureto de Ferro Nanocristalino  
Produzido por Mecanoquímica**

FLORIANÓPOLIS

2021

Kelli de Fátima Ulbrich

**Síntese e Caracterização de um Novo Telureto de Ferro Nanocristalino**  
**Produzido por Mecanoquímica**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de doutora em física.  
Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Maduro de Campos.

Florianópolis

2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Ulbrich, Kelli de Fátima

Síntese e Caracterização de um Novo Telureto de Ferro  
Nanocristalino Produzido por Mecanoquímica / Kelli de  
Fátima Ulbrich ; orientador, Carlos Eduardo Maduro de  
Campos, 2021.

107 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,  
Programa de Pós-Graduação em Física, Florianópolis, 2021.

Inclui referências.

1. Física. 2. Nanocristais. 3. Telureto de Ferro. 4.  
Mecanoquímica. 5. Difração de Raios X. I. Maduro de Campos,  
Carlos Eduardo . II. Universidade Federal de Santa  
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

Kelli de Fátima Ulbrich

**Título: Síntese e Caracterização de um Novo Telureto de Ferro Nanocristalino  
Produzido por Mecanoquímica**

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Dra. Cristiane Barbieri Rodella  
Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

Prof. Dr. José Marcos Sasaki  
Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Luis Guilherme de Carvalho Rego  
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de doutor em Física.

---

Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold  
Coordenador do Programa

---

Prof. Dr. Carlos Eduardo Maduro de Campos  
Orientador

Florianópolis, 23 de Fevereiro de 2021.

Este trabalho é dedicado aos meus queridos pais.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Carlos Eduardo Maduro de Campos, pela orientação e por compartilhar seus conhecimentos.

Aos professores e pesquisadores, Dr. Norberto Masciocchi (Universidade de Insubria e To.Sca.Lab.), Dra. Antonella Guagliardi (Instituto de Cristalografia e To.Sca.Lab.), Dra. Federica Bertolotti (Universidade de Aarhus e To.Sca.Lab.) e Dr. Antonio Cervellino (Instuto Paul Scherrer - SLS), pela parceria e colaboração na realização de parte deste trabalho.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pelo aceite das propostas 20180111 e 20190070.

Aos professores que contribuíram para minha formação.

Ao Antônio Marcos Machado, secretário da pós-graduação, e ao Prof. Dr. Ivan Bechtold, coordenador da pós-graduação, pela dedicação e pró-atividade durante o doutorado.

A UFSC e ao programa de Pós-Graduação em Física pela oportunidade de realizar este trabalho de doutorado e pela infraestrutura concedida.

Aos amigos e colegas que me proporcionaram momentos de descontração.

A CAPES pela bolsa de estudos que me foi concedida.

O que sabemos é uma gota; o que ignoramos é um oceano.  
(Isaac Newton, 1687)

## RESUMO

Esta tese apresenta a síntese e a caracterização de um novo telureto de ferro produzido por mecanoquímica. O novo telureto nanocristalino,  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$ , foi produzido a partir de três composições diferentes de ferro e telúrio,  $\text{Fe}_{50}\text{Te}_{50}$ ,  $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44}$  e  $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$ , sendo que a composição  $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44}$  leva à fase pura e a  $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$  deixa a fase mais estável ao tempo e transições induzidas por temperatura. Sua estrutura cristalina tem uma simetria tetragonal, com grupo espacial  $I4/m$ , e mostra uma interação Fe-Fe atípica de 2,52 Å, a mais curta entre todas as fases conhecidas para compostos do tipo  $\text{M}_5\text{Q}_4$  (M = metal e Q = calcogeneto). A microestrutura da fase  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$  nanocristalina foi estudada aplicando os métodos de Rietveld e espalhamento total, este último baseado na equação de espalhamento de Debye (DSE), usando dados de difração de raios X coletados com radiação síncrotron. Um modelo de microdeformação baseado na DSE, integrado com as informações de estrutura, forma, tamanho e distribuição dos domínios cristalinos, mostrou a presença de nanocristais muito deformados, sendo mais intensa no plano  $ab$  do que ao longo do eixo  $c$  da estrutura tetragonal. A análise também mostrou uma distribuição de tamanho bi-modal centrada em 4 e 20 nm, com pesos relativos de 56% e 44%, respectivamente. A microscopia eletrônica de transmissão mostrou que os nanocristais formam complexos agregados de forma irregular com dimensões, por vezes, de algumas centenas de nanômetros, fato que também é confirmado pela análise de tamanho usando espalhamento de luz dinâmica. A análise da área específica das amostras, determinada por meio da técnica de adsorção de gás, mostrou que as partículas possuem área superficial um pouco maior que  $1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , provavelmente devido à forte agregação do nanocristais. A caracterização magnética revelou um estado de *spin glass* abaixo da temperatura de congelamento (150 K) e um comportamento magnético dependente do campo aplicado, mostrando loops do tipo ferromagnético e aumento superparamagnético da magnetização até o campo aplicado máximo de 90 kOe. A espectroscopia Mössbauer mostrou a existência de dois sítios não-equivalentes magneticamente para os átomos de Fe da fase  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$ , corroborando com a determinação estrutural feita por DRX. As medidas térmicas mostraram que a fase  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$  é estável até 500 °C na composição  $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$ , enquanto que na composição  $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44}$  a fase  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$  apresenta uma transição de fase para as fases FeTe e  $\text{FeTe}_2$  com o aumento da temperatura. Dessa forma, a maior estabilidade térmica da amostra  $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$  é compreendida pela quantidade extra de ferro que inibe a transição de fase. O estudo da estabilidade das amostras com o tempo de armazenamento (envelhecimento), em condições ambiente, revelou a degradação da fase  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$  e a nucleação e crescimento da fase  $\text{FeTe}_2$  com o tempo de armazenamento, sendo a composição  $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$  é mais estável, que pode ser entendida pela quantidade extra de ferro que minimiza o crescimento da fase  $\text{FeTe}_2$ . A síntese se mostrou reprodutível, e quando são utilizados agentes de controle de processo observa-se a diminuição da taxa de reação e a formação da fase  $\text{FeTe}_2$ . Além disso, vale destacar que 8 trabalhos científicos (num total de 10) sobre a síntese de outros calcogenetos de metal de transição foram produzidos durante o período do doutorado, como um desdobramento natural das habilidades desenvolvidas tanto na síntese mecanoquímica quanto no uso de inúmeras técnicas de caracterização de nanomateriais, foram publicados em revistas indexadas e de circulação internacional, os quais são apresentados no apêndice dessa tese.

**Palavras-chave:** Nanocristais, Telureto de Ferro, Mecanoquímica, Transições de Fase, Difração de Raios X, Microscopia Eletrônica de Transmissão, Magnetismo, Calorimetria.

## ABSTRACT

This thesis presents the synthesis and characterization of a new telluride obtained by mechanochemistry. The new nanocrystalline telluride,  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$ , was produced from three different compositions of iron and tellurium,  $\text{Fe}_{50}\text{Te}_{50}$ ,  $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44}$  and  $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$ , with  $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44}$  leading to the pure phase and  $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$  making the phase more stable over time and temperature-induced transitions. Its crystal structure has a tetragonal,  $I4/m$ , symmetry and shows an anomalously short Fe–Fe interaction of 2,52 Å among all known phases of  $\text{M}_5\text{Q}_4$  (M = metal and Q = chalcogenide). The microstructure of the  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$  nanocrystalline phase was studied by applying the Rietveld and total scattering methods, the latter based on the Debye scattering equation (DSE), using X-ray diffraction data collected with synchrotron radiation. A DSE-based micro-strain model, integrated with structure, size and morphology information, indicates the presence of highly strained nanoparticles, with strain more preferentially accumulated in the *ab*-plane than along the *c*-axis of the tetragonal structure. The analysis also showed the presence of a bi-modal size distribution centered at 4 and 20 nm, with the percentages of relative weight estimated at 56% and 44%, respectively. Transmission electron microscopy has shown that nanocrystals form complex aggregates of irregular shape with few hundred nanometers in diameter, which is confirmed by dynamic light scattering. The analysis of the specific area of the samples, determined by the gas adsorption technique, showed that the particles have a surface area slightly larger than  $1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , probably due to the strong aggregation of the nanocrystals. The magnetic characterization revealed a spin glass state below the freezing temperature (150 K) and a magnetic behavior dependent on the applied field, showing ferromagnetic loops and a superparamagnetic increase in magnetization up to the maximum applied field of 90 kOe. Mössbauer spectroscopy showed the existence of two non-equivalent sites magnetically for the Fe atoms of the  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$  phase, corroborating the structural determination made by XRD. Thermal measurements showed that the  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$  phase is stable up to 500 °C in the  $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$  composition, whereas in the  $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44}$  composition the  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$  phase shows a phase transition to the FeTe and FeTe<sub>2</sub> phases with temperature increase. Thus, the highest thermal stability of the  $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$  sample is understood because of the extra amount of iron that inhibits the phase transition. The study of sample stability along storage time (aging) under ambient conditions revealed the degradation of  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$  phase and the nucleation and growth of FeTe<sub>2</sub> phase along storage time,  $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$  being more stable, which can be understood by the extra amount of iron that minimizes FeTe<sub>2</sub> phase growth. The synthesis has proven to be reproducible, and when process control agents are used, a decrease in reaction rate and FeTe<sub>2</sub> phase formation is observed. In addition, it is worth mentioning that 8 scientific papers (out of a total of 10) on the synthesis of other transition metal chalcogenides were produced during the doctoral period, as a natural progress of the skills developed both in the mechanochemical synthesis and in the use of numerous techniques for the characterization of nanomaterials, were published in indexed and internationally circulated journals, which are presented in the appendix of this thesis.

**Keywords:** Nanocrystals, Iron telluride, Mechanochemistry, Phase Transitions, X-Ray Diffraction, Transmission Electron Microscopy, Magnetism, Calorimetry.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Modelo bidimensional de um material nanocristalino. Os átomos nos centros dos cristais são indicados pelos círculos pretos (componente cristalina) e os átomos que estão nas regiões limite do cristal são representados como círculos brancos (componente interfacial)..	15
Figura 2 - Número de publicações referente à mecanoquímica por ano. ....	18
Figura 3 - (a) Esquema representativo das colisões durante o processo de MQ entre as esferas e os pós. (b) Representação hipotética dos estágios da MQ na formação de ligas. Os reagentes A (azul) e B (amarelo) formando o produto C (verde).....	22
Figura 4 - Diagrama de fases possíveis ao sistema Fe-Te baseadas em técnicas de fusão. ....	23
Figura 5 - Difração de raios X por um conjunto de planos atômicos com distância interplanar $d_{hkl}$ . $\mathbf{k}$ e $\mathbf{k}'$ são os vetores de onda da radiação incidente e difratada, respectivamente. ....	28
Figura 6 - Representação da esfera de Ewald. O ângulo $\theta$ é o ângulo de Bragg. ....	29
Figura 7 - Fluxograma ilustrando a análise de um padrão de DRX de uma determinada amostra pelo Método de Rietveld. ....	33
Figura 8 - Efeitos que influenciam a forma do pico de Bragg. ....	36
Figura 9 - (a) Efeito do tamanho do cristalito na difração de raios X. Representação do efeito do tamanho dos cristalitos no alargamento das curvas de difração (b) para um policristal e (c) para um monocristal. ....	38
Figura 10 - Fluxograma ilustrando os procedimentos de geração dos <i>clusters</i> e do padrão de difração no CLaUDE.....	44
Figura 11 - Fluxograma ilustrando os procedimentos de geração dos padrões de difração no DebUsSy.....	45
Figura 12 - Exemplo fictício de uma curva de DSC. ....	50
Figura 13 - Padrões de difração típicos de materiais: a) monocristalinos, b) policristalinos e c) amorfos. ....	52
Figura 14 - Esquema representando o espalhamento de luz dinâmico.....	53
Figura 15 - Esquema mostrando como a magnetização de um material fictício varia em função da intensidade do campo magnético aplicado sobre ele. ....	56
Figura 16 - Amostras preparadas para medida (a) magnética e (b) elétrica. ....	57
Figura 17 - DRX da composição $\text{Fe}_{50}\text{Te}_{50}$ para diferentes tempos de moagem. As barras nas cores rosa, verde e preto indicam as fases $\text{FeTe}_2$ , $\text{Fe}_3\text{Te}_2$ e $\text{Fe}_5\text{Te}_4$ , respectivamente.....	59
Figura 18 - Diagrama de fases possíveis ao sistema Fe-Te baseadas em técnicas de fusão. As marcas coloridas no diagrama mostram as composições que foram estudadas. ....	59

Figura 19 - Refinamento Rietveld da amostra $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$ tratada a $500\text{ }^\circ\text{C}$ , com gráfico de diferença (linha cinza) e marcadores de pico (as barras pretas se referem a fase $\text{Fe}_5\text{Te}_4$ , e as vermelhas ao $\text{Fe-}\alpha$ ). .....	61
Figura 20 - Dados de DRX para as amostras (a) $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44}$ e (b) $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$ em função do tempo de moagem. As barras nas cores rosa, vermelho e preto representam as fases $\text{FeTe}_2$ , $\text{Fe}$ e $\text{Fe}_5\text{Te}_4$ , respectivamente. ....	62
Figura 21 - Dados de DRX da mistura física ( $\text{Fe}$ e $\text{Te}$ ) e das amostras com diferentes composições após 9 h de moagem. As barras nas cores azul, rosa, vermelho e preto representam as fases de $\text{Te}$ , $\text{FeTe}_2$ , $\text{Fe}$ e $\text{Fe}_5\text{Te}_4$ .....	63
Figura 22 – (a) Visão do empacotamento do cristal de $\text{Fe}_5\text{Te}_4$ , destacando os poliedros de coordenação pseudo-cuboctaédrico fundidos sobre átomos de $\text{Fe}_1$ . (b) Um único aglomerado cuboctaédrico construído por um átomo central de $\text{Fe}_1$ (em verde), átomos externos de $\text{Fe}_2$ (azul) e $\text{Te}$ (vermelho). (c) Razões de $R_M$ e $R_Q$ para as espécies conhecidas de $M_5\text{Te}_4$ : $M = \text{V}$ , $\text{Ti}$ , $\text{Fe}$ , $\text{Zr}$ , $\text{Hf}$ .....	64
Figura 23 - (a) Figura esquemática dos nós da rede de um cristalito isotropicamente esticado por uma modulação $\Delta r$ (graficamente exagerada) (b) o mesmo cristalito que em (a), mas construído usando desvios $\Delta r$ com orientação e amplitude aleatórias. (c) Gráfico de DSE calculado para o modelo de cristalito esférico e sem deformação é comparado com os casos de modelos de desvio aleatório e microdeformação isotrópica.....	67
Figura 24 - (a) Correspondência da DSE na DRX experimental para os diferentes modelos. (b) A superfície de GoF obtida abrangendo porções pertinentes das descrições de microdeformação anisotrópica $\varepsilon_{ab}$ e $\varepsilon_c$ . (c) A correspondência completa do padrão do dado de espalhamento total de raios X de síncrotron pelo modelo DSE correspondente ao GoF mínimo em (b) e as distribuições bi-modais lognormais pertinentes (número e massa).....	69
Figura 25 – Imagens de MET e difração de elétrons das amostras: $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$ (a)-(d) e $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44}$ (e)-(l) com 9 h de moagem antes (à esquerda) e após (à direita) o tratamento térmico. Os <i>insets</i> em (i) e (j) mostram as imagens de <i>dark field</i> da porção utilizando um <i>spot</i> ou parte do anel da difração de elétrons correspondente. Os anéis de difração foram indexados utilizando o software JEMS (97).....	72
Figura 26 - Isothermas de adsorção e dessorção de N para (a) $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44}$ e (b) $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$ após 9 h de moagem. ....	73
Figura 27 - Medida de resistência elétrica das amostras de $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44}$ e $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$ moídas por 9 horas. ....	74
Figura 28 - Curvas FC-ZFC das amostras de $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44}$ e $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$ moídas por 9 horas.....	75

Figura 29 - Curvas M vs. H das amostras de Fe <sub>56</sub> Te <sub>44</sub> e Fe <sub>60</sub> Te <sub>40</sub> moídas por 9 horas.....	76
Figura 30 - Espectro Mössbauer da mostra Fe <sub>60</sub> Te <sub>40</sub> moída 9 h em temperatura ambiente. ....	77
Figura 31 - Medida de calorimetria diferencial de varredura das amostras de Fe <sub>56</sub> Te <sub>44</sub> e Fe <sub>60</sub> Te <sub>40</sub> moídas por 9 horas.....	79
Figura 32 - DRX a alta temperatura para a amostra Fe <sub>60</sub> Te <sub>40</sub> moída 9 h. As barras na cor preta e vermelha representam as fases Fe <sub>5</sub> Te <sub>4</sub> e Fe. O sinal do porta-amostra de Pt é representado pela linha cinza.....	80
Figura 33 - DRX a alta temperatura para a amostra Fe <sub>56</sub> Te <sub>44</sub> com 9 h de moagem. As barras nas cores rosa, lilás e preto representam as fases de FeTe <sub>2</sub> , FeTe-β e Fe <sub>5</sub> Te <sub>4</sub> . O sinal do porta-amostra de Pt é representado pela linha cinza. ....	81
Figura 34 - Estabilidade com o tempo de armazenamento das amostras (a) Fe <sub>56</sub> Te <sub>44</sub> e (b) Fe <sub>60</sub> Te <sub>40</sub> moídas por 9 h. As barras nas cores rosa, vermelho e preto representam as fases de FeTe <sub>2</sub> , Fe e Fe <sub>5</sub> Te <sub>4</sub> . ....	82
Figura 35 - Reprodutibilidade da síntese das composições (a) Fe <sub>60</sub> Te <sub>40</sub> e (b) Fe <sub>56</sub> Te <sub>44</sub> . Em azul os difratogramas representando o primeiro lote e em verde o segundo lote. As barras nas cores rosa, vermelho e preto representam as fases de FeTe <sub>2</sub> , Fe e Fe <sub>5</sub> Te <sub>4</sub> .....	83
Figura 36 - Difratogramas da composição Fe <sub>56</sub> Te <sub>44</sub> com diferentes tempos de moagem utilizando os ACPs (a) ácido esteárico e (b) etanol. As barras nas cores rosa, vermelho e preto representam as fases de FeTe <sub>2</sub> , Fe e Fe <sub>5</sub> Te <sub>4</sub> . A linha cinza mostra o sinal proveniente do porta-amostra. ....	85
Figura 37 - Amostras de Fe <sub>56</sub> Te <sub>44</sub> submetidas a altas temperaturas. As barras nas cores preto, lilás, azul, vermelho, rosa e ciano representam as fases Fe <sub>5</sub> Te <sub>4</sub> , FeTe, Te, Fe, FeTe <sub>2</sub> e Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . ....	86
Figura 38 – Espalhamento de luz dinâmico para as amostras de Fe <sub>56</sub> Te <sub>44</sub> moídas por 15 h com e sem ACPs.....	88
Figura 39 – (a) Ni <sub>56</sub> Te <sub>44</sub> e (b) Fe <sub>56</sub> Se <sub>44</sub> com tempo de moagem de 15 horas. As barras nas cores verde, rosa, vermelho e azul indicam as fases Ni <sub>3-x</sub> Te <sub>2</sub> , NiTe, FeSe-δ e Fe.....	88

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Informações estruturais das fases presentes no diagrama de fases Fe-Te. Em laranja os átomos de Fe e amarelo os átomos de Te. Informações obtidas do ICSD.....	24
Tabela 2 - Indicadores estatísticos de concordância entre o difratograma experimental e o calculado.....	40
Tabela 3 - Massas das esferas e dos reagentes utilizados.....	47
Tabela 4 - Esquema da configuração experimental do difratômetro. FDS é a fenda de divergência fixa e AS é a fenda de antiespalhamento. ....	49
Tabela 5 - Coordenadas atômicas fracionárias e fator de temperatura isotrópico para os átomos cristalograficamente independentes da fase Fe <sub>5</sub> Te <sub>4</sub> .....	61
Tabela 6 - Parâmetros estruturais e de rede para todas as fases conhecidas do M <sub>5</sub> Q <sub>4</sub> , incluindo as razões e as distâncias M-M e M-Q, <i>a</i> , <i>c</i> , M <sub>1</sub> -M <sub>2</sub> , M <sub>2</sub> -M <sub>2</sub> , M <sub>1</sub> -Q, M <sub>2</sub> -Q em Å. Os caracteres em negrito indicam os <i>outliers</i> da fase Fe <sub>5</sub> Te <sub>4</sub> . ....	64
Tabela 7 - Parâmetros de refinamento Rietveld obtidos para os três casos.....	70

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACPs	Agentes de Controle de Processos
AS	fenda de anti-espalhamento
BET	Brunauer-Emmette-Teller
BF	<i>Bright-Field image</i> (imagem de campo claro)
BPR	<i>Ball to Powder Ratio</i> (razão entre as massas das esferas e da mistura de pós)
ccc	Cúbico de Corpo Centrado
CCD	<i>Charge-Coupled Device</i> (dispositivo de carga acoplada)
DF	<i>Dark-Field image</i> (imagem de campo escuro)
DLS	<i>Dynamic Light Scattering</i> (espalhamento de luz dinâmico)
DRX	Difração de Raios X
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (calorimetria diferencial de varredura)
DSE	<i>Debye Scattering Equation</i> (equação de espalhamento de Debye)
EXAFS	<i>Extended X-Ray Absorption Fine Structure</i> (absorção de raios X estendida de estrutura fina)
FC	Field Cooling (resfriamento com campo)
FDS	fenda de divergência
GoF	<i>Goodness of Fit</i> (qualidade do ajuste)
ICDD	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
LabCAM	Laboratório Multiusuário de Caracterização Magnética de Materiais
LACFI	Laboratório de Catálise e Fenômenos Interfaciais
LCME	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
LDRX	Laboratório Multiusuário de Difração de Raios X
LINDEN	Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
MA	<i>Mechanical Alloying</i> (liga mecânica)
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
M-M	distância Metal-Metal
MQ	Mecanoquímica
M-Q	distância Metal-Calcogeneto
NIST	National Institute of Standards and Technology (Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia)
PPMS	<i>Physical Property Measurement System</i> (sistema de medidas de propriedades físicas)
SVD	<i>Singular Value Decomposition</i>
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
WAXTS	<i>Wide Angle X-Ray Total Scattering</i> (espalhamento total de raios X em ângulo amplo)
ZFC	Zero Field Cooling (resfriamento com campo zero)

## SUMÁRIO

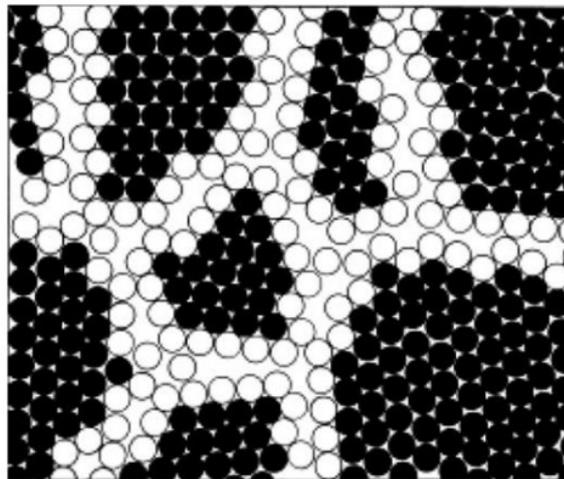
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>20</b>
2.1	Mecanoquímica .....	20
2.2	Sistema Fe-Te.....	23
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....</b>	<b>27</b>
3.1	Difração de raios X em cristais .....	27
3.2	Método de Rietveld .....	31
<b>3.2.1</b>	<b>Fundamentos do método.....</b>	<b>33</b>
3.3	Espalhamento Total de Raios X .....	41
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>46</b>
4.1	Síntese Mecanoquímica.....	46
4.2	CARACTERIZAÇÕES.....	48
<b>4.2.1</b>	<b>Difração de Raios X.....</b>	<b>48</b>
<b>4.2.1.1</b>	<b>Bragg-Brentano .....</b>	<b>48</b>
<b>4.2.1.2</b>	<b>Debye-Scherrer .....</b>	<b>49</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Calorimetria Diferencial de Varredura .....</b>	<b>50</b>
<b>4.2.3</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Transmissão .....</b>	<b>51</b>
<b>4.2.4</b>	<b>Espalhamento de Luz Dinâmico .....</b>	<b>53</b>
<b>4.2.5</b>	<b>Área específica .....</b>	<b>54</b>
<b>4.2.6</b>	<b>Medidas Magnéticas e Elétricas.....</b>	<b>55</b>
<b>4.2.7</b>	<b>Espectroscopia Mössbauer .....</b>	<b>57</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS.....</b>	<b>58</b>
5.1	Análise Estrutural por Difração de Raios X.....	60
5.2	Química do Cristal.....	61
5.3	Análise Comparativa de Estrutura.....	63
5.4	Análise de Tamanho e Microdeformação dos Cristalitos pelo Método DSE.....	65
5.5	Análise de tamanho e de morfologia por Microscopia.....	71

5.6	Análise da área superficial .....	73
5.7	Caracterização Elétrica, Magnética e Espectroscópica .....	74
5.8	Calorimetria Diferencial de Varredura.....	78
5.9	Estabilidade com aumento de temperatura.....	79
5.10	Estabilidade com o tempo de armazenamento .....	81
5.11	Reprodutibilidade da síntese .....	82
5.12	Sínteses utilizando Agentes de Controle de Processo .....	83
5.13	Análise de tamanho por Espalhamento de luz Dinâmica .....	86
5.14	Outros isomorfos $M_5Q_4$ .....	88
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>89</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>91</b>
	<b>ANEXO A – Demonstração da Equação de Scherrer.....</b>	<b>101</b>
	<b>ANEXO B – Demonstração da Expressão para a Microdeformação.....</b>	<b>103</b>
	<b>Apêndice A – Artigos publicados.....</b>	<b>104</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Materiais nanocristalinos são sólidos cristalinos com um tamanho de cristal de alguns nanômetros em pelo menos uma das dimensões, tipicamente menor que 100 nm (1–3). Também podem ser chamados de materiais nanoestruturados, materiais de nanofase ou sólidos supramoleculares (3). Os materiais nanocristalinos são caracterizados por possuírem duas componentes principais: uma chamada de cristalina e outra chamada de interfacial (Figura 1). A componente cristalina preserva a ordem de longo alcance de materiais cristalinos, pois possui cristais com diferentes orientações cristalográficas, mas com estruturas idênticas. Já a componente interfacial, é composta por uma desordem atômica, onde são encontrados alguns centros de defeitos (contornos de grão e interfases), e a densidade atômica média nessa região é de cerca de 70% da densidade do cristal (4)(5). Materiais nanocristalinos possuem uma grande fração volumétrica de contornos de grãos, o que pode alterar significativamente suas propriedades físicas, mecânicas e químicas em comparação com os materiais convencionais, ou seja, na forma *bulk* (6). Assim, os materiais nanocristalinos têm sido largamente aplicados em dispositivos de geração (7)(8) e armazenamento de energia (9)(10), dispositivos eletrônicos (11) e optoeletrônicos (12), sensores (13)(14) assim como, na área médica em revestimentos de implantes metálicos (15)(16), na área ambiental para tratamento de efluentes (17–19), entre outras aplicações.

Figura 1 - Modelo bidimensional de um material nanocristalino. Os átomos nos centros dos cristais são indicados pelos círculos pretos (componente cristalina) e os átomos que estão nas regiões limite do cristal são representados como círculos brancos (componente interfacial).



Fonte: H. Gleiter, *NanoSTRUCTURED Mater.*, vol. 1, pp. 1–19, 1992.

Dentre os diversos tipos de materiais, os materiais calcogenetos, de acordo com a classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC*), são aqueles que contêm pelo menos um calcogênio (elemento do grupo 16 da tabela periódica) e um elemento mais eletropositivo em sua fórmula química. Apesar do polônio, telúrio, selênio, enxofre e oxigênio serem todos calcogênios, o termo calcogeneto é usualmente reservado aos teluretos, selenetos e sulfetos. Esses materiais possuem várias aplicações, são empregados por exemplo, em vidros fotocondutivos usados na xerografia (20), em pigmentos e catalisadores (21), como lubrificantes sólidos (22), em TVs de alta definição na forma de pontos quânticos (23), entre outras. Além disso, os dicalcogenetos de metais de transição bidimensionais tem sido largamente empregado em diversas áreas como uma alternativa promissora ao grafeno (24)(25).

Entre os metais calcogenetos destaca-se uma subclasse de supercondutores à base de ferro, que possuem várias vantagens práticas em relação aos pnictídios (elementos químicos no grupo 15 da tabela periódica), entre elas a ausência de arsênio (elemento tóxico), fato que simplifica sua síntese e manuseio. O composto FeSe com estrutura tetragonal apresenta supercondutividade em temperaturas abaixo de 8 K (26), mas pode apresentar esse efeito a temperaturas mais elevadas que 36,7 K quando submetidos a altas pressões (da ordem de 8,9 GPa) (27) ou quando submetidos à intercalação com outros metais (28). A supercondutividade também pode ser induzida por substituição do elemento calcogênio (Te, S, Se) gerando ligas ternárias (29)(30). No entanto, a fase FeTe, com a mesma estrutura tetragonal da FeSe, não apresenta supercondutividade, exceto quando preparada na forma de filme fino depositado sobre um substrato específico (31).

Os metais calcogenetos também são empregados em dispositivos avançados de conversão e armazenamento de energia (células fotovoltaicas, baterias de íons de lítio, supercapacitores), e desempenham um papel importante no desenvolvimento de tecnologias sustentáveis (32–36). Sensores eletroquímicos modificados com metais calcogenetos apresentam uma ótima alternativa para detecção de compostos orgânicos e inorgânicos (37–39), sendo considerado um método analítico simples, barato, rápido, com alta seletividade e sensibilidade.

Os nanomateriais podem ser produzidos, basicamente, por duas categorias distintas usualmente definidas pelos termos em inglês: *bottom-up* e *top-down*, que significam de baixo para cima e de cima para baixo, respectivamente. Na primeira categoria, o nanomaterial é sintetizado “montando” de baixo para cima, ou seja, átomo por átomo ou molécula por molécula

são empilhados uns sobre os outros em um substrato, por exemplo, dando origem aos planos do cristal, e os planos de cristal empilhados uns nos outros resultam na síntese das nanoestruturas. Assim, há uma chance melhor de produzir nanoestruturas com menos defeitos, composição química mais homogênea e melhor ordenação de curto e longo alcance. São exemplos desta técnica as sínteses: em solução (sol-gel, hidrotérmico, solvotérmico), à vácuo (pulverização, *laser ablation*), por fase gasosa (condensação de gás), por fase condensada (processos de redução em solução aquosa com aquecimento e solidificação rápida) (3) e deposição química de fase gasosa. Normalmente as técnicas *bottom-up* dependem de processos químicos em solução ou fase gasosa, mas pode também ser realizada no estado sólido através de potentes microscópios. As desvantagens dessa técnica são: necessidade de vários estágios com muitos processos, alto custo, uso de solventes e altas temperaturas.

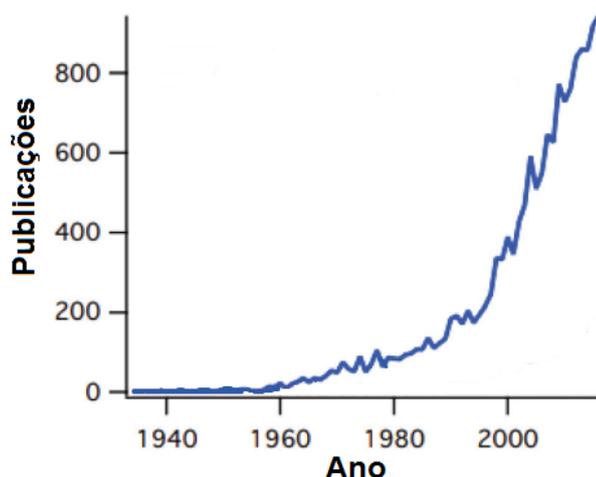
A segunda categoria (*top-down*) dedica-se à fabricação de nanoestruturas/nanomateriais a partir da redução das dimensões de materiais de maior tamanho, geralmente, por meio de processos físicos. Normalmente, esta rota não é adequada para preparar materiais com formas uniformes, além disso o maior problema com a abordagem descendente é a introdução de imperfeições/defeitos que tem um impacto significativo nas propriedades físicas e na química da superfície. Um exemplo bem conhecido de técnica *top-down* é a Moagem Mecânica (*Mechanical Milling*), que se baseia no mecanismo de fratura para reduzir o tamanho dos domínios cristalinos a escalas nanométricas sem necessariamente promover nenhuma reação química.

A moagem difere da Mecanoquímica (MQ), do inglês *Mechanochemistry*, pois a MQ consiste em promover reações químicas utilizando energia mecânica. Trata-se de uma rota de estado sólido (a seco ou úmida) que também usa moinhos de bolas como fonte de energia mecânica para promover fraturas e soldas a frio dos reagentes com os quais se pretende obter um material nanocristalino. Além das fases nanocristalinas, a MQ é capaz de sintetizar uma variedade de ligas no equilíbrio e fora-do-equilíbrio, incluindo soluções sólidas e compostos amorfos (2). Além disto, a MQ também pode ser usada em uma estratégia *bottom-up* a partir dos precursores de sais metálicos, no qual os nanocristais são produzidos pela redução de compostos precursores gerando as espécies de crescimento. Esses átomos passam por processos de nucleação e crescimento através de diferentes vias para gerar os nanocristais finais (40). Ao contrário da abordagem *top-down*, na síntese MQ de baixo para cima o aumento no tempo de

moagem leva a um aumento no tamanho dos nanocristais como resultado do crescimento (40). A MQ pode eliminar ou reduzir a necessidade de uso de solventes, tornando muitos processos industriais mais econômicos e menos nocivos ao meio ambiente. Entre as desvantagens pode-se citar a formação de grandes agregados de domínios cristalinos (de algumas centenas de nanômetros), distribuição de tamanho polimodal e problemas com contaminação por parte das ferramentas de moagem (2).

Devido às suas vantagens, a MQ tem sido largamente empregada nos últimos anos. A Figura 2 mostra o crescimento do número de publicações sobre o tema nas últimas décadas (41). Ademais, a MQ tem se mostrado capaz de ajustar as propriedades dos calcogenetos de acordo com a aplicação desejada (42). Recentemente, em 2019, a IUPAC destacou a mecanoquímica como uma das tecnologias químicas que poderá tornar nosso planeta mais sustentável (43).

Figura 2 - Número de publicações referente à mecanoquímica por ano.



Fonte: Adaptado de J. Andersen e J. Mack *Green Chem.*, vol. 20, no. 7, pp. 1435–1443, 2018.

O Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais (LSCnM) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) possui tradição na síntese e caracterização de metais calcogenetos nanocristalinos, muitos teluretos de metais já foram sintetizados pelo grupo, entre eles NiTe (44), In<sub>50</sub>Te<sub>50</sub> (45), In<sub>4</sub>Te<sub>3</sub> (46), ZnTe (47)(48) e CdTe (49).

Nesta tese, apresenta-se, a síntese e a caracterização de um novo telureto de ferro produzido por mecanoquímica. O conteúdo deste trabalho está organizado nos seguintes capítulos: no Capítulo 2 são apresentadas as revisões bibliográficas sobre a síntese Mecanoquímica e sobre o sistema Fe-Te; no Capítulo 3 são abordados os fundamentos teóricos da difração de raios X em cristais, do Método de Rietveld e do Espalhamento Total de Raios X; no Capítulo 4 encontra-se a descrição dos equipamentos e as metodologias adotadas para

cada técnica experimental utilizada na síntese e na caracterização e o Capítulo 5 apresenta os resultados. Por fim, as conclusões são apresentadas no Capítulo 6. No apêndice da tese encontram-se os trabalhos publicados sobre a síntese de outros calcogenetos de metal de transição produzidos durante o período de doutorado.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, é realizada uma revisão bibliográfica do método de síntese, a mecanoquímica, na qual é fornecida uma visão geral da evolução do processo e os conceitos básicos, seguida de uma breve revisão bibliográfica referente ao sistema Fe-Te.

