



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

Marcelo Augusto Malagutti

**Síntese Mecanoquímica de Teluretos de Cobalto Nanocristalinos:** Caracterizações  
Estruturais, Microestruturais e Magnéticas

Florianópolis

2021

Marcelo Augusto Malagutti

**Síntese Mecanoquímica de Teluretos de Cobalto Nanocristalinos: Caracterizações**  
Estruturais, Microestruturais e Magnéticas

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação  
em Física da Universidade Federal de Santa Catarina para  
a obtenção do título de Mestre em Ciências Físicas.  
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.

Malagutti, Marcelo Augusto

Síntese mecanoquímica de teluretos de cobalto  
nanocristalinos : Caracterizações estruturais,  
microestruturais e magnéticas / Marcelo Augusto Malagutti  
; orientador, Carlos Eduardo Maduro de Campos, 2021.  
160 p.

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

Inclui referências.

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

Marcelo Augusto Malagutti  
**Síntese Mecanoquímica de Teluretos de Cobalto Nanocristalinos:** Caracterizações  
Estruturais, Microestruturais e Magnéticas

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

Prof. Dr. Cristiano Teles de Menezes  
Universidade Federal do Sergipe

Prof. Dr. Adailton João Bortoluzzi  
Universidade Federal de Santa Catarina

Profa. Dra. Deise Schafer  
Universidade Federal de Santa Catarina

Profa. Dra. Cristiani Campos Plá Cid  
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 mestre em Física.

---

Prof. Dr. Paulo Henrique Souto Ribeiro  
Coordenação do Programa de Pós-Graduação

---

Prof. Dr. Carlos Eduardo Maduro de Campos  
Orientador

Florianópolis, 2021.

Este trabalho é dedicado à Divina Providência e aos instrumentos da Sua boa vontade, em especial aos meus familiares e ao Sr. Francisco de Assis da Silva e a Sra. Kerginalda Marques da Silva e família. Toda Glória a Deus.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos professores que fizeram parte de minha formação, especialmente ao Prof. Dr. Carlos Eduardo Maduro de Campos pela orientação acadêmica e profissional.

Aos professores do grupo ToScaLab: Dr. Norberto Masciocchi (Universidade de Insubria), Dra. Antonella Guagliardi (Instituto de Cristalografia), Dra. Federica Bertolotti (Universidade de Aarhus) pela parceria e ensinamentos compartilhados.

Ao Prof. Dr. Julian Geshev e ao Dr. Vagner Zeizer Carvalho Paes pela colaboração na análise magnética.

Aos membros do Laboratório de Plataformas Eletroquímicas (Ampere) nas pessoas da Profa. Dr. Cristiane Luisa Jost e do Mestre João Paulo Winiarski pelo sucesso no desenvolvimento das aplicações.

Aos funcionários e colegas do Programa de Pós-Graduação em Física.

Ao Laboratório Nacional de Luz Sincrotron CNPEM, pelo acesso a infraestrutura do LNLS através da proposta XRD1-20190070.

Às instituições UFSC e CAPES por fornecerem apoio de infraestrutura e bolsa de estudos.

## RESUMO

Os trabalhos dessa dissertação compreendem a síntese mecanoquímica de teluretos de cobalto nanocristalinos e a sua caracterização. Esses materiais foram produzidos usando um moinho vibratório de bolas de altas energias, para diferentes composições iniciais de cobalto e telúrio:  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ ,  $\text{Co}_{34}\text{Te}_{66}$ ,  $\text{Co}_{40}\text{Te}_{60}$  e  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ . Com tempos de moagem distintos, foram sintetizadas todas as quatro fases cristalinas desse sistema, com tamanhos de cristalitos da ordem de 10 a 30 nm, apresentando alta microdeformação. A caracterização das propriedades físicas dos nanocristais foi realizada usando as seguintes técnicas experimentais: difração e espalhamento de raios X (realizadas em equipamentos convencionais de laboratório e em linhas de luz síncrotron); microscopia eletrônica de transmissão; difração de elétrons em área selecionada e magnetometria. A estrutura das fases nanocristalinas foram investigadas usando o método de refinamento Rietveld dos padrões de difração raios X policristalinos (XRPD), através de rotinas numéricas computacionais. Nessas rotinas, a microestrutura foi investigada usando métodos de ajuste de perfil duplo-Voigt para formas iso- e anisotrópicas dos nanocristais, com a modelagem do perfil desses picos feita pela *Whole Powder Pattern Modelling* e técnicas de espalhamento total *via* equação de Debye. Essas análises obtiveram os parâmetros de rede das fases nanocristalinas, com valores próximos aos encontrados na literatura, apresentando tamanhos médios de cristalito da ordem de nanômetros. A microscopia eletrônica de transmissão revelou partículas de forma irregular devido à alta agregação dos nanocristais. A contagem e medida manual do tamanho dos cristalitos pelo seu diâmetro máximo de calibre forneceu uma distribuição com médias entre 16 a 30 nm. A difração de elétrons apresentou anéis de Debye ajustados com êxito usando informações cristalográficas provenientes das análises XRPD-Rietveld. As medidas de magnetização em função do campo em temperatura ambiente foram simuladas com sucesso através do modelo de Langevin, considerando duas fases magnéticas nas amostras: uma com características super para magnéticas e outra com propriedades ferromagnéticas (devido a interação/tamanho de grãos). As amostras foram submetidas a tratamentos térmicos de até 900° C para estudo de sua estabilidade e inferir os coeficientes de dilatação térmica, empregando a difração de raios X *in situ* a vácuo com taxa de aquecimento de aproximadamente 3 ° C min<sup>-1</sup>. A estabilidade com tempo de armazenamento (em condição ambiente) também foi sistematicamente analisada usando XRPD. Esses resultados revelaram que as amostras moídas por tempos menores tenderam a ser menos estáveis, principalmente no que diz respeito à microestrutura da amostra  $\text{Co}_{34}\text{Te}_{66}$ . A reprodutibilidade das sínteses foi comprovada através da produção de dois lotes usando as mesmas condições experimentais. Com a exploração do diagrama de fases do sistema Co-Te entre 32% e 50% de Co foi possível obter por mecanoquímica todas as fases cristalinas reportadas na literatura, em alguns casos quase puras. A dissertação também apresentou uma vasta caracterização das fases por microscopia eletrônica, magnetização, contando ainda com análises estruturais e microestruturais, incluindo modelagem de forma, distribuição e anisotropia dos nanocristais. A amostra de  $\text{Co}_{34}\text{Te}_{66}$  moída por 6 h foi sistematicamente testada na detecção de ácido ferúlico, demonstrando bom desempenho como sensor para determinação eletroanalítica de ácidos fenólicos.

**Palavras-chave:** Mecanoquímica. Calcogenetos de Metais de Transição. Nanomateriais. Difração de Raios X. Microscopia Eletrônica de Transmissão. Magnetismo.

## ABSTRACT

The work performed in this dissertation comprehended the mechanochemistry synthesis of the nanocrystalline cobalt tellurides and their characterization. These materials were produced using a high-energy vibrating ball mill for particular initial compositions of cobalt and tellurium:  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ ,  $\text{Co}_{34}\text{Te}_{66}$ ,  $\text{Co}_{40}\text{Te}_{60}$ ,  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ . For different milling times, all four distinct crystalline phases of this system were synthesized, with crystallite sizes averaging from 10 to 30 nm, presenting high microstrain. The characterization of the physical properties of the nanocrystals were attained by the following experimental techniques: X-ray diffraction and scattering (performed with laboratory equipment and in synchrotron light sources); transmission electron microscopy; selected area electron diffraction and magnetometry. The structure of the nanocrystalline phases was investigated using the Rietveld refinement method of the X-ray Powder Diffraction (XRPD) patterns, utilizing numerical routines. With these routines, the microstrain was investigated using the double-Voigt profile fitting methods for the iso- and anisotropic shape of the nanocrystals, with the profile modeling of these peaks performed by the Whole Powder Pattern Modelling and total scattering technics *via* Debye equation. These analyses obtained the lattice parameters of the nanocrystalline phases, with values close to what was found in the literature, presenting average crystallite sizes within nanometric range. The transmission electron microscopy revealed irregularly shaped particles due to the high nanocrystalline aggregation. The manual count and measurement of the crystallite sizes through their maximum caliper diameter furnished averages between 16 to 30 nm. The electron diffraction presented Debye rings that were successfully fitted using the crystallographic information prevent from the XRPD-Rietveld analyses. The magnetization versus applied field measurements in room temperature were successfully simulated using the Langevin model, considering two magnetic phases in the samples: one with super paramagnetic and the other with ferromagnetic properties (due to the interaction/size of the grains). The samples were submitted to thermal treatments close to 900° C for stability studies and to infer the thermal expansion coefficient, employing the X-ray diffraction *in situ* and in vacuum with a heating rate close to 3° C min<sup>-1</sup>. The samples' stability over storage time (in ambient condition) was also systematically analyzed using XRPD. It revealed that the sample milled for shorter times tended to be less stable, which was most noticeable for the microstructure of the  $\text{Co}_{34}\text{Te}_{66}$  sample. The syntheses' reproducibility was checked by two different batches using the same experimental conditions. With the phase diagram exploration of the Co-Te between 32% and 50% of Co, it was possible to attain *via* mechanochemistry all the nanocrystalline phases present in the literature and in some cases almost pure state. The dissertation also presented a vast characterization for the phases by electron microscopy, magnetization, structural and microstructural analyses, including the shape, distribution, and anisotropy modeling of the nanocrystallites. The  $\text{Co}_{34}\text{Te}_{66}$  sample milled for 6 h was systematically tested for ferulic acid detection, showing good performance as a sensor for electroanalytic determination of phenolic acids.

**Keywords:** Mechanochemistry. Transition Metal Chalcogenides. Nanomaterials. X-Ray Powder Diffraction. Transmission Electron Microscopy. Magnetism.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Cristalito esférico da fase de  $\text{CoTe}_2$   $P-3m1$  (eixo b saindo da figura). A ampliação à direita mostra melhor a estrutura lamelar dessa fase, com distância entre lamelas com valor do parâmetro de rede  $c$ . ..... 18
- Figura 2 – Gráfico em escala logarítmica que mostra o número de artigos publicados com os termos à direita em seus títulos. .... 28
- Figura 3 – Ilustração do mecanismo dúctil-quebradiço de moagem. A equação química representa o resultado do processo de moagem. Discussão no texto. .... 30
- Figura 4 – (a) Ilustração do cone de difração no espaço real produzida por amostra policristalina, gerando anéis de intensidade que são detectados por dispositivos sensitivos lineares ou 2D. (b) Detecção dos pontos de difração de monocristais, onde a amostra gira em todos os ângulos  $\theta$  e  $\phi$  possíveis. (c) Geometria reflectiva de Bragg-Brentano usado para difração de policristais nesse trabalho. (d) Relação dos ângulos do feixe incidente e difratado na geometria Bragg-Brentano. .... 36
- Figura 5 – (a) Ilustração da descrição de Bragg dos planos atômicos e espalhamento dos raios X. Os pontos representam os átomos (ou íons) e as setas a radiação X espelhada nos planos. (b) Célula unitária com parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$  que fazem ângulos entre si de  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ . Os pontos cinzas indicam a intersecção do plano azul achurrado com os vetores dos parâmetros de rede, indicado pelos índices de Miller  $h$ ,  $k$  e  $l$ . (c) Ilustração da esfera de Ewald no Espaço recíproco para um monocristal. O  $O$  significa a origem. .... 38
- Figura 6 – Ilustração da esfera de Ewald para policristais.  $\varphi=\theta$  (fora de escala) é o ângulo do cone de difração no espaço recíproco onde as superfícies das esferas de raio  $K$  e  $k$  se encontram (circulo branco), o que gera um cone de difração. As esferas menores representam os cristalitos. .... 39
- Figura 7 – Contribuições para o alargamento dos picos de difração correlacionados na equação (3). MD significa micromdeformação e TC tamanho de cristalito. A divergência axial é modelada por uma componente  $\cotan(2\theta)$ , sendo ilustrada para ângulos altos e baixos. .... 42
- Figura 8 – (a) Representação de partícula: definida como algo composto por um ou mais cristalitos, que podem estar separados por componente interfacial. Cristalito: cristais pequenos compostos material quimicamente homogêneo, cujos átomos estão em sequência periódica unidos por fronteiras altamente defetivas. Domínio: volumes coerentes que não

contém defeitos bidimensionais. (b) Diferentes médias de tamanho de cristalito que se podem obter <i>via</i> XRPD para uma distribuição logarítmica.....	44
Figura 9 – Ilustração das equações usadas para a obtenção da constante de Scherrer. ....	47
Figura 10 – Esquema da aplicação da abordagem DFA pelo pacote de programas Claude Debussy. ....	56
Figura 11 – Diagrama de fases para o sistema Co-Te. As linhas coloridas representam as estequiometrias iniciais usada neste trabalho (escritas com mesma cor). As temperaturas se referem ao tratamento térmico na HTXRPD. As linhas tracejadas representam a correção da estequiometria devido à oxidação do reagente de Te. ....	65
Figura 12 – Difractogramas das amostras $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ e $\text{Co}_{34}\text{Te}_{66}$ - 3 a 6h-1L. Seus respectivos tempos de moagem e estequiometrias iniciais são mostrados à direita. Os marcadores negros correspondem à fase marcassita, os vermelhos ao Te $P3_121$ , verde a pirita, e os azuis ao Co $P6_3/mmc$ .....	69
Figura 13 – Difractograma da amostra $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -6h-1L obtidas no LDRX. (a) A linha negra mostra os dados medidos com monocromador e sem faca. A linha vermelha representa o ajuste de perfil <i>via</i> DV e a curva em azul apresenta a diferença entre ambas. Os marcadores representam as reflexões de acordo com as cores da figura anterior. Acima dos picos estão os principais índices de Miller para a fase marcassita. (b) Comparação entre os ajustes DV e DV-anisotrópico do mesmo difractograma. As cores fazem indicação ao modelo usado e seus correspondentes GoFs. ....	70
Figura 14 - Difractogramas da $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -2L-3,5,6h. Os marcadores negros correspondem à marcassita, azul ao Co e vermelho ao Te. Os pontos acima do padrão de 3 h indicam os picos principais da marcassita. ....	73
Figura 15 – (a) Rampas de aquecimento e resfriamento da amostra $\text{Co}_{34}\text{Te}_{66}$ -6h-1L-14m para dois tratamentos térmicos. (b) Padrões de XRPD <i>in situ</i> feitos para cada temperatura. (c) Evolução dos parâmetros microestruturais com a temperatura. Os simbolos negros representam o TC real (abordagem DV-anisotrópica), os vermelhos o valor do TC com média volumétrica ( <i>LVol</i> ) e os azuis a MD gaussiana. (d) Porcentual em massa da fase marcassita em relação à temperatura.....	74
Figura 16 – Evolução dos parâmetros de rede da fase marcassita no tratamento térmico da $\text{Co}_{34}\text{Te}_{66}$ -6h-1L-14m. (a) Aquecimento da amostra até 400° C para o primeiro tratamento térmico. (b) Resfriamento para o primeiro tratamento térmico. (c) Aquecimento para o segundo tratamento térmico. (d) Resfriamento para o segundo tratamento térmico. Os símbolos em preto	

correspondem ao parâmetro de rede  $a$ , vermelho ao  $b$  e azul ao  $c$ . As linhas ligando os pontos são meras guias para os olhos. As retas ajustadas possuem cor preta. .... 76

Figura 17 – Difractogramas das amostras  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68-9}$  a 15h-1L. (a) Dados do LNLS a 14 keV de energia. Os marcadores em magneta correspondem à fase marcasita, os azuis à fase pirita, e os vermelhos à fase trigonal. Também pode-se observar a presença de Co fcc. Os números correspondem aos índices de Miller com as fases de mesma cor. (b) Difractogramas obtidos no LDRX, usando a geometria de Bragg-Brentano. As medidas usaram a faca para redução do espalhamento do ar. Os tempos de moagem ficam à direita, correspondendo às cores do difractograma. Os marcadores correspondem às mesmas fases da do item anterior. (c) Difractograma da amostra moída por 15 h com dois ajustes de perfil: curva vermelha usa as fases pirita e marcassita; curva azul usa a fase trigonal ao invés desta última. Intensidade em escala logarítmica. .... 77

Figura 18 – Comparação entre a abordagem DV (curva em azul) e a DV-anisotrópica (curva em vermelho) para geometria Debye-Scherrer (a) e Bragg-Brentano (b) da amostra  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68-15\text{h}-1\text{L}}$ . Eixo  $x$  corresponde a  $Q=2 \sin(\theta)/\lambda$ . As figuras nas inserções mostram o formato efetivo para os cristalitos de pirita usados na correção do pico principal feita pelo programa Mathematica. .... 80

Figura 19 – Análise HTXRPD para a  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68-15\text{h}-1\text{L}-10\text{m}}$ . (a) Padrões de XRPD para cada temperatura no aquecimento da amostra, o círculo destaca os picos de difração não identificados. (b) Rampas de aquecimento e resfriamento da amostra. (c) Variação da proporção de fase em massa com a temperatura. A linha negra corresponde à fase trigonal, a vermelha à pirita e verde à marcassita. (d) Valores microestruturais obtidos pela abordagem DV da fase trigonal. Os símbolos negros representam o TC ( $Lvol$ ) e os azuis a MD. .... 81

Figura 20 – (a) Variação dos parâmetros de rede (símbolos) da fase trigonal com a temperatura para a  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68-15\text{h}-1\text{L}-10\text{m}}$ . As cores dos eixos  $y$  são as mesmas dos seus respectivos parâmetros no gráfico. (b) Valores estruturais para a curva de resfriamento. Os erros são menores que os símbolos. As curvas de cores mais fracas representam seus respectivos ajustes lineares por mínimos quadrados. (c) Valores do volume da célula unitária obtidos através dos parâmetros de rede. (d) Percentual de fase em massa das fases trigonal (símbolos pretos) e marcassita (linha vermelha). A linha ligando os pontos experimentais é mera guia para visão. .... 82

Figura 21 – Modelagens de padrão para  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68-15\text{h}-1\text{L}-6\text{m}}$  com os dados obtidos no SLS. (a) Ajuste feito pelo macro de WPPM desenvolvido no programa TOPAS. (b)

Modelagem de perfil de espalhamento feita pelo programa DebUsSy. As inserções mostram a ampliação das zonas correspondentes aos retângulos pretos. Os pontos representam os dados experimentais, a linha verde a modelagem de padrão e a linha magenta a diferença entre ambas. Os marcadores em vermelho representam a fase pirita e os azuis a fase trigonal, onde suas contribuições no padrão de espalhamento apresentam mesma cor na inserção. O pico correspondente ao Co é destacado..... 84

Figura 22 – Micrografias e difração de elétrons obtidas *via* TEM da amostra  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -6h-1L-18m. (a) Micrografia convencional (magnificação de  $4 \times 10^5$  vezes) e imagem de campo escuro com reflexão escolhida (111) da marcassita na inserção. (b) Imagem ampliada do quadrado negro do item anterior (magnificação de  $5 \times 10^5$  vezes). Os traços em vermelho representam algumas medidas de DMC realizadas por essa técnica. (c) Histograma e distribuição log-normal (linha escura) dos DMCs obtidos *via* TEM. (d) SAED da amostra. Os anéis em vermelho representam a fase marcassita e os brancos o Te. Os índices de Miller estão ao lado direito do anel. .... 86

Figura 23 – Imagens obtidas *via* TEM para a amostra de  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -15h-1L-18m. (a) Imagem mostrando alguns supostos cristalitos (magnificação de  $4 \times 10^5$  vezes), com a inserção mostrando sua imagem de campo escuro, reflexão (2 1 0) da fase pirita. (b) Figura mostrando a aglomeração dos cristalitos e as medidas de alguns deles (linhas vermelhas) *via* DMC (magnificação de  $5 \times 10^5$  vezes). (c) Histograma da contagem dos DMCs e seu ajuste log-normal (linha escura). (d) Padrão de SAED da amostra e sua simulação usando os dados estruturais obtidos *via* XRPD. Os anéis em vermelho representam a fase pirita e os brancos a fase trigonal. A inserção mostra os índices de Miller de mesma cor que suas fases..... 88

Figura 24 – Laços de histerese obtidas para as amostras de  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$  e  $\text{Co}_{34}\text{Te}_{66}$ -3 a 6h-1 e 2L (curvas sólidas). As curvas tracejadas correspondem aos seus respectivos ajustes para campos de +20 kOe até  $H_c$ . Em (f) a curva tracejada-pontilhada azul corresponde ao gráfico de interação de  $\delta M_R$  obtido. A ampliação para campos positivos é mostrado à direita. Em (g) é mostrado o gráfico de interações  $\delta M_R$  à temperatura ambiente (normalizada pelos seus correspondentes valores de magnetização máxima), retirados dos laços de recuo. .... 90

Figura 25 – (a) Laços de histerese para as amostras  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -9h a 15h-1L-24m. A inserção mostra a região de campos externos mais baixos. (b) Laços de recuo para a  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -9h-1L-24m (linha verde). Laço maior de histerese (símbolos quadrados), e a sua respectiva curva de interação  $\delta M_R$  (linha azul). .... 92

Figura 26 – (a) Difractogramas para as amostras de  $\text{Co}_{40}\text{Te}_{60-6,9,12,15\text{h}}$ . As intensidades foram postas em escala logarítmica. Os números à esquerda indicam o tempo de moagem e as curvas em vermelho seus ajustes feitos usando a abordagem DV. Os marcadores em azul representam a fase pirita, em vermelho a trigonal, amarelo escuro a niquelina, e em cinza o  $\text{CoO}$ . (b) Difractogramas para modelegens usando apenas as fases trigonal e pirita (curva vermelha) e fases niquelina e pirita (curva azul)..... 94

Figura 27 - Informações estruturais e microestruturais das múltiplas fases presentes nas amostras de  $\text{Co}_{40}\text{Te}_{60-6,9,12,15\text{h-1L}}$ . (a) Variação do percentual em massa na amostra com tempo de moagem para cada fase. As cores representam as mesmas fases dos marcadores da figura anterior. (b) CPR obtidas para a niquelina (curvas sólidas) e trigonal (tracejada) em negro e curva em azul representa o parâmetro de rede da fase pirita. (c) Fator de ocupação dos átomos de Co para a fase niquelina. (d) Valores de TC (negro) e MD (azul) par as fases pirita (tracejada) e niquelina (sólida). ..... 95

Figura 28 – (a) Gráfico de temperatura da amostra por intervalo de tempo. (b) Difractogramas XRPD da amostra de  $\text{Co}_{40}\text{Te}_{60-15\text{h-1L-10m}}$  para a rampa de aquecimento do tratamento térmico. Os marcadores representam as mesmas fases das figuras anteriores, com exceção dos negros, que representam a fase marcassita. (c) Evolução da proporção de fases do material para a rampa de aquecimento. Novamente, as cores representam as mesmas fases ilustradas na figura. (d) Evolução da proporção de fases com resfriamento. .... 96

Figura 29 – (a) Padrão experimental ajustado *via* Rietveld com o uso do macros do WPPM na modelagem do padrão de espalhamento da amostra de  $\text{Co}_{40}\text{Te}_{60-15\text{h-1L-6m}}$ . (b) Ajuste usando *via* DFA utilizando o programa DebUsSy. Os pontos negros representam os dados experimentais; a linha verde representa a modelagem do padrão de espalhamento, a linha magenta representa a diferença entre o calculado e o experimental, a linha ciano escuro representa intensidade zero. Os marcadores representam as fases presentes na amostra, com as cores sendo as mesmas dos gráficos anteriores. A recapitular: amarelo fase niquelina, vermelho fase trigonal e azul fase pirita. Na inserção as diferentes linhas coloridas correspondem a contribuição de cada fase ao gráfico de espalhamento. .... 98

Figura 30 – Análise TEM da amostra  $\text{Co}_{40}\text{Te}_{60-15\text{h-1L-18m}}$ . (a) Micrografia mostrando a agregação dos cristalitos (magnificação  $4 \times 10^5$  vezes). (b) Ampliação do quadrado negro anterior, onde se observa a distinção de alguns cristalitos nas redondezas da mesma partícula (magnificação  $5 \times 10^5$  vezes). (c) Distribuição de tamanhos obtidos pela contagem DMC dos cristalitos nas micrografias TEM. A linha negra corresponde ao ajuste log-

normal. (d) Padrão SAED com o ajustes dos anéis de Debye. Os círculos em vermelho correspondem à fase niquelina, os brancos à fase pirita, e a amarela à reflexão (0 2 0) do CoO. As inserções ajudam na visualização das correspondentes reflexões dos anéis de Debye. Os ajustes foram feitos usando os dados estruturais *via* Rietveld..... 100

Figura 31 – Laços de histerese da magnetização para todos os tempos de moagem da  $\text{Co}_{40}\text{Te}_{60}$ -1L. A inserção no topo à esquerda mostra a variação do diâmetro com o tempo de moagem para os grãos FM de Co adquiridas dos laços de histerese. A inserção no canto direito inferior mostra a magnificação para campos baixos. A curva tracejada representa o ajuste para a curva adquirida para a amostra moída por 3 h..... 101

Figura 32 – Braço maior do laço de histerese (símbolos), laço de recuo (linha sólida verde) e curva de interação  $\delta MR$  (em azul) da amostra  $\text{Co}_{40}\text{Te}_{60}$ -6h-1L..... 103

Figura 33 – (a) Difractogramas obtidos *via* XRPD das amostras de  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ -1 e 2L obtidos no LDRX. A linha sólida corresponde ao primeiro lote e a tracejada ao segundo lote. As reflexões de Bragg são representadas pelos marcadores, onde o vermelho significa niquelina, azul o Fe, magenta o Co e negro o CoO. (b) Percentagem de fase em massa contra o tempo de moagem. As cores usadas são as mesmas dos marcadores do item anterior. Os símbolos cheios correspondem ao primeiro lote e símbolos vazios ao segundo lote. Com relação à estrutura e microestrutura da niquelina: (c) fator de ocupação do átomo de Co na fase niquelina, (d) CPR, (e) TC médio volumétrico,  $Lvol$ , (linha sólidas) e MD (linhas tracejadas). Aqui, usou-se a abordagem DV, ajustando os padrões com e sem faca simultaneamente. .... 106

Figura 34 – (a) Padrões de XRPD obtidas no LDRX para a amostra  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ -15h-1L em função do tempo de armazenamento. A curva negra representa a amostra após 7 dias da síntese, a vermelha 77 dias e a azul 200 dias. (b) CPR da fase niquelina com tempo de envelhecimento (estoque). (c) Evolução da MD, onde a curva sólida representa o TC e a tracejada a MD..... 109

Figura 35 – Forma do cristalito efetivo da niquelina presente na amostra  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ -15h-1L-2m ilustrada pelo programa Mathematica. .... 110

Figura 36 – Parâmetros de rede da fase niquelina obtidos *via* HTXRPD da amostra  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ -15h-2L-4m. (a) Aquecimento da amostra no primeiro tratamento térmico. Símbolos representam parâmetros determinados e linhas conectando pontos são apenas guias para os olhos. (b) Resfriamento da amostra no primeiro tratamento térmico. (c) Aquecimento da amostra no segundo tratamento térmico. (d) Resfriamento da amostra no segundo tratamento térmico. As retas em vermelho representam os ajustes lineares dos pontos de parâmetros de rede experimentais..... 111

Figura 37 – Parâmetros microestruturais da fase niquelina presente na amostra  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ -15h-2L-4m. (a) Aquecimento da amostra no primeiro tratamento térmico. (b) Resfriamento do primeiro tratamento térmico. (c) Aquecimento do segundo tratamento térmico. (d) Resfriamento do segundo tratamento térmico. O TC (em preto) é obtido usando o macros do WPPM para o TOPAS e a MD (em azul) é obtida através da convolução de uma Gaussiana, convencionalmente usada no método DV. .... 113

Figura 38 – Micrografias TEM e padrão SAED para a  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ -15h-1L-9m. (a) Imagem mostrando as partículas formadas com magnificação de  $5 \times 10^5$ . (b) Outra imagem (magnificação de  $6 \times 10^5$  vezes) mostrando como é feita a contagem DMC. (c) Histograma de DMC e curva log-normal ajustada (linha escura). (d) Padrão de SAED experimental e simulado (linhas sólidas vermelhas fase niquelina e braco Co). O círculo branco foi creditado a fase de Co ou Fe por sua posição, sendo os anéis vermelhos correspondentes a fase de niquelina. Os números representam os índices de Miller. .... 114

Figura 39 – Laços de histerese (quadrados vazios) obtidas no VSM à temperatura ambiente para as amostras de  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ -1L. As linhas sólidas verdes representam a simulação dos mesmos laços. .... 115

Figura 40 – Laços de histerese de magnetização obtidos no PPMS para diferentes temperaturas da amostra  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ -15h-1L. As linhas representam o ajuste dos laços via simulação. .... 116

Figura 41 - Parâmetros de magnetização obtidos *via* simulação dos laços de histereses para diferentes tempos de moagem (painel à esquerda) à temperatura ambiente e para diferentes temperaturas (painel à direita) da  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ -15h-1L. (a) e (b) representam o tamanho médio dos domínios magnéticos da parte SPM; (c) e (d) a magnetização total de saturação; (e) e (f) o campo coercivo com respeito a parte FM. As linhas representam guias para a visão. (g) Curvas de ZFC/FC em um campo aplicado de 100 Oe da  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ -15-1L-8m. .... 117

Figura 42 - Gráficos de interação  $\delta M_R$  obtidos dos laços de recuo para diferentes tempos de moagem das amostras de  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ -1L. Dados experimentais obtidos no VSM. A inserção no gráfico dá o  $\delta M_R$  com a maior amplitude em conjunto com o braço de descida do laço maior para a amostra de  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ -6h-1L. .... 118

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Estruturas possíveis para o sistema Co-Te. Os átomos em laranja correspondem ao Te e os rosados ao Co. ICSD se refere ao número da fase na base de dados do <i>Inorganic Crystal Structure Database</i> , sigla em inglês. ....	19
Tabela 2 – Fases, métodos de síntese e aplicações para as estruturas cristalinas formadas no sistema Co-Te. As aplicações correspondem às virgulas das referências dos métodos de síntese. ....	20
Tabela 3 – Composições iniciais usadas na síntese, massas dos reagentes, quantidade de lotes produzidos e proporção de óxidos do reagente de Te anterior à síntese (obtido <i>via</i> XRPD). ....	33
Tabela 4 – Diferentes médias de TC obtidas por técnicas de caracterização. DV significa Duplo-Voigt, WPPM Modelagem Completa de Padrão Policristalino (sigla em inglês) e TEM Microscopia Eletrônica de Transmissão. ....	44
Tabela 5 – Fatores de concordância entre o perfil experimental e calculado. $\sigma$ significa a variância estatística dos dados, M o número de pontos do padrão observado e P número de pontos usados no cálculo. O uso do apóstrofo determina que as contribuições da radiação de fundo, <i>I<sub>bi</sub></i> , são levadas em consideração. ....	49
Tabela 6 – Resumo das sínteses e métodos de caracterização feitas nessa dissertação. O X representa que a contagem dos DMC e SAED foram feitas. A parte magnética mostra apenas mostra as características magnéticas mais importantes. ....	66
Tabela 7 – Informações estruturais e microestruturais da Co <sub>32</sub> Te <sub>68</sub> -6h-1L obtidas através do ajuste de perfil do padrão de XRPD para dois modelos DV e DV-anisotrópico. * Significa TC real. ....	70
Tabela 8 - Teste de Hamilton da Co <sub>32</sub> Te <sub>68</sub> -6h-1L para dois tipos de restrições na abordagem DV anisotrópica: esférica e elipse $ry = rz$ . Detalhes do teste na seção 4.1.6. ....	71
Tabela 9 - Comparação dos valores estruturais da amostra Co <sub>32</sub> Te <sub>68</sub> -6h-1L com diferentes trabalhos da literatura. ....	72
Tabela 10 – Valores de estrutura e microestrutura obtidas pela análise de dados XRPD obtidos no LDRX e LNLS para as amostras de Co <sub>32</sub> Te <sub>68</sub> -1L. Foram usados os ajustes DV convencional e DV anisotrópico. ....	78
Tabela 11 – Testes de Hamilton comparando as formas esféricas e elipsoidais dos cristalitos de pirita para a amostra Co <sub>50</sub> Te <sub>50</sub> -15h. Dados obtidos no LDRX. ....	79

Tabela 12 – Comparação dos valores microestruturais obtidos <i>via</i> DebUsSy e WPPM dos dados experimentais coletados no SLS para a amostra $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -15h-1L-6m. Os valores entre parênteses significam a distribuição no caso dos TCs e erros no caso da % de fase.....	84
Tabela 13 – Dados experimentais obtidos <i>via</i> VSM para as amostras de $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ e $\text{Co}_{34}\text{Te}_{66}$ -3 a 6 h. Amostra fresca significa medida assim que sintetizada. ....	89
Tabela 14 – Parâmetros obtidos pelas simulações dos laços de histerese magnéticos para todas as amostras de $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ e $\text{Co}_{34}\text{Te}_{66}$ até 6 h. Medidas experimentais feitas no VSM. A amplitude da distribuição de tamanho log-normal foi mantida em 1.2 nm.....	89
Tabela 15 – Dados obtidos das curvas experimentais de histerese feitas no VSM para as amostras de $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -9 a 15h-1L-24m. *Obtidos através das simulações dos laços de histerese das curvas $M(H)$ .....	91
Tabela 16 – Comparação entre os ajustes DV, WPPM e DFA (DebUsSy) do padrão de difração para a amostra $\text{Co}_{40}\text{Te}_{60}$ -15h-1L-6m medidas no SLS. * Significa média volumétrica de TC ( $L_{vol}$ ). $\pm$ Significa o erro da medida. () Representa distribuição log-normal do TC aritmético ( $L_{num}$ ). ....	98
Tabela 17 – Valores experimentais do magnetismo das amostras de $\text{Co}_{40}\text{Te}_{60}$ -1L obtidos no VSM. *Obtidos através da simulação dos laços de histerese da magnetização experimentais.....	102
Tabela 18 – Comparação dos parâmetros de rede da fase niquelina da amostra $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ -15h-1L com outros trabalhos. ....	108
Tabela 19 – Coeficientes de dilatação térmicos lineares obtidos pela análise de HTXRPD da amostra $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ -15h-2L-4m.....	111

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- BPR** *Ball-to-Powder Ratio* (Razão Bola-Pó)
- BR** Britton-Robinson
- CALPHAD** *CAL*culat*ion of PH*ase *Diagrams* (Método de Cálculo de Diagrama de Fases)
- CNPEM** Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
- CPR** *Close-Packing Ratio* (Razão de Fator de Empacotamento)
- CVD** *Chemical Vapor Deposition* (Deposição por Vapores Químicos)
- DFA** *Debye Function Analysis* (Análise pela Função de Debye)
- DMC** Diâmetro Máximo de Calibre
- FC** *Field Cooling* (Resfriamento com Campo)
- FORC** *First-Order Reversal Curve* (Curva de Reversão de Primeira Ordem)
- GCE** *Glassy Carbon Electrode* (Eletrodo de Carbono Vítreo)
- HER** *Hydrogen Evolution Reaction* (Reação de Evolução de Hidrogênio)
- HTXRPD** *High Temperature X-Ray Powder Diffraction* (Difração de Raios X em Pó a Altas Temperaturas)
- IMA** *International Mechanochemistry Association* (Associação Internacional de Mecanoquímica)
- IUPAC** *International Union of Pure and Applied Chemistry* (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
- LPA** *Line Profile Analysis* (Análise de Perfil de Linha)
- LDRX** Laboratório de Difração de Raios X
- LNLS** Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
- MD** Microdeformação
- NC** Nano Cristais
- OER** *Oxygen Evolution Reaction* (Reação de Evolução de Oxigênio)
- PPMS** *Physical Properties Measurement System* (Sistema para Medidas de Propriedades Físicas)
- SAED** *Selected Area Electron Diffraction* (Difração de Elétrons em Área Seleccionada)
- SCE** *Saturated Calomel Electrode* (Eletrodo Saturado de Calomel)
- SPM** Super-Para-Magnético
- SLS** *Swiss Light Source* (Fonte de Luz Suíça)
- SWV** *Square-Wave Voltgrams* (Voltogramas de Onda Quadrada)
- TC** Tamanho de Cristalito

**TEM** *Transmission Electron Microscopy* (Microscopia Eletrônica de Transmissão)

**TF** Transformada de Fourier

**TMC** *Transition Metal Chalcogenides* (Calcogenetos de Metais de Transição)

**TOPAS** *Total Pattern Analysis Solutions* (Soluções para Análises de Padrão Completo)

**VSM** *Vibrating Sample Magnetometer* (Magnetômetro de Amostra Vibrante)

**XRD** *X-Ray Diffraction* (Difração de Raios X)

**XRPD** *X-Ray Powder Diffraction* (Difração de Raios X de Policristais)

**WAXTS** *Wide Angle X-Ray Total Scattering* (Espalhamento Total de Raios X em Altos Ângulos)

**WPPM** *Whole Powder Pattern Modelling* (Modelagem Completa de Padrão de Difração)

**ZFC** *Zero Field Cooling* (Resfriamento a Campo Nulo)

## Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>CALCOGENETOS de METAIS DE TRANSIÇÃO .....</b>	<b>17</b>
2.1	LIGAS DE COBALTO-TELÚRIO .....	19
2.1.1	CoTe Niquelina .....	21
2.1.2	CoTe <sub>2</sub> Marcassita.....	23
2.1.3	CoTe <sub>2</sub> Pirita.....	24
2.1.4	CoTe <sub>2</sub> Trigonal.....	25
<b>3</b>	<b>SÍNTESE MECANOQUÍMICA .....</b>	<b>27</b>
3.1	PROCEDIMENTOS DE SÍNTESE .....	31
<b>4</b>	<b>TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE NANOMATERIAIS.....</b>	<b>35</b>
4.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	35
4.1.1	Análise Estrutural.....	37
4.1.2	Análise Microestrutural .....	41
4.1.3	Duplo-Voigt .....	45
4.1.4	Duplo-Voigt com Forma de Cristalito Anisotrópico .....	45
4.1.5	Modelagem Completa de Padrão Policristalino – WPPM.....	47
4.1.6	Fatores de Concordância e Teste de Hamilton .....	49
4.1.7	Procedimentos Experimentais Adotados na Caracterização <i>via</i> XRPD.....	50
4.1.7.1	<i>Temperatura Ambiente .....</i>	<i>50</i>
4.1.7.2	<i>Altas Temperaturas.....</i>	<i>51</i>
4.2	ESPALHAMENTO TOTAL .....	52
4.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO .....	57
4.4	CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA.....	60
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>64</b>
5.1	SISTEMAS Co <sub>32</sub> Te <sub>68</sub> e Co <sub>36</sub> Te <sub>66</sub> .....	67
5.1.1	XRPD das amostras de Co <sub>32</sub> Te <sub>68</sub> e Co <sub>34</sub> Te <sub>66</sub> .....	68
5.1.1.1	XRPD Co <sub>32</sub> Te <sub>68</sub> e Co <sub>34</sub> Te <sub>66</sub> -3 até 6 h de moagem.....	68

5.1.1.2	<i>Análise HTXRPD da Co<sub>34</sub>Te<sub>66</sub>-6h-1L-14m</i> .....	73
5.1.1.3	<i>XRPD Co<sub>32</sub>Te<sub>68</sub>-9 a 15h-1L</i> .....	76
5.1.1.4	<i>Análise HTXRPD da Co<sub>32</sub>Te<sub>68</sub>-15h-1L-10m</i> .....	80
<b>5.1.2</b>	<b>WPPM e Espalhamento Total da Co<sub>32</sub>Te<sub>68</sub>-15h-1L-6m</b> .....	<b>82</b>
<b>5.1.3</b>	<b>TEM da Co<sub>32</sub>Te<sub>68</sub>-1L</b> .....	<b>85</b>
5.1.3.1	<i>TEM Co<sub>32</sub>Te<sub>68</sub>-6h-1L-18m</i> .....	85
5.1.3.2	<i>TEM da Co<sub>32</sub>Te<sub>68</sub>-15h-1L-18m</i> .....	87
<b>5.1.4</b>	<b>Magnetismo das amostras de Co<sub>32</sub>Te<sub>68</sub> e Co<sub>34</sub>Te<sub>66</sub></b> .....	<b>88</b>
5.1.4.1	<i>Magnetismo das amostras de Co<sub>32</sub>Te<sub>68</sub> e Co<sub>34</sub>Te<sub>66</sub> -6 h</i> .....	88
5.1.4.2	<i>Magnetismo da Co<sub>32</sub>Te<sub>68</sub>-15h-1L-24m</i> .....	91
5.2	SISTEMA Co <sub>40</sub> Te <sub>60</sub> .....	93
<b>5.2.1</b>	<b>XRPD da Co<sub>40</sub>Te<sub>60</sub>-1L</b> .....	<b>93</b>
5.2.1.1	<i>HTXRPD da Co<sub>40</sub>Te<sub>60</sub>-15h-1L-10m</i> .....	95
<b>5.2.2</b>	<b>WPPM e Espalhamento Total da Co<sub>40</sub>Te<sub>60</sub>-15h-1L-6m</b> .....	<b>97</b>
<b>5.2.3</b>	<b>TEM da Co<sub>40</sub>Te<sub>60</sub>-15h-1L-18m</b> .....	<b>98</b>
<b>5.2.4</b>	<b>Magnetismo da Co<sub>40</sub>Te<sub>60</sub>-1L</b> .....	<b>100</b>
5.3	SISTEMA Co <sub>50</sub> Te <sub>50</sub> .....	104
<b>5.3.1</b>	<b>XRPD da Co<sub>50</sub>Te<sub>50</sub>-1 e 2L</b> .....	<b>104</b>
<b>5.3.2</b>	<b>Modelagem DV Anisotrópica para Co<sub>50</sub>Te<sub>50</sub>-15h-1L-2m</b> .....	<b>109</b>
<b>5.3.3</b>	<b>HTXRPD da Co<sub>50</sub>Te<sub>50</sub>-15h-2L-4m</b> .....	<b>110</b>
<b>5.3.4</b>	<b>TEM da Co<sub>50</sub>Te<sub>50</sub>-15h-1L-9m</b> .....	<b>112</b>
<b>5.3.5</b>	<b>Magnetismo da Co<sub>50</sub>Te<sub>50</sub>-1L-8m</b> .....	<b>115</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>120</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>122</b>
	<b>Apêndice A – Oxidação dos Reagentes de Te</b> .....	<b>129</b>
	<b>Apêndice B – Evolução das Amostras com Tempo de Estoque</b> .....	<b>133</b>

<b>Apêndice C – Detecção de Ácido Ferúlico via Eletroquímica usando a amostra Co<sub>34</sub>Te<sub>66</sub>-6h-1L-12m .....</b>	<b>138</b>
<b>Apêndice D – Detalhes do padrão XRPD das amostras de Co<sub>50</sub>Te<sub>50</sub> .....</b>	<b>140</b>
<b>Anexo A – Modelo Estrutural para o Cálculo das Intensidades Relativas dos Picos de Difração de Raios X .....</b>	<b>144</b>
<b>Anexo B – Origens do Alargamento de Perfil Causadas pela Microestrutura .....</b>	<b>146</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Materiais nanocristalinos são definidos como o conjunto de cristais (ou sólidos) em que pelo menos uma das suas dimensões está entre 1-100 nm (1),(2). O interesse por materiais nessa escala tem aumentado consideravelmente devido às suas aplicações em diversos setores da economia. Exemplos são encontrados principalmente nas indústrias de sensores eletroquímicos (3), na área de cosméticos (4) e de eletroeletrônicos (5); possuindo alto valor agregado e com potencial de revolucionar a tecnologia presente. Uma classe especial de nanomateriais produzidos por Metais de Transição com Calcogenetos (TMC, sigla em inglês) também vem ganhando destaque nesse sentido. TMCs são definidos como ligas de calcogeneto – comumente S, Se ou Te – pertencentes à família 16 da tabela periódica, com um metal de transição (Fe, Ni, Co, Mo, W, *etc.*). Esses materiais quando em escala nanométrica apresentam grande área de superfície (6) e têm boas propriedades físico-químicas como super condutividade, fotoluminescência, entre outros (7–11). Somado a isso, essas propriedades têm ainda mais valor se os nanomateriais forem constituídos de camadas atômicas regularmente espaçadas, cujos parâmetros de qualidade podem ser equivalentes ao grafeno em algumas aplicações (8).

Outra vantagem dos TMCs é a sua viabilidade de síntese por rotas mecanoquímicas (12,13). Mecanoquímica se refere ao ramo da Química em que se usa de processos envolvendo energia mecânica para promover mudanças físicas e reações químicas nos reagentes através de compressão, cisalhamento e fricção (2). Existem várias técnicas nesse ramo, sendo uma das mais usadas o método de síntese de materiais a seco (14), onde não há a necessidade do uso de solventes tóxicos para a síntese dos materiais. Essas rotas comumente fazem uso de moinhos de bolas de altas energias que promovem fraturas e soldas a frio nos reagentes, formando ambiente propício para a troca de elétrons e íons entre os átomos em determinadas regiões do material, fomentando a nucleação<sup>1</sup> dos nanocristais. Por isso, este método de síntese pode ser considerado *bottom-up*<sup>2</sup>. As vantagens dessa rota são inúmeras, além de sintetizar compostos nunca antes-produzidos, os processos mecanoquímicos também têm grande potencial para serem escalonados industrialmente (13), sendo capazes de sintetizar nanocristais em minutos usando de reagentes com pontos de fusão muito distintos. Porém, essa rota de síntese carece de

---

<sup>1</sup> Nucleação se refere ao processo de aumento da proporção do telureto de Co dentro das partículas durante a síntese. Explicação dada nos próximos capítulos.

<sup>2</sup> *Bottom-up* (baixo para cima) significa que de elementos menores se formam estruturas maiores, *e. g.* de átomos de O se formam moléculas de O<sub>2</sub>.

controle da forma e tamanho dos cristalitos, também fomentando a agregação e microdeformação dos nanocristais (problemas que estão sendo estudados e superados).

Uma classe de TMCs relegada pela mecanoquímica é a dos teluretos de Co, visto que, ao nosso conhecimento, nenhum trabalho sobre esse sistema foi publicado na literatura. As fases nanocristalinas de Co-Te já se mostraram eficientes materiais catalíticos, especialmente para a produção de O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> através de Reações de Evolução de Oxigênio (OER) e Hidrogênio (HER) (15–20), devido às características de oxidação/redução do Co nesses materiais. Porém, a produção solvotérmica desses nanocristais (usada nessas aplicações) só pôde ser feita em pequena escala, fazendo com que essa tecnologia não possa ser empregada na indústria de forma rentável (15). Portanto, estudos da síntese mecanoquímica desse sistema, realizadas nesse trabalho, visam proporcionar uma maneira de escalar sua produção.

Uma miríade de nanocristais de TMCs já foram produzidos pelo Laboratório de Síntese e Caracterização de nanoMateriais (LSCnM) pela rota mecanoquímica (21–26), sendo referidos em importantes artigos de revisão da área (13,14). Para agregar-se a essa produção, neste trabalho apresentam-se os estudos sobre os teluretos de Co nanocristalinos sintetizados *via* mecanoquímica e a sua investigação estrutural, microestrutural e magnética; realizada por diferentes técnicas de caracterização: difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão e magnetometria. Os conteúdos de discussão deste trabalho são apresentados da seguinte forma: no Capítulo 2 é discutido a revisão bibliográfica dos TMCs, com enfoque para o sistema Co-Te; no Capítulo 3 é abordada uma revisão sobre a síntese mecanoquímica; no Capítulo 4 os fundamentos teóricos das técnicas de caracterização empregadas e das metodologias adotadas em seu uso; no Capítulo 5 estão presentes os resultados e discussões do trabalho e no Capítulo 6 a conclusão. Nos anexos e apêndices, encontram-se discussões mais detalhadas sobre as metodologias de caracterização por raios X, discussões sobre os reagentes usados na síntese e a aplicação em experimentos eletroquímicos de uma das amostras.

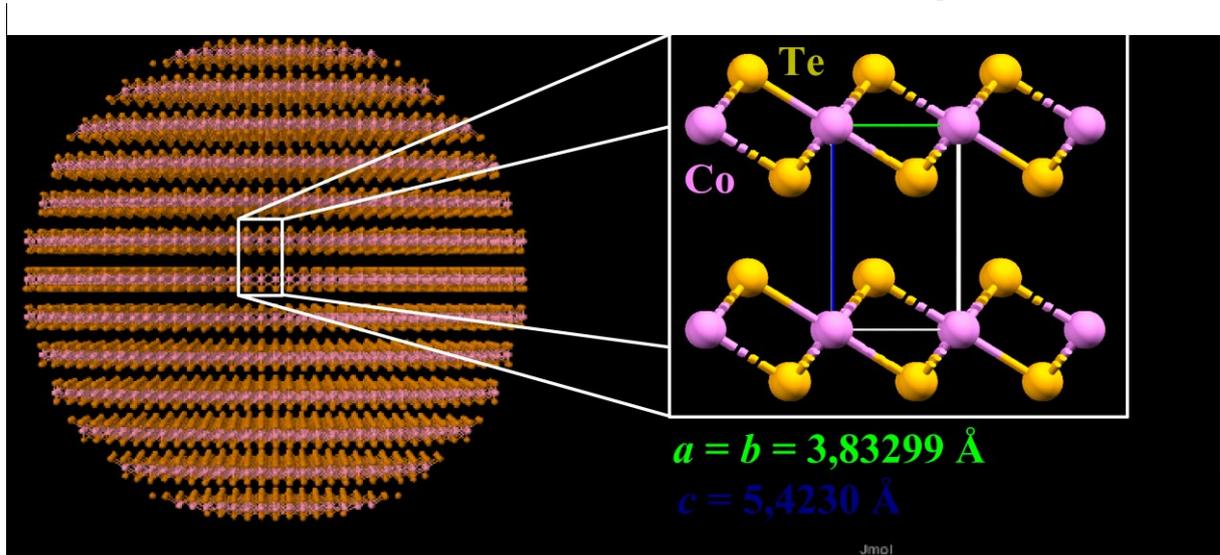
## 2 CALCOGENETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

O interesse por esse tipo de material ganha força após o prêmio Nobel de Física em 2010 referente à estrutura do grafeno. Isso é devido à característica dos TMCs de emularem as estruturas de camadas hexagonais do carbono, também apresentando a propriedade de banda de condução eletrônica direta dos materiais bidimensionais de grafeno quando em camada única (27). Os TMCs também oferecem uma alternativa com maior mobilidade eletrônica em suas aplicações devido à presença de três átomos em cada camada atômica se comparado a apenas um do grafeno (27). Outro ponto positivo observado é que estes materiais têm propriedades de fotoluminescência e suportam forças de tensão altas (10), o que viabilizaria suas aplicações optoeletrônicas (28). Porém, a maior dificuldade de implementação industrial/comercial em larga escala reside na limitação produção de materiais 2D com maiores áreas.

Outra característica dos TMCs é a sua aplicação como material supercondutor. A estrutura de alguns TMCs pode ser favorecida nesse ramo devido a possibilidade de intercalação dos átomos em camadas dos metais de transição (M) com os calcogenetos (X). As ligações X-M-X em uma mesma camada tendem a ser mais fortes que as ligações de Van der Waals entre duas camadas diferentes (X-X), produzindo a estrutura da Figura 1. Essa estrutura ocorre principalmente para arranjos atômicos do tipo trigonal (29), sendo aqui ilustrada para um domínio cristalino esférico da fase  $\text{CoTe}_2$  *P-3m1*. Na literatura se observa que os planos contêm de forma geral três átomos por célula unitária, onde a fraca interação entre esses planos é explorada para a formação de estruturas bidimensionais. Devido às simetrias dessas camadas, a descrição da teoria de Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) (30) pode ser aplicada para esses materiais, possibilitando sua otimização de maneira teórica para aplicações em supercondutores.

Os TMCs também servem como catalisadores para HER (31), como camadas de transporte de cargas elétricas de células solares processadas *via* solução (32), possuem aplicações em dispositivos eletrônicos (33), materiais catalíticos (6) e em armazenamento e conversão de energia (9). Dentre essas aplicações, vale destacar a eletrocatalise da água (7), produzindo de  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$  nas reações HER e OER, respectivamente, sendo essas moléculas bons combustíveis para geração de energia limpa.

Figura 1 – Cristalito esférico da fase de  $\text{CoTe}_2$   $P-3m1$  (eixo b saindo da figura). A ampliação à direita mostra melhor a estrutura lamelar dessa fase, com distância entre lamelas com valor do parâmetro de rede  $c$ .



Fonte: o autor.

Na área da mecanoquímica, TMCs de sulfetos são os que mais ganharam enfoque recentemente (34–36) devido a sua alta demanda como materiais catalíticos, deixando a aplicação e estudos sobre teluretos com pouca evidência. Últimas revisões sobre esse tópico podem ser visualizadas nas referências (14,37), onde apenas as ligas de Bi, Co (este trabalho), Ni, Fe e Cd são apresentadas na síntese mecanoquímica, formando mono ou diteluretos de metais de transição. Estes materiais também apresentam boas propriedades eletrocatalíticas, porém, sua investigação é escassa, como ressaltam H. Wang *et al.* (15):

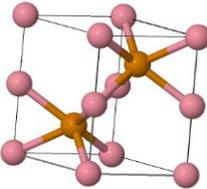
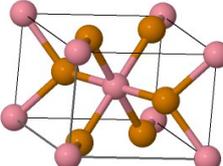
[...] ambos os monoteluretos e diteluretos de metais de transição são capazes de realizar eletrocatalise em soluções alcalinas. No entanto, designs mais sofisticados e sínteses mais controláveis de monoteluretos e diteluretos são necessários nesses experimentos, especialmente para o desenvolvimento de eletrocatalíticos melhores e bifuncionais [capazes de realizar ambos HER e Reação de Oxidação da Ureia (ROU)]. Além disso, sua descrição fundamental também é necessária para auxiliar no entendimento das diferentes performances ROU para os monoteluretos e diteluretos, que raramente são estudados. (Z. Wang *et al.*, 2019, p. 3364)

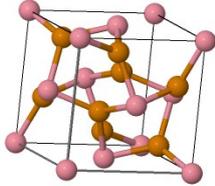
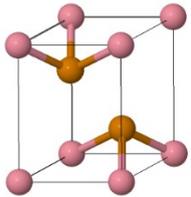
Como o intuito deste trabalho é investigar os teluretos de Co e oferecer nova opção de síntese para esse TMC, uma revisão literária segue nas próximas seções para determinar o que já se sabe sobre os materiais em questão.

## 2.1 LIGAS DE COBALTO-TELÚRIO

Na literatura encontram-se quatro fases sólidas possíveis para os teluretos de cobalto, a saber:  $\text{CoTe}$   $P6_3/mmc$ ,  $\text{CoTe}_2$   $Pnmm$ ,  $\text{CoTe}_2$   $Pa-3$  e  $\text{CoTe}_2$   $P-3m1$ , as quais serão chamadas doravante de fases niquelina, marcassita, pirita e trigonal, respectivamente. As características dessas estruturas estão catalogadas na Tabela 1 que foram retiradas da base de dados ICSD (38). O único monotelureto de cobalto descrito na literatura (niquelina) possui estrutura hexagonal muito semelhante à fase  $\text{CoTe}_2$  trigonal. A niquelina – nome dado devido a sua semelhança a estrutura de  $\text{NiAs}$  – pode também se transformar em estrutura similar de  $\text{Ni}_2\text{In}$  quando há quantidade suficiente de Co, porém, esta fase não se encontra no banco de dados do ICSD e não será aqui alvo de estudo (39). A grande diferença entre a niquelina e a fase trigonal é que a primeira apresenta mais simetrias de rotação em torno de seu eixo  $c$ , o que não favorece a criação de uma estrutura de camadas. Já a fase pirita é a única que possui estrutura cúbica, sendo a fase mais estável que as outras por possuir maior número de ligações covalentes (mostrado pelos bastões nas imagens da Tabela 1).

Tabela 1 – Estruturas possíveis para o sistema Co-Te. Os átomos em laranja correspondem ao Te e os rosados ao Co. ICSD se refere ao número da fase na base de dados do *Inorganic Crystal Structure Database*, sigla em inglês.

Fase	ICSD	Representação	Estrutura	Grupo Espacial	Parâmetros de Rede
$\beta$ -CoTe Niquelina	53090		Hexagonal	$P6_3/mmc$ (194)	$a = b = 3,888 \text{ \AA}$ $c = 5,378 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
$\gamma$ -CoTe Marcassita	86115		Ortorrômbica	$Pnmm$ (58)	$a = 5,3267 \text{ \AA}$ $b = 6,3219 \text{ \AA}$ $c = 3,900 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

<b>CoTe<sub>2</sub></b> <b>Pirita</b>	100913		Cúbica	<i>Pa-3</i> (205)	$a = b = c = 6,320 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
<b>CoTe<sub>2</sub></b> <b>Trigonal</b>	625401		Trigonal	<i>P-3m1</i> (164)	$a = b = 3,804 \text{ \AA}$ $c = 5,405 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$

Fonte: o autor.

