

Victor Alexandre Veit Schmachtenberg

**SULFETOS DE NÍQUEL h-NiS NANOESTRUTURADOS COM
SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DE MANGANÊS PRODUZIDOS
PELO MÉTODO POLIOL**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Física.
Orientador: Prof. Dr. Valderes Drago.

Florianópolis
2016

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

Schmachtenberg, Victor Alexandre Veit
Sulfetos de níquel h-NiS nanoestruturados com
substituição parcial de manganês produzidos pelo método
poliol / Victor Alexandre Veit Schmachtenberg ;
orientador, Valderes Drago - Florianópolis, SC, 2016.
191 p.

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

Inclui referências

1. Física. 2. sulfeto de níquel. 3. método poliol. 4.
nanoestruturas. 5. transições de fase. I. , Valderes Drago.
II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós
Graduação em Física. III. Título.

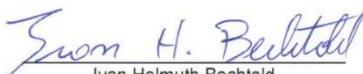
Sulfetos de níquel h-NIS nanoestruturados com substituição parcial de manganês produzidos pelo método poliol

Victor Alexandre Veit Schmachtenberg

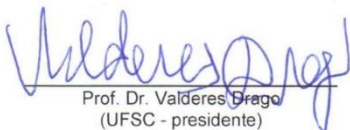
Esta Tese foi julgada adequada para a obtenção do título de **DOCTOR EM FÍSICA**, na área de concentração **Física da Matéria Condensada** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Física.



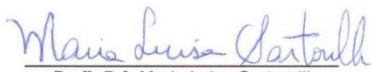
Prof. Dr. Valderes Drago
(UFSC - orientador)



Ivan Helmuth Bechtold
(UFSC - Coordenador do Programa)



Prof. Dr. Valderes Drago
(UFSC - presidente)



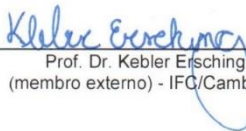
Profª. Drª. Maria Luisa Sartorelli
(membro titular) - UFSC/FSC



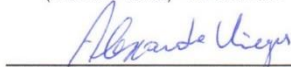
Prof. Dr. Milton Andre Tumelero
(membro externo) - UFRGS/IF



Dr. Fabricio Luiz Fanta
(membro titular) - UFSC/FSC



Prof. Dr. Kebler Ersching
(membro externo) - IFG/Camboriú



Prof. Dr. Alexandre da Cas Viégas
(membro titular) - UFSC/FSC

Prof. Dr. Éverton Fabian Jasinski
(membro suplente) - UFSC/Araranguá

Prof. Dr. Lucio Sartori Farenzena
(membro suplente) - UFSC/Araranguá

Aos meus pais, Rugon e Luana
à minha irmã Leilane
e aos meus amigos.

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer em especial aos meus pais pelos exemplos de caráter, honestidade, amor e espírito de luta que me permitiu chegar até aqui; por sempre acreditaram em mim, sempre me dando apoio; e à minha irmã Leilane, a “Lezinha”, que é indiscutivelmente a minha melhor amiga.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Valderes Drago, pelo seu profissionalismo e dedicação na transmissão de conhecimentos e ao tempo dedicado a mim.

Aos meus avôs e avós Norma (*in memoriam*) e Wonibaldo (*in memoriam*), Ariete e Victor (*in memoriam*), e a todos os meus familiares, que mesmo à distância sempre torceram muito por mim.

Aos amigos e colegas/ex-colegas do Laboratório de Espectroscopia Mössbauer, Prof. Dr. Junior Antunes “Ninja” Koch, Prof. Dr. Cristian “Alemão e Mid Boss” Bernardi, Ms. André Messias “Chico” Teixeira, Ms. Guilherme “Miguel” Semione, Ms. Gustavo “Scary” Tontini, Ms. Maria Eugênia, Ms. Milena Vellanga e Ms. Moisés “Moisa” Teixeira, pelas discussões, companheirismo, risadas e ajuda prestada; o pessoal do café-depois-do-almoço, Prof. Ms. Rafa “Calouro”, Ms. “Mestre” Ian Jordy Lopez Diaz e Prof. Dr. “Loser” Wagner Tenfen.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física – PGFSC-UFSC; ao Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold – Coordenador do PPGFSC; ao Chefe de Expediente do PPGFSC, servidor Antonio Marcos Machado; ao Prof. Dr. Luis Guilherme de Carvalho Rego – ex-Coordenador do PPGFSC, e aos professores que contribuíram para a minha formação.