### 2.1 Mecanoquímica

A moagem está conosco há séculos. Seu instrumento tradicional, o almofariz e o pilão, são utilizados na preparação de alimentos desde a idade da pedra, com o objetivo de reduzir os tamanhos dos grãos. Assim como, os moinhos de pedra movidos à água eram comuns na antiguidade para moer trigo, e outros cereais, usados na alimentação de pessoas e de animais. Há ainda, uma referência no livro *'On Stones'* escrito por Teofrasto de Eresus (aluno de Aristóteles) em cerca de 315 a.C. sobre a redução de cinábrio em mercúrio, moendo-o em um almofariz e pistilo de cobre. Com o avanço da tecnologia os instrumentos de moagem foram aperfeiçoados, e conseqüentemente utilizados na área científica e industrial com a finalidade de reduzir o tamanho de partículas e até com o propósito de induzir reações químicas, como é o caso da síntese por MQ.

As primeiras investigações sistemáticas sobre a MQ ocorreram no final do século XIX por Spring e Lea, que estavam interessados no efeito da pressão e conseqüentemente da moagem sobre transformações de fase e reações químicas (50). Nas décadas seguintes, minerais, compostos inorgânicos e polímeros foram os principais assuntos de investigação. Já na década de 1960, vários grupos foram estabelecidos e as primeiras conferências dedicadas à MQ foram realizadas. Independentemente, em 1966, a Liga Mecânica (obtenção de ligas por meios mecânicos), do inglês *Mechanical Alloying* (MA), foi desenvolvida para preparar ligas de níquel reforçadas por dispersão de óxido, e alguns anos depois para preparar ligas de alumínio e ferro (51). A MQ (na Europa Oriental e na União Soviética) e a MA desenvolveram-se sem perceber a existência da outra por cerca de vinte anos (até início de 1990). Em 1994, um novo periódico foi criado: o *"International Journal of Mechanochemistry and Mechanical Alloying"*, mas encerrou as atividades após apenas um ano (52).

A MQ consiste em promover reações químicas utilizando energia mecânica para obtenção de soluções sólidas, compostos amorfos, co-cristais, e materiais nanocristalinos (53). A ferramenta mais importante da MQ é o moinho de bolas, sendo assim, o avanço na tecnologia

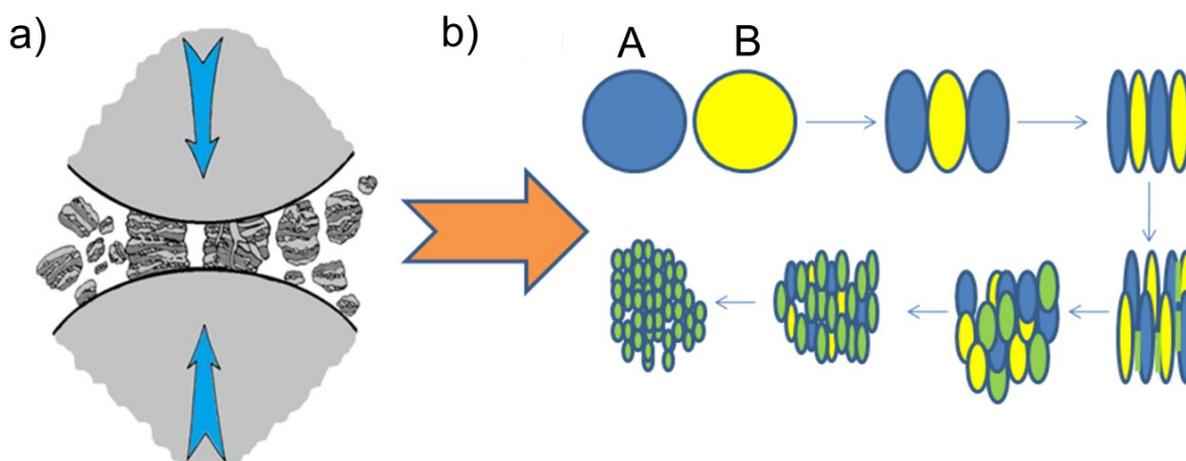
dos moinhos está ligado ao progresso da MQ. O almofariz e o pilão ainda podem ser ferramentas adequadas para algumas investigações qualitativas de reações induzidas mecanicamente ou para reduzir o tamanho das partículas, apesar da baixa entrada de energia. Porém, o moinho de bolas é mais adequado para tempos longos de moagem e melhor controle do processo.

Um dos primeiros moinhos comerciais, o moinho rotativo, foi desenvolvido por volta de 1870, o qual usa esferas como corpos de moagem e podia ser bastante energético se a altura da queda for suficientemente grande. O moinho de bolas agitadoras foi desenvolvido em 1922 e por volta de 1930 os primeiros moinhos de vibração foram produzidos na Alemanha. Já o moinho planetário foi inventado pela empresa Fritsch em 1961, fornecendo uma mistura de impacto e atrito. Em 1957, um moinho agitador foi desenvolvido para homogeneizar amostras para medidas espectroscópicas, o SPEX 8000 Mixer/Mill. As primeiras ligas mecânicas usando o SPEX 8000 foram realizadas na *International Nickel Company* no final dos anos 1960 e em 1983, Koch *et al.* (54) preparou a liga  $Ni_{60}Nb_{40}$  amorfa a partir da mistura de pós elementares de Ni e Nb. Apesar de ser considerado um moinho de alta energia, robusto e de fácil uso, demorou alguns anos para ser descoberto pela comunidade da mecanoquímica (52). Hoje, tornou-se um equipamento popular para processamento mecânico-químico em escala laboratorial.

Os principais mecanismos físicos envolvidos na MQ são as fraturas (redução do tamanho dos grãos) e as soldas a frio. A prevalência de um mecanismo frente ao outro se dá pelas características física dos elementos a serem processados, isto é, reagentes dúcteis sofrem mais soldas a frio, materiais frágeis tendem a sofrer mais fraturas (2). Durante a síntese, as partículas de pó sofrem um processo contínuo de achatamento (Figura 3(a)) que promove as soldas a frio, fraturas e ressoldas das partículas de pó, devido às repetidas colisões das esferas com as partículas do material (Figura 3(b)). No início, o processo de solda é dominante conduzindo a um aumento no tamanho das partículas de pó, podendo chegar a até três vezes o tamanho inicial. Neste estágio, as partículas possuem uma estrutura de camadas composta pelos materiais de partida. Em seguida, devido à contínua deformação as partículas ficam endurecidas, neste estágio o mecanismo de fratura predomina sobre a soldagem a frio, diminuindo o tamanho das partículas. Após um determinado tempo de síntese é atingido o equilíbrio no estado estacionário, no qual há um balanço entre as taxas de soldagem e de fratura (2). Nesse estágio, muitos átomos estão na componente interfacial e começam a reagir,

formando ligações químicas com outros átomos disponíveis até que uma “semente” de uma nova fase cristalina é nucleada. Nas etapas seguintes, os sinais dos reagentes na sua forma original podem desaparecer e somente o produto formado persiste na forma nanométrica. A síntese pode ocorrer em atmosfera ambiente, no caso da produção dos óxidos ou materiais que não reajam com o oxigênio, ou em atmosfera inerte evitando a oxidação dos materiais.

Figura 3 - (a) Esquema representativo das colisões durante o processo de MQ entre as esferas e os pós. (b) Representação hipotética dos estágios da MQ na formação de ligas. Os reagentes A (azul) e B (amarelo) formando o produto C (verde).



Fonte: (a) Adaptado de C. Suryanarayana, *Prog. Mater. Sci.*, vol. 46, pp. 1–184, 2001. (b) A própria autora.

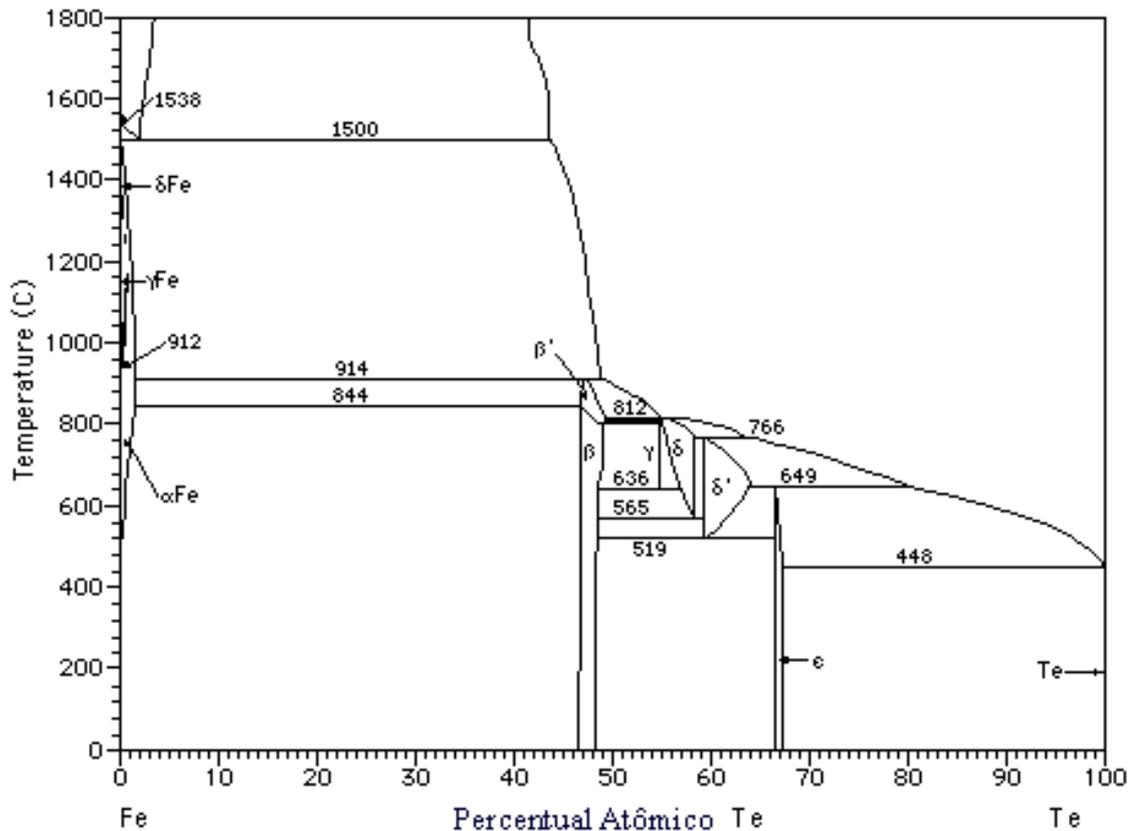
Este método de síntese destaca-se por possibilitar a formação de ligas de elementos imiscíveis por meio de técnicas baseadas na fusão, por ser capaz de produzir rapidamente ligas de elementos com pontos de fusão muito diferentes como no caso do sistema Fe-Se (55) (pontos de fusão:  $T_{Fe} = 1535 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $T_{Se} = 217 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e pela obtenção de novos materiais, como o  $60\text{Li}_2\text{S}\cdot 40\text{SiS}_2$  amorfo (56) e o telureto de ferro nanocristalino apresentado nesta tese (57). As principais vantagens da síntese são o aparato instrumental relativamente barato, simplicidade e possibilidade de produção em larga escala. Entre as desvantagens, pode-se citar a formação de agregados de cristalitos, larga distribuição de tamanhos e problemas com contaminação por parte das ferramentas de moagem para tempos muito longos de síntese (2).

Embora a MQ seja considerada um método de síntese simples, ainda há muito que explorar e melhorar, pois os efeitos químicos da ação mecânica são diferentes dos efeitos do calor, além disso, as muitas variáveis envolvidas no processo (tipo de moinho, tempo de moagem, razão entre as massas das esferas e da mistura de pós (*Ball to Powder Ratio* - BPR), atmosfera, entre outros) podem influenciar o produto final.

## 2.2 Sistema Fe-Te

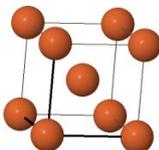
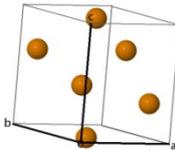
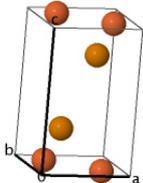
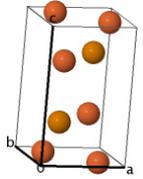
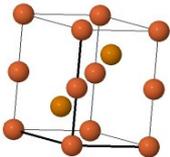
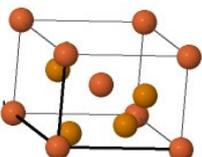
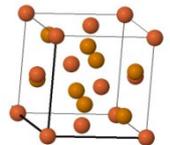
O diagrama de fases para o sistema Fe-Te, Figura 4 (58), apresenta as seguintes fases cristalinas possíveis de serem observadas/retidas em condição de pressão e temperatura ambiente: FeTe- $\beta'$  (fase de alta temperatura  $\sim 900$  °C), FeTe<sub>1,1</sub>- $\gamma$ , FeTe- $\beta$ , FeTe- $\delta'$  e FeTe<sub>2</sub>- $\epsilon$ . Estas fases, exceto a fase de alta temperatura, possuem cartão cristalográfico com informações estruturais nos bancos de dados cristalográficos ICDD-JCPDS (*International Centre for Diffraction Data*) (59) e ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) (60), como mostrado na Tabela 1.

Figura 4 - Diagrama de fases possíveis ao sistema Fe-Te baseadas em técnicas de fusão.



Fonte: TAPP, 1990.

Tabela 1 - Informações estruturais das fases presentes no diagrama de fases Fe-Te. Em laranja os átomos de Fe e amarelo os átomos de Te. Informações obtidas do ICSD.

<i>Fase</i>	<i>ICSD/Ref</i>	<i>Representação</i>	<i>Estrutura</i>	<i>Grupo espacial</i>	<i>Parâmetros de rede</i>
Fe- $\alpha$	53802		Cúbica	Im-3m	$a = b = c = 2,866 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Te- $\gamma$	65692		Trigonal	P3121	$a = b = 4,456 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
FeTe- $\beta'$	(61)	?	Romboédrica	?	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
FeTe- $\beta$	180602		Tetragonal	P4/nmmZ	$a = b = 3,821 \text{ \AA}$ $c = 6,285 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Fe <sub>1,1</sub> Te- $\beta$	190906		Tetragonal	P4/nmmZ	$a = b = 3,81200 \text{ \AA}$ $c = 6,25119 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
FeTe- $\delta$	56142		Hexagonal	P63/mmc	$a = b = 3,808 \text{ \AA}$ $c = 5,662 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
FeTe <sub>2</sub> - $\epsilon$	42727		Ortorrômbica	Pnn2	$a = 5,2655 \text{ \AA}$ $b = 6,2679 \text{ \AA}$ $c = 3,8738 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
FeTe <sub>2</sub>	633869		Cúbica	Pa-3	$a = b = c = 6,2937 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Fonte: A autora.

A fase FeTe<sub>2</sub> pertence à classe dos dicalcogenetos de metais de transição que possuem estruturas lamelares semelhantes às do grafite e têm recebido atenção significativa, pois

algumas delas são semicondutoras. Além disso, as propriedades físicas podem variar de acordo com a quantidade de camadas, oferecendo oportunidades de pesquisa nas áreas de catálise, armazenamento de energia, sensores e dispositivos eletrônicos (62). O ditelureto de ferro cristalino com estrutura cúbica (do tipo pirita),  $\text{FeTe}_2$ , ou ortorrômbica (do tipo marcassita) é conhecido por exibir ordenação magnética 3D, bem como semicondutividade (63). A dependência da resistividade elétrica da fase  $\text{FeTe}_2$  com a pressão, bem como sua transição de fase da estrutura ortorrômbica (tipo marcassita) para a hexagonal (do tipo NiAs) induzida por pressão a 5,7 GPa, resulta na diminuição de resistividade em 10% (64). A fase  $\text{FeTe}_2$  ortorrômbica, sintetizada quimicamente à temperatura ambiente na forma nanocristalina mostrou ótima eficiência para detecção simultânea de dopamina, ácido úrico, guanina e adenina quando utilizada em eletrodo de pasta de grafite modificado (65).

Poucos estudos são encontrados na literatura referentes à fase  $\text{FeTe}$ - $\delta$  hexagonal (tipo NiAs). Cálculos de estrutura eletrônica da fase mostraram que ela é muito menos magnética do que as fases isoestruturais  $\text{FeSe}$  e  $\text{FeS}$ , de modo que uma supercondutividade não-convencional mediada por magnetismo pode ser possível (66). Um estudo reportando a carcinogenicidade da fase  $\text{FeTe}$ - $\delta$  em ratos machos foi testada por administração de injeção intramolecular por dois anos, a qual se mostrou cancerígena, assim pode representar um risco cancerígeno para humanos (67).

Estudos de Mössbauer realizados em  $\text{Fe}_{1.08}\text{Te}$  mostraram o sexteto magnético a 4,2 K correspondente à ordenação antiferromagnética de Fe em estado de baixa rotação (68). A fase tetragonal  $\text{FeTe}$ - $\beta$  é antiferromagnética à baixa temperatura (69) e, embora uma temperatura crítica ( $T_c$ ) superior à fase  $\text{FeSe}$ - $\beta$  tenha sido prevista teoricamente para a fase  $\text{FeTe}$ - $\beta$  (70)(71), está só apresenta supercondutividade na forma de filmes finos, com  $T_c = 13$  K, devido a incompatibilidade de rede na interface 2D dos filmes finos de  $\text{FeTe}$ - $\beta$  crescidos epitaxialmente sobre vários substratos contendo óxidos metálicos orientados (31). Essa descoberta sugere que, além da estrutura cristalina e da composição química (estequiometria) dos cristais, a microestrutura do material pode desempenhar um papel crucial na obtenção de funcionalidades importantes para esses materiais. No entanto, embora esta classe de materiais tenha emergido como um tópico de pesquisa muito ativo, algumas fases de Fe/Te (ricas em ferro) permanecem pouco investigadas, tanto nos aspectos estruturais como microestruturais.

Outros diagramas de fase de Fe-Te são os relatados nas referências (72–74), que incluem muitas fases com uma variedade de estequiometrias, principalmente do tipo  $\text{Fe}_x\text{Te}$  (com  $x \leq 1$ ). A Figura 4 mostra claramente que há uma grande região do diagrama de fases inexplorada ou mal caracterizada, onde teluretos ricos em ferro podem ser produzidos/previstos. De fato, uma das poucas fases rica em ferro relatada até hoje na literatura é a “ $\text{Fe}_3\text{Te}_2$ ” (75) (código de referência do banco de dados ICDD 00-041-0759, obtido do HighScore v.3 2012), que não aparece nos diagramas de fase citados acima e cuja estrutura cristalina é desconhecida (apenas uma célula unitária triclinica é relatada em um banco de dados russo (76)). Esta suposta fase foi observada como resíduo durante a descarbonilação pirolítica do complexo molecular  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{Te}_2$  (realizado a 210 °C) (77), ou como um subproduto cristalino da síntese da fase  $\text{LaFe}_4\text{Ge}_6\text{Te}_6$  (78). Além disso, outro material não caracterizado de composição nominal de  $\text{Fe}_{8,9}\text{Te}$  foi observado como grãos submicrométricos em filmes finos de FeTe (31).

### 3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Este capítulo descreve os fundamentos teóricos da técnica de difração de raios X (DRX) em cristais e também os métodos utilizados para tratar os dados de DRX: o Método de Rietveld e o Espalhamento Total de Raios X.

#### 3.1 Difração de raios X em cristais

A DRX é uma técnica de caracterização estrutural e microestrutural de materiais baseada na interação entre a radiação (raios X, tratados como ondas eletromagnéticas) e a matéria (79). O fenômeno de difração acontece devido à interação entre o feixe de raios X incidente e os elétrons dos átomos ordenados em uma estrutura cristalina, que causam o espalhamento coerente dos raios X formando o feixe difratado, o qual só é observado em determinadas regiões do espaço.

Um único átomo isolado espalha um feixe incidente de raios X em todas as direções no espaço, mas um grande número de átomos arranjados periodicamente em uma matriz tridimensional formando um cristal, igualmente espaçados com período  $d_{hkl}$ , espalha os raios X em direções bem específicas. O arranjo periódico dos átomos causa interferência construtiva dos raios X espalhados somente nas direções previstas pela lei de Bragg. A lei de Bragg (equação 3) relaciona de maneira simples e elegante informações sobre a radiação e a matéria, e pode ser derivada graficamente de maneira fácil. Da Figura 5, os dois feixes de raios X com comprimento de onda  $\lambda$  chegam em fase aos respectivos planos imaginários, com um ângulo de incidência  $\theta$ , e formam uma frente de onda (linha verde à esquerda). Após a reflexão, os dois raios X ainda devem estar em fase (linha verde à direita), esta situação só ocorrerá se a diferença de trajetória percorrida pelas frentes de onda AC e AD (frentes de onda antes e após reflexão) corresponde a um número inteiro de comprimentos de onda. Esta condição é equivalente a dizer que a soma dos segmentos CB e BD corresponde a um número inteiro  $n$ -vezes o comprimento de onda ( $\lambda$ ):

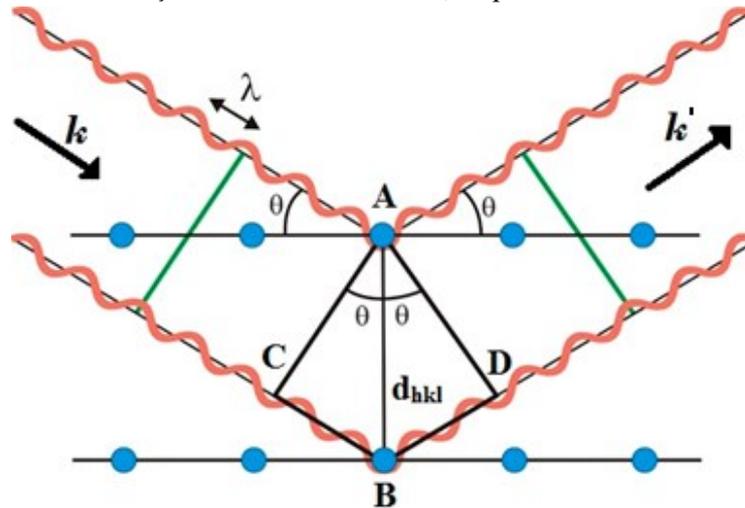
$$CB + BD = n\lambda \quad (2)$$

Mas  $CB = BD$  e  $\text{sen}\theta = \text{cateto oposto} / \text{hipotenusa} = CB / d_{hkl}$ ; ou seja:  $CB = d_{hkl}\text{sen}\theta$ ; portanto, a equação 2 se torna:

$$2d_{hkl}\sin(\theta) = n\lambda, \quad n = 1, 2, 3... \quad (3)$$

onde  $d_{hkl}$  é a distância interplanar de uma dada família de planos atômicos da estrutura cristalina,  $\theta$  é o ângulo da radiação incidente,  $n$  é a ordem de difração e  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação.

Figura 5 - Difração de raios X por um conjunto de planos atômicos com distância interplanar  $d_{hkl}$ .  $\mathbf{k}$  e  $\mathbf{k}'$  são os vetores de onda da radiação incidente e difratada, respectivamente.

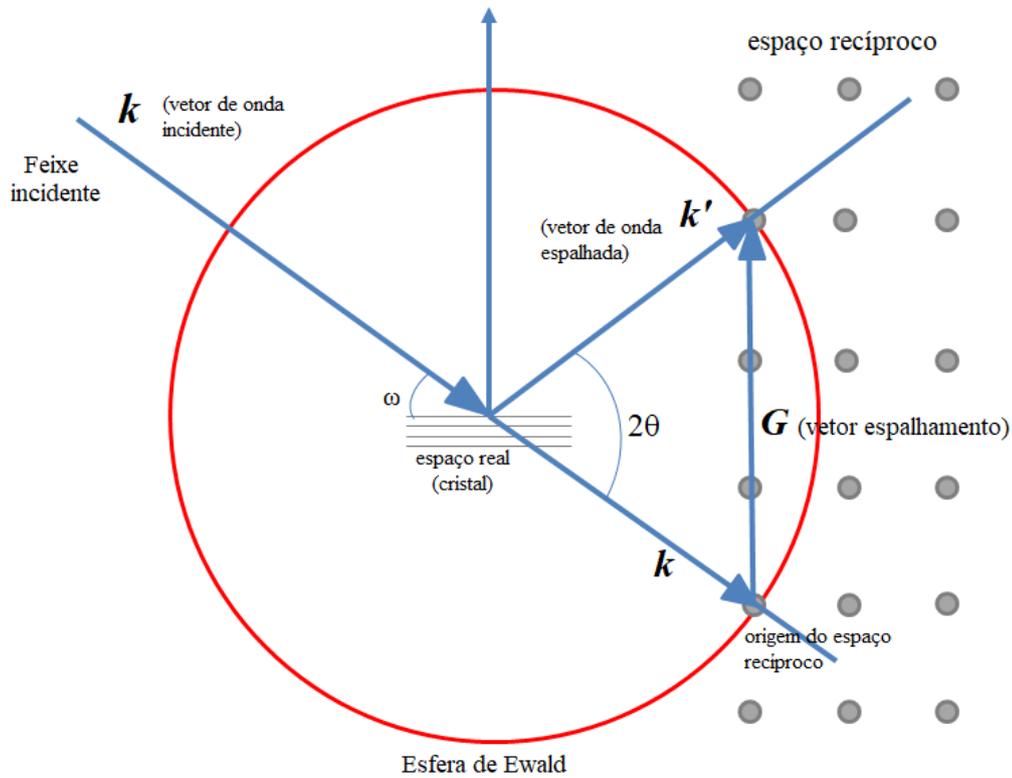


Fonte: A autora.

Podemos estender o resultado obtido para três dimensões usando a esfera de Ewald, a qual representa graficamente a condição de difração máxima e nos ajuda a visualizar a natureza do que deve ocorrer para satisfazer as condições de difração tridimensionalmente. A direção do vetor  $\mathbf{k}$  é a mesma do feixe incidente e a origem é selecionada de tal forma que  $\mathbf{k}$  termine em qualquer ponto da rede recíproca. Então, uma esfera centrada na origem de raio  $R = 1/\lambda$  é desenhada (Figura 6). Quando a esfera interceptar qualquer outro ponto na rede recíproca um feixe difratado será observado. O ponto interceptado pela esfera desenhada na Figura 6 é ligado com o final do vetor  $\mathbf{k}$  por um vetor de translação  $\mathbf{G}$  da rede recíproca. A condição de Laue implica que sempre que é satisfeita a condição  $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G}$  existe interferência construtiva (80), ou seja, somente quando o vetor de onda espalhado diferir do vetor de onda incidente por um vetor da rede recíproca haverá espalhamento com interferência construtiva. Onde  $\Delta\mathbf{k}$  pode ser interpretado como a medida da variação do vetor de onda durante o espalhamento, por isso é chamado de vetor de espalhamento, e o vetor de onda espalhada é dado por:  $\mathbf{k}' = \Delta\mathbf{k} + \mathbf{k}$  (80). No espalhamento elástico a energia do fóton é conservada de modo que a frequência do feixe difratado é igual à do feixe incidente, assim, os módulos são tais que  $\mathbf{k}' = \mathbf{k}$ . No espalhamento

Bragg produzido por uma rede periódica, qualquer  $\Delta \mathbf{k}$  permitido deve ser igual a algum vetor da rede recíproca  $\mathbf{G}$ .

Figura 6 - Representação da esfera de Ewald. O ângulo  $\theta$  é o ângulo de Bragg.



Fonte: A Autora.

Sendo  $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \hat{\mathbf{S}}_0$  e  $\mathbf{k}' = \frac{2\pi}{\lambda} \hat{\mathbf{S}}$ , onde  $\hat{\mathbf{S}}_0$  e  $\hat{\mathbf{S}}$ , são os versores que caracterizam a direção da onda plana incidente e da onda espalhada, respectivamente, de tal forma que o feixe incidente no cristal, colocado no centro da esfera, e o feixe difratado formam um ângulo de  $2\theta$ . Sempre que a reflexão intercepta a superfície da esfera de Ewald, a condição de difração é alcançada. Devemos considerar como os raios X espalhados pelo átomo na origem da rede cristalina são afetados por aqueles espalhados por qualquer outro átomo, cujo vetor em relação à origem é  $\mathbf{r}$ . Considerando apenas o espalhamento elástico, ou seja:  $|\mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$ , a diferença de fase  $\delta$  em relação à origem é:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} (\hat{\mathbf{S}} - \hat{\mathbf{S}}_0) \cdot \mathbf{r} = 2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{r} \quad (4)$$

onde  $\mathbf{s}$  é o vetor de espalhamento,  $\mathbf{s} = (\hat{\mathbf{S}} - \hat{\mathbf{S}}_0)/\lambda$ , proporcional ao vetor de transferência de momento entre os fótons incidentes e espalhados (79). O ponto onde o feixe espalhado tem

ângulo  $2\theta = 0$  define a origem de um retículo recíproco. Portanto, a condição para a difração é que o vetor  $\mathbf{s}$  termine em um ponto na rede recíproca. Os vetores de espalhamento  $\mathbf{s}$  que satisfazem essa condição são os vetores da rede recíproca do cristal. Considerando um vetor qualquer da rede recíproca,

$$\mathbf{G} = h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C} \quad (5)$$

onde  $h$ ,  $k$  e  $l$  são números inteiros e são conhecidos como índices de Miller, e dizem respeito a cada uma das reflexões de Bragg possíveis em um determinado cristal. E os vetores  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{B}$  e  $\mathbf{C}$  são dados por (80):

$$\mathbf{A} = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})}, \quad \mathbf{B} = 2\pi \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})}, \quad \text{e } \mathbf{C} = 2\pi \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})} \quad (6)$$

Se os vetores  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  e  $\mathbf{c}$  forem os vetores primitivos da rede cristalina, então os vetores  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{B}$  e  $\mathbf{C}$  são os vetores primitivos da rede recíproca (80).

A difração de raio X em um cristal (rede cristalina) pode ser entendida como a representação da rede recíproca do cristal e são relacionadas pela equação 6. Os vetores da rede cristalina possuem dimensão de [comprimento] (geralmente expressados em nm ou Å) e os vetores da rede recíproca possuem a dimensão de [comprimento]<sup>-1</sup>.

Em síntese, a DRX em cristais depende dos seguintes fatores: i) periodicidade da rede cristalina (que resulta nas condições de difração da Lei de Bragg); ii) dimensões dos cristais que definem o volume dos pontos da rede recíproca (extremidade dos vetores  $\mathbf{G}$ ) e iii) disposição dos átomos na célula unitária (determina a amplitude de espalhamento de cada reflexão).

Os resultados obtidos em uma DRX de cristais são normalmente expressos por meio de gráficos de intensidade *versus* o ângulo do detector, ou podem ser obtidos diretamente das imagens bidimensionais dos padrões de difração registrados em filmes fotográficos ou câmeras digitais. Essas imagens precisam ser tratadas e convertidas nos gráficos de intensidade por ângulo, comumente chamado de padrão difratométrico ou difratograma, que contém sempre sinais oriundos de outros fenômenos físicos além da difração, como espalhamento do ar em torno da amostra, fluorescência da amostra, entre outros, e frequentemente são modelados como uma linha de base, ou *background*, do gráfico.

Cada estrutura cristalina de um material apresenta um difratograma característico, que permite fazer sua identificação a partir da comparação com difratogramas disponibilizados pelos bancos de dados, tais como o ICDD e o ICSD. Um difratograma de raios X contém várias informações sobre a amostra, a partir da posição dos picos é possível identificar a simetria e o

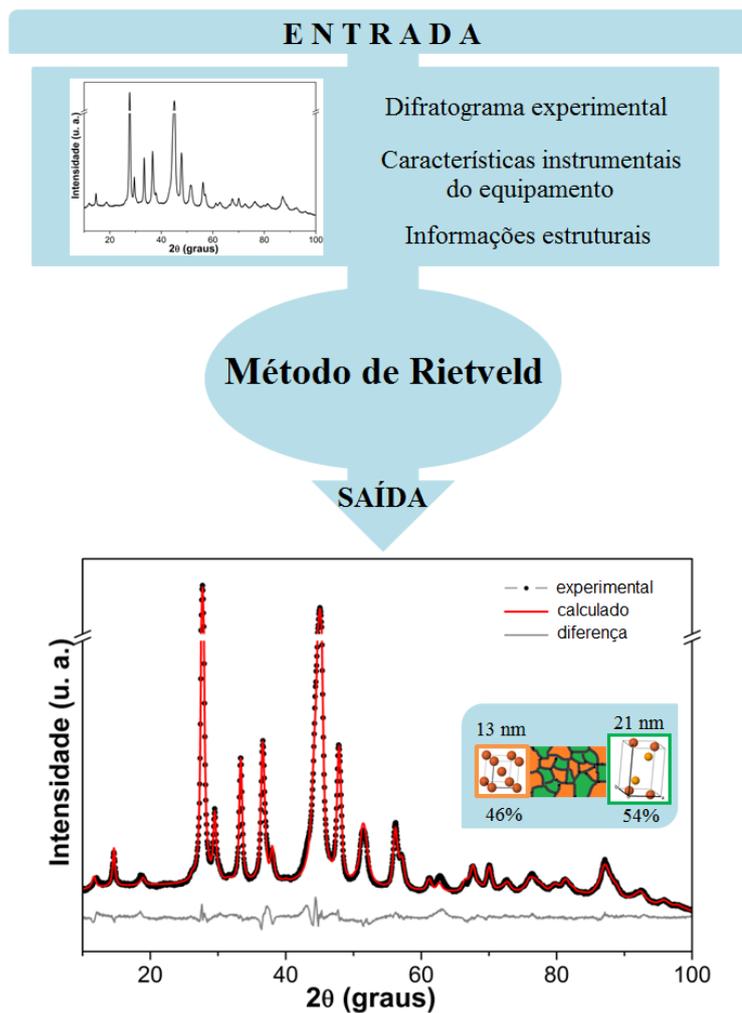
volume da célula unitária de cada uma das fases identificadas, na forma/largura dos picos estão contidas informações sobre o tamanho/formato dos cristalitos e os defeitos (microdeformação, falha de empilhamento, vacância, entre outros) presentes nos domínios cristalinos (cristalitos) de cada fase. A partir da intensidade relativa dos picos de Bragg é possível conhecer a distribuição atômica na célula unitária (grupo espacial), efeitos de orientação preferencial e ainda fazer uma análise quantitativa das fases presentes na amostra. Essas informações estruturais e microestruturais podem ser obtidas a partir de uma análise detalhada do difratograma usando o Método de Rietveld (MR), por exemplo.