As possíveis estruturas cristalinas do sistema Co-Te fazem com que este possua uma variedade de propriedades físicas e, por conseguinte, sua gama de aplicações pode ser aumentada. Na Tabela 2 essas aplicações e os métodos de síntese são mostrados de acordo com que está atualmente disponível na literatura. A rota mais empregada para a síntese de materiais nanoestruturados é a solvotérmica, sendo capaz de promover reações químicas dentro de uma solução para promover a síntese dos teluretos de Co ou decompô-los de materiais precursores nessas reações. Já a síntese de estado sólido foi amplamente utilizada para aferimento das propriedades físicas dos teluretos de Co, cuja síntese ocorre através do aquecimento de reagentes em estado sólido em ambientes evacuados. A síntese por Deposição de Vapores Químicos (CVD, sigla em inglês) foi usada para a síntese de materiais 2D de marcassita, aumentando as propriedades condutoras e magnéticas desta fase. A síntese por altas pressões é a única forma de sintetizar a fase pirita. Uma discussão mais detalhada dos métodos de síntese e aplicações é apresentada nos próximos itens.

Tabela 2 – Fases, métodos de síntese e aplicações para as estruturas cristalinas formadas no sistema Co-Te. As aplicações correspondem às virgulas das referências dos métodos de síntese.

Fase	Método de Síntese	Uso
<b>Niquelina</b>	Estado sólido: (40), (41), (42), (43), (44)	Determinação de propriedades físicas
	Solvotérmica: (45), (46), (15), (16), (47)	Detecção de ácido úrico de adenina; conversão de CO <sub>2</sub>

---

		em metano; OER; HER; baterias de Na
<b>Marcassita</b>	Estado sólido: (48), (49), (50), (51), (52) Solvotérmica: (17,18), (19), (20), (53), (54,55)  Deposição por Vapores Químicos (56)	Determinação de propriedades físicas Síntese nanométrica; Fotoluminescência; OER; nanotubos aplicados à OER; HER; baterias de Li; baterias de Li e Na Nanofolhas com propriedades eletrônicas
<b>Pirita</b>	Síntese por pressão de bigorna: (57)	Determinação de propriedades físicas
<b>Trigonal</b>	Estado sólido: (58), (59), (42), (52), (60) Solvotérmica: (58)	Determinação de propriedades físicas HER

---

Fonte: o autor

### 2.1.1 CoTe Niquelina

O diagrama de fases do sistema Co-Te foi recentemente atualizado com o uso do Método de Cálculo de Diagrama de Fases (CALPHAD, sigla em inglês), o qual utiliza dados experimentais já disponíveis na literatura e descrições da termodinâmica das reações de estado sólido (61) para sua avaliação. A fase niquelina possui um alcance de homogeneidade<sup>3</sup> de 55,4-64,2 em % de Te nessa análise (em notação adotada para este trabalho: Co<sub>44,6</sub>Te<sub>55,4-</sub>

---

<sup>3</sup> Traduzido do inglês “*homogeneity range*”: significa até qual mudança na proporção atômica na síntese é capaz de produzir o material de forma pura.

Co<sub>35,8</sub>Te<sub>64,2</sub>), para temperaturas maiores que a ambiente. Esse longo alcance de homogeneidade é explicado pelo mecanismo de vacância do Co que, quando modelado na grande função de partição, fornece os ajustes mais próximos ao observado experimentalmente (61). Nesses estudos, a fase apresenta transição de fase eutética sólido-líquido a 1288 K de temperatura.

A niquelina também exhibe um dos menores deslocamentos químicos – do inglês *Chemical Shifts*<sup>4</sup>, isso significa que a distribuição de cargas dos átomos na estrutura cristalina muda o potencial eletrônico local, originando sua propriedade semicondutora (40). No que concerne às suas propriedades termoelétricas, a niquelina apresenta coeficiente *Seebeck*<sup>5</sup> negativo que chega à casa dos  $-8,27 \mu\text{V K}^{-1}$  (41), menor em módulo do que o observado para a estrutura cristalina marcassita. Materiais com boas aplicações termoelétricas necessitam de um coeficiente com módulo entre 100 e 600  $\mu\text{V K}^{-1}$ , que não é o caso para ambas. O comportamento da susceptibilidade do material obedece a lei de Curie-Weiss, com temperatura de Curie de 2175 K, apontando leve anisotropia entre as direções paralela e ortogonal a sua medida (41). Comportamentos ferrimagnéticos fortes são observados a temperaturas inferiores a 40 K para esses materiais (41). Todas essas propriedades foram adquiridas através de experimentos envolvendo monocristais produzidos por síntese térmica na literatura (42)-(43).

Dentre as aplicações da niquelina, são destacados seu uso na fabricação de materiais catalíticos. Esse material sintetizado pela rota solvotérmica (escala nanométrica) é aplicado a dispositivos de detecção de biomoléculas (ácido úrico e adenina) presentes na purina humana, cujo excesso dessas biomoléculas pode indicar sintomas de doenças como gota e Parkinson (45). Trabalhos feitos por este grupo de pesquisa na detecção de morina por NiTe<sub>2</sub> (62) e na detecção de dopamina e adrenalina (63) também mostraram bons resultados, o que significa que sínteses mecanoquímicas dos TMCs também podem apresentar aplicações nesse sentido. O fato desta fase ser semicondutora também agrega a sua aplicação em processos de fotoconversão de CO<sub>2</sub> em metano (CH<sub>4</sub>), o que é usado para despoluição do ar (46). Nesse mesmo trabalho também se obtém o valor do *gap* de condutividade de 2,05 eV para a niquelina.

Outras aplicações envolvendo a junção desta fase de CoTe com estruturas de C dopadas com N (15), fases nanocristalinas de Ni<sub>3</sub>Te<sub>2</sub> (16) e estruturas de óxidos de grafeno (47) também se fazem presentes a algumas aplicações para HER, OER e ânodos para armazenamento de íons de Na, respectivamente. Para a HER, a proporção ideal de Co e Te para

---

<sup>4</sup> *Chemical Shift* significa a mudança de energia ocorrida na borda de absorção de raios X de um composto metálico, complexo, ou relativo mineral com a posição dessa mesma borda em seu estado metálico puro.

<sup>5</sup> Coeficiente *Seebeck* se refere medida da magnitude de uma tensão termoelétrica causada por uma diferença de temperatura nas extremidades do material.

sua aplicação é aquela no limite de homogeneidade com menor presença de Te ( $\text{Co}_{44,6}\text{Te}_{55,6}$ ). Nesse limite, devido a maior presença de Co na amostra, as propriedades condutoras, magnéticas e o coeficiente de Seeback aumentam (44). O uso de CoTe na aplicação para OER é necessária para aumentar a área de superfície do eletrodo de trabalho eletroquímico, fator que é conhecido por aumentar as propriedades catalíticas do material. O mesmo acontece para sua aplicação em baterias de íons de Na.

### 2.1.2 $\text{CoTe}_2$ Marcassita

A marcassita pode acomodar excesso de Te segundo modelos de sub-rede (do inglês *sub-lattice model*), fazendo com que seu alcance de homogeneidade esteja entre  $x = 33,3$  e  $30,4$   $\text{Co}_x\text{Te}_{100-x}$  (61). Para este mesmo modelo e usando de dados experimentais, seu ponto de fusão é estimado em 1037 K (61). Outras características dessa fase são as conexões poliméricas do átomos de Te, que fazem com que as cargas efetivas do Te e Co na rede tenham valores de -1,61 C e +3,22 C, respectivamente (48). A marcassita obedece a lei de  $T^3$  de Debye para sua capacidade térmica, sendo que a influência de um elétron a mais do que o Fe na camada eletrônica  $3d$  faz com que ela apresente desvio Schottky a 80 K (49). A maioria dessas propriedades foram obtidas na análise de materiais em escala macrométrica (49–52) produzidos *via* síntese térmica (estado sólido). Sua estrutura cristalina também suscitou dúvidas em alguns trabalhos, onde duas estruturas possíveis eram suspeitas:  $Pn\bar{m}$  e  $Pnn2$  (64). Essa questão foi resolvida com a evolução dos equipamentos de difração de raios X (52) que distinguiram a reflexão para o grupo espacial  $Pn\bar{m}$ .

Para a síntese da marcassita, o método solvotérmico é o mais usado atualmente. Com este método é possível produzir materiais nanométricos com múltiplas formas (17,18), inclusive agregando nanotubos de marcassita em estruturas serradas, o que faz com que fenômenos de confinamento quântico produzam fotoluminescência para esta fase à temperatura ambiente [37]. Aplicações eletroquímicas destes materiais apresentam atividade superior na OER (19) se comparados à niquelina. Sua eficiência também pode ser comparada ao estado-da-arte  $\text{RuO}_2$ , oferecendo uma opção mais barata para essa aplicação. Seu efeito eletrocatalítico também pode ser ampliado pela hibridização desta fase de marcassita com nanotubos de carbono, otimizando em 10% o potencial elétrico necessário para catálise (20). Para aplicações HER, a marcassita também apresenta bons resultados, justo porque essa fase apresenta baixa força de adsorção das moléculas de  $\text{H}_2$  devido à baixa eletronegatividade do Te (53). A hibridização da  $\text{CoTe}_2$

marcassita com poliedros de C também fornece alta performance em anodos para baterias de íons de Li e Na (54,55), sendo estas recarregáveis com durabilidade acima de 200 ciclos. Devido a densidade superior dos teluretos, estes se provam mais eficientes na aplicação de armazenamento de energia, permitindo que os teluretos de Co ficassem mais presas às malhas de grafeno em meio aquoso (pela sua densidades ser maior). Os teluretos também são mais estáveis que os outros calcogenetos no que diz respeito a oxidação quando expostos ao ar, fator desejável para esse tipo de aplicação.

Além das sínteses térmicas e solvotérmicas, o método de produção de filmes finos *via* Deposição de Vapores Químicos (CVD, sigla em inglês de *Chemical Vapor Deposition*) também é relatado para a produção dessa fase. Através dessa técnica é possível fabricar estruturas triangulares em 2D com escalas nanométricas, o que aumenta a condutividade do material para  $4,0 \times 10^5 \text{ S m}^{-1}$  (56), justamente por apresentar camada única de marcassita.

### 2.1.3 CoTe<sub>2</sub> Pirita

A estrutura que apresenta mais estabilidade para CoTe<sub>2</sub> é a pirita. Essa fase possui fortes ligações dos cátions de Co com os calcogenetos em uma mistura covalente de funções de ondas. Isso amplia o estado fundamental dos cátions, formando bandas eletrônicas que fazem esta fase ser um condutor metálico (57). Poucos estudos foram feitos para esse material, onde apenas a síntese *via* altas pressões, com o uso células de bigornas de diamantes em ambientes selados foi feita. Essa fase possui uma das mais baixas resistividades elétricas para as estruturas piritas dos TMC, porém, não apresenta comportamento supercondutor até temperaturas próximas de 1,3 K. Seu coeficiente *Seebeck* é negativo, com valor de  $-1 \mu\text{V K}^{-1}$ , também apresentando comportamento paramagnético cuja susceptibilidade não varia com a temperatura no intervalo de 4 a 300 K. Essas características fazem dessa fase um péssimo material para aplicações termoelétricas (57).

Nenhuma aplicação desta fase é encontrada na literatura, mas segundo revisões recentes, o interesse catalítico por esse tipo de estrutura (pirita) tem aumentado para os TMCs (65). A principal razão disso se dá pela facilidade no controle de sua forma e tamanho em sínteses solvotérmicas, devido ao tamanho de célula unitária maior se comparado a outras estruturas. Essa característica é oriunda da ligação de di-ânions e cátions em formato octaédrico, que também melhora a condutividade elétrica para determinadas fases de pirita. A fase com estrutura mais próxima da estudada aqui e que apresenta mais aplicações é a CoSe<sub>2</sub>. Devido ao

seu alto potencial de oxidação, esta se mantém intacta durante a janela eletroquímica de oxidação da água, fazendo com que esse material dure mais ciclos de potencial elétrico para a aplicação em OER. A hibridização de  $\text{CoSe}_2$  com estruturas de grafenos dopados com N também se mostrou eficaz, devido à característica dos elétrons do material enxertado aumentarem a ocupação do estado de Fermi do TMC, atingindo valores ideais para essa fase. A atividade da  $\text{CoSe}_2$  hibridizada é superior ao estado da arte  $\text{RuO}_2$  na OER (66). Os teluretos de pirita poderiam, da mesma forma ocorrida para a niquelina em sua aplicação em baterias, aumentar a resistência aos ciclos de potencial da OER devido à menor eletronegatividade do Te.

Como destacado pelos autores da revisão antes mencionada (65): “A necessidade de materiais baratos e eficientes para a eletrocatalise é talvez o maior obstáculo limitando a produção em larga escala de  $\text{H}_2$  pela eletrólise da água”; sendo que a mecanoquímica já mostrou ter essa capacidade de produção em larga escala, espera-se que técnicas neste sentido se mostrem capazes de expandir essa produção.

#### 2.1.4 $\text{CoTe}_2$ Trigonal

Fases com estruturas lamelares como a trigonal  $P-3m1$  são mais difíceis de sintetizar, pois demandam mais energia para sua formação, reduzindo seu alcance para aplicações. Sua estrutura não é favorecida porque, se escaneado do lado esquerdo ao lado direito da tabela periódica, a camada eletrônica  $d$  do metal de transição fica cada vez menor, promovendo os cátions para estados de oxidação mais altos (58). Apenas os teluretos tem eletronegatividade baixa o suficiente para aumentar a banda de valência  $sp$ , induzindo interações redox catiônicas-aniónicas produzindo a estrutura lamelar. Co e Ni estão neste limite de formação e por isso essas fases também apresentam algumas vantagens estruturais, permitindo sua aplicação em HER (58).

As sínteses de  $\text{CoTe}_2$  trigonal *via* estado sólido geraram vários tipos de estruturas diferentes, mas com mesmo grupo espacial. As que possuem estruturas lamelares (catalogadas no ICSD) são as Ref. (42) e (59); e as não lamelares as Ref. (52) e (60), onde estas últimas não apresentam estequiometria perfeita de 1:2, sendo facilmente confundidas com a estrutura niquelina. Além disso, a última referência citada apresenta comparação magnética entre as diferentes proporções de Co e Te na amostra, varrendo dois extremos  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$  até  $\text{Co}_{33,3}\text{Te}_{66,7}$ .

Pode-se observar dessa análise que o comportamento paramagnético acontece para a estequiometria com percentagens atômicas de Te acima dos 55%.

O que se pode observar para todas essas estruturas é que elas apresentam aplicações que estão em alta demanda na atualidade, porém, estudos e métodos que possam viabilizar sua produção em massa não são encontrados. Com esse intuito pretende-se investigar a produção mecanoquímica desses materiais e suas aplicações.

### 3 SÍNTESE MECANOQUÍMICA

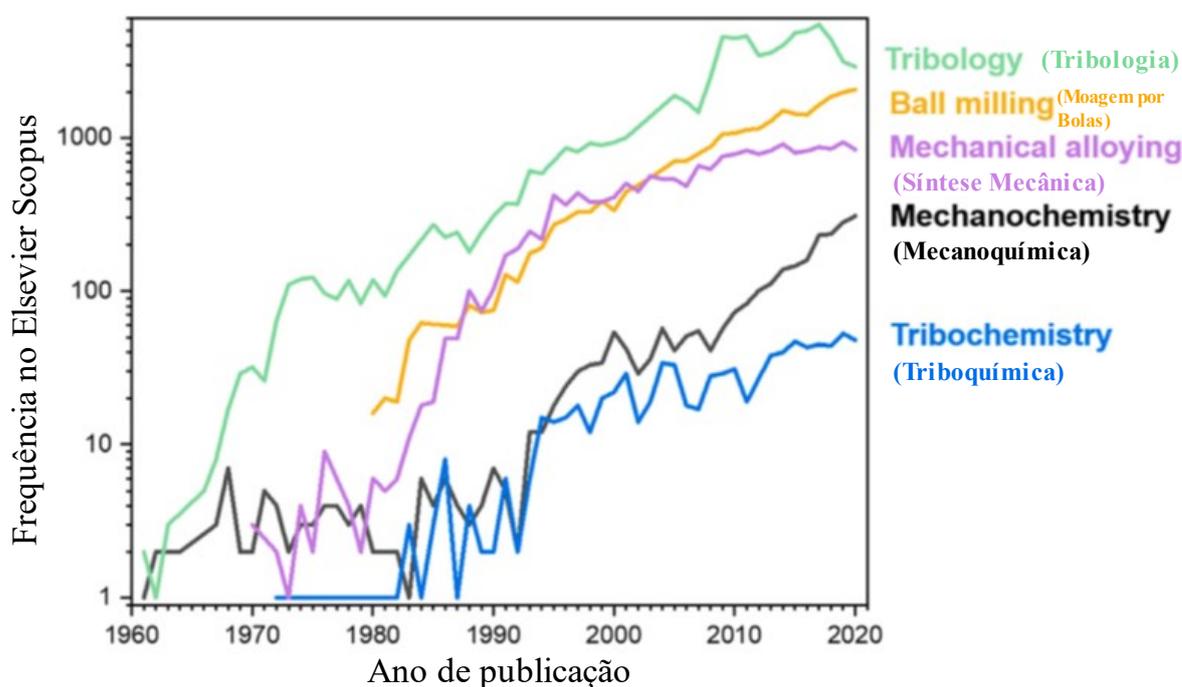
A mecanoquímica é o ramo da química que estuda as transformações de caráter químico e físico na matéria iniciadas por energia mecânica. Esses processos mecanoquímicos como moagem, cisalhamento e fricção são utilizados desde a antiguidade, inicialmente no domínio do homem paleolítico da tecnologia do fogo pelo atrito de pedras ou de madeiras secas (67). O domínio da mecanoquímica mostrou-se essencial para a exploração de ligas metálicas em fornaças acendidas por fricção, promovendo o ser humano à idade do bronze. O desenvolvimento rudimentar desses processos também foi importante na ativação química de ervas e chás medicinais pela maceração, com o uso de almofariz e pilão. Esses instrumentos rudimentares de moagem também foram usados na redução do cinabre em mercúrio por Teofrasto a 322 anos a. C., sendo essa a primeira descrição literária do uso da mecanoquímica (68). Somente na década de 1960, com o crescimento da indústria aeroespacial, a atenção massiva dos cientistas modernos é voltada à essa área. Nessa época são desenvolvidas técnicas para dispersão de óxidos na formação superligas de Ni e Fe (69) pela moagem, usadas em foguetes de combustão sólida.

Na história recente, pode-se encontrar uma grande variedade de nomes e nomenclaturas dadas a esses tipos de processos químicos e físicos que se originam pelo uso de energia mecânica, sendo estes catalogados por Michalchuk *et al.* (70). Seu uso varia de acordo com a época e área de concentração científica, onde pode-se destacar nomenclaturas como triboquímica (*tribochemistry*, do inglês), tribologia (*tribology*), síntese mecânica (*mechanical alloying*), moagem por bolas (*ball milling*) e mecanoquímica (*mechanochemistry*). Como mostrado na Figura 2, esses termos apresentaram aumento significativo em número de publicações nos recentes anos, passando a ser homogeneizados com a criação da Associação Internacional de Mecanoquímica (IMA, sigla em inglês), sobre a supervisão da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, sigla em inglês). Portanto, a definição do termo mecanoquímica passa a valer para os processos químicos induzidos *via* energia mecânica.

Na literatura, termos com prefixo “tribo” geralmente são associados a fenômenos de ação mecânica nos sólidos, os quais alteram apenas as suas propriedades físicas – como a indução de tensão nos materiais e diminuição da área de superfície. Esse termo é usado principalmente na comunidade de engenharia e descreve processos responsáveis por homogeneizar o tamanho de grãos a escalas micrométricas e a ativação química desses materiais. Resguarda-se os termos com prefixo “mecano” aos processos químicos iniciados

mecanicamente, como para a síntese mecânica<sup>6</sup>, sendo definida como sendo o processo pelo qual se gera compostos e ligas intermetálicas por tratamento mecânico. Porém, a distinção para os dois prefixos se torna muito difícil na prática, pois ainda não se compreende exatamente todos os efeitos que ocorrem durante o uso de energia mecânica. Portanto, é impossível separar o que altera as propriedades físicas do que altera apenas as propriedades químicas do material. Essa se torna outra razão para se homogeneizar o termo mecanoquímica na literatura, sendo este escolhido para denominar ambos os efeitos.

Figura 2 – Gráfico em escala logarítmica que mostra o número de artigos publicados com os termos à direita em seus títulos.



Fonte: modificado de Michalchuk *et al.*, *Frontiers in Chemistry*, v. 8, artigo 685789, 2021

A síntese mecanoquímica de materiais foi amplamente revisada por Suryanaryana na referência (2), do início deste século. Este amplia sua definição como sendo o processo em que se faz uso de ação mecânica para a transformação química dos reagentes, podendo ocorrer através da fricção, colisão ou moagem desses reagentes em estado sólido. No artigo de revisão feito por A. Moures *et al.* (14), descrições mais recentes acerca da produção de nanomateriais *via* mecanoquímica também são feitas. De forma geral, esses materiais podem ser produzidos

<sup>6</sup> Aqui não confundir síntese mecânica com o termo em inglês *mechanosynthesis*, sendo este último usado para descrever processos de formação de materiais sólidos através da manipulação direta de átomo por átomo com o uso de microscópios de escaneamento por tunelamento.

de maneira *bottom-up* (este trabalho), resguardando processos *top-down*<sup>7</sup> (cominuição) para redução e homogeneização de partículas. As vantagens apresentadas por esse método são a sua simplicidade de síntese e a possibilidade de formação de ligas com elementos de diferentes pontos de fusão, caso frequente dos TMCs (37). Vários são os instrumentos nos quais esse método de síntese pode ser empregado, mas no geral, moinhos de bolas de altas energias são os mais usados.

Além do tipo dos moinhos, existem outras nove variáveis no processo de moagem: seu recipiente, sua velocidade, o tempo de processamento, características físicas dos materiais moídos, Razão Bola-Pó (BPR, sigla em inglês) em massa, quantidade de preenchimento do recipiente, atmosfera de moagem, agentes de controle de processo e temperatura. A principal variável no processo é a característica física dos reagentes, que depende de suas propriedades dúcteis ou quebradiças. Para os TMCs, os metais de transição apresentam, em sua maioria, características dúcteis e os calcogenetos características quebradiças. Com isso, o processo dúctil-quebradiço de moagem será aqui empregado e melhor analisado.

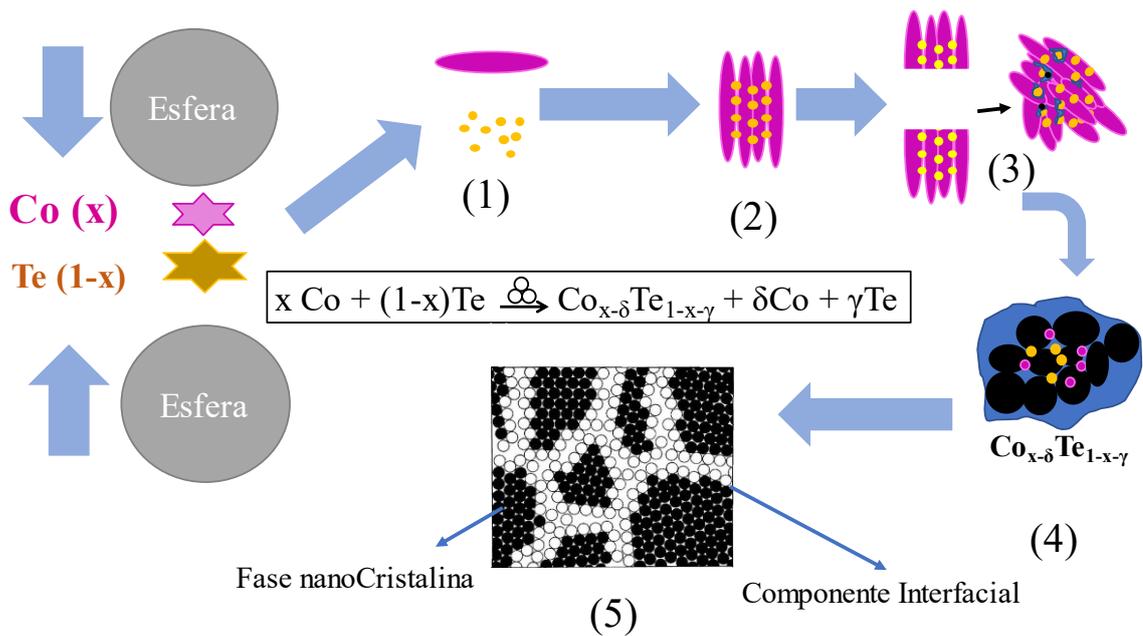
Neste processo, com os primeiros impactos das esferas de moagem, o material dúctil tende a se achatar e o quebradiço tende a ser triturado/cominuído, como observado na Figura 3 passo (1). O material quebradiço se insere entre as camadas achatadas do material dúctil (lamelas) no passo (2) e, com os impactos das ferramentas de moagem, as distâncias lamelares desse material vão se reduzindo. Com o tempo de processamento, as ligações químicas entre os átomos nas fronteiras dos domínios cristalinos começam a se quebrar, expondo uma superfície fresca, que é ressoldada à outra partícula pelos impactos; sendo esta quebrada novamente e ressoldada várias vezes, empilhando e aumentando o tamanho dessas partículas – passo (3). Quando isso cessa, as partículas passam a se deformar plasticamente, tornando-se cada vez mais rígidas pelos impactos e reduzindo ainda mais a distância entre as camadas do material dúctil. Esse processo cria uma zona sem ordem de curto alcance (cor azul neste passo), chamada de componente interfacial, que propicia a troca de elétrons entre os átomos dos reagentes (Co e Te), resultando na formação de nanocristais da liga de TMC. Daí o processo de nucleação desses nanocristalitos passa a acontecer, fazendo a liga de TMC ganhar proporção dentro dessa partícula, como mostrado no passo (4). A partir de certo momento, as reações mecanoquímicas cessam e os efeitos tribofísicos passam a dominar, provocando alteração em tamanho, forma e

---

<sup>7</sup> *Top-Down* (de cima para baixo) são processos que partem de um material de larga escala para formar partículas menores.

em nível de defeitos (microdeformação, MD) dos cristalitos, os quais se estabilizam após certo tempo de moagem em um processo chamado de refinamento. O resultado final é a produção e fases nanocristalinas no material ladeadas por sua componente interfacial como ilustrado no passo (5) dessa figura.

Figura 3 – Ilustração do mecanismo dúctil-quebradiço de moagem. A equação química representa o resultado do processo de moagem. Discussão no texto.



Fonte: adaptado do processo dúctil-quebradiço de Suryanarayana, C. *Progress in Materials Science*, vol. 46, p. 1–472, 2004 e passo (5) de H. Gleiter, *Progress in Materials Science* Volume 33, 1989.

A capacidade de solubilidade em sólidos do reagente quebradiço é fundamental para que se produza ligas com a homogeneidade química do início da reação. Se o material quebradiço for insolúvel, a formação dessas ligas não sucede, ocorrendo apenas sua dispersão na matriz de material dúctil (desejável para aplicações aeroespaciais (69)). Se a solubilidade sólida do material quebradiço não for total, então, parte dos reagentes sobrarão em excesso (material não reagido), o que é levado em consideração na equação química do processo expressa no centro da Figura 3.

Comparando a mecanoquímica com as técnicas de síntese presentes na literatura, pode-se observar que atualmente há uma preferência às rotas solvotérmicas. Essas rotas empregam a abordagem *bottom-up*, com a vantagem de produzir nanomateriais com tamanhos e formas ajustáveis. Essa rota se baseia na reação de sais metálicos com materiais de calcogenetos como precursores, procedimento que pode levar horas ou dias para acontecer em ambientes selados e aquecidos (29). A desvantagem desse tipo de síntese são os materiais tóxicos ali empregados

como solventes, *e. g.*, etilenodiamina (17) para a produção de nanobastões da fase  $\text{CoTe}_2$  marcassita. A técnica também necessita de alguns procedimentos de lavagem e secagem em alguns casos, ampliando o número de passos para a obtenção do produto final.

Outra técnica que permite a formação de nanoestruturas de TMCs é a CVD, capaz de produzir estruturas bidimensionais e em camadas. Apesar do alto custo e complexidades envolvidas nas sínteses (27), essa técnica permite a melhora significativa da condução eletrônica do material, dado a quebra das simetrias eletrônicas da estrutura quando produzido em camada única (de maneira similar ao grafeno), como também comentado na seção anterior (2.1.2).

A síntese por vias térmicas (síntese de estado sólido) também é um método que demanda alto custo energético, no qual os materiais são aquecidos a altas temperaturas em ambientes evacuados, produzindo monocristais de alta qualidade. Porém, esse procedimento demanda muita energia para pouca quantidade de amostra produzida, fazendo com que a síntese demore semanas ou meses para conclusão.

Nessa comparação, a mecanoquímica se destaca pela sua simplicidade de síntese – ao envolver apenas um passo para sua realização, não usa solventes tóxicos e tratamentos complicados, podendo resultar em cristalitos com tamanhos nanométricos e possui alta capacidade de escalabilidade (37). As desvantagens que são observadas, especialmente na moagem por bolas, é a contaminação pelo material dos instrumentos de moagem e a agregação dos cristalitos em partículas maiores. Outro problema na síntese mecanoquímica é a falta de uma modelagem da cinética da reação e parametrização termodinâmica de seu processo, o que resulta na falta de controle de forma e tamanho dos cristalitos (TC) e estrutura. Isso se deve ao grande número de variáveis presentes nestas sínteses. Contudo, esforços estão sendo voltados para superar esse problema.

Os parâmetros usados na síntese mecanoquímica com o uso de moinho de bolas de alta energia deste trabalho são discutidos na próxima seção, juntamente com sua descrição experimental.

### 3.1 PROCEDIMENTOS DE SÍNTESE

Para a síntese das diferentes fases cristalinas do sistema Co-Te, a variação na estequiometria inicial dos reagentes e o estudo para diferentes tempos de moagem são necessários. As massas dos reagentes e das bolas de síntese são pesadas em balança de precisão.

Então, estes são postos em um recipiente de aço inoxidável dentro de uma atmosfera de argônio contida em uma *Glove-Bag*. O recipiente é colocado no moinho vibratório para o procedimento de moagem, que o sacode em forma de oito de maneira vigorosa. Uma quantidade de aproximadamente 100 mg é retirada a cada 3 h para acompanhamento da evolução da síntese, que é analisada por XRPD para averiguação da formação da estrutura e microestrutura. A seguir são descritos os instrumentos e variáveis do processo:

- Tipo de moinho

Moinho vibratório de altas energias, modelo SPEX 8000.

- Recipiente de moagem

Recipiente de aço inoxidável (AISI 440C) com 65 mL de capacidade, vedado com anéis de nitrila e tampa rosqueável.

- Velocidade de moagem

Equipamento possui motor de 1/3 hp que gira a 1425 rpm, fazendo oscilações em forma de oito nas três direções do plano cartesiano com frequência de 875 ciclos por minuto.

- Tempos de moagem

Os tempos de processamento analisados foram de 3, 6, 9, 12 e 15 h. Tempo de moagem também pode ser referido neste trabalho como tempo de processamento ou de síntese. A alternância desses termos será feita para não cansar a leitura.

- Características físicas dos reagentes

Os reagentes usados são da fabricante Sigma Aldrich. Te micrométrico possui 99,997% de pureza com *mesh* igual a -30 (lote MKBC2154), o Te granular é 99,99% puro com *mesh* variando -5 a +50 (lote MKBP2362V) e o Co é 99,9+% puro com menos de 150  $\mu\text{m}$  de diâmetro para suas partículas (*mesh* 100). As diferentes proporções atômicas do material e a quantidade de massa dos mesmos são apresentadas na Tabela 3. O Te granular é usado apenas para a síntese do  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$  e o micrométrico nas demais sínteses. As características plásticas do Co são dúcteis e as do Te quebradiças estão descritas nas referências (71) e (72), respectivamente. A oxidação dos reagentes de Te é observada em análises *a priori*, com a proporção da fase cristalina de  $\alpha\text{-TeO}_2$  aí presente mostradas na Tabela 3 feita através da análise XRPD. A discussão sobre essa oxidação é feita no Apêndice A – Oxidação dos Reagentes de Te, onde se ressalta a menor presença de óxidos para o reagente granular, sendo este então preferido para realizar a síntese final de  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ .

- Razão bola-pó

BPR usada foi de 10:1 em todas as sínteses.

- Quantidade de preenchimento do recipiente de moagem

Cada lote usou um conjunto de esferas novas de aço inox AISI 440C exclusivo para a síntese em questão. Das nove esferas usadas na síntese, três possuem 12,7 mm de diâmetro e seis possuem 6,35 mm, totalizando volume ocupado de 4 mL. O volume do pó é pequeno e não será levado em consideração. Com isso o preenchimento do recipiente com as bolas é de 6,7%, dando bastante espaço para que as esferas se movimentem.

- Atmosfera de moagem

Atmosfera inerte de Argônio (Ar) é usada.

- Agente de controle de processo

Nenhum agente de controle de processo foi usado na síntese.

- Temperatura de moagem

A temperatura escolhida é a ambiente. Com os impactos das ferramentas de moagem consigo mesmas a temperatura tende a aumentar, apresentando variações de até 25° C em alguns casos (73). Porém, o controle da mesma se faz necessário em caso de materiais frágeis, com temperaturas de fusão baixas, o que não é o caso deste trabalho.

Tabela 3 – Composições iniciais usadas na síntese, massas dos reagentes, quantidade de lotes produzidos e proporção de óxidos do reagente de Te anterior à síntese (obtido *via* XRPD).

<b>Composição</b>	<b>Massa dos Reagentes (g)</b>	<b>Lotes Sintetizados</b>	<b>Proporção de <math>\alpha</math>-TeO<sub>2</sub> para Te</b>
<b>Co<sub>32</sub>Te<sub>68</sub></b>	Co: 0,555 Te: 2,545	1 até 15 h de moagem, 2 até 6 h.	16%
<b>Co<sub>34</sub>Te<sub>66</sub></b>	Co: 0,595 Te: 2,505	1	16%
<b>Co<sub>40</sub>Te<sub>60</sub></b>	Co: 0,732 Te: 2,368	1	16%
<b>Co<sub>50</sub>Te<sub>50</sub></b>	Co: 0,980 Te: 2,120	2	2%

Fonte: o autor.

Após a síntese, as amostras foram guardadas em microtubos de plásticos à temperatura e atmosfera ambientes, sendo analisadas por XRPD de forma sistemática durante um período de 2 anos. Esse tipo de análise é referido nesse trabalho como tempo de envelhecimento/estoque ou armazenamento, que inferem a estabilidade dos nanocristais. Os termos variam para

não cansar a leitura. Também foram feitos ensaios para checar reprodutibilidade da síntese para algumas amostras elencadas na Tabela 3.

Posto os detalhes da síntese dos materiais, pode-se passar agora à descrição das técnicas e dos métodos de caracterização da estrutura, microestrutura e propriedades físicas das amostras coletadas.

## 4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE NANOMATERIAIS

Nesta seção é apresentada a descrição das técnicas de caracterização usadas nesse trabalho, uma breve discussão sobre os processos físicos envolvidos, a descrição dos equipamentos e suas configurações.

### 4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

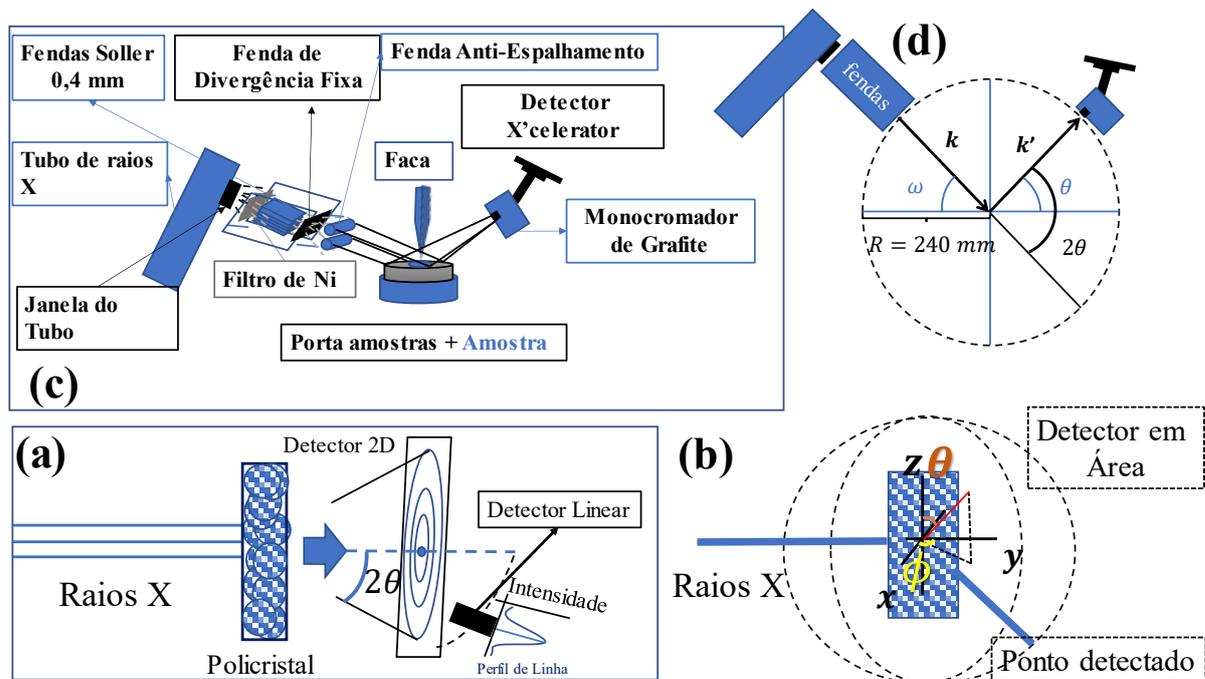
A Difração de Raios X (XRD, sigla em inglês) é uma técnica não destrutiva de análise da estrutura e microestrutura de materiais mono e policristalinos. Ela conta com a vantagem de analisar grandes quantidades de material de uma só vez, *i. e.*, um grande número de células unitárias, se comparada com técnicas de observação direta (TEM). Com isso se obtém estatística suficiente para a determinação dos parâmetros estruturais e microestruturais através da modelagem computacional dessas minúsculas unidades cristalinas.

Nesses experimentos é revelada a estrutura atômica da matéria através de imagens tridimensionais dos raios X espalhados em direções específicas do espaço, que são coletadas por algum tipo de detector (placa/plano em 2D ou pontual/linear em 1D) sensível a esse tipo de radiação. A Figura 4 mostra uma coleção dos instrumentos de fonte, geometria e detecção de raios X, onde natureza (mono ou poli) cristalina da matéria e as diferentes geometrias de difração (posição do arranjo experimental: fonte-amostra/material-detector) é que determinam o padrão observado. Essa imagem pode ser formada por pontos de difração de monocristais – mostrado na Figura 4(b), anéis em 2D de policristais – Figura 4(a) – ou traços de difração 1D medidos na geometria Bragg-Brentano – Figura 4(c). A forma mais comum de representação dos resultados é feita usando um gráfico da intensidade em função da posição angular dos raios X difratados com relação aos ângulos incidentes – Figura 4(a), canto inferior direito. Esses padrões de difração são as “marcas registradas” de cada uma das componentes cristalinas presentes na amostra. Informações sobre componentes amorfas, *e. g.*, número de coordenação e distância entre primeiros vizinhos, também podem ser adquiridas por essa técnica, desde que alguma ordem de curto alcance se faça presente no material a ser analisado.

As posições dos picos de difração, suas intensidades relativas e seus perfis de linha, contém informações sobre os parâmetros de rede, posições atômicas, vacância dos sítios cristalográficos, tamanho de cristalito (TC), microdeformação (MD), orientação preferencial, etc. para cada uma das fases cristalinas detectadas na amostra. Essas informações podem ser

extraídas através da modelagem computacional das células unitárias de cada fase e dos ajustes de parâmetros físicos relacionados à estrutura e à microestrutura das fases identificadas. Alguns programas capazes de fazer essa identificação são o DASH (74), JADE (75) & PDF4+ (76) e *High-Score* (77), que comparam os difractogramas medidos com padrões catalogados em banco de dados cristalográficos. Em casos em que os padrões de difração não possam ser identificados quando comparados a padrões já catalogados, se faz necessária a aplicação de algum método de determinação de estrutura por XRD (Monte Carlo, *Simulated Annealing*, *Charge Flipping* ou Análise de Fourier).

Figura 4 – (a) Ilustração do cone de difração no espaço real produzida por amostra policristalina, gerando anéis de intensidade que são detectados por dispositivos sensíveis lineares ou 2D. (b) Detecção dos pontos de difração de monocristais, onde a amostra gira em todos os ângulos  $\theta$  e  $\phi$  possíveis. (c) Geometria reflectiva de Bragg-Brentano usado para difração de policristais nesse trabalho. (d) Relação dos ângulos do feixe incidente e difratado na geometria Bragg-Brentano.



Fonte: o autor.

A medida do padrão de XRD é feita comumente na geometria de reflexão Bragg-Brentano, mais acessível aos laboratórios. Nessa geometria, a radiação incide com vetor de onda  $k = 2\pi n/\lambda$  na amostra (sendo  $n$  a direção do feixe, definida pela posição da fonte de raios X). Então, ela varre uma linha num plano do espaço, dentro do círculo de difração (chamado de raio de difratômetro), formando um ângulo  $\omega$  com a superfície da amostra – vide Figura 4(d). O detector posicionado em um ângulo  $\theta$  em relação a mesma superfície percorre o mesmo círculo de difração em sentido contrário, com exato módulo de velocidade angular.

Portanto,  $\omega = \theta$  e um deslocamento angular  $2\theta$  é feito entre os feixes incidente e difratado (vetores  $\mathbf{k}$  e  $\mathbf{k}'$ , respectivamente).

Os picos de difração são observados quando critérios de interferência das ondas difratadas e do fator de extinção das intensidades dos mesmos são satisfeitos. Cada estrutura apresentará uma assinatura diferente em seu padrão (chamada de conjunto dos picos de Bragg), onde a intensidade relativa dos picos está associada com o fator de forma dos átomos da estrutura, sendo possível calcular os parâmetros de rede da estrutura cristalina pela sua posição e obter informações da microestrutura devido ao alargamento desses mesmos picos. Para esse último passo deve-se tomar cuidado, pois, o alargamento também pode provir de aberrações geométricas e do aparato instrumental. Estas devem ser consideradas e certificadas de antemão através da coleta e análise de dados de XRD de amostras padrão<sup>8</sup>, usando as mesmas condições experimentais das amostras em estudo.

#### 4.1.1 Análise Estrutural

A primeira explicação para o fenômeno de difração de cristais foi feita em 1913 por W. L. Bragg, onde este propõe que os cristais analisados fossem formados por uma série de planos paralelos de átomos. Estes planos estariam apartados de uma distância  $d$  entre si – a depender da orientação dos planos cristalinos, onde ele deduziu que: (1) os raios X seriam refletidos de maneira espelhada pelos átomos desses planos e (2), que a radiação refletida dos diferentes planos sofreria interferência construtiva ou destrutiva. Esses padrões de interferência são aqueles observados pelos instrumentos de medida. Na Figura 5(a), essas suposições são demonstradas graficamente, onde se obtém geometricamente a diferença de caminho ótico entre dois feixes espalhados:  $2d \sin(\theta)$  (para dois planos subsequentes). A condição de interferência construtiva requer que esse valor corresponda a um número inteiro de comprimentos de onda da radiação incidente, o que levou Bragg a obter a seguinte relação:

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

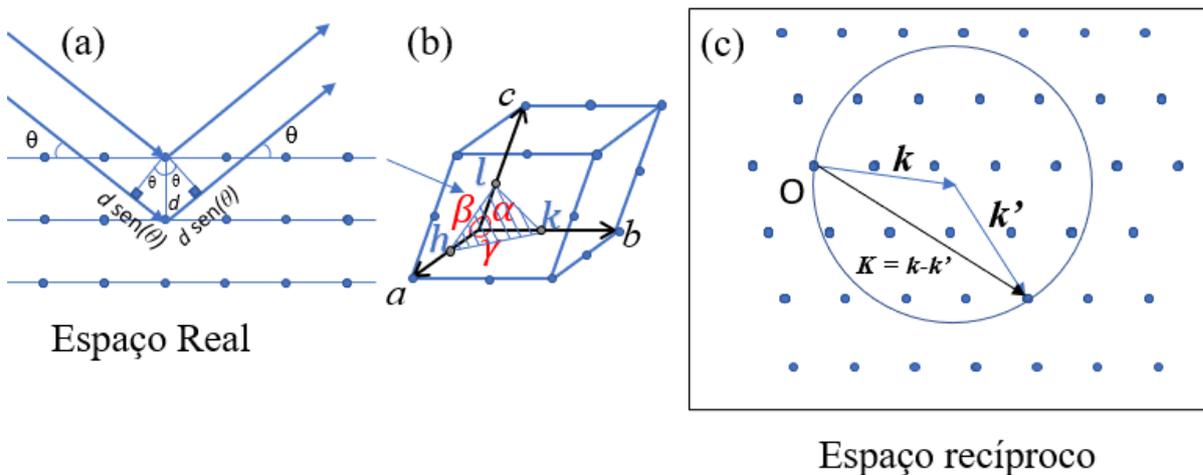
sendo  $n$  um número inteiro,  $\lambda$  o comprimento de onda dos raios X,  $d_{hkl}$  o espaçamento entre planos e  $\theta$  o ângulo de incidência. O valor de  $d_{hkl}$  dependerá do plano cristalino analisado, que será indicado pelos índices de Miller ( $hkl$ ). Cada índice corresponde a fração em que este plano intercepta um dos eixos da célula unitária  $a$ ,  $b$  e  $c$ , respectivamente – vide Figura 5(b).

---

<sup>8</sup> Amostras padrão possuem estrutura e microestrutura conhecidas, de preferência certificadas, como o LaB<sub>6</sub> – NIST 660b, usado nesse trabalho.

Max Von Laue sugere nessa mesma época outra interpretação para a difração desses cristais, não assumindo de maneira *ad hoc* que os planos cristalinos espalhem a luz de forma espelhar. Em sua formulação, a onda eletromagnética é espalhada aleatoriamente pelos pontos na rede (átomos), sofrendo interferência construtiva ou destrutiva com outras ondas espalhadas, formando o padrão de difração. Para átomos a uma distância  $d$  entre si, a radiação incidente (de vetor de onda  $\mathbf{k}$ ) é espalhada na direção de  $\mathbf{n}'$ , com vetor de onda  $\mathbf{k}' = 2\pi\mathbf{n}'/\lambda$ . Sendo que a diferença do caminho ótico entre dois vetores espalhados tem de ser um número inteiro de comprimentos de onda, isso resulta na relação  $\mathbf{d} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}') = \mathbf{d} \cdot \mathbf{K} = 2\pi m$  (condição de Von Laue). Aqui,  $\mathbf{K}$  significa a diferença entre os vetores de onda e  $m$  um número inteiro. Esse resultado pode ser demonstrado equivalente à formulação de Bragg como descrito na referência (78).

Figura 5 – (a) Ilustração da descrição de Bragg dos planos atômicos e espalhamento dos raios X. Os pontos representam os átomos (ou íons) e as setas a radiação X espalhada nos planos. (b) Célula unitária com parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$  que fazem ângulos entre si de  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ . Os pontos cinzas indicam a intersecção do plano azul achurrado com os vetores dos parâmetros de rede, indicado pelos índices de Miller  $h$ ,  $k$  e  $l$ . (c) Ilustração da esfera de Ewald no Espaço recíproco para um monocristal. O significa a origem.



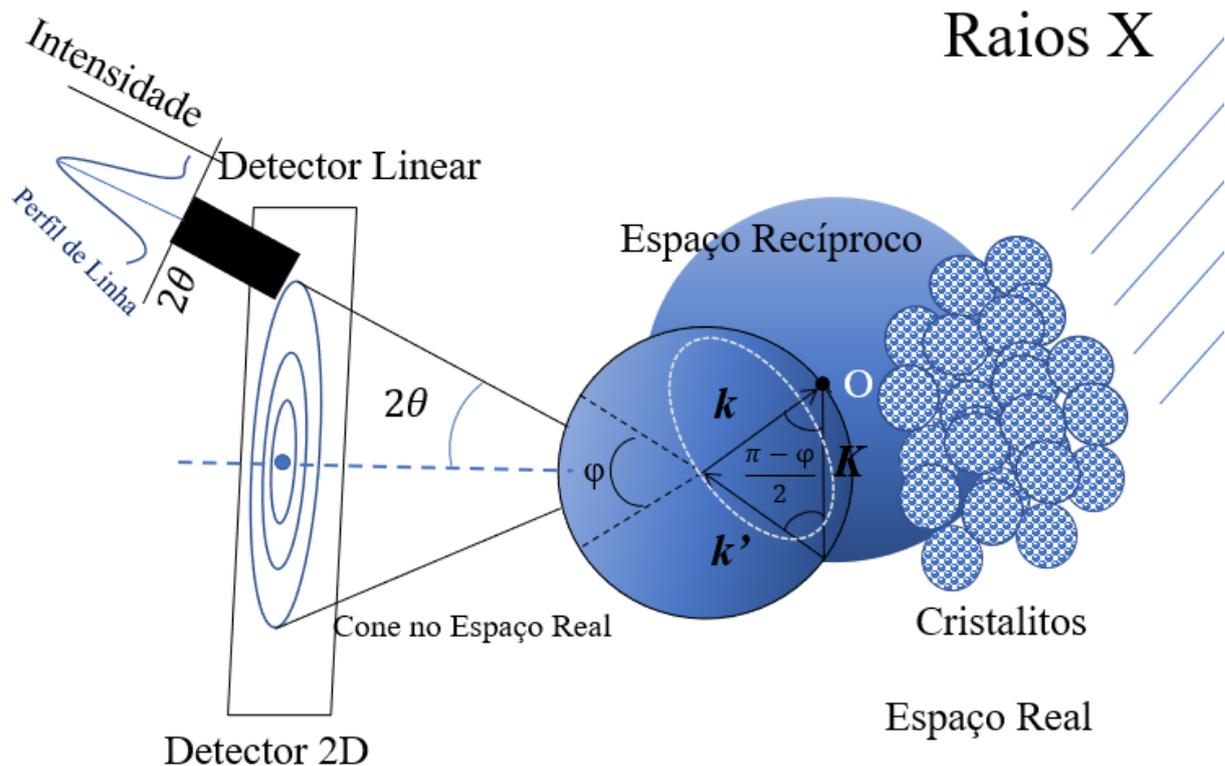
Fonte: o autor baseada na descrição em Solid State Physics, N. W. Ashcroft & N. D. Mermin, 1975.

A partir dessa abordagem, pode-se passar para a compreensão em 3D da condição de difração, onde é levado em consideração o espaço dos vetores  $\mathbf{k}$  (espaço recíproco). Na formulação de Ewald, desenha-se uma esfera nesse espaço centrada na ponta do vetor de onda incidente  $\mathbf{k}$ , tendo por raio o seu módulo, passando então pela origem. Alguns vetores de onda  $\mathbf{k}'$  satisfarão a condição de Laue, se e somente se, algum ponto do espaço recíproco coincidir com algum ponto da superfície dessa esfera. Neste caso haverá reflexão de Bragg da família de

planos da rede no espaço real perpendicular ao vetor no espaço recíproco. Essa formulação está ilustrada na Figura 5(c) para um monocristal.

No caso da difração de raios X por policristais (XRPD, sigla em inglês), o espaço recíproco é a soma da contribuição de vários monocristais, o que equivale a girá-lo em torno da origem em várias direções. Nessa rotação, o vetor de onda  $\mathbf{k}$  e a esfera de Ewald ficam fixas, já que o comprimento de onda e o ângulo de incidência se mantêm constantes. Isso faz com que cada vetor  $\mathbf{K} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$  no espaço recíproco gere uma esfera de raio  $K$  em torno da origem. A interseção dessa com a esfera de Ewald ocorre em um círculo, como ilustrado na Figura 6. Os vetores  $\mathbf{k}'$  com a ponta em qualquer parte desse círculo satisfarão a condição de Laue e serão espalhados em forma de cone como ilustrado pelas linhas tracejadas com ângulo  $\varphi$ , mostrado na Figura 6.

Figura 6 – Ilustração da esfera de Ewald para policristais.  $\varphi=\theta$  (fora de escala) é o ângulo do cone de difração no espaço recíproco onde as superfícies das esferas de raio  $K$  e  $k$  se encontram (círculo branco), o que gera um cone de difração. As esferas menores representam os cristalitos.



Fonte: o autor baseada na descrição em Solid State Physics, N. W. Ashcroft & N. D. Mermin, 1975.

A partir da coleta dos dados de difração, existem duas metodologias gerais que fazem a análise estrutural do padrão, a saber: os métodos de decomposição de padrão e os de modelagem de padrão (79). Na decomposição, a posição dos picos de difração é identificada de

forma individual (obtidas manualmente ou por uso de rotinas computacionais), sendo seu perfil ajustado com o uso de funções analíticas. Estas funções geralmente não possuem relação alguma com princípios físicos dos parâmetros estruturais e microestruturais. Essa técnica apresenta tremenda dificuldade em diferenciar os picos de difração das oscilações randômicas da radiação de fundo, criando problemas na definição dos parâmetros iniciais para o refinamento. Isso resulta em erros sistemáticos e alta correlação entre os valores ajustados. A solução apresentada são os métodos de modelagem de padrão, sendo o mais conhecido o método de Rietveld para o refinamento de estruturas cristalinas (80), onde a posição desses picos e suas intensidades relativas são obtidas através da sua correlação com um modelo estrutural físico.

Programas desenvolvidos para realização do método de Rietveld usam de rotinas numéricas de mínimos quadrados, com o objetivo de encontrar o maior acordo possível entre modelo e experimento. Essa estratégia também se utiliza de funções arbitrárias na modelagem do perfil de linha dos picos de difração, modelando sua posição inclusive quando estes se encontram sobrepostos (*e. g.* Caglioti *et al.* (81)). Essa abordagem é comum para amostras com mais de uma fase ou com baixa simetria (grupos espaciais triclinicos<sup>9</sup>), visto que algumas reflexões podem ficar muito próximas e sobrepostas. Portanto, o método de Rietveld permite a obtenção direta da intensidade integrada desses picos – área abaixo do perfil de linha, num procedimento que reduz a correlação entre parâmetros, possibilitando a aferição dos desvios padrão dos parâmetros estruturais.

Na aplicação desse método é preciso conhecer a maneira com que a estrutura cristalina se relaciona com as posições dos picos e suas intensidades relativas na difração de raios X. Como visto anteriormente, as posições angulares dos picos de difração são fornecidas pela equação de Bragg (1), denominados ângulos de Bragg  $\theta_{hkl}$ . Mas para tanto é necessário que se conheça um modelo inicial para a estrutura cristalina, do contrário os valores de  $d_{hkl}$  são desconhecidos. Esse modelo é obtido através da comparação do difractograma medido com padrões disponíveis em bancos de dados, sendo o mais usado o *Inorganic Centre of Diffraction Data* (ICDD), onde a comparação entre os dados e os padrões é feita usando o *software High-Score* (77) (nesse trabalho). Conhecendo esse modelo inicial, os parâmetros de rede da célula unitária são refinados<sup>10</sup> resultando em uma média estatística de seus valores.

---

<sup>9</sup> Para o grupo espacial triclinico os parâmetros  $a \neq b \neq c$  e  $\alpha \neq \beta \neq \gamma$  são distintos entre si.

<sup>10</sup> Refinamento: processo de lenta variação dos parâmetros na modelagem computacional até sua convergência.

Rotinas computacionais calculam as intensidades relativas integradas dos picos de difração através de modelos físicos. Nele são considerados a natureza da radiação emitida (que contribui com fator de polarização de Lorentz do feixe), como ela interage com os elétrons na estrutura atômica (devido ao seu fator de forma  $f$ ), como a estrutura cristalina contribui com fator de estrutura na intensidade ( $|F|^2$ ), seus fatores geométricos, de multiplicidade ( $p$ ), de deslocamento térmico ( $M$ ) e de absorção da amostra ( $A$ ). A análise mais detalhada de cada contribuição é mostrada no Anexo A – Modelo Estrutural para o Cálculo das Intensidades Relativas dos Picos de Difração de Raios X, sendo que a multiplicação de todos estes fatores resulta na intensidade máxima dos picos de difração  $I(\theta)$ :

$$I_{hkl}(\theta_{hkl}) = |F|^2 p \left( \frac{1 + \cos(2\theta_{hkl})}{\sin^2(\theta_{hkl}) \cos(\theta_{hkl})} \right) e^{-2M(\theta_{hkl})} A + I_{RF} \quad (2)$$

com  $I_{RF}$  representando a contribuição da radiação de fundo, que é modelada por um polinômio de Chebyshev.

Obtendo as intensidades relativas e as posições dos picos de difração na análise estrutural, métodos diferentes podem ser empregados para a modelagem ou ajuste de linha dos picos de difração<sup>11</sup>. Nela estão contidas informações sobre a microestrutura.