Aos amigos da Física da UFSC Renan “Dumpa”, Marcelo Paoli, Nara, Luana, Milton, Jeison, Iuri, Bruno Dias, aos que eu esqueci (memória de um peixinho dourado...) e a todos os outros colegas do bloco G do Departamento de Física.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME-UFSC) e à microscopista Deise pela paciência e análises de MEV e MEVEC; ao Laboratório de Difração de Raios X (LDRX-UFSC) e ao Prof. Dr. Carlos Eduardo Maduro de Campos, pela agenda do difratômetro; ao Laboratório Multiusuário de Caracterização Magnética de Materiais (LMCMM-UFSC) que adquiriu recentemente o PPMS, o Prof. Dr. Milton Tumelero que resolveu “uma treta” na instalação, e o Dr. Fabrício Luiz Fanta pelas imprescindíveis caracterizações magnéticas e discussões sobre o assunto; ao Laboratório de Materiais (LABMAT-UFSC), parceiro de longa data do Laboratório de Espectroscopia

Mössbauer; ao Idejan Padilha Gross, que muito me ajudou com as medidas de DSC.

À raça da natação do Lira Tênis Clube: Alexandre Rosa, Antônio Pacheco, “Bina” Locks, Carlos Eduardo “Cadu” Ferrari, Eduardo Trombetta, Eduardo “Gordo”, Eduardo “Pingüim”, Fernando “Tiuzão”, Grazi, Gui Dutra, Leonardo Bilck, Marcel “Moto-serra”, Marcinho “Redondo”, Moacyr “Moassauro”, Ramai, Valdir “Matuto”, Thyago “Bigode”, especialmente todos da Confraria; ao treinador Vinicius Scheuer Becker e aos ex-treinadores Alex Barcelos e Josias Bispo, dentre tantos outros que fazem e já fizeram parte deste grupo, que me fizeram companhia quando eu não estava escrevendo.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, fundação CAPES, e a FEESC pelo suporte.

A todos aqueles que de maneira direta ou indireta colaboraram para a realização deste trabalho.

*“...And I’ll always remember
how it feels to have to bring your dreams alive.”*
(Lion, 1987)

RESUMO

Os sulfetos de níquel possuem um complexo diagrama de fases com diversas composições termodinamicamente estáveis, tais como Ni_3S_2 , $\text{h-Ni}_7\text{S}_6$, Ni_9S_8 , h-NiS , r-NiS , Ni_3S_4 e NiS_2 . Em especial, a fase cristalina hexagonal h-NiS tem sido estudada devido a suas transições, de primeira ordem, metal-semicondutor e paramagnética-antiferromagnética, ambas à mesma temperatura de 265 K – e bastante sensíveis a pequenas mudanças estruturais ou de composição. Adicionada a esta complexidade estão os materiais nanoestruturados, que apresentam propriedades únicas quando comparadas com os respectivos materiais *bulk*. Neste contexto, este estudo investigou a produção de sulfetos de níquel nanométricos na forma de pó, em especial da fase h-NiS , empregando-se três rotas químicas. Uma atenção especial foi dada ao método poliol utilizado na Rota $\text{PM}(x)$ e na Rota $\text{P}(t)$, nas quais se dispersou os devidos reagentes químicos (acetato de níquel e tiouréia) em etileno glicol sob agitação a 190 °C durante até 12 horas. Na Rota $\text{PM}(x)$ foram realizadas substituições parciais do níquel por manganês, a fim de se formar um composto do tipo $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_{(x)}\text{S}$ para valores nominais de $x = 0; 0,005; 0,015; 0,030$ e $0,050$. O manganês foi incorporado, ainda que não totalmente, nas cinco amostras desta rota, o que foi observado por Espectroscopia de Absorção Atômica. Os diâmetros de cristalito medidos por DRX são da ordem de 23 nm a 33 nm. As imagens de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo mostram partículas policristalinas com tamanhos médios da ordem de 225 nm a 466 nm, formadas pela auto-organização dos cristalitos coalescidos. Medidas no intervalo de 2 K a 300 K indicam que as amostras têm comportamento paramagnético em temperatura ambiente, e sofrem uma transição para um estado antiferromagnético na faixa de 109 K a 130 K. Este estado, devido a efeitos de tamanho dos cristalitos, levou a um comportamento superparamagnético. Medidas a ZFC das curvas M vs. T com campo aplicado de 100 Oe indicam uma temperatura de bloqueio na faixa de 7 K a 14 K. Abaixo destas temperaturas se observou laço de histerese nas medidas DC de magnetização em função do campo aplicado; o aparecimento deste comportamento típico de um ferromagneto fraco é interpretado pela descompensação dos spins da fase antiferromagnética. Estas medidas em FCW e ZFC não mostraram deslocamento da coercividade em função do campo de polarização, portanto temos a ausência de efeito *Exchange Bias*; este comportamento indica que a