### 3.2 Método de Rietveld

O MR (81) consiste em simular um padrão de difração partindo de modelos teóricos (um por fase cristalina identificada na amostra) e fazer a comparação deste com um padrão experimental da amostra. Os algoritmos contidos no MR permitem realizar modificações nos modelos teóricos e em vários outros parâmetros (incluindo aqueles referentes à linha de base, condições instrumentais, etc.) para aperfeiçoar a concordância entre o padrão teórico e o experimental de maneira iterativa. O método de mínimos quadrados é utilizado como critério quantitativo para encontrar a melhor concordância entre os padrões teórico e experimental. Ao final desse processo o MR fornece os modelos estruturais que melhor representam as fases cristalinas presentes na amostra analisada, esse processo pode ser chamado de refinamento de estrutura, especialmente quando as coordenadas e/ou ocupações atômicas são modificadas em relação ao modelo inicial. É possível obter as quantidades relativas de cada uma das fases presente na amostra e uma caracterização da estrutura e microestrutura de cada fase. A microestrutura pode ser modelada de forma simplificada assumindo cristalitos esféricos e determinando o valor médio do tamanho dessas esferas pela equação de Scherrer (82). Efeitos de anisotropia podem ser considerados tanto para o tamanho dos cristalitos (impondo um formato não-esférico) quanto para a microdeformação das fases presentes. Existe uma grande variedade de pacotes de programas computacionais que utilizam o MR para análise de dados DRX, entre os mais conhecidos estão o GSAS-EXPGUI (83), FullProf (84), HighScore Plus (85), RIETAN (86) e TOPAS (87).

As análises de Rietveld deste trabalho foram realizadas utilizando o programa TOPAS (*Total Pattern Analysis Solution*) (88). A utilização do programa consiste na entrada de um (ou mais) difratograma experimental juntamente com as informações do instrumento, as informações das fases cristalinas (obtidas por meio dos cartões CIF - *Crystallographic Information File*) presentes na amostra e do tipo de linha de base a ser usado. Essas informações se transformam em um conjunto de parâmetros os quais o algoritmo do TOPAS vai utilizar/modificar em cada ciclo de refinamento. O programa permite ao usuário escolher quais os parâmetros serão refinados e quais os critérios de convergência durante o processo iterativo de comparação teoria-experimento, que resulta na modificação do modelo teórico inicial. Atendida a convergência estipulada, o MR fornece o modelo teórico cujo difratograma “melhor se ajusta” ao difratograma experimental. Das informações contidas no modelo teórico ajustado são propostas a estrutura e a microestrutura que melhor representam as fases cristalinas presentes nas amostras que deram origem aos dados experimentais, assim como a quantidade de fase de cada estrutura presente, como ilustrado na Figura 7.

Figura 7 - Fluxograma ilustrando a análise de um padrão de DRX de uma determinada amostra pelo Método de Rietveld.



Fonte: A Autora.

### 3.2.1 Fundamentos do método

O MR varia os parâmetros a partir de um processo iterativo de cálculos computacionais que busca minimizar a diferença, ponto a ponto, entre o padrão experimental ( $y_{obsi}$ ) e o calculado ( $y_{calci}$ ), minimizando a função resíduo  $S_y$  (81):

$$S_y = \sum_i w_i (y_{obsi} - y_{calci})^2 \quad (7)$$

em que  $w_i = 1/y_{obsi}$  é um termo de normalização relativo à intensidade observada,  $y_{obsi}$  e  $y_{calci}$  são as intensidades observada e a calculada, respectivamente, no  $i$ -ésimo passo (posição angular).

A intensidade calculada  $y_{calci}$  é expressa pelo somatório e ocorre sobre todas as reflexões de todas as fases presentes no difratograma:

$$y_{calci} = \sum_{fase=1}^{fases} \left( S_{fase} \sum_{hkl(fase)} L_{hkl} |F_{hkl}|^2 \phi_{hkl}(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) P_{hkl} A_{fase} \right) + b_{obsi} \quad (8)$$

Em que:

$hkl$  são os índices de Miller que identificam os planos cristalinos de cada fase;

$S_{fase}$  é o fator de escala para cada fase;

$L_{hkl}$  contém os fatores de correção quanto à polarização da radiação;

$F_{hkl}$  é o fator de estrutura para cada fase cristalina ( $F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j e^{-2\pi i[(kx_j + hy_j + lz_j)]}$ ), o qual depende das posições atômicas, dos índices de Miller e da multiplicidade dos planos cristalinos de cada fase;

$\phi_{hkl}$  é a função que define o perfil das reflexões (forma dos picos de Bragg), definida em torno do ponto central do pico  $2\theta_{hkl}$  (a posição da reflexão de Bragg do plano cristalino definido pelos índices de Miller  $hkl$ );

$P_{hkl}$  é a função que permite modelar orientação preferencial;

$A_{fase}$  é uma função que permite modelar a absorção de raios X de cada fase;

$b_{obsi}$  é a intensidade do background experimental na  $i$ -ésima interação definida por uma função matemática, geralmente polinomial.

Os parâmetros dessa expressão matemática e as funções nela contida são refinados até obter a melhor concordância entre o difratograma calculado e o observado. As informações físicas da amostra contidas no difratograma são extraídas a partir dos parâmetros refinados e podem ser divididas com respeito a sua origem.

### ***Tipo e tamanho da rede cristalina de cada fase***

A partir dos parâmetros de rede ( $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ) do modelo inicial, as distâncias interplanares das famílias de planos que são identificadas pelos índices de Miller podem ser calculadas e aplicadas na Lei de Bragg, gerando as posições angulares para todas as possíveis reflexões de Bragg de cada fase. O MR ajusta da melhor maneira possível o difratograma calculado ao observado e fornece as distâncias interplanares que melhor representam as fases cristalinas presentes na amostra. Com os valores de  $d_{hkl}$  são gerados os parâmetros de rede refinados pelo MR, que no caso de sistemas cúbicos dependem da seguinte relação matemática:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (9)$$

Já para sistemas com menor simetria a relação matemática se torna mais complexa, como pode ser visto na equação usada para os sistemas triclinicos:

$$\begin{aligned} \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{V^2} [ & h^2 b^2 c^2 \text{sen}^2 \theta + k^2 a^2 c^2 \text{sen}^2 \beta + l^2 a^2 b^2 \text{sen}^2 \gamma \\ & + 2hkabc^2(\text{cos}\alpha\text{cos}\beta - \text{cos}\gamma) + 2kla^2bc(\text{cos}\beta\text{cos}\gamma - \text{cos}\alpha) \\ & + 2hlab^2c(\text{cos}\alpha\text{cos}\gamma - \text{cos}\beta)] \end{aligned} \quad (10)$$

### ***A intensidade do pico***

No caso de uma amostra com múltiplas fases cristalinas o seu difratograma deve revelar um padrão composto pelas reflexões de Bragg de cada uma delas e, é o parâmetro  $S_f$  (fator de escala individual) que ajusta a intensidade de cada reflexão para que ao somá-los obtenha-se um difratograma calculado o mais próximo possível do observado. O fator de escala  $S_f$ , na equação 8, está diretamente relacionado à fração de massa  $X_f$  de uma determinada fase e pode ser usado para a análise quantitativa de fases:

$$X_f = \frac{S_f \rho_f}{\sum_{f=1}^{fase} (S_f \rho_f)} \quad (11)$$

A densidade de uma única fase é dada por:

$$\rho = \frac{Z(1,66055)M}{V} \quad (12)$$

em que  $Z$  é o número de moléculas por célula unitária da fase,  $M$  é a massa de uma molécula da fase,  $V$  é o volume da célula unitária da fase em  $\text{\AA}^3$  e o fator  $1,66055(10^{-24} \text{ g})$  é a unidade de massa atômica.

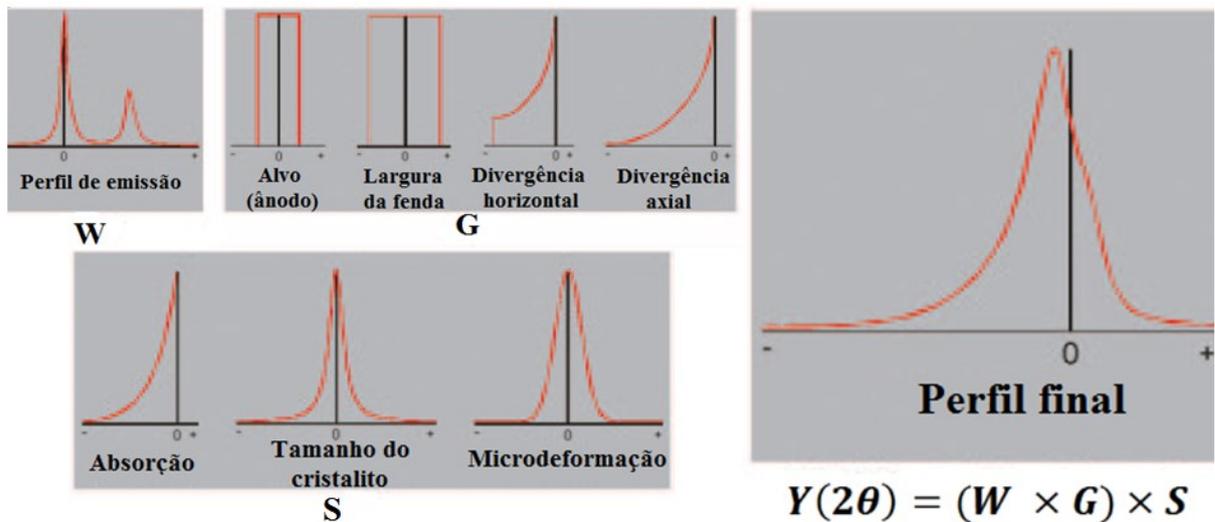
### ***Microestrutura de cada fase e efeitos instrumentais (A Abordagem dos Parâmetros Fundamentais)***

As características físicas da amostra (microestrutura de cada fase cristalina identificada) e os componentes do instrumento (o perfil de emissão da fonte de raios X, tamanho das fendas divergente, Soller, etc.) produzem efeitos semelhantes sobre a forma/perfil das

reflexões de Bragg. A forma do pico é uma convolução múltipla de oito funções (89), como mostra a Figura 8, e é dado por:

$$Y(2\theta) = (W \times G) \times S \quad (13)$$

Figura 8 - Efeitos que influenciam a forma do pico de Bragg.



Fonte: Adaptado de <http://docplayer.net/63848382-Topas-total-pattern-analysis-solution.html>.

Em que,  $W$  representa o perfil de emissão da fonte de raios X,  $G$  representa os efeitos devido à geometria instrumental da óptica e  $S$  representa os efeitos devido à natureza e microestrutura da amostra.

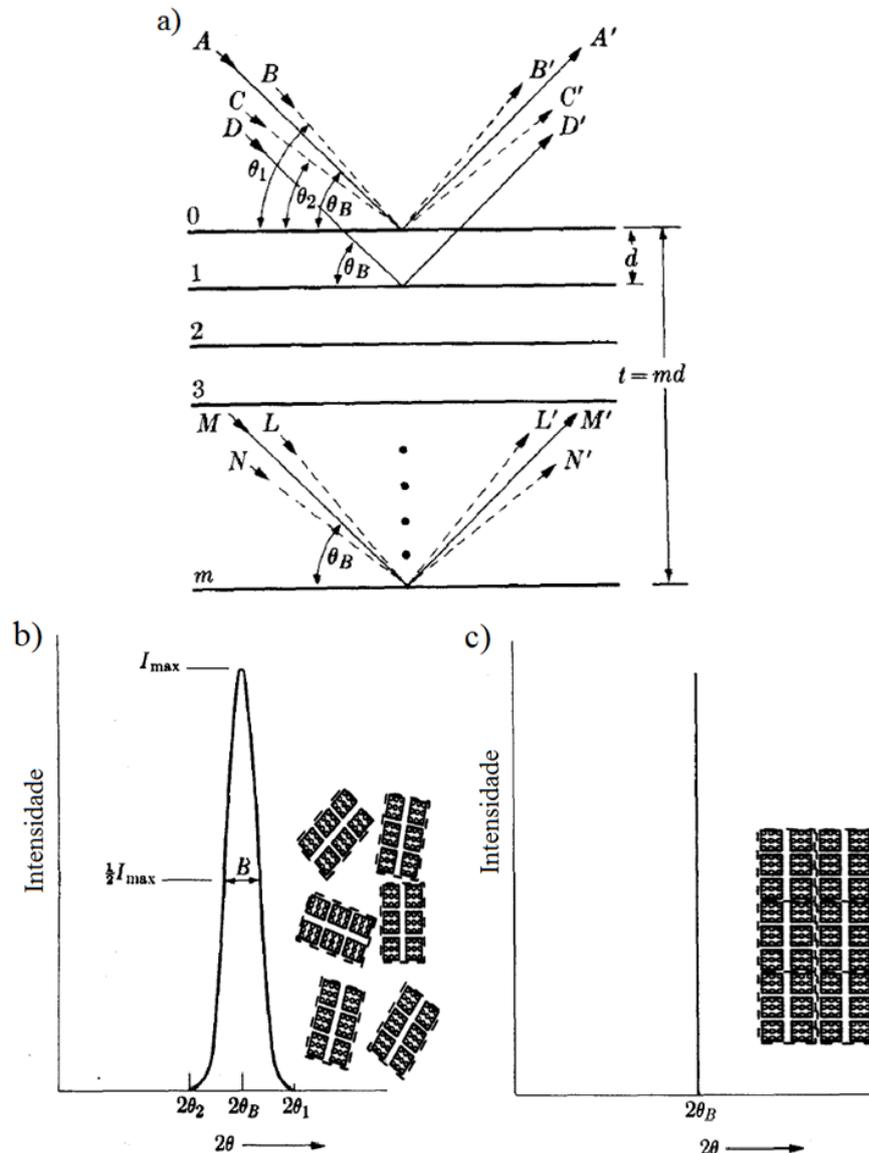
Supondo um cristal com espessura  $\tau$ , medida na direção perpendicular a um conjunto específico de planos refletoras, como mostrado na Figura 9(a), contendo  $(m + 1)$  planos neste conjunto. Considerando que o ângulo  $\theta_B$  satisfaz exatamente a lei de Bragg para os valores particulares de  $\lambda$  e  $d$  envolvidos, ou seja,

$$\lambda = 2d \sin(\theta_B) \quad (14)$$

os raios que fazem exatamente o ângulo  $\theta_B$  (na Figura 9(a)) com os planos refletoras são os raios  $A$ ,  $D$  e  $M$ . Assim, os raios  $A'$ ,  $D'$  e  $M'$  estão completamente em fase e se unem para formar um feixe difratado de amplitude máxima. Nos outros raios incidentes que são ligeiramente diferentes de  $\theta_B$  a interferência destrutiva não é completa. Considerando o raio  $B$ , por exemplo, pode-se ver que ele faz um ângulo um pouco maior ( $\theta_1$ ) e o raio  $L'$  do  $m$ -ésimo plano abaixo da superfície é  $(m + 1)$  comprimentos de onda fora de fase com  $B'$ . Isso revela que no meio do cristal existe um plano que espalha um raio com comprimento de onda um número inteiro mais metade fora de fase com o raio  $B'$ . Este e os demais pares de raios semelhantes se cancelam,

como resultado os raios dispersos pela metade superior do cristal anulam os raios dispersos pela metade inferior. Dessa forma, a intensidade do feixe difratado em um ângulo  $2\theta_1$  é zero. Assim como para o ângulo  $2\theta_2$ , em que  $\theta_2$  é tal que o raio  $N'$  do  $m$ -ésimo plano abaixo da superfície é  $(m - 1)$  comprimentos de onda fora de fase com o raio  $C'$  do plano da superfície. Portanto, a intensidade difratada em ângulos próximos de  $2\theta_B$ , com os ângulos limitantes não superior a  $2\theta_1$  e inferior a  $2\theta_2$  (na qual a intensidade cai a zero), tem um valor intermediário entre zero e a intensidade máxima do feixe difratado em um ângulo  $2\theta_B$  (79). Assim, a curva de intensidade difratada vs. ângulo terá uma largura de linha (Figura 9(b)), já um caso hipotético em que a difração que ocorre apenas no ângulo exato de Bragg, não se observa um alargamento da curva (Figura 9(c)).

Figura 9 - (a) Efeito do tamanho do cristalito na difração de raios X. Representação do efeito do tamanho dos cristalitos no alargamento das curvas de difração (b) para um policristal e (c) para um monocristal.



Fonte: Adaptado de Elements of X-ray diffraction, B.D. Cullity, 1978 (79) e Jenkins, R.; Snyder, R.L. Introduction to X-ray Powder Diffractometry. New York: John Wiley & Sons, INC, 1996.

A largura da curva de difração aumenta à medida que a espessura do cristal diminui, porque o intervalo angular aumenta à medida que  $m$  diminui. Essa diferença de perfil de curva de intensidade é observada quando se faz DRX em uma amostra policristalina e em um monocristal, por exemplo. Em um monocristal o efeito de alargamento da curva de intensidade pelos cristais é muito menor quando comparado a uma amostra policristalina, devido à  $m$  ser grande em um monocristal. Isso se deve ao fato do monocristal possuir um retículo cristalino contínuo na amostra inteira e sem contornos de grão (ou imperfeições), com orientações cristalográficas bem definidas, fazendo com que o intervalo de intensidades do pico de difração

seja menor. Entretanto, materiais policristalinos são formados por inúmeros cristalitos (que possuem um valor de  $m$  menor) com orientações cristalográficas aleatórias e dimensões variadas. Devido a este fato, o intervalo de intensidades do pico de difração é maior, apresentando maior alargamento de pico.

Usando a largura à meia altura ( $\beta$ ) – geralmente medida em radianos, como mostrado na Figura 9(b), da contribuição Lorentziana, fazemos a determinação do tamanho dos cristalitos a partir da equação de Scherrer (82)(79) (a demonstração do cálculo encontra-se no ANEXO A):

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta_L \cos\theta} \quad (15)$$

onde  $\tau$  é o tamanho médio dos cristalitos,  $K$  é um fator de forma adimensional (para a forma esférica o valor típico usado é de 0,89),  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X,  $\beta_L$  é o alargamento Lorentziano a meia altura do pico (em radianos) e  $\theta$  é o ângulo de Bragg.

Além do tamanho do cristal, a microdeformação dos cristais também afeta a largura de linha da intensidade da curva de difração. A síntese por meio de moagem, como a mecanoquímica, induz tensões internas e acúmulo de energia nos cristais e dependendo da resposta do material e das condições de moagem, pode causar diversos tipos de desordem tais como deformações plásticas/elásticas, deslocamentos, amorfização, microdeformação e entre outros. A microdeformação ocorre quando, em todo o conjunto de cristais de uma amostra está presente uma variação não uniforme da periodicidade da rede, independentemente de sua origem, levando a uma distribuição estreita sobre um valor médio. A definição de microdeformação prevê que esta afetará a largura de linha com uma dependência que varia com a tangente da posição angular, a expressão matemática para o cálculo da microdeformação (81)(88) é dada por (a demonstração do cálculo encontra-se no ANEXO B):

$$\varepsilon = \frac{\beta_G}{k \tan(\theta)} \quad (16)$$

em que  $\beta_G$  é a largura a meia altura do pico (em radianos) dada pela função Gaussiana e  $k$  é uma constante cujo valor depende da definição de microdeformação usada. Usualmente  $k = 4$ , como mostrado na demonstração da expressão para a microestrutura (ANEXO B).

Portanto, a largura do pico é proveniente do tamanho dos cristalitos e da microdeformação da rede (já considerando os fatores instrumentais). Assim, podemos escrever que:

$$\beta = \beta_L + \beta_G \quad (17)$$

onde  $\beta$  é a largura do pico a meia altura,  $\beta_L$  é a contribuição Lorentziana na largura do pico devido ao tamanho dos cristalitos e  $\beta_G$  é a contribuição Gaussiana na largura do pico devido a microdeformação da rede.

### ***O background***

O *background* no difratograma é consequência de vários fatores experimentais, tais como: fluorescência da amostra, fases amorfas, espalhamento dos raios X no ar, espalhamento no porta-amostra, entre outros. Para fazer o ajuste do *background* são utilizados polinômios de Chebyshev (90) de alta ordem (geralmente entre 5 e 10), e em alguns casos usa-se também uma função que varia com  $1/(2\theta_i)$  para descrever um aumento acentuado do *background* em baixo ângulo devido ao espalhamento do ar.

### ***Indicadores estatísticos (Fatores de concordância)***

Diferentes indicadores estatísticos de concordância (88), apresentados na Tabela 2, são utilizados para atestar a qualidade do refinamento Rietveld, são sempre números positivos e quanto menor eles forem melhor é a concordância entre o padrão calculado e o experimental.

Tabela 2 - Indicadores estatísticos de concordância entre o difratograma experimental e o calculado.

Equação		Indicador de concordância
$R_p = \frac{\sum_{i=0}^{n-1}  Y_{obs_i} - Y_{calc_i} }{\sum_{i=0}^{n-1} Y_{obs_i}}$	$R'_p = \frac{\sum_{i=0}^{n-1}  Y_{obs_i} - Y_{calc_i} }{\sum_{i=0}^{n-1}  Y_{obs_i} - b_i(obs) }$	R de perfil
$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (Y_{obs_i} - Y_{calc_i})^2}{\sum_k w_i Y_{obs_i}^2}}$	$R'_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (Y_{obs_i} - Y_{calc_i})^2}{\sum_k w_i (Y_{obs_i} - b_i(obs))^2}}$	R de perfil ponderado
$w_i = \frac{1}{\sigma(Y_{obs_i})^2}$		
$R_{exp} = \sqrt{\frac{\sum_i M - P}{\sum_k w_i Y_{obs_i}^2}}$	$R'_{exp} = \sqrt{\frac{\sum_i M - P}{\sum_k w_i (Y_{obs_i} - b_i(obs))^2}}$	R esperado
$\chi^2 = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (Y_{obs_i} - Y_{calc_i})^2}{M - P}}$		Goodness of fit
$R_{Bragg} = \frac{\sum_k  I_{obs_k} - I_{calc_k} }{\sum_k I_{obs_k}}$		R <sub>Bragg</sub>

Fonte: A autora

Os termos *obs* e *calc* são de observado e calculado, respectivamente.  $M$  é o número de pontos do padrão observado (experimental) e  $P$  o número de parâmetros utilizados no refinamento.  $I_{obs_k}$  e  $I_{calc_k}$  são os valores calculados e observados das intensidades da  $k$ -ésima reflexão.

O *background* influencia os valores de concordância, se a relação entre a intensidade da reflexão e do *background* for baixa, os valores de concordância ficam pouco realísticos. Para evitar esse problema, é comumente usado subtrair o *background* da intensidade observada no denominador de  $R_p$ ,  $R_{wp}$  e  $R_{exp}$ .

### 3.3 Espalhamento Total de Raios X

Tradicionalmente, os métodos cristalográficos poderosos, como o método de Rietveld, através dos quais os picos de Bragg são analisados diretamente no espaço recíproco, fornecem informações extensas e suficientes sobre a estrutura e microestrutura dos materiais. No entanto, à medida que os interesses se deslocam para cristais mais desordenados e materiais onde a própria cristalinidade é altamente comprometida, como no caso dos nanocristais, mais e mais informações críticas estão contidas na componente de espalhamento difuso, isto é, no *background* do padrão de difração. Os métodos de Espalhamento Total (do inglês *Total Scattering Methods*) permitem que tanto os picos de Bragg quanto o espalhamento difuso sejam analisados em conjunto e sem viés, revelando a ordem de curto alcance e intermediária do material, independentemente do grau de desordem. Nos programas baseados no método de Rietveld, como o TOPAS, as contribuições dessa natureza são ignoradas e incluídas como se fossem contribuições da linha de base.

O Método de Espalhamento Total vem se popularizando através de duas abordagens: i) a primeira se baseia na Função de Distribuição de Pares (do termo em inglês *Pair Distribution Function* - PDF) (91), onde as informações da estrutura refinada e da microestrutura são obtidas a partir da PDF, que está no espaço real, mas depende da reconstrução das informações coletadas no espaço recíproco via transformadas de Fourier; ii) a segunda abordagem se baseia na análise dos dados de DRX diretamente no espaço recíproco usando a equação de espalhamento de Debye (do termo em inglês *Debye Scattering Equation* - DSE) (92), e por isso chamada de Análise da Função de Debye (do termo em inglês *Debye Function Analysis* - DFA).

Como a DFA não envolve o uso de transformadas de Fourier, esta não necessita atingir altos valores de  $Q$  (comprimento do vetor de espalhamento, medido em Angstroms<sup>-1</sup>) tornando o método adequado também para equipamentos de laboratório convencionais. A principal vantagem de usar a DFA para investigar materiais nanocristalinos é a capacidade de modelar simultaneamente os picos e o espalhamento difuso da amostra, ambos provenientes da distribuição das distâncias interatômicas dentro da amostra. Entretanto, este método possui limitações para materiais amorfos, sendo esta restrição superada pela PDF. A pequena escala de comprimento dos domínios, muitas vezes associada a defeitos estruturais, por exemplo, resulta em algumas características peculiares no padrão de difração. Para nanocristais (NCs) com domínios cristalinos muito pequenos e/ou com alta concentração de defeitos, o alargamento instrumental (componentes  $G$  e  $W$  da Figura 8) geralmente se torna insignificante em relação às contribuições da microestrutura da amostra (componente  $S$  da Figura 8).

As contribuições da microestrutura da amostra podem ser descritas utilizando um modelo com base física na abordagem da função Debye. No espaço recíproco, os dados experimentais de DRX podem ser simulados pela equação 18, desde que contribuições que não sejam provenientes da amostra, como a dispersão do ar e do suporte da amostra, sejam adequadamente contabilizadas. É possível simular: i) um modelo estrutural confiável (ordenado, desordenado ou defeituoso) e (ii) um modelo para a forma e tamanho dos nanocristais e suas possíveis distribuições. A DFA descreve o aumento na linha de base entre as reflexões como resultado do efeito do tamanho dos cristalitos, quanto menor forem os domínios cristalinos maior será o aumento na linha de base. Utilizando a DFA é possível modelar tanto as reflexões de Bragg (devido ao ordenamento dos átomos no cristal) quanto o espalhamento difuso (espalhamento devido aos defeitos do material).

O cálculo do espalhamento total de raios X (93)(57), incluindo os picos de Bragg e o espalhamento difuso, de um conjunto de nanocristais orientados aleatoriamente é dado por:

$$I(Q) = \sum_{j=1}^N f_j(Q)^2 o_j^2 + 2 \sum_{j>i=1}^N f_j(Q) f_i(Q) T_j(Q) T_i(Q) o_j o_i \frac{\text{sen}(Q d_{ij})}{Q d_{ij}} \quad (18)$$

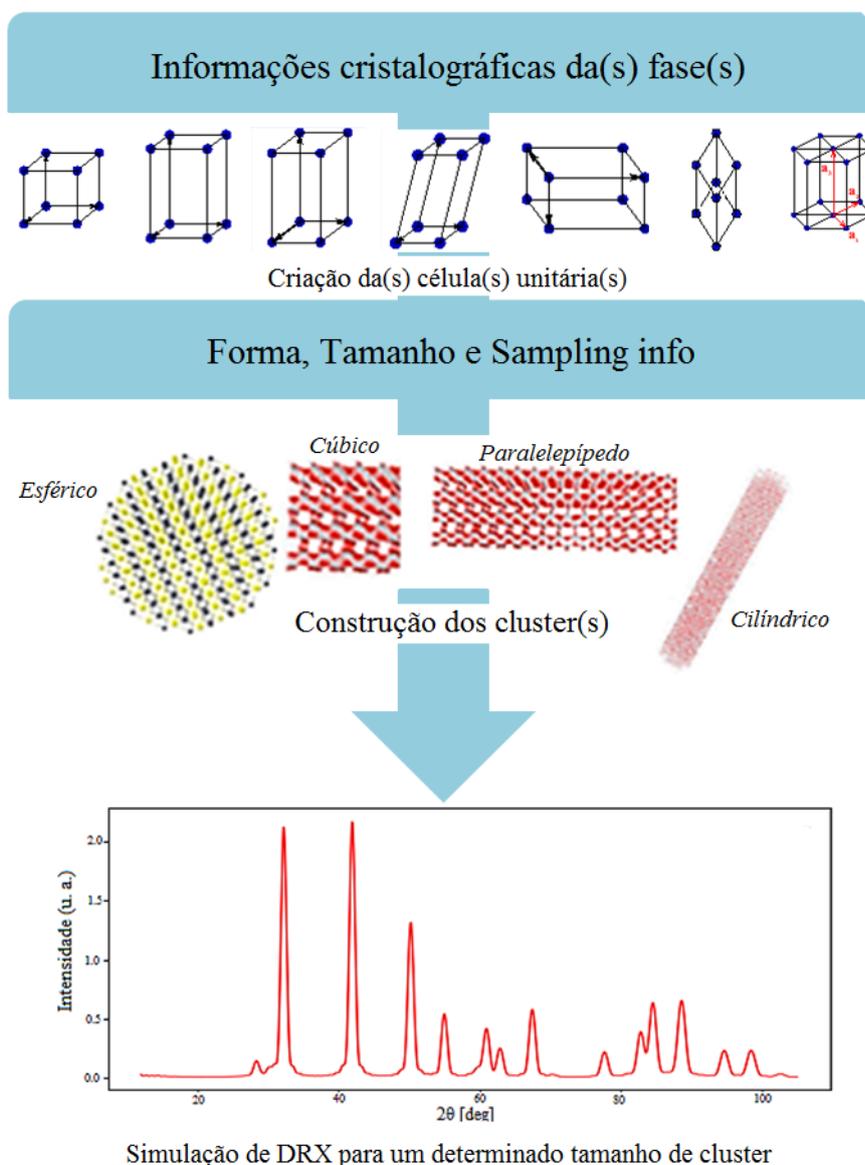
Onde  $f_i$  é o fator de forma atômico para o elemento  $i$ , a distância interatômica entre  $i$  e  $j$  pares de átomos é  $d_{ij}$  e o número de átomos no nanocristal é dado por  $N$ . O fator de ocupação ( $o$ ) informa se o átomo está ou não nesta posição e fator de vibração térmica é dado por  $T$ .  $Q$  é o vetor de dispersão  $Q = |\mathbf{Q}| = 2\text{sen}(\theta)/\lambda$  ( $\theta$  é o ângulo de difração e  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação incidente). O primeiro termo da equação é a contribuição da distância zero entre um

átomo e ele próprio (independente da posição atômica) e o segundo termo se refere a todas as distâncias diferentes de zero entre pares (93).

Para este trabalho a DFA foi realizada utilizando o programa DebUsSy (*Debye User System*) (93). O DebUsSy é constituído por um conjunto de programas que implementam uma abordagem rápida da análise da equação de espalhamento para dados de difração de pó de materiais nanocristalinos e/ou amorfos que contenham uma ou mais fases, a partir de dados experimentais coletados em síncrotron ou laboratório convencional de raios X, feixe de elétrons ou nêutrons. É composto por duas etapas: CLaUDe (*Crystalline Layered User Database*) e DebUsSy.

A primeira etapa permite ao usuário construir um banco de dados contendo as distâncias interatômicas amostradas dos NCs de tamanho crescente, são os chamados *clusters* atômicos, que podem ser mono ou bivariante com diferentes tamanhos e formas (Figura 10). Basicamente é feita a entrada das informações cristalográficas de cada fase presente na amostra utilizando os cartões CIF. A partir destas informações são construídas as células unitárias. Na etapa seguinte são definidas a forma e o tamanho máximo dos cristais, e as informações da radiação utilizada (comprimento de onda e ângulo máximo de coleta, por exemplo). A partir dessas informações são criados os *clusters* com diferentes tamanhos e/ou formas, que possuem um padrão de difração característico que ao final da próxima etapa irá contribuir para a formação do padrão de DRX simulado.

Figura 10 - Fluxograma ilustrando os procedimentos de geração dos *clusters* e do padrão de difração no CLaUDE.

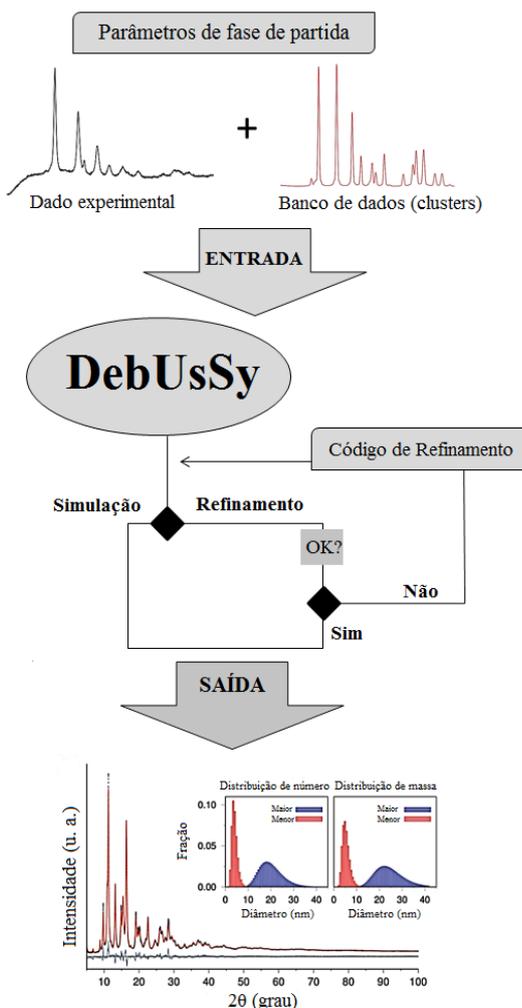


Fonte: A autora.

Na segunda etapa o DebUsSy executa a DFA. Basicamente é feita a entrada dos dados experimentais (um ou mais arquivos), as condições da medida (geometria utilizada, comprimento de onda, tipo da radiação utilizada, etc.), o caminho do banco de dados de distância amostradas (um para cada fase), neste caso os *clusters* são identificados por um código para distinguir os diferentes casos/formas, os valores iniciais para a função de distribuição de tamanho uni ou bivariada e para a expansão ou contração da rede dependente do tamanho (Figura 11). Assim, utilizando o banco de dados criado anteriormente no CLaUDE (o qual contém os clusters atômicos) é realizado um cálculo do perfil de difração de cada cluster (que

pode variar na forma e/ou tamanho), ou seja, a partir dos cristais virtuais criados é simulado o padrão de difração, que contribui para o padrão de difração total, de acordo com uma função de distribuição de tamanho e forma ajustáveis. Nesta etapa também é possível alterar parâmetros para tratar a contração ou expansão da rede com o tamanho do cristal, tais como o fator de ocupação do sítio, parâmetros de rede, entre outros que modificam o padrão calculado. Para ajustar o *background* podem ser usados os polinômios Chebyshev e os dados coletados experimentalmente. O método procura ajustar o padrão de DRX obtido pelo modelo teórico ao padrão experimental a partir dessas alterações, os indicadores estatísticos de concordância *goodness of fit* e  $R_{wp}$  devem possuir o menor valor positivo possível indicando boa concordância.

Figura 11 - Fluxograma ilustrando os procedimentos de geração dos padrões de difração no DebUsSy.



Fonte: A Autora baseado em A. Cervellino *et al.* Journal of Applied Crystallography (2010) (93).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão descritos os materiais e os métodos experimentais utilizados na síntese mecanoquímica do novo telureto. Em seguida, efetuar-se-á uma breve descrição teórica das técnicas de caracterização empregadas para caracterizar a nova fase.

### 4.1 Síntese Mecanoquímica

No início da exploração do diagrama de fases (no lado rico em Fe) foram escolhidas três estequiometrias diferentes de Fe e Te, partindo de proporções iguais do percentual atômico dos dois elementos até uma proporção mais rica em Fe, contendo 3 Fe para 2 Te. Deste modo, no intervalo da faixa estequiométrica utilizada poderíamos obter a fase mais rica em ferro até então reportada superficialmente na literatura como “Fe<sub>3</sub>Te<sub>2</sub>”, na forma pura ou com a presença de outras fases do diagrama Fe-Te, assim como alguma quantidade de material não reagido. O procedimento experimental adotado é descrito abaixo:

- *Seleção dos reagentes*

Todos os reagentes precursores utilizados foram pós de alta pureza: Fe (Sigma-Aldrich 97% puro, 325 *mesh*<sup>1</sup>) e Te (Sigma-Aldrich 99,997% puro, 30 *mesh* ou -40 *mesh*).