#### 4.1.2 Análise Microestrutural

A informação da microestrutura do material, no que se compreende como tamanho médio, distribuição e forma dos cristalitos; concentração e características de deslocamentos entre planos; deformações (Micro-Deformações, MD) e faltas gêmeas na estrutura cristalina; mostram seu efeito no perfil de linha dos picos de difração. Porém, contribuições do aparato instrumental também podem causar esses alargamentos e precisam ser modeladas separadamente. Na abordagem de convolução direta, modela-se o perfil de linha a partir da convolução de quatro termos gerais (representadas por \*, operação matemática de convolução), a saber:

$$I(2\theta) = [W(2\theta) * G(2\theta) * P(2\theta)] * S(2\theta) \quad (3)$$

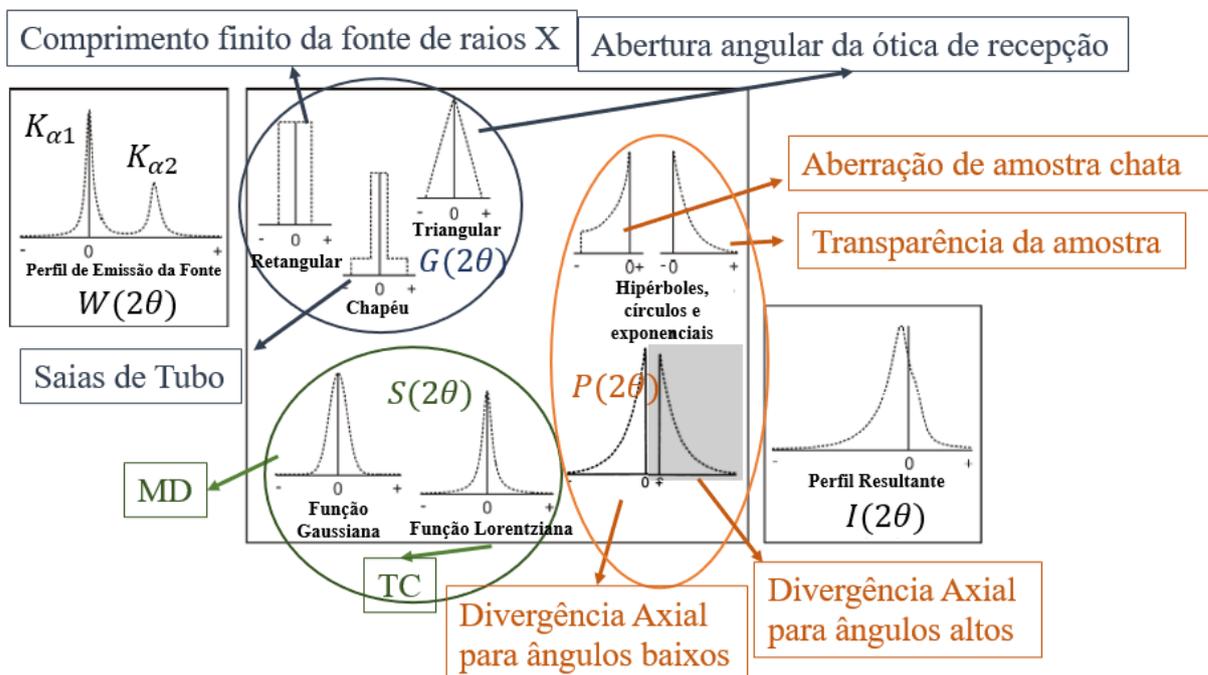
---

<sup>11</sup> Perfil de linha dos picos de difração de policristais (XRPD) é o gráfico de intensidade *versus*  $2\theta$  adquiridos para todas as reflexões obtidas experimentalmente.

sendo  $W$  as contribuições da fonte de raios X,  $G$  as instrumentais,  $P$  as geométricas (incluindo fatores de absorção e aberração de amostra plana) e  $S$  as contribuições microestruturais da amostra a ser analisada.

O programa TOPAS (82) apresenta vantagem para a abordagem de convolução direta no que se refere às funções  $W$ ,  $G$  e  $P$ , pois é capaz de modelar essas contribuições com funções numéricas ou analíticas – o que é chamado na literatura de análise por parâmetros fundamentais. Algumas das funções usadas para tal fim estão dispostas na Figura 7, onde se observa que a convolução de todas elas gera um perfil resultante diferente das funções simétricas obtidas apenas pela teoria microestrutural (presentes nessa mesma figura). Os coeficientes dessas funções são obtidos em medidas de LaB<sub>6</sub> feitas de antemão, com isso os fatores  $W$ ,  $G$  e  $P$  ficam fixados quando os padrões da amostra forem analisados, evitando correlações entre os parâmetros de refinamento.

Figura 7 – Contribuições para o alargamento dos picos de difração correlacionados na equação (3). MD significa micromdeformação e TC tamanho de cristalito. A divergência axial é modelada por uma componente  $\cotan(2\theta)$ , sendo ilustrada para ângulos altos e baixos.



Fonte: adaptado de Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials, Mittemeijer & Scardi (2003)

Em  $S$  é acrescentada a contribuição da microestrutura, cuja influência no alargamento do perfil de difração é discutida no Anexo B – Origens do Alargamento de Perfil Causadas pela Microestrutura. De maneira sucinta, a contribuição do TC para a largura a meia altura do pico

( $\beta_{FWHM}$ ) – seção horizontal que vai de um lado a outro do pico na metade da intensidade máxima, é relacionada de forma aproximada pela equação de Scherrer:

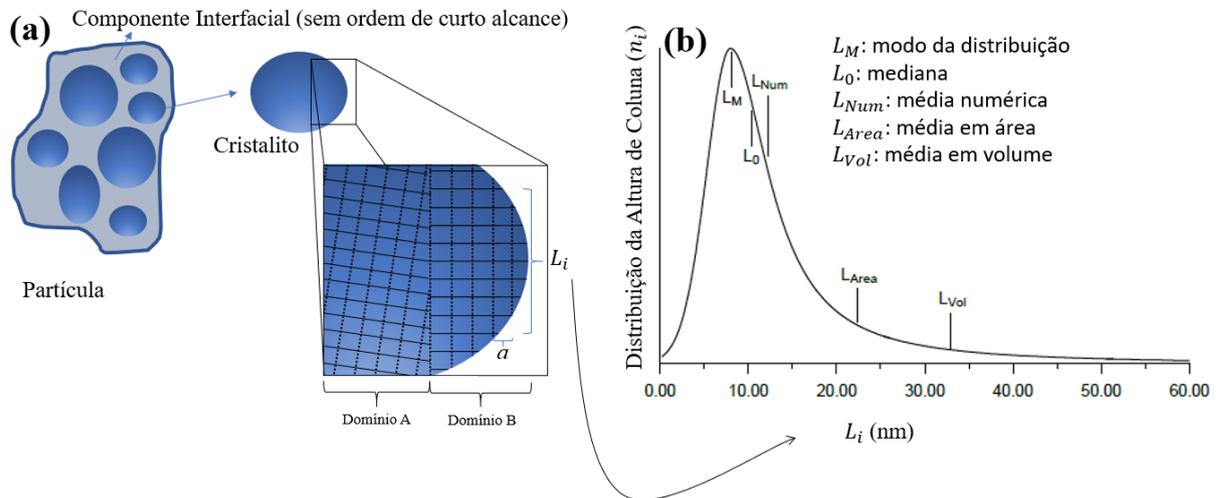
$$\beta_{FWHM} = \frac{K \lambda}{L \cos(\theta_{hkl})} \quad (4)$$

sendo  $K$  a constante de Scherrer (0,89 para cristalitos esféricos),  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação e  $L$  seu TC (diâmetro no caso de esferas). A MD é obtida derivando a equação de Bragg e representa o deslocamento relativo dos átomos de sua posição ideal na rede cristalina. O desvio quadrático médio de uma distribuição Gaussiana de seus deslocamentos relativos ( $\epsilon_0$ ) é obtido pela equação:

$$\beta_{FWHM} = 4 \epsilon_0 \tan(\theta_{hkl}) \quad (5)$$

A contribuição em  $S$  do TC é modelado por uma função Lorentziana e a MD por uma função Gaussiana, no que pode ser chamado de ajuste de perfil. Esse ajuste também pode usar de funções do tipo Pseudo-Voigt, Voigt, PearsonVII para sua descrição; disponíveis nos programas GSAS (83), FULLPROF (84), High-Score (85), RIETAN (86) e TOPAS (82). Já estratégias que empregam a modelagem física para  $S$  são chamadas de modelagens de perfil, onde se destacam as rotinas de WPPM (seção 4.1.5). É válido ressaltar que a XRPD é capaz de obter o TC mas não o tamanho de grãos, partículas ou domínios cristalinos. Essas definições podem variar com a literatura, sendo aqui adotada a nomenclatura do próprio manual do TOPAS – descrição da Figura 8(a). Como em geral a forma dos cristalitos são irregulares ou desconhecidas, uma solução elegante para o cálculo indireto do TC é apresentada por Bertaut (87). Nesta abordagem, cada plano cristalito possui um número  $n$  de células unitárias empilhadas ortogonalmente ao plano ( $hkl$ ), donde se pode retirar uma média do comprimento de coluna  $L_i$  para cada um destes – Figura 8(a). A análise detalhada de seus diferentes tipos de média também é encontrada no Anexo B – Origens do Alargamento de Perfil Causadas pela Microestrutura. Nos diferentes métodos de análise dos dados de XRPD, são diversas as médias de  $L_i$  obtidas, sendo elas catalogadas na Figura 8(b) e na Tabela 4 para diferentes abordagens. Uma breve descrição dessas abordagens segue nas próximas subseções.

Figura 8 – (a) Representação de partícula: definida como algo composto por um ou mais cristalitos, que podem estar separados por componente interfacial. Cristalito: cristais pequenos compostos material quimicamente homogêneo, cujos átomos estão em sequência periódica unidos por fronteiras altamente defeituosas. Domínio: volumes coerentes que não contém defeitos bidimensionais. (b) Diferentes médias de tamanho de cristalito que se podem obter *via* XRPD para uma distribuição logarítmica.



Fonte: adaptado de TOPAS 5 Technical Reference, Bruker (2014).

Tabela 4 – Diferentes médias de TC obtidas por técnicas de caracterização. DV significa Duplo-Voigt, WPPM Modelagem Completa de Padrão Policristalino (sigla em inglês) e TEM Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Nome	Descrição	Definição	Método
$L_M$	Modo	L mais frequente	TEM WPPM
$L_0$	Mediana	Mesmo TC menores e maiores que este valor	TEM WPPM
$L_{Num}$	Média Numérica	$\frac{\sum n_i L_i}{\sum n_i}$	TEM WPPM
$L_{Area}$	Média Ponderada em Área	$\frac{\sum n_i L_i^3}{\sum n_i L_i^2}$	Warren-Averbach DV-anisotrópico WPPM
$L_{Vol}$	Média Ponderada em Volume	$\frac{\sum n_i L_i^4}{\sum n_i L_i^3}$	DV (Scherrer alargamento integral ou FWHM) WPPM

Fonte: o autor.

### 4.1.3 Duplo-Voigt

Ao invés das funções Lorentzianas e Gaussianas mencionadas anteriormente, funções Voigt mais abrangentes podem ser correlacionadas às contribuições do TC e da MD. Esta função é definida por:

$$V(x; \sigma, \gamma) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} G(x'; \sigma) L(x - x'; \gamma) dx' \quad (6)$$

sendo  $G(x; \sigma) \equiv e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} / (\sigma\sqrt{2\pi})$  e  $L(x; \gamma) \equiv \gamma / (\pi(x^2 + \gamma^2))$ , onde  $\sigma$  e  $\gamma$  são as variâncias das funções Gaussiana e Lorentziana, respectivamente. Fenomenologicamente, atribui-se a modelagem do TC à parte Lorentziana e a função Gaussiana fica responsável por descrever melhor a parte da MD, sendo estes casos especiais da função Voigt. Contudo, em alguns casos isso não é observado, especialmente quando alguns materiais apresentam distribuição de tamanho Gaussianas (em objetos com alta orientação preferencial (88)) e cristalitos com tamanho muito pequeno (89). Sendo que a dependência da largura do pico varia com  $1/\cos(\theta_{hkl})$  para o TC e  $\tan(\theta_{hkl})$  para a MD, programas que usam desse método conseguem separar essas contribuições para obter as larguras integrais<sup>12</sup> dos picos de difração. A média do TC nesse caso será a média volumétrica ( $L_{vol}$ ), ao levar em consideração o alargamento integral do pico correlacionado no espaço recíproco. A descrição mais formal dessa abordagem é descrita por (82) e no Anexo B – Origens do Alargamento de Perfil Causadas pela Microestrutura.

### 4.1.4 Duplo-Voigt com Forma de Cristalito Anisotrópico

O macro<sup>13</sup> para o TOPAS, desenvolvido por Ectors D. *et al.* (90,91), propicia uma abordagem geométrica eficiente para o ajuste da morfologia dos cristalitos dentro do método DV. Com esse macro, obtém-se o TC aparente efetivo<sup>14</sup> fazendo sua conexão com a parte Lorentziana da função Voigt, retornando assim sua média em área (ou superfície,  $L_{area}$ ) do TC.

---

<sup>12</sup> A largura integral de um pico de difração corresponde à sua área dividida pela intensidade máxima desse mesmo pico. Detalhes no Anexo B.

<sup>13</sup> Macros são regras ou padrões que especificam como uma sequência de entrada deve ser mapeada para uma substituição de sequência de saída de um conjunto de programas. Neste caso, as regras são modificadas por códigos adjuntos ao programa TOPAS.

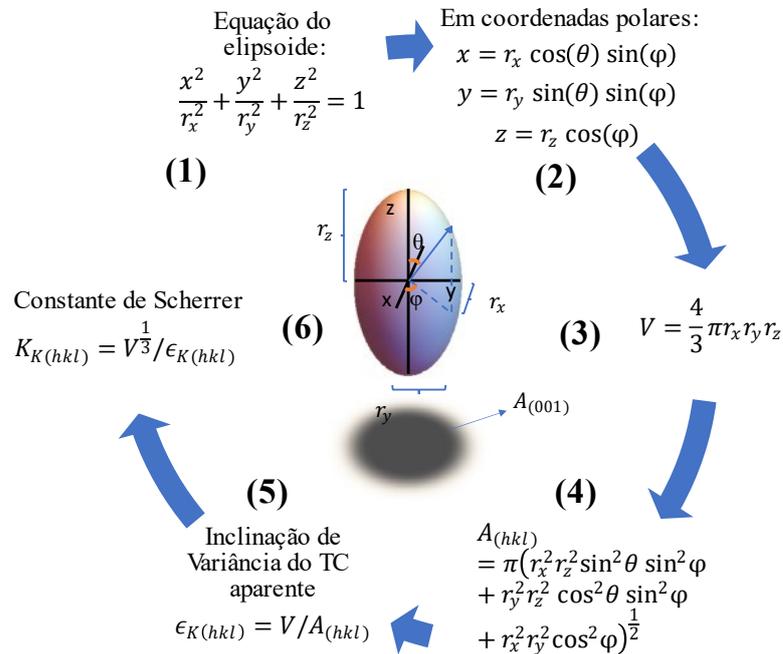
<sup>14</sup> TC aparente é o resultado obtido por abordagens DV, pois não obtém o valor real do cristalito, mas sim as médias  $L_{vol}$  e  $L_{area}$ . Efetivo quer dizer que se assume que todos os cristalitos têm uma forma semelhante, ou uma forma efetiva.

Nessa abordagem, podem-se modelar três tipos de formas para os cristalitos: elipsoide triaxial, elipsoide cilíndrico e cuboides; permitindo também a obtenção do valor do TC ‘real’ – raiz cúbica do volume médio. O TC real serve justamente para que seja possível comparar formas distintas para o cristalito pelo seu volume, estabelecendo apenas um parâmetro para a comparação de tamanhos de cristalitos com diferentes formas.

Na equação de Scherrer (4), a constante usada para modelos com forma isotrópica (esférica) assume valor de 0,89. Para outras morfologias esse valor muda, sendo a obtenção dessa constante o fator mais importante para essa abordagem. Porém, aqui são empregadas estratégias no espaço de Fourier, onde o objetivo passa a ser descobrir uma grandeza chamada de inclinação da constante de Scherrer  $K_{k(hkl)}$ . Um esquema de como o programa calcula essa constante é mostrada na Figura 9. Primeiro é necessário dar um chute inicial aos raios da elipse (passo 1) e a seus dois ângulos de orientação em relação aos planos cristalinos (passo 2, em coordenadas polares). Daí, pode-se calcular seu volume (passo 3) e a sua projeção linear de área (passo 4). Esta última varia com o plano cristalino e é ilustrada pela sombra na Figura 9 para  $(hkl) = (001)$ . Define-se a inclinação de variância do TC aparente  $\epsilon_{K(hkl)} = V/A_{(hkl)}$  (passo 5) como a razão do volume pela sua projeção linear de área, o que pode ser expandido para a morfologia que deseja modelar. A inclinação de variância da constante de Scherrer pode então ser obtida pela razão  $K_{k(hkl)}$  como mostrada no passo 6.

No macro desenvolvido para o TOPAS são refinados os valores dos raios dos elipsoides de forma sistemática, usando o teste de Hamilton (descrição na seção 4.1.6) para aferir a necessidade do refinamento de alguns parâmetros. O eixo  $x$  usado nas equações (Figura 9) corresponderá a direção do parâmetro de rede  $a$ , onde os ângulos  $\theta$  e  $\varphi$ , além de representar as coordenadas esféricas, podem indicar a inclinação do elipsoide em relação à célula unitária. Porém, estes ângulos serão mantidos como zero para não adicionar tantos parâmetros ao refinamento. É válido lembrar que na síntese mecanoquímica nenhuma forma específica é tida para os cristalitos. Porém, alguns apresentam formas que tendem para certas direções, que precisam ser modelados de forma efetiva por esse modelo. Sua necessidade ficará evidente quando os cristalitos são observados diretamente *via* TEM.

Figura 9 – Ilustração das equações usadas para a obtenção da constante de Scherrer.



Fonte: o autor com base nas equações de D. Ectors *et al.* Journal of Applied Crystallography (2015) [74]

#### 4.1.5 Modelagem Completa de Padrão Policristalino – WPPM

A *Whole Powder Pattern Modelling* (WPPM, tradução do título desta seção para o inglês) é uma opção de modelagem do padrão de difração de policristais na qual não é necessário supor nenhuma função arbitrária para a forma do pico e sua largura de linha em  $S$  (79) – equação (3). A modelagem abrange todo o padrão de difração, modelando-o através de parâmetros físicos que descrevem as principais características microestruturais do material. Pode-se dizer que do mesmo modo que o método de Rietveld é responsável pelo refinamento da estrutura cristalina, o WPPM é a técnica geral para refinamento da microestrutura. Dentre as capacidades dessa abordagem se destacam a medida das densidades de deslocamentos, do tipo de deslocamento, falhas gêmeas (*twin faults*, em inglês) e de deslizamentos entre planos, também sendo capaz de obter todas as médias de TC e suas distribuições para diferentes formas de cristalitos.

A WPPM se encaixa no que se pode chamar de análise de perfil de linha e recentemente pôde se juntar ao método de Rietveld no macro desenvolvido para o TOPAS (92). Nele, o refinamento de estrutura e microestrutura são feitos forma conjunta, usando da

vantagem de ambos. No que tange a análise do padrão de difração, a WPPM usa da Transformada de Fourier (TF) das contribuições convolvidas no perfil de linha – equação (3). Fazendo isso, essas contribuições aparecem multiplicadas no espaço recíproco, propiciando a descrição analítica dessas contribuições. A TF da intensidade,  $I(d^*)$ , para essa abordagem, obedece a equação base:

$$I(d^*) = k(d^*) \int \mathbb{C}(L)^{2\pi i L \cdot d_{hkl}^*} dL \quad (7)$$

onde  $d^*$  é o vetor de difração no espaço recíproco (semelhante ao vetor  $\mathbf{k}'$  na abordagem de Von Laue),  $d_{hkl}^*$  é este mesmo vetor na condição de Bragg,  $k(d^*)$  inclui diferentes termos geométricos que tem suas funções conhecidas (e. g. polarização de Lorentz, fator de estrutura, etc.) e as contribuições da microestrutura estão presentes em  $\mathbb{C}(L)$ . Algumas alterações práticas são feitas nessa equação para possibilitar seu uso, mas pode-se compreender a ideia por trás do método através dessa equação.

Os parâmetros microestruturais obtidos nesse trabalho serão a média e sua distribuição de TC, deixando para modelar a MD pelo ajuste de perfil Gaussiano (da mesma forma da DV). Isso porque a completa modelagem da MD depende da análise criteriosa de como os deslocamentos e defeitos ocorrem no material, algo que necessita de ampla pesquisa e que foge do escopo deste trabalho. A contribuição do TC em  $\mathbb{C}(L)$  chamada de  $A(L, \mu, \sigma)$ , tem forma analítica modelada por:

$$A(L, \mu, \sigma) = q_0(L, \mu, \sigma) - \frac{3}{2} q_1(L, \mu, \sigma) + \frac{1}{2} q_3(L, \mu, \sigma) \quad (8)$$

onde  $L$  é o comprimento de Fourier,  $\mu$  a média log-normal e  $\sigma$  sua variância.

$$q_n(L) = M_n L^n \operatorname{erfc} \left[ \frac{\ln L - \mu - (3 - n)\sigma^2}{\sigma \sqrt{2}} \right] \quad (9)$$

e  $M_n$  são os momentos da distribuição log-normal do TC dados por

$$M_n = \frac{1}{2} \exp \left\{ -n \left[ \mu + \left( 3 - \frac{n}{2} \right) \sigma^2 \right] \right\} \quad (10)$$

que dará a média de diâmetro para formas esféricas e desvio padrão ( $d. p.$ ):

$$\langle D \rangle = \exp \left( \mu + \frac{\sigma^2}{2} \right) \quad (11)$$

$$d. p. = \left\{ \exp(2\mu + \sigma^2) [\exp(\sigma^2) - 1] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

Nessas equações, sabendo os momentos da distribuição ( $M_n$ ), os parâmetros de média volumétrica e superficial também podem ser calculados.

Levando em consideração os modelos físicos e/ou fenomenológicos para a descrição completa dos picos de difração, a análise de seus vários fatores de concordância entre experimento e padrão calculado serão usados como critério de parada para o refinamento Rietveld. Os desempenhos das várias modelagens do padrão também podem ser analisados se comparado seu peso estatístico com o teste de Hamilton.

#### 4.1.6 Fatores de Concordância e Teste de Hamilton

O critério de parada no refinamento estrutural e microestrutural *via* Rietveld leva em consideração rotinas de mínimos quadrados. Essa rotina minimiza o termo  $\sum_i w_i (I_{oi} - I_{ci})^2$ , sendo  $w_i$  o peso estatístico do ponto medido  $i$ ,  $I_{oi}$  a intensidade observada e  $I_{ci}$  a intensidade calculada do padrão completo de difração. Na literatura, outros indicadores estatísticos também são usados para descrever a qualidade do ajuste, estando os principais catalogados na Tabela 5. Quanto mais esses indicadores se aproximarem de zero melhor será o ajuste, pois  $I_{oi} - I_{ci}$  tende a ser nulo. Exceção é feita para o *Goodness of Fitt* (GoF), que deve se avizinhar de 1.

O que se observa comumente no refinamento Rietveld é que a adição de mais parâmetros na modelagem (ou ajuste) de perfil acarreta em uma melhora em todos os índices de concordância. Porém, quando usado uma quantidade enorme de parâmetros para o ajuste, pode ocorrer o que se chama em inglês de *over-fitting*, que significa retirar mais informação do que é possível extrair com os dados à disposição. O teste de significância de Hamilton surge justamente como um critério para inibir isso (93), fazendo uso de fatores de concordância ponderados ( $R_{wp}$ ).

Tabela 5 – Fatores de concordância entre o perfil experimental e calculado.  $\sigma$  significa a variância estatística dos dados, M o número de pontos do padrão observado e P número de pontos usados no cálculo. O uso do apóstrofo determina que as contribuições da radiação de fundo,  $I_{bi}$ , são levadas em consideração.

Fator de Concordância	Equação
<b>R de perfil</b>	$R_p = \frac{\sum_{i=0}^{n-1}  I_{oi} - I_{ci} }{\sum_{i=0}^{n-1} I_{ci}}, R'_p = \frac{\sum_{i=0}^{n-1}  I_{oi} - I_{ci} }{\sum_{i=0}^{n-1}  I_{ci} - I_{bi} }$
<b>R de perfil ponderado</b>	$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^{n-1} w_i  I_{oi} - I_{ci} ^2}{\sum_{i=0}^{n-1} w_i I_{oi}^2}}, R'_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^{n-1} w_i  I_{oi} - I_{ci} ^2}{\sum_{i=0}^{n-1} w_i (I_{oi} - I_{bi})^2}}, w_i = \frac{1}{\sigma I_{oi}^2}$
<b>R esperado</b>	$R_{exp} = \sqrt{\frac{M-P}{\sum_{i=0}^{n-1} w_i I_{oi}^2}}, R'_{exp} = \sqrt{\frac{M-P}{\sum_{i=0}^{n-1} w_i (I_{oi} - I_{bi})^2}}$

---

**Goodness of Fit**

$$GoF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$$


---

Fonte: o autor.

Esse teste consiste em comparar modelos com mais parâmetros refinados, de fator de concordância ( $R_0$ ), com o modelo mais restrito ( $R_1$ ), analisando sua razão  $\mathcal{R} = R_1/R_0 > 1$ . Geralmente é usado o valor de  $R_{wp}$  para  $R_0$  e  $R_1$ , pois a descrição teórica do teste envolve sua própria definição. A análise da matriz de variância-covariância<sup>15</sup> de todos os parâmetros usados também é feita, retornando a probabilidade estatística do modelo menos restritivo de estar certo ( $\alpha$ ). Esta probabilidade tem valor de corte de 5%, o que significa que acima de 5% o modelo menos restrito é descartado e abaixo de 5% o modelo menos restrito é aceito.

O cálculo de  $\alpha$  é feito através da inversão numérica das equações para  $\mathcal{R}$ :

$$\mathcal{R}_{b,n-m,\alpha} = \left[ \frac{b}{n-m} F_{b,n-m,\alpha} + 1 \right]^{1/2} \quad (13)$$

onde se encontra  $F$  como limite da distribuição beta invertida (94):

$$\alpha = \int_F^{\infty} f(F') dF', f(F') = \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}v_2 + \frac{1}{2}v_2\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}v_1\right)\Gamma\left(\frac{1}{2}v_2\right)} v_1^{\frac{1}{2}v_1} v_2^{\frac{1}{2}v_2} F'^{\frac{1}{2}v_1-1} (v_2 + v_1 F')^{\frac{1}{2}(v_1+v_2)} \quad (14)$$

sendo  $b$  a diferença entre o número de parâmetros do modelo mais restritivo ao menos restritivo,  $n - m$  é o número de graus de liberdade no refinamento. Neste caso,  $n$  corresponde ao número de reflexões e  $m$  ao número de parâmetros refinados com o modelo mais restritivo.  $v_1$  e  $v_2$  correspondem a  $b$  e  $n - m$  na equação (14), respectivamente. Mais detalhes são encontrados na referência (93), onde se ressalva que apenas a comparação de parâmetros dentro de um mesmo modelo estrutural ou microestrutural é permitida neste teste. Também é destacada a importância do uso de fatores de concordância com peso estatístico para sua análise. O algoritmo para o cálculo de  $\alpha$  foi desenvolvido no programa Mathematica (95).

#### 4.1.7 Procedimentos Experimentais Adotados na Caracterização *via* XRPD

##### 4.1.7.1 Temperatura Ambiente

---

<sup>15</sup> Matriz de variância-covariância é uma matriz quadrada que fornece a covariância entre cada par de elementos de um dado vetor. Nesse caso, o vetor possui por componentes os valores dos parâmetros usados no refinamento.

A realização das medidas de difração foi feita em um difratômetro de modelo Panalytical X'pert Pro. Nele, a geração de raios X é proporcionada por um tubo de cobre, com tensão aplicada de 45 kV e corrente de 40 mA. Na geometria Bragg-Brentano, são usadas fendas Soller de 0,04 mm para colimar o feixe horizontalmente, fendas anti-espalhamento de 1°, fenda de divergência fixa de 0,5° e uma máscara de 10 mm (exceções serão descritas quando necessário). Um monocromador de grafite foi empregado para a diminuição da radiação fluorescente (característica para as amostras de Co) e da radiação  $K_{\beta}$  (proveniente do processo de interação dos elétrons com o alvo de Cu). Este monocromador possui ângulo de 26,4°. Para a detecção do feixe difratado, o detector linear X'Celerator RTMS foi usado, com abertura angular de 2,122°. O material em pó a ser caracterizado foi depositado em um porta-amostra de silício (*zero background*) com 16 mm de diâmetro e cerca de 2 mm de espessura. Na configuração  $\theta$ -2 $\theta$  Bragg-Brentano, o ângulo de difração é variado de 10° a 150°, usando passos de 0,05° a cada 240 s para a maioria das medidas. Uma faca posicionada acima da amostra pôde reduzir a contribuição do espalhamento do ar durante a medida, com a desvantagem de reduzir o ângulo final de detecção a 93°. A visualização do aparato instrumental se encontra na Figura 4(c), na página 36.

Para aquisição da contribuição instrumental no difractograma, a medida do padrão NIST LaB<sub>6</sub> 660b foi realizada nas mesmas configurações anteriores. Além disso, os dados foram analisados no programa TOPAS, com análise fundamental de parâmetros determinando  $W$ ,  $G$  e  $P$  da equação (3). A radiação do feixe refletido possui contribuições  $K_{\alpha 1}$  (com comprimento de onda  $\lambda_{K_{\alpha 1}} = 1,5405 \text{ \AA}$ ),  $K_{\alpha 2}$  com ( $\lambda_{K_{\alpha 2}} = 1,5444 \text{ \AA}$ ), sendo a razão de suas intensidades de 0,5005. Picos pouco intensos de  $K_{\beta 1}$  ( $\lambda_{K_{\beta 1}} = 1,5447 \text{ \AA}$ ),  $K_{\beta 2}$  ( $\lambda_{K_{\beta 2}} = 1,5348 \text{ \AA}$ ),  $K_{\beta 3}$  ( $\lambda_{K_{\beta 3}} = 1,39226 \text{ \AA}$ ) também foram observados e modelados usando os valores obtidos por Berger (96). A razão de intensidade das emissões ficou em  $K_{\beta 1}/K_{\alpha 1} = 3,8\%$ , dentro do recomendado pela fabricante do detector (< 4%).

#### 4.1.7.2 Altas Temperaturas

As medidas de Difração de Raios X de Policristais a Altas Temperaturas (HTXRPD, sigla em inglês) foram feitas em uma câmara a vácuo HTK-1600 AntonPaar, em ambiente com pressão menor que  $10^{-5}$  Torr, acopladas ao difratômetro X'pert Pro. Uma fina camada da amostra em pó foi depositada em um filamento de Pt (1,0 mm de espessura) responsável pelo

aquecimento. Este filamento é elevado a temperaturas entre 25° C a 900° C (dependendo da amostra), fazendo pausas em intervalos de 50° C ou 100° C para coleta do padrão de XRPD *in situ*. As rampas de aquecimento têm valores entre 2,5 a 5° C min<sup>-1</sup> acompanhadas de isotermas de 1 h na temperatura máxima. O filamento é resfriado com rampas entre 3,0 a 8,0° C min<sup>-1</sup> (valor exato foi explicitado em cada análise). Para esses experimentos um filtro de Ni é usado no feixe incidente e o monocromador é removido (comparando com as configurações à temperatura ambiente). A variação angular de  $2\theta$  vai de 20° a 63°, dada a limitação da câmara de vácuo. Cada medida toma 0,5 s por passo de 0,05°, onde o arco de difração é varrido três vezes, para diminuição da razão sinal/ruído. O tempo de medida total é de 23 min para cada passo de temperatura.

A seguir é mostrado uma breve discussão sobre as técnicas complementares de caracterização da amostra.

## 4.2 ESPALHAMENTO TOTAL

O tamanho nanométrico dos cristalitos pode induzir defeitos estruturais e/ou distorções na rede cristalina causadas por efeitos de superfície. Estes defeitos decorrem da falta de vizinhos para os átomos situados nas bordas desses cristais, diminuindo os potenciais de ligação na direção exterior a esse cristalito, criando relaxamento dos parâmetros da célula unitária. Essas distorções apresentam-se de forma singular no padrão de difração de raios X, contribuindo com o que se pode chamar de espalhamento difuso, que inclui também os efeitos de extinção dos planos de Bragg (descritos no Anexo B – Origens do Alargamento de Perfil Causadas pela Microestrutura). As abordagens convencionais de Rietveld comentadas acima não conseguem modelar por completo estes fenômenos do ponto de vista fundamental (exceção do WPPM (92)), pois estes métodos estão restritos às reflexões periódicas de Bragg. Nesses casos, a informação do espalhamento difuso fica imiscuída na linha de base do difractograma, que é modelada por um polinômio de Chebyshev, resultando em valores distorcidos para o TC e a MD. Técnicas de espalhamento de raios X visam justamente analisar o padrão de espalhamento total dos nanocristais (de caráter difuso e de Bragg), através de uma abordagem atomística que não necessite, via de regra, de estruturas perfeitamente cristalizadas.

Dentre os tipos de técnicas comumente usados para essa abordagem, duas despontam como as mais promissoras para o espalhamento total: a Análise por Função de Debye (DFA) (97) e a Função de Distribuição de Pares (PDF, sigla em inglês) (98). Esta última necessita da

transformação do padrão de difração *via* TF, sendo capaz de obter as distâncias interatômicas médias em sua análise. Sua grande vantagem se mostra na maneira eficiente de modelar estruturas amorfas. Porém, a análise fica restrita a esse espaço transformado e requer feixes de raios X com energias muito altas, produzidas apenas em grandes aceleradores de elétrons. A vantagem da DFA é lidar com ambos os espaços recíproco e real, onde o padrão de espalhamento dos raios X é modelado pela equação de Debye(99). Para a análise, a DFA requer um modelo estrutural confiável de acordo com descrições físico-químicas da estrutura de rede dos nanocristais (dando conta das partes ordenadas, desordenadas e defeituosas) e um modelo aprazível para a forma, tamanho dos cristalitos e suas distribuições.

Para essa modelagem, os dados usados nesse trabalho são obtidos em linhas de luz síncrotron usando a geometria de Debye-Scherrer (discutida posteriormente), o que reduz a contribuição experimental no padrão de espalhamento e aumenta a quantidade de picos de difração para análise. Porém, em determinados comprimentos de onda e para materiais com fator de absorção alto ( $A$ , vide seção 4.1.1), correções precisam ser feitas nos dados brutos, pois a DFA não inclui modelagem instrumental. Os principais efeitos observados são o espalhamento do ar e aberrações geométricas devido a interação do feixe com a porta amostra. Isso acrescenta contribuições na radiação de fundo e podem deslocar os picos de difração.

O conjunto de programas Claude Debussy (100,101) é usado para essa análise, no qual a equação de Debye é responsável pelo cálculo do padrão de espalhamento total:

$$\begin{aligned}
 I(q) = & \sum_{s=1}^{N_a} N_s o_s^2 b_s^2 \\
 & + 2 \sum_{s=1}^{N_a} o_s^2 b_s^2 T_s^2 \sum_{j>k=1}^{N_s} \text{senc}(2\pi q d_{jk,ss}) \\
 & + 2 \sum_{s>s'=1}^{N_a} o_s o_{s'} b_s b_{s'} T_s T_{s'} \sum_{j=1}^{N_s} \sum_{k=1}^{N_{s'}} \text{senc}(2\pi q d_{jk,ss'})
 \end{aligned} \tag{15}$$

Onde os termos significam:

- $I(q)$ : intensidade difratada obtida pela média esférica sobre todas as orientações possíveis dos cristalitos;
- $q = |\mathbf{q}| = 2\text{sen}(\theta)/\lambda$ : vetor de espalhamento;
- $N_a$ : número de espécies atômicas (igual a 2 para ligas de Co-Te);
- $N_s$ : número de átomos da espécie  $s$ ;

- $o_s$ : ocupação média do átomo (varia de 0 a 1, átomo não presente a presença total);
- $b_s$ : comprimento de espalhamento;
- $T_s$ : fator de agitação atômica de Debye-Waller.
- Se  $\mathbf{r}_{sj}$  é o vetor de posição média do átomo ( $j = 1 \dots N_s$ ),  $d_{jk,ss'} = |\mathbf{r}_{sj} - \mathbf{r}_{sk}|$  para pares de átomos iguais e não iguais;
- $\text{senc}(x) = \text{sen}(x)/x$ .

Para a implementação dessa modelagem é necessário fazer quatro medidas distintas: da difração do ar, do capilar, de transmissão<sup>16</sup> (calculando o coeficiente de absorção de raios X,  $\mu$ ) e a obtenção do padrão de difração convencional. Estas são necessárias para a redução dos dados da amostra, retirando qualquer contribuição instrumental do padrão de espalhamento, performada por rotinas numéricas desenvolvidas pelos próprios criadores do programa. Dos dados reduzidos é possível fazer o refinamento Rietveld para obtenção de um modelo estrutural e microestrutural preciso. Tudo isso é descrito de forma esquemática na primeira parte do esquema da Figura 10. O uso do programa Claude Debussy é dividido em dois: 1) calcula-se as distâncias interatômicas ( $d_{jk,ss'}$ ) através do programa Claude, onde pode-se empilhar as células unitárias a formar estruturas com diferentes formas e tamanhos – chamados de *clusters*. Então, o padrão de espalhamento é calculado para cada tamanho através do *sampling* (amostragem), que é guardada em um banco de dados. Isso está ilustrado na segunda parte da Figura 10. No passo 2) simula-se o padrão de difração para várias distribuições de tamanho com o uso do banco de dados obtidos em 1, sendo feito a comparação com os dados experimentais a fim de obter melhor acordo possível – última parte da Figura 10. Sendo assim, essa abordagem se encaixa no que pode chamar de modelagem de perfil, expandindo sua definição até a modelagem atômica. Justo esta característica permite modelar estruturas que podem não ser cristalinas, caso do arranjo de metais nobres em estruturas decaédricas e icosaédricas (102) e materiais com alta quantidade de defeitos.

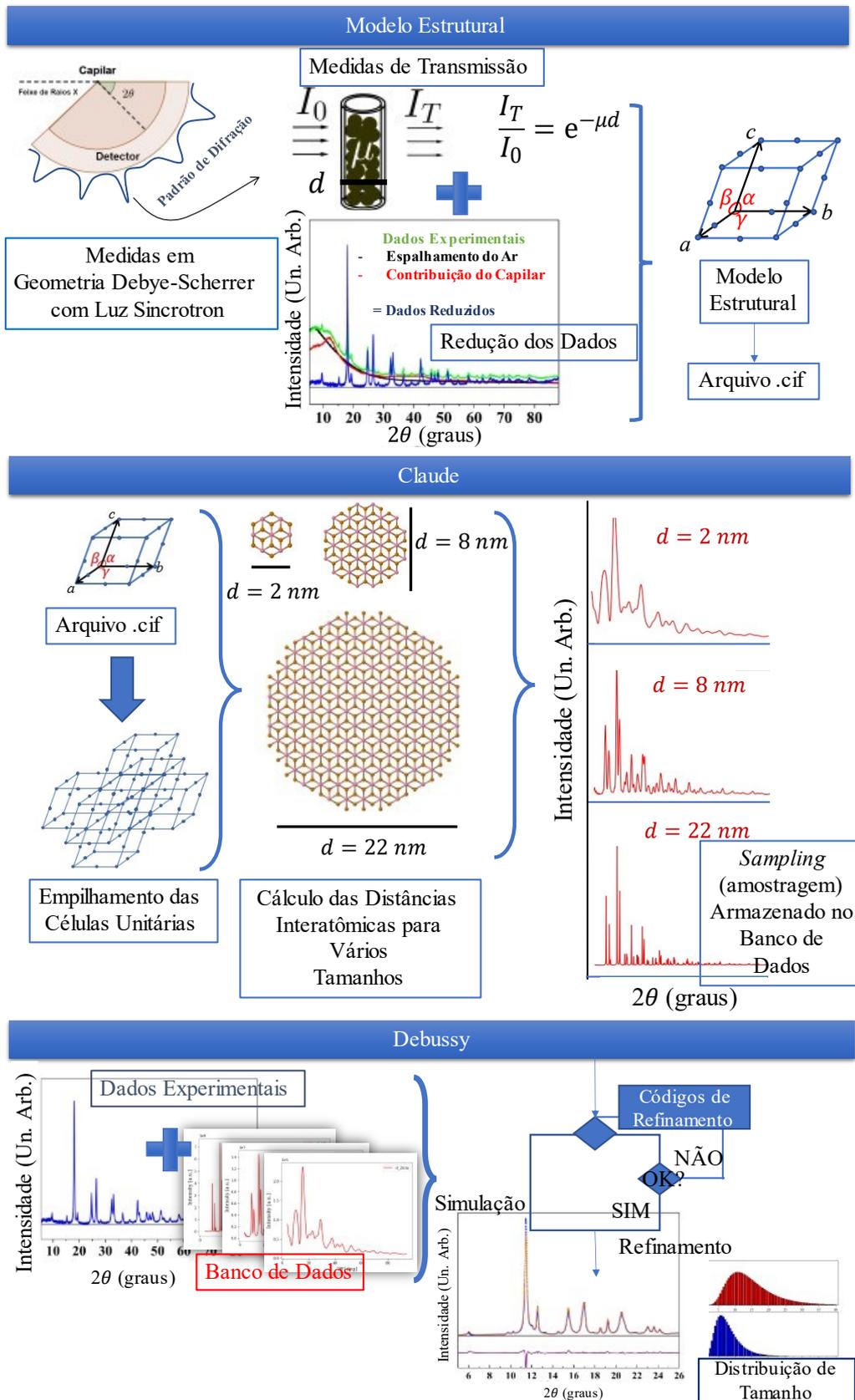
As medidas necessárias para a análise DFA foram realizadas em dois laboratórios de luz síncrotron: no *Swiss Light Source* (SLS, inglês para Fonte de Luz Suíça) situado no instituto Paul Scherrer, linha X04SA-MS21 e no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) no Centro de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), linha XRD-1 (proposta XRD1-20190070). O procedimento de medida é conhecido como Espalhamento Total de Raios-X de

---

<sup>16</sup> Medidas feitas a 0° na geometria Debye-Scherrer, onde se obtém a razão da intensidade inicial e intensidade absorvida pela amostra.

Ângulo Amplo (WAXTS, do inglês *Wide Angle X-Ray Total Scattering*), pois as medidas foram obtidas em ângulos ( $2\theta$ ) variando de 5-114° no SLS e de 10°-88° no LNLS. Os comprimentos de onda foram obtidos através da análise do material padrão de Si 640d, resultando em 22 keV ( $\lambda = 0,563829 \text{ \AA}$ ) e 14 keV ( $0,886410 \text{ \AA}$ ) para o SLS e LNLS, respectivamente. As medidas no SLS só foram possíveis devida a colaboração com o grupo ToScaLab.

Figura 10 – Esquema da aplicação da abordagem DFA pelo pacote de programas Claude Debussy.



Fonte: o autor baseado em A. Cervellino et al. Journal of Applied Crystallography (2010).

### 4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM, sigla em inglês) se trata de uma técnica capaz de obter valores estruturais e microestruturais através da observação direta dos cristalitos e parâmetros de rede. Isso evita a imposição de modelagens físicas ou matemáticas na caracterização do material, que podem induzir a erros sistemáticos na análise. Os equipamentos de microscopia utilizam-se de um canhão de feixe de elétrons, cujo feixe é manipulado através de aberturas e lentes, interagindo com as camadas eletrônicas do material a ser analisado. Dessa interação, resultam contrastes de intensidade (zonas escuras e claras) capturadas em câmeras CCD (do inglês *Charge-Coupled Device*) ou observadas diretamente em telas de material fluorescente. Essa técnica requer que as amostras possuam pouca espessura (na casa dos 5 a 100 nm) para que os elétrons atravessem o material analisado.

As imagens geradas por microscopia podem ser apresentadas de duas formas: com campo claro ou escuro. A primeira mostra a imagem convencional de transmissão e a última exhibe a reflexão de alguns cristais orientados em direções escolhidas, possibilitando uma melhor distinção entre os domínios cristalinos. A caracterização estrutural também pode ser feita através da difração de elétrons, efeito similar à difração de raios X, permitindo a visualização dos anéis de difração (anéis de Debye). Isso fornece uma celeridade na obtenção dos parâmetros estruturais se comparado a aferição direta dos mesmos de maneira visual. A seguir alguns comentários sobre a física dos processos acima-mencionados, suas vantagens e desvantagens:

- *Da formação das imagens*

Um canhão de elétrons e duas lentes condensadoras constituem o sistema de iluminação da TEM. A geração do feixe é feita através da diferença de potencial entre um filamento de W e uma placa metálica que serve de anodo, produzindo elétrons que atravessam uma abertura no centro desta placa. Esses elétrons acelerados são levados à coluna do microscópio, onde interagem com as lentes condensadoras (formadas por ímãs), que concentram os elétrons e os trazem para um ponto de foco logo acima da amostra a ser investigada. Passando por uma abertura pequena em formato circular, os elétrons encontram a amostra. Três são as possibilidades desse encontro: (1) os elétrons atravessam diretamente (sem interagir com a amostra), (2) podem ser espalhados sem perda de energia (espalhamento elástico) ou (3) perdem energia no processo de espalhamento inelástico. Neste último caso,

alguma energia é retida na amostra que a libera em forma de raios X ou por elétrons secundários, os quais podem ser utilizados na imagem de campo escuro. A amostra é cercada por lentes objetivas que magnificam a imagem por um fator de 50 vezes, o que é ainda ampliada por outras duas lentes em baixo da amostra. Essas lentes são chamadas de lentes intermediárias e projetoras, fazendo um aumento de  $6 \times 10^5$  vezes para uma aceleração de elétrons no canhão de 100 kV. Esses elétrons tem por destino final uma tela de material fluorescente ou podem ser detectados por câmeras CCD. O foco, o brilho e a magnificação podem ser modificados pelo usuário através da modificação das aberturas das lentes e fendas. A descrição detalhada da produção do feixe de elétrons até a formação da imagem pode ser encontrada em (103).

- *Difração de Elétrons em Área Seleccionada*

Usando o microscópio na configuração de imagem, seleciona-se a área em que se deseja que ocorra a difração de elétrons. A partir daí, o microscópio pode mudar sua configuração para difração ajustando lentes e aberturas na coluna do microscópio. As ondas de elétrons espalhadas pelos potenciais atômicos da amostra formam padrões de difração no plano focal posterior à mesma depois de serem focados pelas lentes objetivas. As ondas difratadas são recombinadas formando a imagem real quando interceptam o plano de imageamento (CCD ou tela de fósforo). Essa técnica é conhecida como Difração de Elétron de Área Seleccionada (SAED, sigla em inglês). O padrão de difração é observado no espaço recíproco, o que equivale matematicamente à TF da imagem no espaço real. Para amostras monocristalinas, pontos em arranjos regulares são observados, que se tornam anéis para uma amostra policristalina – descrição similar à Esfera de Ewald na seção 4.1.1, Figura 6. Mais detalhes são apresentados na referência (104). Essa capacidade de se fazer uso do espaço real, combinada com seu padrão de difração no espaço recíproco, apresenta grande vantagem para a técnica de microscopia eletrônica quando usadas de forma simultânea.

- Problemas na caracterização microestrutural *via* TEM

Apesar das vantagens da observação direta dos cristalitos e da estrutura atômica do material, essas imagens podem não mostrar todas as características da amostra (devido à baixa estatística e projeção 2D) e requerem muito esforço para adquirir uma boa estatística de seus parâmetros estruturais e microestruturais. Um problema inerente na observação de objetos tridimensionais por essa técnica é que apenas projeções 2D desses objetos podem ser observadas. Isso distorce a forma e tamanho do objeto no plano bidimensional, onde são

coletadas. Outro fator que é necessário ressaltar é a superposição dos cristalitos na imagem, onde objetos maiores podem bloquear a projeção de objetos menores (acima ou abaixo destes). Isso faz com que se observe uma distribuição de tamanhos maior do que a real. De forma matemática, a quantidade de superposições é proporcional a fração de volume da amostra e da espessura da região que é observada. Esse efeito pode ser reduzido pela imagem no modo campo escuro, distinguindo cada cristalito e sua orientação. A média  $L_{vol}$  da XRPD apresenta um problema de ordem similar, pois os cristalitos maiores tem maior peso nessa média devido ao uso de seu valor elevado a 4 (vide Anexo B – Origens do Alargamento de Perfil Causadas pela Microestrutura). Pelo que foi observado nesse trabalho, valores obtidos no TEM apresentam valores semelhantes ao  $L_{vol}$ , mas não há relação física ou matemática para que isso ocorra.

Outro fator importante na análise microestrutural pela TEM ocorre no caso das amostras que sofrem processos de fraturas e soldas a frio devido à moagem, onde não é possível distinguir uma forma clara para os cristalitos. Isso faz com que a própria definição de tamanho não seja precisa. No caso presente, será adotada a medida de Diâmetro Máximo de Calibre (DMC) para aferir o TC, onde a distância perpendicular máxima entre dois planos tangenciais ao cristalito é usada, tentando estabelecer algum parâmetro para seu tamanho. Os cristalitos tendem ainda a aglomerar durante a síntese, tornando mais difícil distinguir um cristalito de outro. Portanto, alguns valores de DMC podem não corresponder a uma medida de um cristalito, mas de dois (ou outra quantidade) que estejam agregados. Por isso, a média de DMC envolve a contagem de ‘supostos’ cristalitos.

As micrografias *via* TEM e os padrões SAED foram obtidos em um microscópio modelo JEOL JEM-1011 presente no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da universidade. Este possui magnificação máxima de  $6 \times 10^5$  e 100 kV de tensão, usados na aceleração de elétrons. As imagens foram coletadas digitalmente através de uma CCD, onde seu tratamento e análise são feitos em conjunto com os programas JEMS (105) e *Gatan Microscopy Suite* (106). A preparação da amostra para a medida é feita com a sonificação de uma pequena quantidade desta por alguns minutos dentro microtubo de 2 mL, cheio de álcool isopropílico. Depois dessa etapa, a amostra é gotejada em *grids* de Cu com filmes de C, onde seca em condição ambiente. Esses *grids* são inseridos no microscópio para análise.

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA

É sabido que os materiais são compostos por átomos ou íons que apresentam momentos magnéticos devido à sua estrutura eletrônica. Na inexistência de interação magnética entre esses íons e na ausência de campos magnéticos externos ( $H$ ), a soma vetorial (divida pelo volume total) de todos esses momentos (magnetização,  $M$ ) apresenta média nula para qualquer temperatura devido à sua direção aleatória. Apenas com a aplicação de campos externos nos materiais, pode-se observar interações entre os íons magnéticos localizados na estrutura, podendo resultar em  $M$  diferente de zero. Os materiais nos quais esses momentos se alinham com o campo externo podem ser chamados de ferromagnéticos (FM) ou paramagnéticos (resultando em  $M > 0$ ), onde o primeiro retém suas propriedades magnéticas a  $H = 0$  e o último perde parte de sua magnetização neste caso. Já outros em que seus momentos são antiparalelos, podem ser rotulados de antiferromagnéticos (com  $M = 0$ ), os quais tendem a manter a magnetização constante para  $H$  aplicado. Com isso, as características magnéticas dos materiais podem ser extraídas ao se observar o comportamento da magnetização do material com campo aplicado (a determinadas temperaturas). Experimentos dedicados para tal fim variam esse campo em sentidos opostos (de uma quantidade negativa à outra positiva), que então retorna para valores de campo iniciais. Essas medidas são chamadas de curvas de histerese, pois analisam a capacidade do material de reter seu “histórico” de magnetização.

Em uma descrição matemática, a  $M$  do material nestes experimentos está relacionada com o campo externo ( $H$ ) através da seguinte relação:

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (16)$$

sendo  $\mu_0$  a permeabilidade magnética no vácuo ( $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}$ ) e  $\mathbf{B}$  a indução magnética provocada por  $\mathbf{H}$  e pela magnetização. Essa indução provoca uma variação de fluxo magnético durante o experimento, e conseqüentemente gera uma força eletromotriz nas bobinas de captação próximas da amostra. Esse sinal elétrico então é medido, sendo ele proporcional à magnetização ( $M$ ) do material. Durante o experimento, para  $H$  altos, a magnetização tende a saturar ( $M_S$ ), significando que o valor de  $M$  se mantém constante com  $H$ . Essa saturação ocorre quando todos os domínios magnéticos possíveis da amostra se alinham com o campo externo resultando em maior fluxo magnético possível. Quando o campo magnético se extingue, dependendo da característica do material, é possível observar alguma magnetização remanente ( $M_R$ ), fator que contribui para sua caracterização ferro- ou paramagnética. Se for FM, o campo

externo aplicado para que o módulo da magnetização volte a se tornar nulo é chamado de campo coercivo ( $H_C$ ).

Em alguns casos, devido ao seu tamanho nanométrico e a temperaturas suficientemente altas, certos materiais também podem apresentar características Super Para Magnéticas (SPM), caracterizadas por valores de  $H_C$  e  $M_R$  nulos nas curvas de histerese. Isso acontece pela alta agitação térmica dos cristalitos, e conseqüentemente de seus domínios magnéticos<sup>17</sup>, que faz girar seus vetores de momentos magnéticos em direções aleatórias em relação às suas direções de equilíbrio. Com campo aplicado, os domínios magnéticos se alinham em direção ao campo externo ( $\mathbf{H}$ ) com facilidade, apresentando susceptibilidade magnética superior aos materiais paramagnéticos convencionais. Porém, esse comportamento não é notado para nanomateriais se alguma interação FM entre esses domínios magnéticos acontecer, que pode ser provocado pela aglomeração dos nanocristais (o que acontece para materiais moídos) e também por alguns cristalitos com tamanhos maiores presentes na amostra. Essa interação (ou o próprio tamanho) impede a oscilação livre dos vetores de momento magnético de cada um dos cristalitos e, devido à direção preferencial em que estes domínios magnéticos agora possuem, quando o campo externo se anula ( $H = 0$ ) a soma dos momentos magnéticos não se anulará. Com isso, a  $M$  tende a ter um valor positivo maior que zero, resultando em  $M_R \wedge H_C > 0$ . Esse efeito pode ser chamado de anisotropia FM, por causa da direção preferencial que os momentos magnéticos possuem, fazendo com que estes já não estejam em direções completamente aleatórias.

Para o ajuste dos dados experimentais de histerese magnética através de simulações numéricas das contribuições físicas mencionadas anteriormente, são modeladas duas fases distintas que se comportam como fases FM e SPM. Nessa modelagem, o procedimento da referência (107) é adotado, onde a  $M(H)$  é separada em duas partes:

$$M(H) = M^{FM}(H) + M^{SPM}(H) \quad (17)$$

sendo  $M^{FM}(H)$  contribuição da fase FM e  $M^{SPM}(H)$  a contribuição da fase SPM para curva de magnetização. Assumindo baixa interação entre as partículas SPM, a magnetização dessa contribuição pode ser descrita pela equação de Langevin:  $L(\alpha) = \coth(\alpha) - 1/\alpha$ . Como a distribuição do tamanho desses domínios magnéticos é levada em consideração, portanto, é

---

<sup>17</sup> Grupos pequenos de átomos que têm elétrons com mesma orientação magnética. Estes domínios são geralmente menores que o TC.

necessário que o cálculo da magnetização se utilize da superposição ponderada das contribuições de Langevin para cada tamanho:

$$M^{SPM} = M_S^{Co-Te} \int_0^\infty L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) f(V) dV \quad (18)$$

sendo  $\mu = M_S^{Co-Te} V$  o momento magnético de uma partícula com domínio único do telureto de Co (*bulk*<sup>18</sup>), levando em consideração sua magnetização de saturação  $M_S^{Co-Te}$  e volume  $V$ .  $f(V)$  é a distribuição de volume dos domínios magnéticos, que se relacionado à forma esférica, permite sua correlação com a distribuição de seus diâmetros ( $d$ ). Uma vez obtida a contribuição SPM, pode-se obter a contribuição da parte FM relacionando-a com a equação (17). Os valores da  $M_S$ , da  $M_R$  e do  $H_C$  também podem ser obtidos através das simulações dos laços de histerese, resultando valores mais precisos do que a mera interpolação dos pontos medidos nessas curvas de magnetização. Para essa análise é necessária a normalização dos dados de magnetização pelo volume da parte cristalina da amostra.