descompensação dos momentos magnéticos do estado antiferromagnético não se limita às camadas superficiais dos cristalitos.

Palavras-chave: Sulfeto de níquel. h-NiS. Método poliol. Nanoestruturas. Dopagem com manganês. Transições de fase.

ABSTRACT

Nickel sulfides show a large variety of thermodynamic stable phases such as Ni_3S_2 , $\text{h-Ni}_7\text{S}_6$, Ni_9S_8 , h-NiS , r-NiS , Ni_3S_4 and NiS_2 . Moreover, the hexagonal h-NiS crystalline phase has been academically studied due to a first-order-paramagnetic-antiferromagnetic, metallic-semiconducting transition, both at 265 K – and both very sensitive to structural or compositional changes. In addition, nanostructured materials have been studied due to their unique properties which have no counterpart in the respective bulk material. In this context, this study produced nanostructured nickel sulfides in powder form, in particular the hexagonal h-NiS phase, employing three chemical routes. Special attention was given to the polyol method in Rota PM(x) and in Rota P(t), by which the chemical reagents (nickel acetate and thiourea) were dispersed into ethylene glycol under agitation at 190 °C up to 12 hours. Different manganese doping concentrations were employed in Rota PM(x), favoring a $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_{(x)}\text{S}$ compound with $x = 0; 0.005; 0.015; 0.030$ and 0.050 . AAS results showed partial incorporation of manganese in the nickel sulfide on the five samples of this route. The DRX analysis showed mean crystallite diameter between 23 nm to 33 nm. Field emission gun scanning electron microscopy shows nanoparticles with polycrystalline nature with average size between 225 nm and 466 nm. Magnetic measurements between 2 K and 300 K showed paramagnetic behavior at ambient temperature, transitioning to an antiferromagnetic (AFM) state in the temperature range between 109 K and 130 K. Due to size effects of the crystallites, the AFM state shows superparamagnetic behavior. ZFC measurements of the M vs. T curves at an applied field of 100 Oe showed a blocking temperature between 7 K and 14 K. Below these temperatures the M vs. H curves showed hysteresis; the appearance of this weak ferromagnetism might be due to the uncompensated spins of the antiferromagnetic phase. The FCW and ZFC measurements of the M vs. H curves showed no shift in coercivity as a function of the bias field, thus no Exchange Bias effect; this suggests that the uncompensated magnetic moments of the antiferromagnetic state is not limited to the surface of the crystallites.