- *Cálculo das massas*

As massas foram calculadas considerando as massas atômicas dos elementos, Fe = 55,845 g/mol e Te = 127,6 g/mol, as proporções desejadas e a *BPR*. A Tabela 3 apresenta todas estas informações.

- *Pesagem e acondicionamento das misturas*

Uma balança digital para medir as massas dos reagentes foi colocada dentro de uma câmara plástica hermética (*glove bag*), onde também foram condicionados os frascos dos reagentes e as ferramentas de moagem (recipiente e as esferas de aço inox). Em seguida, foram realizados três ciclos de enchimento e esvaziamento da *glove bag* utilizando um gás inerte de alta pureza, argônio 5.0, a fim de eliminar ou minimizar a presença de ar atmosférico em seu interior. Por fim, os pós de Fe e Te foram pesados e depositados no pote de moagem.

---

<sup>1</sup>*mesh*: É o número de aberturas por polegada das peneiras. Quanto maior o *mesh*, maior é o número de aberturas na peneira e mais fino deverá ser a partícula para passar por ela. É usada a conversão de “-” para a passagem e “+” para o bloqueio.

Tabela 3 - Massas das esferas e dos reagentes utilizados.

<b>Composição</b>	<b>BPR</b>	<b>m<sub>esferas</sub> (g)</b>	<b>m<sub>reagentes</sub> (g)</b>
Fe <sub>50</sub> Te <sub>50</sub>	4	20,716	Fe = 1,576 Te = 3,602
Fe <sub>56</sub> Te <sub>44</sub>	10	30,894	Fe = 1,105 Te = 1,982
Fe <sub>60</sub> Te <sub>40</sub>	10	31,067	Fe = 1,231 Te = 1,873

Fonte: A autora.

- *Ferramentas de moagem*

Os pós foram selados em um pote de aço inoxidável (AISI 440C<sup>ii</sup>) de 65 mL junto com um conjunto de esferas feitas do mesmo tipo de aço, com diâmetros médios de 12,7 mm e 6,35 mm. No caso da BPR=4 foi utilizado o conjunto de 2 esferas grandes e 4 esferas pequenas e no caso da BPR=10 foram utilizadas 3 esferas grandes e 6 esferas pequenas.

Antes e depois de cada uma das sínteses o pote e a tampa foram limpos utilizando várias lixas com granulometrias diferentes, a fim de remover todos os vestígios de pó da síntese anterior. Em cada síntese, o conjunto de bolas e anel de vedação de borracha foram substituídos, com o propósito de evitar contaminação pelas ferramentas de moagem ou modificação na atmosfera, principalmente em tempos prolongados de síntese.

- *Moagem*

O pote carregado foi colocado no moinho e a moagem iniciada. A síntese foi sistematicamente interrompida a cada três horas para realizar a coleta de pequenas porções do produto para caracterização e também para preservar o moinho de um superaquecimento.

- *Armazenamento*

Depois de retiradas do recipiente de moagem, as amostras foram acondicionadas dentro de tubos ou microtubos (*ependorf*) de plástico. Essa coleta foi feita dentro da *glove bag* com argônio, a fim de evitar que o material que seria processado por mais tempo entrasse em contato com o ar atmosférico. Os microtubos foram abertos logo em seguida para realizar as

---

<sup>ii</sup> Aço com elevada dureza e resistência ao desgaste.

caracterizações das amostras. Depois disto, os pós foram mantidos nestas condições de temperatura e atmosfera ambiente dentro dos microtubos.

## 4.2 CARACTERIZAÇÕES

Este tópico é composto de uma breve descrição teórica de cada uma das técnicas empregadas na caracterização do novo telureto seguida das especificações/características dos equipamentos utilizados.

### 4.2.1 Difração de Raios X

A ideia básica da técnica consiste em incidir raios X em uma amostra, controlando o ângulo de incidência, e detectar os raios X que compõem o feixe difratado, observado somente em algumas posições angulares bem definidas (medidas em relação ao ângulo incidente) e dependentes do tipo de estrutura cristalina presente na amostra. Existem muitas maneiras de realizar esse experimento, pode ser em geometria Debye-Scherrer (modo transmissão, o ângulo incidente é fixo e atravessa a amostra dentro de um capilar e um detector/filme capta os raios X difratados), Bragg-Brentano (ângulo de incidência variável e o detector varre o espaço de forma coordenada mantendo o mesmo ângulo que o feixe incidente), rasante (incidente fixo em ângulo rasante e o detector varre o espaço para localizar a posição angular dos feixes difratados). Cada geometria tem sua aplicação, e aqui neste trabalho são apresentados dados obtidos em geometria Bragg-Brentano e também em Debye-Scherrer.

#### 4.2.1.1 Bragg-Brentano

Para realizar as medidas de DRX na geometria Bragg-Brentano, as amostras de pó foram depositadas em um porta-amostra (de silício, aço inox ou entre fitas kapton, dependendo da quantidade de amostra disponível ou condição de medida), niveladas com o auxílio de utensílios apropriados, posicionada no equipamento e em seguida medida. A Tabela 4 mostra as características da configuração experimental do difratômetro PanAlytical X'pert PRO MPD (Difratômetro de Múltiplos Propósitos) com radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 0,15418$  nm) do LDRX (Laboratório Multiusuário de Difração de Raios X) da UFSC (Universidade Federal de Santa Catarina) utilizado neste trabalho. Em alguns casos, algumas configurações foram alteradas,

como o caso do *spinner* que apresentou problemas no motor e teve de ser mantido sem girar, e alteração de algumas fendas, porém o tempo de coleta da medida foi mantido em cerca de 2 horas.

Tabela 4 - Esquema da configuração experimental do difratômetro. FDS é a fenda de divergência fixa e AS é a fenda de antiespalhamento.

Fonte Cu	Fenda Soller	Máscara	FDS	AS	Spinner	AS	Fenda Soller	Filtro	Abertura detector	2 $\theta$ ( $^{\circ}$ )
45 kV 40 mA	0,04 rad	10 mm	1 $^{\circ}$	1 $^{\circ}$	Amostra (2 rev.s $^{-1}$ )	6,6 mm	0,04 rad	Ni	2,122 $^{\circ}$	10- 150

Fonte: A autora

Para realizar medidas em altas temperaturas, a câmara de alta temperatura (HTK-1600 AntonPaar) foi adicionada ao difratômetro, na qual as amostras em forma de pó foram depositadas em um filamento de platina e a câmara foi evacuada até pressões de aproximadamente  $10^{-5}$  torr. A rampa de aquecimento foi feita a taxa de cerca de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  ( $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44} = 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e  $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40} = 8^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ), já o resfriamento foi feito a menor taxa possível de  $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , com tempo de coleta de medida de em torno 20 minutos em cada isoterma.

#### 4.2.1.2 Debye-Scherrer

Para modelagem refinada da microestrutura de uma fase nanocristalina é preciso ter dados de alta qualidade (boa estatística e alta relação sinal-ruído). Para cumprir tal tarefa é necessário realizar medidas de difração usando fontes de luz síncrotron, que permitem selecionar o comprimento de onda da radiação e oferecem alto fluxo de raios X praticamente isentos de efeitos instrumentais que alargam os picos (divergência axial, por exemplo).

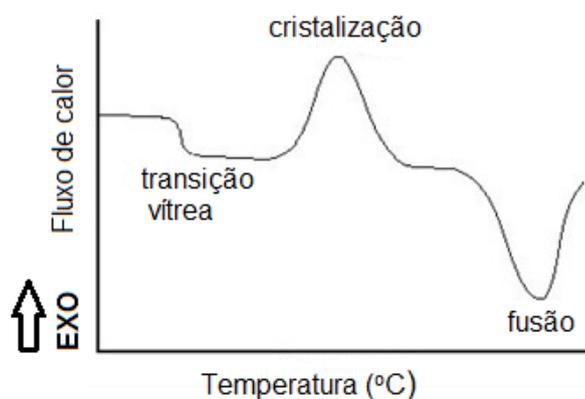
As medidas de Espalhamento Total de Raios-X de ângulo amplo (do termo em inglês *Wide Angle X-Ray Total Scattering* - WAXTS) foram realizadas na linha de luz X04SA-MS21 da *Swiss Light Source* (Instituto Paul Scherrer) na amostra  $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44}$  com 15 h de moagem, no modo Debye-Scherrer. A amostra foi colocada dentro de um capilar de vidro borossilicato de 0,5 mm de diâmetro. A energia operacional do feixe foi ajustada em 22 keV ( $\lambda = 0,563829 \text{ \AA}$ ) e determinada com precisão usando um padrão de pó de silício (National Institute of Standards and Technology (NIST) 640d,  $a_0 = 0,543123(8) \text{ nm}$  a  $22,5^{\circ}\text{C}$ ). Os dados de WAXTS foram coletados na faixa de  $0,5^{\circ}$ – $130^{\circ}$   $2\theta$  usando um detector de microfaixas de silício (MYTHEN II) (94) juntamente com os padrões de difração de raios X do capilar de vidro vazio e do ambiente

da amostra (ar), e posteriormente descontados de forma apropriada do padrão da amostra. O feixe transmitido do capilar preenchido com a amostra  $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44}$  foi medido independentemente, a fim de estimar o coeficiente de absorção da amostra, enquanto os fatores de atenuação dos raios X calculados da composição nominal da amostra e do vidro foram utilizados para o capilar vazio. Correções de intensidade dependentes de ângulo foram aplicadas aos dados brutos, usando rotinas desenvolvidas pelos colaboradores ligados ao To.Sca.Lab na Itália (95).

#### 4.2.2 Calorimetria Diferencial de Varredura

A calorimetria diferencial de varredura (do inglês, *Differential Scanning Calorimetry* - DSC), é uma técnica usada para medir a quantidade de energia absorvida ou liberada por uma amostra quando aquecida, fornecendo dados sobre processos endotérmicos (absorção de calor) e exotérmico (liberação do calor), tais como: transição vítrea, cristalização, fusão, transição de fase cristalina, entre outros (como mostra o exemplo hipotético na Figura 12). Existem muitos tipos de equipamentos usados para fazer medidas de DSC, os mais populares consistem de um forno com temperatura controlada dentro do qual os cadinhos de amostra (material a ser medido) e de referência (geralmente vazio) são dispostos e tem suas temperaturas aferidas por termopares. A diferença na quantidade de calor necessária para aumentar a temperatura da amostra em relação à temperatura da referência é medida através do controlador do forno em função da temperatura. Como resultado tem-se um gráfico do Fluxo de Calor *versus* Temperatura.

Figura 12 - Exemplo fictício de uma curva de DSC.



Fonte: A autora.

A medida de DSC foi utilizada para medir duas séries sucessivas de aquecimento e resfriamento (aproximadamente 20 mg de amostra foi colocada em cadinho de alumínio hermético) de 0 °C à 450 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> e fluxo de gás de N<sub>2</sub> em uma célula de DSC, modelo Q2000, fabricado por instrumentos TA. As medidas de DSC foram feitas pelo pós-doutorando Edivandro Giroto utilizando o equipamento do Laboratório de Síntese de Cristais Líquidos e Materiais Moleculares do Departamento de Química da UFSC.

#### 4.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Com o propósito de investigar os aspectos estruturais e morfológicos das amostras produzidas por mecanoquímica foram efetuadas imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e difração de elétrons. A MET utiliza um feixe de elétrons de alta energia para irradiar uma amostra muito fina, da ordem de 5 a 100 nm de espessura, e as interações entre esses elétrons e os elétrons dos átomos da amostra são usadas para obter imagens (que contém informações a respeito da morfologia, tamanho/forma das partículas e dos domínios cristalinos), padrões de difração (que contém informações a respeito da estrutura dos cristais) e em alguns casos a composição química da amostra investigada.

##### *Formação das imagens*

Um microscópio eletrônico de transmissão consiste de um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas, que controlam o feixe, encerrados em uma coluna com vácuo. Na parte superior do microscópio encontra-se um canhão o qual é responsável por gerar e acelerar o feixe de elétrons, logo depois, encontram-se as lentes condensadoras que têm a função de colimar e convergir o feixe de elétrons que irá irradiar a amostra. Após o feixe passar pela amostra, a lente objetiva é responsável pela formação da imagem que posteriormente será magnificada pelas lentes intermediárias e projetoras. Ao final, a imagem é projetada em uma tela de fósforo e/ou adquirida digitalmente em uma câmera *CCD* (do inglês *Charge-Coupled Device* - dispositivo de carga acoplada).

As imagens de MET são geradas devido à diferença de contraste, o feixe de elétrons ao atravessar a amostra sofre uma mudança de amplitude e de fase devido aos processos de espalhamento. As regiões mais finas da amostra espalham menos o feixe de elétrons para fora

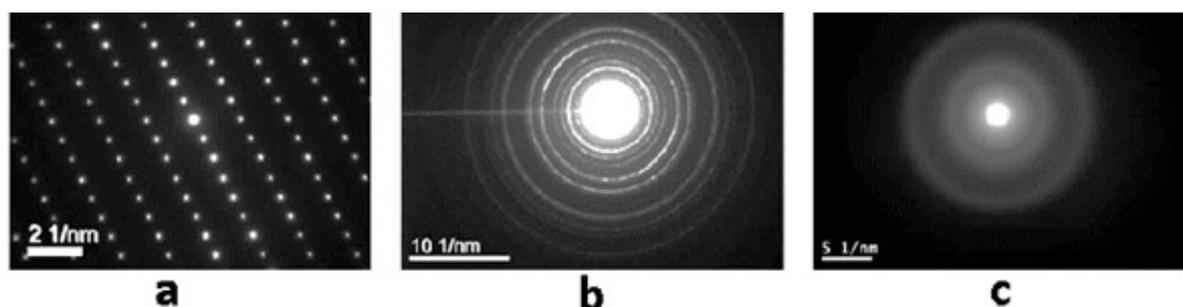
do eixo principal, e são representadas na imagem por regiões mais claras. As regiões mais espessas tendem a desviar mais os elétrons para fora do eixo do feixe, e conseqüentemente representam regiões mais escuras na imagem.

As imagens podem ser formadas de duas maneiras diferentes: imagem de campo claro (do inglês *Bright-Field*, BF) e imagem de campo escuro (do inglês *Dark-Field*, DF). A imagem de campo claro é formada utilizando o feixe direto/transmitido, composto basicamente por elétrons que não sofreram alteração em sua direção em relação ao feixe primário após irradiar a amostra, e é o modo mais comumente utilizado. Para formar uma imagem de campo escuro, um feixe espalhado coerentemente (feixe difratado) pela estrutura cristalina da amostra pode ser selecionado pela abertura da objetiva, a qual é deslocada em relação ao eixo óptico do microscópio. A imagem será formada por regiões claras que são provenientes do feixe difratado e as outras regiões, cujo feixe difratado não foi coletado, vão aparecer escuras na imagem.

### *Difração de elétrons*

O MET também pode operar no modo de difração de elétrons, configurando as lentes eletromagnéticas é possível projetar o padrão de difração na tela fosforescente do microscópio ou em uma câmera *CCD*. A difração de elétrons é o resultado da interação entre o feixe de elétrons e os elétrons dos átomos ordenados de uma amostra cristalina. Devido aos cristais possuírem uma rede ordenada e periódica de átomos, que podem ser representadas por uma série de planos atômicos, cada ponto ou anel na imagem de difração de elétrons representa um ponto do espaço recíproco que, por sua vez, corresponde a um plano (*hkl*) no espaço real. A análise do padrão de difração é capaz de fornecer informações sobre a natureza da amostra, se é amorfa, policristalina ou monocristalina, características cristalográficas (parâmetro de rede, simetria, distância interplanar, etc.) e também se existem diferentes fases presentes na mesma amostra.

Figura 13 - Padrões de difração típicos de materiais: a) monocristalinos, b) policristalinos e c) amorfos.



Fonte: E.A. Isoppo, Caracterização estrutural de filmes finos de azul da prússia por microscopia eletrônica de transmissão, 2015 (96).

Para realizar a MET uma pequena porção de amostra foi colocada dentro de um microtubo de 2 ml contendo álcool isopropílico e ultrassonicada por cerca de 1 h. Em seguida, uma gota desta solução foi depositada no *grid* de Cu e colocada para secar em condição ambiente. As imagens e as difrações de elétrons foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC, usando o microscópio eletrônico de transmissão JEOL-JEM 1011 operando com energia do feixe de elétrons em 100 keV. Os anéis dos padrões de difração de elétrons foram analisados utilizando o software JEMS (97).

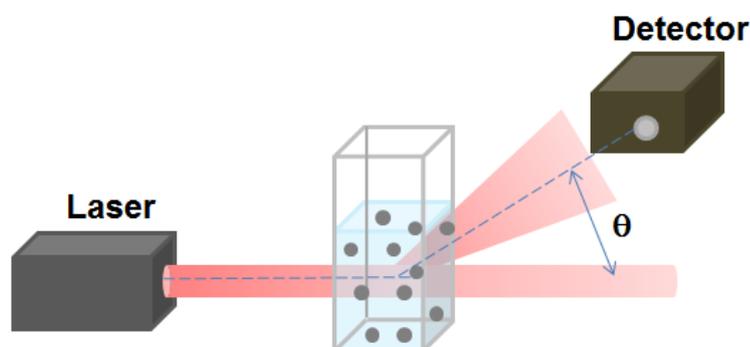
#### 4.2.4 Espalhamento de Luz Dinâmico

O espalhamento de luz dinâmico (do inglês, *Dynamic Light Scattering* - DLS) é uma técnica de medição de tamanho de moléculas ou partículas. Um laser de determinada frequência é direcionado para uma solução contendo a amostra dentro de uma cubeta. O movimento browniano, das partículas ou moléculas no líquido, faz com que a luz laser incidente seja espalhada em todas as direções e um detector faz a coleta deste sinal (Figura 14). Assumindo que as partículas são esfericamente simétricas, e não permeáveis ao solvente, usa-se a equação de Stokes-Einstein, equação 19, a qual relaciona a velocidade das partículas com o tamanho delas para o cálculo do diâmetro:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H} \quad (19)$$

sendo  $D$  o coeficiente de difusão translacional (“velocidade das partículas”),  $k_B$  a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura,  $\eta$  a viscosidade do solvente e  $R_H$  o raio hidrodinâmico.

Figura 14 - Esquema representando o espalhamento de luz dinâmico.



Fonte: A autora.

Para realizar a medida, aproximadamente 20 mg de amostra foi adicionada em 10 mL de água e ultrassonicada por 5 minutos. Em seguida, a solução foi medida utilizando o Zetasizer Nano ZS Malvern (faixa de tamanho de partícula entre 0,3 nm – 10 µm) do Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN) da UFSC, utilizando o coeficiente de difusão do Fe.

#### 4.2.5 Área específica

Um dos métodos mais comuns de determinação da área específica de um sólido se baseia na determinação da quantidade de adsorvato (normalmente são utilizados gases) necessária para recobrir com uma monocamada a superfície de um adsorvente (material a ser analisado). Nessa técnica, o gás passa sobre a amostra resfriada à temperatura do nitrogênio líquido (77 K), sob pressões de até 2 atm e pressões relativas ( $P/P_0$ ) inferiores a 0,3. Quando a amostra sólida é exposta ao gás, em um sistema fechado à temperatura constante, a amostra passa a adsorver o gás, ocorrendo assim um aumento da massa do sólido e um decréscimo da pressão do gás. Ao aquecer a amostra o gás é dessorvido. A partir do volume de gás adsorvido na amostra sólida e utilizando a equação de Brunauer-Emmette-Teller (BET), equação 20, determina-se o volume de gás necessário para recobrir a superfície adsorvente com uma monocamada, relacionando o número de moléculas do gás adsorvidas ( $X$ ) em uma dada pressão relativa ( $P/P_0$ ).

$$\frac{1}{X [(P_0/P) - 1]} = \frac{1}{X_m C} + \frac{C - 1}{X_m C} \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad (20)$$

onde  $X_m$  é uma monocamada do gás adsorvido na superfície do sólido e  $C$  é um parâmetro relacionado ao calor da adsorção.

Para calcular a área específica do novo telureto de ferro, foi utilizado cerca de 80 mg de amostra e a área específica foi medida por BET multiponto utilizando o Quantachrome 2200Novae, a 77 K com gás N<sub>2</sub>, do Laboratório de Catálise e Fenômenos Interfaciais (LACFI) do Departamento de Química da UFSC, operado pelo estudante de doutorado em química Heitor Bazani.

#### 4.2.6 Medidas Magnéticas e Elétricas

Antes de descrever os tipos das medidas de propriedades magnéticas e elétricas realizadas no novo telureto de ferro é conveniente estabelecer alguns conceitos básicos sobre magnetismo e eletricidade.

Do ponto de vista elétrico, um material pode ser visto como condutor ou isolante. Porém, essa característica pode ser facilmente ajustada mediante as condições físicas em materiais chamados de semicondutores, ou então, potencializadas em materiais chamados de supercondutores (materiais que apresentam resistência elétrica nula a condução de corrente elétrica abaixo de uma determinada temperatura – Temperatura crítica). Nos materiais condutores os elétrons da camada de valência estão fracamente ligados ao núcleo, assim, esses elétrons se tornam os elétrons de condução no material (baseado no modelo do gás de elétrons livres) e movimentam-se facilmente pelo material, facilitando a passagem da corrente elétrica. Já nos materiais isolantes ocorre o processo inverso, nesse caso, os elétrons estão fortemente ligados ao núcleo atômico, assim esses materiais não possuem elétrons livres (ou a quantidade é tão pequena que pode ser desprezada) suficientes para a passagem da corrente elétrica.

A magnetização em um material surge da ordenação dos momentos magnéticos atômicos e é definida como a quantidade de momentos magnéticos por unidade de volume do material:

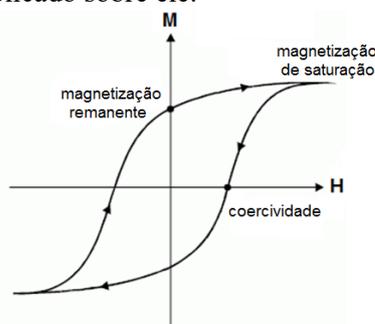
$$\mathbf{M} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta V} \sum_i \boldsymbol{\mu}_i \quad (21)$$

Para que haja magnetização é necessário que a soma sobre  $\boldsymbol{\mu}_i$  seja diferente de zero. Como esta é uma quantidade vetorial, para que o material possua magnetização é preciso que haja momentos magnéticos, e que, na média, apontem para a mesma direção. Quando não há magnetização os momentos magnéticos apontam em direções aleatórias, e conseqüentemente a soma sobre todos eles resulta em zero. Porém, um material pode apresentar magnetização na presença de um campo magnético externo, ou seja, os domínios magnéticos podem sofrer algum tipo de alinhamento com o campo. Os efeitos de um campo magnético sobre uma amostra de material é dado por:

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (22)$$

onde  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética do vácuo ( $\mu_0=4\pi \times 10^{-7}$  H/m),  $\mathbf{H}$  é o campo magnético gerado por corrente elétrica,  $\mathbf{B}$  é a indução magnética (referente à  $\mathbf{H}$ ) e  $\mathbf{M}$  é a magnetização do material. Se  $\mathbf{M}$  for diferente de zero, tanto o campo magnetizante como a magnetização contribuem para a indução. Uma curva fictícia de  $M$  vs.  $H$  é mostrada na Figura 15. A partir deste tipo de medida é possível extrair informações importantes sobre as características do material, tais como: dureza magnética, anisotropia cristalina, campo de coercividade, magnetização remanente, magnetização de saturação, entre outros. E ainda mais, a partir desta curva pode-se verificar se o material apresenta comportamento diamagnético, ferromagnético, antiferromagnético, ferrimagnético, paramagnético, superparamagnético ou supercondutor.

Figura 15 - Esquema mostrando como a magnetização de um material fictício varia em função da intensidade do campo magnético aplicado sobre ele.



Fonte: A autora.

As medidas magnéticas e elétricas, presentes neste trabalho, foram realizadas utilizando o Sistema de Medidas de Propriedades Físicas (do inglês, *Physical Property Measurement System* PPMS) da Quantun Design, do Laboratório Multiusuário de Caracterização Magnética de Materiais (LabCAM) da UFSC. O PPMS é um equipamento muito versátil, pois permite realizar medidas magnéticas e elétricas, com campo máximo de 90 kOe e a temperatura pode variar de 1,9 K até 400 K. Para realizar as medidas magnéticas ( $M$  vs.  $H$  e  $M$  vs.  $T$ ) uma pequena quantidade de amostra, cerca de 20-30 mg, foi colocada dentro de um porta-amostra de policarbonato, centralizada numa calha de cobre (Figura 16 (a)), fixada numa haste de carbono e inserida no equipamento. Já as medidas de transporte elétrico foram realizadas na amostra de pó prensada na forma de uma lâmina circular. A lâmina é fixada no porta-amostra (também chamado de *puck*) com o auxílio de uma fita dupla face e os contatos elétricos são feitos utilizando tinta prata (Figura 16 (b)), após a cura da tinta o *puck* é introduzido no equipamento e a medida é realizada. Como resultado da medida obtêm-se um gráfico da resistência elétrica em função da temperatura.

Figura 16 - Amostras preparadas para medida (a) magnética e (b) elétrica.



Fonte: A autora.

#### 4.2.7 Espectroscopia Mössbauer

A técnica de espectroscopia Mössbauer consiste basicamente em irradiar uma amostra com radiação gama ( $\gamma$ ) e medir a intensidade da radiação transmitida pela amostra utilizando um detector. A radiação  $\gamma$  é emitida por uma fonte, a qual pode ter sua aceleração variada em relação à amostra utilizando um motor linear. Quando a energia do fóton emitido pela fonte entra em ressonância com a energia de transição nuclear da amostra, ocorre uma absorção ressonante. Conseqüentemente, devido à emissão do fóton absorvido ocorrer em direções aleatórias, é observado um decréscimo na intensidade do sinal de fundo em energias (velocidade) na qual a absorção ressonante ocorre, originando os espectros Mössbauer.

O espectro de Mössbauer foi coletado em modo de transmissão em temperatura ambiente usando uma fonte de  $\text{Co}^{57}$  e foi modelado por uma linha gaussiana discreta para cada local magnético equivalente. A espectroscopia Mössbauer foi realizada na Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

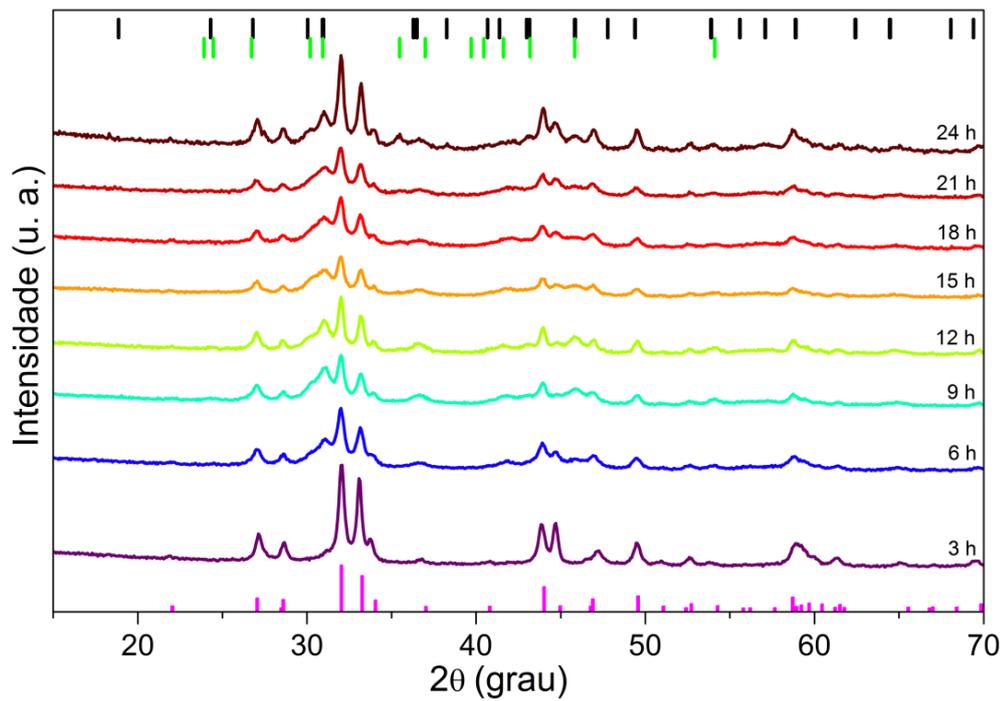
## 5 RESULTADOS

Neste capítulo, são apresentados os resultados das caracterizações e os estudos referentes ao novo telureto de ferro.

Em 2013, foi realizada no LSCnM a síntese da composição  $\text{Fe}_{50}\text{Te}_{50}$  (Figura 17), na qual foi observada a formação de uma fase identificada como “ $\text{Fe}_3\text{Te}_2$ ” (pouco relatada na literatura como descrito no Capítulo 2) nas amostras juntamente com outras fases do sistema Fe-Te. Assim, o objetivo desta tese era obter esta fase (“ $\text{Fe}_3\text{Te}_2$ ”) na forma pura utilizando a mecanoquímica e caracterizá-la. Para tal, foram realizadas as sínteses de duas composições diferentes de Fe e Te:  $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44}$  e  $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$  (Figura 18). O primeiro passo foi tentar obtê-la como fase majoritária ou pura utilizando a estequiometria  $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$ , a qual seria a estequiométrica correta para a obtenção da fase “ $\text{Fe}_3\text{Te}_2$ ” na forma pura. A partir desta composição a fase “ $\text{Fe}_3\text{Te}_2$ ” foi obtida como fase majoritária juntamente com uma quantidade de Fe residual.

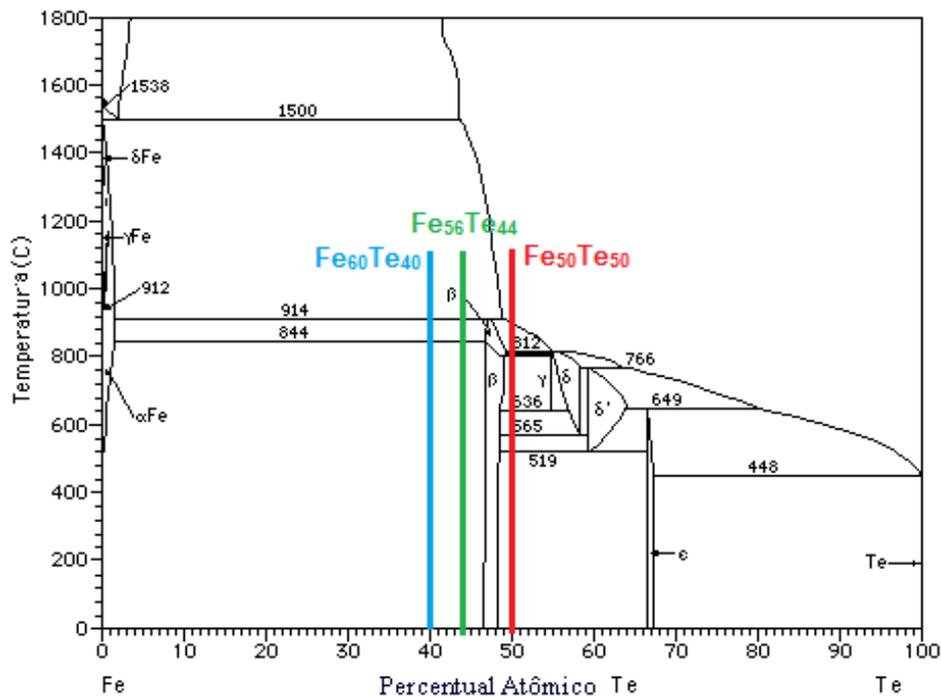
Devido às poucas informações estruturais desta fase, foi feita uma parceria com pesquisadores do laboratório To.Sca.Lab e colaboradores com o objetivo de fazer a determinação estrutural deste material. Foi descoberto que a suposta (e pouco caracterizada) fase “ $\text{Fe}_3\text{Te}_2$ ” citada na revisão bibliográfica é na verdade uma fase inédita do sistema Fe-Te: a fase  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$  (obtida na forma pura na estequiometria correta,  $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44}$ ). A partir deste resultado, a determinação estrutural e o cálculo da microdeformação implementado no programa DebUsSy foram desenvolvidos em parceria com: Dra. Federica Bertolotti (Universidade de Aarhus - Dinamarca), Dr. Norberto Masciocchi (Laboratório de Espalhamento Total e Universidade de Insubria - Itália), Dr. Antonio Cervellino (Instituto Paul Scherrer - Suíça) e Dra. Antonella Guagliardi (Instituto de Cristalografia - Itália). Além disto, foi realizada uma série de caracterizações das propriedades física e químicas da fase  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$ .

Figura 17 - DRX da composição  $\text{Fe}_{50}\text{Te}_{50}$  para diferentes tempos de moagem. As barras nas cores rosa, verde e preto indicam as fases  $\text{FeTe}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{Te}_2$  e  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$ , respectivamente.



Fonte: A autora.

Figura 18 - Diagrama de fases possíveis ao sistema Fe-Te baseadas em técnicas de fusão. As marcas coloridas no diagrama mostram as composições que foram estudadas.



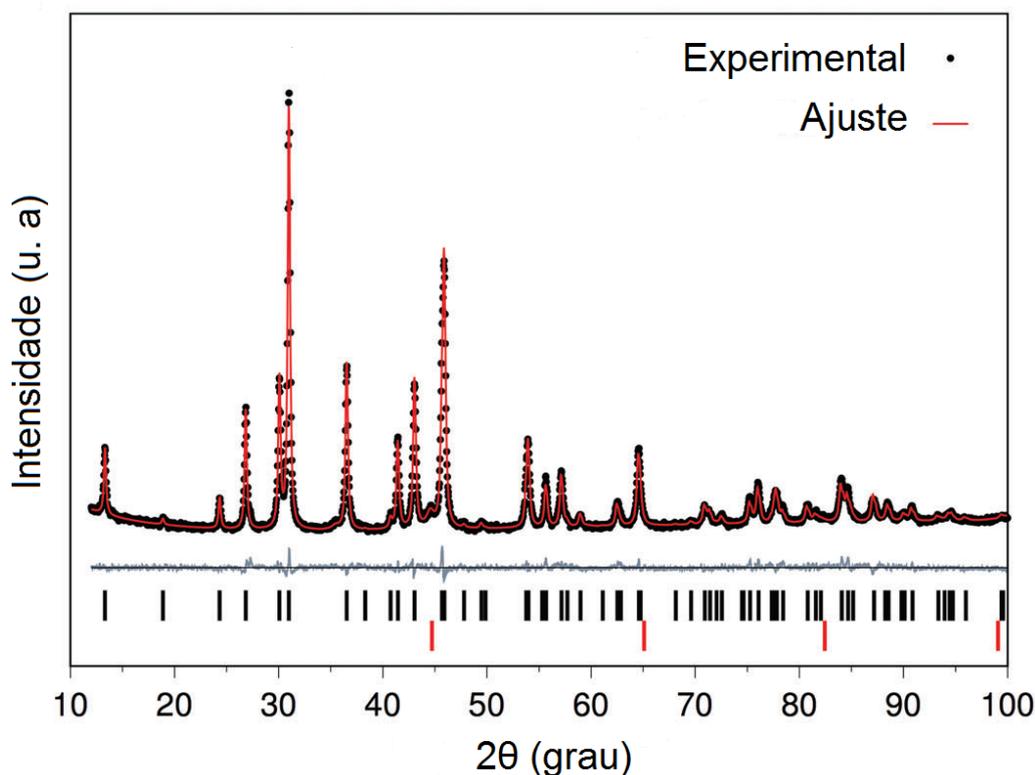
Fonte: Adaptado de TAPP, 1990.