Para uma análise mais acurada acerca dos efeitos de interação entre os domínios magnéticos dos nanocristais (parte FM), é feita a plotagem das curvas de interação  $\delta M_R(H)$ . Para tal, técnicas *in-field* (com campo aplicado) são usadas, utilizando-se de medidas dos laços maiores de histerese (onde o campo externo tem seu sentido gradualmente invertido até uma quantidade igual em módulo) e de curvas de recuo<sup>19</sup> (curvas que partem do campo máximo até  $H_C$  e retornam para o campo máximo aplicado). Seguindo a proposta do prof. J. Geshev (108), isso permite a simplificação de experimentos e possibilita a medida de materiais que não podem ser desmagnetizados. A curva de interação  $\delta M_R(H)$  é construída através da soma entre a parte positiva do laço de recuo,  $M_{rec}(H)$ ; à curva simétrica da parte estendida do laço de recuo negativo (com relação à origem do sistema de coordenadas),  $M_{sim}$ ; e diminuída da soma das contribuições máximas dos braços de subida e descida do laço de histerese,  $2\bar{M}_{his}(H)$ . A equação dessa curva é dada por:

$$\delta M_R(H) = M_{rec}(H) + M_{sim}(H) - 2\bar{M}_{his}(H) \quad (19)$$

Essa relação é válida para qualquer sistema que apresente laços maiores de histerese simétricos. Na análise dessas curvas, sua forma é levada em consideração para a determinação das características dos materiais. No caso observado neste trabalho, valores negativos de

<sup>18</sup> Material em larga escala.

<sup>19</sup> Curvas de recuo também podem ser chamadas de Curva de Reversão de Primeira Ordem (FORC, sigla em inglês).

$\delta M_R(H)$  podem indicar interações (comumente dipolares) que estabilizam o estado desmagnetizado do material ( $M = 0$ ).

Para a realização desse tipo de caracterização magnética, medidas dos laços de histerese e de recuo foram realizadas em dois equipamentos diferentes: Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM, do inglês *Vibrating Sample Magnetometer*) e no Sistema de Medidas de Propriedades Físicas (PPMS, do inglês *Physical Property Measurement System*). No primeiro, o modelo de equipamento usado é um Microsense EV9, com campo magnético que varia de -20 kOe a 20 kOe em temperatura ambiente. Este é capaz de analisar uma amostra de aproximadamente 10 mg que é inserida em tubos de vidro na modalidade de haste em pó. A magnetização tem dimensões de emu, que podem ser divididas pela massa total da amostra usada na medida ou pelo volume correspondente à parte cristalina, facilitando a comparação com valores de outros trabalhos. A normalização pelo volume usa dos dados de densidade e da proporção de fase nas amostras obtidas *via* XRPD-Rietveld. Já o PPMS faz uso de processo similar ao VSM, permitindo uma amplitude maior para o laço de histerese de até 90 kOe. Também é possível variar a temperatura da amostra de 1,8 K até 400 K nesse sistema, onde se obtêm as curvas de magnetização por temperatura a campo nulo (ZFC, do inglês *Zero Field Cooling*) e não nulo (FC, do inglês *Field Cooling*). A quantidade de amostra usada no PPMS é pouco maior (variando de 20 a 30 mg), que são inseridas numa porta amostra de policarbonato centralizadas em uma calha de cobre. As análises e simulações dos dados magnéticos são feitas em parceria com o professor Julian Geshev (Universidade Federal do Rio Grande do Sul) e com o Dr. Vagner Zeizer Carvalho Paes (Universidade Federal do Paraná), usando de rotinas computacionais desenvolvidas pelos mesmos pesquisadores.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados os resultados e discussões sobre a formação das diferentes fases nanocristalinas do sistema Co-Te, suas caracterizações e propriedades.

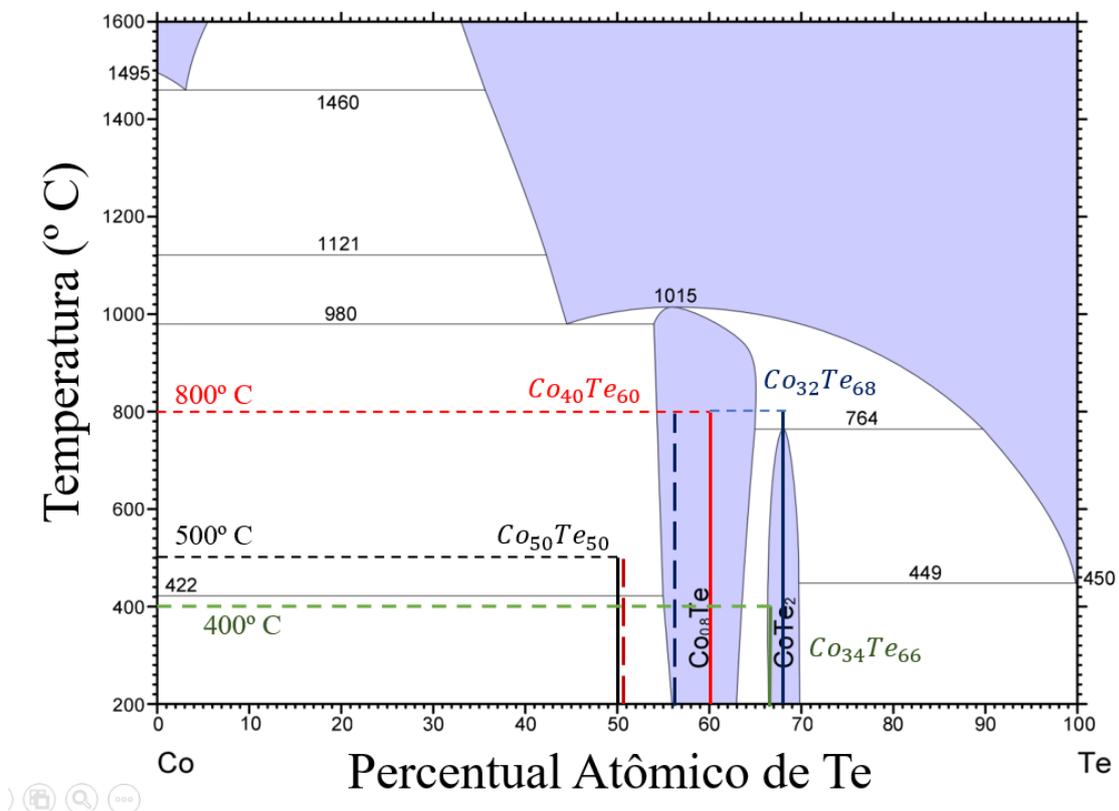
Para a síntese dos nanomateriais, o diagrama de fases desse sistema é varrido seguindo as proporções iniciais de reagentes mostradas na Figura 11 (modificado de (109)). Das duas regiões de homogeneidade situadas para  $\text{Co}_x\text{Te}_{100-x}$  entre  $x = 44,6-35,8$  (110) e entre  $x = 33,3-30,4$  (61), foram obtidas as quatro fases cristalinas dos teluretos de Co: niquelina, marcassita, pirita e trigonal. As amostras obtidas também foram submetidas a tratamentos térmicos, com as temperaturas máximas ilustradas nessa mesma figura. Na primeira região, apenas uma síntese foi realizada com estequiometria de  $\text{Co}_{40}\text{Te}_{60}$ , resultando em três fases de Co-Te em proporções diversas até 15 h de processamento. Como nessa região era esperada apenas a síntese da fase niquelina, a proporção de Te foi reduzida para  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$  em um novo lote, onde se obteve a fase niquelina com 90% de pureza para o mesmo tempo de moagem. Para essa estequiometria inicial foram feitos dois lotes com parâmetros de síntese idênticos. A segunda região de homogeneidade ( $x = 33,3-30,4$ ) foi explorada por duas sínteses com percentuais atômicos de  $\text{Co}_{34}\text{Te}_{66}$  e  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ , onde ambas apresentaram a fase marcassita com 6 h de processamento. Ambas as amostras apresentaram cerca de 85% de pureza para a fase marcassita, com os 15% faltantes em proporção de massa correspondendo ao Te e Co não reagidos, como também de pequenas contribuições da fase pirita (obtidas através da análise XRPD). Um segundo lote foi feito para aferir a reprodutibilidade de síntese para a  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ , que também atestou que a marcassita já se fazia presente na amostra com 5 h de moagem. Para tempos de processamento de até 15 h da  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ , foi observado o surgimento das fases pirita e trigonal, onde cada uma correspondeu à metade da proporção de massa. Portanto, apesar de não obter fases nanocristalinas de forma completamente pura, a síntese mecanoquímica demonstrou sintetizar cada uma delas.

Estudos *a posteriori* revelaram que o reagente de Te usado nas sínteses de  $x = 32,34,40$  apresentou oxidação com tempo de estoque. A análise do padrão de difração desse reagente foi feita com o intuito de determinar a real proporção atômica entre os reagentes de Co e Te, apresentada na Figura 11 (linhas tracejadas). Esta análise considera que todo o Te (e óxido de Te) presentes está na forma cristalina, o que exclui as contribuições amorfas dos óxidos e torna a análise XRPD imprecisa. O percentual de fase dos óxidos é de aproximadamente 16% em proporção em massa do reagente inicial de Te micrométrico e em 2% para o granular, o que

pode variar devido a imprecisão do ajuste (que acontece devido à certa orientação preferencial notada). A presença desses óxidos já demonstrou retardar o aparecimento das fases principais pela moagem, pois parte da energia despendida na moagem é usada para a separação dos óxidos (26). Uma discussão sobre a correção dos valores das proporções atômicas segue no Apêndice A – Oxidação dos Reagentes de Te. A nomenclatura inicial (ao invés da real) é usada para designar a proporção de reagentes usada. Alguns óxidos de Co foram notados para a amostra de  $\text{Co}_{40}\text{Te}_{60}$  e  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ , que tem origem na contaminação dos reagentes.

Nesse trabalho, quatro técnicas experimentais de caracterização foram usadas: XRPD, espalhamento total, TEM e medidas (e simulações) magnéticas. A nomenclatura designada para se referir às amostras é:  $\text{Co}_x\text{Te}_{100-x} - T\text{h-d L-M m}$ , onde  $x$  é a proporção de Co usada na síntese,  $T$  é o tempo de moagem,  $d$  é o número do lote e  $M$  o tempo de estoque da amostra. Se ocultados algum desses itens é porque sua menção não é importante durante a discussão. Um esquema mostrando as amostras sintetizadas e suas principais características é disposta na

Figura 11 – Diagrama de fases para o sistema Co-Te. As linhas coloridas representam as estequiometrias iniciais usada neste trabalho (escritas com mesma cor). As temperaturas se referem ao tratamento térmico na HTXRPD. As linhas tracejadas representam a correção da estequiometria devido à oxidação do reagente de Te.



Fonte: modificado de Ishida K., 1990.

Tabela 6. Os resultados das sínteses e suas caracterizações serão analisados nas seções a seguir.

Tabela 6 – Resumo das sínteses e métodos de caracterização feitas nessa dissertação. O *X* representa que a contagem dos DMC e SAED foram feitas. A parte magnética mostra apenas mostra as características magnéticas mais importantes.

Amostra	Fases Majoritárias de Co-Te	XRPD	TEM	Análise Magnética
<b>Co<sub>32</sub>Te<sub>68</sub> 1L</b>				
3 h	Marcassita	Não modelada		SPM, FM
6 h	Marcassita	DV, DV-Anisotrópico	<i>X</i>	SPM
9 h	Pirita & Marcassita	DV		SPM
12 h	Pirita & Trigonal	DV		SPM
15 h	Pirita & Trigonal	DV, DV-Anisotrópico, HTXRPD	<i>X</i>	SPM
<b>Co<sub>32</sub>Te<sub>68</sub> 2L</b>				
3 h	Marcassita	Não modelada		SPM, FM
5 h	Marcassita	DV, DV- Anisotrópico		SPM
6 h	Marcassita	DV, DV- Anisotrópico		SPM
<b>Co<sub>34</sub>Te<sub>66</sub> 1L</b>				
3 h	Marcassita	Não modelada		SPM, FM
6 h	Marcassita	DV, DV-Anisotrópico, HTXRPD		SPM
<b>Co<sub>40</sub>Te<sub>60</sub> 1L</b>				
3 h	Não presente	Não modelada		SPM, FM
6 h	Niquelina, Pirita, Trigonal	DV		SPM, FM
9 h	Niquelina, Pirita, Trigonal	DV		SPM, FM
12 h	Niquelina, Pirita, Trigonal	DV		SPM, FM
15 h	Niquelina, Pirita, Trigonal	DV, WPPM, DFA, HTXRPD	<i>X</i>	SPM, FM
<b>Co<sub>50</sub>Te<sub>50</sub> 1L</b>				
3 h	Não presente	Não modelada		SPM
6 h	Niquelina	DV		SPM
9 h	Niquelina	DV		SPM
12 h	Niquelina	DV		SPM
15 h	Niquelina	DV, DV-Anisotrópico, HTXRPD	<i>X</i>	SPM
<b>Co<sub>50</sub>Te<sub>50</sub> 2L</b>				
3 h	Não presente	Não presente		SPM
6 h	Niquelina	DV		SPM
9 h	Niquelina	DV		SPM
12 h	Niquelina	DV		SPM
15 h	Niquelina	DV, HTXRPD		SPM

Fonte: o autor.

## 5.1 SISTEMAS $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ e $\text{Co}_{36}\text{Te}_{66}$

Nessa composição, é observado um acentuado polimorfismo para os diteluretos de Co, resultando em três fases cristalinas até 15 h de moagem. Existe uma dificuldade intrínseca de se separar essas fases e obter sistemas com única fase, sendo a amostra com 6 h de processamento o sistema que apresentou maior concentração de uma das fases (marcassita). Como boa parte da proporção de fase restante corresponde ao Te (*P3121*) não reagido, também foi experimentado diminuir sua proporção na estequiometria inicial em um outro lote, a  $\text{Co}_{34}\text{Te}_{66}$ . Contudo, isso não contribuiu para a purificação da fase, repetindo a mesma proporção de Te não reagido da estequiometria inicial anterior ( $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ ). Para tempos de moagem superiores a 6 h ( $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -9,12,15h-1L), observa-se o surgimento de duas novas estruturas cristalinas para os diteluretos de Co: as fases pirita e trigonal. Essas duas fases apresentam proporções em massa semelhantes com 15 h de processamento.

Por essa razão, esta seção é dividida em duas partes: uma contemplando a investigação até 6 h de moagem e outra até as 15 h finais. Usam-se aqui duas abordagens para as análises dos dados de XRPD de laboratório (LDRX): DV e DV-anisotrópico, capaz de obter os parâmetros estruturais e microestruturais da amostra. Já os padrões de difração medidos em fontes de luz síncrotron (SLS) da amostra  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -15h-1L-6m foram modelados usando as abordagens de WPPM e DFA. A amostra  $\text{Co}_{34}\text{Te}_{66}$ -6h-1L-14m foi tratada termicamente até 430° C para determinação dos coeficientes de dilatação térmicos da marcassita medindo os padrões XRPD *in situ* nas câmaras de vácuo da HTK acopladas ao difratômetro. Já a  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -15h-1L-12m foi tratada termicamente à 900° C para a determinação desses coeficientes para a fase trigonal. A contagem dos DMC *via* TEM também foi feita para ambas as amostras de  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -6h-18m e -15 h-18m, onde sua média foi comparada ao obtido pelas abordagens XRPD. O programa JEMS (105) também simulou seus anéis de Debye da SAED com os parâmetros de rede obtidos *via* XRPD. Em colaboração com o Dr. Vagner Zeizer Carvalho Paes (Departamento de Física - Universidade Federal do Paraná) e com o Prof. Dr. Julian Geshev (Instituto de Física – Universidade Federal do Rio Grande do Sul), pôde-se extrair as características magnéticas dos nanocristais como: magnetização de saturação, tamanho médio de domínio magnético, caráter SPM e FM, *etc.* Já em colaboração com o grupo Ampere do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, pôde-se aplicar a amostra  $\text{Co}_{34}\text{Te}_{66}$ -6h-1L-12m na detecção de ácido ferúlico em experimentos eletroquímicos

(vide Apêndice C – Detecção de Ácido Ferúlico via Eletroquímica usando a amostra  $\text{Co}_{34}\text{Te}_{66}$ -6h-1L-12m).

### 5.1.1 XRPD das amostras de $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ e $\text{Co}_{34}\text{Te}_{66}$

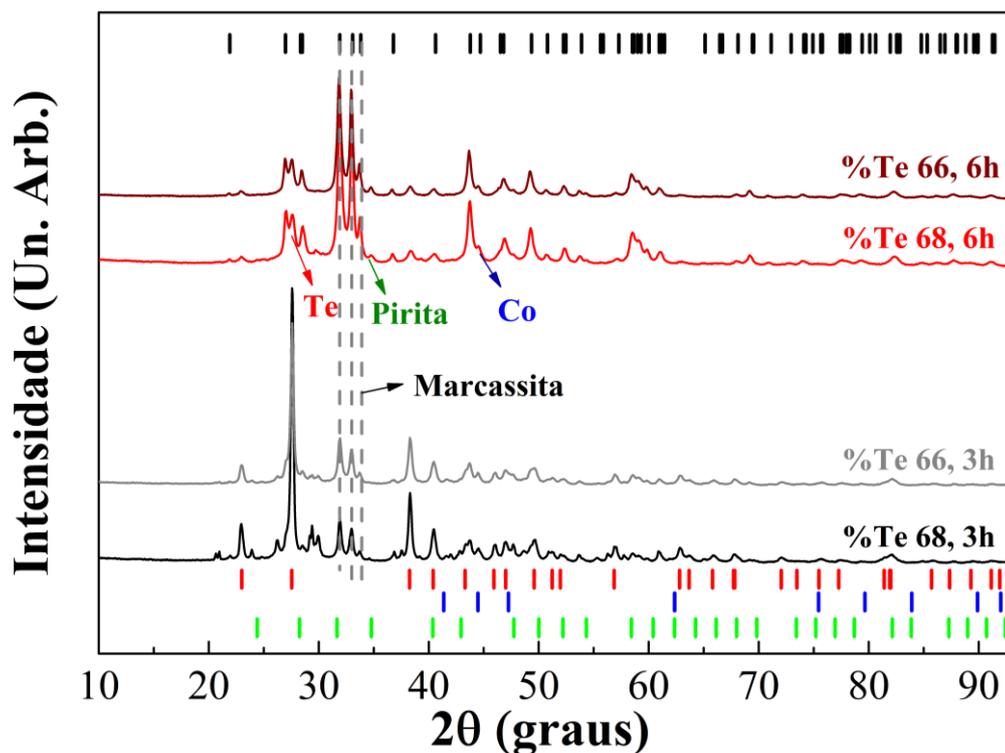
#### 5.1.1.1 XRPD $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ e $\text{Co}_{34}\text{Te}_{66}$ -3 até 6 h de moagem

A Figura 12 mostra como se dá o surgimento a fase marcassita pela aparição de seus picos de Bragg nos difractogramas XRPD (obtidos no LDRX), para ambas as estequiometrias iniciais:  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -1L e  $\text{Co}_{34}\text{Te}_{66}$ -1L. O processo de nucleação da marcassita é notado a partir de 3 h de moagem, onde é possível observar os seus três picos característicos nas vizinhanças de  $2\theta = 30^\circ$ . Essa fase passa a corresponder aproximadamente a 85% da proporção em massa da amostra com 6 h de moagem, segundo a própria análise dos difractogramas. Para esse tempo de processamento, também é possível identificar uma nova estrutura com mesma proporção atômica de  $\text{CoTe}_2$ , de grupo espacial  $Pa-3$  (pirita). Isso significa que o processo de nucleação da marcassita não evolui mais partir de 6 h. Uma possível explicação para aparição da pirita reside na maneira em que os átomos de Te se difundem na matriz de Co, o que não ocorre de forma suficientemente efetiva para causar completa reação entre os reagentes iniciais (vide seção 3). Isso faz com que os átomos do material de Te não reagido comecem a formar essa nova fase cúbica (pirita). Com a estequiometria inicial de  $\text{Co}_{34}\text{Te}_{66}$ , pretende-se diminuir a proporção de Te para formação da marcassita de forma mais pura em um novo lote, sem ultrapassar o limite de homogeneidade do diagrama de fases (Figura 11). Contudo, a  $\text{Co}_{34}\text{Te}_{66}$ -6h-1L apresentou mesmo grau de pureza, o que faz crer que a difusão do Te na matriz do material dúctil é o efeito mais importante a impedir a purificação da marcassita na amostra (vide seção 3). A presença de materiais não reagidos é de 2.7(4)% e 8.0(4)% para o Co ( $P6_3/mmc$ ) e Te ( $P3121$ ), respectivamente – dados da  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -6h-1L. A proporção restante de 2.6(4)% em massa é creditada à fase pirita, tendo similar proporção para a  $\text{Co}_{34}\text{Te}_{66}$ -6h-1L. Nenhuma explicação formal é dada para o desaparecimento da fase  $\alpha\text{-TeO}_2$  às 6 h de moagem. Porém, pode-se presumir que ela possa se encontrar na componente interfacial do material ou assumir forma amorfa, que não pode ser observada *via* XRPD.

Para a análise microestrutural, são comparados dois métodos de ajuste de perfil: DV e DV-anisotrópico, como mostrado na Figura 13 para a amostra  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -6h-1L. A Tabela 7 mostra os valores dos parâmetros estruturais e microestruturais obtidos dessas duas análises.

Pode-se observar que a abordagem DV anisotrópica fornece fatores de concordância menores do que a DV para o padrão de XRPD, apresentando 14% de diminuição do  $R_{wp}$  modelando apenas um parâmetro a mais. A análise visual indica uma melhora significativa nos picos principais e nos picos a altos ângulos, como pode-se observar na Figura 13(b). O TC real ( $L_{area}$ ) obtido é de 13,0(2) nm usando a forma elipsoidal, o que significa metade da média com peso volumétrico ( $L_{vol}$ ) de 25 nm obtida pela abordagem mais DV. A média do TC real é sempre menor do que o esperado para a volumétrica (111) devido a restrições geométricas, o que é observado nesse caso.

Figura 12 – Difractogramas das amostras  $Co_{32}Te_{68}$  e  $Co_{34}Te_{66}$ - 3 a 6h-1L. Seus respectivos tempos de moagem e estequiometrias iniciais são mostrados à direita. Os marcadores negros correspondem à fase marcassita, os vermelhos ao Te  $P3_121$ , verde a pirita, e os azuis ao Co  $P6_3/mmc$ .

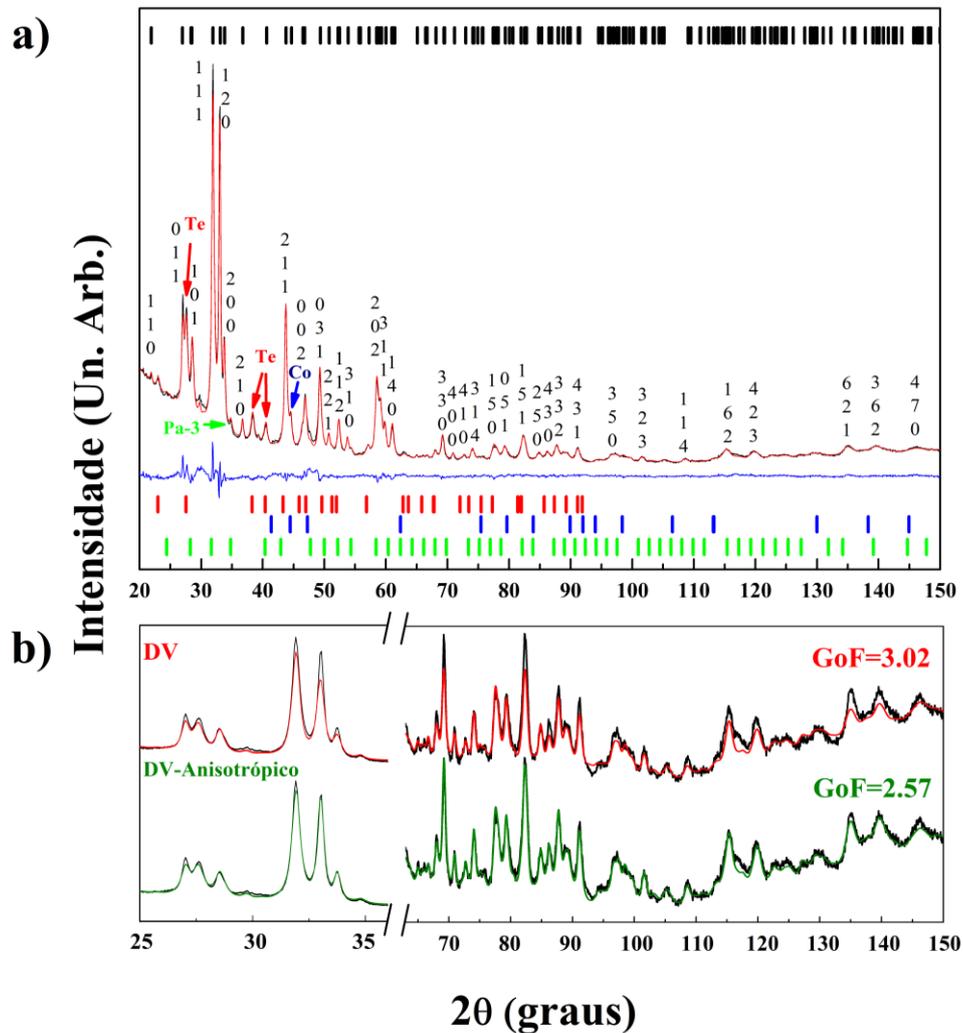


Fonte: o autor.

Na modelagem DV-anisotrópica, as direções  $x$  e  $z$  do elipsoide correspondem às direções  $[1\ 0\ 0]$  e  $[0\ 0\ 1]$  do cristal, respectivamente. Nessa abordagem, os valores de dois raios desse elipsoide foram refinados de forma conjunta como constatado pelo teste de Hamilton. Como pode ser observado na Tabela 8, os valores de  $\alpha$  são maiores que 5% (percentagem de corte) para o modelo onde os raios do elipsoide são  $r_y = r_z \neq r_x$ , o que significa que esse modelo mais restritivo (onde  $r_y = r_z$ ) é o correto. O modelo esférico ( $r_y = r_z = r_x$ ) apresenta valores próximos a zero para  $\alpha$ , significando que mais parâmetros podem ser livres nos ajustes.

As outras combinações  $r_x = r_y$  e  $r_x = r_z$ , apresentam  $R_{wp}$  menores, portanto, não são consideradas.

Figura 13 – Difractograma da amostra  $Co_{32}Te_{68}$ -6h-1L obtidas no LDRX. (a) A linha negra mostra os dados medidos com monocromador e sem fca. A linha vermelha representa o ajuste de perfil *via* DV e a curva em azul apresenta a diferença entre ambas. Os marcadores representam as reflexões de acordo com as cores da figura anterior. Acima dos picos estão os principais índices de Miller para a fase marcassita. (b) Comparação entre os ajustes DV e DV-anisotrópico do mesmo difractograma. As cores fazem indicação ao modelo usado e seus correspondentes GoFs.



Fonte: o autor.

Tabela 7 – Informações estruturais e microestruturais da  $Co_{32}Te_{68}$ -6h-1L obtidas através do ajuste de perfil do padrão de XRPD para dois modelos DV e DV-anisotrópico. \* Significa TC real.

Estrutura e Microestrutura	DV	DV-Anisotrópico
<b>Parâmetros de Rede (Å)</b>	$a = 5,3183(5)$	$a = 5,3181(4)$
	$b = 6,3238(5)$	$b = 6,3224(4)$
	$c = 3,8776(3)$	$c = 3,8770(3)$
<b>Volume da Célula Unitária (Å<sup>3</sup>)</b>	130,4(2)	130,35(2)

<b>Coefficiente de Absorção Linear do Cristal (cm<sup>-1</sup>)</b>	2212,7(3)	2213,6(3)
<b>Densidade do Cristal (g/cm<sup>3</sup>)</b>	8,000(1)	8,0030(9)
<b>Posições dos átomos</b>	x = 0,2198(3)	x = 0,219(3)
	y = 0,3615(2)	y = 0,3612(2)
	z = 0,0000	z = 0,0000
<b>% <math>\gamma</math>-CoTe<sub>2</sub></b>	85,4(6)	85,3(5)
<b>TC (nm)</b>	24,7(3)	r <sub>x</sub> = 5,56(8)
		r <sub>y</sub> = 9,6(2)
		r <sub>z</sub> = 9,6(2)
		13,0(2)*
<b>MD (%)</b>	0,39(2)	0,31(2)
<b>Reflexões Medidas</b>	159	159
<b>Número de Posições Equivalentes das Reflexões</b>	8	8
<b>Número de Variáveis</b>	39	40
<b>R<sub>exp</sub>(%)/R<sub>wp</sub>(%)/R<sub>Bragg</sub></b>	1,60/4,82/1,51	1,60/4,11/1,54
<b>GoF</b>	3,02	2,57

Fonte: o autor.

Tabela 8 - Teste de Hamilton da Co<sub>32</sub>Te<sub>68</sub>-6h-1L para dois tipos de restrições na abordagem DV anisotrópica: esférica e elipse  $r_y = r_z$ . Detalhes do teste na seção 4.1.6.

<b>Parâmetros</b>	<b>Modelo Esférico</b>	<b>r<sub>y</sub>=r<sub>z</sub>≠r<sub>x</sub></b>
<b>R/ R<sub>0</sub></b>	1,14728	1,00293
<b>v<sub>1</sub></b>	2	1
<b>v<sub>2</sub></b>	111	111
<b><math>\alpha</math></b>	$9 \times 10^{-6}$ %	41%

Fonte: o autor.

Se comparado a outros trabalhos, este apresenta um dos menores volumes para a célula unitária da estrutura marcassita, devido ao baixo valor do parâmetro  $c$ . Porém, essa diferença não é significativa como mostra a Tabela 9. Pode-se também comparar essa estrutura com outro TMC obtido pela síntese mecanoquímica: o CoSe<sub>2</sub> (112). Para uma estequiometria inicial de 1:3, a fase marcassita (CoSe<sub>2</sub>) é formada a partir de 20 horas de moagem, também se transformando na fase pirita para tempos de processamento superiores a 30 h. Portanto, há uma semelhança entre os selenetos e teluretos de Co na evolução da síntese, o que acontece da

mesma forma para estequiometrias iniciais mais próximas da proporção  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$  (vide seção 5.3). Como discutido na seção 2.1.3 sobre a pirita, estruturas cúbicas desse tipo são sintetizadas principalmente por técnicas que empregam de altas pressões e altas temperaturas, o que justifica sua formação para tempos maiores de moagem, visto que esse processo introduz uma quantidade enorme de vacâncias e defeitos pelos impactos das ferramentas de moagem na síntese mecânica de forma semelhante ao aumento da pressão pela rota anterior de síntese.

Tabela 9 - Comparação dos valores estruturais da amostra  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -6h-1L com diferentes trabalhos da literatura.

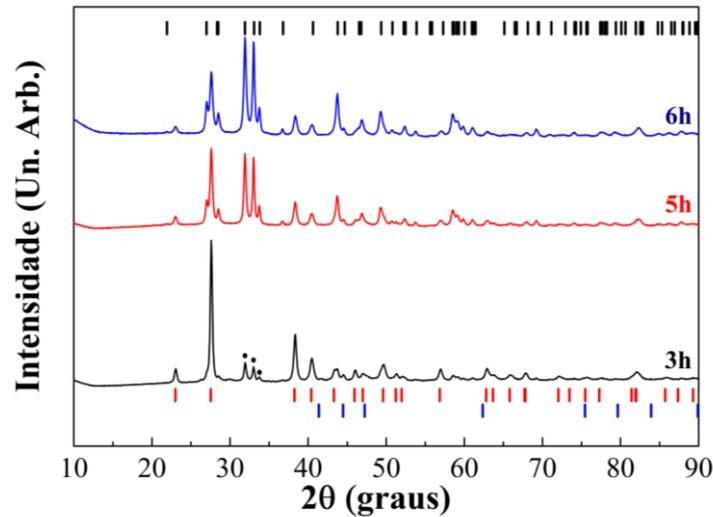
Publicação	Parâmetro de Rede <i>a</i> (Å)	Parâmetro de Rede <i>b</i> (Å)	Parâmetro de Rede <i>c</i> (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )
Ref. (113)	5,3294(6)	6,3223(8)	3,9080(6)	131,68(5)
Ref. (49)	5,325(4)	6,317(5)	3,903(4)	131,3(3)
Ref. (52)	5,3267(5)	6,3219(4)	3,900(1)	131,53(2)
Ref. (17)	5,314	6,320	3,882	130,4
Ref. (51)	5,328	6,320	3,904	131,4
<b>Este trabalho</b>	<b>5.3181(4)</b>	<b>6,3224(4)</b>	<b>3.8770(3)</b>	<b>130,35(2)</b>

Fonte: o autor.

Depois de sintetizadas, as amostras foram guardadas à temperatura ambiente em microtubos de 2 mL, tendo seus parâmetros estruturais e microestruturais avaliados regularmente por XRPD. Em dois anos, os parâmetros estruturais e a proporção em massa da fase marcassita na amostra não apresentaram variação significativa. O contrário acontece para a microestrutura, apresentando decréscimo em seus valores de TC e MD, como mostrado no Apêndice B – Evolução das Amostras com Tempo de Estoque. A variação mais significativa é a da MD, de 40%, que é creditada a liberação de estresse do material com o tempo de envelhecimento. Para a  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -2L, a marcassita foi sintetizada novamente, como mostrado pelos seus picos de difração na Figura 14. Foram usados os mesmos reagentes em procedimento similar de moagem do primeiro lote, onde pode-se observar a formação da marcassita com 5 h de processamento. Isso comprova a reprodutibilidade da síntese da marcassita pela mecanoquímica.

Já a aplicação da amostra  $\text{Co}_{34}\text{Te}_{66}$ -6h-1L-12m para a detecção de ácido ferúlico é disposta no Apêndice C – Detecção de Ácido Ferúlico via Eletroquímica usando a amostra  $\text{Co}_{34}\text{Te}_{66}$ -6h-1L-12m. Neste estudo a amostra serviu como eletrodo de trabalho em experimentos de voltametria cíclica, resultando no ampliamto do sinal eletroquímico. Uma análise da corrente transmitida nesses experimentos mostrou que esta varia proporcionalmente com a concentração do ácido ferúlico. Esta característica permite concluir que o eletrodo de trabalho modificado com o telureto de Co serve para a detecção do ácido fenólico.

Figura 14 - Difractogramas da  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -2L-3,5,6h. Os marcadores negros correspondem à marcassita, azul ao Co e vermelho ao Te. Os pontos acima do padrão de 3 h indicam os picos principais da marcassita.



Fonte: o autor.

#### 5.1.1.2 Análise HTXRPD da $\text{Co}_{34}\text{Te}_{66}$ -6h-1L-14m

Adotando os procedimentos experimentais HTXRPD (seção 4.1.7.2) para a amostra de  $\text{Co}_{34}\text{Te}_{66}$ -6h-1L-14m, pôde-se fazer a análise estrutural da fase marcassita com a variação de temperatura. A investigação desse comportamento é importante para aplicações onde exista a necessidade do uso de materiais com coeficientes de dilatação térmicos semelhantes. Aqui são feitos dois tratamentos térmicos, onde a amostra é aquecida até  $400^\circ\text{C}$  e a resfriada até  $25^\circ\text{C}$  em cada um deles. As rampas aquecimento e resfriamento são mostradas na Figura 15(a), com valores de  $2,0^\circ\text{C min}^{-1}$  e  $3,3^\circ\text{C min}^{-1}$ , respectivamente, para cada tratamento térmico. A análise da variação dos parâmetros de rede com mudanças na temperatura permite o cálculo do coeficiente de dilatação linear ( $\alpha_L$ ) e volumétrico ( $\beta_V$ ), definidos como:

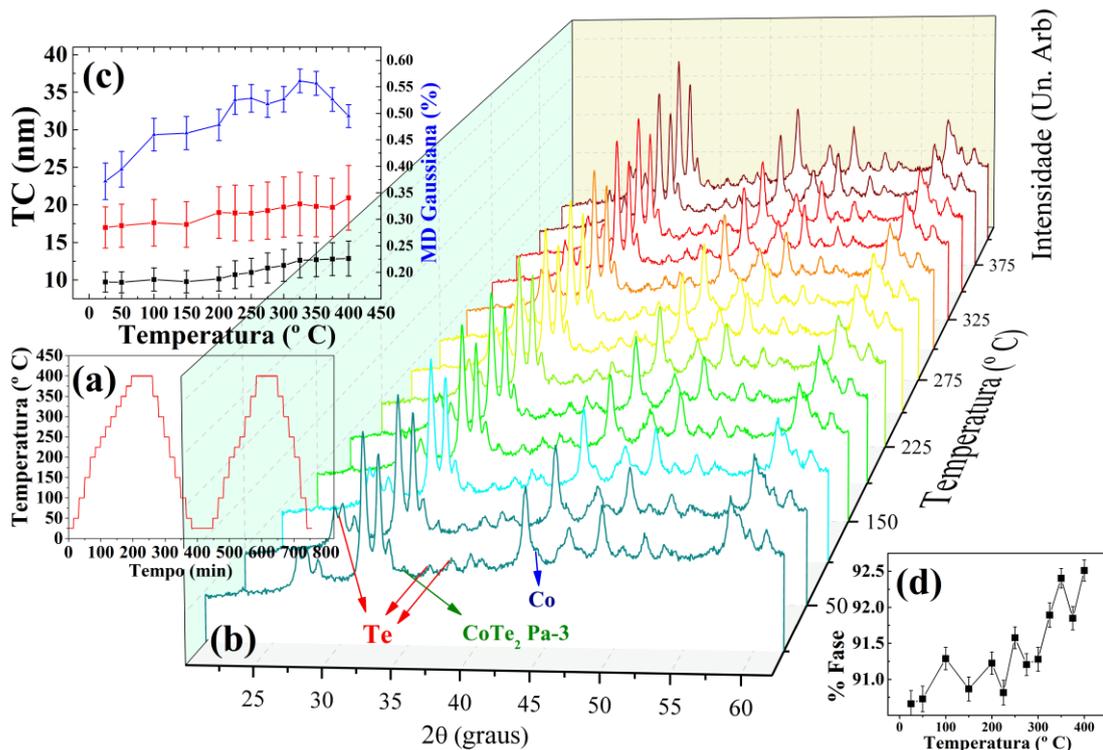
$$\alpha_L = \frac{1}{L_0} \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right) \quad (20)$$

$$\beta_V = \frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right) \quad (21)$$

Aqui,  $L$  é a unidade linear da dimensão do parâmetro de rede ( $a$ ,  $b$  ou  $c$ ) e  $V$  o volume dessa célula.  $L_0$  e  $V_0$  são os valores iniciais dessas grandezas, antes do tratamento térmico. Em um ajuste linear dos pontos experimentais de  $L$  ou  $V$ , as derivadas presentes nas equações (20) e (21) representam a inclinação da reta desse ajuste. A delimitação da temperatura máxima é

feita para evitar a transição de fase sólido-líquido do Te não reagido, que ocorre em torno de 440° C para a fase observada.

Figura 15 – (a) Rampas de aquecimento e resfriamento da amostra  $\text{Co}_{34}\text{Te}_{66}$ -6h-1L-14m para dois tratamentos térmicos. (b) Padrões de XRPD *in situ* feitos para cada temperatura. (c) Evolução dos parâmetros microestruturais com a temperatura. Os símbolos negros representam o TC real (abordagem DV-anisotrópica), os vermelhos o valor do TC com média volumétrica ( $L_{Vol}$ ) e os azuis a MD gaussiana. (d) Porcentual em massa da fase marcassita em relação à temperatura.



Fonte: o autor.

Na Figura 15(b), pode-se observar os difractogramas obtidos durante o aquecimento da  $\text{Co}_{34}\text{Te}_{66}$ -6h-1L-14m para o primeiro tratamento térmico. Não há mudança significativa nos padrões XRPD, o que é corroborado pelas análises microestruturais e de porcentual de fase da marcassita dos itens (c) e (d), respectivamente. Não houveram variações fora da margem de erro para os TCs, como ilustra a Figura 15(c), para ambos TC real (análise DV-anisotrópica,  $L_{area}$ ) e seu valor com norma volumétrica ( $L_{vol}$ , análise DV). A MD apresentou aumento de 24% em um intervalo de 400° C, porém, sua barra de erro é significativa devido à rapidez das medidas e menor janela angular ( $2\theta$  entre 20° e 60°). O comportamento da microestrutura com a temperatura é o mesmo para as outras rampas de aquecimento e resfriamento, estando entre a margem de erro, por isso não são mostradas.

Na Figura 16, pode-se observar a evolução dos parâmetros de rede com a temperatura e seu ajuste linear para todas as rampas de aquecimento e resfriamento nos dois tratamentos

térmicos. No item (a), nota-se que o ajuste linear está fora da barra de erro e não é muito preciso. Os valores de concordância entre o ajuste e os valores experimentais, usando da técnica de mínimos quadrados, resultam em  $R^2=0,95$ ,  $0,87$  e  $0,96$  para os parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$ , respectivamente. Aos demais, os valores de  $R^2$  permaneceram maiores que  $0,97$ . Da inclinação dessa rampa e do valor inicial de temperatura, usam-se as equações (20) e (21) para obter os coeficientes de dilatação térmica. A média de todas as rampas de subida e descida resulta em:

$$\alpha_{aL} = 6,5(3) \times 10^{-6} K^{-1} \quad (22)$$

$$\alpha_{bL} = 6,7(2) \times 10^{-6} K^{-1} \quad (23)$$

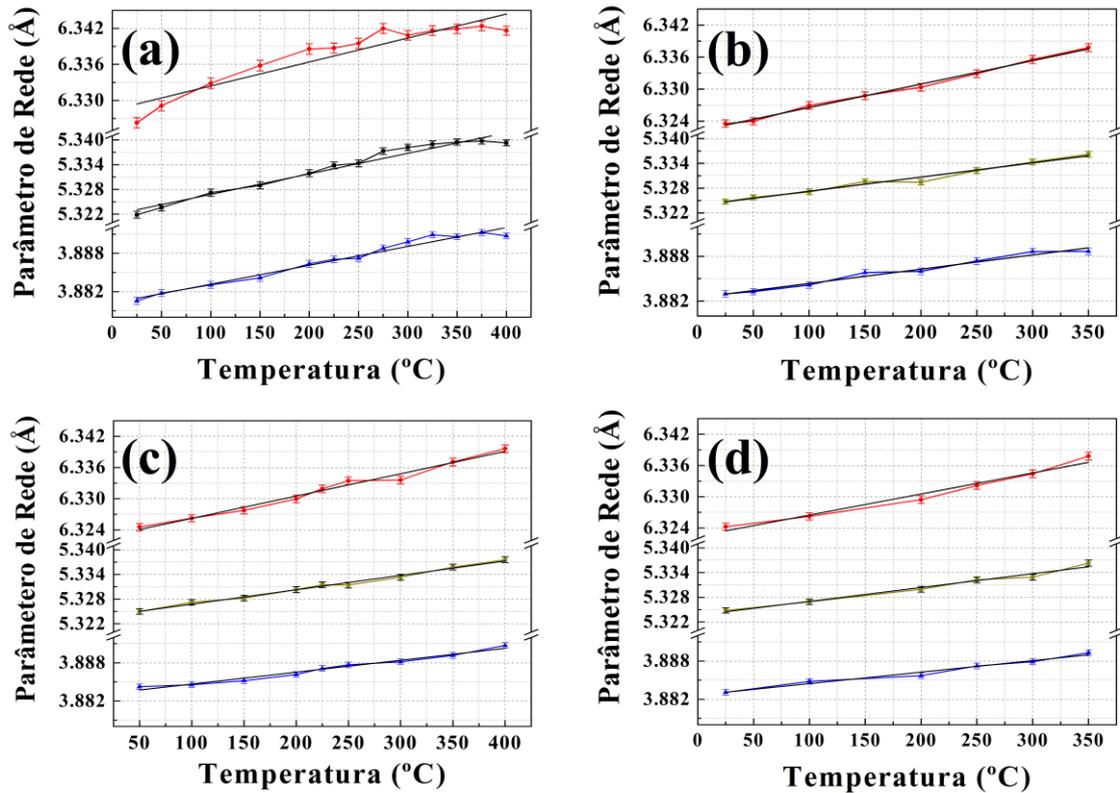
$$\alpha_{cL} = 4,8(2) \times 10^{-6} K^{-1} \quad (24)$$

onde os subíndices representam seus respectivos parâmetros de rede. O coeficiente de dilatação volumétrica foi obtido através do uso da geometria da célula unitária da marcassita (ortogonal), multiplicando seus parâmetros de rede e também fazendo um ajuste linear desses pontos experimentais. Isso resulta na média para todos tratamentos térmicos:

$$\beta_V = 1,9 \times 10^{-5} K^{-1} \quad (25)$$

Para os parâmetros  $a$  e  $b$ , observa-se um coeficiente de dilatação semelhante, onde ambos diferem do parâmetro  $c$  em 27% - razão entre os valores das equações (23) e (24). Isso sugere uma expansão anisotrópica estrutural da fase marcassita. No ajuste dos padrões HTXRPD, a abordagem DV anisotrópica apresentou valores de  $R_{wp}$  menores quando igualado os eixos do elipsoide modelado em  $x$  e  $y$  (nas direções de  $a$  e  $b$ ). Portanto, a diferente dilatação térmica desses parâmetros apresenta alguma relação com a forma do cristalito. Como observado por Leineweber (114), a diferença de dilatação dos diferentes parâmetros de rede pode induzir deslizamentos de planos e aumentar a MD, o que explicaria o aumento desta com a temperatura, observada na Figura 15(b). Contudo é necessária uma investigação mais aprofundada sobre esse fenômeno. Esses coeficientes de dilatação (linear e volumétrico) apresentaram mesma ordem de grandeza se comparado com as fases ortogonais  $FeTe_2$  e  $FeSb_2$ , reportados por Llewellyn & Smith (115).

Figura 16 – Evolução dos parâmetros de rede da fase marcassita no tratamento térmico da  $\text{Co}_{34}\text{Te}_{66}$ -6h-1L-14m. (a) Aquecimento da amostra até  $400^\circ\text{C}$  para o primeiro tratamento térmico. (b) Resfriamento para o primeiro tratamento térmico. (c) Aquecimento para o segundo tratamento térmico. (d) Resfriamento para o segundo tratamento térmico. Os símbolos em preto correspondem ao parâmetro de rede  $a$ , vermelho ao  $b$  e azul ao  $c$ . As linhas ligando os pontos são meras guias para os olhos. As retas ajustadas possuem cor preta.



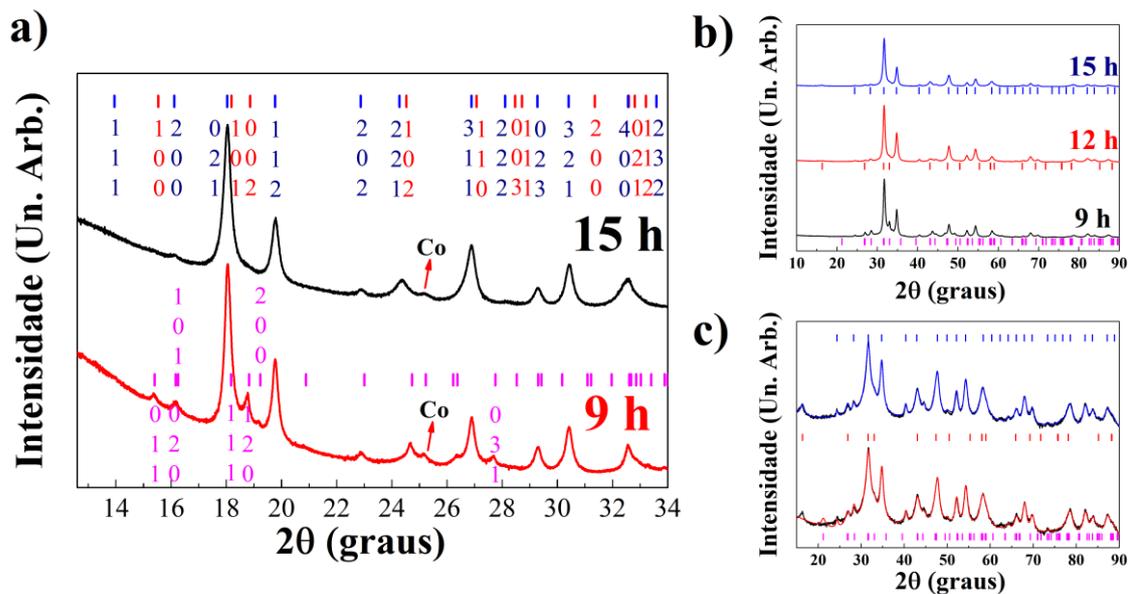
Fonte: o autor.

### 5.1.1.3 XRPD $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -9 a 15h-1L

Para a estequiometria inicial de  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$  nos tempos seguintes de moagem (9, 6 e 15 h), novos polimorfos de diteluretos de Co são observados e predominam na amostra. Os difractogramas obtidos usando a geometria de Debye-Scherrer (LNLS) para os tempos de moagem de 9 e 15 h são mostrados na Figura 17(a) (apenas os picos principais) e os valores estruturais e microestruturais estão dispostos na Figura 17. Para a  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -9h-1L, a fase pirita representa quase a metade da proporção em peso da amostra, com a fase marcassita correspondendo à outra metade. Para a  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -15h-1L, a fase com grupo espacial trigonal é formada, agora tomando à proporção que a marcassita ocupava. Na Figura 17(a) também pode-se observar que as reflexões (1 2 0) e (0 0 1) da fase marcassita não se fazem presentes na  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -15h-1L. Isso comprova a transição de fase do ponto de vista estrutural. Medidas com

difratômetro de laboratório mostram que a fase trigonal é formada ainda com 12 h, como observado na Figura 17(b).

Figura 17 – Difractogramas das amostras  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68-9}$  a 15h-1L. (a) Dados do LNLS a 14 keV de energia. Os marcadores em magneta correspondem à fase marcassita, os azuis à fase pirita, e os vermelhos à fase trigonal. Também pode-se observar a presença de Co fcc. Os números correspondem aos índices de Miller com as fases de mesma cor. (b) Difractogramas obtidos no LDRX, usando a geometria de Bragg-Brentano. As medidas usaram a faca para redução do espalhamento do ar. Os tempos de moagem ficam à direita, correspondendo às cores do difractograma. Os marcadores correspondem às mesmas fases da do item anterior. (c) Difractograma da amostra moída por 15 h com dois ajustes de perfil: curva vermelha usa as fases pirita e marcassita; curva azul usa a fase trigonal ao invés desta última. Intensidade em escala logarítmica.



Fonte: o autor.

Poderia ainda se especular que das 9 às 12 h a fase marcassita apenas diminuiu sua proporção em fase, fazendo com que seus picos desaparecessem no difractograma. Para testar essa hipótese, na Figura 17(c) (disposta em escala logarítmica) é feita uma comparação entre modelos com as fases marcassita-pirita e com trigonal-pirita. Nessa figura há a presença de picos que a marcassita não pode descrever ( $2\theta = 15^\circ$ ) e somente a fase trigonal consegue modelá-los. Há também picos de difração que a marcassita calcula, mas não estão presentes no difractograma ( $2\theta \sim 20^\circ$ ). Por isso, pode-se concluir que as fases realmente presentes nas amostras  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68-12}$  e 15h-1L são a trigonal e pirita. Essa estrutura trigonal é mais instável se comparada marcassita (vide 2.1.4), o que justifica sua formação tardia devida a maior energia acumulada na quantidade de defeitos nas últimas horas de moagem. Apesar dessas fases ainda não se mostrarem separadas, esses resultados mostram ser possível obter todas as fases dos diteluretos de Co previstas na literatura apenas pela variação do parâmetro tempo de moagem na síntese para essa estequiometria inicial.

Tabela 10 – Valores de estrutura e microestrutura obtidas pela análise de dados XRPD obtidos no LDRX e LNLS para as amostras de  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}\text{-1L}$ . Foram usados os ajustes DV convencional e DV anisotrópico.

Medida	9 h LNLS	9 h LDRX	12h LDRX	15 h LNLS	15 h LDRX
<b><math>R_{wp}/\text{GoF}</math></b>			3,14/1,78	2,66/0,53	3,55/1,82
<b>CoTe<sub>2</sub> <i>P-3m1</i></b>					
% de Fase em	-	-	31,3(3)	40,3(1)	50,7(2)
<b>Massa</b>					
<i>a</i> (Å)	-	-	3,814(1)	3,8326(3)	3,8319(6)
<i>c</i> (Å)	-	-	5,402(3)	5,4197(7)	5,419(1)
TC real (nm)	-	-	2,28(4)	4,60(5)	3,30(3)
TC DV (nm)	-	-	6,0(2)	8,90(5)	8,37(9)
<b>CoTe<sub>2</sub> <i>Pa-3</i></b>					
% de Fase em	51,7(2)	53,4(2)	65,9(3)	54,8(1)	46,7(2)
<b>Massa</b>					
<i>a</i> (Å)	6,3186(7)	6,3207(2)	6,3204(2)	6,32054(6)	6,3202(2)
TC real (nm)	7,72(4)	7,62(9)	7,70(7)	7,62(6)	9,1(2)
TC DV (nm)	17,61(11)	18,91(19)	17,84(19)	19,51(10)	18,9(3)
MD (%)	0,510(6)	0,45(1)	0,713(8)	0,668(4)	0,84(1)
<b>CoTe<sub>2</sub> <i>Pnmm</i></b>					
% de Fase em	-	-	-	-	-
<b>Massa</b>					
<i>a</i> (Å)	45,9(2)	43,9(2)	-	-	-
<i>b</i> (Å)	3,8879(6)	3,8848(5)	-	-	-
<i>c</i> (Å)	5,3209(9)	5,3220(8)	-	-	-
TC real (nm)	6,328(1)	6,3229(8)	-	-	-
TC DV (nm)	5,08(4)	4,75(6)	-	-	-
	12,04(10)	11,83(15)	-	-	-

Fonte: o autor.

Na Figura 18, observa-se que a modelagem usando a abordagem DV não é suficiente para descrever o pico principal em ambos os difractogramas a 15 h, tanto para a geometria Debye-Scherrer (LNLS) quanto para a Bragg-Brentano (LDRX) (curva azul). De fato, esse pico é uma combinação das contribuições de duas fases: pirita e trigonal; contudo, a contribuição da pirita é a mais relevante e por isso o modelo DV anisotrópico é aplicado apenas nessa última

fase. Uma melhora de 3,38% no  $R_{wp}$  foi obtida para padrões obtidos no LDRX e de 10% foi obtida para o LNLS, com adição de apenas um parâmetro nessa abordagem DV anisotrópica. Usando [1 0 0] como a direção de  $\mathbf{x}$ , têm-se os raios da elipsoide  $r_x = r_z = 4,65(7)$  nm e  $r_y = 8,42(2)$  nm para os dados de LDRX. Para os padrões obtidos no LNLS:  $r_x = r_z = 4,16(2)$  nm e  $r_y = 6,11(7)$  nm. Isso prova que o desajuste no pico principal não é provocado por alguma distorção instrumental ou da preparação da amostra. Pode-se observar na Tabela 10 que existem diferenças nos valores microestruturais obtidos para ambas as geometrias. Os dados obtidos no LNLS mostram contribuições importantes do espalhamento do ar e do capilar para ângulos menores, o que dificulta a visualização dos picos dessas fases na região. O material analisado também tem um coeficiente de absorção de raios X considerável, o que significa que as intensidades do feixe difratado serão menores do que deveriam, diminuindo a razão de sinal ruído. Por essas considerações, os valores microestruturais são menos precisos para os padrões de XRPD do LNLS. Porém, eles permitem a análise de mais reflexões devido maior energia dos raios X usados na análise, inferindo valores estruturais mais precisos.

O teste de Hamilton também foi utilizado para provar estatisticamente que dois eixos desse elipsoide precisam manter os mesmos valores. O modelo esférico ( $r_x = r_y = r_z$ ) retornou valores de  $\alpha$  menores que 5%, portanto, houve a necessidade de refinar mais parâmetros – vide Tabela 11. Pode-se observar valores de  $\alpha$  maiores que 5% para o caso onde  $r_x = r_z \neq r_y$ . Isso significa que a probabilidade de o modelo menos restritivo estar errado é de 60%, identificando o modelo com  $r_x = r_z \neq r_y$  como correto.

Tabela 11 – Testes de Hamilton comparando as formas esféricas e elipsoidais dos cristalitos de pirita para a amostra  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ -15h. Dados obtidos no LDRX.