Keywords: Nickel sulfide. h-NiS . Polyol synthesis. Nanostructures. Manganese doping. Phase transitions.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Efeito da miniaturização sobre a área superficial específica de um cubo sólido de densidade de 1 g/cm^3 39
- Figura 2. Espectro de extinção (linha preta), absorção (linha vermelha) e espalhamento (linha azul) calculado para nanopartículas de Ag de diferentes formas: (a) uma esfera, (b) um cubo, (c) um tetraedro, (d) um octaedro e (e) um triângulo plano; (f) espectro de extinção de nanobarras retangulares de razão de aspecto de 2 (linha preta), 3 (linha vermelha) e 4 (linha azul). 40
- Figura 3. Esquema representando o efeito de confinamento quântico nas estruturas de nível de energia de um material semiconductor; abaixo estão diferentes suspensões coloidais de nanocristais de CdSe de diferentes tamanhos sob radiação UV, apresentando fotoluminescência..... 41
- Figura 4. Um dos diagramas de fases do sistema Ni-S obtido por Singleton *et al.* (1990). O autor obteve sulfetos de níquel utilizando níquel e enxofre elementares e se apresenta em função da temperatura e concentração de enxofre..... 46
- Figura 5. (a) Estrutura de spins do h-NiS antiferromagnético (abaixo da temperatura de transição de aproximadamente 265 K; os átomos de enxofre foram omitidos); (b) célula unitária para a estrutura hexagonal NiAs, que é a estrutura assumida pelo h-NiS (os cátions níquel são representados pelos círculos pretos fechados; os círculos abertos representam as posições dos ânions acima da T_N , quando a simetria é $P6_3/mmc$ – fase metálica paramagnética; os círculos tracejados, também indicados por setas, representam os ânions em suas posições abaixo da T_N , quando a simetria é $P6_3mc$ – fase semicondutora antiferromagnética). 48
- Figura 6. (a) Medidas de susceptibilidade magnética molar χ_M (emu) *vs.* temperatura T para diferentes composições de h-Ni_(x)S (observa-se a ausência da TAFMPM para a composição x = 0,96). (b) Medidas de susceptibilidade magnética (emu/g) *vs.* T realizadas paralelamente ao eixo c (/c) ou ao eixo a (/a)..... 51
- Figura 7. (I) Medidas de susceptibilidade magnética χ em função da temperatura T de compostos Ni_(1-x)V_(x)S, para diferentes composições x:

(a) 0,00 e 0,01; (b) 0,02 a 0,04; (c) 0,05 e 0,06; (d) 0,07 e 0,08 (inversão no salto abrupto da magnitude de χ). (II) Medidas de resistividade elétrica ρ vs. T de compostos $Ni_{(1-x)}Rh_{(x)}S$, para diferentes composições x (símbolos sólidos e abertos representam dados das medidas em que se resfriou ou se aqueceu as amostras, respectivamente). (III) Medidas de χ vs. T de compostos $Ni_{(1-x)}Ti_{(x)}S$, para diferentes composições x: (a) 0,00 a 0,02; (b) 0,03 a 0,05; (c) 0,06 e (d) 0,07 (estas duas últimas composições mostraram a ausência da TAFMPM na faixa de temperatura medida). (IV) Medidas de calorimetria diferencial de varredura de compostos $Ni_{(1-x)}Pd_{(x)}S$, para a faixa de composições x de: P0 = 0,00; P1 = 0,01; P3 = 0,03; P6 = 0,06..... 54

Figura 8. Resultados da literatura para nanopartículas (~60 nm) de h-NiS (composição $Ni_{1,05}S$, obtidas pelo método de combustão) produzidas pela decomposição térmica de um complexo níquel-tioureia a 600 °C: (a) curvas FCW de magnetização em função da temperatura a 1000 Oe (no detalhe a presença da anomalia em ~200 K) ; (b) curvas de magnetização em função do campo em diferentes temperaturas (no detalhe uma maior magnificação do laço de histerese); (c) observação do efeito de *Exchange Bias* na temperatura T = 2 K, utilizando-se diferentes campos de polaridade {o detalhe (I) mostra a mudança na coercividade H_c em função do campo de polaridade, e o detalhe (II) mostra o efeito da polaridade no efeito *Exchange Bias*}; (d) medidas de resistividade elétrica em função da temperatura em conjunto da curva de magnetização a título de comparação (no detalhe, a título de comparação, as medidas de resistividade elétrica das nanopartículas de composição $Ni_{(0,96)}S$, que foram preparadas a 500 °C). 57

Figura 9. (a) Curva de magnetização em função da temperatura do h-NiS em FCW (símbolos cheios) e ZFC (símbolos vazios) a um campo de 1000 Gauss (no detalhe a curva de magnetização em função do campo na temperatura de 5 K, juntamente de uma maior magnificação do laço de histerese); (b) curvas de magnetização (em emu/g) em função do campo, em temperatura ambiente, para as amostras de NiS amorfo, $NiS_{(1,03)}$, r-NiS (aqui β -NiS) e h-NiS (aqui α -NiS)..... 59

Figura 10. Caracterizações de nanopartículas hexagonais monocristalinas de h-NiS, feitas pelo método poliol: (a) medida de calorimetria diferencial de varredura; (b) medida de magnetização em função do campo magnético aplicado, em temperatura ambiente. 61