## 5.1 Análise Estrutural por Difração de Raios X

A estrutura cristalina da nova fase  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$  foi determinada a partir da amostra  $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$  tratada termicamente a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por apresentar picos mais bem definidos do que a amostra apenas moída. A determinação da célula unitária, foi efetuada utilizando o algoritmo de indexação *Singular Value Decomposition* (SVD) (98) implementado no TOPAS-R, que forneceu parâmetros de rede aproximados:  $a = b = 9,40\text{ \AA}$ ,  $c = 3,97\text{ \AA}$ , com figura de mérito (99) = 54,2. Com base na existência de alguns sistemas isomorfos recuperados da versão de 2017 do ICSD, foi escolhido I4/m como um grupo espacial provável, e foram utilizadas as coordenadas de partida da fase  $\text{Ti}_5\text{Se}_4$  (100), assim, a convergência para o modelo estrutural (apresentado abaixo) foi logo atingido(57). O gráfico final do refinamento Rietveld é mostrado na Figura 19. As coordenadas atômicas fracionais (indicadas na Tabela 5) e os detalhes da estrutura cristalina foram depositados dentro do banco de dados ICSD com o Código 433719 (101).

Os dados cristalográficos da fase  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$  são: densidade molar =  $789,63\text{ g mol}^{-1}$ , tetragonal I4/m (nº 87),  $a = b = 9,3950(2)\text{ \AA}$ ,  $c = 3,9708(1)\text{ \AA}$ ,  $V = 350,49(2)\text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ , densidade =  $7,482\text{ g cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 676$ ;  $\mu(\text{Cu-K}\alpha) = 2092,9\text{ cm}^{-1}$ ,  $R_p$  e  $R_{wp}$  0,014 e 0,019, respectivamente, para 4188 pontos coletados na faixa  $12\text{--}152^\circ 2\theta$ .  $R_{\text{Bragg}} = 0,006$ . Tamanho médio do domínio do cristal:  $36,0(2)\text{ nm}$ (57).

Figura 19 - Refinamento Rietveld da amostra  $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$  tratada a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , com gráfico de diferença (linha cinza) e marcadores de pico (as barras pretas se referem a fase  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$ , e as vermelhas ao  $\text{Fe}-\alpha$ ).



Fonte: Adaptado de K.F. Ulbrich *et al.* J. Mater. Chem. C, 2018.

Tabela 5 - Coordenadas atômicas fracionárias e fator de temperatura isotrópico para os átomos cristalograficamente independentes da fase  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$ .

Átomo	Sítio	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{iso}, \text{Å}^2$
Fe1	2 a	0	0	0	0,94(16)
Fe2	8 h	0,3348(3)	0,4065(4)	0	0,64(6)
Te1	8 h	0,0733(1)	0,2764(1)	0	0,59(2)

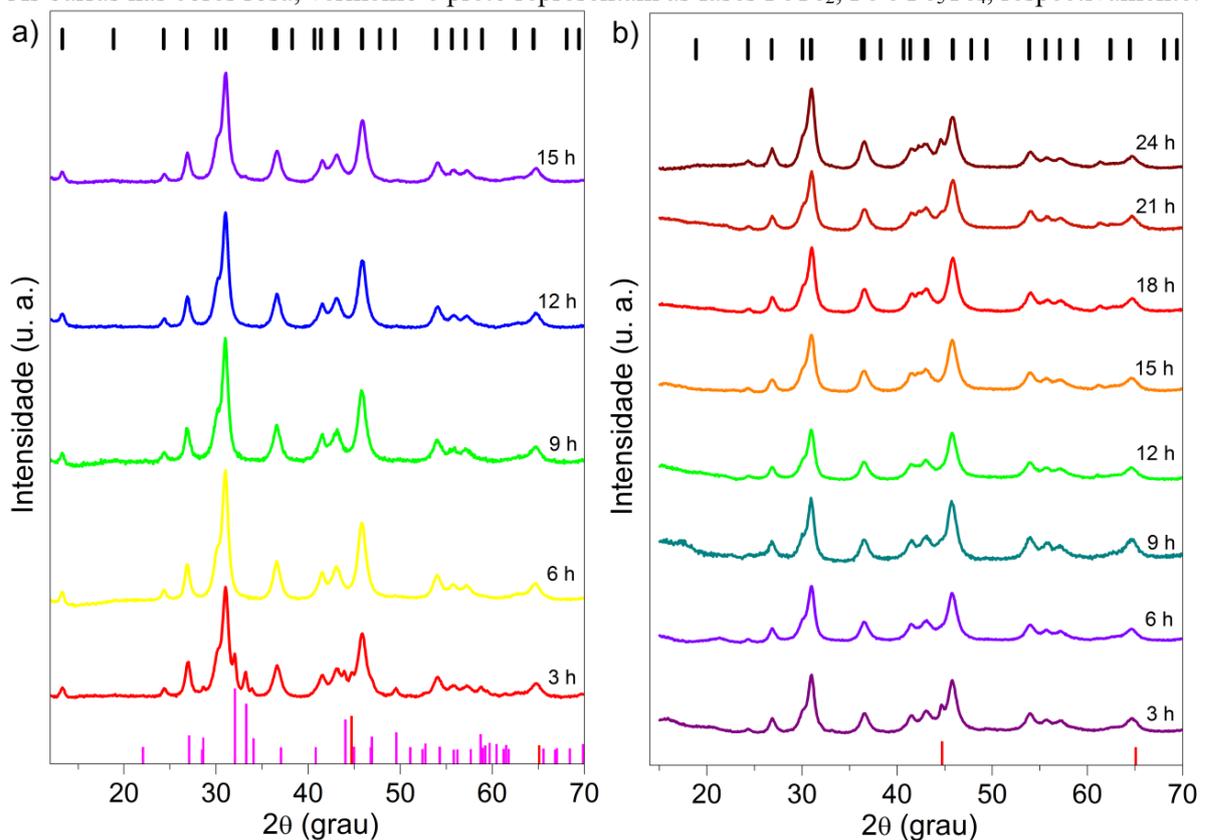
Fonte: Adaptado de K.F. Ulbrich *et al.* J. Mater. Chem. C, 2018.

## 5.2 Química do Cristal

Os nanocristais da fase  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$  foram facilmente formados como a única, ou de longe a fase predominante, utilizando a mecanoquímica a partir dos pós de alta pureza de Fe e Te em diferentes proporções molares. A princípio, essa síntese é única, pois até onde se sabe, nenhum outro telureto de ferro foi produzido como uma fase pura por esse método. As análises dos padrões de DRX coletados das amostras com diferentes tempos de moagem, mostram que com

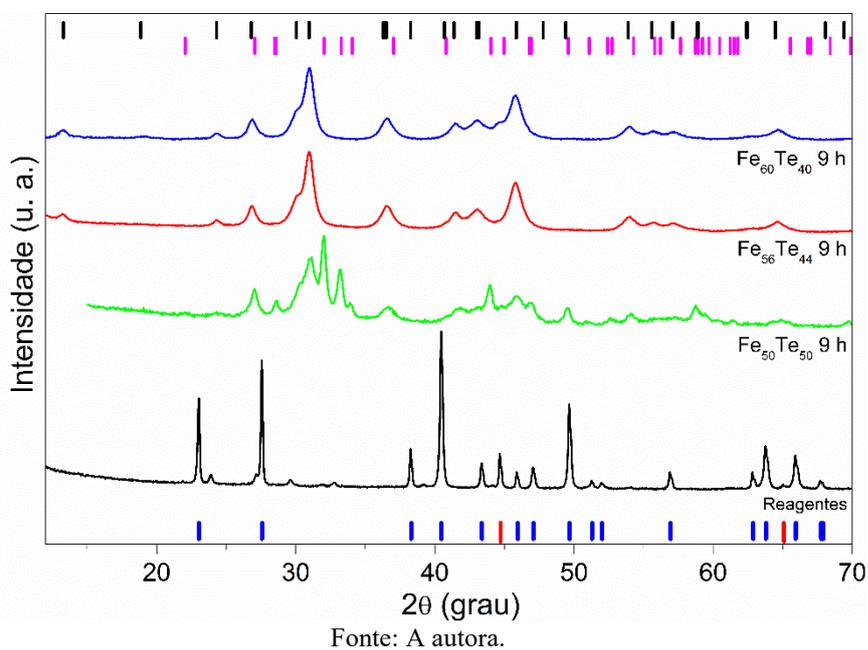
apenas 3 h de moagem, a formação da fase  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$  já ocorre e permanece estável até 24 h de moagem (Figura 20 (a) e (b)). A Figura 21 mostra os padrões de DRX selecionados para as três composições com tempo de moagem de 9 h. Embora os padrões de DRX das composições  $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44}$  e  $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$  serem muito semelhantes, uma análise cuidadosa mostra que apenas a amostra da composição  $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44}$  fornece a fase  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$  pura. Pois, existe uma certa quantidade de  $\text{Fe-}\alpha$  (7,7% em massa) presente na amostra da composição  $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$ , devido ao leve excesso de ferro para a estequiometria da reação. Já a amostra preparada com quantidades equimolares de Fe e Te, ou seja, a composição  $\text{Fe}_{50}\text{Te}_{50}$ , revela a presença da fase  $\text{FeTe}_2$  que foi quantificada em 29,3% em massa. A descoberta da estequiometria e estrutura correta da fase  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$  confirma que a composição equimolar  $\text{Fe}_{50}\text{Te}_{50}$ , embora não perca material para o ambiente, forma simultaneamente fases cristalinas  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$  e  $\text{FeTe}_2$  numa proporção molar de 1:1 (somando uma composição elemental nominal  $\text{Fe}_6\text{Te}_6$ ).

Figura 20 - Dados de DRX para as amostras (a)  $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44}$  e (b)  $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$  em função do tempo de moagem. As barras nas cores rosa, vermelho e preto representam as fases  $\text{FeTe}_2$ , Fe e  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$ , respectivamente.



Fonte: A autora.

Figura 21 - Dados de DRX da mistura física (Fe e Te) e das amostras com diferentes composições após 9 h de moagem. As barras nas cores azul, rosa, vermelho e preto representam as fases de Te, FeTe<sub>2</sub>, Fe e Fe<sub>5</sub>Te<sub>4</sub>.



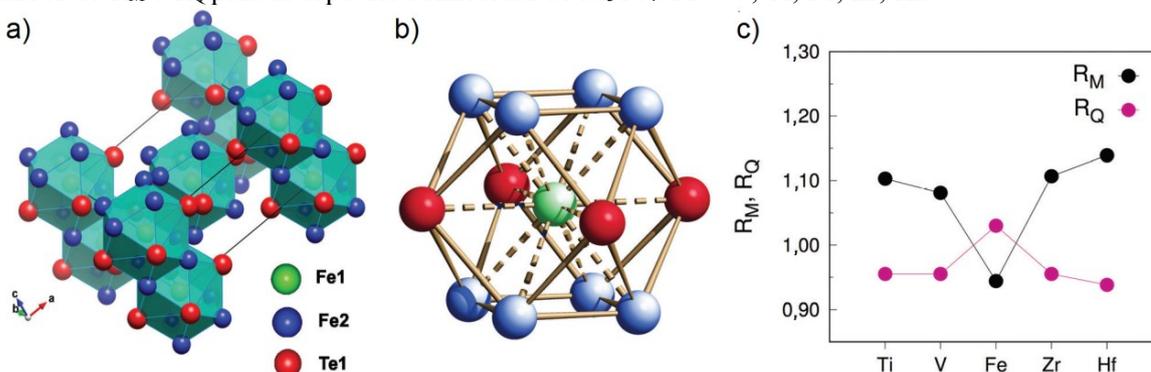
### 5.3 Análise Comparativa de Estrutura

A Figura 22 (a) mostra uma representação da estrutura cristalina tetragonal da fase Fe<sub>5</sub>Te<sub>4</sub>. Esta fase pertence a uma série de compostos isomórficos de calcogenetos de metais de transição da fórmula geral M<sub>5</sub>Q<sub>4</sub> (M = metal, Q = S, Se ou Te, Tabela 6), alguns pnictídeos metálicos também podem ser encontrados como M<sub>5</sub>Pn<sub>4</sub> (Pn = As ou Sb) (102). Como os átomos de metal possuem diferentes tamanhos as distâncias metal-metal (M-M) e metal-calcogeneto (M-Q) nas fases conhecidas de M<sub>5</sub>Q<sub>4</sub> exibem uma variação significativa entre os intervalos de 2,58–3,60 Å e 2,56–3,08 Å, respectivamente.

As estruturas M<sub>5</sub>Q<sub>4</sub> são similares, pois apresentam nove átomos metálicos dispostos como um cubo de corpo centrado (*ccc*) levemente distorcido com o átomo M<sub>1</sub> no centro e os oito átomos de M<sub>2</sub> em seus vértices, resultando em um cluster cuboctaédrico centrado e deformado de formulação M<sub>9</sub>Q<sub>4</sub> (13 átomos) quando os quatro átomos de Q são adicionados (Figura 22 (b)). O desvio da idealidade é medido utilizando dois parâmetros geométricos adimensionais:  $R_M = d_{M_2-M_2} / d_{M_1-M_2}$  (idealmente  $2/\sqrt{3} \approx 1,154$  no *ccc*) e  $R_Q = d_{Q-M_2} / d_{Q-M_1}$  (idealmente  $\sqrt{3/2} \approx 0,866$  no cuboctaedro). A Figura 22 (c) e a Tabela 6 mostram os valores

$R_M$  e  $R_Q$  para várias fases de estrutura  $M_5Te_4$ . A partir destes dados, observamos que a estrutura  $Fe_5Te_4$  possui uma distância interatômica Fe2-Fe2 muito curta de 2,521(4) Å, que é muito próxima às encontradas em Fe- $\alpha$ , onde a interação intermetálica mais curta é de 2,50 Å (a diagonal do corpo *ccc*, com um valor de  $R_M$  de 1,154). Além disso, este valor está em boa concordância com o dado de Estrutura Fina de Absorção de Raios X Estendida (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure* – EXAFS) (2,47 Å (77)) da fase “Fe<sub>3</sub>Te<sub>2</sub>” (não existente), assim como o padrão de difração de pó não interpretado corresponde perfeitamente aos nossos dados.

Figura 22 – (a) Visão do empacotamento do cristal de  $Fe_5Te_4$ , destacando os poliedros de coordenação pseudo-cuboctaédrico fundidos sobre átomos de Fe1. (b) Um único aglomerado cuboctaédrico construído por um átomo central de Fe1 (em verde), átomos externos de Fe2 (azul) e Te (vermelho). (c) Razões de  $R_M$  e  $R_Q$  para as espécies conhecidas de  $M_5Te_4$ : M = V, Ti, Fe, Zr, Hf.



Fonte: Adaptado de K.F. Ulbrich *et al.* J. Mater. Chem. C, 2018.

Tabela 6 - Parâmetros estruturais e de rede para todas as fases conhecidas do  $M_5Q_4$ , incluindo as razões e as distâncias M-M e M-Q,  $a$ ,  $c$ ,  $M_1$ - $M_2$ ,  $M_2$ - $M_2$ ,  $M_1$ -Q,  $M_2$ -Q em Å. Os caracteres em negrito indicam os *outliers* da fase  $Fe_5Te_4$ .

M	Q	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$a/c$	$M_1$ - $M_2$	$M_2$ - $M_2$	$R_M$	$M_1$ -Q	$M_2$ -Q	$R_Q$
Ti	Te	10,16	3,77	2,69	2,91	3,21	1,103	2,90	2,77	0,955
V	Te	9,81	3,50	2,80	2,70	2,92	1,081	2,87	2,74	0,955
Fe	Te	9,40	3,97	2,37	2,67	<b>2,52</b>	<b>0,944</b>	2,69	2,77	<b>1,030</b>
Zr	Te	10,76	3,84	2,80	3,08	3,41	1,107	2,90	2,77	0,955
Hf	Te	10,67	3,75	2,85	3,16	3,60	1,139	3,08	2,89	0,938
Nb	Te	10,23	3,71	2,76	2,95	3,24	1,098	2,93	2,82	0,962
Nb	Se	9,87	3,45	2,86	2,74	3,01	1,099	2,82	2,68	0,950
V	Se	9,29	3,42	2,72	2,69	2,95	1,097	2,66	2,63	0,989
V	S	8,99	3,22	2,79	2,58	2,86	1,109	2,57	2,46	0,957

Fonte: Adaptado de K.F. Ulbrich *et al.* J. Mater. Chem. C, 2018.

A fase  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$  é um composto verdadeiramente estequiométrico, com uma razão molar 5:4 fixa entre Fe e Te, diferindo de compostos deficientes em ferro como  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  ( $x < 0,125$ ) (103), ou das fases  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{FeSe}$  e  $\text{Fe}_{1+x}\text{Te}$  ( $x \approx 0,1$ ), em que o excesso de ferro é atribuído à presença de vacâncias (104) ou átomos intersticiais de Fe (105), respectivamente(57).

#### 5.4 Análise de Tamanho e Microdeformação dos Cristalitos pelo Método DSE

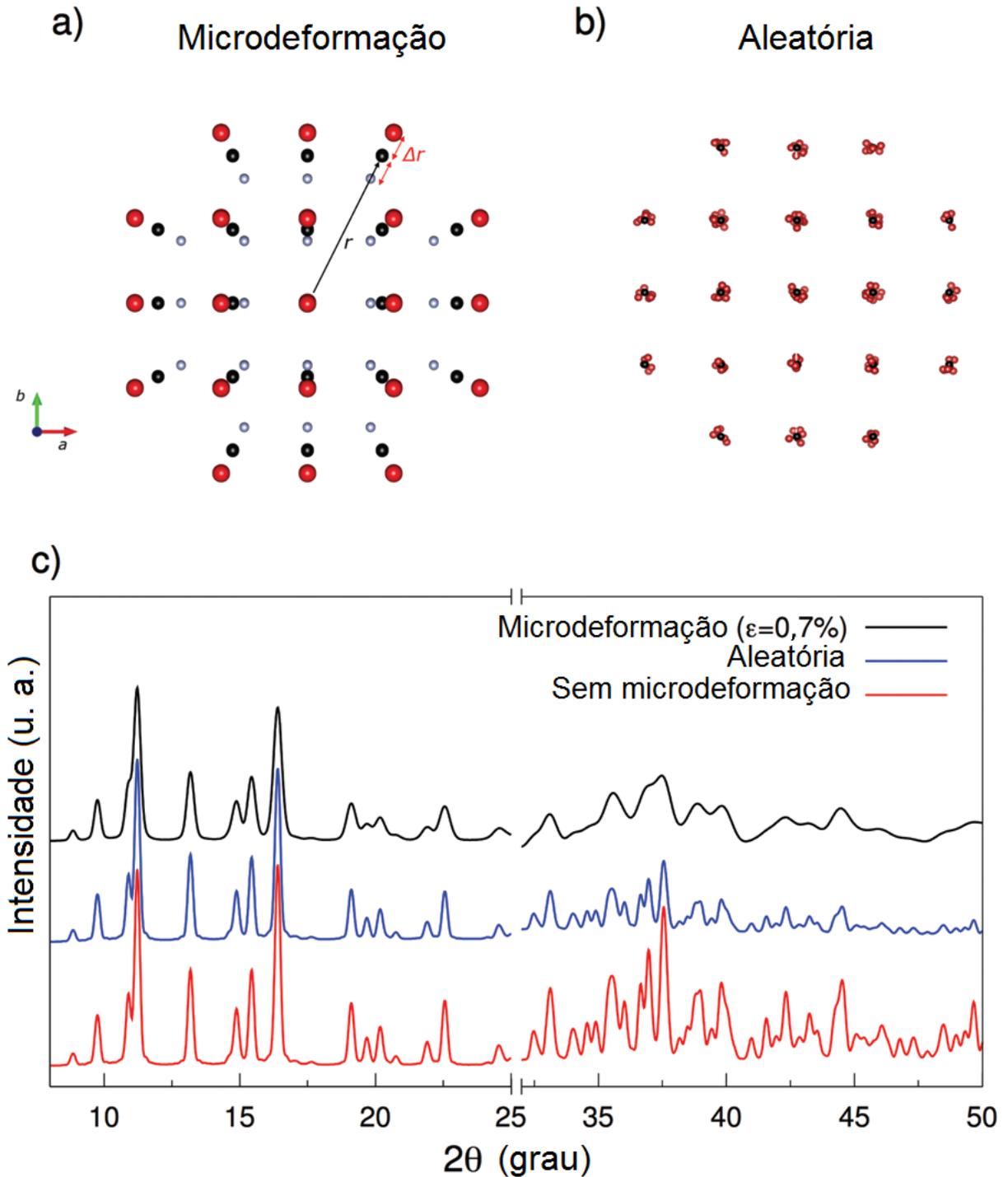
O tamanho nanométrico dos cristais e o procedimento de síntese introduzem um grande alargamento de pico e espalhamento difuso de maneira misturada no difratograma da  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$ , tornando a análise microestrutural da nova fase uma tarefa não trivial. Devido aos difratômetros convencionais introduzirem efeitos que influenciam a forma do pico de Bragg, optou-se por medidas em síncrotrons de alta resolução e técnicas avançadas de modelagem baseadas na Equação de Espalhamento de Debye para analisar o tamanho e a microdeformação dos nanocristais de  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$ . Comparado com o método tradicional baseado em Rietveld, o método DSE tem duas vantagens principais para nanomateriais: (i) os picos de Bragg e o espalhamento difuso são tratados em uma base de igualdade (significando que todas as informações experimentais disponíveis são usadas, no caso do método de Rietveld as informações contidas no espalhamento difuso são ignoradas), e (ii) é baseada em modelos atomísticos de domínios nanocristalinos, na qual a estrutura, os defeitos, o tamanho finito e a morfologia podem ser considerados simultaneamente. Similarmente ao método de Rietveld, essa abordagem permite o cálculo do padrão de espalhamento total dos cristalitos orientados aleatoriamente que pode ser diretamente comparado (e ajustado) com os dados experimentais. Assim, um modelo microestrutural inovador para os cristalitos de  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$  foi desenvolvido, com o objetivo de integrar os efeitos da microestrutura na modelagem DSE de uma população de cristalitos esféricos de tamanho variável.

Sabe-se que a MQ, assim como outras sínteses baseadas em moagem, induz tensões internas e acumulação de energia que, dependendo da resposta do material e das condições de moagem, podem causar diversos efeitos, tais como: deformações plásticas ou elásticas, deslocamentos, amorfização, e outros tipos de desordem cristalina. A microdeformação ocorre quando, uma variação não uniforme da periodicidade da rede dos cristais está presente, levando a uma distribuição estreita em torno de um valor médio (106), independentemente da origem.

No caso simplificado de microdeformação isotrópica, a rede cristalina expande ou contrai radialmente (por  $\pm\Delta r$ ) com vetor de translação médio ( $r = na + mb + pc$ ), de acordo com uma lei específica (tipicamente desconhecida). Considerando um único cristalito esférico de  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$  a modulação dos nós da rede são exemplificados e ampliados na Figura 23 (a), os limites máximos de expansão e contração são representados pelos nós vermelhos e brancos, respectivamente, já a posição média é dada pelos pontos pretos. A microdeformação é medida quantitativamente usando  $\varepsilon_S = \langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ , a raiz quadrada média de  $\varepsilon = \Delta r/r$ , sendo um parâmetro adimensional tipicamente derivado através da análise do alargamento dos picos de Bragg (que possui dependência com a  $\tan\theta$ ) no espaço recíproco.

A Figura 23 (c) mostra as simulações de DSE feitas considerando cristalitos esféricos de  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$  com diâmetro de 15 nm para os casos com e sem microdeformação. A simulação de um cristalito idealmente periódico, finito e não deformado é representado pela linha vermelha, e no caso de cristalitos com alto grau de microdeformação ( $\varepsilon_S = 0,7\%$ ), representado pela linha preta, um alargamento de pico dependente do ângulo é observado. No método de Rietveld este alargamento é modelado de maneira fenomenológica, levando em consideração a forma/largura do pico, com  $\varepsilon_S$  sendo um parâmetro refinado, enquanto o espalhamento difuso, intrinsecamente reproduzido por DSE, permanece sem tratamento. A simulação de DSE para o caso de  $\mathbf{r}$  vetores que sofrem pequenas modificações aleatórias, representado pela linha azul, corresponde à insurgência de deslocamentos atômicos térmicos isotrópicos, que diminui a intensidade dos picos em ângulos altos e gera dispersão difusa, mas não afeta a largura dos picos(57).

Figura 23 - (a) Figura esquemática dos nós da rede de um cristalito isotropicamente esticado por uma modulação  $\Delta r$  (graficamente exagerada) (b) o mesmo cristalito que em (a), mas construído usando desvios  $\Delta r$  com orientação e amplitude aleatórias. (c) Gráfico de DSE calculado para o modelo de cristalito esférico e sem deformação é comparado com os casos de modelos de desvio aleatório e microdeformação isotrópica.



Fonte: Adaptado de K.F. Ulbrich *et al.* J. Mater. Chem. C, 2018.

A seguir, o modelo de microdeformação baseado na DSE desenvolvido para os cristalitos de  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$  é ilustrado. A descrição atomística considera apenas a modulação dos vetores de translação como resposta dos cristalitos às diferentes quantidades de energia mecânica transferida durante o processo de moagem. Tal resposta pode originar-se de deslocamentos, campos de deformação próximos a contornos de grãos (relatados por influenciar o alargamento de pico na nanoescala de maneira marginal (107)), ou outras causas. Portanto, o modelo aplicado aos cristalitos de  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$  pode ser igualmente estendido a outras classes de nanomateriais.

No método DSE, o modelo atomístico inclui a estrutura cristalina da  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$ , o tamanho do cristalito, a microdeformação, a dispersão do tamanho e a morfologia. Inicialmente, a modelagem DSE foi realizada para o caso de cristalitos não deformados, de acordo com as seguintes etapas: (i) construção de uma população de cristalitos, de formato e tamanho de crescimento desejados; (ii) codificar o conjunto de pseudomultiplicidades de todos os tamanhos dos nanoclusters numa base de dados adequada, neste cálculo os parâmetros de rede médios e a estrutura cristalina são usados; (iii) calcular a simulação de DSE, descrevendo o tamanho médio e a dispersão de tamanho dos cristalitos por uma função de distribuição lognormal; (iv) ajustar os parâmetros de tamanho e os parâmetros estruturais através de um algoritmo de otimização iterativa (Simplex) (108)(57). As análises de Rietveld dos dados de espalhamento de raios X de síncrotron sugeriram a adoção de um modelo de nanocristais esféricos para a  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$ , pois as imagens de MET não forneceram indicações claras sobre a forma dos cristalitos, devido à ocorrência de complexos agregados de nanocristais.

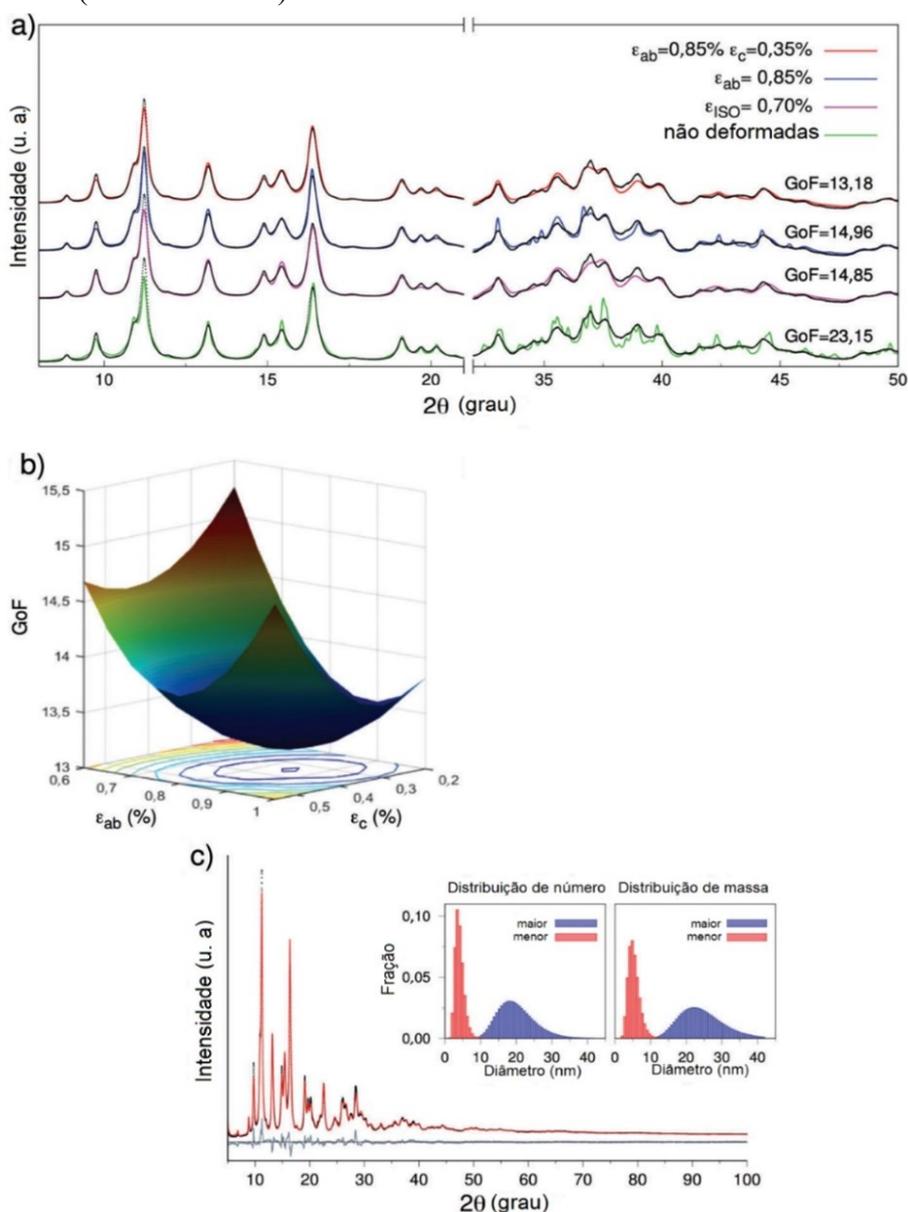
A Figura 24 (a) mostra a simulação de DSE de uma população de cristalitos esféricos para casos de microdeformação isotrópicas e anisotrópicas. No caso de cristalitos sem microdeformação (linha verde), a correspondência com os dados experimentais é muito pobre, principalmente na região de alto ângulo, fornecendo um *Goodness of Fit* (GoF) de 23,15.

#### *Microdeformação isotrópica*

Para uma única microdeformação isotrópica  $\varepsilon_S$ , vários conjuntos de dados precisam ser gerados para cada tamanho de cristalito, abrangendo o  $\Delta r$  necessário ou, equivalentemente, em uma variedade de parâmetros de rede normalmente distribuídos (para simplificar, foi assumido que a distribuição segue uma lei Gaussiana). Como a fase  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$  cristaliza no sistema tetragonal, com parâmetros de rede  $a$  e  $c$  claramente diferentes, a distribuição Gaussiana é calculada de forma a manter o mesmo valor  $\varepsilon_S$  ao longo dos eixos cristalográficos. Um banco

de dados foi criado para uma população de nanocristais esféricos até o diâmetro máximo de 42 nm igualmente deformados  $\varepsilon_s = 0,7\%$  (microdeformação fornecida pela análise de Rietveld, ver Tabela 7). A simulação de DSE para microdeformação isotrópica (linha rosa) fornece um  $\text{GoF} = 14,85$ , quase reduzido pela metade em comparação com o caso sem microdeformação, porém a correspondência entre os padrões simulado e experimental ainda parecia insatisfatória.

Figura 24 - (a) Correspondência da DSE na DRX experimental para os diferentes modelos. (b) A superfície de  $\text{GoF}$  obtida abrangendo porções pertinentes das descrições de microdeformação anisotrópica  $\varepsilon_{ab}$  e  $\varepsilon_c$ . (c) A correspondência completa do padrão do dado de espalhamento total de raios X de síncrotron pelo modelo DSE correspondente ao  $\text{GoF}$  mínimo em (b) e as distribuições bi-modais lognormais pertinentes (número e massa).



Fonte: Adaptado de K.F. Ulbrich *et al.* J. Mater. Chem. C, 2018.

Tabela 7 - Parâmetros de refinamento Rietveld obtidos para os três casos.

<b>Modelo</b>	<b>Tamanho médio do cristalito (nm)</b>	<b>Microdeformação em <i>ab</i> (%)</b>	<b>Microdeformação em <i>c</i> (%)</b>	<b>R<sub>wp</sub> (%)</b>	<b>R<sub>Bragg</sub> (%)</b>
sem	10,5	0	0	8,42	3,86
isotrópica	14,3	0,66	0,66	6,64	3,29
anisotrópica	16,7	0,69	0,28	6,00	2,93

Fonte: Adaptado de K.F. Ulbrich *et al.* J. Mater. Chem. C, 2018.

### *Microdeformação anisotrópica*

No modelo de microdeformação anisotrópica com uma componente nula ao longo de *c* e microdeformação  $\varepsilon_{ab} = 0,85\%$ , linha azul na Figura 24 (a), nenhuma melhora significativa do GoF (14,96) foi observada, por isso uma descrição vetorial mais complexa de  $\varepsilon_S$  precisou ser feita. Na descrição vetorial mais complexa de  $\varepsilon_S$  as populações de cristalitos foram geradas usando diferentes valores de  $\varepsilon_{ab}$  e  $\varepsilon_c$ , com duas distribuições Gaussianas das larguras  $\Delta a$  e  $\Delta c$ , dando o mesmo peso Gaussiano ao combinar os múltiplos conjuntos em um único conjunto de pseudomultiplicidades. Após alguns testes preliminares, um mapa bidimensional de  $\varepsilon_{ab}$  e  $\varepsilon_c$  foi explorado, com  $\varepsilon_{ab}$  na faixa de 0,60-1,00% e  $\varepsilon_c$  na faixa de 0,20-0,55%, em passos de 0,05%. A Figura 24 (b) mostra o mapa tridimensional de GoF *vs.*  $\varepsilon_{ab}$ ,  $\varepsilon_c$ , o qual exibe um mínimo próximo de  $\varepsilon_{ab} = 0,85\%$  e  $\varepsilon_c = 0,35\%$ , sugerindo que os nanocristais de Fe<sub>5</sub>Te<sub>4</sub> possuem uma plasticidade muito maior no plano *ab*. A simulação de DSE para o caso de microdeformação anisotrópica (linha vermelha), com  $\varepsilon_{ab} = 0,85\%$  e  $\varepsilon_c = 0,35\%$ , fornece um GoF = 13,18, e a correspondência completa do padrão do dado de espalhamento total de raios X de síncrotron é fornecida na Figura 24 (c).