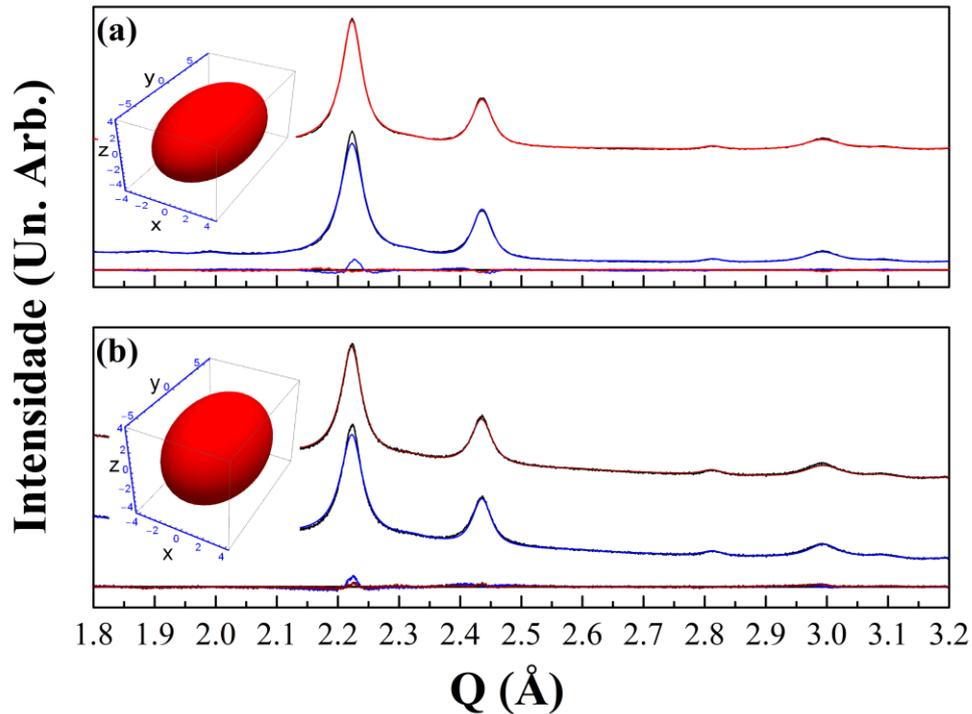
Parâmetros	Modelo Esférico	$r_x=r_z \neq r_y$
$R/R_0$	1,088	1,0029
$v_1$	2	1
$v_2$	45	45
$\alpha$ (%)	2,24	66,8

Fonte: o autor

Ao investigar o tempo de envelhecimento no Apêndice B – Evolução das Amostras com Tempo de Estoque, pôde-se observar que os parâmetros de rede se mantêm dentro da margem de erro, com valores microestruturais apresentando valores similares desde o início do armazenamento. A exceção acontece para a fase trigonal, a qual reduziu o valor do TC real e MD por uma quantidade pequena. Variações com o tempo de estoque são apenas notadas para

as diferentes medidas do LNLS e LDRX, dada as razões discutidas no parágrafo anterior sobre a absorção dos raios X.

Figura 18 – Comparação entre a abordagem DV (curva em azul) e a DV-anisotrópica (curva em vermelho) para geometria Debye-Scherrer (a) e Bragg-Brentano (b) da amostra  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -15h-1L. Eixo  $x$  corresponde a  $Q=2 \sin(\theta)/\lambda$ . As figuras nas inserções mostram o formato efetivo para os cristalitos de pirita usados na correção do pico principal feita pelo programa Mathematica.



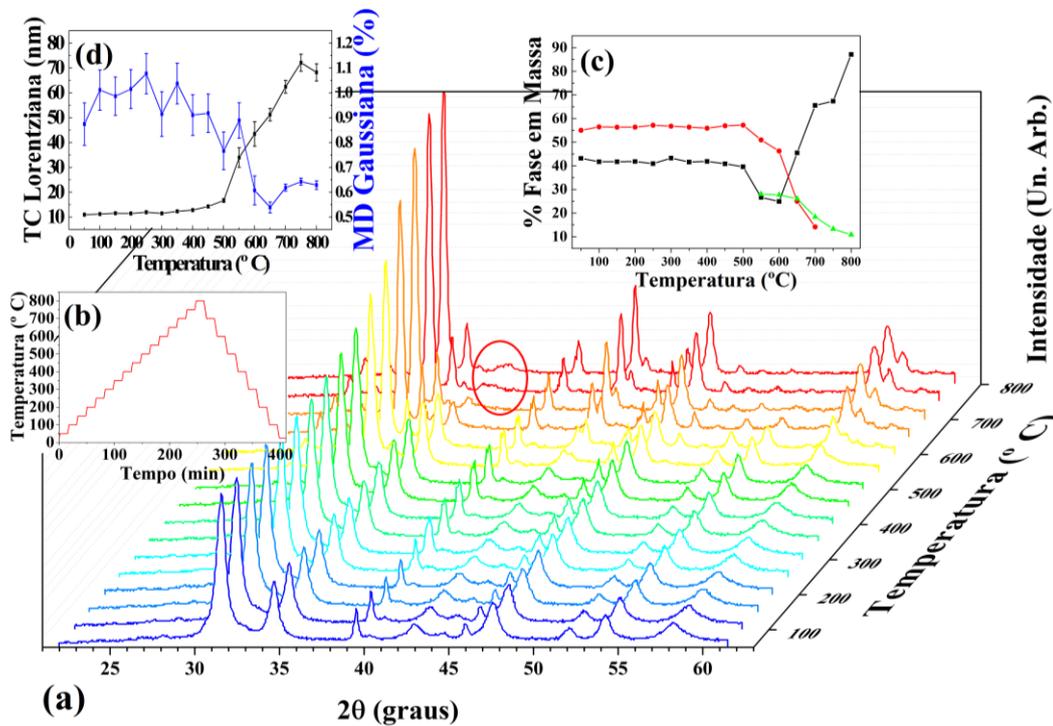
Fonte: o autor.

#### 5.1.1.4 Análise HTXRPD da $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -15h-1L-10m

Apenas um tratamento térmico da  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -15h-1L-10m foi feito (aquecimento até  $800^\circ\text{C}$  no vácuo), onde a Figura 19(a) mostra os padrões de HTXRPD obtidos. A rampa de aquecimento usada foi de  $3,24^\circ\text{C min}^{-1}$  e de resfriamento  $5,8^\circ\text{C min}^{-1}$ , mostrada na Figura 19(b). Na Figura 19(c) é possível observar uma transição de fase a  $\sim 550^\circ\text{C}$ , onde a síntese da fase marcassita ocorre, mas sua proporção em massa vai vagarosamente diminuindo com a temperatura. A fase trigonal se mostra mais estável quando aquecida, passa a corresponder a maior parte do difractograma, com proporção em massa beirando os 90% até  $800^\circ\text{C}$ . É importante destacar que os valores absolutos da quantidade de fase estão ligeiramente superestimados por conta da presença picos de difração que não puderam ser identificadas com nenhuma fase cristalina contendo Co, Te ou O, reportada nos bancos de dados cristalográficos PDF+2 do *High-Score*. Esses picos estão destacados na Figura 19(a). Na Figura 19(d) o

aquecimento da amostra mostrou aumento do TC ( $L_{vol}$ , abordagem DV) em 500% para a fase trigonal, devido a expansão natural de sua estrutura com a temperatura e melhor cristalização. A MD diminuiu em 36% para a fase trigonal por causa da liberação de estresse e energia acumulados durante a moagem.

Figura 19 – Análise HTXRPD para a  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -15h-1L-10m. (a) Padrões de XRPD para cada temperatura no aquecimento da amostra, o círculo destaca os picos de difração não identificados. (b) Rampas de aquecimento e resfriamento da amostra. (c) Variação da proporção de fase em massa com a temperatura. A linha negra corresponde à fase trigonal, a vermelha à pirita e verde à marcassita. (d) Valores microestruturais obtidos pela abordagem DV da fase trigonal. Os símbolos negros representam o TC ( $L_{vol}$ ) e os azuis a MD.



Fonte: o autor.

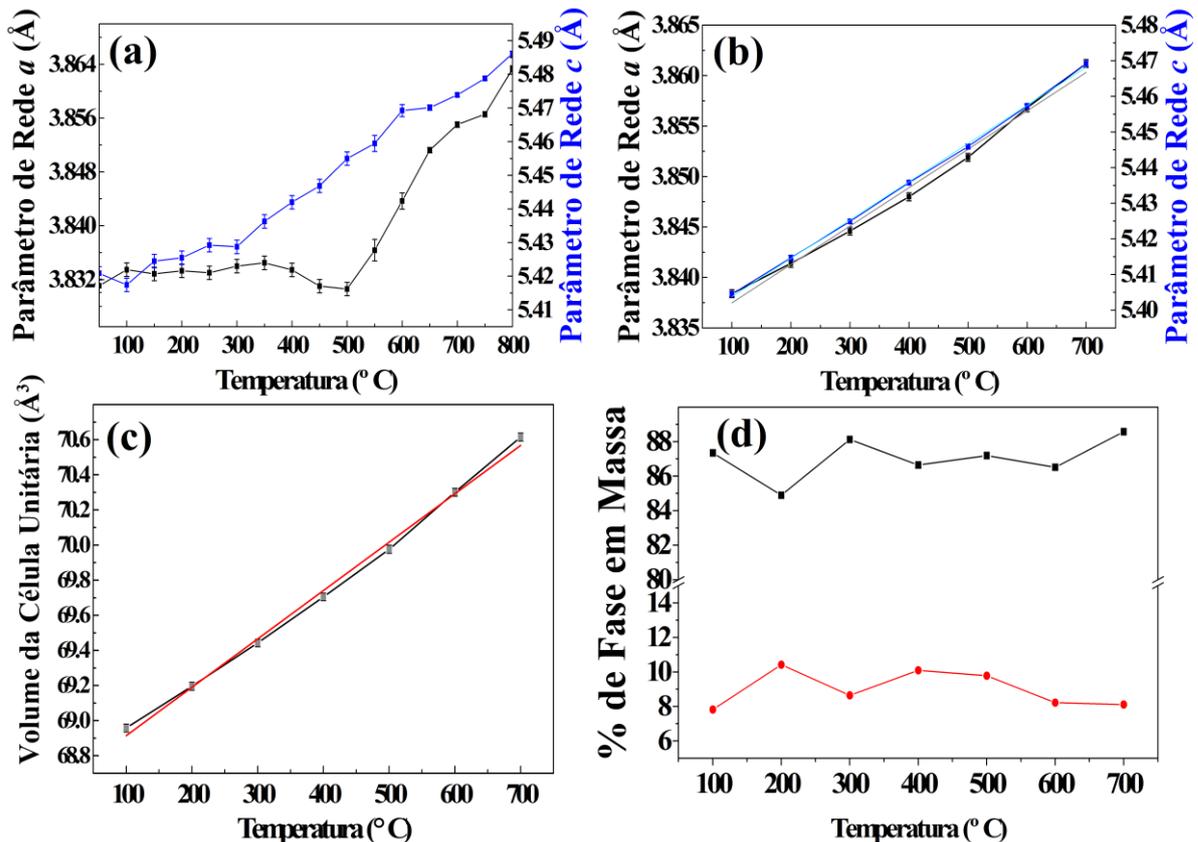
A Figura 20(a) mostra que o comportamento dos parâmetros de rede da fase trigonal com a temperatura não variou linearmente na rampa de aquecimento, devido à liberação de estresse da estrutura devido à moagem. Já com o resfriamento da amostra, o comportamento linear se faz notado, permitindo aferir seu coeficiente de dilatação térmica linear e volumétrico. Os pontos experimentais e seu ajuste linear por mínimos quadrados ( $R^2 = 0,99$ ) mostrados nas Figura 20(b) e (c), retornaram a inclinação da reta que, aplicadas nas equações (20) e (21), forneceram os coeficientes de dilatação térmica:

$$\alpha_{aL} = 9,8(5) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \quad (26)$$

$$\alpha_{cL} = 1,95(2) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1} \quad (27)$$

$$\beta_V = 3,9(1) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1} \quad (28)$$

Figura 20 – (a) Variação dos parâmetros de rede (símbolos) da fase trigonal com a temperatura para a  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68-15\text{h-1L-10m}}$ . As cores dos eixos  $y$  são as mesmas dos seus respectivos parâmetros no gráfico. (b) Valores estruturais para a curva de resfriamento. Os erros são menores que os símbolos. As curvas de cores mais fracas representam seus respectivos ajustes lineares por mínimos quadrados. (c) Valores do volume da célula unitária obtidos através dos parâmetros de rede. (d) Percentual de fase em massa das fases trigonal (símbolos pretos) e marcassita (linha vermelha). A linha ligando os pontos experimentais é mera guia para visão.



Fonte: o autor.

Esses coeficientes diferem pouco nas direções de  $a$  e  $c$  para a fase trigonal, apresentando valores da mesma ordem de grandeza da marcassita. Na rampa de resfriamento, a fase trigonal ocupa cerca de 90% da proporção em massa da amostra, como observado na Figura 20(d). Medidas de XRPD feitas *a posteriori* (para temperatura ambiente) mostraram que a fase desconhecida (formada pelo tratamento térmico) apresenta maior proporção em fase. Esses padrões necessitam de uma análise criteriosa sobre sua estrutura, portanto, ainda não puderam ser feitas.

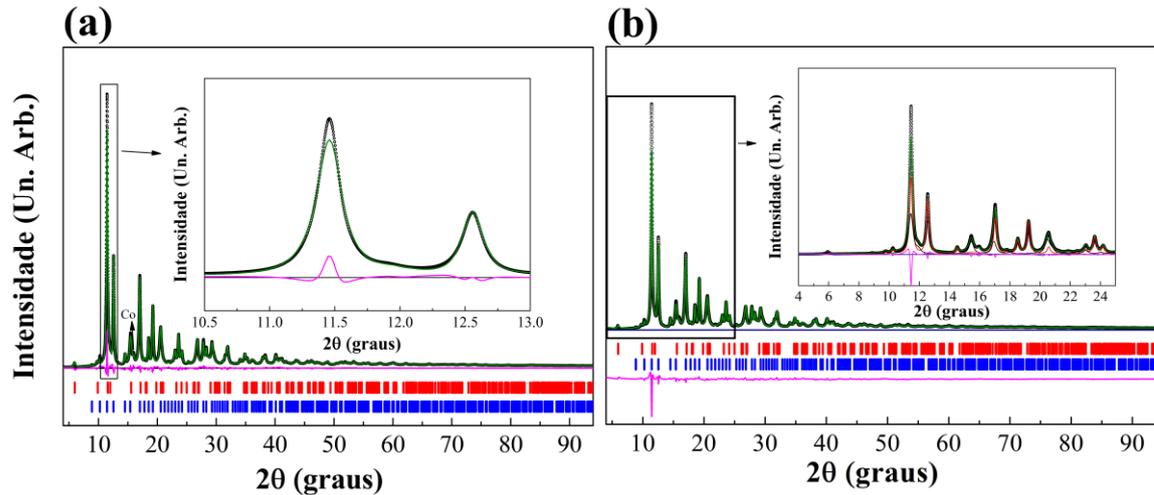
### 5.1.2 WPPM e Espalhamento Total da $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68-15\text{h-1L-6m}}$

Para a  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68-15\text{h-1L-6m}}$ , a modelagem do padrão de difração foi feita de maneira atomística usando a técnica de espalhamento total. Neste caso, o programa Claude foi usado

para simular os *clusters* de cristalitos com tamanhos máximos de 50 nm, cujos parâmetros microestruturais foram refinados pelo programa Debussy tendo como valores iniciais a média numérica ( $L_{num}$ ) e distribuição obtidas pelo WPPM. O uso da abordagem WPPM é necessária para um bom chute inicial da estrutura/microestrutura devido a quantidade de fases presentes na amostra. As medidas de espalhamento total foram feitas usando da geometria de Debye-Scherrer, obtidas na linha MS-Powder do SLS, com 22 keV de energia de feixe. Pela alta absorção de raios X do Co e Te presentes na amostra, os dados de difração tiveram seus valores tratados para descontar esse efeito (como descrito na seção 4.2).

O ajuste usando a WPPM feita através de seu macro (disponível no conjunto de programa TOPAS (92)) é apresentado na Figura 21(a). Pode-se observar que o pico principal apresenta intensidade modelada menor do que a medida. Na seção XRPD  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68-9}$  a 15h-1L, este desajuste foi corrigido pela modelagem da anisotropia na forma do cristalito para a fase pirita, o que não é possível fazer até o momento através do macro do WPPM que fora utilizado. Também não foi estabelecido um modelo para a MD dos cristalitos, portanto, se faz necessário convoluir uma função Gaussiana para levá-la em consideração no ajuste. Os valores de TC e sua distribuição obtida pela abordagem WPPM estão dispostos na Tabela 12. Duas fases de Co foram necessárias para o ajuste correto do pico próximo a  $16^\circ$ , sendo elas o Co ( $P6_3/mmc$ ) e ( $Fm-3m$ ). Apesar do primeiro não ser usado no ajuste com os dados de laboratório na seção anterior (5.1.1.3), este pôde ser notado pela energia maior de feixe do SLS. Porém, sua quantidade na amostra é pequena, estando em torno de 3% somando ambas as fases de Co pela análise de quantificação de fases do TOPAS usando o macro WPPM. Novamente, a correta presença de materiais não reagidos é difícil de ser feita apenas na modelagem com os picos de difração. Outras técnicas necessitam ser aplicadas para sua devida estimativa (*e. g.* EDS e EDX).

Figura 21 – Modelagens de padrão para  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -15h-1L-6m com os dados obtidos no SLS. (a) Ajuste feito pelo macro de WPPM desenvolvido no programa TOPAS. (b) Modelagem de perfil de espalhamento feita pelo programa DebUsSy. As inserções mostram a ampliação das zonas correspondentes aos retângulos pretos. Os pontos representam os dados experimentais, a linha verde a modelagem de padrão e a linha magenta a diferença entre ambas. Os marcadores em vermelho representam a fase pirita e os azuis a fase trigonal, onde suas contribuições no padrão de espalhamento apresentam mesma cor na inserção. O pico correspondente ao Co é destacado.



Fonte: o autor em colaboração com o grupo ToScaLab.

Tabela 12 – Comparação dos valores microestruturais obtidos *via* DebUsSy e WPPM dos dados experimentais coletados no SLS para a amostra  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -15h-1L-6m. Os valores entre parênteses significam a distribuição no caso dos TCs e erros no caso da % de fase.

Modelo	GoF	TC (nm)	$e_0$ MD (%)	% de Fase em Massa
WPPM	7,12	$\text{CoTe}_2$ <i>Pa-3</i> (pirita): 3,78(3,34)	0,127(2)	56,06(5)
		$\text{CoTe}_2$ <i>P-3m1</i> (trigonal): 1,47(1,58)	0,304(2)	39,89(6)
DebUsSy	12,6	$\text{CoTe}_2$ <i>Pa-3</i> (pirita): 3,76(2,9)	0,127	55,93
		$\text{CoTe}_2$ <i>P-3m1</i> (trigonal): 1,53(1,49)	0,304	34,90

Fonte: o autor.

Usando os valores iniciais da microestrutura obtidos pelo WPPM e a partir da formação dos *clusters* do programa CLaUDE, o conjunto de programas DebUsSy foi usado no refinamento dos valores do TC. Essa abordagem (chamada de DFA) resultou na modelagem de padrão disponível na Figura 21(b). Essa figura também mostra a contribuição de cada fase ao padrão de espalhamento em sua inserção. Na DFA, são observados valores de concordância maiores que os obtidos para o WPPM. É válido lembrar que o WPPM não fez o ajuste do espalhamento difuso neste caso. Portanto, suas contribuições podem estar contidas na radiação de fundo do difractograma, modeladas por polinômios de Chebyshev e resultando em

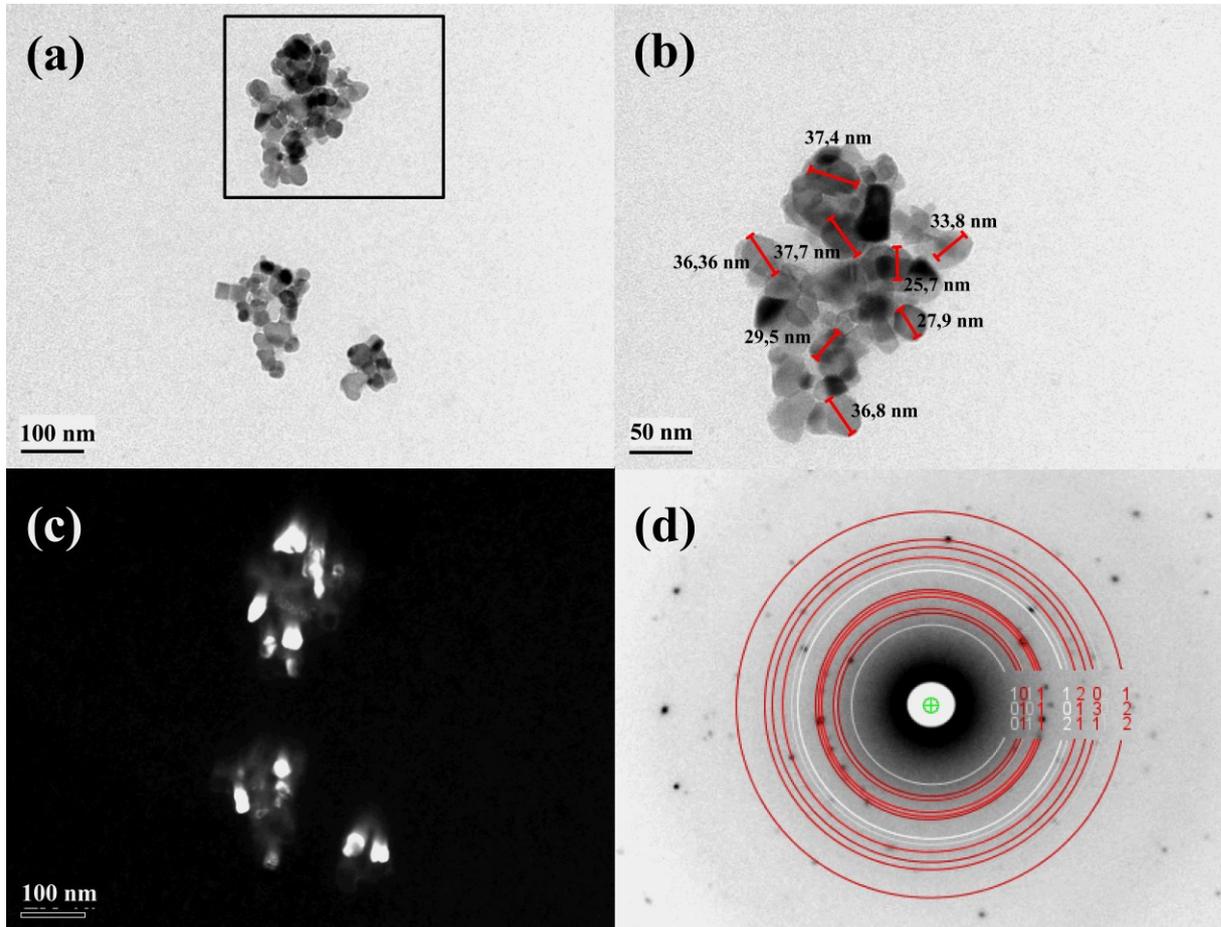
diferenças de tamanho (vide 4.2). Porém, na Tabela 12, pode-se observar que os valores de TC médio não diferem muito entre as duas abordagens, mas a distribuição de TC da pirita é menor se usado o DebUsSy para a modelagem do padrão. Os valores de MD na DFA foram os mesmos da WPPM, pois não se conhece um modelo físico efetivo para tal. Com essas abordagens, portanto, foi possível obter os valores de  $L_{num}$  para a amostra de  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -15h-1L-6m e sua distribuição.

### 5.1.3 TEM da $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -1L

#### 5.1.3.1 TEM $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -6h-1L-18m

A Figura 22(a) mostra as micrografias obtidas *via* TEM (magnificação  $4 \times 10^5$  vezes) para a amostra de  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -6h-1L-18m, onde pode-se observar os tamanhos e formas dos cristalitos de maneira direta. Alguns dos domínios cristalinos de marcassita, orientados na direção [1 1 1], são mostrados na inserção da Figura 22(a) através de imagem de campo escuro. Estes cristalitos se agregaram em blocos maiores como visualizado na imagem ampliada da Figura 22(b) – magnificação  $5 \times 10^5$  vezes, devido ao mecanismo de soldas a frio próprio do processo de moagem. Porém, ainda é possível contar o DMC (diâmetro máximo de calibre) para cada cristalito como mostrado nessa mesma imagem. No histograma da Figura 22(c), a média logarítmica DMC da contagem de 325 supostos cristalitos (dispostos em 16 micrografias em regiões distintas) apresenta valor em torno de 28,8 nm (desvio padrão de 15,3 nm). Esta média difere de 14% daquela obtida *via* DV (média com normalização volumétrica,  $L_{vol}$ ). Dadas as diferenças nas definições dessas médias, era de se esperar que aquela obtida através da contagem direta pelo TEM ( $L_{num}$ ) obtivesse valores menores do que do que resultado *via* XRPD (111). Isso não acontece, provavelmente devido a agregação dos cristalitos e superposição dos mesmos na imagem, o que oculta os DMC dos cristalitos menores, resultando em média maior do que a real (vide seção 4.3).

Figura 22 – Micrografias e difração de elétrons obtidas *via* TEM da amostra  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -6h-1L-18m. (a) Micrografia convencional (magnificação de  $4 \times 10^5$  vezes) e imagem de campo escuro com reflexão escolhida (111) da marcassita na inserção. (b) Imagem ampliada do quadrado negro do item anterior (magnificação de  $5 \times 10^5$  vezes). Os traços em vermelho representam algumas medidas de DMC realizadas por essa técnica. (c) Histograma e distribuição log-normal (linha escura) dos DMCs obtidos *via* TEM. (d) SAED da amostra. Os anéis em vermelho representam a fase marcassita e os brancos o Te. Os índices de Miller estão ao lado direito do anel.



Fonte: o autor.

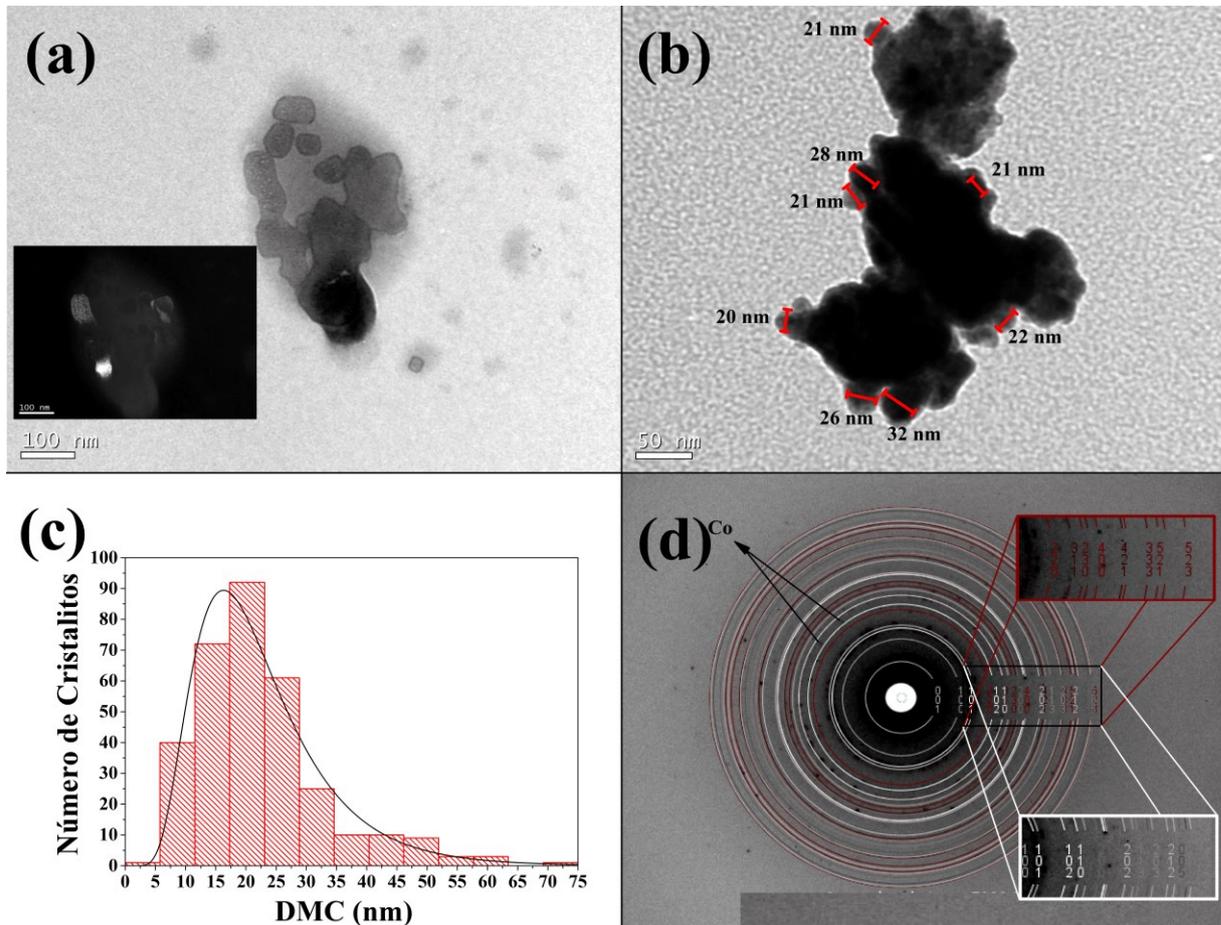
Usando os parâmetros estruturais obtidos *via* XRPD (DV-Rietveld), os anéis de Debye do padrão de SAED na Figura 22(d) são simulados pelo programa JEMS. Esse padrão conta com baixa estatística, onde poucos cristalitos difratam os elétrons para formar o anel completo. Porém, a maioria dos pontos de difração observados na figura correspondem às posições dos anéis simulados. O Te não reagido também foi simulado, correspondendo aos pontos que não são descritos pela fase marcassita e em posições similares do que era esperado pelo espaçamento  $d$  (entre planos cristalinos) observado na XRPD. Isso revela acordo entre as duas abordagens de difração de elétrons e raios X para a caracterização estrutural.

### 5.1.3.2 TEM da $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -15h-1L-18m

Algumas micrografias TEM obtidas para a amostra de  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -15h-1L-18m são mostradas na Figura 23. Os cristalitos apresentam tamanhos em escala nanométrica e nenhuma indicação de forma. Porém, alguma tendência de anisotropia de forma pode ser observada na Figura 23(a), com a imagem ampliada  $4 \times 10^5$  vezes. Essa característica pode ser o motivo do modelo anisotrópico ajustar melhor os padrões de XRPD. A inserção na Figura 23(a) mostra o caráter de domínio único de alguns cristais, sendo aqui apresentado o plano (2 1 0) da fase pirita. Na Figura 23(b), com ampliação de  $5 \times 10^5$  vezes, a agregação dos cristalitos pôde ser observada com mais notoriedade em outra imagem TEM. Porém, é possível identificar alguns de seus DMC (Diâmetro Máximo de Calibre, vide seção 4.3) nas bordas das partículas, que foram contabilizadas no histograma da Figura 23(c). Ajustando uma curva log-normal a esse histograma, obtêm-se média de 20 nm e desvio padrão de 11 nm, contando 327 supostos cristalitos em 29 imagens. Esse valor é semelhante ao obtido para a fase pirita *via* XRPD (ajuste DV). Novamente, a média aritmética ( $L_{num}$ ) obtida *via* TEM é pouco maior do que a média volumétrica ( $L_{vol}$ ) obtida *via* DV, onde se observa o mesmo problema de superposição dos cristalitos e dificuldade na obtenção dos DMC da seção anterior (5.1.3.1).

A Figura 23(d) mostra o padrão SAED dessa mesma amostra. Os anéis de Debye modelados pelo programa JEMS com os parâmetros obtidos *via* XRPD-Rietveld, revelaram-se de acordo para as duas técnicas de caracterização. Alguns pontos de difração não ajustados podem estar relacionados à orientação preferencial. As inserções nessa figura mostram os índices de Miller dos planos descritos para os anéis. A presença de Co é suposta para os pontos que não foram simulados pelo JEMS das fases de Co-Te, justamente por seus espaçamentos entre planos coincidirem com os pontos de difração na imagem. Novamente, a estatística experimental da SAED não é suficiente para mostrar os anéis de Debye por completo, porém, os pontos de difração observados têm espaçamento  $d$  entre planos que interceptam os anéis simulados.

Figura 23 – Imagens obtidas *via* TEM para a amostra de  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -15h-1L-18m. (a) Imagem mostrando alguns supostos cristalitos (magnificação de  $4 \times 10^5$  vezes), com a inserção mostrando sua imagem de campo escuro, reflexão (2 1 0) da fase pirita. (b) Figura mostrando a aglomeração dos cristalitos e as medidas de alguns deles (linhas vermelhas) *via* DMC (magnificação de  $5 \times 10^5$  vezes). (c) Histograma da contagem dos DMCs e seu ajuste log-normal (linha escura). (d) Padrão de SAED da amostra e sua simulação usando os dados estruturais obtidos *via* XRPD. Os anéis em vermelho representam a fase pirita e os brancos a fase trigonal. A inserção mostra os índices de Miller de mesma cor que suas fases.



Fonte: o autor.

## 5.1.4 Magnetismo das amostras de $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ e $\text{Co}_{34}\text{Te}_{66}$

### 5.1.4.1 Magnetismo das amostras de $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ e $\text{Co}_{34}\text{Te}_{66}$ -6 h

As curvas de histerese e de recuo das amostras de  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$  e  $\text{Co}_{34}\text{Te}_{66}$  (para todos os lotes e tempos de moagem) estão dispostas na Figura 24. Estas medidas foram feitas à temperatura ambiente. Na Tabela 13 estão presentes os valores de  $M_R$ ,  $H_C$  e  $M_{20\text{ kOe}}$  (magnetização remanente, campo coercivo, magnetização a 20 kOe) para diferentes tempos de moagem, estequiometrias, lotes e tempo de estoque. São duas as fases magnéticas que contribuem para as curvas  $M(H)$ : uma SPM e outra FM, significando que magnetização

remanente ( $M_R$ ) e campo coercivo ( $H_C$ ) correspondem à interação magnética entre os cristalitos. Nessa tabela também é possível observar que o  $H_C$  tende a aumentar com o tempo de estoque, sendo que o contrário acontece para a  $M_S$ , comparando todas as amostras moídas por 6 h. Esse aumento pode estar relacionado a diminuição da MD observada para tempos de estoque após dois anos (vide Apêndice B – Evolução das Amostras com Tempo de Estoque) e aumento da componente FM.

Tabela 13 – Dados experimentais obtidos *via* VSM para as amostras de  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$  e  $\text{Co}_{34}\text{Te}_{66-3}$  a 6 h. Amostra fresca significa medida assim que sintetizada.

Amostra	Magnetização Remanente - $M_R$ (emu/cm <sup>3</sup> )	Campo Coercivo - $H_C$ (Oe)	Magnetização à $H = 20$ kOe (emu/cm <sup>3</sup> )
$\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -3h-1L-fresca	15.8	170	190
$\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -3h-1L-22m	15.7	210	198
$\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -3h-2L-13m	13.7	210	163
$\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -5h-2L-13m	5.07	230	68
$\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -6h-1L-fresca	5.18	190	65
$\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -6h-1L-22m	4.29	200	56
$\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -6h-2L-13m	3.05	230	40
$\text{Co}_{34}\text{Te}_{66}$ -3h-1L-13m	15.5	210	191
$\text{Co}_{34}\text{Te}_{66}$ -6h-1L-13m	4.15	210	52

Fonte: o autor em colaboração com Prof. Dr. Julian Geshev e Dr. Vagner Paes.

Tabela 14 – Parâmetros obtidos pelas simulações dos laços de histerese magnéticos para todas as amostras de  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$  e  $\text{Co}_{34}\text{Te}_{66}$  até 6 h. Medidas experimentais feitas no VSM. A amplitude da distribuição de tamanho log-normal foi mantida em 1.2 nm.

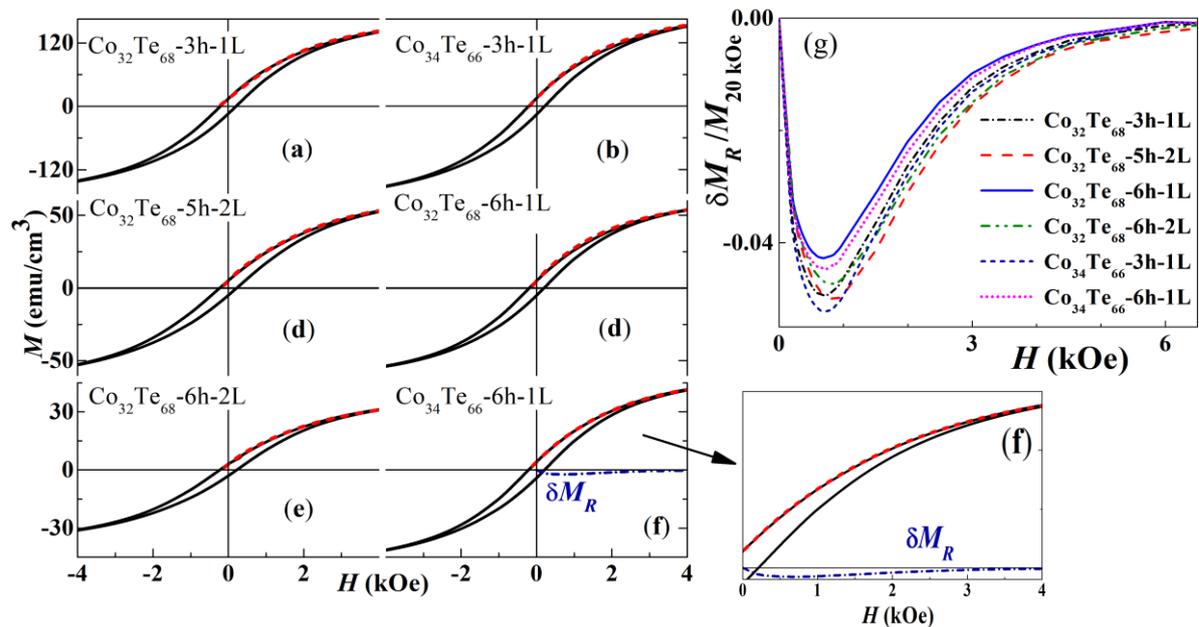
Amostra	Tamanho Médio - $\langle d \rangle$ SPM (nm)	Campo Coercivo FM - $H_C^{FM}$ (Oe)	Magnetização de Saturação - $M_S$ (emu/cm <sup>3</sup> )
$\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -3h-1L-fresca	7,3(0,3)	362(5)	187(5)
$\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -5h-2L-13m	9,8(0,3)	185(5)	72(3)
$\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -6h-1L-fresca	10,4(0,3)	200(5)	70(3)
$\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -6h-2L-13m	11,5(0,3)	255(5)	42(3)
$\text{Co}_{34}\text{Te}_{66}$ -3h-1L-13m	7,2(0,3)	370(5)	200(5)
$\text{Co}_{34}\text{Te}_{66}$ -6h-1L-13m	10,9(0,3)	310(5)	55(3)

Fonte: o autor em colaboração com Prof. Dr. Julian Geshev e Dr. Vagner Paes

Nos laços de histerese da Figura 24 também são mostrados os ajustes para o primeiro braço de histerese de  $H$  até 20 kOe, sendo o campo suficientemente alto para evitar efeitos de campos pequenos (*minor-loops*) (116,117). Os tamanhos médios  $\langle d \rangle$  das partículas SPM, a

magnetização de saturação ( $M_S$ ) simulada, as contribuições da coercividade da fase FM,  $H_c^{FM}$ , são mostradas na Tabela 14. Pode-se observar que os valores de  $\langle d \rangle$  são próximos ao TC real ( $L_{area}$ ) obtido *via* XRPD com o ajuste DV anisotrópico ( $\sim 13$  nm), o que faz relação entre ambas as técnicas de caracterização.

Figura 24 – Laços de histerese obtidas para as amostras de  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$  e  $\text{Co}_{34}\text{Te}_{66-3}$  a 6h-1 e 2L (curvas sólidas). As curvas tracejadas correspondem aos seus respectivos ajustes para campos de +20 kOe até  $H_c$ . Em (f) a curva tracejada-pontilhada azul corresponde ao gráfico de interação de  $\delta M_R$  obtido. A ampliação para campos positivos é mostrado à direita. Em (g) é mostrado o gráfico de interações  $\delta M_R$  à temperatura ambiente (normalizada pelos seus correspondentes valores de magnetização máxima), retirados dos laços de recuo.



Fonte: o autor em colaboração com Prof. Dr. Julian Geshev e Dr. Vagner Paes.

Todos os laços de magnetização apresentam forma similar, como parâmetros também similares, conforme os gráficos e tabelas acima. O mesmo vale para às simulações do tamanho dos grãos (partículas) SPM, que variam entre 7 e 11 nm. Em contrapartida, os valores de  $M_S$  e  $H_c^{FM}$  mudam de forma significativa como observado na Tabela 14. Independentemente da estequiometria, os compostos com os menores grãos SPM têm a maior  $M_S$  e  $H_c^{FM}$ .

Parece haver boa concordância entre modelo e experimento, significando também que o acoplamento magnético entre cristalitos (ou entre partículas) é fraco ou nulo, pois essas interações não foram consideradas nas simulações dos laços de histerese. Para a investigação desses efeitos de interação, emprega-se a análise das interações  $\delta M_R$ , como descrito na seção 4.4. Os gráficos de  $\delta M_R$  plotados na Figura 24(g) possuem desvios negativos, usualmente atribuídos à interação dipolar entre os domínios magnéticos, desmagnetizando o acoplamento

magnético. Pode-se notar, entretanto, que essas interações são quase nulas, como demonstrado na Figura 24(f), onde se observa que a  $M_S$  possui valor muito maior que  $\delta M_R$ . Portanto, a marcassita presente nessas amostras pode ser considerada SPM com baixo acoplamento entre grãos magnéticos.

#### 5.1.4.2 Magnetismo da $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -15h-1L-24m

O comportamento magnético das amostras de  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -9,12,15h-1L-24m à temperatura ambiente são mostrados na Figura 25(a), juntamente com o ajuste obtido pela simulação do laço de histerese da amostra processada por 9 h. A Tabela 15 mostra as suas características magnéticas. Esses laços de histerese também apresentam magnetização remanente ( $M_R$ ) e campo coercivo ( $H_C$ ) não nulos que podem ser descritos pela interação FM entre os cristalitos na amostra. A média do tamanho desses grãos,  $\langle d \rangle$ , e a saturação magnética, foram obtidas através da simulação das contribuições FM e SPM como descrito na seção 4.4. Entre as amostras processadas por 9 a 12 h é observado um salto na  $M_S$ , que está correlacionado ao surgimento da fase trigonal, cujo momento magnético é o dobro da fase marcassita (50). Pode-se atribuir a parte FM à presença de Co ( $P6_3/mmc$ ), cuja  $M_S$  bulk de  $1400 \text{ emu cm}^{-3}$  é normalizada pela  $M_S$  obtida experimentalmente, possibilitando aferir seu tamanho de domínio magnético  $\langle d \rangle$ . Esse valor está na casa dos 3 nm, revelando boa concordância com o obtido por XRPD se usado o macro DV anisotrópico. Investigando a contribuição FM, conclui-se (através das simulações magnéticas) que a sua presença de fase na amostra é inferior a 0,05% do volume da amostra. Nota-se que a amplitude de 20 kOe para o campo  $H$  é suficientemente boa para evitar qualquer efeito de campos pequenos (efeitos de *minor-loops*) (116,117).

Tabela 15 – Dados obtidos das curvas experimentais de histerese feitas no VSM para as amostras de  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -9 a 15h-1L-24m. \*Obtidos através das simulações dos laços de histerese das curvas  $M(H)$ .

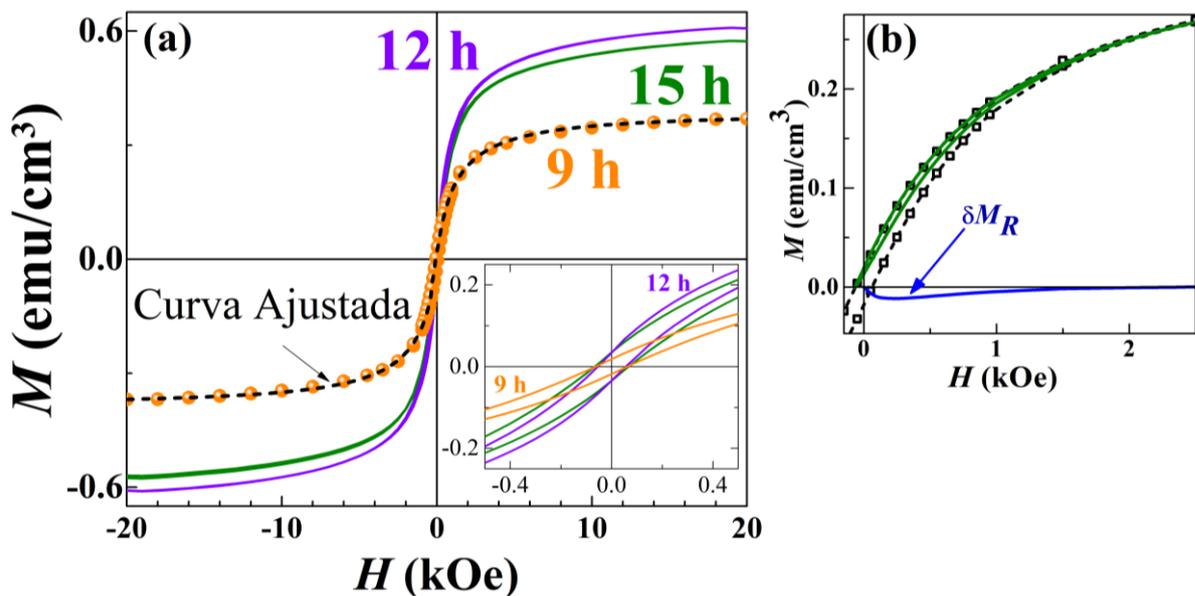
Amostra	Magnetização Remanente ( $\text{emu/cm}^3$ )	Campo Coercivo (Oe)	Magnetização de Saturação* ( $\text{emu/cm}^3$ )
$\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -9h-1L-24m	0,02	63	0,39
$\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -12h-1L-24m	0,03	54	0,64
$\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -15h-1L-24m	0,04	66	0,61

Fonte: o autor em colaboração com Prof. Dr. Julian Geshev e Dr. Vagner Paes.

Boa concordância entre modelo e experimento é observado na Figura 25(a), o que também indica que o acoplamento entre grãos FM dos teluretos de Co é fraco ou ausente.

Portanto, estes não foram considerados nas simulações. Porém, essas interações entre os grãos FM são analisadas minuciosamente com a técnica dos ajustes das curvas de interação  $\delta M_R$  (108) obtidas através medidas dos laços de recuo com  $H_R \cong H_C$  à temperatura ambiente (vide seção 4.4). Na Figura 25(b) é mostrada essa curva para a amostra de  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -9h-1L, onde apenas desvios negativos para magnetizações nulas (não interativas) são observados para  $\delta M_R(H)$ . Em sistemas de anisotropia-uniaxial, como se observa para a forma dos cristalitos desse material, esses desvios são atribuídos a interações do tipo dipolar, estabilizando o acoplamento magnético do estado desmagnetizado. Essas interações  $\delta M_R$  são muito pequenas se comparadas à  $M_S$  – vide Figura 25(b), do que se pode concluir que a agregação dos grãos magnéticos é insignificante devido ao baixo acoplamento entre os grãos FM.

Figura 25 – (a) Laços de histerese para as amostras  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -9h a 15h-1L-24m. A inserção mostra a região de campos externos mais baixos. (b) Laços de recuo para a  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -9h-1L-24m (linha verde). Laço maior de histerese (símbolos quadrados), e a sua respectiva curva de interação  $\delta M_R$  (linha azul).



Fonte: o autor em colaboração com Prof. Dr. Julian Geshev e Dr. Vagner Paes.

## 5.2 SISTEMA $\text{Co}_{40}\text{Te}_{60}$

Diferente das amostras produzidas anteriormente ( $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -1L e  $\text{Co}_{34}\text{Te}_{66}$ -1L), a  $\text{Co}_{40}\text{Te}_{60}$  apresenta três fases nanocristalinas em simultâneo quando processadas no moinho de bolas até 15 h, a saber: pirita, niquelina e trigonal. As três fases mudam de proporção com a evolução da moagem e são caracterizadas *via* XRPD, TEM e medidas magnéticas. Com o tratamento térmico da amostra de  $\text{Co}_{40}\text{Te}_{60}$ -15h-1L-10m até temperaturas próximas a  $800^\circ\text{C}$ , a fase marcassita foi sintetizada, apresentando-se como fase majoritária na análise HTXRPD. Novamente, a parceria com os Dr. Paes e Geshev se faz necessária para compreender as componentes SPM e FM dos materiais sintetizados.

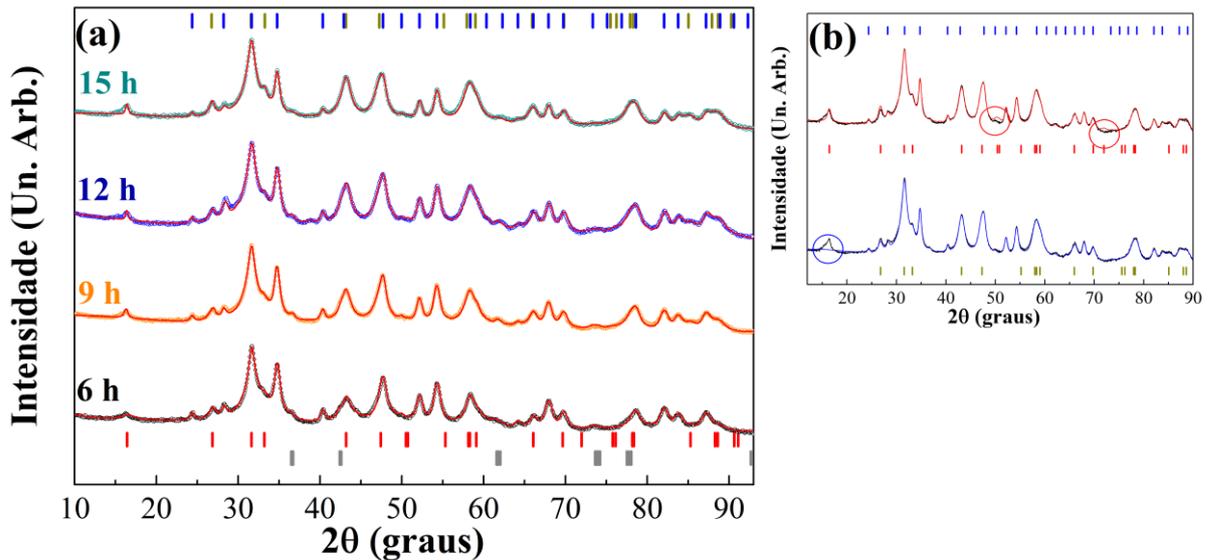
### 5.2.1 XRPD da $\text{Co}_{40}\text{Te}_{60}$ -1L

Os difractogramas obtidos no LDRX para as amostras de  $\text{Co}_{40}\text{Te}_{60}$ -1L e seus ajustes de padrão DV estão apresentados na Figura 26(a), com a Figura 27 mostrando seus valores estruturais e microestruturais para diferentes tempos de moagem. As fases presentes nos difractogramas são quatro:  $\text{CoTe}_2$  pirita, trigonal,  $\text{CoTe}$  niquelina e  $\text{CoO}$  (*C12m1*, residual). Essa quantidade de fases torna difícil a análise de seu padrão de difração, visto que acaba aumentando significativamente a quantidade de parâmetros para o refinamento da estrutura e microestrutura. Porém, estes são necessários para ajustar corretamente o padrão XRPD. A indispensabilidade do uso dessas três fases é ilustrada na Figura 26(b), onde se observa que a mera modelagem do padrão usando apenas duas fases de Co-Te não descreve satisfatoriamente alguns picos ou acaba por simular picos inexistentes (circulados na figura).

Os difractogramas não mostram nenhuma transição de fase de 6 a 15 h, apenas apresentam a diminuição da proporção em massa da fase pirita e o aumento da niquelina, como se observa na Figura 27 (a). Na Figura 27(b) as CPRs são apresentadas para os diferentes tempos de moagem, sendo estes menores se comparados ao empacotamento de esferas ideais (1,633). Contudo, não alcançam os valores ainda menores de 1,38 reportado para a fase niquelina da estequiometria  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$  (vide próxima seção 5.3). O fator de ocupação da niquelina para esta estequiometria variou de 0,43 até 0,7 – Figura 27 (c), o que é comum devido aos mecanismos de defeitos desse tipo de estrutura (vide seção 2.1.1). O fator de ocupação ideal seria de  $2/3$

(40/60) para que a proporção inicial de reagentes fosse mantida, o que é observado neste caso com 15 h de moagem.

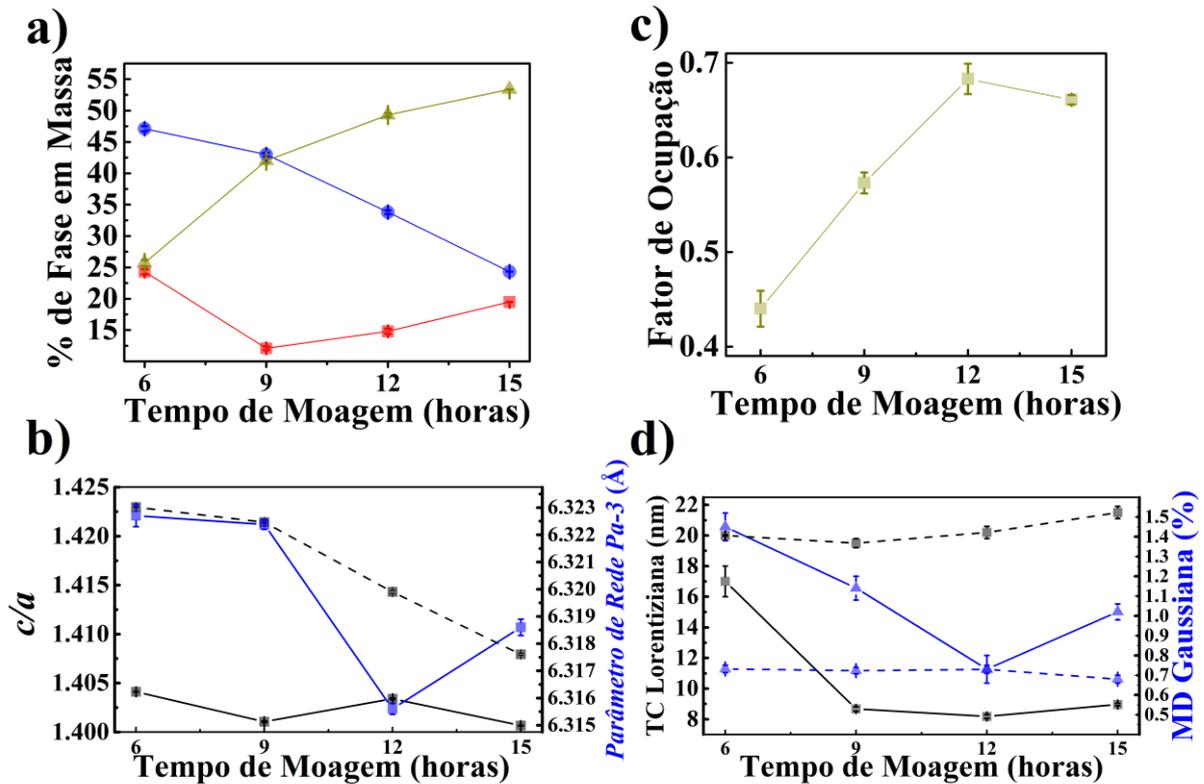
Figura 26 – (a) Difractogramas para as amostras de  $\text{Co}_{40}\text{Te}_{60}$ -6,9,12,15h. As intensidades foram postas em escala logarítmica. Os números à esquerda indicam o tempo de moagem e as curvas em vermelho seus ajustes feitos usando a abordagem DV. Os marcadores em azul representam a fase pirita, em vermelho a trigonal, amarelo escuro a niquelina, e em cinza o CoO. (b) Difractogramas para modelagens usando apenas as fases trigonal e pirita (curva vermelha) e fases niquelina e pirita (curva azul).



Fonte: o autor.

Na Figura 27 (d) não são observadas mudanças significativas na microestrutura da fase pirita com o tempo de moagem. Isso é apenas observado para a fase niquelina, com redução de de TC médio ( $L_{vol}$ ) e MD. Os valores para a fase trigonal não serão discutidos por causa da grande probabilidade de erro devida à sua baixa proporção na amostra e a quantidade enorme de parâmetros refinados. Uma discussão sobre o comportamento dos parâmetros dessa amostra com tempo de armazenamento é apresentada no Apêndice B – Evolução das Amostras com Tempo de Estoque, onde para todos os tempos de moagem esta se apresentou estável.

Figura 27 - Informações estruturais e microestruturais das múltiplas fases presentes nas amostras de  $\text{Co}_{40}\text{Te}_{60-6,9,12,15\text{h-1L}}$ . (a) Variação do percentual em massa na amostra com tempo de moagem para cada fase. As cores representam as mesmas fases dos marcadores da figura anterior. (b) CPR obtidas para a niquelina (curvas sólidas) e trigonal (tracejada) em negro e curva em azul representa o parâmetro de rede da fase pirita. (c) Fator de ocupação dos átomos de Co para a fase niquelina. (d) Valores de TC (negro) e MD (azul) par as fases pirita (tracejada) e niquelina (sólida).