Figura 11. Magnetização vs. temperatura para nanoplaquetas de Ni_3S_4 (dimensões 120-200 x 8-12 nm, produzidas por Zhang) nas condições FCW (símbolos cheios) e ZFC (símbolos vazios) em um campo aplicado de 1000 Gauss (no detalhe a curva M vs. H na temperatura de 5 K)..... 63

Figura 12. Dependência de $\chi \cdot T$ (\diamond) e χ^{-1} (\circ) em relação a temperatura T para os nanoprismas (a) e nanopirâmides (b) produzidos por Liu (as linhas sólidas correspondem à melhor curva fitada para a Lei de Curie-Weiss). Abaixo as respectivas curvas M vs. H para os nanoprismas (a) e nanopirâmides (b)..... 64

Figura 13. Resultados da literatura para nanopartículas de NiS_2 produzidas pela decomposição térmica de um complexo níquel-tiouréia: (a) curvas ZFC e FCW de magnetização em função da temperatura (no detalhe a presença de uma segunda transição na temperatura $T_{N2} = 50$ K, observada na curva FCW); (b) curvas de magnetização em função do campo em diferentes temperaturas; (c) observação do efeito de *Exchange Bias* na temperatura $T = 2$ K, utilizando-se diferentes campos de polarização (o detalhe mostra a comparação entre os campos de 1 e -1 Tesla); (d) mudança na magnitude do efeito de *Exchange Bias* em função do campo de polarização (no detalhe a mudança na coercividade H_c em função do campo de polarização)..... 67

Figura 14. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de algumas das diversas morfologias que podem ser assumidas por partículas de sulfeto de níquel. Estes materiais foram obtidos pelo método solvotérmico com etileno diamina sob diferentes condições: (a) r-NiS sintetizado a 225 °C por 120 horas; (h) $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]:[\text{NiCl}_2] = 1,925$; (b) NiS_2 sintetizado a 200 °C por 20 h, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]:[\text{NiCl}_2] = 5$; (c) r-NiS sintetizado a 200 °C por 60 h, [tiouréia – TU]: $[\text{NiCl}_2] = 2$; (d) material sintetizado a 225 °C por 20 h, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]:[\text{NiCl}_2] = 1,925$; (e) material sintetizado a 200 °C por 4 h, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]:[\text{NiCl}_2] = 5$; (f) material sintetizado a 200 °C por 8 h, $[\text{TU}]:[\text{NiCl}_2] = 2$ 70

Figura 15. (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas hexagonais monocristalinas de h-NiS, produzidas pelo método poli-ol (no detalhe o histograma do tamanho das nanopartículas); (b) detalhe de uma nanopartícula monocristalina hexagonal de h-NiS. A nucleação e crescimento foram assistidos pela presença de sementes de sulfeto de níquel. 73

Figura 16. (a) Função de Langevin $L(x)$ se aproxima da reta $x/3$ para x pequeno (apenas o primeiro quadrante foi exibido). (b-c) Dependência (com valores arbitrários) da susceptibilidade magnética χ em função do parâmetro θ para um valor fixo $C = 1$ da constante de Curie: em (b) temos a curva χ vs. T (a linha tracejada é a extrapolação da função de χ abaixo da T_N , enquanto que a linha contínua abaixo da T_N indica o comportamento típico de materiais AFM nesta região); em (c) temos a curva χ^{-1} vs. T , onde o coeficiente linear informa a razão θ/C (a linha tracejada é a extrapolação da função de χ^{-1} abaixo da T_N , enquanto que a linha contínua abaixo da T_N indica o comportamento típico de materiais AFM nesta região). Na região paramagnética (para $\theta = 0$ isso ocorre em todo o gráfico) se observa o comportamento de Curie ($\chi \sim 1/T$), o que ocorre acima das transições em T_C para o FM e em T_N para o AFM. (d) Arranjo AFM das sub-redes A e B com, respectivamente, magnetização espontânea M_A e M_B (a campo aplicado H nulo). 76