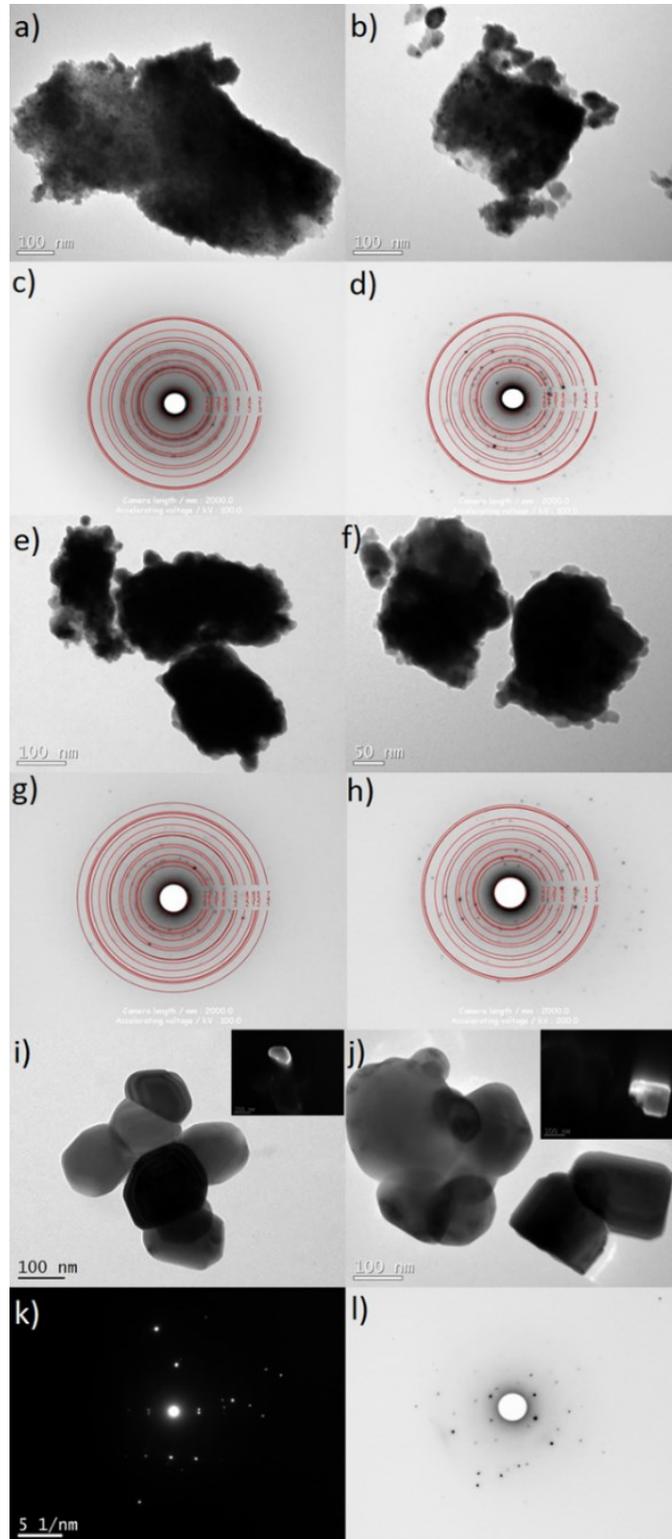
Como a microdeformação é um efeito dominante na determinação do alargamento do pico dos nanocristais de Fe<sub>5</sub>Te<sub>4</sub>, a estimativa precisa da dispersão de tamanho (contribuindo principalmente para a cauda do pico, calculado como  $\sigma/\langle D \rangle$ , sendo  $\sigma$  o desvio padrão e  $\langle D \rangle$  o diâmetro médio da função lognormal) não é uma tarefa trivial. Caudas estendidas são tipicamente atribuídas a dispersões de tamanho muito grande ( $\sigma/\langle D \rangle > 50\%$ ) ou à presença de uma população bi-modal. O modelo considerando a existência de uma população bi-modal foi testado e preferido. Todas as simulações de DSE mostradas na Figura 24 (a) foram obtidas usando as mesmas distribuições de tamanho bi-modal exibidas na inserção da Figura 24 (c), que foi ajustado junto com o modelo de microdeformação. As duas inserções na Figura 24 (c) descrevem as distribuições de tamanho (N) e massa (M) de ambas as populações  $\langle D_{maior} \rangle_N = 20,0$  nm,  $\sigma/(\langle D_{maior} \rangle_N = 20\%)$ ;  $\langle D_{menor} \rangle_N = 4,0$  nm,  $\sigma/(\langle D_{menor} \rangle_N = 30\%)$ ; as porcentagens de

peso relativo foram estimadas em 56% e 44%, respectivamente. Por fim, os parâmetros estruturais foram fixados no Método de Rietveld (como mostrado na Tabela 7) e a análise de tamanho e microdeformação baseada em DSE mostraram boa concordância com os resultados baseados em Rietveld.

### 5.5 Análise de tamanho e de morfologia por Microscopia

Várias imagens de MET foram coletadas das amostras  $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44}$  e  $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$  com 9 h de moagem, antes e após o tratamento térmico a 500 °C, mostrando que elas são formadas por complexos agregados de forma irregular, com aproximadamente 100 a 500 nm de tamanho, como mostrado na Figura 25. Esses agregados são compostos de cristalitos muito menores, com tamanhos na faixa de 5-30 nm, como identificado pelos dados de DRX/WAXTS. A difração de elétrons de área selecionada revela anéis de Debye evidenciando que os cristalitos estão orientados aleatoriamente nos agregados. A agregação dos cristalitos em partículas maiores é devido ao processo de síntese, a qual baseia-se em fraturas e soldas a frio, em que os mecanismos de soldagem a frio atuam na formação de grandes agregados. No entanto, a Figura 25 (i), mostra alguns cristais de domínio único após a moagem, indicando que a mecanoquímica pode produzir monocristais, porém em pouquíssima quantidade.

Figura 25 – Imagens de MET e difração de elétrons das amostras:  $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$  (a)-(d) e  $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44}$  (e)-(l) com 9 h de moagem antes (à esquerda) e após (à direita) o tratamento térmico. Os *insets* em (i) e (j) mostram as imagens de *dark field* da porção utilizando um *spot* ou parte do anel da difração de elétrons correspondente. Os anéis de difração foram indexados utilizando o software JEMS (97).



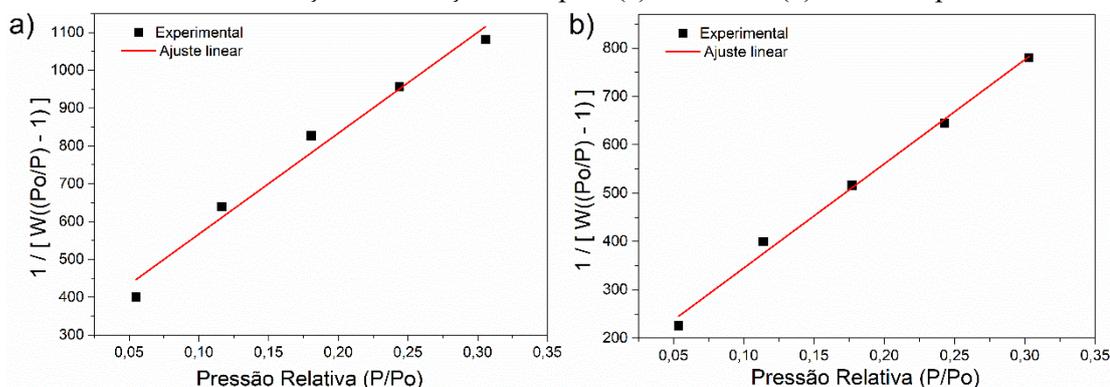
Fonte: Modificado de K.F. Ulbrich *et al.* J. Mater. Chem. C, 2018.

Os padrões de difração de elétrons das amostras após o tratamento térmico a 500 °C (Figura 25 (d) e (h)) são bem diferentes dos padrões das amostras apenas com moagem (Figura 25 (c) e (g)), os anéis deixam de ser tão evidentes e um número muito maior de *spots* intensos é observado. As imagens de MET das amostras após o tratamento térmico também mostram a ocorrência de algumas partículas regularmente moldadas e facetadas (Figura 25 (j)), assim como visto após a moagem, que dão origem aos *spots* vistos na difração de elétrons. O padrão de difração de elétrons realizado nas partículas regularmente moldadas e facetadas confirma que elas são nanocristais de domínio único.

### 5.6 Análise da área superficial

A área específica das amostras de  $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44}$  e  $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$  moídas durante 9 h foi investigada por meio da análise BET, como mostra a Figura 26. A área específica das amostras nanocristalinas de  $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44}$  e  $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$  são muito parecidas,  $1,17(6) \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ( $R^2 = 0,9711$ ) e  $1,52(8) \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ( $R^2 = 0,9920$ ), respectivamente. A pequena área específica das amostras preparadas por mecanoquímica se deve principalmente ao processo de solda a frio que tende a agregar os cristalitos (de aproximadamente 20 nm) em partículas muito maiores (com cerca de algumas centenas de nanômetros), diminuindo a área superficial do pó. As imagens de MET e o espalhamento de luz dinâmico (como descrito em 5.13 Análise de tamanho por Espalhamento de luz Dinâmica) confirmam que as amostras consistem em sua maioria de grandes agregados de cristalitos, de formato irregular com um tamanho variando entre 100 e 500 nm (também podem ser encontradas partículas muito maiores).

Figura 26 - Isotermas de adsorção e dessorção de N para (a)  $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44}$  e (b)  $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$  após 9 h de moagem.

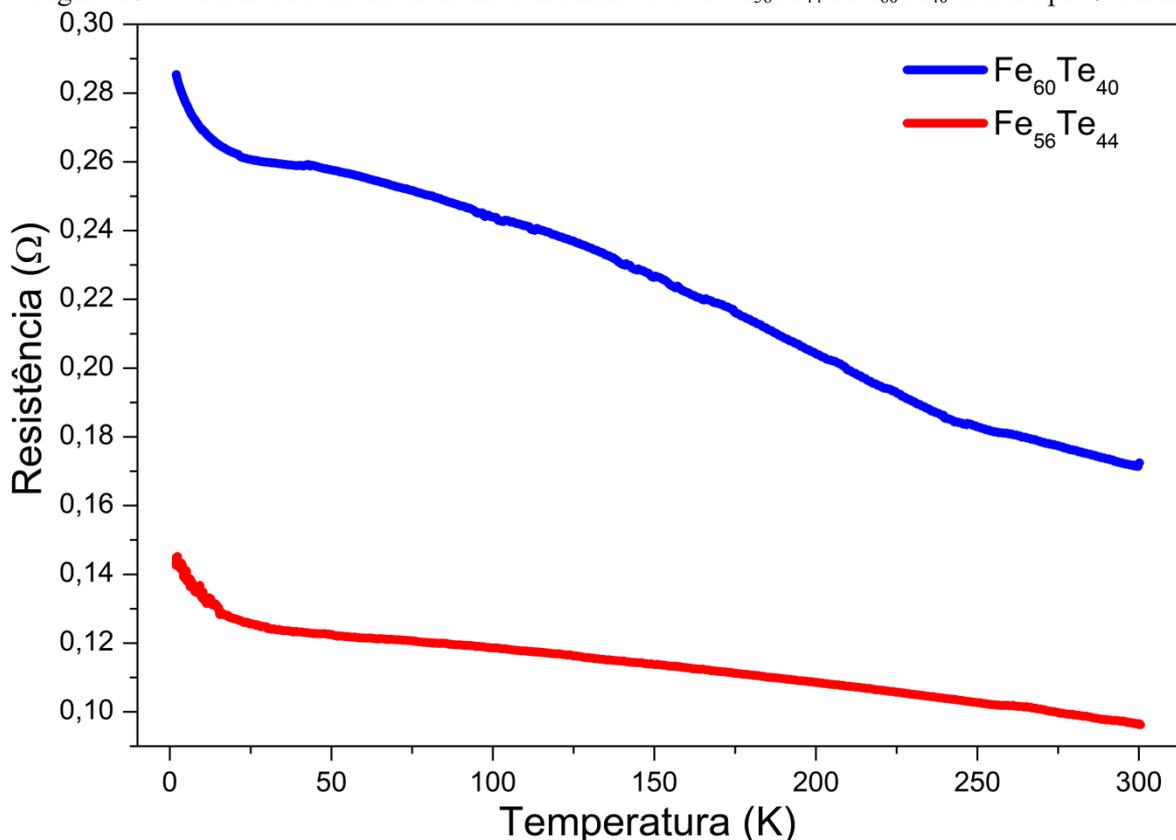


Fonte: A autora.

### 5.7 Caracterização Elétrica, Magnética e Espectroscópica

As medidas de resistência elétrica em função da temperatura (Figura 27) das amostras de  $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44}$  e  $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$  moídas durante 9 h mostram um comportamento semicondutor, na qual a resistência do material diminui com o aumento da temperatura. Os valores de resistência elétrica para a amostra contendo excesso de Fe são cerca de duas vezes maiores quando comparado com a amostra pura, provavelmente devido ao Fe nanocristalino presente. A fase  $\text{FeTe}_2$  também exibe semicondutividade, como mencionado na revisão bibliográfica, assim como outros materiais contendo Te, tais como; CdTe e ZnTe (109)(110) que pertencem a família de semicondutores II-VI<sup>iii</sup>.

Figura 27 - Medida de resistência elétrica das amostras de  $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44}$  e  $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$  moídas por 9 horas.



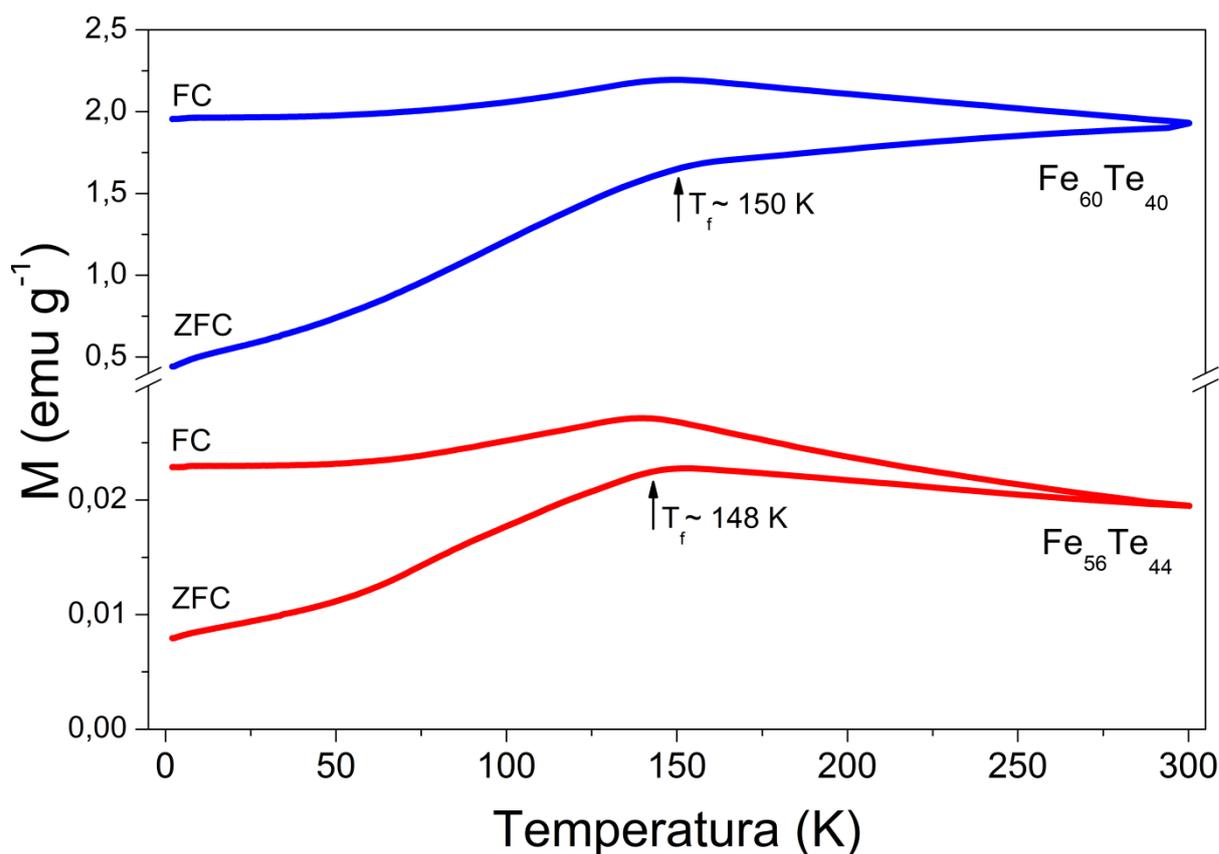
Fonte: A autora.

As curvas *Field Cooling* (FC) e *Zero Field Cooling* (ZFC) das amostras  $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$  e  $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44}$  após 9 h de moagem (Figura 28) possuem um comportamento de magnetização

<sup>iii</sup> A família de semicondutores II-VI é caracterizada por compostos binários contendo um elemento divalente dos metais de transição da família II B e um elemento hexavalente dos calcogenetos da família VI A.

dependente da temperatura semelhantes, mostrando um pico largo a uma temperatura bem definida, que é característica de um estado de *spin glass* (111)(112)(113). No entanto, as duas curvas possuem valores de magnetização muito diferentes, sendo que para a amostra  $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$  a magnetização é cerca de duas ordens de grandeza maior, este fato pode ser atribuído à presença de  $\text{Fe-}\alpha$  nanométrico, conforme detectado pela DRX e quantificado pelo método de Rietveld, que gera um sinal de magnetização maior. Assim, uma contaminação muito menor de  $\text{Fe-}\alpha$  nanométrico pode estar presente na amostra  $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44}$ , porém indetectável por DRX, contribuindo parcialmente no sinal de magnetização. Sendo assim, o estado *spin glass* é atribuído a interações ferro/antiferromagnético que geram um estado magneticamente frustrado, forçando o enfraquecimento da magnetização abaixo da temperatura de congelamento ( $T_f=150$  K) (114).

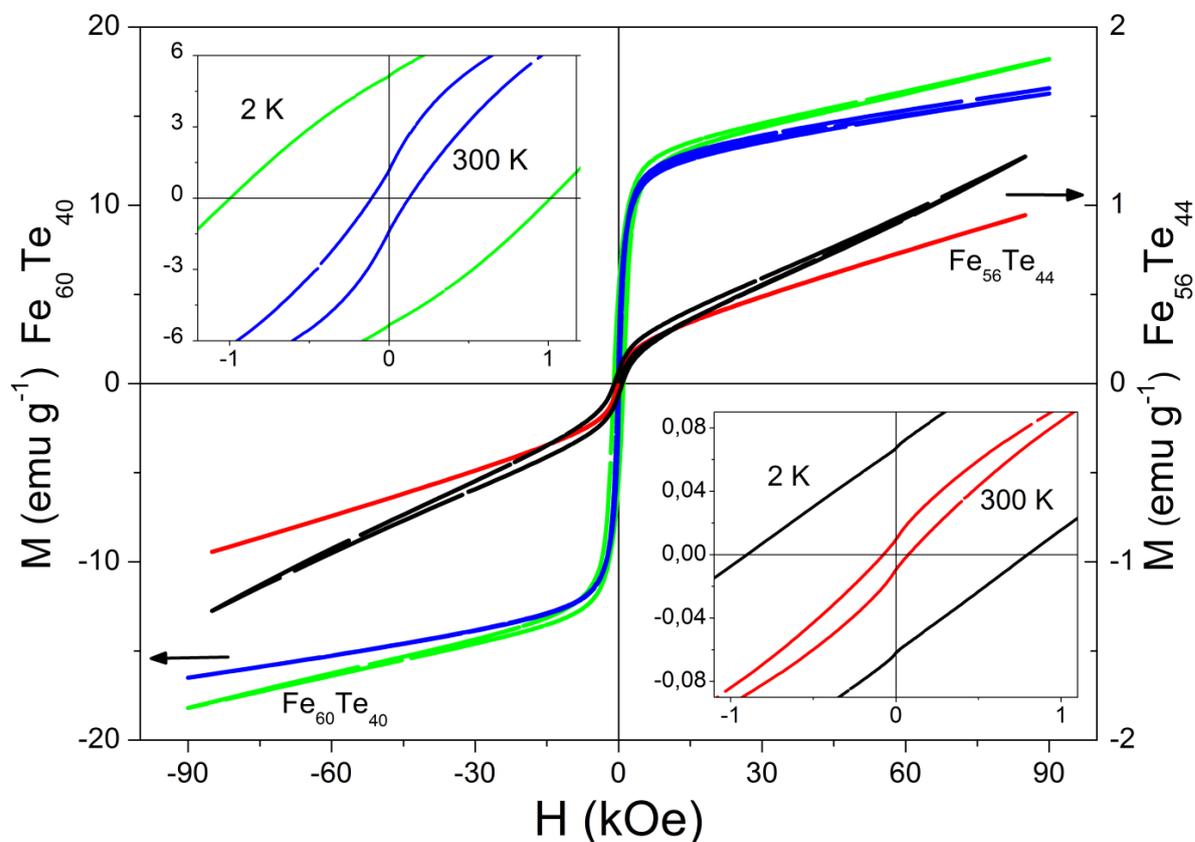
Figura 28 - Curvas FC-ZFC das amostras de  $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44}$  e  $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$  moídas por 9 horas.



Fonte: Adaptado de K.F. Ulbrich *et al.* J. Mater. Chem. C, 2018.

A Figura 29 mostra as curvas  $M$  vs.  $H$  das amostras  $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44}$  e  $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$  moídas por 9 h obtidas acima e abaixo da temperatura de congelamento ( $T_f = 150$  K), na qual são observados comportamentos e magnitudes bem diferentes. Na temperatura ambiente (300 K), são observados laços de histerese ferromagnética com magnetização remanescente de  $0,01 \text{ emu g}^{-1}$  para a composição  $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44}$  e  $1,3 \text{ emu g}^{-1}$  para a  $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$ . Quando as amostras são resfriadas a 2 K esses laços de histerese são amplamente abertos, atingindo cerca de cinco vezes o valor inicial da magnetização remanescente, de acordo com a presença de uma pequena contaminação por  $\text{Fe-}\alpha$  nanométrico. Um campo de polarização de troca de 50 Oe foi observado na curva de histerese da amostra  $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44}$  em 2 K (inserção na Figura 29), não observado a temperatura ambiente, de acordo com a presença de interações ferro/antiferromagnéticas dependentes da temperatura. Baseado nos dados disponíveis, e considerando que os estados de oxidação do Fe (e Te) não podem ser vistos de forma robusta, a origem do antiferromagnetismo não é compreendida. Assim, caracterizações adicionais a baixa temperatura podem detectar transformações polimórficas ou relevar picos magnéticos na DRX, ou na difração de nêutrons.

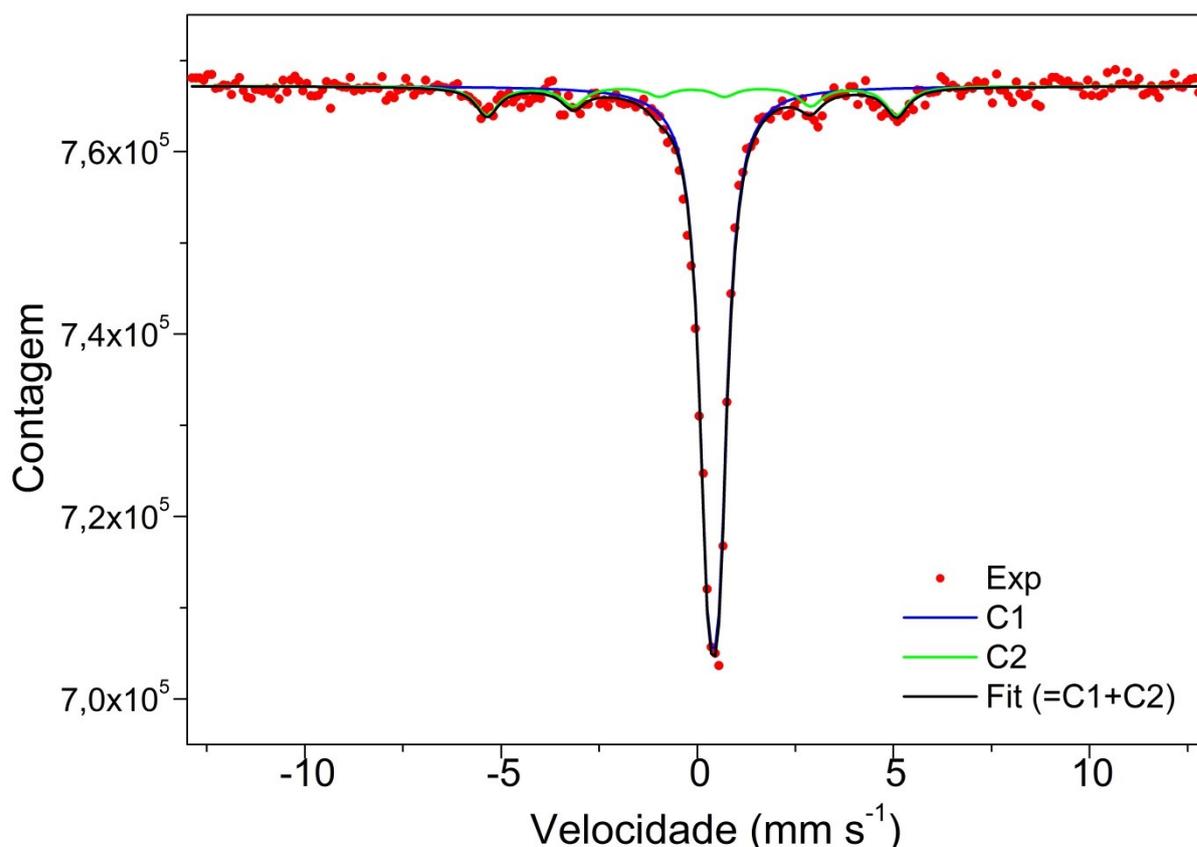
Figura 29 - Curvas  $M$  vs.  $H$  das amostras de  $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44}$  e  $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$  moídas por 9 horas.



Fonte: Adaptado de K.F. Ulbrich *et al.* J. Mater. Chem. C, 2018.

Nenhuma das curvas  $M$  vs.  $H$  apresentam magnetização de saturação, em acordo com o caráter superparamagnético dos nanocristais de  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$  (115)(116). A característica superparamagnética também poderia ser atribuída ao  $\text{Fe-}\alpha$ , com cristalitos menores que as paredes do domínio ( $\sim 20 - 60$  nm, (117)(118) dependendo da morfologia do cristal), no entanto a espectroscopia Mössbauer da amostra  $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$  (Figura 30) apenas duas componentes foram utilizadas no ajuste dos dados.

Figura 30 - Espectro Mössbauer da mostra  $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$  moída 9 h em temperatura ambiente.



Fonte: Adaptado de K.F. Ulbrich *et al.* J. Mater. Chem. C, 2018.

A Figura 30 mostra o espectro Mössbauer da mostra  $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$  moída 9 h em temperatura ambiente. A componente principal (C1) está relacionada aos quatro átomos  $\text{Fe2}$  ligados ao  $\text{Te}$  dentro da fase cristalina  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$ , como ilustrado na Figura 22 (b). A menor componente (C2), mostra uma interação quadrupolar diferente de zero e um desvio isomérico ligeiramente diferente do esperado para o  $\text{Fe-}\alpha$ . Dessa forma, a componente C2 é atribuída aos átomos de  $\text{Fe1}$  situados no centro do aglomerado do cuboctaédrico. Como visto anteriormente,

uma quantidade de Fe- $\alpha$  está presente, seja em quantidade muito pequena para uma detecção significativa ou com sinal sobrepondo ao Fe1.

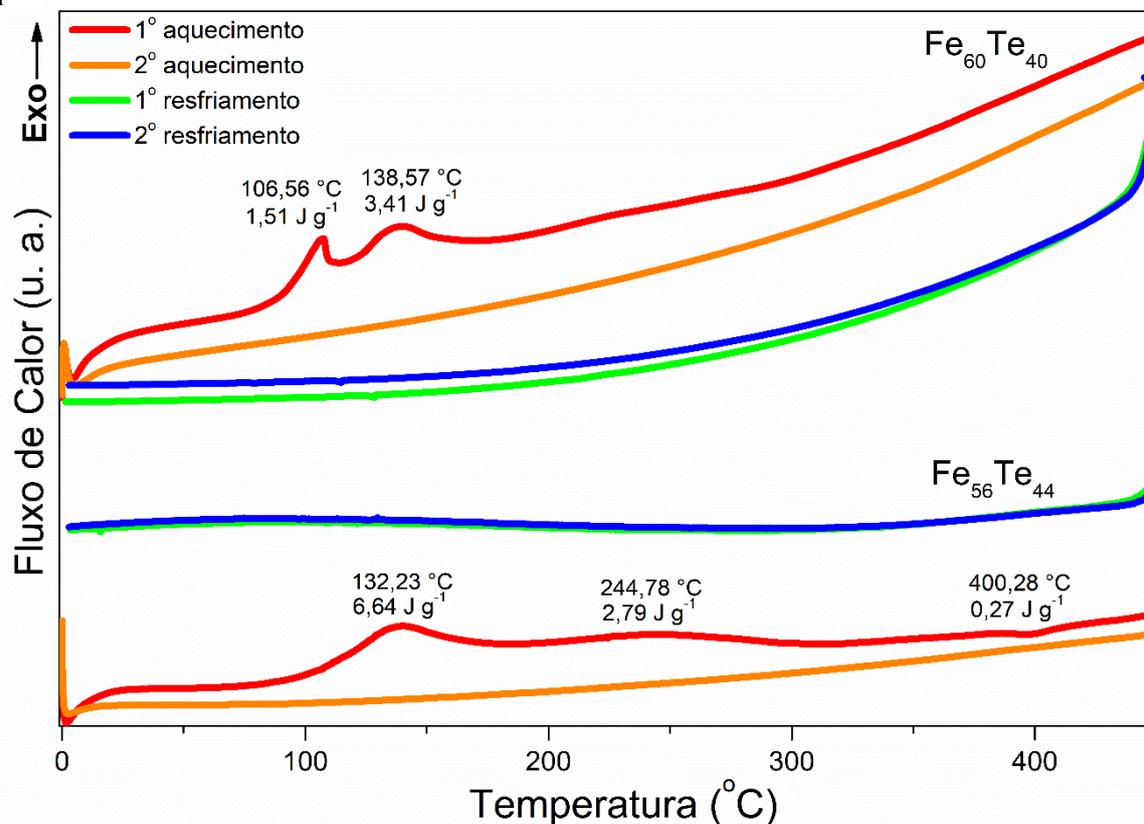
### 5.8 Calorimetria Diferencial de Varredura

Para verificar a presença de materiais amorfos "ocultos" e de possíveis transições de fase, foram realizadas medidas de calorimetria diferencial de varredura nas amostras Fe<sub>56</sub>Te<sub>44</sub> e Fe<sub>60</sub>Te<sub>40</sub> moídas por 9 h, como mostra a Figura 31. No primeiro ciclo de aquecimento, são observados dois pequenos picos exotérmicos localizados em torno de 106 °C e 138 °C ( $\Delta H = 1,51$  e  $3,41$  J g<sup>-1</sup>, respectivamente) para a amostra de Fe<sub>60</sub>Te<sub>40</sub> e dois picos exotérmicos mais amplos em torno de 132 °C e 244 °C ( $\Delta H = 6,64$  e  $2,79$  J g<sup>-1</sup>, respectivamente) para a amostra de Fe<sub>56</sub>Te<sub>44</sub>.

Como as medidas *in situ* de DRX a alta temperatura (ver 5.9 Estabilidade com aumento de temperatura) não mostraram nenhuma mudança nos padrões coletados dentro da faixa de temperatura para a amostra Fe<sub>60</sub>Te<sub>40</sub>, atribuímos a origem das duas exotermas a pequenos contaminantes amorfos (ainda desconhecidos), invisíveis a DRX, desaparecendo (ou transformando-os em material termicamente estável) após aquecimento.

No entanto, os resultados *in situ* de DRX mostraram que transições de fase da Fe<sub>5</sub>Te<sub>4</sub> para FeTe- $\beta$  e FeTe<sub>2</sub> ocorrem a temperaturas entre 300 e 500 °C para a amostra Fe<sub>56</sub>Te<sub>44</sub> (ver 5.9 Estabilidade com aumento de temperatura). Devido a medida de DSC ser muito mais sensível que as medidas *in situ* de DRX os dois picos exotérmicos da amostra Fe<sub>56</sub>Te<sub>44</sub> podem ser atribuídos a cristalização das fases FeTe- $\beta$  e FeTe<sub>2</sub>, visíveis apenas a temperaturas maiores na DRX. Curiosamente, esses eventos térmicos não foram detectados após o resfriamento e nem durante a segunda execução de aquecimento. A curva de DSC para a amostra Fe<sub>56</sub>Te<sub>44</sub> também mostrou um pico endotérmico muito pequeno, localizado a cerca de 400 °C ( $\Delta H = 0,27$  J g<sup>-1</sup>). Este evento térmico pode ser atribuído à fusão da fase FeTe<sub>2</sub>, uma vez que é relatada entre 448 e 649 °C (na região estreita do diagrama de fases mostrado na Figura 18) e picos de Bragg muito pequenos desta fase foram observados nos padrões de DRX a alta temperatura.

Figura 31 - Medida de calorimetria diferencial de varredura das amostras de  $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44}$  e  $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$  moídas por 9 horas.

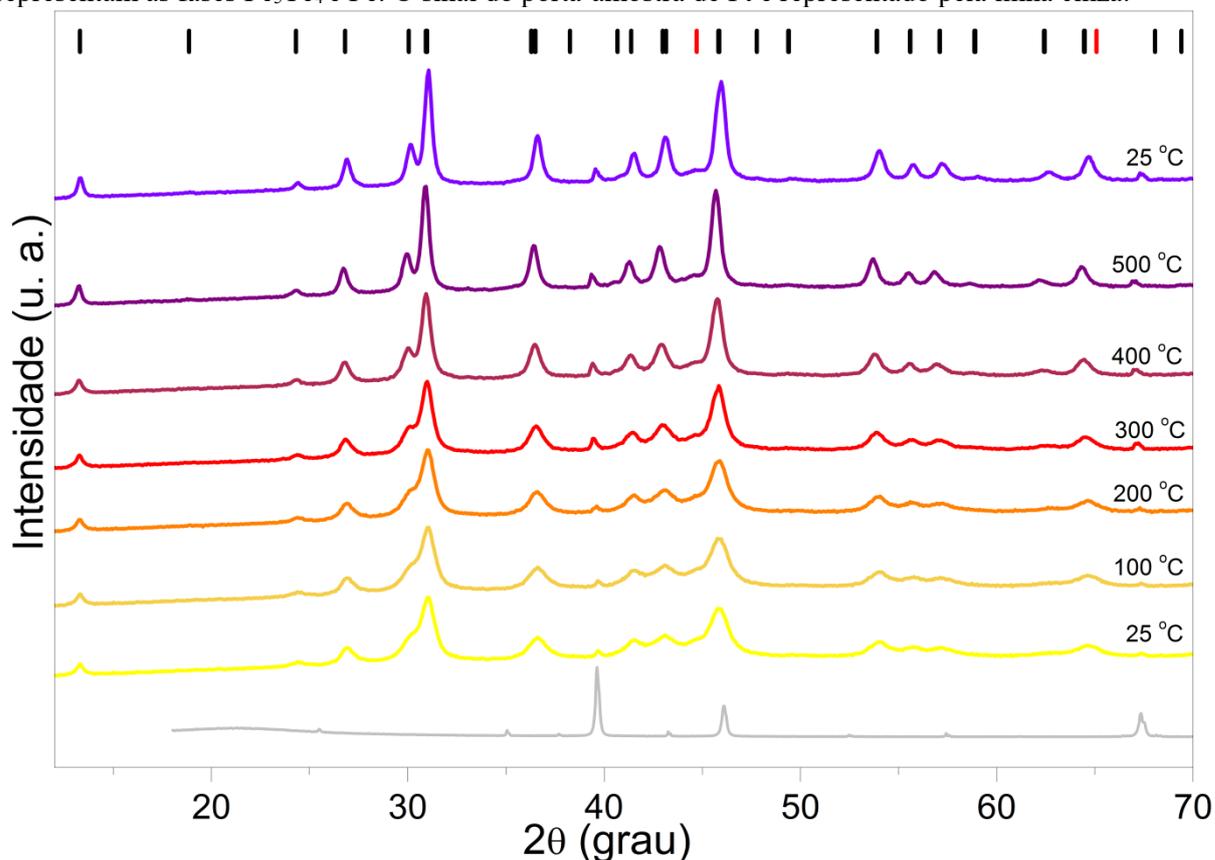


Fonte: A autora.