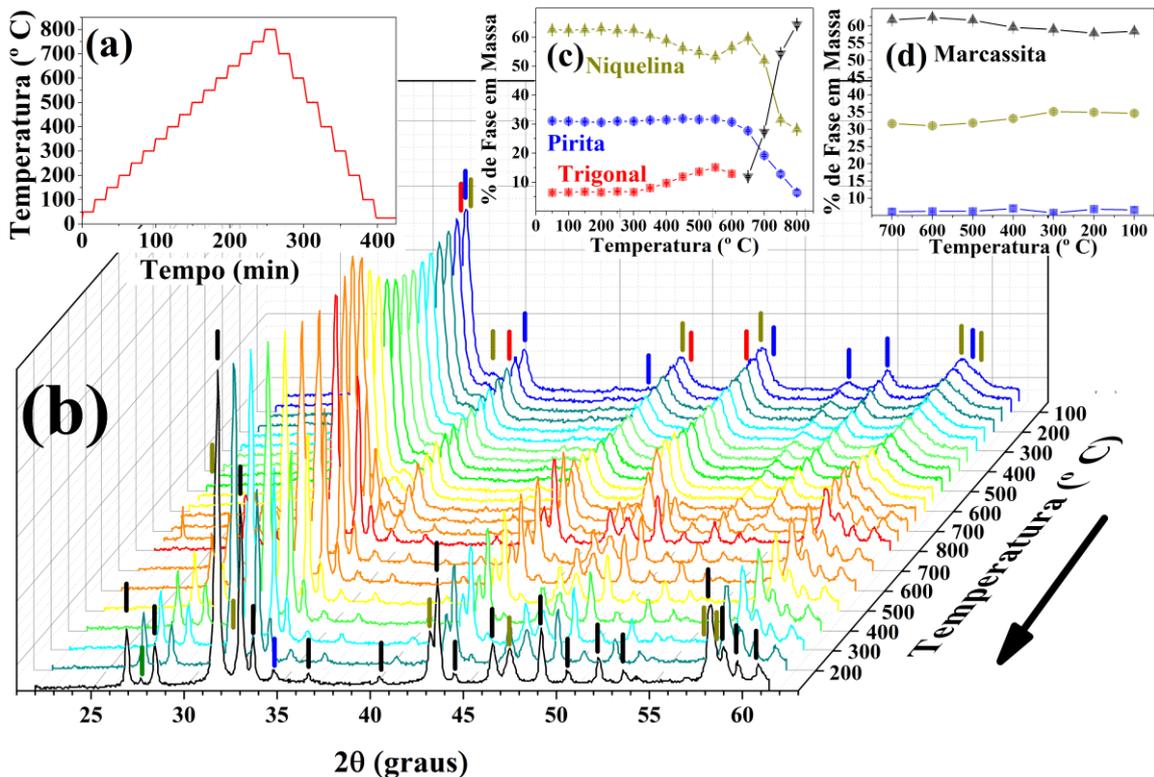
Fonte: o autor.

### 5.2.1.1 HTXRPD da $\text{Co}_{40}\text{Te}_{60-15\text{h-1L-10m}}$

Nesta seção foi estudado o comportamento da estrutura e microestrutura da amostra de  $\text{Co}_{40}\text{Te}_{60-15\text{h-1L-10m}}$ , através de medidas HTXRPD realizadas *in situ* até temperaturas de  $800^\circ\text{C}$  (detalhes do experimento em 4.1.7.2). As rampas de aquecimento (taxa de  $3,2^\circ\text{C min}^{-1}$ ) e resfriamento (taxa de  $5,8^\circ\text{C min}^{-1}$ ) usadas para o tratamento térmico da amostra estão ilustradas na Figura 28(a). Dada a limitação do experimento, não é possível capturar o pico característico da fase trigonal ( $2\theta = 10^\circ$ ). Porém, esta fase foi modelada no difractograma, o que pode acarretar em incertezas sobre a sua real proporção em massa na amostra. Na Figura 28(b), pode-se notar uma transição de fase acontecendo em  $650^\circ\text{C}$  pela análise visual do padrão de XRPD. Nessa transição, a fase marcassita é observada e passa a ocupar mais de 60% em percentual em massa já a  $750^\circ\text{C}$  – vide Figura 28(c). Essa é a temperatura de transição de fase

sólido-líquido da marcassita (61). Como pode-se observar nas Figura 28(c) e (d), as fases niquelina e pirita têm suas proporções reduzidas com o aumento da temperatura, o que pode significar uma transição de fase entre essas estruturas cristalinas para a formação da marcassita. Os únicos trabalhos que explicam esse tipo de transição sólido-sólido (de fases com outros componentes atômicos) de marcassita-pirita e niquelina-pirita, são as referências (118) e (119). A primeira é obtida através de estudos com variação de pressão e temperatura para amostras colhidas na natureza e a segunda trata conversões estruturais fotoinduzidas. Portanto, ainda não é completa a compreensão das conversões de fases pirita-marcassita e pirita-trigonal através de tratamento térmico.

Figura 28 – (a) Gráfico de temperatura da amostra por intervalo de tempo. (b) Difractogramas XRPD da amostra de  $\text{Co}_{40}\text{Te}_{60}$ -15h-1L-10m para a rampa de aquecimento do tratamento térmico. Os marcadores representam as mesmas fases das figuras anteriores, com exceção dos negros, que representam a fase marcassita. (c) Evolução da proporção de fases do material para a rampa de aquecimento. Novamente, as cores representam as mesmas fases ilustradas na figura. (d) Evolução da proporção de fases com resfriamento.



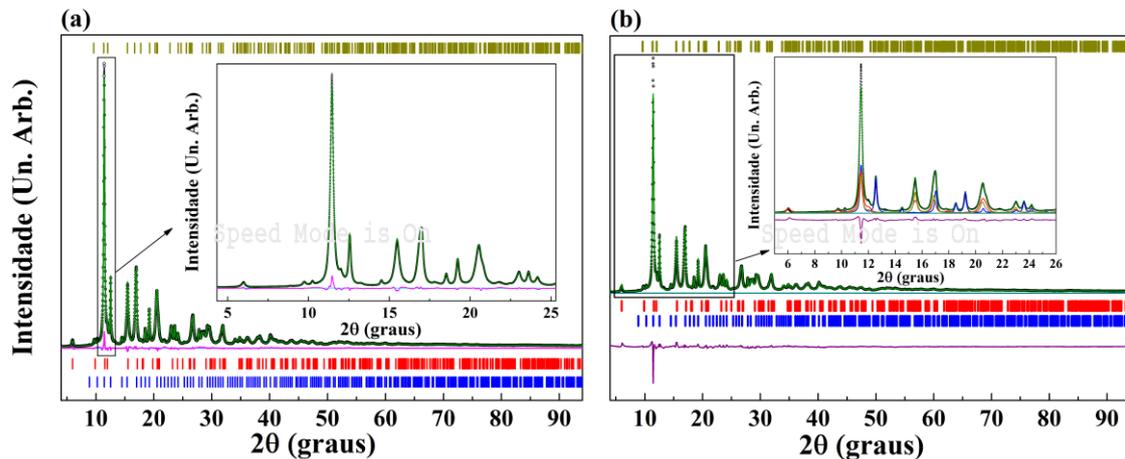
Fonte: o autor.

### 5.2.2 WPPM e Espalhamento Total da $\text{Co}_{40}\text{Te}_{60}$ -15h-1L-6m

Da mesma forma que a modelagem da  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -15h-1L-6m (seção 5.1.2), os *clusters* das diferentes fases presentes na amostra de  $\text{Co}_{40}\text{Te}_{60}$ -15h-1L-6m foram computacionalmente calculados usando o conjunto de programas CLauDe. Nesse caso, o refinamento feito pelo WPPM forneceu os valores da estrutura usada para a construção desses *clusters*. A média numérica ( $L_{num}$ ) e distribuição do TC dessa abordagem WPPM também forneceu os valores iniciais para o início do refinamento no DebUsSy da microestrutura (*via* DFA). A MD foi ajustada usando a convolução de uma função Gaussiana para sua contribuição no difractograma (como a DV, seção 4.1.3), pois não se conhece o modelo físico específico para tal. Nenhuma contribuição instrumental e do padrão de emissão é convoluída junto com a amostra no primeiro passo (ajuste WPPM), por se tratar de dados que já descontaram esse efeito previamente através de rotinas desenvolvidas pelos próprios criadores do programa DebUsSy.

Como se observa na Figura 29(a) e (b), o ajuste DFA(b) do pico principal no padrão de espalhamento apresenta intensidade aquém do obtido pela WPPM (a). Por isso, a largura a meia altura do pico será maior e retornará valores menores de cristalitos (vide Anexo B – Origens do Alargamento de Perfil Causadas pela Microestrutura). O percentual de fase da niquelina é alterado significativamente entre esses dois modelos pela mesma razão. A comparação entre os diferentes modelos (inclusive a DV) é mostrada na Tabela 16, onde estão dispostos os parâmetros estruturais e microestruturais obtidos, juntamente com os fatores de concordância. Percebe-se que a abordagem com WPPM obteve GoF menor se comparado aos outros modelos, justamente por ter mais parâmetros à disposição para refinamento (um parâmetro de distribuição a mais para cada fase se comparado à DV). O dobro de seu valor de concordância é observado na abordagem por DFA (DebUsSy). Já os valores de TC apresentaram grande diferença para a fase niquelina comparando WPPM e DebUsSy, onde pode-se observar uma diferença de metade deste valor. Pode-se concluir que a inclusão das distribuições *via* WPPM foi capaz de melhorar o ajuste em 27% (comparado ao DV), retornando valores altos para a variância das médias dos TCs.

Figura 29 – (a) Padrão experimental ajustado *via* Rietveld com o uso do macros do WPPM na modelagem do padrão de espalhamento da amostra de  $\text{Co}_{40}\text{Te}_{60}$ -15h-1L-6m. (b) Ajuste usando *via* DFA utilizando o programa DebUsSy. Os pontos negros representam os dados experimentais; a linha verde representa a modelagem do padrão de espalhamento, a linha magenta representa a diferença entre o calculado e o experimental, a linha ciano escuro representa intensidade zero. Os marcadores representam as fases presentes na amostra, com as cores sendo as mesmas dos gráficos anteriores. A recapitular: amarelo fase niquelina, vermelho fase trigonal e azul fase pirita. Na inserção as diferentes linhas coloridas correspondem a contribuição de cada fase ao gráfico de espalhamento.



Fonte: o autor em colaboração com ToScaLab.

Tabela 16 – Comparação entre os ajustes DV, WPPM e DFA (DebUsSy) do padrão de difração para a amostra  $\text{Co}_{40}\text{Te}_{60}$ -15h-1L-6m medidas no SLS. \* Significa média volumétrica de TC ( $L_{vol}$ ).  $\pm$  Significa o erro da medida. () Representa distribuição log-normal do TC aritmético ( $L_{num}$ ).

Modelo	GoF	TC (nm)	$\epsilon_0$ MD (%)	% de Fase em Massa
DV	7,02	Pirita: 23,57 $\pm$ 0,09*	0,1120(7)	28.49(7)
		Trigonal: 12,73 $\pm$ 0,16*	0,811(4)	23.00(11)
		Niquelina: 22,59 $\pm$ 0,16*	0,2845(8)	44.43(11)
WPPM	5,17	Pirita: 4,4(4,0)	0,118(1)	28,58(8)
		Trigonal: 1,6(1,6)	0,742(4)	24,9(1)
		Niquelina: 4,5(4,0)	0.293(1)	42.3(1)
DebUsSy	10,81	Pirita: 4,5(3,4)	0,118(1)	29,5
		Trigonal: 1,39(1,5)	0,742(4)	28,0
		Niquelina: 2,3(2,2)	0.293(1)	33,8

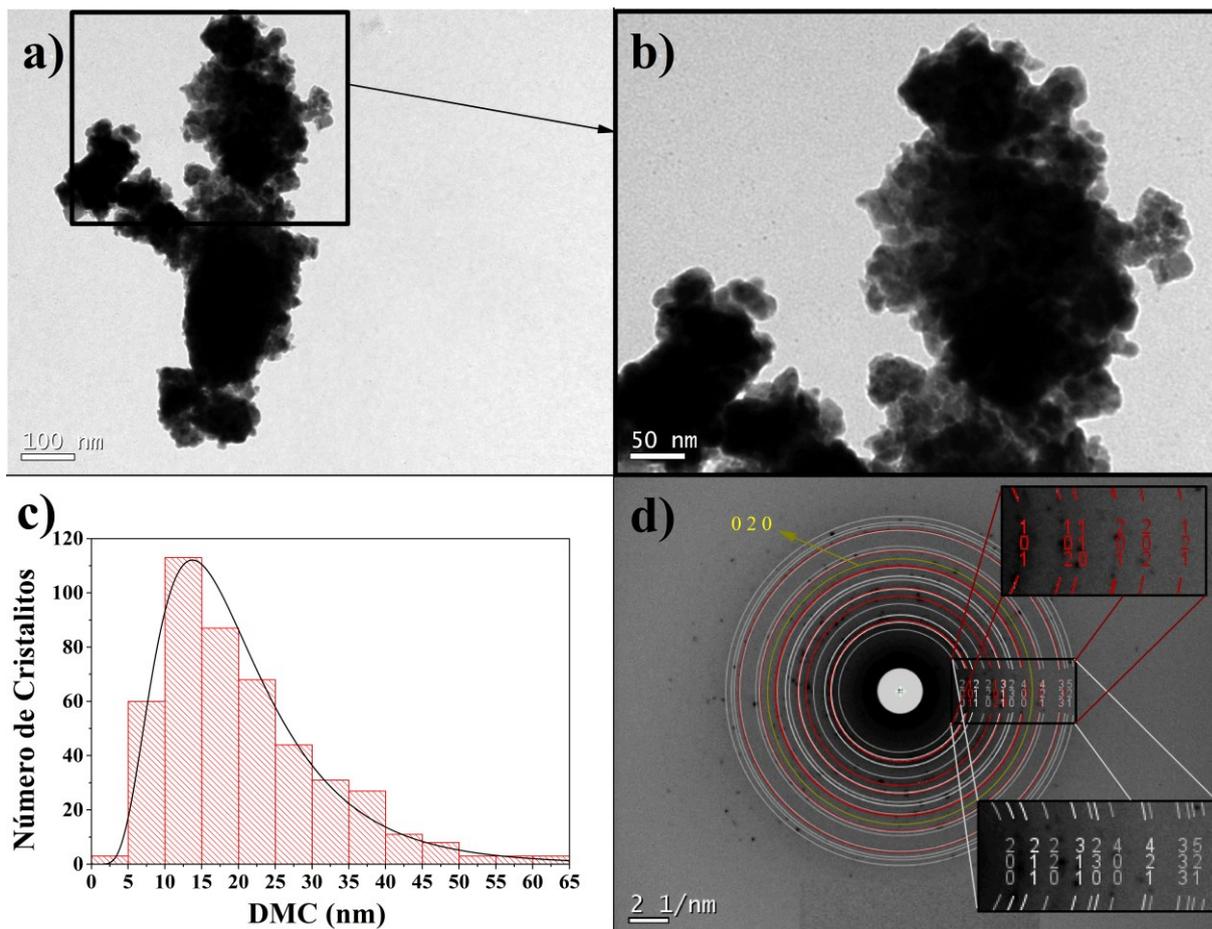
Fonte: o autor.

### 5.2.3 TEM da $\text{Co}_{40}\text{Te}_{60}$ -15h-1L-18m

Na Figura 30(a) é mostrada a micrografia TEM (magnificação de  $4 \times 10^5$  vezes) para algumas partículas da amostra de  $\text{Co}_{40}\text{Te}_{60}$ -15h-1L-18m, as quais possuem cerca de 100 nm em tamanho. Pode-se observar agregação para os cristalitos, contudo, alguns deles podem ser identificados na imagem mostrada na Figura 30(b) – magnificação maior de  $5 \times 10^5$  vezes. A possibilidade da distinção destes cristalitos, principalmente na borda da partícula, permite a obtenção de sua distribuição de maneira similar ao que fora feito na seção anterior para as outras amostras (vide seção 5.1.3.1). Usando 50 micrografias TEM de diferentes regiões da grade da amostra, obteve-se o histograma disposto na Figura 30(c) contando 461 supostos cristalitos, com média logarítmica em torno de 20 nm e desvio padrão de 11,5 nm. Essas largas distribuições são comuns para a síntese mecânica (37), apresentando média volumétrica ( $L_{vol}$ ) próxima à obtida para a fase pirita usando a abordagem DV ( $\sim 20$  nm). Novamente, a média aritmética TEM ( $L_{num}$ ) possui valores maiores do que a obtida *via* XRPD ( $L_{vol}$ ), o que indica que a agregação dos cristalitos e a dificuldade em sua distinção nas micrografias TEM dão valores maiores do que os reais.

A Figura 30(d) mostra o ajuste dos anéis de Debye na SAED usando o programa JEMS com os dados estruturais obtidos *via* XRPD-Rietveld. Este ajuste mostra aferimento com o método de caracterização anterior, porém, os cristalitos não apresentaram aleatoriedade suficiente para mostrar anéis de Debye completos na SAED. Os anéis de Co e CoO foram postos manualmente nessa análise, devido aos seus valores das distâncias interplanares que foram correspondidas por alguns pontos no padrão. Não foi possível diferenciar os anéis da fase trigonal com os da fase niquelina, devido à semelhança em suas estruturas, retornando valores de espaçamento entre planos  $d$  parecidos. Portanto, estes não foram adicionados à Figura 30 para não poluir a imagem.

Figura 30 – Análise TEM da amostra  $\text{Co}_{40}\text{Te}_{60}$ -15h-1L-18m. (a) Micrografia mostrando a agregação dos cristalitos (magnificação  $4 \times 10^5$  vezes). (b) Ampliação do quadrado negro anterior, onde se observa a distinção de alguns cristalitos nas redondezas da mesma partícula (magnificação  $5 \times 10^5$  vezes). (c) Distribuição de tamanhos obtidos pela contagem DMC dos cristalitos nas micrografias TEM. A linha negra corresponde ao ajuste log-normal. (d) Padrão SAED com o ajustes dos anéis de Debye. Os círculos em vermelho correspondem à fase niquelina, os brancos à fase pirita, e a amarela à reflexão (0 2 0) do CoO. As inserções ajudam na visualização das correspondentes reflexões dos anéis de Debye. Os ajustes foram feitos usando os dados estruturais *via* Rietveld.



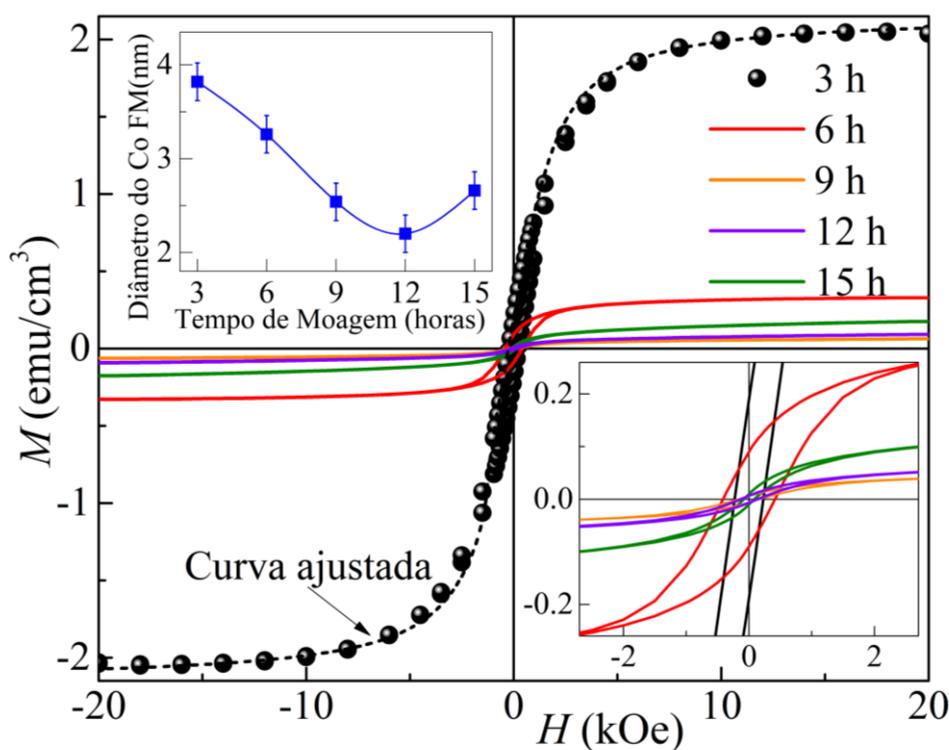
Fonte: o autor.

#### 5.2.4 Magnetismo da $\text{Co}_{40}\text{Te}_{60}$ -1L

A Figura 31 mostra os laços de histerese magnéticas em relação ao tempo de moagem para as amostras de  $\text{Co}_{40}\text{Te}_{60}$ -1L (obtidas à temperatura ambiente), sendo suas características magnéticas mostradas na Tabela 17. Essas curvas mostram  $M_R$  e  $H_C$  não nulas, onde os valores de  $M_S$  são obtidos através da simulação das contribuições SPM e FM. Dado que a niquelina, a pirita e a fase trigonal são fracamente paramagnéticas (vide 2.1), a fonte de todo o sinal FM dessas amostras deve ser atribuída apenas à presença de Co metálico ( $Fm-3m$ ) não reagido.

Uma clara distinção de valores de  $H_C$  e  $M_R$  é notada para a amostra  $\text{Co}_{40}\text{Te}_{60}$ -6h-1L – vide Figura 31. A fase pirita toma percentual em massa de 48% (majoritária) em com esse tempo de moagem e nesse processo de nucleação o Co tem seu tamanho diminuído, aumentando a contribuição FM. Com a fase niquelina ocupando maior percentual de fase em tempos seguintes e maior consumo da fase FM (de Co), ambos  $H_C$  e  $M_S$  começam a decrescer drasticamente no intervalo de 6 a 9 h de moagem e então decrescerem mais vagarosamente para tempos de processamento maiores.

Figura 31 – Laços de histerese da magnetização para todos os tempos de moagem da  $\text{Co}_{40}\text{Te}_{60}$ -1L. A inserção no topo à esquerda mostra a variação do diâmetro com o tempo de moagem para os grãos FM de Co adquiridas dos laços de histerese. A inserção no canto direito inferior mostra a magnificação para campos baixos. A curva tracejada representa o ajuste para a curva adquirida para a amostra moída por 3 h.



Fonte: o autor em colaboração com Prof. Dr. Julian Geshev e Dr. Vagner Paes.

Portanto, usando a saturação de magnetização *bulk* do Co ( $1400 \text{ emu}/\text{cm}^3$ ) e os valores de  $M_S$  (Tabela 17), pode-se estimar que menos de 0,15% do volume de todas as amostras corresponde a esse metal. Também é possível calcular os valores estimados dos domínios magnéticos  $\langle d \rangle$  dos grãos de Co FM como tempo de moagem, que estão ilustrados na inserção da Figura 31. Na XRPD é impossível detectar os picos característicos do Co, justo pela sua

baixa presença de fase e a coincidência de sua reflexão com um dos picos de niquelina a  $2\theta = 45^\circ$ . Portanto, as análises magnéticas complementam a XRPD nesse sentido.

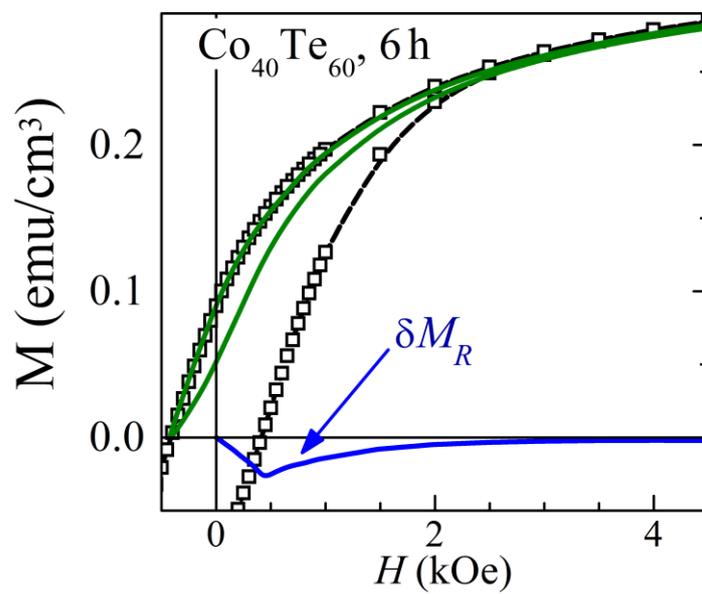
Tabela 17 – Valores experimentais do magnetismo das amostras de  $\text{Co}_{40}\text{Te}_{60}$ -1L obtidos noVSM. \*Obtidos através da simulação dos laços de histerese da magnetização experimentais.

Amostra	Magnetização	Campo Coercivo -	Magnetização de
	Remanente - $M_R$ (emu/cm <sup>3</sup> )	$H_C$ (Oe)	Saturação* - $M_S$ (emu/cm <sup>3</sup> )
<b>Co<sub>40</sub>Te<sub>60</sub>-3h-1L</b>	0,19	229	2,12
<b>Co<sub>40</sub>Te<sub>60</sub>-6h-1L</b>	0,09	414	0,34
<b>Co<sub>40</sub>Te<sub>60</sub>-9h-1L</b>	0,01	167	0,08
<b>Co<sub>40</sub>Te<sub>60</sub>-12h-1L</b>	0,07	129	0,12
<b>Co<sub>40</sub>Te<sub>60</sub>-15-1L</b>	0,01	82	0,21

Fonte: o autor em colaboração com Prof. Dr. Julian Geshev e Dr. Vagner Paes.

Um bom acordo entre modelo e experimento é obtido (Figura 31), o que também indica que o acoplamento entre grãos FM é muito fraco ou ausente, por isso não foi considerado na modelagem dos laços de histerese. É possível fazer uma análise mais cuidadosa do fenômeno de acoplamento FM usando das técnicas de interação  $\delta M_R(108)$  (vide 4.4) através dos laços de recuo à temperatura ambiente – Figura 32 para a mostra moída por 6 h. Apenas desvios negativos são observados para a linha de magnetização do  $\delta M_R(H)$ , cuja amplitude é muito pequena se comparada a  $M_S$ . Isso implica que o acoplamento de grãos FM é desprezível (mostrando fraca agregação dos domínios magnéticos).

Figura 32 – Braço maior do laço de histerese (símbolos), laço de recuo (linha sólida verde) e curva de interação  $\delta M_R$  (em azul) da amostra  $\text{Co}_{40}\text{Te}_{60}$ -6h-1L.



Fonte: o autor em colaboração com Prof. Dr. Julian Geshev e Dr. Vagner Paes.

### 5.3 SISTEMA $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$

Nesta seção foi apresentada a caracterização das amostras sintetizadas com estequiometria inicial  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ , objetivando obter os parâmetros estruturais e microestruturais da fase de CoTe niquelina. Para aferir a reprodutibilidade da síntese, foram produzidos dois lotes com essa mesma composição e o resultado das análises não apresentaram mudanças significativas no que diz respeito à composição. A nucleação dos cristalitos dessa fase pode ser notada já após 6 h de moagem, correspondendo a 94% (proporção em massa) das fases cristalinas identificadas. Com a evolução do tempo de moagem, os cristalitos diminuíram de tamanho, chegando a valores de  $\sim 13$  nm para a média  $L_{vol}$ , 5 nm para o valor do TC real ( $L_{area}$ ) e MD Gaussiana de 1% nos tempos finais de processamento. Na investigação de sua estrutura foram observadas grandes semelhanças com aquelas reportadas na literatura. Análises magnéticas e *via* TEM também foram realizadas para o primeiro lote dessa amostra. Já a análise de HTXRPD da amostra de  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ -15h-2L obteve os coeficientes de dilatação térmica para a fase niquelina.

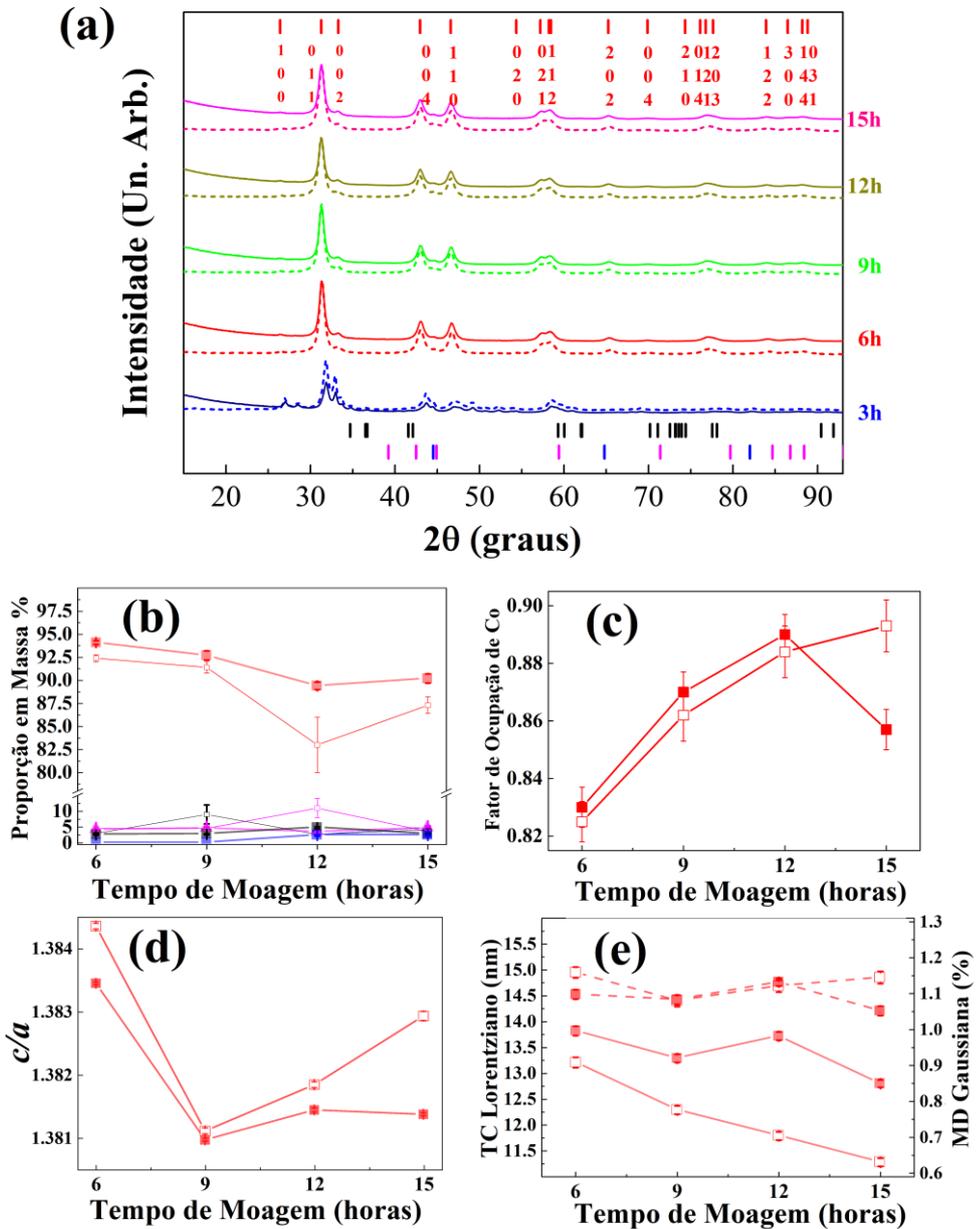
#### 5.3.1 XRPD da $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ -1 e 2L

Na Figura 33 (a), pode-se observar que para 3 h de moagem nenhuma fase corresponde exatamente aos marcadores, mas após 6 h, a distinção dos picos da niquelina é clara. Na figura em questão é difícil observar quaisquer indícios de pico de Bragg que não pertencem à niquelina. Porém, quando se usa a escala logarítmica no eixo de intensidade (veja

Apêndice D – Detalhes do padrão XRPD das amostras de  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ ) a presença de pequenas quantidades de impurezas é nítida para todos os tempos de moagem. O monóxido de Co,  $\text{CoO}$ , foi uma das impurezas detectadas, sugerindo que durante a síntese alguma quantidade de O propiciou seu aparecimento. A presença de O pode ser devida a alguma falha na vedação dos potes preenchidos com Ar ou devida a própria oxidação dos reagentes de alta pureza usados na síntese (vide Tabela 3). No “Apêndice A – Oxidação dos Reagentes de Te”, o padrão de difração de Te usados nestas sínteses mostra a oxidação do mesmo, onde 2% da fase  $\alpha\text{-TeO}_2$  foi identificada. Vale lembrar que fases amorfas de óxido de Te também podem

estar presentes, mesmo com alto grau de pureza (99,99%) rotulado no frasco de Te. Isso se dá devido a altíssima afinidade eletrônica do Te com o O.

Figura 33 – (a) Difractogramas obtidos *via* XRPD das amostras de  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ -1 e 2L obtidos no LDRX. A linha sólida corresponde ao primeiro lote e a tracejada ao segundo lote. As reflexões de Bragg são representadas pelos marcadores, onde o vermelho significa niquelina, azul o Fe, magenta o Co e negro o CoO. (b) Percentagem de fase em massa contra o tempo de moagem. As cores usadas são as mesmas dos marcadores do item anterior. Os símbolos cheios correspondem ao primeiro lote e símbolos vazios ao segundo lote. Com relação à estrutura e microestrutura da niquelina: (c) fator de ocupação do átomo de Co na fase niquelina, (d) CPR, (e) TC médio volumétrico,  $L_{vol}$ , (linha sólidas) e MD (linhas tracejadas). Aqui, usou-se a abordagem DV, ajustando os nadržões com e sem faca simultâneamente



As informações a respeito da estrutura, microestrutura e proporção em massa da fase

Fonte: modificado de MALAGUTTI, M. A. et al. RSC Advances, 2021

niquelina foram obtidas por meios da abordagem DV do refinamento Rietveld dos padrões de

XRPD. Na Figura 33(b), observa-se pouca variação do percentual de fase em massa da niquelina no decorrer da moagem. Na Figura 33(c), os fatores de ocupação do átomo de Co para a niquelina ficaram próximos a 0,86. O ajuste desse fator foi necessário devido ao seu mecanismo de vacâncias, bem conhecido na literatura (61), melhorando substancialmente o ajuste de perfil. A Figura 33(d) exhibe as CPRs para a estrutura hexagonal da niquelina, variando com tempo de processamento, onde é possível observar um valor mínimo para as amostras moídas por 9 h em ambos os lotes da amostra. Já a Figura 33(e) mostra a evolução dos parâmetros microestruturais da fase niquelina com o tempo de moagem. A média do TC diminuiu levemente ao decorrer do processamento e a MD não apresenta variação significativa, com valores próximos a 1,1% para os tempos de moagem acima de 6 h. Olhando somente para a diminuição progressiva de TC com tempo de moagem, observa-se que os mecanismos físicos de moagem – soldas a frio, fratura e ressoldas – não atingiram um estado de equilíbrio em 15 h. Contudo, se a síntese fosse prorrogada por mais tempo, a contaminação por parte dos instrumentos de moagem aumentaria.

A Tabela 18 mostra uma comparação dos parâmetros de rede e CPR obtidos neste trabalho (publicados no artigo (120)) com aqueles reportados na literatura. O volume de célula obtidos nessa dissertação é um dos maiores, ficando atrás apenas dos monocristais sintetizados *via* estado sólido. Se os átomos presentes que constituem a célula unitária da niquelina fossem esféricos, era de se esperar que a CPR obtida valesse 1,633 (fator de empacotamento esférico). Isso não é observado na literatura, pois a estrutura hexagonal da niquelina apresenta conexão mais curta para as ligações de Te-Te (menores que seus raios atômicos), indicando uma rede polimérica (com muitas ligações Te-Te em sequência). Isso diminuiu o valor do parâmetro de rede  $c$  e por consequência a CPR (52).

Outra fase niquelina similar obtida *via* moagem a altas-energias é a CoSe (121). Na referência é usada uma estequiometria inicial de  $\text{Co}_{75}\text{Se}_{25}$  em procedimento similar de moagem, que obteve a estrutura hexagonal  $P6_3/mmc$  com 72 h de processamento, apresentando CPR de 1,53. Esse valor de CPR é muito mais alto do que o obtido para o telureto aqui analisado. O fator de ocupação não é refinado naquele trabalho, mas a aparição dessa fase hexagonal para tempos de moagem muito mais altos pode ser justificada pela quantidade enorme de vacâncias de Co – produzidas pelos impactos das ferramentas de moagem na síntese. Usando outra estequiometria inicial para o sistema CoSe (121),  $\text{Co}_{25}\text{Se}_{75}$ , já com 3 h de moagem é observada a formação dessa estrutura hexagonal em um trabalho seguinte, alcançando 60% de proporção em massa da amostra com 70 h de moagem. Isso não é observado para a estequiometria inicial

de  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$  deste trabalho (com proporção de Te superior ao trabalho anterior), indicando que ela não se formaria nem mesmo para proporções menores de Te. Mas isso revela que ambos os teluretos e selenetos podem ser formados *via* mecanoquímica, com a vantagem do primeiro possuir uma estrutura com menor CPR.

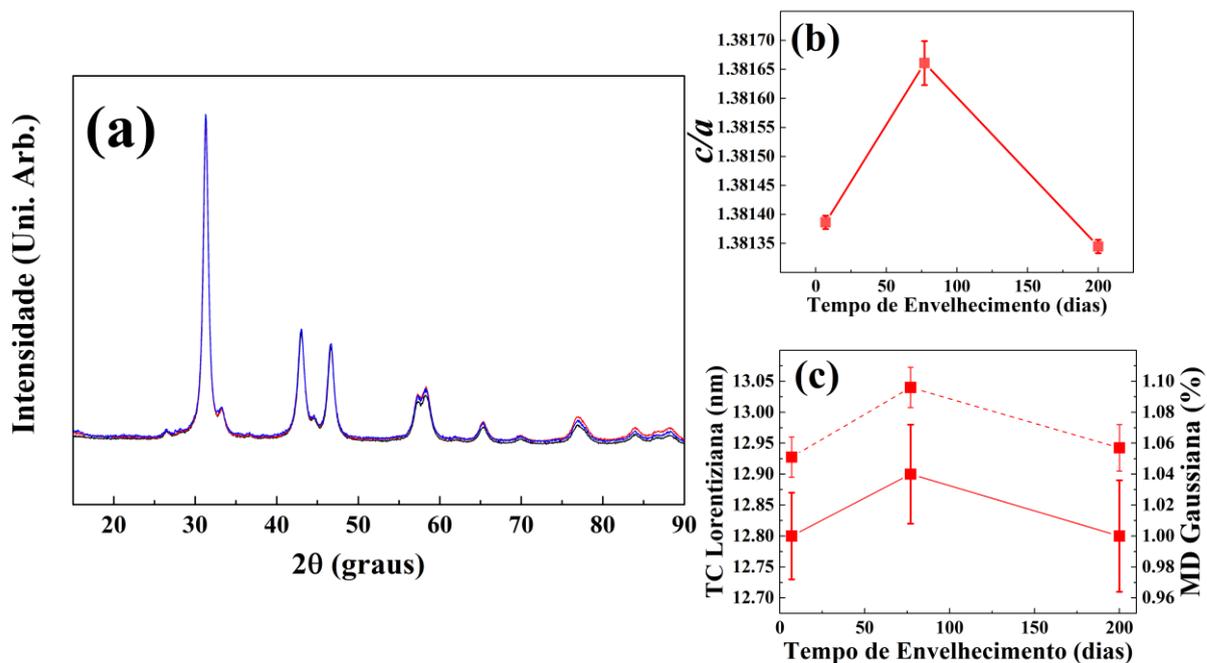
Tabela 18 – Comparação dos parâmetros de rede da fase niquelina da amostra  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ -15h-1L com outros trabalhos.

Trabalho	Parâmetro de rede <i>a</i> (Å)	Parâmetro de rede <i>c</i> (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )	CPR ( <i>c/a</i> )
Ref. (46)	3,75-3,88	5,35-5,99	69,05-72,41	1,384-1,606
Ref. (52)	3,893	5,371	70,49	1,380
Ref. (44)	3,874	5,375	69,86	1,387
Ref. (41)	3,85	5,131	65,86	1,33
Ref. (42)	3,888	5,378	70,41	1,383
Ref. (43)	3,890	5,373	70,41	1,381
<b>Trabalho do autor</b> <b><math>\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}</math>-15h-1L</b>	<b>3,895</b>	<b>5,3809</b>	<b>70,70</b>	<b>1,381</b>

Fonte: modificado de MALAGUTTI, M. A. et al. RSC Advances, 2021.

Padrões de XRPD coletados para a amostra  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ -15h-1L em até 200 dias após a síntese não apresentaram mudanças significativas. Apenas a linha de base teve valores de intensidade acrescidos no padrão de difração, como mostra a Figura 34(a). A CPR se provou estável por 200 dias, com variação dentro da barra de erro neste período [vide Figura 34(b)]. Apenas uma oscilação desses valores é presente na amostra com 77 dias de estoque. Porém, essa oscilação pode ser atribuída à própria modelagem Rietveld devido que este difractograma possui um escaneamento a menos. Para a microestrutura, uma variação no TC e MD a 77 dias após a síntese também é observada, como mostra a Figura 34(c). Porém, com 200 dias todos os parâmetros têm valores iguais, dentro da margem de erro. Isso confirma a estabilidade produtos da síntese e indica que a niquelina atingiu certo equilíbrio desde sua síntese.

Figura 34 – (a) Padrões de XRPD obtidas no LDRX para a amostra  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ -15h-1L em função do tempo de armazenamento. A curva negra representa a amostra após 7 dias da síntese, a vermelha 77 dias e a azul 200 dias. (b) CPR da fase niquelina com tempo de envelhecimento (estoque). (c) Evolução da MD, onde a curva sólida representa o TC e a tracejada a MD.



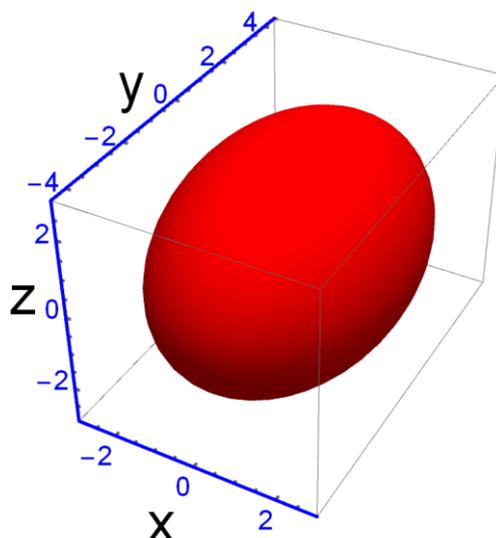
Fonte: MALAGUTTI, M. A. et al. RSC Advances, 2021

### 5.3.2 Modelagem DV Anisotrópica para $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ -15h-1L-2m

A abordagem DV-anisotrópica foi usada para o ajuste do difractograma da amostra de  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ -15h-1L-2m, através do macro desenvolvido por Ectors *et. al.* (91) para o sistema de programas TOPAS. Os padrões de XRPD usados nessa análise foram obtidos no LDRX, usando a geometria Bragg-Brentano. Um monocromador foi empregado para melhorar a relação sinal/ruído, com medidas apresentando boa estatística. A forma triaxial foi escolhida para modelar a forma do cristalito, pois esta apresentou valores de concordância menores no ajuste dos padrões de difração se comparado às outras possíveis (vide seção 4.1.4). A forma do cristalito efetivo da niquelina é ilustrada na Figura 35, usando o programa Mathematica (95). O tamanho dos eixos do elipsoide obtidos foram de  $r_x = r_z = 2,855$  nm e  $r_y = 3,310$ , com TC real de 5,2 nm ( $L_{area}$ ). Essa abordagem reduziu o  $R_{wp}$  de 0.16% se comparado à DV; com GoF reduzido de 0.1, adicionando-se somente um parâmetro a mais no refinamento. A influência da anisotropia da forma do cristalito aqui é menor do que para os casos estudados

para a marcassita (seção 5.1.1.1) e pirita (seção 5.1.1.3), fator que pode estar correlacionada à estrutura da niquelina.

Figura 35 – Forma do cristalito efetivo da niquelina presente na amostra  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ -15h-1L-2m ilustrada pelo programa Mathematica.



Fonte: MALAGUTTI, M. A. et al. RSC Advances, 2021

### 5.3.3 HTXRPD da $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ -15h-2L-4m

Para estudar a evolução estrutural da fase niquelina em altas temperaturas, medidas HTXRPD da amostra de  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ -15h-2L-4m foram realizadas *in situ* até temperaturas de 500° C, com taxas de aquecimento (e resfriamento) de aproximadamente 2,5 °C min<sup>-1</sup> (procedimentos experimentais descritos em 4.1.7.2).

A amostra  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ -15h-2L-4m foi submetida a dois tratamentos térmicos consecutivos nas mesmas condições até 500° C, com intervalos para a medida a cada 50° C (100° C) nas rampas de aquecimento (resfriamento). Na Figura 36(a), pôde-se observar certa oscilação nos parâmetros de rede para o primeiro tratamento. Isso pode ser atribuído a liberação de estresse e energia acumulados durante a moagem. O parâmetro de rede *a* apresenta aumento de 0,19% em seu valor de 25 a 500° C; já o parâmetro *c* aumentou 1,2% dentro desse intervalo. Isso sugere uma expansão anisotrópica estrutural da fase niquelina. Nas Figura 36 (a),(b),(c) e (d), foram ajustadas retas para os pontos experimentais dos parâmetros de rede para cada tratamento térmico, usando técnicas de mínimos quadrados ( $R^2 > 0,99$ ). Através do valor de inclinação dessas retas, aplicadas na equação (20), pôde-se calcular os coeficientes de dilatação linear de cada uma das rampas de aquecimento e resfriamento. Os valores desses coeficientes

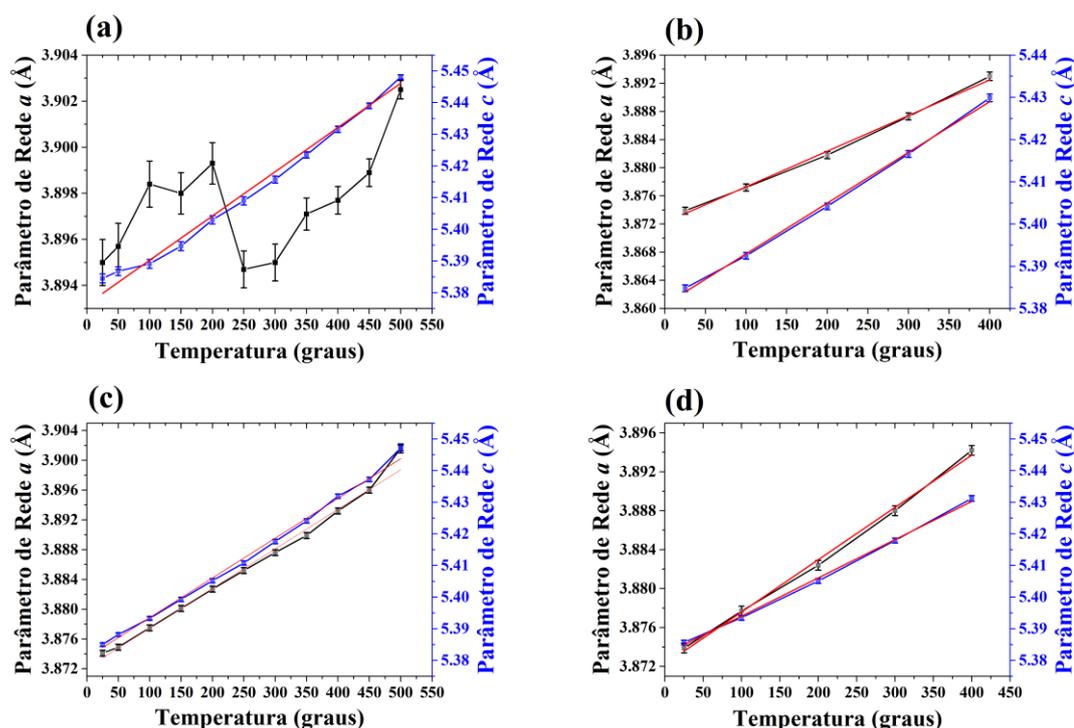
se encontram na Tabela 19, onde apenas a rampa aquecimento para o primeiro tratamento térmico não foi ajustada linearmente.

Tabela 19 – Coeficientes de dilatação térmicos lineares obtidos pela análise de HTXRPD da amostra  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ -15h-2L-4m.

Tratamento Térmico	$\alpha_{aL} \times 10^{-5} (\text{K}^{-1})$	$\alpha_{cL} \times 10^{-5} (\text{K}^{-1})$
1º aquecimento	Não linear	2,59(8)
1º resfriamento	1,30(4)	2,23(6)
2º aquecimento	1,37(4)	2,33(4)
2º resfriamento	1,39(4)	2,24(6)

Fonte: o autor.

Figura 36 – Parâmetros de rede da fase níquelina obtidos *via* HTXRPD da amostra  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ -15h-2L-4m. (a) Aquecimento da amostra no primeiro tratamento térmico. Símbolos representam parâmetros determinados e linhas conectando pontos são apenas guias para os olhos. (b) Resfriamento da amostra no primeiro tratamento térmico. (c) Aquecimento da amostra no segundo tratamento térmico. (d) Resfriamento da amostra no segundo tratamento térmico. As retas em vermelho representam os ajustes lineares dos pontos de parâmetros de rede experimentais.



Fonte: o autor.

Tomando média entre todos os coeficientes de expansão térmica lineares, o resultado oficial foi de  $\alpha_{aL} = 1,35(4) \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$  e  $\alpha_{cL} = 2,35(6) \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ , para os parâmetros de

rede  $a$  e  $c$ , respectivamente. A partir dos dados de dilatação térmica dos parâmetros de rede, pôde-se estimar também sua expansão volumétrica  $\beta_v$ , que possui média  $5,0(1) \times 10^{-5} K^{-1}$ . Isso foi feito usando a geometria da célula unitária hexagonal. Os coeficientes lineares e volumétricos são em geral maiores do que o obtidos para as fases marcassita (seção 5.1.1.2) e trigonal (seção 5.1.1.4).

Os gráficos com as propriedades microestruturais da niquelina estão dispostos na Figura 37. Ajustes *via* Rietveld foram feitos usando as abordagens DV e DV-Anisotrópico, porém, não apresentaram bons fatores de concordância. Portanto, foi necessário a modelagem da distribuição dos TCs feitas através do macro do WPPM, disponível no conjunto de programas TOPAS. A média aritmética ( $L_{num}$ ) do TC obtida para a amostra a 500° C foi de 16,8(5) nm para essa abordagem, com distribuição logarítmica de 4,5(3), mostrando aumento de 332% em seu tamanho durante o aquecimento no primeiro tratamento térmico. A MD reduziu em 33% com o aquecimento nesse mesmo procedimento. Durante os outros tratamentos térmicos, seu TC permaneceu invariante, dentro a margem de erro retornada pelo TOPAS. Vale destacar que as medidas foram rápidas e feitas entre uma janela de coleta menor ( $2\theta$  de 20° a 60°), o que faz com que os erros estejam subestimados. Nota-se aqui que a MD aumenta com a temperatura para os itens (b), (c) e (d), o mesmo comportamento observado para a amostra de  $Co_{34}Te_{66}$ -6h-1L-12m (seção 5.1.1.2). Novamente, a diferença de dilatação dos diferentes parâmetros de rede pode induzir deslizamentos de planos (114), visto que o coeficiente  $\alpha_{cL}$  é o dobro de  $\alpha_{aL}$  para a niquelina. Porém, uma investigação mais aprofundada precisa ser feita sobre esse comportamento.

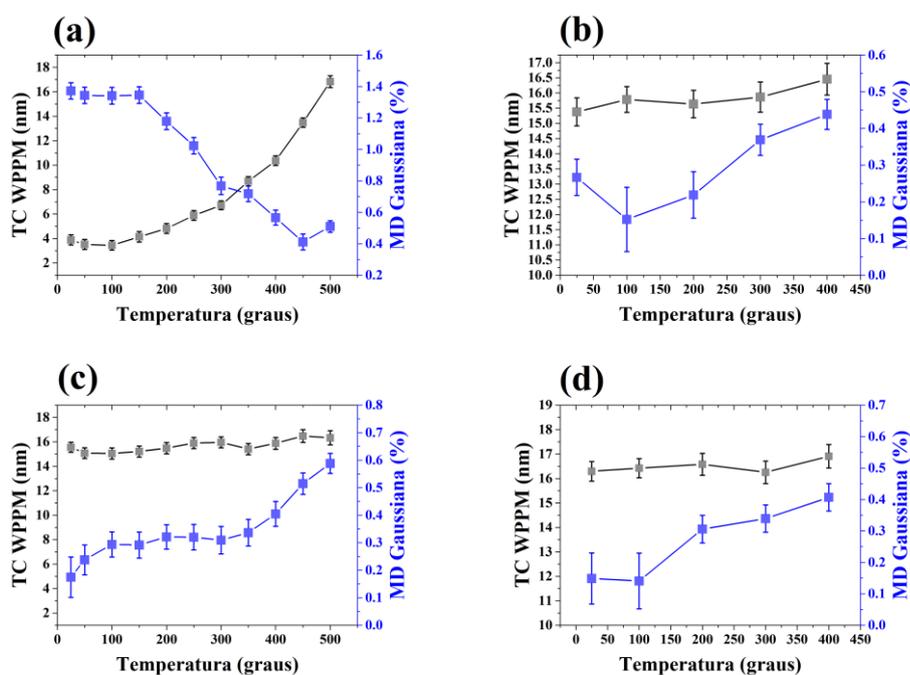
A análise HTXRPD também foi realizada para as amostras de  $Co_{50}Te_{50}$ -1L-9m e  $Co_{50}Te_{50}$ -2L, para temperaturas de até 850° C. Porém, o comportamento estrutural se revelou complicado para análise (não linear), além de produzir fases que não puderam ser identificadas até o presente momento. Estudos futuros precisam ser feitos para a devida compreensão desses fenômenos. Ao contrário dessas amostras, o tratamento térmico até 500° C na  $Co_{50}Te_{50}$ -15h-2L-4m não induziu nenhuma transformação de fase, apenas fez com que os cristalitos da niquelina tivessem menos defeitos e aumentassem seu tamanho.

### 5.3.4 TEM da $Co_{50}Te_{50}$ -15h-1L-9m

Pode-se visualizar na Figura 38(a) uma das imagens de TEM (magnificada  $5 \times 10^5$  vezes) da amostra  $Co_{50}Te_{50}$ -15h-1L-9m. Essa e outras imagens revelam que os

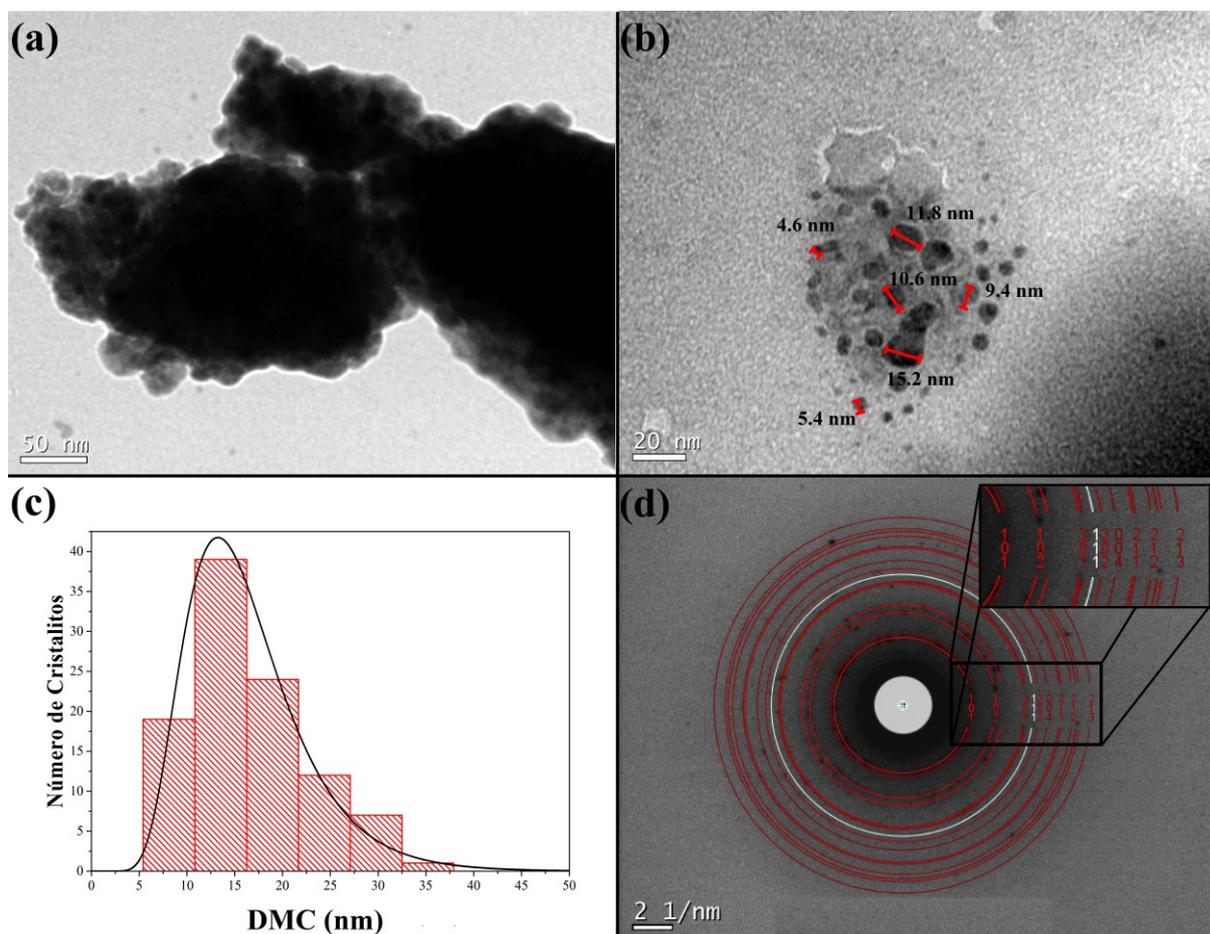
crystalitos tendem a se agregar em partículas de formas completamente irregulares com algumas centenas de nanômetros. Na Figura 38(b) observa-se alguns crystalitos em separado, que permitem sua contagem de tamanhos do DMC (Diâmetro Máximo de Calibre). Uma contagem usando 291 supostos crystalitos (presentes em oito micrografias TEM) observadas por contraste na imagem, forneceu a distribuição apresentada na Figura 38(c). A média obtida de 16,0 nm (desvio padrão de 8,7 nm) é próxima dos valores obtidos *via* XRPD com norma volumétrica ( $L_{vol} \sim 13$  nm). Qualquer contagem visual de crystalitos incorre em uma média numérica ( $L_{num}$ ), a qual não pode ser comparada diretamente com  $L_{vol}$  ou  $L_{area}$  obtida *via* XRPD (Mittermeijer & Scardi(122), seção “Interpretation of size values”). Nesse caso, o agregar dos crystalitos também pode dificultar a visualização dos seus tamanhos, visto que alguns deles podem estar escondidos ou, devido ao caracter bidimensional da imagem, podem não revelar suas dimensões corretamente (vide 4.3). Apesar disso, os valores têm mesma ordem de magnitude do que foi obtido pela análise XRPD.