Figura 17. Curva calculada da variação da susceptibilidade magnética χ (normalizada pelo seu valor máximo em χ_T em $T = T_N$) em função de T para um material AFM próximo e abaixo da temperatura de Néel T_N : em χ_{\perp} o campo está aplicado perpendicularmente ao eixo de magnetização das sub-redes A e B; em χ_{\parallel} o campo está aplicado paralelamente ao eixo de magnetização das sub-redes; em χ_P um espécime na forma de pó ou um policristal com orientações aleatórias. 79

Figura 18. Três casos de spins descompensados no modelo de Néel (para um cubo) para a origem do momento magnético na partícula: (a) spins faltando aleatoriamente dentro da partícula; (b) spins faltando aleatoriamente na superfície da partícula; (c) número ímpar de sub-redes no cubo. Sítios magnéticos foram representados por duas cores distintas, em que cada cor representa os sítios de uma determinada sub-rede do material AFM. 80

Figura 19. (a) Graal de ágata; (b) cadinhos de porcelana; (c) representação do balão de três bocas acoplado a um condensador sobre a placa de aquecimento – aparato para a realização das sínteses pelo método poliol. 89

Figura 20. (a) Fotografia do coloide recém obtido de uma síntese de NiAc e TU em EG *via* método poliol (na ocasião, cerca de 10 mL de água foram adicionados para ajudar a extrair o coloide do balão de três bocas); (b)

fotografia de uma fração do pó negro recuperado após o protocolo de lavagem e secagem. 94

Figura 21. Arranjo das fendas de um difratômetro de raios X. 95

Figura 22. Perfil de DRX das amostras obtidas pela Rota PM(x) (método polioliol modificado), utilizando-se a TU e o NiAc como reagentes dissolvidos em EG com diferentes composições $Ni_{(1-x)}Mn_{(x)}S$ almejadadas: (a) PM(0,0%) ($x = 0,0\%$); (b) PM(0,5%) ($x = 0,5\%$); (c) PM(1,5%) ($x = 1,5\%$); (d) PM(3,0%) ($x = 3,0\%$); (e) PM(5,0%) ($x = 5,0\%$); (f) h-NiS (JCPDS 01-075-0613); (g) NiS_2 (JCPDS 01-088-1709); (h) Ni_3S_2 (JCPDS 00--30-0863); (i) r-NiS (JCPDS 00-012-0041). 109

Figura 23. Imagens obtidas por MEVEC das amostras obtidas pela Rota PM(x) (método polioliol modificado), utilizando-se a TU e o NiAc como reagentes dissolvidos em EG (composição almejada; $Ni_{(1-x)}Mn_{(x)}S$): (a) e (b) PM(0,0%) ($x = 0,0\%$); (c) e (d) PM(0,5%) ($x = 0,5\%$); (e) e (f) PM(1,5%) ($x = 1,5\%$); (g) e (h) PM(3,0%) ($x = 3,0\%$); (i) e (j) PM(5,0%) ($x = 5,0\%$). A coluna da direita exhibe imagens de magnificação maior que as imagens da coluna da esquerda. 112

Figura 24. Imagens obtidas por MEVEC para a Amostra PM(3,0%) (composição almejada $Ni_{(1-x)}Mn_{(x)}S$; $x = 3\%$), evidenciando-se uma fração da amostra com um aglomerado de partículas de aspecto erodido. 115

Figura 25. Histogramas da Rota PM(x) (composição almejada: $Ni_{(1-x)}Mn_{(x)}S$): (a) PM(0,0%) ($x = 0,0\%$); (b) PM(0,5%) ($x = 0,5\%$); (c) PM(1,5%) ($x = 1,5\%$); (d) PM(3,0%) ($x = 3,0\%$); (e) PM(5,0%) ($x = 5,0\%$). 116

Figura 26. Medidas de DSC, analisadas entre $-60\text{ }^\circ\text{C}$ e $30\text{ }^\circ\text{C}$, dos sulfetos de níquel produzidos pela Rota PM(x) com diferentes composições almejadadas ($Ni_{(1-x)}Mn_{(x)}S$): (a) PM(0,0%) ($x = 0,0\%$); (b) PM(0,5%) ($x = 0,5\%$); (c) PM(1,5%) ($x = 1,5\%$); (d) PM(3,0%) ($x = 3,0\%$); (e) PM(5,0%) ($x = 5,0\%$). 118