### 5.9 Estabilidade com aumento de temperatura

A estabilidade da fase  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$  a alta temperatura foi testada por tratamento térmico das amostras  $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$  e  $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44}$  moídas por 9 h até 500 °C sob vácuo (Figuras 32 e 33). Com o tratamento térmico, a amostra  $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$  (Figura 32) exibiu picos de Bragg mais nítidos da fase  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$  e picos fracos e largos de  $\text{Fe}-\alpha$ , mostrando que o tratamento térmico não induz qualquer transformação de fase, mas que apenas os cristalitos de  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$  são forçados a fundirem-se em nanocristais maiores, com tamanho de domínio médio próximo a 35 nm e consequentemente menor microdeformação isotrópica (0,26%).

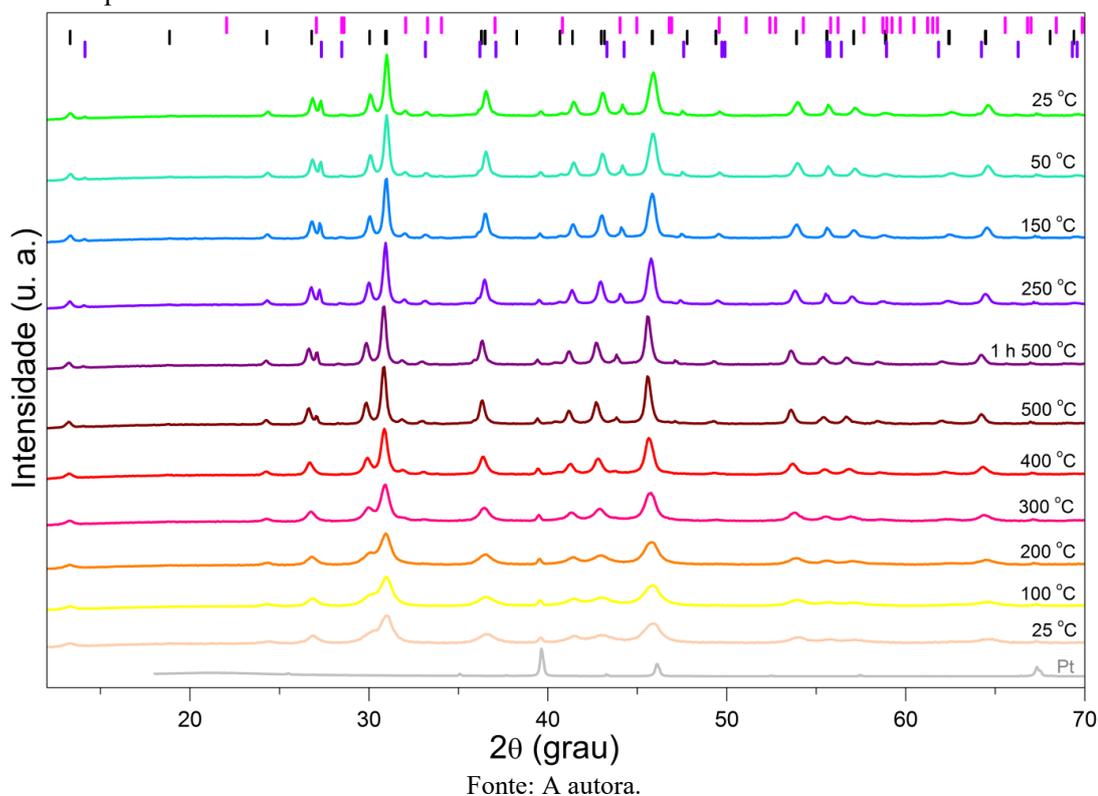
Figura 32 - DRX a alta temperatura para a amostra  $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$  moída 9 h. As barras na cor preta e vermelha representam as fases  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$  e Fe. O sinal do porta-amostra de Pt é representado pela linha cinza.



Fonte: A autora.

Assim como para a composição  $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$ , o tratamento térmico faz com que os cristalitos de  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$  sejam fundidos em nanocristais maiores, com tamanho de domínio médio próximo a 42 nm (com microdeformação isotrópica 0,4%), para a amostra  $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44}$ . Diferentemente, o aquecimento da amostra  $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44}$  favorece a formação das fases  $\text{FeTe}$ - $\beta$  (6%) e  $\text{FeTe}_2$  (3%). Como a transformação de  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$  para  $\text{FeTe}$  implica em alguma liberação de ferro, interpreta-se a maior estabilidade térmica da amostra  $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$  pela presença da pequena, mas relevante, quantidade extra de ferro, inibindo a reação. Se este fato é devido a um efeito de massa (equilíbrio) - o que para as reações de estado sólido é difícil de prever - ou pelo sacrifício do Fe não reagido (possivelmente oxidado por  $\text{O}_2$  residual em alta temperatura), o qual não pode ser provado, mas parece ser a opção mais provável.

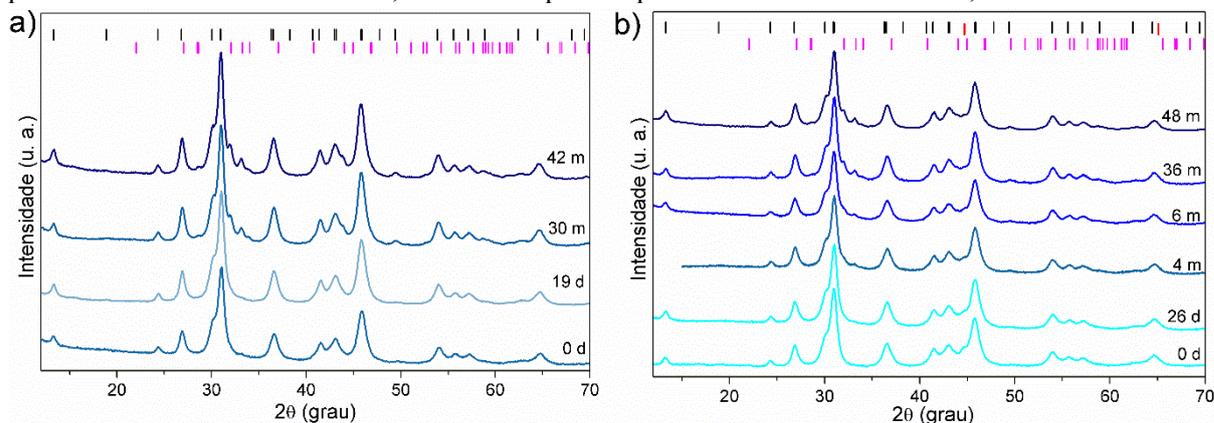
Figura 33 - DRX a alta temperatura para a amostra  $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44}$  com 9 h de moagem. As barras nas cores rosa, lilás e preto representam as fases de  $\text{FeTe}_2$ ,  $\text{FeTe-}\beta$  e  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$ . O sinal do porta-amostra de Pt é representado pela linha cinza.



### 5.10 Estabilidade com o tempo de armazenamento

Após a síntese as amostras de  $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44}$  e  $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$  foram acompanhadas por DRX durante vários meses, como mostra a Figura 34, a fim de verificar a estabilidade das amostras com o tempo de armazenamento (envelhecimento). Ambas as amostras se mostram estáveis até cerca de vinte dias após a sua produção. No entanto, depois de alguns meses as duas amostras apresentam a formação crescente da fase  $\text{FeTe}_2$ , atingindo a quantia de 9,3% na amostra  $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44}$  (após 42 meses) e 6,7% na  $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$  (após 48 meses). Os mecanismos físicos envolvidos na síntese mecanoquímica e a natureza defeituosa da  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$  podem promover a migração de um grande número de átomos da componente interfacial entre os domínios nanocristalinos, favorecendo o crescimento de nanocristais de  $\text{FeTe}_2$ . A melhor estabilidade da amostra  $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$  pode ser entendida pelo excesso de Fe presente, que da mesma forma inibe a transição de fase com o aumento da temperatura, tende a minimizar a transição da fase  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$  para  $\text{FeTe}_2$  com o tempo de armazenamento.

Figura 34 - Estabilidade com o tempo de armazenamento das amostras (a)  $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44}$  e (b)  $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$  moídas por 9 h. As barras nas cores rosa, vermelho e preto representam as fases de  $\text{FeTe}_2$ ,  $\text{Fe}$  e  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$ .

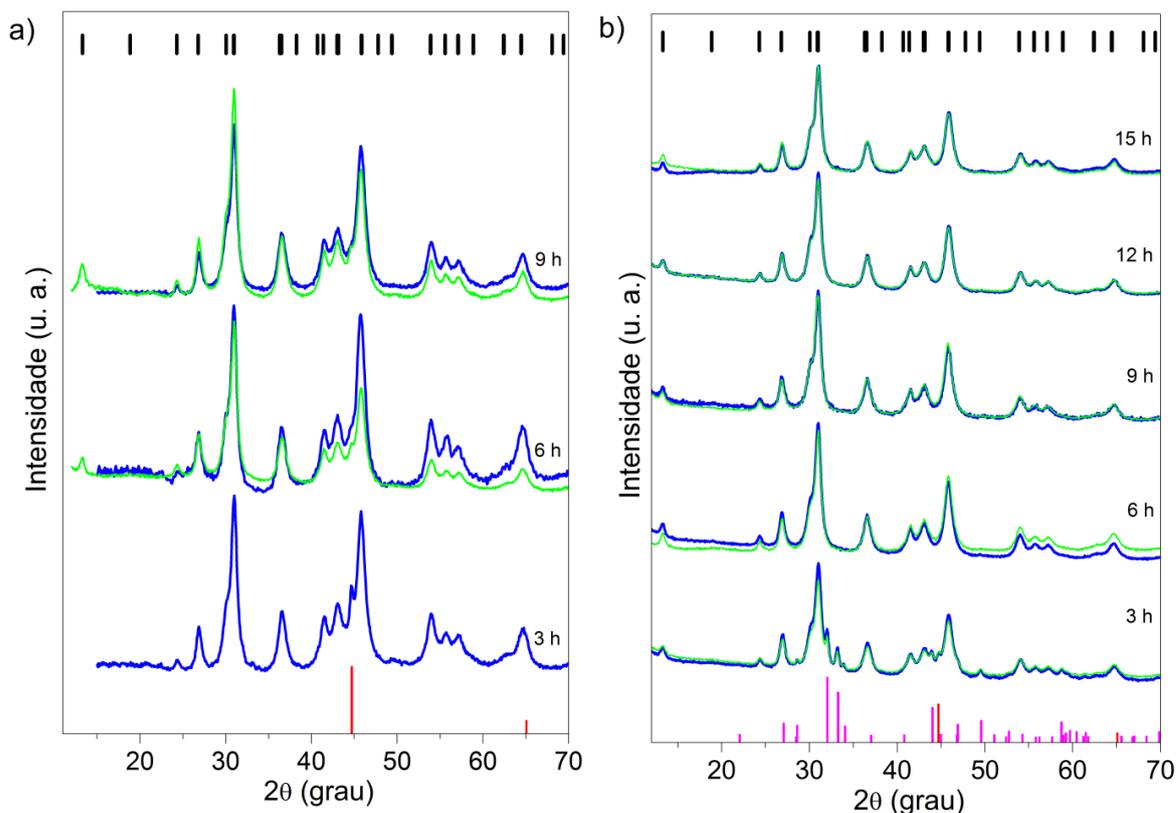


Fonte: A autora.

### 5.11 Reprodutibilidade da síntese

A fim de verificar a reprodutibilidade da síntese foram feitos dois lotes de cada composição (Figura 35). O primeiro lote da composição  $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$  foi produzido com tempo máximo de moagem de 24 h, enquanto que o segundo lote foi realizado até 9 h de moagem (com o objetivo de conseguir mais quantidade de amostra com este tempo de moagem). Ambos os lotes foram feitos seguindo os mesmos procedimentos experimentais e utilizando os mesmos reagentes nas duas sínteses. Os dois lotes mostraram a mesma formação de fase,  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$  e  $\text{Fe}$  residual, com quantidades semelhantes nas amostras moídas durante 9 h (primeiro lote: 90,61% de  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$  e 9,39% de  $\text{Fe}$ ; segundo lote: 92,55% de  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$  e 7,45% de  $\text{Fe}$ ). A reprodutibilidade da síntese da composição  $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44}$  foi testada utilizando o mesmo reagente de  $\text{Fe}$ , porém foram testados dois reagentes diferentes de  $\text{Te}$ , um com 30 *mesh* e o outro com -40 *mesh*, como descrito em 4.1 Síntese mecanoquímica. Apesar dos dois reagentes de  $\text{Te}$  conter óxidos (cerca de 10% de  $\text{TeO}_2$ ), nenhum tipo de óxido foi observado por DRX nas amostras sintetizadas em diferentes lotes e estequiometrias, indicando que durante o processo de moagem os óxidos podem ter sido amorfizados e/ou o oxigênio pode ter sido liberado para a atmosfera no interior do pote. Ambos os lotes foram moídos por até 15 h e mostraram excelente reprodutibilidade como mostra a Figura 35 (b). De forma geral, a ótima reprodutibilidade da síntese em ambos os casos certifica a confiabilidade na síntese mecanoquímica em produzir o novo telureto de ferro.

Figura 35 - Reprodutibilidade da síntese das composições (a)  $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$  e (b)  $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44}$ . Em azul os difratogramas representando o primeiro lote e em verde o segundo lote. As barras nas cores rosa, vermelho e preto representam as fases de  $\text{FeTe}_2$ ,  $\text{Fe}$  e  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$ .



Fonte: A autora.

## 5.12 Sínteses utilizando Agentes de Controle de Processo

Muito se discute na literatura sobre a utilização de Agentes de Controle de Processos (ACPs) - também conhecidos como lubrificantes ou surfactantes - na síntese mecanoquímica, a fim de inibir ou reduzir o processo de soldagem a frio entre as partículas durante as colisões, diminuindo o efeito de agregação dos cristalitos em grandes partículas. Entretanto, como consequência também diminui a taxa de reação. O ACP (pode ser sólido, líquido ou gasoso) é adicionado à mistura de pó durante a moagem e atua como agente tensoativo, pois adsorve na superfície das partículas de pó e minimiza a soldagem a frio entre as partículas. Diferentes ACPs tem sido usados, porém, os mais comumente utilizados são o ácido esteárico, o hexano, o metanol e o etanol, empregados a um nível de cerca de 1 - 5% em massa da carga total de pó (2).

A fim de verificar a influência do uso de ACPs na síntese da composição  $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44}$  foram testados dois tipos de ACPs: o ácido esteárico (sólido) e o etanol (líquido), ambos utilizados em 4% (124 mg) da massa total de pó, seguindo os mesmos procedimentos de síntese. A Figura 36 mostra os difratogramas da composição  $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44}$  com até 21 h de moagem sob a influência dos ACPs. A síntese e o acondicionamento das amostras foram realizados em atmosfera de argônio, pois ao preparar a primeira amostra (moagem de 21 h com etanol) para a medida de DRX a amostra entrou em combustão quando em contato com o ar (ficando o pó incandescente). Para evitar esse problema, todas as amostras foram preparadas em atmosfera de argônio e em porta-amostras sobre duas fitas de kapton para impedir o contato do pó com o ar.

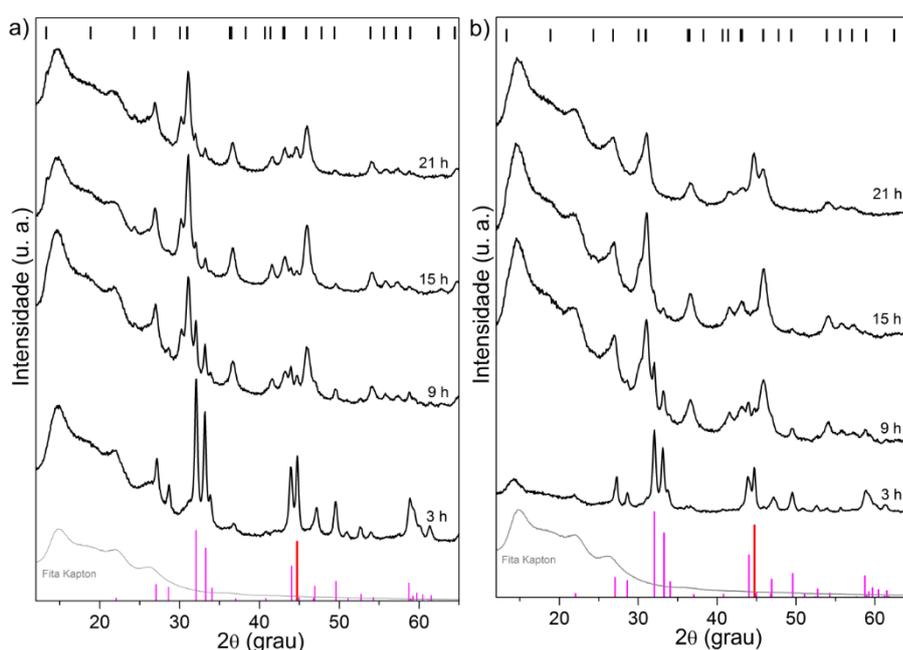
Uma grande quantidade de  $\text{FeTe}_2$  e Fe residual ( $\text{FeTe}_2$ : 65,90% para a amostra produzida com etanol e 70,76% para a amostra produzida com ácido esteárico) é observada nas amostras com 3 h de moagem, diferentemente da amostra preparada sem adição de ACP que apresentou apenas 9,16% de  $\text{FeTe}_2$ . Não se pode descartar a existência de alguma quantidade da fase  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$  nas amostras de 3 h de moagem produzidas com os ACPs, pois picos largos e pouco intensos podem estar sobrepostos em outros picos. A partir de 6 h de moagem não é mais observada a fase  $\text{FeTe}_2$  na síntese feita sem ACP (Figura 35), porém ao empregar os ACPs esta fase ainda está presente na amostra de 21 h com ácido esteárico e na amostra de 15 h com etanol. As amostras moídas durante 21 h com etanol e ácido esteárico apresentaram 66% e 71% de  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$ , respectivamente.

A microestrutura dos nanocristais de  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$  destas amostras também apresentaram diferenças. As análises feitas utilizando o método de Rietveld nas amostras com maior tempo de moagem indicou que a amostra produzida com etanol, possui cristalitos com tamanho médio de 17 nm e 2,1% de microdeformação isotrópica, enquanto que na amostra com ácido esteárico, o tamanho médio dos cristalitos é de cerca 23 nm com 1,5% de microdeformação isotrópica. O uso de ACPs na síntese altera a microestrutura dos nanocristais de  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$ , apresentando maior tamanho e microdeformação, quando comparadas com as amostras  $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$  21 h (tamanho médio dos cristais 10 nm e microdeformação isotrópica 1,2%) e  $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44}$  15 h (tamanho médio dos cristais 12 nm e microdeformação isotrópica 1,3%) produzidas sem o uso de ACPs.

Essas observações indicam que o uso de ambos os ACPs diminuem a taxa de reação devido à redução das soldas a frio, sendo mais importante essa redução quando o ácido esteárico é utilizado. Essa diferença pode ser explicada pela natureza distinta dos dois ACPs, como o etanol é volátil ele pode ser mais facilmente desorvido da superfície do pó, sendo evaporado

para a atmosfera do pote durante a moagem e para a *glove bag* durante a abertura dos potes na retirada das alíquotas. Entretanto, o ácido esteárico é um ácido graxo saturado, com aparência de uma cera microgranulada, por isso tende a permanecer adsorvido por mais tempo na superfície do pó.

Figura 36 - Difratomogramas da composição  $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44}$  com diferentes tempos de moagem utilizando os ACPs (a) ácido esteárico e (b) etanol. As barras nas cores rosa, vermelho e preto representam as fases de  $\text{FeTe}_2$ ,  $\text{Fe}$  e  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$ . A linha cinza mostra o sinal proveniente do porta-amostra.

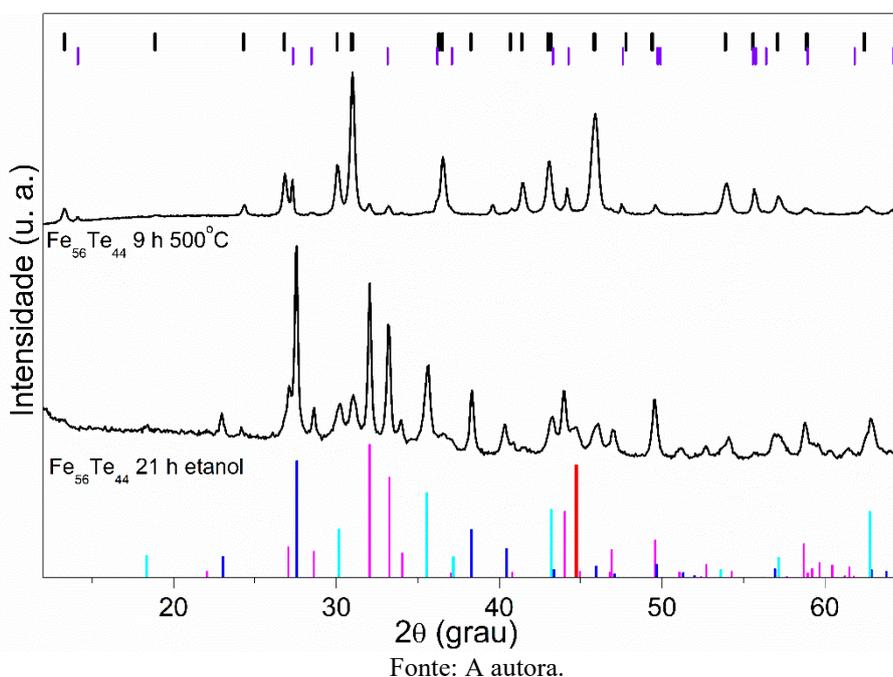


Fonte: A autora.

A amostra de 21 h de moagem preparada com etanol que entrou em combustão após o contato com o ar foi recuperada, medida no DRX e comparada com a amostra de 9 h produzida sem adição de ACP e tratada termicamente a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  em vácuo (Figura 37). A amostra tratada termicamente mostrou as seguintes proporções de fases: 91% de  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$ , 3% de  $\text{FeTe}_2$  e 6% de  $\text{FeTe-}\beta$ . Entretanto, a amostra que entrou em combustão após o contato com o ar apresentou apenas 17,43% de  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$  e as outras fases identificadas foram:  $\text{Te}$  (14,41%),  $\text{Fe}$  (5,0%),  $\text{FeTe}_2$  (25,86%) e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (37,30%). A diferença das fases encontradas nas duas amostras, após serem submetidas a altas temperaturas, é devido tanto à diferença de fases que compõem a amostra inicial quanto ao método pelo qual elas foram aquecidas. Como não foi possível medir a temperatura atingida pela amostra que entrou em combustão (provavelmente atingiu uma

temperatura maior que 500 °C) não é possível fazer uma relação entre as temperaturas máximas e a composição final da amostra. Porém, a atmosfera na qual elas sofreram essa variação de temperatura tem um papel crucial nas transformações de fase. Devido à amostra sintetizada com ACP entrar em combustão quando em contato com o ar a formação de óxidos é esperada, e a formação de Fe e Te pode ser explicada pela cristalização desses átomos que estavam presentes na componente interfacial. Contudo, não conseguimos identificar qual foi o mecanismo que levou as amostras sintetizadas utilizando os ACPs a entrarem em combustão quando em contato com o ar a temperatura ambiente.

Figura 37 - Amostras de  $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44}$  submetidas a altas temperaturas. As barras nas cores preto, lilás, azul, vermelho, rosa e ciano representam as fases  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$ ,  $\text{FeTe}$ ,  $\text{Te}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{FeTe}_2$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .



Fonte: A autora.

### 5.13 Análise de tamanho por Espalhamento de luz Dinâmica

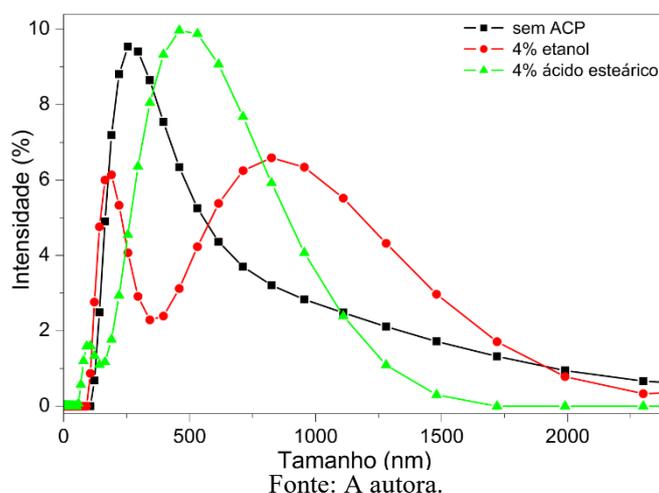
As três diferentes amostras de  $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44}$  com 15 h de moagem produzidas com e sem a utilização de ACPs foram analisadas por espalhamento de luz dinâmico, como mostra a Figura 38. Para o cálculo do diâmetro das partículas é utilizada a equação de Stokes-Einstein, e um requisito básico para a aplicação desta equação é que o movimento das partículas precisa ser baseado exclusivamente no movimento browniano. Devido ao processo de síntese gerar grandes agregados de cristalitos, e o processo de ultrassonificação das amostras não é suficiente para desagregar os cristalitos, foi observada a sedimentação das partículas maiores da amostra

na água. Quando ocorre sedimentação, ou seja, as partículas não estão todas em suspensão, não haverá movimento aleatório (exclusivamente browniano) acarretando resultados imprecisos. Portanto, levando em consideração esse fato algum erro deve estar associado nas medidas.

A amostra sintetizada sem a adição de ACP mostrou uma distribuição monomodal de tamanho, com máximo centrado em cerca de 498 nm, tamanho médio de aproximadamente 365 nm e com uma cauda muito estendida para tamanhos maiores. Entretanto, as amostras produzidas com ACPs apresentaram uma distribuição de tamanho bimodal, com máximos centrados em torno de 102 nm e 525 nm para a amostra produzida com ácido esteárico e em torno de 202 nm e 880 nm para a amostra produzida com etanol. O tamanho médio encontrado foi de aproximadamente 482 nm e 437 nm para as amostras produzidas com etanol e ácido esteárico, respectivamente.

A distribuição de tamanho dos agregados de cristalitos, como esperado, possui algumas centenas de nanômetros assim como visto nas imagens de MET. O ácido esteárico apresentou melhor resultado na redução do tamanho dos agregados, pois foi observada uma distribuição de tamanho em torno cem nanômetros, porém com poucas partículas, sendo a maior parte da distribuição composta por agregados muito maiores. De maneira geral, os ACPs se mostraram capazes de reduzir o processo de soldas a frio na moagem, pois observamos nos dois casos uma distribuição bimodal de tamanho na qual um dos máximos está centrado em menores valores de tamanho quando comparado com a amostra produzida sem adição de ACPs, porém quando o valor médio do tamanho dos agregados é considerado, não se observa redução com o uso dos ACPs.

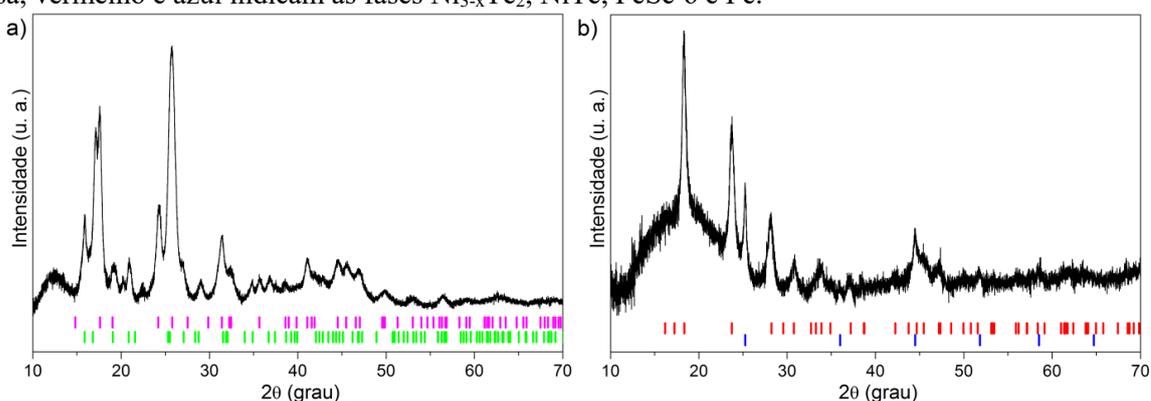
Figura 38 – Espalhamento de luz dinâmico para as amostras de  $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44}$  moídas por 15 h com e sem ACPs.



#### 5.14 Outros isomorfos $\text{M}_5\text{Q}_4$

Com o objetivo de investigar a existência de outros possíveis compostos isomórficos de calcogenetos de metais de transição da fórmula geral  $\text{M}_5\text{Q}_4$ , foi realizada a síntese, seguindo os mesmos procedimentos adotados para a síntese da composição  $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44}$ , das composições  $\text{Fe}_{56}\text{Se}_{44}$  e  $\text{Ni}_{56}\text{Te}_{44}$  até 15 h de moagem. A Figura 39 mostra o produto final das duas sínteses após 15 h de moagem. Os difratogramas foram obtidos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas utilizando raios X com  $\lambda = 0,8857 \text{ \AA}$ . Foi verificada apenas a formação de fases já conhecidas na literatura, como a fase hexagonal  $\text{FeSe-}\delta$  na amostra  $\text{Fe}_{56}\text{Se}_{44}$  e as fases tetragonal  $\text{Ni}_{3-x}\text{Te}_2$  e hexagonal  $\text{NiTe}$  na amostra  $\text{Ni}_{56}\text{Te}_{44}$ . Esse resultado indica a especificidade da formação de calcogenetos de metais de transição com fórmula geral  $\text{M}_5\text{Q}_4$ , o qual não acontece para as composições  $\text{Ni}_{56}\text{Te}_{44}$  e  $\text{Fe}_{56}\text{Se}_{44}$ .

Figura 39 – (a)  $\text{Ni}_{56}\text{Te}_{44}$  e (b)  $\text{Fe}_{56}\text{Se}_{44}$  com tempo de moagem de 15 horas. As barras nas cores verde, rosa, vermelho e azul indicam as fases  $\text{Ni}_{3-x}\text{Te}_2$ ,  $\text{NiTe}$ ,  $\text{FeSe-}\delta$  e  $\text{Fe}$ .



Fonte: A autora.

## 6 CONCLUSÕES

Os resultados desta tese revelaram que a fase rica em ferro descrita na literatura como “Fe<sub>3</sub>Te<sub>2</sub>” de estrutura desconhecida é na verdade uma fase inédita, a fase Fe<sub>5</sub>Te<sub>4</sub> com estrutura tetragonal. A fase inédita foi obtida por mecanoquímica nas três diferentes composições testadas, porém somente com o uso da estequiometria exata Fe<sub>56</sub>Te<sub>44</sub> obteve-se 100% da fase Fe<sub>5</sub>Te<sub>4</sub>. A caracterização microestrutural (forma, tamanho, distribuição e microdeformação dos cristalitos) dos nanocristais de Fe<sub>5</sub>Te<sub>4</sub> foi realizada usando dados de DRX e o método de Rietveld, contando ainda com uma abordagem inovadora feita através do método de espalhamento total e usando a Equação de Debye. Por meio dessa nova abordagem, foi possível propor uma distribuição bimodal para o tamanho dos cristalitos (considerados esféricos) com distribuições centradas em 4 nm e 20 nm, e efeitos de anisotropia na microdeformação que indicou maior deformação no plano *ab* do que ao longo do eixo *c* da estrutura. Além disso, quando comparado a outros isoestruturais de fórmula geral M<sub>5</sub>Q<sub>4</sub> (M = metal e Q = calcogeneto) a Fe<sub>5</sub>Te<sub>4</sub> mostra uma distância Fe-Fe de 2,52 Å, a mais curta entre todas as fases conhecidas.

A caracterização morfológica das partículas dos pós produzidos por MQ foi feita utilizando microscopia eletrônica de transmissão e espalhamento de luz dinâmico, e mostraram complexos agregados de forma irregular com dimensões, por vezes, de algumas centenas de nanômetros. As amostras possuem área superficial muito pequena, em torno de 1 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Essas características podem ser atribuídas a forte agregação dos nanocristalitos produzidos por MQ.

A caracterização elétrica mostrou que os pós de Fe<sub>60</sub>Te<sub>40</sub> e Fe<sub>56</sub>Te<sub>44</sub> mostram características semicondutoras. Enquanto que, as medidas magnéticas apresentaram um estado de *spin glass* abaixo da temperatura de congelamento e um comportamento magnético dependente do campo aplicado. Em ambas as medidas o excesso de Fe presente na amostra Fe<sub>60</sub>Te<sub>40</sub> alterou significativamente os valores de resistência elétrica e de magnetização. A espectroscopia Mössbauer mostrou a existências de dois sítios magneticamente não equivalentes para o Fe, sendo que a maior contribuição do espectro é devido aos quatro átomos (Fe2) ligados aos átomos de Te e a outra componente foi atribuída aos átomos (Fe1) metálicos situados no centro do aglomerado do cuboctaédrico.

A estabilidade das amostras Fe<sub>60</sub>Te<sub>40</sub> e Fe<sub>56</sub>Te<sub>44</sub> até a temperatura de 500 °C foi estudada utilizando medidas de DRX *in-situ* e *ex-situ*, revelando apenas o crescimento dos domínios

cristalinos (cristalitos) da  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$  sem mudanças de fase para a amostra  $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$ , devido à presença da pequena, mas relevante, quantidade de ferro não reagido, que inibe as transformações de fase observadas na amostra  $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44}$ . Os resultados do tratamento térmico estão em consonância com as medidas de calorimetria. Além disso, a estabilidade química das amostras com o tempo de armazenamento (envelhecimento), em condições ambiente dentro de um microtubo plástico transparente, revelou a degradação da fase  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$  acompanhada da nucleação e crescimento da fase  $\text{FeTe}_2$  em ambas as composições estudadas.

A reprodutibilidade da síntese mecanoquímica para as composições  $\text{Fe}_{60}\text{Te}_{40}$  e  $\text{Fe}_{56}\text{Te}_{44}$  foi testada por duas vezes e mostrou ótimos resultados. Já quando são utilizados agentes de controle de processo da síntese observou-se a diminuição da taxa de reação e menores quantidades da fase inédita ( $\text{Fe}_5\text{Te}_4$ ).

A fase  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$  é, portanto, o telureto mais rico em Fe já identificado e caracterizado. Este novo telureto de ferro exhibe características cristalinas diferentes, em comparação a outros calcogenetos de metais de transição isoestruturais, que podem abrir novos caminhos para propriedades físico-químicas interessantes. Assim, os nanocristais de  $\text{Fe}_5\text{Te}_4$  podem ser usados para diversas aplicações tecnológicas, da mesma forma como os outros calcogenetos de metais de transição nanocristalinos produzidos por mecanoquímica durante o período de desenvolvimento dessa tese, os quais mostraram bons resultados quando aplicados em eletrodos de pasta modificada de grafite para a detecção de compostos orgânicos ou inorgânicos (119)(120) e para a adsorção de corantes no tratamento de efluentes (121).