Figura 37 – Parâmetros microestruturais da fase niquelina presente na amostra  $Co_{50}Te_{50}$ -15h-2L-4m. (a) Aquecimento da amostra no primeiro tratamento térmico. (b) Resfriamento do primeiro tratamento térmico. (c) Aquecimento do segundo tratamento térmico. (d) Resfriamento do segundo tratamento térmico. O TC (em preto) é obtido usando o macros do WPPM para o TOPAS e a MD (em azul) é obtida através da convolução de uma Gaussiana, convencionalmente usada no método DV.



Fonte: o autor.

Figura 38 – Micrografias TEM e padrão SAED para a  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ -15h-1L-9m. (a) Imagem mostrando as partículas formadas com magnificação de  $5 \times 10^5$ . (b) Outra imagem (magnificação de  $6 \times 10^5$  vezes) mostrando como é feita a contagem DMC. (c) Histograma de DMC e curva log-normal ajustada (linha escura). (d) Padrão de SAED experimental e simulado (linhas sólidas vermelhas fase niquelina e braco Co). O círculo branco foi creditado a fase de Co ou Fe por sua posição, sendo os anéis vermelhos correspondentes a fase de niquelina. Os números representam os índices de Miller.



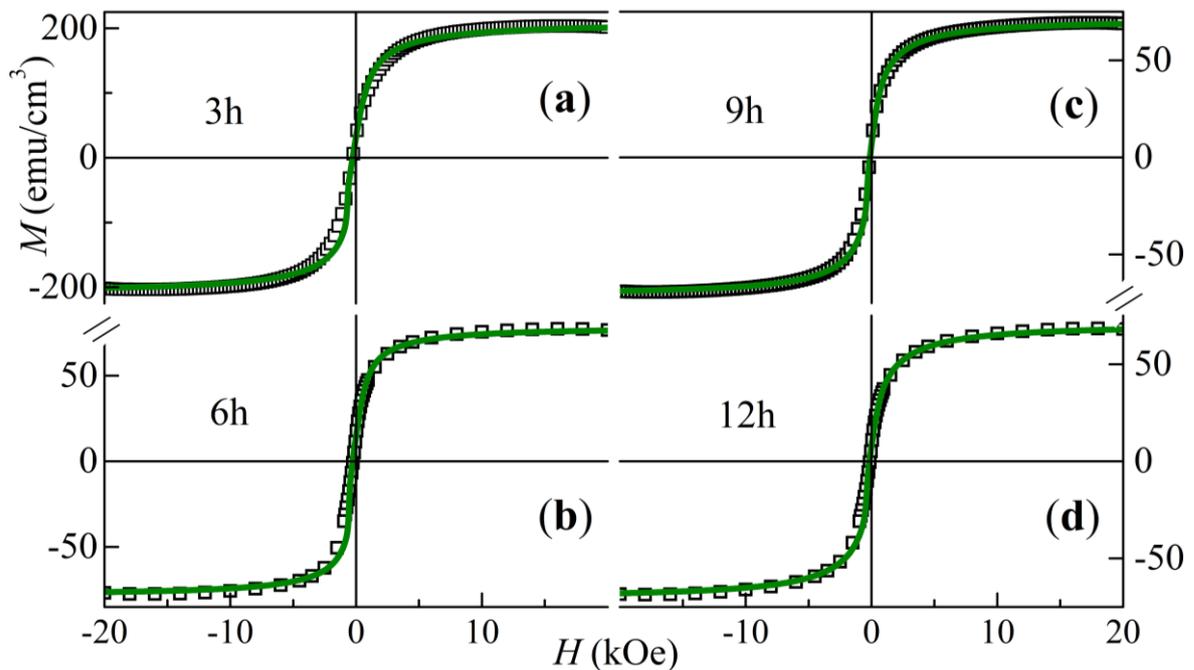
Fonte: retirado de MALAGUTTI, M. A. et al. RSC Advances, 2021

A Figura 38(d) mostra o padrão de SAED e seus anéis de Debye que, apesar de não estarem completamente preenchidos, revelam o caráter policristalino do material. Alguns pontos (*spots*, em inglês) também são observados na SEAD (devido a cristais maiores), o que corrobora a larga distribuição obtida pela contagem dos DMC dos cristalitos. A simulação de anéis de Debye usando informações cristalográficas do refinamento Rietveld (seção 5.3.1, referente a  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ -15h-1L-9m) forneceu uma ótima concordância com os anéis experimentais de Debye mais intensos da niquelina na Figura 38(d). Outro anel relativamente intenso pode ser atribuído a fase de Co ou Fe também simulados.

### 5.3.5 Magnetismo da $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ -1L-8m

Os laços experimentais de histerese da  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ -1L-8m obtidos com o VSM à temperatura ambiente são mostrados na Figura 39. Essa mesma amostra foi esfriada até 10 K no PPMS, com os laços de histerese medidos sendo mostrados na Figura 40. Apesar dessas curvas apresentarem magnetização remanente e campo coercivo ( $H_C$ ) não nulos, elas possuem características de sistemas ordenados consistindo de forma predominante por grãos SPMs. O tamanho médio,  $\langle d \rangle$ , das partículas SPM e suas magnetizações de saturação ( $M_S$ ) são obtidas através do ajustes das curvas de magnetização experimentais que levam em consideração fases FM e SPM (107)(123). Dado que cada curva ajustada é uma superposição das partes SPM e FM, o método também retorna a contribuição da parte FM do campo coercivo,  $H_C^{FM}$ .

Figura 39 – Laços de histerese (quadrados vazios) obtidas no VSM à temperatura ambiente para as amostras de  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ -1L. As linhas sólidas verdes representam a simulação dos mesmos laços.

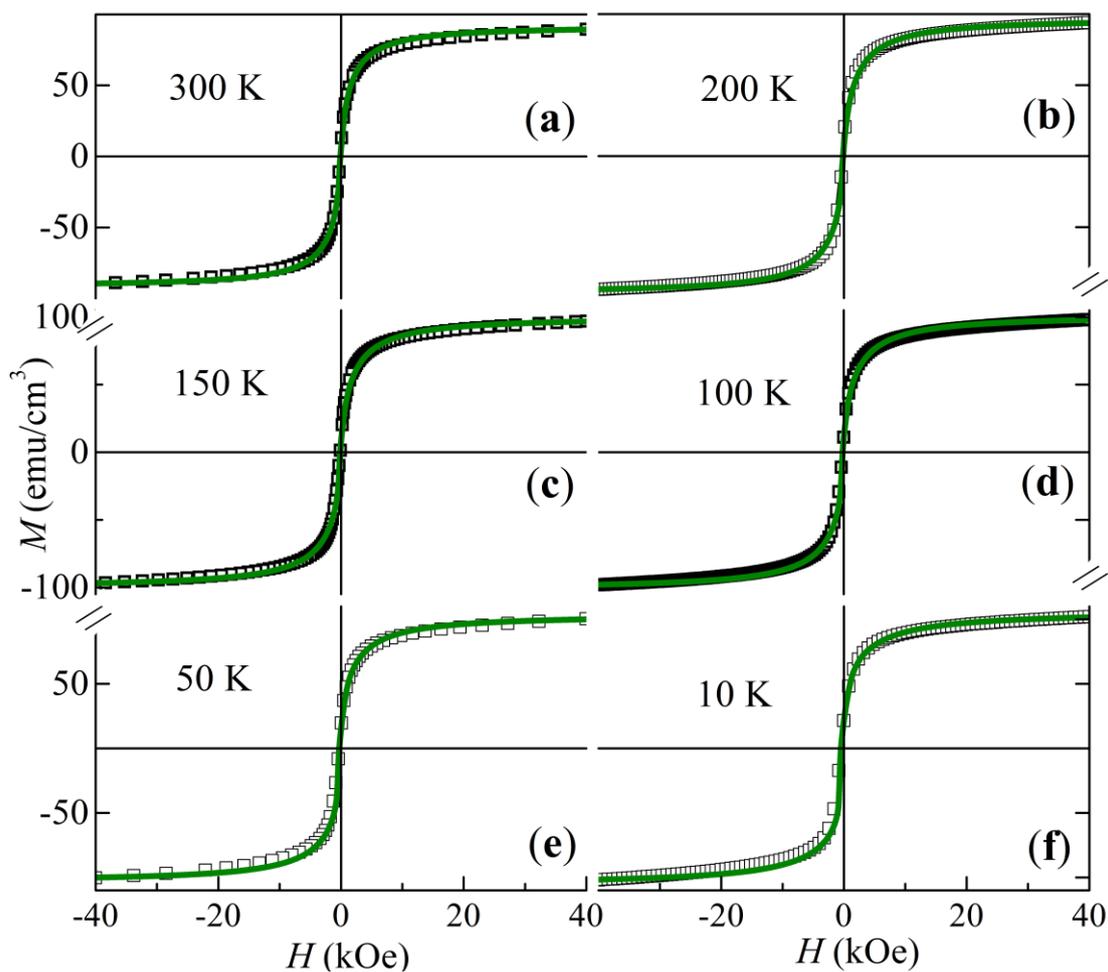


Fonte: retirado de MALAGUTTI, M. A. et al. RSC Advances, 2021

Os parâmetros de  $\langle d \rangle$ ,  $M_S$  e  $H_C^{FM}$ , obtidos *via* simulação, são apresentadas na Figura 41 para todos os tempos de moagem e temperaturas. A maioria dos parâmetros apresentam curvas monótonas em relação a essas variáveis, com exceção de  $\langle d \rangle$  e  $M_S$  como função do tempo de processamento. O valor de  $\langle d \rangle$  aumenta aproximadamente 53% e a  $M_S$  diminui ~67% de 3 até 9 h de moagem, o que faz sentido, visto que há a formação da fase da niquelina com 6

h de processamento. Para tempos de moagem maiores (12 e 15 h),  $\langle d \rangle$  começa a decrescer suavemente e a  $M_S$  a crescer. A redução do primeiro casa com a redução do TC observado *via* XRPD, embora o TC apresente variação mais suave. O contrário é observado para a  $M_S$ . Com a temperatura, o  $H_C^{FM}$  decresce quase exponencialmente.  $\langle d \rangle$  e  $M_S$  variam de maneira linear, com  $M_S$  decrescendo vagarosamente e  $\langle d \rangle$  aumentando seu valor em ritmo similar.

Figura 40 – Laços de histerese de magnetização obtidos no PPMS para diferentes temperaturas da amostra  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ -15h-1L. As linhas representam o ajuste dos laços via simulação.



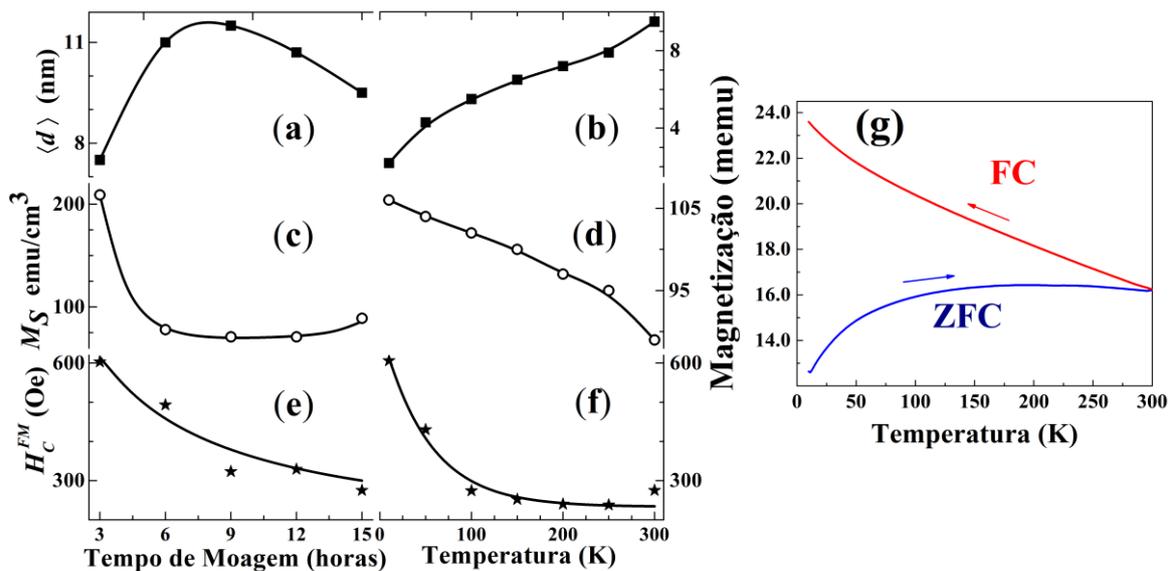
Fonte: adaptado de MALAGUTTI, M. A. et al. RSC Advances, 2021

A variação de  $\langle d \rangle$  com a temperatura pode ser entendida for considerado que  $\langle d \rangle$  representa o tamanho do domínio magnético, ou seja, uma entidade que se comporta como uma fase SPM nas medidas. Partículas muito pequenas que interagem magneticamente entre si tendem a se aglomerarem, o que é facilitado pela agitação térmica a temperaturas mais altas, onde apenas grandes partículas aglomeradas (com fraca anisotropia magnética) são FM, contribuindo para  $H_C^{FM}$ . Com a diminuição da temperatura, o número de partículas

magneticamente congeladas com  $\langle d \rangle$  menores e forte anisotropia (e com valores  $H_C^{FM}$  maiores) aumenta, o que reflete no grande aumento de  $H_C^{FM}$  quando a temperatura diminui.

Na Figura 41(g) o par de curvas ZFC/FC medidas com aplicação de campo magnético

Figura 41 - Parâmetros de magnetização obtidos *via* simulação dos laços de histereses para diferentes tempos de moagem (painel à esquerda) à temperatura ambiente e para diferentes temperaturas (painel à direita) da  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ -15h-1L. (a) e (b) representam o tamanho médio dos domínios magnéticos da parte SPM; (c) e (d) a magnetização total de saturação; (e) e (f) o campo coercivo com respeito a parte FM. As linhas representam guias para a visão. (g) Curvas de ZFC/FC em um campo aplicado de 100 Oe da  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ -15-1L-8m.



a 100 Oe (no PPMS) para a  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ -15h-1L é apresentado, com temperaturas variando entre 5 K e 300 K. Devido ao valor do campo ( $H$ ) ser muito menor que a anisotropia do campo estimada a 300 K (que estaria próxima a 3kOe), há uma separação significativa entre as curvas ZFC/FC, e não há região de temperatura com magnetização de rotação reversível e também nenhuma indicação de existência de temperatura de bloqueio<sup>20</sup> SPM.

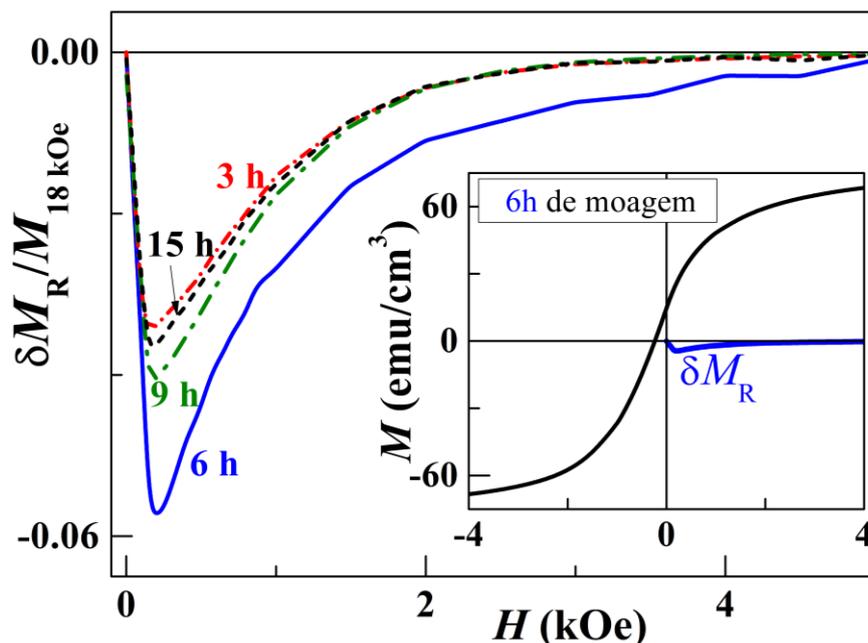
Para obter mais precisamente os valores de interação FM entre os cristalitos, empregase a técnica desenvolvida por Geshev, J. (108) usando os gráficos de interações  $\delta M_R$ . Estes gráficos foram feitos usando-se dos laços de recuo e dos laços maiores de histerese obtidos à temperatura ambiente para todas as amostras (vide 4.4 para detalhes da medida). Esses gráficos foram normalizados pelo valor de  $M$  obtido a  $H = 18$  kOe do respectivo laço de recuo, que é mostrado na Figura 42. Para  $H \lesssim 4$  kOe, todos os  $\delta M_R(H)$  exibem variações negativas as quais,

<sup>20</sup> Temperatura de bloqueio se refere à temperatura em que a amostra deixa de ser SPM, pois as oscilações randômicas da magnetização nesse estado não possuem média zero para  $H$  nulo.

em sistemas de anisotropia-uniaxial, são normalmente descritas como sendo dipolares, estabilizando o estado magnético de acoplamento desmagnetizado. Contudo, a inserção da Figura 42 revela que essas interações são muito fracas no sistema, dada a amplitude diminuta do  $\delta M_R$  se comparada com os laços de magnetização maiores (teoricamente, as amplitudes desses gráficos podem alcançar o dobro dos valores de  $M_S$ ). Portanto, essa análise revela que o acoplamento entre grãos ferromagnéticos é praticamente desprezível, ou seja, sua agregação é insignificante do ponto de vista magnético. É válido mencionar que a contribuição FM pode também estar relacionada com a quantidade pequena de Fe, Co ou CoO nas amostras.

Comparando os valores magnéticos obtidos nesse trabalho com fases monocristalinas

Figura 42 - Gráficos de interação  $\delta M_R$  obtidos dos laços de recuo para diferentes tempos de moagem das amostras de  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ -1L. Dados experimentais obtidos no VSM. A inserção no gráfico dá o  $\delta M_R$  com a maior amplitude em conjunto com o braço de descida do laço maior para a amostra de  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ -6h-1L.



(*bulk*) da niquelina catalogada na referência (124), este apresenta uma  $M_S$  de 9,4 emu/g que é  
 Fonte: adaptado de MALAGUTTI, M. A. et al. RSC Advances, 2021

100 vezes maior do que a do monocristal ( $M_S$  de 0,0908 emu/g). O  $H_C$  obtido nesse trabalho também é maior, 130 Oe, se comparado ao monocristal *bulk*, 43 Oe. Devido ao tamanho nanométrico da fase niquelina contribuir para seu caráter SPM, os domínios magnéticos presentes nessas amostras se alinham mais facilmente com o campo externo aplicado. Isso aumenta o fluxo magnético na direção do campo externo e, por consequência, aumenta a  $M_S$  (vide seção 4.4). No material monocristalino, esses domínios têm mais dificuldade em se alinhar ao campo externo, o que diminui a  $M_S$  e os caracteriza como material paramagnético

convencional. Isso justifica a superioridade da síntese mecanoquímica para aplicações que necessitem de materiais com maior magnetização.

## 6 CONCLUSÃO

Neste trabalho de dissertação foram produzidos nanomateriais cristalinos através da síntese mecanoquímica, onde suas propriedades e características físicas foram obtidas através da análise sistemática da sua estrutura e microestrutura. As técnicas experimentais de caracterização dos materiais foram: a difração de raios X de policristais (XRPD) em temperaturas ambientes e elevadas (*in situ*-HTXRPD), microscopia eletrônica de transmissão TEM e difração de elétrons (SAED), medidas magnéticas e simulações computacionais das curvas de histerese de magnetização. As análises dos padrões de difração de raios X obtidos no LDRX e em linhas de luz síncrotron (LNLS e SLS), foram feitas com uso de abordagens de ajuste de perfil (método de Rietveld) empregando técnicas de duplo-Voigt (DV), iso- e anisotrópico para a forma de cristalito. A modelagem de perfil foi feita usando o macro WPPM disponível no conjunto de programa TOPAS, responsável por obter a distribuição dos TCs. A DFA foi feita usando de dados de espalhamento total de raios X em experimentos com luz síncrotron, obtidos da linha de luz SLS, modelando de maneira atomística a contribuição do espalhamento difuso no padrão de espalhamento. As ligas binárias sintetizadas e apresentadas nesse trabalho foram a  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ ,  $\text{Co}_{34}\text{Te}_{66}$ ,  $\text{Co}_{40}\text{Te}_{60}$  e  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ ; obtendo as fases nanocristalinas de  $\text{CoTe}_2$ : *Pa-3* (pirita), *P-3m1* (trigonal) e *Pnmm* (marcassita) e  $\text{CoTe}$  *P6<sub>3</sub>/mmc* (niquelina), para diferentes tempos de moagem. A evolução (estabilidade) dos parâmetros estruturais e microestruturais foi estudada sistematicamente durante um período de dois anos e a reprodutibilidade das sínteses também foi testada.

Dentre os resultados observados no decorrer da pesquisa se destacam:

- A síntese de todas as fases nanocristalinas dos diteluretos de Co para as estequiometrias iniciais de  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$  e  $\text{Co}_{40}\text{Te}_{60}$ , em diferentes tempos de processamento.
- A síntese de nanocristais de marcassita ( $\gamma\text{-CoTe}_2$ , *Pnmm*) com 85% de presença em massa da fase nas amostras de  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$  e  $\text{Co}_{34}\text{Te}_{66}$  até 6 h de moagem. O tamanho de cristalito efetivo foi de 24 nm ( $L_{Vol}$ ) e tamanho real de 13 nm ( $L_{Area}$ ) com forma elipsoidal. Os nanocristais possuem comportamento SPM com fraca interação FM entre grãos. A amostra  $\text{Co}_{34}\text{Te}_{66}$  também foi aplicada com sucesso na detecção eletroquímica de ácido ferúlico.
- A síntese da niquelina ( $\beta\text{-CoTe}$ , *P6<sub>3</sub>/mmc*) nanocristalizada, com 90% de pureza, obtida a partir de 6 h de processamento da amostra de  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ . Esta

fase apresentou TC em torno de 13 nm (norma volumétrica,  $L_{vol}$ ) com características SPM por causa do tamanho.

A combinação das diversas técnicas experimentais possibilitou a ampla caracterização das fases nanocristalinas produzidas pela técnica de síntese mecanoquímica (moagem por bolas) empregada nessa dissertação. Parte dos resultados obtidos nesse trabalho para estequiometria de  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$  foram publicados na revista de circulação internacional *Royal Society of Chemistry* (120), sendo apresentados nos encontros de Outono da Sociedade Brasileira de Física e na *Denver X-Ray Conference* do presente ano de 2021. As perspectivas de continuidade desse trabalho incluem a publicação dos resultados das sínteses de  $\text{Co}_{32,34}\text{Te}_{68,66}$ -6h, compreendendo a aplicação da fase marcassita; a publicação sobre as amostras de  $\text{Co}_{32,40}\text{Te}_{68,60}$ -até 15h, com possíveis aplicações eletroquímicas; e a análise estrutural/microestrutural da niquelina com tratamentos térmicos até temperaturas de 900° C.

## REFERÊNCIAS

1. Gleiter H. Materials with ultrafine microstructures: Retrospectives and perspectives. *Nanostructured Mater.* 1992;1(1):1–19.
2. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. *Mech Alloy Milling.* 2004;46:1–472.
3. Bochenkov VE, Sergeev GB. Nanomaterials for sensors. *Russ Chem Rev.* 2007;76(11):1084–93.
4. Raj S, Jose S, Sumod US, Sabitha M. Nanotechnology in cosmetics: Opportunities and challenges. *J Pharm Bioallied Sci.* 2012;4(3):186–93.
5. Talapin D V., Steckel J. Quantum dot light-emitting devices. *MRS Bull.* 2013;38(9):685–91.
6. Chianelli RR, Siadati MH, De la Rosa MP, Berhault G, Wilcoxon JP, Bearden R, et al. Catalytic properties of single layers of transition metal sulfide catalytic materials. *Catal Rev Sci Eng.* 2006;48(1):1–41.
7. Tseng C-A, Lee C-P. Transition Metal Chalcogenides for the Electrocatalysis of Water. *IntechOpen.* 2020;(Chemistry):38.
8. Mattheiss LF. Band structures of transition-metal-dichalcogenide layer compounds. *Phys Rev B.* 1973;8(8):3719–40.
9. Yuan H, Kong L, Li T, Zhang Q. A review of transition metal chalcogenide/graphene nanocomposites for energy storage and conversion. *Chinese Chem Lett.* 2017;28(12):2180–94.
10. Wang QH, Kalantar-Zadeh K, Kis A, Coleman JN, Strano MS. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nat Nanotechnol.* 2012;7(11):699–712.
11. Ido H. Pnictides and Chalcogenides: Transition Metal Compounds. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. Elsevier Ltd.; 2016. 1–8 p.
12. Do JL, Frišćić T. Mechanochemistry: A Force of Synthesis. *ACS Cent Sci.* 2017 Jan 25;3(1):13–9.
13. Baláž P, Achimovicová M, Baláž M, Billik P, Zara CZ, Criado JM, et al. Hallmarks of mechanochemistry: From nanoparticles to technology. *Chem Soc Rev.* 2013;42(18):7571–637.
14. Fiss BG, Richard AJ, Douglas G, Kojic M, Frišćić T, Moores A. Mechanochemical methods for the transfer of electrons and exchange of ions: Inorganic reactivity from nanoparticles to organometallics. Vol. 50, *Chemical Society Reviews.* Royal Society of Chemistry; 2021. p. 8279–318.
15. Wang H, Wang Y, Tan L, Fang L, Yang X, Huang Z, et al. Component-controllable cobalt telluride nanoparticles encapsulated in nitrogen-doped carbon frameworks for efficient hydrogen evolution in alkaline conditions. *Appl Catal B Environ.* 2019;244:568–75.
16. Xu J, Yin Y, Xiong H, Du X, Jiang Y, Guo W, et al. Improving catalytic activity of metal telluride by hybridization: An efficient Ni<sub>3</sub>Te<sub>2</sub>-CoTe composite electrocatalyst for oxygen evolution reaction. *Appl Surf Sci.* 2019;490(May):516–21.
17. Xie Y, Li B, Su H, Liu X, Qian Y. Solvothermal route to CoTe<sub>2</sub> nanorods. *Nanostructured Mater.* 1999;11(4):539–44.
18. Jiang L, Zhu YJ, Cui JB. Nanostructures of metal tellurides (PbTe, CdTe, CoTe<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, and Cu<sub>7</sub>Te<sub>4</sub>) with various morphologies: A general solvothermal synthesis and optical properties. *Eur J Inorg Chem.* 2010;(19):3005–11.
19. Gao Q, Huang CQ, Ju YM, Gao MR, Liu JW, An D, et al. Phase-Selective Syntheses of

- Cobalt Telluride Nanofleeces for Efficient Oxygen Evolution Catalysts. *Angew Chemie - Int Ed.* 2017;56(27):7769–73.
20. Lu TH, Chen CJ, Lu YR, Dong CL, Liu RS. Synergistic-Effect-Controlled CoTe<sub>2</sub>/Carbon Nanotube Hybrid Material for Efficient Water Oxidation. *J Phys Chem C.* 2016;120(49):28093–9.
  21. 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.
  22. Campos CEM. Solid state synthesis and characterization of NiTe nanocrystals. *J Nano Res.* 2014;29:35–9.
  23. Faita FL, Campos CEM, Ersching K, Pizani PS. Structural, thermal and vibrational characterization of mechanically alloyed In<sub>50</sub>Te<sub>50</sub>. *Mater Chem Phys.* 2011;125(1–2):257–62.
  24. Ersching K, Campos CEM, De Lima JC, Grandi TA, Souza SM, Da Silva DL, et al. X-ray diffraction, Raman, and photoacoustic studies of ZnTe nanocrystals. *J Appl Phys.* 2009;105(12).
  25. Ersching K, Faita FL, Campos CEM, Grandi TA, Pizani PS. Ageing effect on mechanically alloyed ZnTe nanocrystals. *J Alloys Compd.* 2010;493(1–2):294–8.
  26. Campos CEM, Ersching K, de Lima JC, 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(1–2):80–6.
  27. Wong SL, Liu H, Chi D. Recent progress in chemical vapor deposition growth of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Prog Cryst Growth Charact Mater.* 2016;
  28. Bertolazzi S, Brivio J, Kis A. Stretching and breaking of ultrathin MoS<sub>2</sub>. *ACS Nano.* 2011;5(12):9703–9.
  29. He Y, Yan D, Shi L, Wang S, Xie Z, Luo H. Review Of Nanoscale Layered Transition Metal Chalcogenide Superconductors. *Adv Mater Lett.* 2019;10(3):152–63.
  30. Bardeen J, Cooper N, Schrieffer JR. Theory of Superconductivity. *Phys Rev.* 1957;108(5):1175–204.
  31. Li G, Zhang D, Qiao Q, Yu Y, Peterson D, Zafar A, et al. All the Catalytic Active Sites of MoS<sub>2</sub> for Hydrogen Evolution. *J Am Chem Soc.* 2016;138(51):16632–8.
  32. Balis N, Stratakis E, Kymakis E. Graphene and transition metal dichalcogenide nanosheets as charge transport layers for solution processed solar cells. *Mater Today.* 2016;19(10):580–94.
  33. Jariwala D, Sangwan VK, Lauhon LJ, Marks TJ, Hersam MC. Emerging device applications for semiconducting two-dimensional transition metal dichalcogenides. *ACS Nano.* 2014;8(2):1102–20.
  34. Wu Z, Wang D, Sun A. Preparation of MoS<sub>2</sub> by a novel mechanochemical method. Vol. 492, *Journal of Alloys and Compounds.* 2010.
  35. Wu Z, Wang D, Zan X, Sun A. Synthesis of WS<sub>2</sub> nanosheets by a novel mechanical activation method. *Mater Lett.* 2010 Apr 15;64(7):856–8.
  36. Dutková E, Sayagués MJ, Zorkovská A, Real C, Baláž P, Šatka A, et al. Properties of mechanochemically synthesized nanocrystalline Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> particles. *Mater Sci Semicond Process.* 2014;27(1):267–72.
  37. Baláž P, Baláž M, Achimovičová M, Bujňáková Z, Dutková E. Chalcogenide mechanochemistry in materials science: insight into synthesis and applications (a review). *J Mater Sci.* 2017 Oct 1;52(20):11851–90.
  38. Levin I. NIST Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). National Institute of Standards and Technology; 2018.

39. Dahal BR, Dulal RP, Pegg IL, Philip J. Ferrimagnetic Co<sub>1+δ</sub>Te nanostructures. 2016;1–7.
40. Chetal AR, Mahto P, Sarode PR. Chemical-shift of the X-ray K-absorption edge of Co in some compounds, complexes and minerals. *J Phys Chem Solids*. 1988;49(3):279–83.
41. Dahal BR, Dulal RP, Pegg IL, Philip J. Ferrimagnetic Co<sub>1+δ</sub>Te nanostructures. *Mater Res Express*. 2016 Nov 1;3(11).
42. Betzembroeck P de M de, Naud J. Étude par diffraction-X de quelques composés du système Ni-Co-Te obtenus par synthèse thermique. *Bull Soc Chim Belges*. 1971;80:107–16.
43. Klepp KO, Komarek KL. Übergangsmetall-Chalkogensysteme, 4, Mitt.: Die systeme Kobalt-Tellur und Kobalt-Nickel-Tellur. *Monatshefte für Chemie*. 1973;104:105–17.
44. Metals L, Chemistry I. Thermoelectric and Magnetic Measurements on polycrystalline and single-crystal Co<sub>1-x</sub>Te. *J Less-Common Met*. 1986;119:13–20.
45. 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 1;238:185–93.
46. Khan MS, Ashiq MN, Ehsan MF, He T, Ijaz S. Controlled synthesis of cobalt telluride superstructures for the visible light photo-conversion of carbon dioxide into methane. *Appl Catal A Gen*. 2014;487:202–9.
47. Ding Y, Wang W, Bi M, Guo J, Fang Z. CoTe nanorods/rGO composites as a potential anode material for sodium-ion storage. *Electrochim Acta*. 2019;313:331–40.
48. Stanek J, Khasanov AM, Hafner SS. Electronic states of tellurium in 3d-transition-metal ditellurides. *Phys Rev B*. 1992;45(1):56–60.
49. Cheda JAR, Westrum EF, Grønvold F. Heat capacity and other thermodynamic properties of CoTe<sub>2</sub> from 5 to 1 030 K and of CoTe<sub>2.315</sub> from 300 to 1 040 K. *Monatshefte für Chemie Chem Mon*. 1986;117(11):1223–38.
50. Vandembemt E. Propriétés Magnétiques et Schémas Électroniques des Séléniures et des Tellurure de Co et de Ni. *Bull Soc Chim Belges*. 1971;80:283–98.
51. Yamaguchi G, Shimada M, Koizumi M. Preparation and crystal structure of Fe(Sb<sub>1-x</sub>Tex)<sub>2</sub> and Co(Sb<sub>1-x</sub>Tex)<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 1). *J Solid State Chem*. 1976;19(1):63–5.
52. Muhler M, Bensch W, Schur M. Preparation, crystal structures, experimental and theoretical electronic band structures of cobalt tellurides in the composition range CoTe<sub>1.3</sub>-CoTe<sub>2</sub>. *J Phys Condens Matter*. 1998;10(13):2947–62.
53. Lu TH, Chen CJ, Basu M, Ma CG, Liu RS. The CoTe<sub>2</sub> nanostructure: An efficient and robust catalyst for hydrogen evolution. *Chem Commun*. 2015;51(95):17012–5.
54. Ganesan V, Nam KH, Park CM. Robust Polyhedral CoTe<sub>2</sub>-C Nanocomposites as High-Performance Li- And Na-Ion Battery Anodes. *ACS Appl Energy Mater*. 2020;3(5):4877–87.
55. Zhang G, Liu K, Zhou J. Cobalt telluride/graphene composite nanosheets for excellent gravimetric and volumetric Na-ion storage. *J Mater Chem A*. 2018;6(15):6335–43.
56. Ma H, Dang W, Yang X, Li B, Zhang Z, Chen P, et al. Chemical Vapor Deposition Growth of Single Crystalline CoTe<sub>2</sub> Nanosheets with Tunable Thickness and Electronic Properties. *Chem Mater*. 2018;30(24):8891–6.
57. Bither TA, Bouchard RJ, Cloud WH, Donohue PC, Siemons WJ. Transition Metal Pyrite Dichalcogenides. High-Pressure Synthesis and Correlation of Properties. *Inorg Chem*. 1968;7(11):2208–20.
58. Chia X, Sofer Z, Luxa J, Pumera M. Unconventionally Layered CoTe<sub>2</sub> and NiTe<sub>2</sub> as Electrocatalysts for Hydrogen Evolution. *Chem - A Eur J*. 2017;23(48):11719–26.

59. Tengnér S. Über die Phasen CoTe-CoTe<sub>2</sub> und NiTe-NiTe<sub>2</sub>. *Naturwissenschaften*. 1938;26:429.
60. Haraldsen H, Grønvold F, Hurlen T. Eine röntgenographische und magnetische Untersuchung des Systems Kobalt/Tellur. *ZAAC - J Inorg Gen Chem*. 1956;283(1–6):143–64.
61. Yuan H, Wang J, Hu B, Zhao R, Du Y, Zhang SY. Thermodynamic assessment of the Te-X (X = As, Si, Co) systems. *Calphad Comput Coupling Phase Diagrams Thermochem*. 2020 Mar 1;68.
62. 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;25(May).
63. 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;183(October 2019).
64. compounds with the marcasite type crystal structure.
65. Gao MR, Zheng YR, Jiang J, Yu SH. Pyrite-Type Nanomaterials for Advanced Electrocatalysis. *Acc Chem Res*. 2017 Sep 19;50(9):2194–204.
66. Gao MR, Cao X, Gao Q, Xu YF, Zheng YR, Jiang J, et al. Nitrogen-doped graphene supported CoSe<sub>2</sub> nanobelt composite catalyst for efficient water oxidation. *ACS Nano*. 2014;8(4):3970–8.
67. Takacs L. The historical development of mechanochemistry. *Chem Soc Rev*. 2013 Aug 19;42(18):7649–59.
68. Takacs L. Quicksilver from Cinnabar: The First Documented Mechanochemical Reaction? *J Met*. 2000;52(January):12–3.
69. Benjamin JS. Mechanical Alloying. *Sci Am*. 1976;234(5):40–9.
70. Michalchuk AAL, Boldyreva E V., Belenguer AM, Emmerling F, Boldyrev V V. Tribochemistry, Mechanical Alloying, Mechanochemistry: What is in a Name? Vol. 9, *Frontiers in Chemistry*. Frontiers Media S.A.; 2021.
71. McVeigh C, Liu WK. Multiresolution modeling of ductile reinforced brittle composites. *J Mech Phys Solids*. 2009 Feb;57(2):244–67.
72. Carotenuto G, Palomba M, De Nicola S, Ambrosone G, Coscia U. Structural and Photoconductivity Properties of Tellurium/PMMA Films. *Nanoscale Res Lett*. 2015 Dec 7;10(1).
73. Schmidt R, Martin Scholze H, Stolle A. Temperature progression in a mixer ball mill. *Int J Ind Chem*. 2016 Jun 1;7(2):181–6.
74. Centre CCD (CCDD). DASH user guide & Tutorial. 2008.
75. Data IC for D. JADE Software Version. Livermore, CA, USA: International Center for Diffraction Data; 2019.
76. Gates-Rector SD, Blanton TN. The Powder Diffraction File: A Quality Materials Characterization Database. *Powder Diffr*. 2019;34:60–354.
77. Degen T, van den Oever J. D-16 A Major Update of X'pert Highscore Plus. *Powder Diffr*. 2009 Jun;24(2):163–163.
78. Ashcroft NW, Mermin ND. *Solid State Physics*. University C, editor. Saunders College; 1975.
79. Mittemeijer EJ, Scardi P. *Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials*. 2001.
80. McCusker LB, Von Dreele RB, Cox DE, Louër D, Scardi P. Rietveld refinement guidelines. *J Appl Crystallogr*. 1999;32(1):36–50.
81. Caglioti G, Paoletti A, Ricci FP. Choice of collimators for a crystal spectrometer for

- neutron diffraction. *Nucl Instruments*. 1958;3(4):223–8.
82. Coelho AA. TOPAS and TOPAS-Academic: An optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++: *An. J Appl Crystallogr*. 2018 Feb 1;51(1):210–8.
  83. Larson AC, Von Dreele RB. General Structure Analysis System (GSAS). Los Alamos National Laboratory Report, editor. Los Alamos; 2004.
  84. Rodriguez-Carvajal J. Fullprof: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis. Toulouse, France: Abstract of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr; 1990. p. 127.
  85. Degen T, Sadki M, Bron E, König U, Nénert G. The high score suite. *Powder Diffr*. 2014;29(May):S13–8.
  86. Kim YI, Izumi F. Structure Refinements with a New Version of the Rietveld-refinement Program RIETAN. *J Ceram Soc Japan*. 1994;1(1):1–4.
  87. Lewy-Bertaut EF. Etude aux rayons X des dimensions des domaines de Bragg dans les poudres polycristallines (I). *Bull la Société française Minéralogie Cristallogr*. 1952;75(10):527–54.
  88. Scardi P, Maticotta FC, Dediu VI, Corrales L. X-ray diffraction line broadening effects in  $M\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{(7-\delta)}$  ( $M=Y, \text{Gd}$ ) thin films. *J Mater Res*. 1997;12(1):28–37.
  89. Plévert J, Louër D. Formes de pics de diffraction des rayons X par des solides à cristallisation fine. *J Chimie Phys Physico-Chimie Biol*. 1990;87:1427–40.
  90. Ectors D, Goetz-Neunhoffer F, Neubauer J. Domain size anisotropy in the double-Voigt approach: An extended model. *J Appl Crystallogr*. 2015;48:1998–2001.
  91. Ectors D, Goetz-Neunhoffer F, Neubauer J. A generalized geometric approach to anisotropic peak broadening due to domain morphology. *J Appl Crystallogr*. 2015 Feb 1;48(1):189–94.
  92. Scardi P, Azanza Ricardo CL, Perez-Demydenko C, Coelho AA. Whole powder pattern modelling macros for TOPAS. *J Appl Crystallogr*. 2018 Dec 1;51(6):1752–65.
  93. Hamilton WC. Significance tests on the crystallographic R factor. *Acta Crystallogr*. 1965 May 1;18(3):502–10.
  94. Merrington M, Thompson CM. Tables of Percentage Points of the Inverted Beta (F) Distribution. *Biometrika*. 1943;33(1):73.
  95. Wolfram Research I. Mathematica. Champaign, Illinois: Wolfram Research, Inc.; 2020.
  96. Berger H. Study of the  $K[\alpha]$  emission spectrum of copper. *X-ray Spectrom*. 2004;15(July 1985):1–3.
  97. Beyerlein KR. A review of Debye Function Analysis. *Powder Diffr*. 2013;28(SUPPL.2):2–10.
  98. Proffen T, Page KL, McLain SE, Clausen B, Darling TW, TenCate JA, et al. Atomic pair distribution function analysis of materials containing crystalline and amorphous phases. *Zeitschrift für Krist*. 2005;220(12):1002–8.
  99. Gelisio L, Scardi P. 100 years of Debye's scattering equation. *Acta Crystallogr Sect A Found Adv*. 2016;72(6):608–20.
  100. Cervellino A, Giannini C, Guagliardi A. DEBUSSY: A Debye user system for nanocrystalline materials. *J Appl Crystallogr*. 2010;43(6):1543–7.
  101. Cervellino A, Frison R, Bertolotti F, Guagliardi A. DEBUSSY 2.0: The new release of a Debye user system for nanocrystalline and/or disordered materials. *J Appl Crystallogr*. 2015;48:2026–32.
  102. Cervellino A, Giannini C, Guagliardi A. Determination of nanoparticle structure type, size and strain distribution from X-ray data for nanoclusters research papers. 2003;1148–58.

103. Burgess J, Marten M, Taylor R. *Microcosmos*. Cambridge: Cambridge University Press; 1987.
104. Bendersky LA, Gayle FW. Electron Diffraction Using Transmission Electron Microscopy. *J Res Natl Inst Stand Technol*. 2001;106(6):997–1012.
105. JEMS, v 4, Switzerland. Switzerland;
106. gatan-microscopy-suite-software @ www.gatan.com.
107. Viegas ADC, Geshev J, Dorneles LS, Schmidt JE, Knobel M. Correlation between magnetic interactions and giant magnetoresistance in melt-spun Co<sub>10</sub> Cu<sub>90</sub> granular alloys. 1997.
108. Geshev J. Interaction plots obtained from in-field magnetization instead of remanence measurements. *J Magn Magn Mater*. 2018 Dec 1;467:135–8.
109. Ishida K, Nishizawa T. Co-Te (Cobalt-Telluride). In: Massalski TB, editor. *Binary Alloy Phase Diagrams*. II edition. Materials Park, Ohio: ASM international; 1990. p. 1247–8.
110. Geffken RM, Komarek KL, Miller EM. Thermodynamic properties of cobalt-tellurium alloys. *J Solid State Chem*. 1972;4(1):153–62.
111. Langford JI, Louër D, Scardi P. Effect of a crystallite size distribution on X-ray diffraction line profiles and whole-powder-pattern fitting. *J Appl Crystallogr*. 2000;33(3 II):964–74.
112. Campos CEM de. *Estudo De Propriedades Físicas De Nanomateriais Produzidos Por Síntese Mecânica*. Universidade Federal de Santa Catarina; 2005.
113. Brostigen G, Kjekshus A, Hartmann O, Holme D, Lamvik A, Sunde E, et al. Compounds with the Marcasite Type Crystal Structure. V. The Crystal Structures of FeS<sub>2</sub>, FeTe<sub>2</sub>, and CoTe<sub>2</sub>. Vol. 24, *Acta Chemica Scandinavica*. Acta. Chemica Scandinavica; 1970. p. 1925–40.
114. Leineweber A. Anisotropic microstrain broadening in cementite, Fe<sub>3</sub>C, caused by thermal microstress: Comparison between prediction and results from diffraction-line profile analysis. *J Appl Crystallogr*. 2012;45(5):944–9.
115. Llewellyn JP, Smith T. The thermal expansion of iron ditelluride. *Proc Phys Soc Sect B*. 1957;70(12):1113–22.
116. Harres A, Mikhov M, Skumryev V, De Andrade AMH, Schmidt JE, Geshev J. Criteria for saturated magnetization loop. *J Magn Magn Mater*. 2016 Mar 15;402:76–82.
117. Geshev J. Comment on "exchange bias in the layered cobaltite Sr<sub>1.5</sub>Pr<sub>0.5</sub>CoO<sub>4</sub>" [*J. Appl. Phys.* 104, 023914 (2008)]. *J Appl Phys*. 2009;105(6).
118. Yao X, Xia F, Deditius AP, Brugger J, Etschmann BE, Pearce MA, et al. The mechanism and kinetics of the transformation from marcasite to pyrite: in situ and ex situ experiments and geological implications. *Contrib to Mineral Petrol*. 2020;175(3):1–25.
119. Teo MYC, Kulinich SA, Plaksin OA, Zhu AL. Photoinduced structural conversions of transition metal chalcogenide materials. *J Phys Chem A*. 2010;114(12):4173–80.
120. Malagutti MA, De Fátima Ulbrich K, Paes VZC, Geshev J, Maduro De Campos CE. Structural, microstructural and magnetic characterization of the  $\beta$ -CoTe nanophase synthesized by a novel mechanochemical method. *RSC Adv*. 2021;11(9):5027–34.
121. Campos CEM, Lima JC De, Grandi TA, Machado KD, Pizani PS. Structural studies of cobalt selenides prepared by mechanical alloying. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys*. 2002;324:409–18.
122. Bruker. *TOPAS 5 Technical Reference*. Karlsruhe: Bruker AXS GmbH; 2014. p. 239.
123. Masheva V, Grigorova M, Valkov N, Blythe HJ, Midlarz T, Blaskov V, et al. On the magnetic properties of nanosized CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *J Magn Magn Mater*. 1999;196:128–30.
124. Uchida E. Magnetic Properties of Cobalt Telluride. *J Phys Soc Japan*. 1955;10(7):517–

- 22.
125. Bertaut EF. Raies de Debye–Scherrer et repartition des dimensions des domaines de Bragg dans les poudres polycristallines. *Acta Crystallogr.* 1950;3(1):14–8.

## Apêndice A – Oxidação dos Reagentes de Te

São dois os reagentes de Te usados nesta síntese: micrométrico e granular, como descrito na seção 3.1. O difractograma XRPD do primeiro é disposto na Figura A 1 e o difractograma deste último na Figura A 2, onde se pode observar a presença de óxidos de Te em ambos os diagramas. O padrão de XRPD não apresenta estatística suficiente no que concerne a aleatoriedade das orientações dos cristalitos, apresentando um ajuste com qualidade baixa, fazendo imprecisa a determinação quantidade de óxidos. Como resultado, a quantidade de  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> (ICSD 26844) é de 2% para o Te granular e de 16% para o micrométrico em proporção de massa. A seguir é demonstrado o cálculo para determinar a real estequiometria inicial usada na síntese envolvendo os reagentes micrométricos, sendo consideradas as contribuições cristalinas nos padrões de difração. Contudo, sua presença não necessariamente significa que os reagentes usados na síntese tenham essas proporções de óxidos, uma vez que se usou um almofariz e pilão para diminuir o tamanho das partículas do reagente e aumentar sua estatística para medições de XRPD, processo que pode causar reação química e oxidar o material.

Figura A 1 – Difractograma do reagente de Te micrométrico. A curva negra corresponde ao dado medido, a vermelha à modelagem de perfil (usando a abordagem DV) e a azul mostra a diferença entre ambas. Os marcadores negros se referem a fase  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> (ICSD 26844) e os vermelhos à fase de Te *P 3 1 2 1* (ICSD 065692).

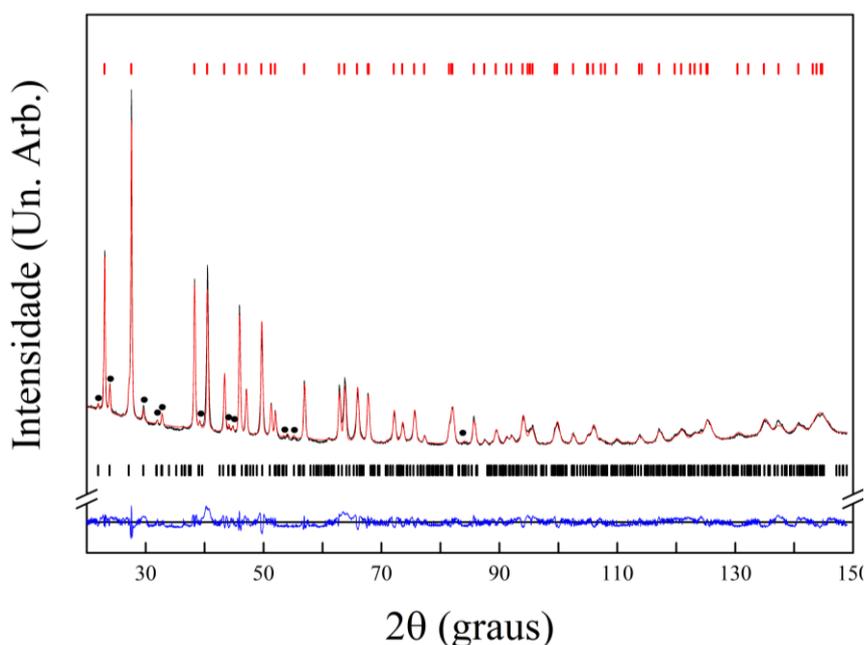
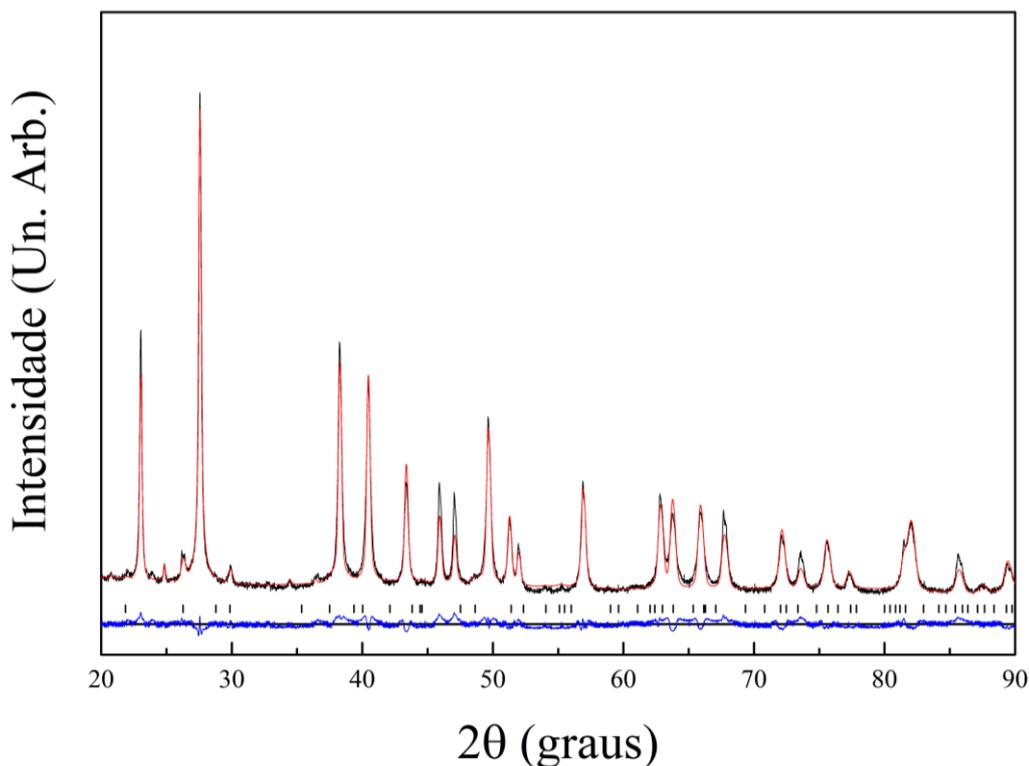


Figura A 2 – Te granular usado na síntese das amostras de  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ . Os marcadores em vermelho correspondem a fase  $\text{Te } P3_121$  e os negros à fase de  $\alpha\text{-TeO}_2$ . Os valores de  $R_{\text{wp}}$  alcançaram 17.33,  $R_{\text{wp}}'$  22.91 e o GoF 3.70.  $\alpha\text{-TeO}_2$  representa cerca de 2% do total de porcentagem de massa.



Fonte: o autor.

### Cálculo da Estequiometria Real

A quantidade em massa do reagente inicial de Te ( $m_{\text{Te}p}$ ) é de 2,545 g para a estequiometria inicial de  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ , dos quais 83,6% correspondem à fase pura de  $\text{Te } P3_121$  ( $m_{\text{Te}}=2,13$  g) e 16,4% ( $m_{\text{TeO}_2}=0,417$  g) à fase  $\alpha\text{-TeO}_2$ , com grupo espacial  $Pbca$ . Com a densidade dos cristalitos obtidas *via* Rietveld, pode-se obter o volume de cada fase presente no reagente. Seu valor é de  $12,4582(9)$   $\text{g cm}^{-3}$  e  $5,731(5)$   $\text{g cm}^{-3}$  para o Te e  $\alpha\text{-TeO}_2$ , respectivamente; o que resulta em volume para cada fase de  $V_{\text{Te}}=0,171$   $\text{cm}^3$  e  $V_{\text{TeO}_2}=0,0728$   $\text{cm}^3$ . A fase de  $\text{Te } P3_121$  tem apenas um átomo por célula unitária e a  $\alpha\text{-TeO}_2$  tem três: um de Te e dois de O. Dada essa informação e o volume da célula unitária obtida previamente para cada fase:  $102,046(8)$   $\text{Å}^3$  e  $370,0(3)$   $\text{Å}^3$  (Te e  $\alpha\text{-TeO}_2$ , respectivamente), pode-se encontrar o valor relativo de átomos presentes na amostra. A proporção atômica de Te no reagente micrométrico corresponde a 82,6% e os outros 17,4% correspondem ao O. Isso faz com que a estequiometria inicial de  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$  passa a se tornar  $\text{Co}_{44}\text{Te}_{56}$  e  $\text{Co}_{40}\text{Te}_{60}$  se torna  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ .

Algumas suposições foram feitas para se chegar nesses valores: 1) o fenômeno de oxidação do Te não acontece nem durante o experimento de XRPD e nem durante seu transporte e pequeno tempo de armazenamento anterior à medida; 2) o pó também não oxida durante a maceração com um almofariz e pilão, necessário na obtenção da aleatoriedade dos cristalitos para difração; 3) assume-se que todo o pó está em forma cristalina, com nenhum componente interfacial ou amorfa para ambas as fases de Te e TeO<sub>2</sub>; por fim, 4) nenhuma infiltração de O<sub>2</sub> ocorre na síntese mecânica. Se estas suposições são corretas, os valores aqui obtidos também o serão.

Para investigar a oxidação do Te, é preciso analisar os processos de formação da  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> na literatura. Esse óxido é encontrado *in natura* como mineral, podendo ser sintetizado de diferentes maneiras, com especial atenção às técnicas de combustão do Te puro em condições ambientes e a oxidação deste em água. As revisões desses estudos são mostradas em (1) revelando que, devido ao caráter fino do pó de Te usado na síntese, sua alta área de superfície propicia efeitos de combustão espontânea, que podem ser ampliados pela fricção quando carregado, agitado e também na preparação do reagente para os experimentos de XRPD. Assim parte do Te poderia reagir e formar a fase  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>. Os experimentos de medida e síntese foram realizados perto da costa, ambiente que apresenta alta umidade do ar, sendo este o segundo fator mais importante para a oxidação do reagente. Portanto, pontos 1) e 2) não são completamente razoáveis, contudo, nenhuma combustão espontânea foi observada e a cor branca característica do  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> não é notada, provavelmente devido a sua baixa proporção na amostra. O ponto 3) não pode ser observado *via* XRPD e 4) é menos provável, pois, nenhum fenômeno do tipo fora observado nos experimentos durante os anos. Com isso, a precisão dos valores aqui obtidos para a real estequiometria usada na síntese é duvidosa.

Da mesma forma, a presença de Co não reagido é esperada se a correta estequiometria de 1:2 não for obtida na formação de CoTe<sub>2</sub>. Com parte do suposto reagente de Te sendo composta de TeO<sub>2</sub>, então, reagente inicial do metal de transição tenderá a sobrar. Sendo o reagente granular mais puro, pode-se comparar a estequiometria de Co<sub>50</sub>Te<sub>50</sub> com este reagente com a Co<sub>40</sub>Te<sub>60</sub> sintetizada com reagente micrométrico (que resultou em estequiometria real de Co<sub>50</sub>Te<sub>50</sub>). Dessa comparação se observa que a primeira resultou na fase níquelina com reagente de Co a sobrar, já a segunda formou diversas espécies de ligas de Co-Te. Isso significa que 1) a estequiometria real obtida para a Co<sub>40</sub>Te<sub>60</sub> obtida nesse trabalho não é precisa ou 2) os óxidos presentes nos reagentes iniciais tiveram um importante papel na formação das outras fases de CoTe<sub>2</sub>. O fato de que a fase níquelina está ganhando mais proporção na amostra com tempo de

processamento para as amostras de  $\text{Co}_{40}\text{Te}_{60}$  dá indícios a mais para a segunda suposição, de forma similar ao ocorrido para o CdTe como referido em (2). A oxidação do reagente de Co não foi investigada neste trabalho.

1. Dutton WA, Cooper WC. The oxides and oxyacids of tellurium. *Chem. Rev.* 1966; 66(6): 657–675, doi: 10.1021/cr60244a003.
2. Campos CEM, Ersching K, de Lima JC, 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(1–2):80–6.

## Apêndice B – Evolução das Amostras com Tempo de Estoque

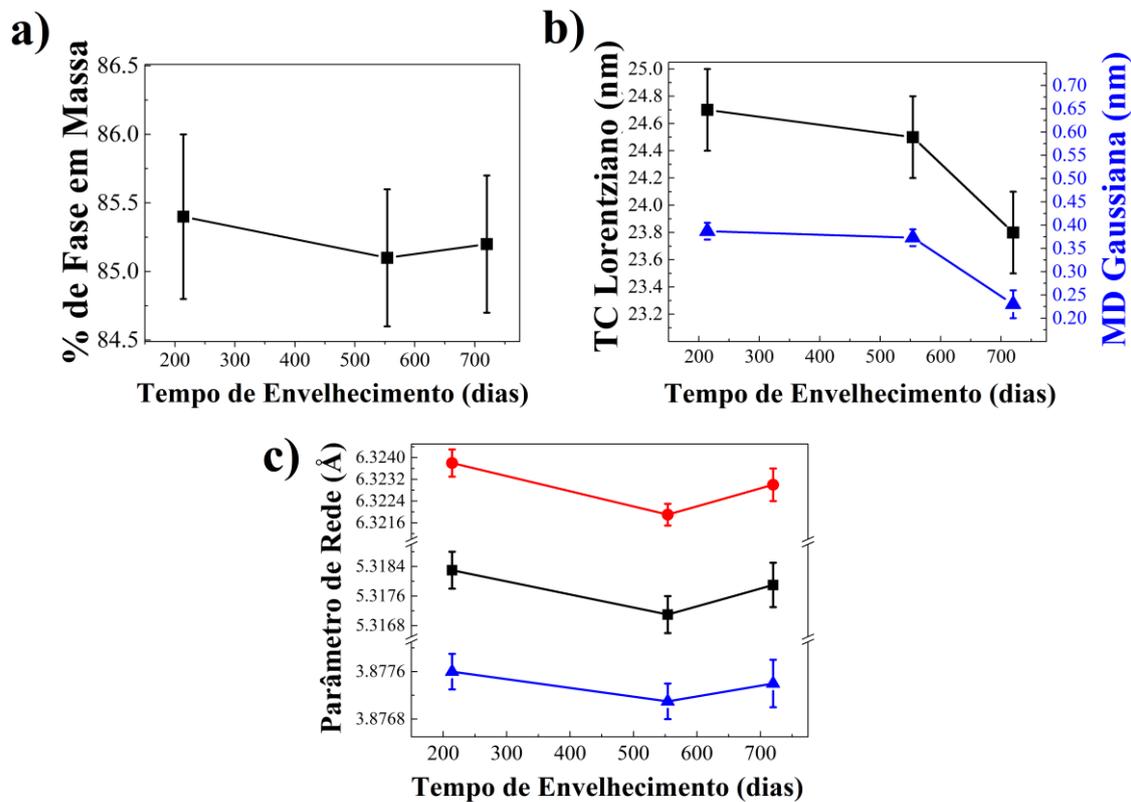
Aqui são mostradas a evolução estrutural e microestrutural das amostras com o tempo de envelhecimento (estoque) para todas as estequiometrias estudadas.

Na Figura B 1, observa-se que para a amostra  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -6h-1L não houve alteração nos parâmetros estruturais e quantidade de fase com o tempo. Porém, o tamanho dos cristalitos e sua microdeformação diminuíram. Se comparado o intervalo de 554 à 720 dias, temos que o TC diminuiu em 3% e a MD em 40%. Para a amostra  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -15h-1L, algumas oscilações são observadas ao decorrer do tempo como ilustrado na Figura B 2, que podem ter origem na própria análise Rietveld realizada. Vale comentar que as variações não são significativas se descartados os primeiros pontos do gráfico que se referem as medidas obtidas no LNLS para todos os parâmetros observados.

Os padrões de difração das amostras de  $\text{Co}_{40}\text{Te}_{60}$  são comparados para medidas de 10 meses e dois anos após a síntese na Figura B 3. Nenhuma variação significativa é detectada no padrão de difração, com exceção dos difractogramas a 12 h de moagem, que podem ser devidos ao fato de se usar fendas diferentes nas medidas.

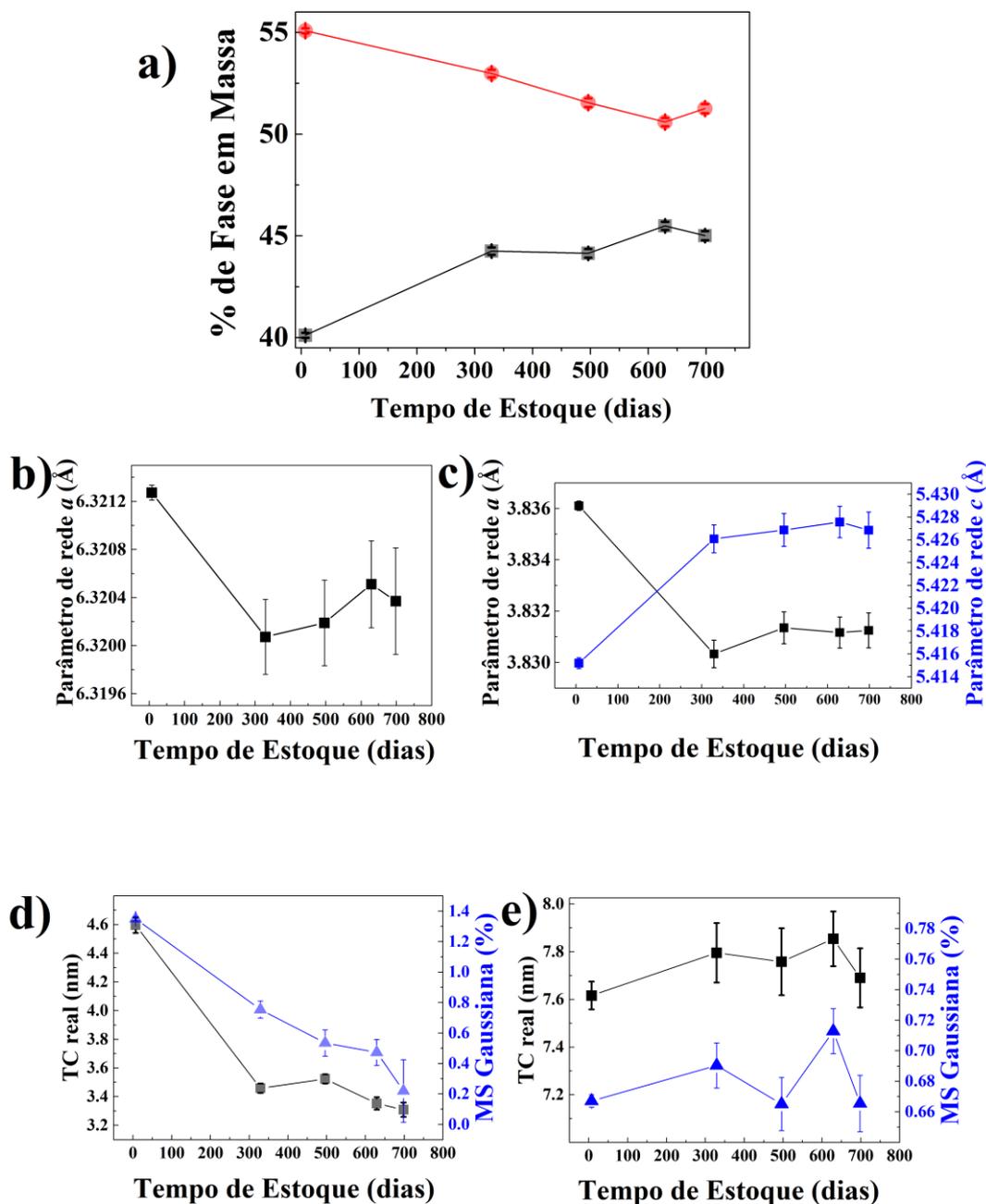
A fase  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ , após a síntese, provou-se estável até 200 dias, com variações dentro da margem de erro depois deste período de tempo. Os padrões de difração também não mudaram muito, com exceção da radiação de fundo. O mesmo pode ser dito para a estrutura e microestrutura do material, com exceção de alguma variação após 77 dias da síntese, o que pode se dar por problemas com o número excessivo de variáveis usadas na modelagem computacional. Essas informações podem ser visualizadas na Figura B 4.

Figura B 1 – Envelhecimento da amostra  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -6h-1L-até 24m. (a) Porcentagem de fase em massa da marcassita. (b) Microestrutura: curva preta representa o TC e a azul a MD usando a abordagem DV. (c) Parâmetros de rede da amostra. As curvas preta, vermelha e azul correspondem aos parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$ , respectivamente.



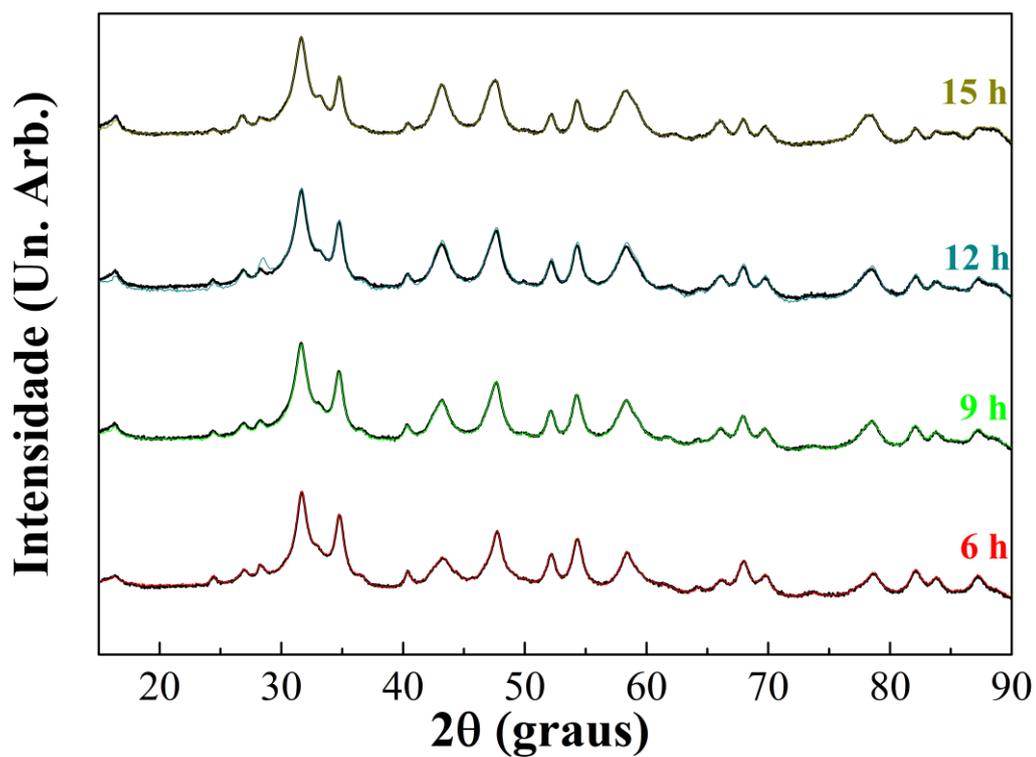
Fonte: o autor.

Figura B 2 – Envelhecimento da amostra  $\text{Co}_{32}\text{Te}_{68}$ -15h-1L. Os dados usados foram aqueles obtidos com faca, com exceção do primeiro ponto, que usou os dados de sincrotron (LNLS). (a) Porcentagens de fase em massa obtidas com o modelo DV anisotrópico. Vermelho representa a fase pirita e a negra a fase trigonal. (b) Parâmetro de rede da fase pirita. (c) Parâmetro de rede da fase trigonal. (d) Informação microestrutural da fase trigonal. (e) Microestrutura da fase pirita.



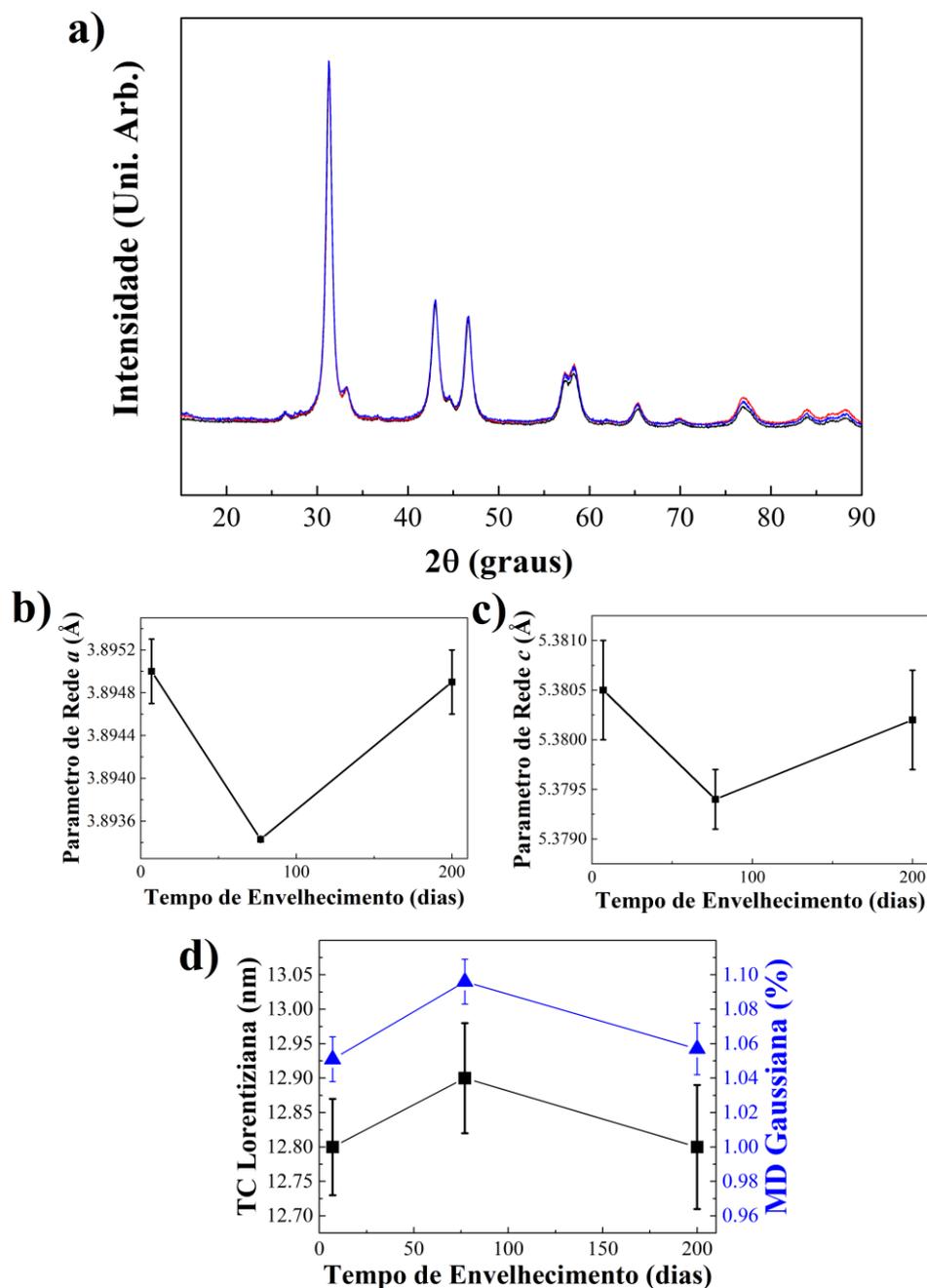
Fonte: o autor.

Figura B 3 - Comparação dos difractogramas obtidos para a  $\text{Co}_{40}\text{Te}_{60}\text{-1L-10m}$  (cor preta) e  $\text{Co}_{40}\text{Te}_{60}\text{-1L-24m}$  (colorida). À exceção da amostra moída por 12 h, que fora medida 6 meses após a síntese com FDS de  $1^\circ$ , as outras usaram FDS de  $1/2^\circ$ .



Fonte: o autor

Figura B 4 – (a) Padrões de XRPD das amostras de  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$  envelhecidas (usando monocromador e faca). O gráfico negro corresponde a 7 dias depois da moagem final, o vermelho 77 dias e o azul 200 dias após a síntese. (b) Evolução do parâmetro de rede  $a$  e (c) parâmetro de rede  $c$  com o tempo de estoque. (d) Informação da microestrutura, os quadrados negros representam os TCs e os triângulos as MDs seguindo a abordagem DV.



Fonte: modificado de MALAGUTTI, M. A. et al. RSC Advances, 2021, informação suplementar.

### Apêndice C – Detecção de Ácido Ferúlico via Eletroquímica usando a amostra Co<sub>34</sub>Te<sub>66</sub>-6h-1L-12m

Uma quantidade da amostra de Co<sub>34</sub>Te<sub>66</sub>-6h-1L-12m foi depositada à superfície de um eletrodo de carbono vítreo (GCE, do inglês *Glassy Carbon Electron*), produzindo o eletrodo modificado  $\gamma$ -CoTe<sub>2</sub>/GCE. Um sistema convencional de três eletrodos foi empregado nos experimentos eletroquímicos, onde a  $\gamma$ -CoTe<sub>2</sub>/GCE foi usada como o eletrodo de trabalho. Outro eletrodo saturado de calomelano (SCE, sigla em inglês) foi usado como eletrodo referência e um fio de platina foi empregado como eletrodo auxiliar. Uma solução *buffer* Britton-Robinson (BR) com 0,1 mol L<sup>-1</sup> foi utilizada como eletrólito de suporte para os experimentos. As propriedades analíticas do eletrodo funcional foram investigadas por Voltametria Cíclica<sup>21</sup> (CV, sigla em inglês), em experimentos eletroquímicos realizados em um potenciostato EmStat à temperatura ambiente para a detecção de ácido ferúlico (ácido 4-hidroxi-3- metoxicinâmico). O ácido ferúlico é um ótimo antioxidante na limpeza de radicais livres no organismo humano (1), também apresentando boa proteção contra raios UV quando aplicado em cosméticos (2). Portanto, tem alto interesse no mercado. A técnica analítica usada nos estudos voltamétricos foi a de Voltamogramas de Onda Quadrada<sup>22</sup> (SWV, *Square-Wave Voltagrams* sigla em inglês).

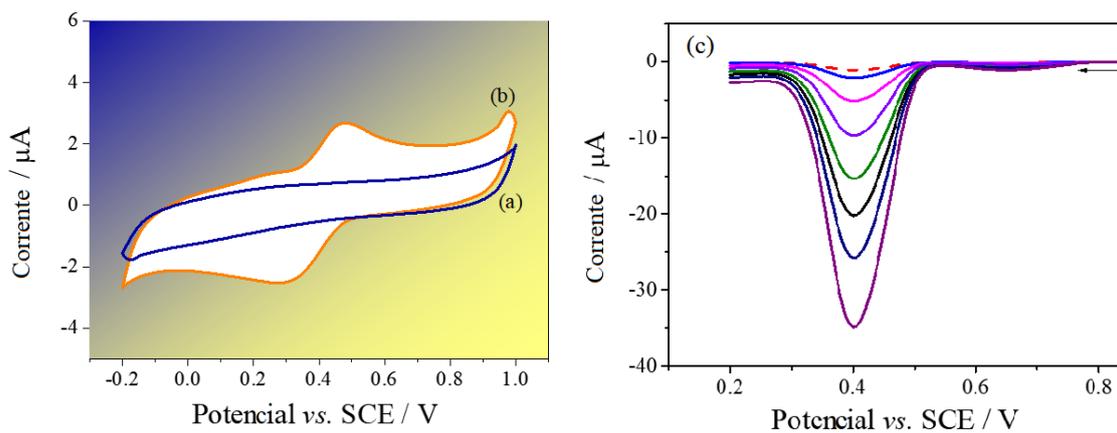
Nas Figura C 1(a) e (b) pode-se observar que o eletrodo modificado  $\gamma$ -CoTe<sub>2</sub>/GCE apresenta melhor sinal se comparado com o eletrodo GCE puro, justificando o uso da marcassita nesse trabalho. Nesse experimento o ácido ferúlico ainda não fora depositado na solução *buffer*, por isso pode-se chamar este teste de branco. Na Figura C 1(c) é mostrado os SWVs para concentrações de ácido ferúlico entre 0,044 a 28  $\mu$ Mol L<sup>-1</sup>. Pode ser observado nessas análises que a corrente do pico reversível de oxidação/redução aumenta proporcionalmente entre esse intervalo de concentração. Isso indica que o eletrodo modificado apresenta excelente resposta para a concentração de ácido ferúlico e pode ser usado para sua determinação em amostras reais.

Figura C 1 – (a) Teste branco do eletrodo GCE. (b) Teste branco de eletrodo modificado  $\gamma$ -CoTe<sub>2</sub>/GCE em concentração de 0,1 mol L<sup>-1</sup> em solução *buffer* Briton Robinon. A amostra usada foi a Co<sub>34</sub>Te<sub>66</sub>-6h-1L-12m. (c) SWV para o eletrodo  $\gamma$ -CoTe<sub>2</sub>/GCE no intervalo de concentração (0.044 – 28  $\mu$ mol L<sup>-1</sup>) no *buffer* BR.

Fonte: o autor em colaboração com grupo Ampere.

<sup>21</sup> Técnica em que se aplica um potencial sobre o eletrodo de trabalho e mede-se a corrente elétrica originada.

<sup>22</sup> Voltamogramas de onda quadrada é uma forma de varrer linearmente um potencial voltamétrico que usa uma combinação de ondas quadradas de potenciais aplicadas a um eletrodo.

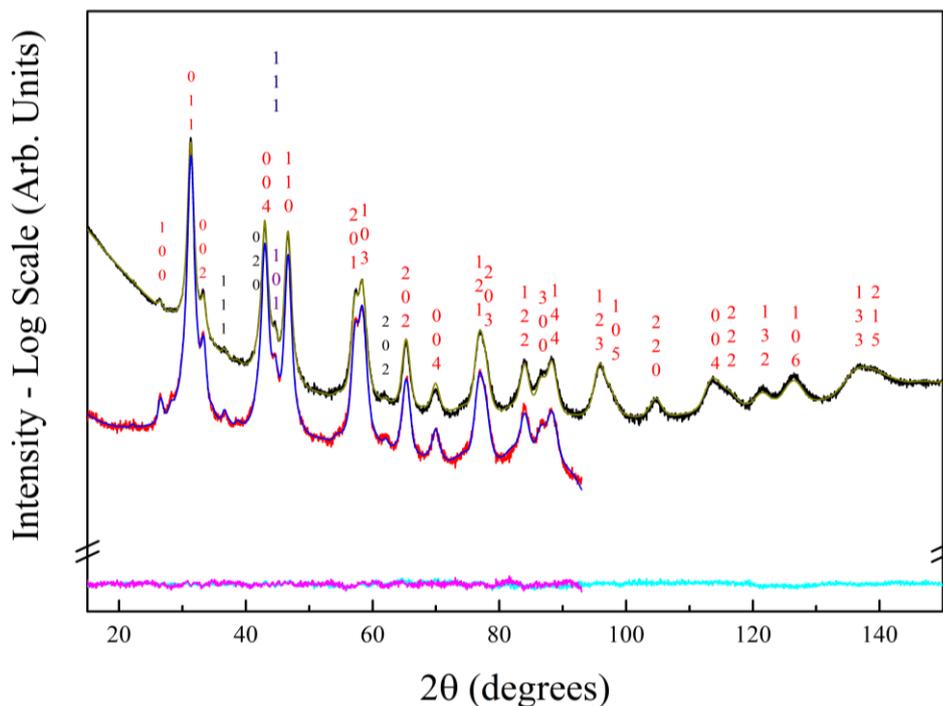


1. Zduńska K, Dana A, Kolodziejczak A, Rotsztein H. Antioxidant properties of ferulic acid and its possible application. *Skin Pharmacol Physiol.* 2018;31(6):332–6.
2. Carolina N. A Topical Antioxidant Solution Containing Vitamins C and E with Ferulic Acid Protects Human Skin from Sunlight Damage and DNA Mutations Associated with Skin Cancer. *J Am Acad Dermatol.* 2005;8–11.

### Apêndice D – Detalhes do padrão XRPD das amostras de $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$

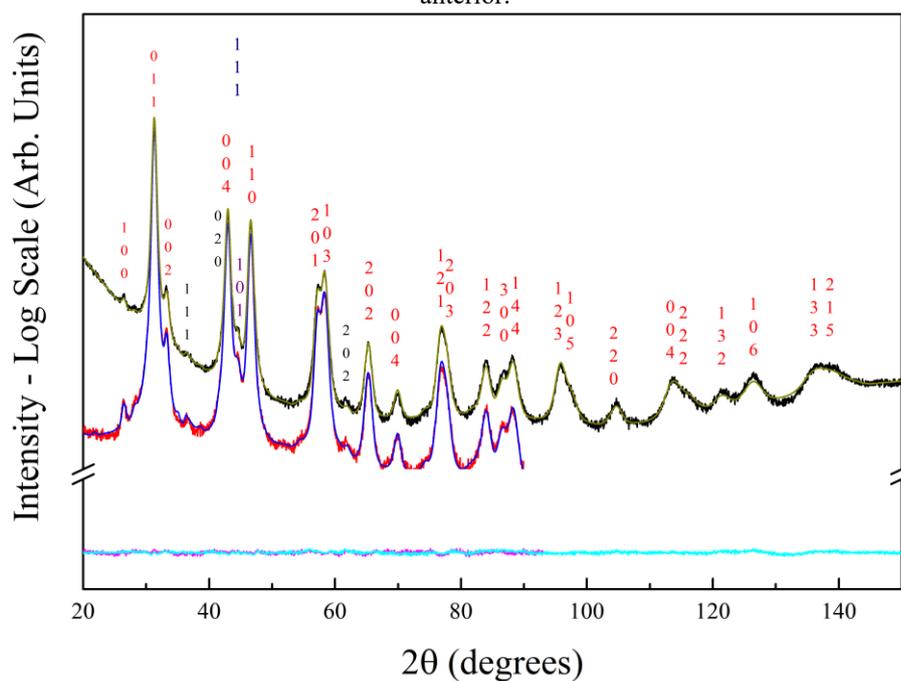
Para melhor observação das impurezas presentes na síntese da amostra  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$  para diversos tempos de processamento, toma-se os difratogramas desta mesma amostra em escala logarítmica. Nessa escala, pode-se observar um pequeno pico a  $2\theta = 60^\circ$ , que é identificado para a fase de  $\text{CoO}$ , estando presente em todos os difractogramas das Figuras D 1 à D 4. A necessidade de modelagem usando a fase de  $\text{Fe}$  é mostrada em escala normal na Figura D 5, onde o pico a  $45^\circ$  não é bem descrito sem esta última fase ser adicionada. Cristalitos de  $\text{Fe}$  foram detetados após 12 horas de moagem, e sua presença se faz devido às contaminações provocadas pelos choques das esferas de moagem consigo mesmas e as paredes do recipiente donde estão contidas, gerando desgaste das ferramentas de moagem. Há dificuldade em quantificar sua correta proporção relativa nas amostras devido a sua similaridade química com a fase de  $\text{Co}$ , porém, o ajuste do perfil de XRPD não é bem descrito se essa fase não for adicionada. Já a presença de  $\text{CoO}$  pode ser entendida pela infiltração de ar na síntese ou da ligação de  $\text{O}$  com  $\text{Co}$  não reagido, um problema que tange não somente a síntese mecanoquímica mas também sua síntese térmica (52), devido ao poder de oxidação do  $\text{O}$ . Sua proporcionalidade em peso nas amostras gira em torno de 3% para a amostra moída até 15 horas, o que não representa significância. Medidas de EDS e EDX poderiam confirmar a presença dessas duas impurezas com mais exatidão.

Figura D 1– Padrões de XRPD em escala logarítmica da amostra de  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ -15h-1L e seus ajustes de perfil via DV. O gráfico em vermelho representa a medida usando a faca e a curva negra fora feita sem seu uso. As curvas coloridas por cima destas descrevem seus ajustes de perfil DV. Diferença (magenta e ciano) entre os padrões calculados e medidos da amostra. Os números em vermelho representam os índices de Miller para a fase niquelina, negro para CoO, roxo Co e Azul o Fe.



Fonte: retirado de MALAGUTTI, M. A. et al. RSC Advances, 2021.

Figura D 2 – Difratograma da amostra de  $\text{Co}_{50}\text{Te}_{50}$ -12h-1L. As cores são as mesmas da figura anterior.



Fonte: retirado de MALAGUTTI, M. A. et al. RSC Advances, 2021.

Figura D 3 – Difratoograma da amostra de Co<sub>50</sub>Te<sub>50</sub>-9h-1L. As cores são as mesmas da figura anterior.

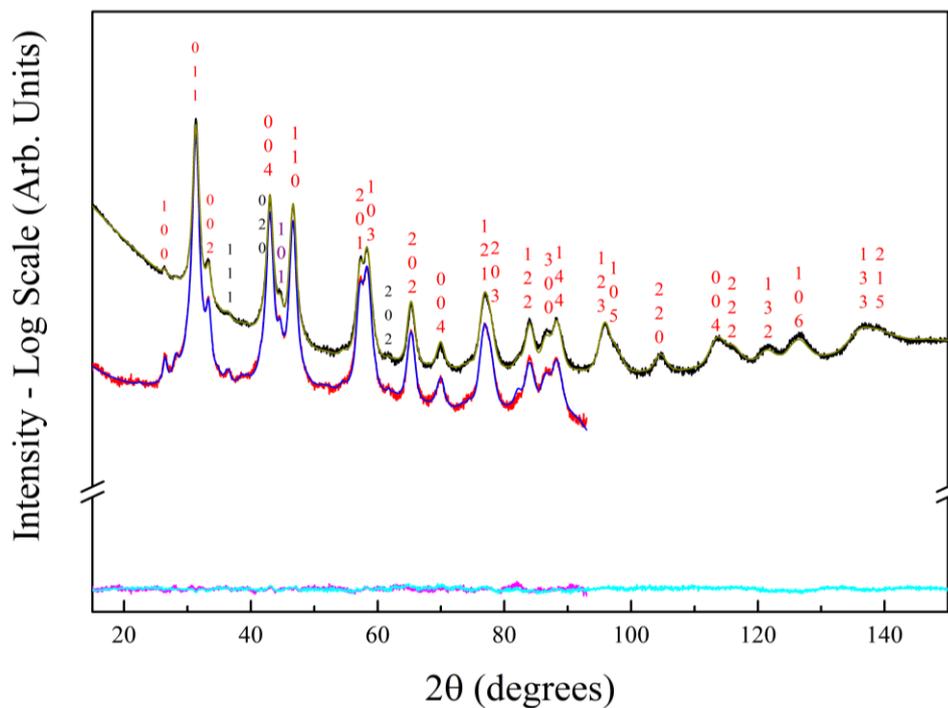
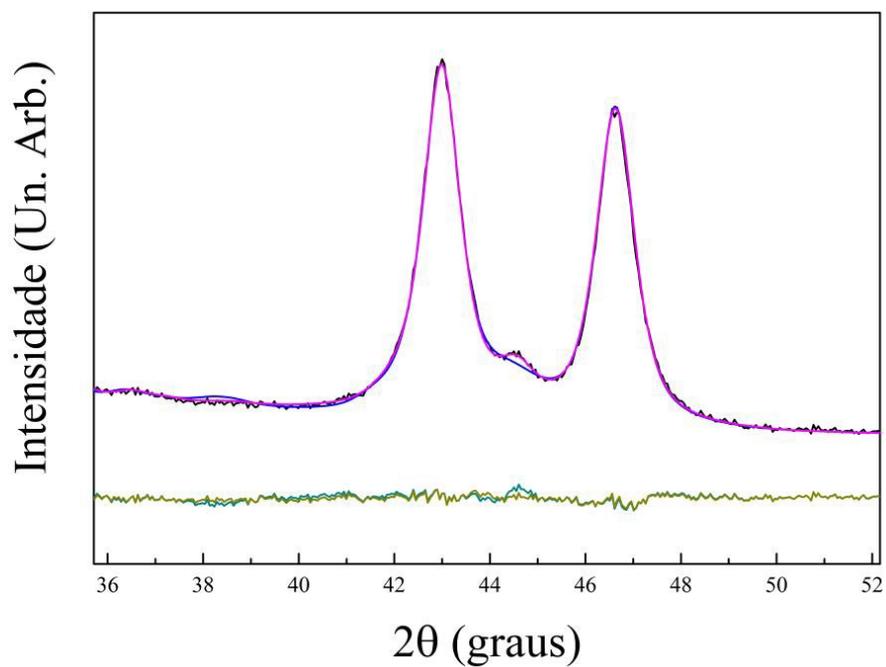


Figura D 5 – Magnificação do difratograma da amostra da Co<sub>50</sub>Te<sub>50</sub>-15h-1L. A curva negra representa os dados medidos, a curva roxa (azul) representa o ajuste de perfil Rietveld com (sem) Fe. As curvas amarelas e verdes representam a diferença entre os padrões experimentais e os medidos das curvas roxas e azul, respectivamente.



Fonte: retirado de MALAGUTTI, M. A. et al. RSC Advances, 2021.

## Anexo A – Modelo Estrutural para o Cálculo das Intensidades Relativas dos Picos de Difração de Raios X

Pela definição, os raios X são feixes de ondas eletromagnéticas caracterizadas por campos eletromagnéticos cujo módulo varia de forma senoidal em cada ponto dessa mesma onda. Portanto, um feixe dessa radiação irá exercer força sobre as partículas carregadas no material a ser analisado, como o elétron nos átomos, fazendo-o oscilar com o campo e espalhar a radiação eletromagnética. Se o espalhamento for elástico (*i. e.*, sem perdas de energia), a intensidade da onda espalhada por esse elétron respeitará a descrição de Thomson, que, para diferentes ondas polarizadas, acarretará na contribuição para a intensidade com o ângulo a depender do fator de polarização  $K$ <sup>23</sup> (1):

$$I_P = \frac{I_0 K}{r^2} \left( \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \right) \quad (\text{A } 1)$$

onde  $I_P$  é a intensidade da onda espalhada,  $K$  equivale a  $7,94 \times 10^{-30}$  para um elétron,  $r$  é a distância do elétron, e  $\theta$  o ângulo de espalhamento. Porém, em um átomo, encontram-se vários elétrons em configurações distintas a depender da natureza do mesmo e sua ionização. Portanto, o espalhamento dos raios X por este átomo tem de levar em consideração o fator de espalhamento atômico  $f$ , definido como a amplitude da onda espalhada pelo átomo dividida pela amplitude da onda espalhada por apenas um elétron. Este também pode ser nominado como fator de forma, tendo sua dependência angular catalogada experimentalmente em bancos de dados.

A estrutura cristalina, por sua vez, é composta de vários átomos ordenados, contribuindo com um fator de espalhamento denominado fator de estrutura  $|F|$ , donde o módulo pode ser retirado da equação:

$$F_{hkl} = \sum_1^N f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)} \quad (\text{A } 2)$$

sendo  $N$  o número de átomos na célula unitária;  $f_n$  o fator de forma dos átomos nesta célula;  $h, k$  e  $l$  os índices de Miller e  $u_n, v_n$  e  $w_n$  as coordenadas fracionais desses átomos na célula unitária. Sua definição formal é descrita como a amplitude da onda espalhada por todos os átomos da célula unitária dividido pela amplitude da onda espalhada por um átomo.

---

<sup>23</sup> Não confundir com o módulo de vetor de onda  $K = k - k'$ .

Fatores como multiplicidade, de Lorentz, de absorção e de temperatura também serão levados em consideração para o cálculo da intensidade espalhada. De forma sucinta, o fator de multiplicidade ( $p$ ) vem do fato que, para determinadas simetrias do cristal, diferentes reflexões são observadas com mesmo espaçamento entre planos, resultando em posição similar  $\theta_{hkl}$  no difractograma. O fator de Lorentz considera as contribuições da geometria do espalhamento de raios X e o fator de absorção ( $A$ ), a depender da geometria usada, descreve a intensidade de radiação absorvida pela amostra. A agitação dos átomos devido a sua temperatura também altera a contribuição para a intensidade, o que multiplica a mesma por um fator exponencial negativo que depende do ângulo de espalhamento do material ( $M$ ) e da temperatura. Todas essas contribuições resultam na equação:

$$I(\theta) = |F|^2 p \left( \frac{1 + \cos(2\theta)}{\sin^2(\theta) \cos(\theta)} \right) e^{-2M(\theta)A} \quad (\text{A } 3)$$

que descreve a intensidade máxima dos picos de difração a variar com o ângulo. Esta descrição é baseada em (1).

1. Cullity BD. Elements of X-Ray Diffraction. Second Edi. Cullity BD, editor. Notre Dame, Indiana - EUA: Addison-Wesley Publishing Company; 1978. 545 p.

## Anexo B – Origens do Alargamento de Perfil Causadas pela Microestrutura

A condição Bragg descrita na seção 4.1, equação (1), considera apenas cristais perfeitos, infinitos em tamanho e com o feixe de radiação incidente sendo perfeitamente colimado, tanto espacialmente como temporalmente. Essas condições não acontecem na prática, pois os cristalitos apresentam tamanho finitos – especialmente em escala nanométrica, imperfeições na rede (como vacância de átomos e MD) e o feixe onda eletromagnética incidente possui uma distribuição de comprimentos de onda. Essas contribuições podem ser notadas nas intensidades adjacentes aos picos de difração obtidos nas condições ideais.

Na formulação de Bragg são considerados as diferenças de caminho ótico entre dois planos atômicos, sendo que estes devem corresponder a um número inteiro de comprimentos de onda ( $\lambda$ ) para que a interferência construtiva (completa) ocorra. Suponha-se que para certo ângulo  $\theta$ , diferente do ângulo na condição de Bragg  $\theta_{hkl}$ , esses mesmos dois planos apresentem uma diferença de caminho ótico de um quarto de  $\lambda$ . Nessa situação, os dois raios espalhados pelos dois primeiros planos atômicos na superfície não se anulariam completamente, mas sofreriam interferência parcialmente construtiva para formar uma onda com amplitude menor do que aquele na condição de Bragg (em uma posição angular ligeiramente deslocada). Contudo, a diferença de caminho ótico do segundo e terceiro planos também é de um quarto de  $\lambda$ , fazendo com que a diferença de caminho ótico entre os planos um e três seja de meio comprimento de onda, condição de completa interferência destrutiva. Isso se repete para o segundo e quarto planos, terceiro e quinto, e assim por diante, até o fim do cristal.

Com isso se constata que a condição de interferência destrutiva completa para radiações deslocadas do ângulo de Bragg está ligada diretamente com a periodicidade do cristal. Se esta for falha em algum ponto, logo se observará contribuições de intensidades nas adjacências do pico de Bragg devido às interferências parciais das ondas espalhadas. Pode-se observar também que a fração do desvio ótico em relação à  $\lambda$  necessita de metade do número de planos para que a interferência destrutiva completa ocorra. No caso acima mencionado, o desvio ótico divide  $\lambda$  por quatro, então dois planos são necessários para a interferência destrutiva completa. Se fosse dividido por seis, seriam necessários três planos e assim por diante. Se o desvio causado por  $\theta$  fosse pequeno, dividindo  $\lambda$  por um número muito grande, haveria a necessidade de muitos planos abaixo da superfície para cancelar a contribuição de interferência parcial da primeira metade de planos. Assim, apenas cristais grandes com muitos desses planos poderiam inibir os desvios causados por esses raios incidentes levemente desviados. Porém, se

o cristal for pequeno, com poucos planos cristalinos em seus domínios, a quantidade de fileiras de átomos não é suficiente para causar a completa interferência destrutiva dos ângulos fora da condição de Bragg, o que fará com que o alargamento no pico de difração se manifeste.

Para a compreensão gráfica desse fenômeno, supõe-se que o cristal tenha espessura  $L_i$  medida na direção perpendicular a um conjunto particular de planos refletoras, sendo  $m + 1$  o número desses planos. Na Figura BB 1, raios **A**, **D**, ..., **M** apresentam-se na configuração de Bragg, com ângulo  $\theta_{hkl}$  em relação aos planos refletoras, o que faz com que os raios espalhados **A'** e **D'** fiquem fora de fase por um comprimento de onda inteiro (condição de interferência construtiva completa). Isso também acontece para os planos **A'** e **M'**, que estão  $m$  comprimentos de onda fora de fase; **D'** e **M'** que estão  $m - 1$  planos apartados, e assim sucessivamente. A radiação espelhada por estes planos contribuirá para a máxima amplitude espalhada, ou seja, para a máxima intensidade do pico de difração, já que esta é proporcional ao quadrado da amplitude da onda.

Porém, haverá ângulos fora da condição de Bragg os quais essa condição não será satisfeita, e terão o limite discutido anteriormente quando esse desvio no caminho ótico (em relação à fração de  $\lambda$ ) for igual ao número de planos nesse cristal. Estes são representados pelos raios **B** e **C** na Figura BB 1, com ângulos  $\theta_1$  e  $\theta_2$ , respectivamente, que fazem a delimitação dos picos de difração (intensidade nula). Como em experimentos de difração é convencional medir a diferença angular entre os vetores incidentes e espalhados (com ângulos  $\omega$  e  $\theta$  na geometria Bragg-Bretano, respectivamente), multiplicando o ângulo incidente por dois, pode-se dizer que as intensidades do pico de difração estão no intervalo entre  $2\theta_1$  e  $2\theta_2$ , tendo por largura  $\beta_{FWHM}$  (*Full Width Half Maximum*, do inglês comprimento total na metade do máximo) Figura BB 1(b). Aproximando esse pico à um triângulo, tem-se uma estimativa grosseira da medida de  $\beta_{FWHM}$  como metade da diferença entre os ângulos extremos do pico de difração:

$$\beta_{FWHM} = \frac{1}{2}(2\theta_1 - 2\theta_2) = \theta_1 - \theta_2 \quad (\text{B } 1)$$

usando a lei de Bragg, equação (1), pode-se relacionar o espaçamento entre planos ( $d_{hkl}$ ) com o tamanho do domínio cristalino:  $L_i = md$  – vide Figura BB 1(a):

$$2L_i \sin \theta_1 = (m + 1)\lambda \quad (\text{B } 2)$$

$$2L_i \sin \theta_2 = (m - 1)\lambda \quad (\text{B } 3)$$

onde da subtração de ambos resulta em:

$$L_i (\text{sen } \theta_1 - \text{sen } \theta_2) = \lambda \tag{B 4}$$

que devido a relações trigonométricas, se transforma em:

$$2L_i \cos\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right) \text{sen}\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \lambda \tag{B 5}$$

fazendo outra aproximação de que  $\theta_1 \wedge \theta_2 \sim \theta_{hkl}$ , então:

$$\theta_1 + \theta_2 = 2\theta_{hkl} \rightarrow \text{sen}\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \cong \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \tag{B 6}$$

portanto:

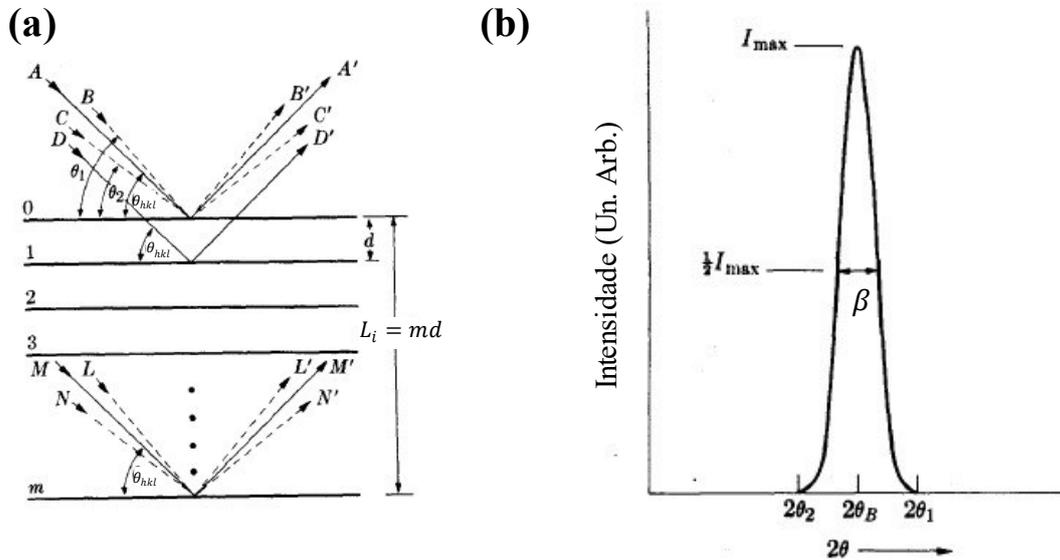
$$2L_i \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \cos(\theta_{hkl}) = \lambda \tag{B 7}$$

chagando na equação de Scherrer:

$$L_i = \frac{\lambda}{\beta_{FWHM} \cos(\theta_{hkl})} \tag{B 8}$$

$L_i$  é definido como tamanho de um domínio cristalino.

Figura BB 1 – (a) Esquema representando os domínios cristalitos para uma direção qualquer. (b) Alargamento de pico com altura a meia altura  $\beta_{FWHM} = \beta$ .



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

Porém, para diferentes formas, essa altura varia de acordo com sua posição desse plano cristalino. Por exemplo, os planos no centro de uma esfera tem  $L_i$  maior (tamanho do diâmetro) do que aqueles nas extremidades. Há então a necessidade de considerar a forma do cristalito para obter seu tamanho médio. Para o caso esférico, sendo  $D$  seu diâmetro médio, a equação de Scherrer deve ser multiplicada por um fator  $K$ , que equivale a 0,89 para esferas:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_{FWHM} \cos(\theta_{hkl})} \quad (\text{B } 9)$$

Contudo, a largura a meia altura não é o único *gauge* que possa ser usado. Como alternativa é sugerido o uso alargamento integral  $\beta_I$ , dado sua definição:

$$\beta_I = \frac{\int I(\theta) d\theta}{I_{max}} \quad (\text{B } 10)$$

onde este equivale a calcular a área abaixo do pico de difração e a fazer equivaler à área de um retângulo de arestas  $I_{max}$  e  $\beta_I$ , sendo  $I_{max}$  a intensidade máxima do pico de difração exposta na Figura BB 1(b). Pela análise da área do pico de difração e sendo que este contém informação sobre a forma e tamanho do cristal, a equação de Scherrer não necessita mais da multiplicação por  $K$ , o que a permite escrever:

$$\beta_I = \frac{\lambda}{L_{vol} \cos(\theta_{hkl})} \quad (\text{B } 11)$$

Sendo  $L_{vol}$  o tamanho aparente médio do cristalito (ou tamanho médio volumétrico, explicado adiante). Isso permite expressar o alargamento integral em termos da variável no espaço recíproco  $S \equiv 2\text{sen}(\theta)/\lambda$ , resultando na posição de difração ( $S_{hkl}$ ) a remodelar a equação de Scherrer:

$$S_{hkl} = \frac{\cos(\theta_{hkl})}{\lambda} \Delta(2\theta) \rightarrow \frac{\lambda}{\beta_I \cos(\theta_{hkl})} = \frac{1}{\beta(S_{hkl})} = L_{vol} \quad (\text{B } 12)$$

onde  $\Delta(2\theta)$  representa a distância angular entre os extremos do pico,  $2\theta_1$  e  $2\theta_2$ , e  $\beta(S_{hkl})$  é o alargamento integral no espaço recíproco. É possível mostrar que existe uma função  $V(t)$ , a qual representa a Transformada de Fourier (TF) da intensidade difratada (1):

$$V(t) = \int I(S_{hkl}) e^{2\pi i S_{hkl} t} dS_{hkl} \quad (\text{B } 13)$$

Onde  $t$  é a distância normal aos planos refletos. Também pode ser demonstrado que a equação (B 13) pode ser reduzida a:

$$L_{vol} = \int V(t) dt \quad (\text{B } 14)$$

Se  $M$  (ou  $L_i$ ) é a altura normal aos planos cristalinos, tem-se:

$$L_{vol} = \frac{1}{V} \int M dV \quad (\text{B } 15)$$

onde  $V$  é o volume total e  $dV$  um elemento de volume do cristalito. Para ver mais claramente que a equação (B 15) leva a uma média do TC aparente cuja norma é volumétrica, pode-se calcular  $L_{vol}$  para um uma forma em particular. Nesse caso considera-se uma esfera com diâmetro real  $D_0$  e volume  $V = \pi D_0^3/6$ . A integral pode ser reescrita na forma:

$$L_{vol} = \frac{1}{V} \int \int \int M dx dx dz \quad (B 16)$$

No caso esférico, todas as direções são equivalentes, portanto,  $\int dx = M$ . Mudando para coordenadas polares:

$$\left(\frac{D_0^2}{2}\right)^2 = \left(\frac{M}{2}\right)^2 + r^2 \rightarrow L_{vol} = \frac{6}{\pi D_0^3} \int_0^{2\pi} \int_0^{D_0/2} (D_0^2 - 4r^2)r dr d\theta \quad (B 17)$$

O que resulta em

$$L_{vol} = \frac{\left(\frac{3}{4}\right) D_0^4}{D_0^3} \quad (B 18)$$

$L_{vol}$ , portanto, obtido pela fórmula de Scherrer equivale a um valor menor do que a média aritmética do cristalito  $D_0$ . Isso fora feito para apenas um cristalito ( $D_0$ ), a média de todos eles dará seu TC aparente:

$$L_{vol} = \frac{\sum n_i D_i^4}{\sum n_i D_i^3} \quad (B 19)$$

onde  $n_i$  é o número de cristalitos com diâmetro  $D_i$ . Essa média pode ser chamada de média com norma volumétrica, pois  $D_i^3$  no denominador tem dimensão de volume. Isso é o que se observa, por exemplo, na modelagem Duplo-Voigt (DV, explicada no texto).

Alguns problemas são observados nessa abordagem, principalmente no que concerne a dependência quártica com o diâmetro do domínio cristalino para o TC. Se a amostra a ser analisada consiste de uma coleção de cristalitos muito pequenos e de alguns muito grandes, então, o alargamento integral será modelado majoritariamente pelos picos mais finos dos cristalitos maiores devido a sua dependência quártica com o volume, distorcendo a visualização da correta distribuição de tamanhos. Portanto, distribuições muito grandes no TC podem levar à falsos valores de sua média.

Sendo a média de cristalito em área definida como:

$$L_{area} = \frac{\sum n_i D_i^3}{\sum n_i D_i^2} \quad (B 20)$$

pode-se notar que as equações (B 19) e (B 20) correspondem às razões entre os segundos momentos ( $M_2 = \sum n_i D_i^2$ ), terceiros momentos ( $M_3 = \sum n_i D_i^3$ ) e quarto momentos ( $M_4 = \sum n_i D_i^4$ ) da distribuição de diâmetros. Estes podem ser relacionados a uma distribuição logarítmica de diâmetros reais, com média  $\mu$  e distribuição  $\sigma$  dos cristalitos na forma (2):

$$\frac{M_3}{M_2} = (3 \sigma^2 \mu + \mu^3) / (\sigma^2 + \mu^2) \quad (\text{B 21})$$

e

$$\frac{M_4}{M_3} = (3 \sigma^4 + 6 \sigma^2 \mu^2 + \mu^4) / (3 \sigma^2 \mu + \mu^3) \quad (\text{B 22})$$

Sendo essa a abordagem usada pelo WPPM para o cálculo do TC com média numérica ( $L_{num}$ ) descrito no texto. Aqui foi usado  $D_i$  para o caso de esferas, porém, essas médias podem ser feitas para  $L_i$  da mesma forma.

Contudo, a contribuição do TC não é a única a influenciar a largura do pico de difração. Para a completa modelagem do alargamento deste é preciso considerar seus efeitos de microdeformação (MD). A MD é definida como um deslocamento da posição dos átomos  $\delta d$  em relação à sua posição ideal  $d$  na rede que, cuja razão entre ambas é distribuída de forma Gaussiana:

$$\frac{\delta d}{d} = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \epsilon_0} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{\delta d}{d}\right)^2 / \epsilon_0^2} \quad (\text{B 23})$$

Essa contribuição microestrutural pode ser derivada pela diferenciação da lei de Bragg:

$$2d \operatorname{sen}(\theta) - \lambda = 0 \rightarrow \delta d \operatorname{sen}(\theta) + d \cos(\theta) \delta \theta = 0 \quad (\text{B 24})$$

que se pode reescrever da forma:

$$\delta \theta = -\frac{\delta d \operatorname{sen}(\theta)}{d \cos(\theta)} \quad (\text{B 25})$$

Sendo  $\delta 2\theta$  o alargamento do pico de difração (multiplicando a equação por dois), correspondendo à metade da intensidade do pico de difração  $\beta_{FWHM}$  (pico modelado por uma função Gaussiana em  $S$  da seção 4.1.2) e tomando o módulo dessa equação, sabendo que pelas relações Gaussianas:

$$\left| \frac{\delta d}{d} \right| = 2\epsilon \quad (\text{B 26})$$

Tem-se a equação final para obtenção da MD:

$$\epsilon = \frac{\beta_{FWHM}}{4 \tan(\theta)} \quad (\text{B 27})$$

A discussão mais detalhada das contribuições microestruturais para o alargamento de pico de difração pode ser encontrado nas referências (3), (4).

1. Bertaut EF. Raies de Debye–Scherrer et repartition des dimensions des domaines de Bragg dans les poudres polycristallines. Acta Crystallogr. 1950;3(1):14–8.

2. Langford JJ, Louër D, Scardi P. Effect of a crystallite size distribution on X-ray diffraction line profiles and whole-powder-pattern fitting. *J Appl Crystallogr.* 2000;33(3 II):964–74.
3. Matyi RJ, Schwartz LH, Butt JB. Particle Size, Particle Size Distribution, and Related Measurements of Supported Metal Catalysts. vol. 29. no. 1. 1987.
4. Cullity BD. Elements of X-Ray Diffraction. Second Edi. Cullity BD, editor. Notre Dame, Indiana - EUA: Addison-Wesley Publishing Company; 1978. 545 p.