## 7 REFERÊNCIAS

1. Suryanarayana C, Koch CC. Nanocrystalline materials – Current research and future directions. *Hyperfine Interact.* 2000;130(1–4):5–44.
2. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. *Prog Mater Sci.* 2001;46:1–184.
3. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. *Acta Mater.* 2000;48(1):1–29.
4. Gleiter H. Materials with ultrafine microstructures : retrospectives and perspectives. *NanoSTRUCTURED Mater.* 1992;1:1–19.
5. Bunk WGJ, editor. *Advanced Structural and Functional Materials.* Heidelberg: Springer-Verlag Berlin; 1991.
6. Meyers MA, Mishra A, Benson DJ. Mechanical Properties of Nanocrystalline Materials. *Prog Mater Sci.* 2006;51:427–556.
7. Kempaiah DM, Rangappa D, Honma I. Controlled synthesis of nanocrystalline  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  particles for high capacity cathode application in lithium-ion batteries. *Chem Commun.* 2012;48(21):2698–700.
8. Liu G-Y, Wang H-Y, Liu G-Q, Yang Z-Z, Jin B, Jiang Q-C. Facile synthesis of nanocrystalline  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  by microemulsion and its application as anode material for Li-ion batteries. *J Power Sources.* 2012 Dec;220:84–8.
9. Sriresh G, Nesaraj AS. Chemical synthesis of Co and Mn co-doped NiO nanocrystalline materials as high-performance electrode materials for potential application in supercapacitors. *Ceram Int.* 2016;42(4):5001–10.
10. Ozkan S, Nguyen NT, Hwang I, Mazare A, Schmuki P. Highly Conducting Spaced  $\text{TiO}_2$  Nanotubes Enable Defined Conformal Coating with Nanocrystalline  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  and High Performance Supercapacitor Applications. *Small.* 2017;13(14):1–7.
11. Yu YY, Huang TJ, Lee WY, Chen YC, Kuo CC. Highly transparent polyimide/nanocrystalline-zirconium dioxide hybrid materials for organic thin film transistor applications. *Org Electron.* 2017;48:19–28.
12. Ganesh V, Yahia IS, AlFaify S, Shkir M. Sn-doped ZnO nanocrystalline thin films with enhanced linear and nonlinear optical properties for optoelectronic applications. *J Phys Chem Solids.* 2017 Jan;100:115–25.

13. Wu N, Li Y, Zeng M, Gao J, Tang Y, Zeng Z, et al. Design of chalcopyrite-type CuFeSe<sub>2</sub> nanocrystals: Microstructure, magnetism, photoluminescence and sensing performances. *J Solid State Chem.* 2019 Mar;271:292–7.
14. Kusior A, Synowiec M, Zakrzewska K, Radecka M. Surface-Controlled Photocatalysis and Chemical Sensing of TiO<sub>2</sub>,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Cu<sub>2</sub>O Nanocrystals. *Crystals.* 2019 Mar 20;9(3):163.
15. Oláh N, Fogarassy Z, Furkó M, Balázs C, Balázs K. Sputtered nanocrystalline ceramic TiC/amorphous C thin films as potential materials for medical applications. *Ceram Int.* 2015;41(4):5863–71.
16. Visan A, Grossin D, Stefan N, Duta L, Miroiu FM, Stan GE, et al. Biomimetic nanocrystalline apatite coatings synthesized by Matrix Assisted Pulsed Laser Evaporation for medical applications. *Mater Sci Eng B.* 2014;181(1):56–63.
17. Suppuraj P, Thirunarayanan G, Swaminathan M, Muthuvel I. Facile Synthesis of Spinel Nanocrystalline ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Enhanced Photocatalytic and Microbial Applications. *Mater Sci Appl Chem.* 2017;34(1):5–11.
18. Sabeeh H, Musaddiq S, Shahid M, Khan MA, Sher M, Warsi MF. Rare earth substituted nanocrystalline LaFeO<sub>3</sub> perovskites and their composites with reduced graphene oxide for enhanced photocatalytic and other potential applications. *Mater Res Express.* 2018;5(6):065062.
19. Elangovan S V., Chandramohan V, Sivakumar N, Senthil TS. Synthesis and characterization of sodium doped ZnO nanocrystals and its application to photocatalysis. *Superlattices Microstruct.* 2015;85:901–7.
20. Springett BE. Application of selenium-tellurium photoconductors to the xerographic copying and printing processes. *Phosphorus and Sulfur.* 1988 Aug 3;38:341–50.
21. Giles GI, Fry FH, Tasker KM, Holme AL, Peers C, Green KN, et al. Evaluation of sulfur, selenium and tellurium catalysts with antioxidant potential. *Org Biomol Chem.* 2003;1(23):4317–22.
22. Lavik MT, Medved TM, Moore GD. Oxidation Characteristics of MoS<sub>2</sub> and Other Solid Lubricants. *A S L E Trans.* 1968 Jan;11(1):44–55.
23. Jun HK, Careem MA, Arof AK. Quantum dot-sensitized solar cells—perspective and recent developments: A review of Cd chalcogenide quantum dots as sensitizers. *Renew Sustain Energy Rev.* 2013 Jun;22:148–67.
24. Zhang H, Chhowalla M, Liu Z. 2D nanomaterials: graphene and transition metal

- dichalcogenides. *Chem Soc Rev.* 2018;47(9):3015–7.
25. Wang H, Feng H, Li J. Graphene and Graphene-like Layered Transition Metal Dichalcogenides in Energy Conversion and Storage. *Small.* 2014 Jun;10(11):2165–81.
  26. Hsu F-C, Luo J-Y, Yeh K-W, Chen T-K, Huang T-W, Wu PM, et al. Superconductivity in the PbO-type structure  $\alpha$ -FeSe. *Proc Natl Acad Sci.* 2008 Sep 23;105(38):14262–4.
  27. Medvedev S, McQueen TM, Troyan IA, Palasyuk T, Eremets MI, Cava RJ, et al. Electronic and magnetic phase diagram of  $\beta$ -Fe<sub>1.01</sub>Se with superconductivity at 36.7 K under pressure. *Nat Mater.* 2009 Aug 14;8(8):630–3.
  28. Guo J, Jin S, Wang G, Wang S, Zhu K, Zhou T, et al. Superconductivity in the iron selenide  $K_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$  ( $0 < x < 1.0$ ). *Phys Rev B.* 2010 Nov 29;82:180520.
  29. Yeh K-W, Huang T-W, Huang Y, Chen T-K, Hsu F-C, M. Wu P, et al. Tellurium substitution effect on superconductivity of the  $\alpha$ -phase iron selenide. *EPL (Europhysics Lett).* 2008 Nov;84(3):37002.
  30. Mizuguchi Y, Tomioka F, Tsuda S, Yamaguchi T, Takano Y. Superconductivity in S-substituted FeTe. *Appl Phys Lett.* 2009 Jan 5;94(1):012503.
  31. Han Y, Li WY, Cao LX, Wang XY, Xu B, Zhao BR, et al. Superconductivity in Iron Telluride Thin Films under Tensile Stress. *Phys Rev Lett.* 2010 Jan 8;104(1):017003.
  32. Puthussery J, Seefeld S, Berry N, Gibbs M, Law M. Colloidal Iron Pyrite (FeS<sub>2</sub>) Nanocrystal Inks for Thin-Film Photovoltaics. *J Am Chem Soc.* 2011 Feb 2;133(4):716–9.
  33. Yu L, Lany S, Kykyneshi R, Jieratum V, Ravichandran R, Pelatt B, et al. Iron Chalcogenide Photovoltaic Absorbers. *Adv Energy Mater.* 2011 Oct;1(5):748–53.
  34. Bhandavat R, David L, Singh G. Synthesis of Surface-Functionalized WS<sub>2</sub> Nanosheets and Performance as Li-Ion Battery Anodes. *J Phys Chem Lett.* 2012 Jun 7;3(11):1523–30.
  35. Chao D, Liang P, Chen Z, Bai L, Shen H, Liu X, et al. Pseudocapacitive Na-Ion Storage Boosts High Rate and Areal Capacity of Self-Branched 2D Layered Metal Chalcogenide Nanoarrays. *ACS Nano.* 2016 Nov 22;10(11):10211–9.
  36. Gao M-R, Xu Y-F, Jiang J, Yu S-H. Nanostructured metal chalcogenides: synthesis, modification, and applications in energy conversion and storage devices. *Chem Soc Rev.* 2013;42(7):2986.

37. Mani S, Ramaraj S, Chen S-M, Dinesh B, Chen T-W. Two-dimensional metal chalcogenides analogous NiSe<sub>2</sub> nanosheets and its efficient electrocatalytic performance towards glucose sensing. *J Colloid Interface Sci.* 2017 Dec;507:378–85.
38. Kormosh Z, Fedorchuk A, Wojciechowski K, Tataryn N, Parasyuk O. The Cu<sub>2</sub>FeTi<sub>3</sub>S<sub>8</sub> and Cu<sub>2</sub>FeZr<sub>3</sub>S<sub>8</sub> compounds: Crystal structure and electroanalytical application. *Mater Sci Eng C.* 2011 Apr;31(3):540–4.
39. Pradhan S, Das R, Biswas S, Das DK, Bhar R, Bandyopadhyay R, et al. Chemical synthesis of nanoparticles of nickel telluride and cobalt telluride and its electrochemical applications for determination of uric acid and adenine. *Electrochim Acta.* 2017 Jun;238:185–93.
40. de Oliveira PFM, Torresi RM, Emmerling F, Camargo PHC. Challenges and opportunities in the bottom-up mechanochemical synthesis of noble metal nanoparticles. *J Mater Chem A.* 2020;8(32):16114–41.
41. Andersen J, Mack J. Mechanochemistry and organic synthesis: from mystical to practical. *Green Chem.* 2018;20(7):1435–43.
42. Baláž P, Baláž M, Achimovičová M, Bujňáková Z, Dutková E. Mechanochemistry of solids: New prospects for extractive metallurgy, materials science and medicine. *Acta Phys Pol A.* 2014;126(4):879–83.
43. Gomollón-Bel F. Ten Chemical Innovations That Will Change Our World. *Chem Int.* 2020 Oct 1;42(4):3–9.
44. Campos CEM. Solid state synthesis and characterization of NiTe nanocrystals. *J Nano Res.* 2014;29:35–9.
45. Faita FL, Campos CEM, Ersching K, Pizani PS. Structural, thermal and vibrational characterization of mechanical alloyed In<sub>50</sub>Te<sub>50</sub>. *Mater Chem Phys.* 2011;125:257–62.
46. Faita FL, Ersching K, Acuna JJS, Isoppo EA, Campos CEM, Pizani PS. Characterization of the In<sub>4</sub>Te<sub>3</sub> nanocrystalline phase produced by mechanical alloying. *Mater Chem Phys.* 2011;130:1361–5.
47. Ersching K, Campos CEM, Lima JC de, Grandi TA, Souza SM, Silva DL da, et al. X-ray diffraction, Raman and photoacoustic studies of ZnTe nanocrystals. *J Appl Phys.* 2009;105:123532.
48. Ersching K, Faita FL, Campos CEM, Grandi TA, Pizani PS. Ageing effect on mechanically alloyed ZnTe nanocrystals. *J Alloys Compd.* 2009;493:294–8.
49. Campos CEM, Ersching K, Lima JC de, Grandi TA, Höhn H, Pizani PS. Influence of

- minor oxidation of the precursor powders to form nanocrystalline CdTe by mechanical alloying. *J Alloys Compd.* 2008;466:80–6.
50. Takacs L. Two important periods in the history of mechanochemistry. *J Mater Sci.* 2018 Oct 12;53(19):13324–30.
  51. Benjamin JS. Dispersion strengthened aluminum made by Mechanical Alloying. *Metall Trans A.* 1970 Aug;1(8):2943–51.
  52. Takacs L. The historical development of mechanochemistry. *Chem Soc Rev.* 2013;42(18):7649.
  53. James SL, Frišćić T. Mechanochemistry. *Chem Soc Rev.* 2013;42(18):7494.
  54. Koch CC, Cavin OB, McKamey CG, Scarbrough JO. Preparation of “amorphous” Ni<sub>60</sub>Nb<sub>40</sub> by mechanical alloying. *Appl Phys Lett.* 1983 Dec;43(11):1017–9.
  55. Ulbrich KF, Campos CEM. Nanosized tetragonal  $\beta$ -FeSe phase obtained by mechanical alloying: structural, microstructural, magnetic and electrical characterization. *RSC Adv.* 2018;8(15):8190–8.
  56. Morimoto H, Yamashita H, Tatsumisago M, Minami T. Mechanochemical Synthesis of New Amorphous Materials of 60Li<sub>2</sub>S•40SiS<sub>2</sub> with High Lithium Ion Conductivity. *J Am Ceram Soc.* 1999;82(5):1352–4.
  57. Ulbrich KF, Bertolotti F, Masciocchi N, Cervellino A, Guagliardi A, Campos CEM. A comprehensive structural and microstructural investigation of a new iron–telluride nano phase. *J Mater Chem C.* 2018;6(12):3047–57.
  58. Inc. ESM. TAPP. Wade Court, Hamilton OH; 1990.
  59. The International Centre for Diffraction Data. <http://www.icdd.com/>
  60. ICSD - Inorganic Crystal Structure Database. <http://bdec.dotlib.com.br/inicio>
  61. E. Post and S. Webjornsen. A High Temperature Iron Telluride and Rhombohedral Structure. *Acta Chem Scand A.* 1974;28:361–2.
  62. Chhowalla M, Shin HS, Eda G, Li L-J, Loh KP, Zhang H. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nat Chem.* 2013 Apr 20;5(4):263–75.
  63. Zhang JH, Wu B, O’Connor CJ, Simmons WB. Magnetic characterization of amorphous intermetallic materials MTe<sub>2</sub> (M=Fe and Co). *J Appl Phys.* 1993 May 15;73(10):5718–20.

64. Parthasarathy G, Sharma DK, Sharma YK, Chandra U. High-pressure electrical resistivity studies on FeSe<sub>2</sub> and FeTe<sub>2</sub>. In: SOLID STATE PHYSICS: Proceedings of the 57th DAE Solid State Physics Symposium. 2013. p. 40–1.
65. Pradhan S, Pramanik S, Das DiK, Bhar R, Bandyopadhyay R, Millner P, et al. Nanosized iron telluride for simultaneous nanomolar voltammetric determination of dopamine, uric acid, guanine and adenine. *New J Chem*. 2019;43(26):10590–600.
66. Parker DS. Strong 3D and 1D magnetism in hexagonal Fe-chalcogenides FeS and FeSe vs. weak magnetism in hexagonal FeTe. *Sci Rep*. 2017 Dec 13;7(1):3388.
67. Sunderman FW, McCully KS. Carcinogenesis tests of nickel arsenides, nickel antimonide, and nickel telluride in rats. *Cancer Invest*. 1983;1(6):469–74.
68. Mizuguchi Y, Furubayashi T, Deguchi K, Tsuda S, Yamaguchi T, Takano Y. Mössbauer studies on FeSe and FeTe. *Phys C Supercond its Appl*. 2010 Dec;470(SUPPL.1):S338–9.
69. Cherian D, Elizabeth S. Antiferromagnetism in Fe<sub>1+y</sub>Te and Superconductivity in K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>. *J Supercond Nov Magn*. 2015 Mar 15;28(3):1139–42.
70. Mizuguchi Y, Tomioka F, Tsuda S, Yamaguchi T, Takano Y. FeTe as a candidate material for new iron-based superconductor. *Phys C*. 2009 Oct;469:1027–9.
71. Subedi A, Zhang L, Singh DJ, Du MH. Density functional study of FeS, FeSe, and FeTe: Electronic structure, magnetism, phonons, and superconductivity. *Phys Rev B*. 2008 Oct 13;78(13):134514.
72. Chiba S. The Magnetic Properties and Phase Diagram of Iron Tellurium System. *J Phys Soc Jpn*. 1955;10(10):837–842.
73. Okamoto H, Tanner LE. The Fe-Te (Iron-Tellurium) system. *Bull Alloy Phase Diagrams*. 1990;11(4):371–6.
74. Landolt-Bornstein. Dy-Er–Fr–Mo. In: Group IV Physical Chemistry (Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology). vol 5I. Springer, Berlin, Heidelberg; p. 2–3.
75. M. Chaudhuri, A. Haas, M. Rosenberg MV and, N. Welcman. MASSENSFEKTROMETRISCHE-, DTA- UND TG-UNTERSUCHUNGEN AN EISENCARBONYLCHALKOGENIDEN Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>e</sub>X<sub>2</sub> (X = S, Se) UND Fe<sub>s</sub>(CO)<sub>h</sub>X<sub>i</sub>; (X' = S, Se, Te). *J Organomet Chem*. 1977;124:37–47.
76. [http://www.kipt.kharkov.ua/kipt\\_sites/isspmst/crystal/fe/%0Afe41-43.html](http://www.kipt.kharkov.ua/kipt_sites/isspmst/crystal/fe/%0Afe41-43.html).
77. Hoffmann RC. Untersuchungen an Haupt-und Nebengruppenelement-Clustern im

- Grenzgebiet zwischen molekularen Verbindungen und Festkörperstrukturen.,  
Naturwissenschaften ETH, Zurich,; 2000.
78. Sobany GGI. PhD thesis,. Heriot-Watt University, Edinburgh; 2009.
  79. Cullity BD. Elements of X-RAY DIFFRACTION. 1978. 555 p.
  80. Kittel C. Introdução a fisica do estado solido. 8th ed. TLC; 2006. 578 p.
  81. Young RA. The Rietveld Method. IUCr Monographs on Crystallography 5. 1993. 312 p.
  82. Scherrer P. Göttinger Nachrichten Math. Phys 2. 1918;98–100.
  83. Larson AC, Von Dreele RB. General Structure Analysis System (GSAS). Los Alamos National Laboratory: Report LAUR; 2000. p. 86–748.
  84. Rodriguez-Carvajal J. “FULLPROF: a program for Rietveld refinement and pattern matching analysis.” In: Satellite meeting on powder diffraction of the XV congress of the IUCr. Toulouse, France; 1990. p. 127.
  85. Degen T, Sadki M, Bron E, König U, Nénert G. The HighScore suite. Powder Diffr. 2014 Dec 30;29(S2):S13–8.
  86. Kim YI, Izumi F. Structure Refinements with a New Version of the Rietveld-Refinement Program Rietan. J Ceram Soc Japan. 1994;102(4):401–4.
  87. Bruker AXS, Karlsruhe G. TOPAS. p. 2009.
  88. Bruker AXS GmbH. TOPAS 4.2 Technical Reference. Karlsruhe, Germany.; 2009.
  89. Klug HP, Alexander LE. X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials. 2nd ed. Sons AJW&, editor. New York-Sydney-Toronto; 1974. 966 p.
  90. Mason JC, Handscomb DC. Chebyshev polynomials. CRC press. 2002.
  91. Egami, T. & Billinge SJL. Underneath the Bragg Peaks: Structural Analysis of Complex Materials,. 2003. edited by R. Cahn. Oxford: Pergamon Press.
  92. Hall BD. Debye function analysis of structure in diffraction from nanometer-sized particles. J Appl Phys. 2000;87(4):1666–75.
  93. Cervellino A, Giannini C, Guagliardi A. DEBUSSY: A Debye user system for nanocrystalline materials. J Appl Crystallogr. 2010;43(6):1543–7.
  94. Bergamaschi A, Cervellino A, Dinapoli R, Gozzo F, Henrich B, Johnson I, et al. The MYTHEN detector for X-ray powder diffraction experiments at the Swiss Light Source. J Synchrotron Radiat. 2010 Sep 1;17(5):653–68.

95. A. Cervellino, R. Frison, N. Masciocchi and A. Guagliardi, Kumar CSSR. Springer Verlag, 2016, Chapter 10, 545-608. In Springer Verlag; 2016. p. 545–608.
96. Isoppo E de A. Caracterização estrutural de filmes finos de azul da prússia por microscopia eletrônica de transmissão. 2015.
97. JEMS, v.4 S. JEMS. Switzarland;
98. Coelho AA. Indexing of powder diffraction patterns by iterative use of singular value decomposition. *J Appl Crystallogr.* 2003;36:86–95.
99. Smith GS, Snyder RL. FN: A criterion for rating powder diffraction patterns and evaluating the reliability of powder-pattern indexing. *J Appl Crystallogr.* 1979;12(1):60–5.
100. He M, Simon A, Duppel V. Ti<sub>5</sub>Se<sub>4</sub>: The first step of cluster condensation with titanium selenides. *Zeitschrift fur Anorg und Allg Chemie.* 2004;630(4):535–40.
101. Further details of the crystal structure investigation(s) obtained from FIZ Karlsruhe, 76344, Eggenstein-Leopoldshafen, Germany, on quoting the deposition number ICSD-433719.
102. Como Mo<sub>5</sub>As<sub>4</sub>, Ta<sub>5</sub>As<sub>4</sub>, V<sub>5</sub>Sb<sub>4</sub>, Nb<sub>5</sub>Sb<sub>4</sub> e Ta<sub>5</sub>Sb<sub>4</sub> (Código no ICSD 43186, 36525, 52332, 76573, 52312).
103. Wang H, Salvesson I. A review on the mineral chemistry of the non-stoichiometric iron sulphide, Fe<sub>1-x</sub>S (0 ≤ x ≤ 0.125): polymorphs, phase relations and transitions, electronic and magnetic structures. *Phase Transitions.* 2005 Sep;78(7–8):547–67.
104. Williams AJ, McQueen TM, Cava RJ. The stoichiometry of FeSe. *Solid State Commun.* 2009 Oct;149:1507–9.
105. Rößler S, Koz C, Wirth S, Schwarz U. Synthesis, phase stability, structural, and physical properties of 11-type iron chalcogenides. *Phys Status Solidi B.* 2017 Jan;254(1):1600149.
106. Tsybulya S V., Cherepanova S V., Kryukova GN. Full Profile Analysis of X-ray Diffraction Patterns for Investigation of Nanocrystalline Systems. In: *Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials.* E.J. Mittemeijer P. Scardi (Eds.), Springer Verlag; 2004. p. 93–123.
107. Stukowski A, Markmann J, Weissmüller J, Albe K. Atomistic origin of microstrain broadening in diffraction data of nanocrystalline solids. *Acta Mater.* 2009 Mar;57(5):1648–54.
108. Nelder JA, Mead R. A Simplex Method for Function Minimization. *Comput J.*

- 1965;7:308–13.
109. Sarkar S, Pal S, Sarkar P. Electronic structure and band gap engineering of CdTe semiconductor nanowires. *J Mater Chem.* 2012;22(21):10716–24.
  110. Rojas-Chávez H, González-Domínguez JL, Román-Doval R, Juárez-García JM, Daneu N, Farías R. ZnTe semiconductor nanoparticles: A chemical approach of the mechanochemical synthesis. *Mater Sci Semicond Process.* 2018 Nov;86(July):128–38.
  111. Gubkin AF, Sherstobitova EA, Terentyev PB, Hoser A, Baranov N V. A cluster-glass magnetic state in R 5 Pd 2 (R = Ho, Tb) compounds evidenced by AC-susceptibility and neutron scattering measurements. *J Phys Condens Matter.* 2013 Jun 12;25(23):236003.
  112. Nagata S, Keesom PH, Harrison HR. Low-dc-field susceptibility of CuMn spin glass. *Phys Rev B.* 1979;19(3):1633–1368.
  113. Mathieu R, Hudl M, Nordblad P. Memory and rejuvenation in a spin glass. *EPL Europhysics Lett.* 2010 Jun 1;90(6):67003.
  114. Thomas S, Uhlig M, Wiedwald U, Han L, Ziemann P, Albrecht M. Super spin-glass state and exchange bias in Fe/CoO hybrid nanostructures. *Nanotechnology.* 2013 Apr 19;24(15):155703.
  115. Schreiber S, Savla M, Pelekhov D V., Iscru DF, Selcu C, Hammel PC, et al. Magnetic Force Microscopy of Superparamagnetic Nanoparticles. *Small.* 2008 Feb 1;4(2):270–8.
  116. Guria AK, Dey K, Sarkar S, Patra BK, Giri S, Pradhan N. Tuning the Growth Pattern in 2D Confinement Regime of Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the Emerging Room Temperature Unusual Superparamagnetism. *Sci Rep.* 2014 May 1;4(1):6514.
  117. Sato M, Ishii Y, Nakae H. Magnetic domain structures and domain walls in iron fine particles. *J Appl Phys.* 1982 Sep;53(9):6331–4.
  118. Huang M, Qin M, Cao Z, Jia B, Chen P, Wu H, et al. Magnetic iron nanoparticles prepared by solution combustion synthesis and hydrogen reduction. *Chem Phys Lett.* 2016;657:33–8.
  119. de Fatima Ulbrich K, Winiarski JP, Jost CL, de Campos CEM. Green and facile solvent-free synthesis of NiTe<sub>2</sub> nanocrystalline material applied to voltammetric determination of antioxidant morin. *Mater Today Commun.* 2020 Dec;25:101251.
  120. de Fatima Ulbrich K, Winiarski JP, Jost CL, Maduro de Campos CE. Mechanochemical synthesis of a Ni<sub>3-x</sub>Te<sub>2</sub> nanocrystalline composite and its application for simultaneous

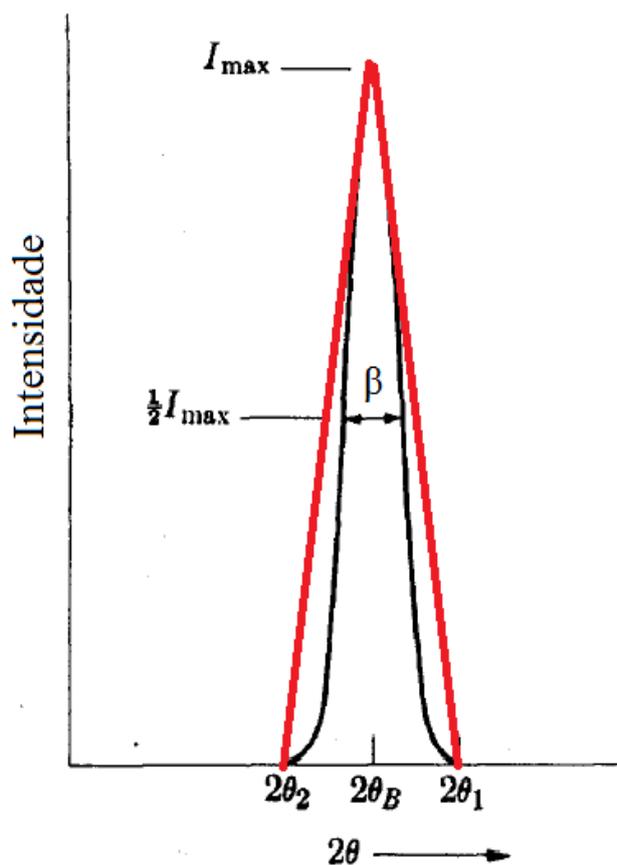
- electrochemical detection of dopamine and adrenaline. *Compos Part B Eng.* 2020 Feb;183:107649.
121. Ulbrich KF, Nishida EN, Souza BS, Campos CEM. NiS<sub>2</sub>-NiS nanocrystalline composite synthesized by mechanochemistry and its performance for methylene blue dye adsorption. *Mater Chem Phys.* 2020 Sep;252:123226.

### ANEXO A – Demonstração da Equação de Scherrer

A largura angular  $\beta$  é medida a uma intensidade igual à metade da intensidade máxima. Uma medida aproximada de  $\beta$  pode ser feita tirando metade da diferença entre os dois ângulos extremos nos quais a intensidade é zero, o que equivale a supor que a linha de difração é de forma triangular. Dessa forma,

$$\beta = \frac{1}{2}(2\theta_1 - 2\theta_2) = \theta_1 - \theta_2 \quad (\text{A1})$$

Figura A1: Representação do efeito do tamanho dos cristalitos nas curvas de difração com a aproximação de um triângulo.



Fonte: Adaptado de Elements of X-ray diffraction, B.D. Cullity, 1978.

A diferença de caminho para esses dois ângulos relacionado com a espessura do cristal  $\tau$  (e não à distância entre planos adjacentes  $d$ ) é dada por:

$$2\tau \operatorname{sen}\theta_1 = (m + 1)\lambda \quad (\text{A2})$$

$$2\tau \operatorname{sen}\theta_2 = (m - 1)\lambda$$

Subtraindo, temos que

$$\tau(\operatorname{sen}\theta_1 - \operatorname{sen}\theta_2) = \lambda \quad (\text{A3})$$

Utilizando a identidade trigonométrica:

$$\operatorname{sen}(\theta_1) \pm \operatorname{sen}(\theta_2) = 2\operatorname{sen}\frac{1}{2}(\theta_1 \pm \theta_2)\cos\frac{1}{2}(\theta_1 \mp \theta_2)$$

Temos que:

$$2\tau\cos\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right)\operatorname{sen}\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \lambda \quad (\text{A4})$$

Considerando que  $\theta_1$  e  $\theta_2$  são aproximadamente igual a  $\theta_B$ ,

$$\theta_1 + \theta_2 \cong 2\theta_B$$

e que  $\operatorname{sen}\theta \approx \theta$ , para um ângulo muito pequeno, temos

$$\operatorname{sen}\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \cong \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right)$$

Então:

$$2\tau\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right)\cos\theta_B = \lambda \quad (\text{A5})$$

Portanto,

$$\tau = \frac{\lambda}{\beta_L \cos\theta_B} \quad (\text{A6})$$

$\beta_L$  é o alargamento Lorentziano a meia altura do pico em radianos. Considerando que os cristalitos possuem uma simetria esférica,  $K = 0,89$  [1]:

$$\tau = \frac{0,89\lambda}{\beta_L \cos\theta_B} \quad (\text{A7})$$

Referências:

[1] W. James, The Optical Principles of the Diffraction of X-rays. The Crystalline State, vol. II, London : G. Bell & Sons, 1962.

## ANEXO B – Demonstração da Expressão para a Microdeformação

Diferenciando a equação da lei de Bragg e considerando que não há dispersão no comprimento de onda [1], temos que:

$$2\delta d \operatorname{sen}\theta + 2d \cos\theta \delta\theta = 0 \quad (\text{B1})$$

Reescrevendo como

$$\delta\theta = -\frac{\delta d \operatorname{sen}\theta}{d \cos\theta} \quad (\text{B2})$$

A expressão para microdeformação pode ser escrita como  $2\varepsilon = \delta d/d$  [2], substituindo na Eq. B2 e considerando o módulo de  $\delta d/d$  e que  $\operatorname{sen}\theta/\cos\theta = \tan\theta$ , temos que

$$\delta\theta = \left| \frac{\delta d}{d} \right| \frac{\operatorname{sen}\theta}{\cos\theta} = 2\varepsilon \tan\theta \quad (\text{B3})$$

Considerando a largura do pico  $\delta(2\theta) = \beta_G$ , no qual  $\beta_G$  é o alargamento Lorentziano a meia altura do pico em radianos então

$$\delta(2\theta) = \beta_G = 4\varepsilon \tan\theta \quad (\text{B4})$$

A microdeformação da rede  $\varepsilon$  é dada por:

$$\varepsilon = \frac{\beta_G}{k \tan(\theta)} \quad (\text{B5})$$

Referências:

- [1] N. S. Gonçalves, J. A. Carvalho, Z. M. Lima, and J. M. Sasaki, "Size-strain study of NiO nanoparticles by X-ray powder diffraction line broadening," *Mater. Lett.*, vol. 72, pp. 36–38, 2012.
- [2] BURTON, A. W.; ONG, K.; REA, T.; CHAN, I. Y. On the estimation of average crystallite size of zeolites from the scherrer equation: a critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 117, n. 1, p. 75–90, 2009.

### Apêndice A – Artigos publicados

1. Ulbrich, Kelli Fátima; Bertolotti, Federica; Masciocchi, Norberto; Cervellino, Antonio; Guagliardi, Antonella; Campos, Carlos. A comprehensive structural and microstructural investigation of a new Iron-Telluride nano phase. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 6, p. 3047, 2018. <https://doi.org/10.1039/C7TC05456D>
2. Ulbrich, K.F.; Campos, C.E.M.. Nanosized tetragonal  $\beta$ -FeSe phase obtained by mechanical alloying: structural, microstructural, magnetic and electrical characterization. *RSC Advances*, v.8, p. 8190-8198, 2018. <https://doi.org/10.1039/C7RA13473H>
3. Ulbrich, K.F.; Campos, C.E.M.. Mechanochemical synthesis and characterization of  $\text{Ni}_{25}\text{Te}_{75}$  nanocrystalline alloy. *Journal of Materials Science*, v. 53, p. 13442-13450, 2018. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2470-6>
4. Ulbrich, K.F.; Campos, C.E.M.. Nanocrystalline  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  prepared by mechanochemistry and its behavior at high temperatures and high pressure. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 493, p. 165706, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165706>
5. Ulbrich, K.F.; Campos, C.E.M.. Stability of iron selenide nanophases prepared by mechanosynthesis. *AIP Advances*, v. 9, p. 045311, 2019. <https://doi.org/10.1063/1.5084262>
6. Campos, C.E.M.; Ulbrich, K.F.; Leoni, M.; Masciocchi, N.; Bertolotti, F.; Guagliardi, A.. Report on the To.Sca.Lat.-1.0 Summer School, total scattering analysis for nanoscience in Latin America. *POWDER DIFFRACTION*, v. 34, p. 203-207, 2019. <https://doi.org/10.1017/S0885715619000113>
7. Ulbrich, K.F.; Paes, V.Z.C.; Geshev, J.; Campos, C.E.M.. Structure, microstructure and magnetic investigation of the hexagonal  $\delta$ -FeSe nanophase produced by mechanochemical synthesis. *RSC Advances*, v. 10, p. 39406-39412, 2020. <https://doi.org/10.1039/D0RA08519G>
8. Ulbrich, Kelli de Fátima; Winiarski, João Paulo; Jost, Cristiane Luisa; De Campos, Carlos Eduardo Maduro. Green and facile solvent-free synthesis of  $\text{NiTe}_2$  nanocrystalline material applied to voltammetric determination of antioxidant morin. *Materials Today Communications*, v. 25, p. 101251, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101251>
9. Ulbrich, K.F.; Nishida, E.N.; Souza, B.S.; Campos, C.E.M..  $\text{NiS}_2$ - $\text{NiS}$  nanocrystalline composite synthesized by mechanochemistry and its performance for methylene blue dye adsorption. *Materials Chemistry and Physics*, v. 252, p. 123226, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123226>

10. Ulbrich, Kelli de Fatima; Winiarski, João Paulo; Jost, Cristiane Luisa; Maduro De Campos, Carlos Eduardo. Mechanochemical synthesis of a  $\text{Ni}_{3-x}\text{Te}_2$  nanocrystalline composite and its application for simultaneous electrochemical detection of dopamine and adrenaline. *Composites Part B-Engineering*, v. 183, p. 107649, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107649>
11. Malagutti, M.A.; Ulbrich, K.F.; Paes, V.Z.C.; Geshev, J.; Campos, C.E.M. Novel mechanochemical synthesis of  $\beta$ -CoTe nanophase, structural and microstructural investigation by X-Ray Diffraction and magnetometry techniques. *RSC Advances*, 11, p.5027, 2021.

*Submetidos:*

1. Ulbrich, K.F.; Campos, C.E.M. Obtaining of hematite from industrial steel waste using dry-milling and high temperature.
2. Ulbrich, K.F.; Souza, B.S.; Campos, C.E.M. Green synthesis of *n*-hydrated Nickel sulfates from mechanically alloyed nanocrystalline Nickel sulfides.

*Em processo de finalização:*

Ulbrich, Kelli de Fatima; Winiarski, João Paulo; Tavares, Breno Ferreira; Jost, Cristiane Luisa; Maduro De Campos, Carlos Eduardo. Waste from industrial steel as a source of iron oxides: modifier material electrode for individual and simultaneous voltammetric determination of depression biomarkers.