Figura 27. Gráfico da medida de DSC, na faixa de $-100\text{ }^\circ\text{C}$ a $30\text{ }^\circ\text{C}$, para a Amostra PM(0,0%) ($x = 0,0\%$), juntamente da curva de aquecimento dT/dt (representada por uma linha contínua, enquanto que o sinal de DSC é representado por círculos abertos). 119

Figura 28. Medidas simultâneas de DSC e de TGA da Amostra PM(0,0%), produzida pela Rota PM(x) com composição almejada $Ni_{(1-x)}Mn_{(x)}S$: $x = 0,0\%$ (utilizou-se a massa inicial de amostra $m_0 = 13,10$ mg). A corrida foi realizada em atmosfera inerte de N_2 (fluxo de 90 mL/min) com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 120

Figura 29. Medidas ZFC de suscetometria-AC (a campo DC $H_0 = 1000$ Oe; campo AC $h = 10$ Oe; $f = 10$ kHz) dos sulfetos de níquel produzidos pela Rota PM(x) com diferentes composições almejadas ($Ni_{(1-x)}Mn_{(x)}S$): (a) gráficos de χ vs. T, juntamente do desvio padrão de cada ponto; (b) gráficos de χ^{-1} vs. T, juntamente com a melhor reta (obtida por regressão linear) que reproduz os dados acima da transição $T_{\Delta\chi}$, para a qual ocorre a mudança abrupta na magnitude de χ 122

Figura 30. Medidas de VSM a ZFC das curvas M vs. H (foram utilizados os limites inferior e superior de -50 kOe e 50 kOe, respectivamente, para o campo aplicado H) para as cinco amostras de sulfetos de níquel produzidos pela Rota PM(x) (composições almejadas: $Ni_{(1-x)}Mn_{(x)}S$): (a) T = 300 K; (b) T = 150 K; (c) T = 75 K; (d) T = 50 K; (e) T = 25 K; (f) T = 2 K. 126

Figura 31. Detalhe do laço de histerese observado a T = 2 K nas medidas de VSM a ZFC das curvas M vs. H para as cinco amostras de sulfetos de níquel produzidos pela Rota PM(x) (composições almejadas: $Ni_{(1-x)}Mn_{(x)}S$). Tratam-se das mesmas medidas observadas na Figura 30(f), porém se omitiu as regiões para $H > 10$ kOe e $H < -10$ kOe. 128

Figura 32. Medidas de VSM a ZFC das curvas M vs. H (foram utilizados os limites inferior e superior de -50 kOe e 50 kOe, respectivamente, para o campo aplicado H) para a Amostra PM(0,0%), nas temperaturas de 300 K, 150 K, 75 K, 50 K, 25 K e 2 K..... 129

Figura 33. Medidas de VSM a FC e a ZFC das curvas M vs. H (foram utilizados os limites inferior e superior de -50 kOe e 50 kOe, respectivamente, para o campo aplicado H) para a Amostra PM(0,5%), na temperatura de 2 K: Detalhe do laço de histerese, observando-se apenas uma faixa do campo aplicado: (a) $-10\text{ kOe} < H < 10\text{ kOe}$; (b) $-3\text{ kOe} < H < 3\text{ kOe}$ 130

Figura 34. Medidas de VSM das curvas M vs. T (para a faixa $2\text{ K} < T < 300\text{ K}$; a faixa de $T > 50\text{ K}$ foi omitida) para as cinco amostras de sulfetos

de níquel produzidos pela Rota PM(x) (composições almeçadas: Ni_(1-x)Mn_(x)S): (a) medidas FCW a 100 Oe (campo aplicado no resfriamento igual ao campo aplicado na medida, quando se aquecia a amostra); (b) medidas ZFC a 100 Oe (medida realizada no aquecimento). No detalhe está o perfil do inverso da magnetização em função da temperatura, M⁻¹ vs. T..... 132

Figura 35. Medidas de VSM das curvas FCW e ZFC, ambas a 100 Oe), de M vs. T (para a faixa 2 K < T < 300 K; a faixa de T > 50 K foi omitida) para a Amostra PM(0,0%). No detalhe está o gráfico da raiz da temperatura T_P (T_P^{1/2}), para a qual se observa um máximo na magnetização M, em função do campo aplicado na medida de aquecimento ZFC (a melhor reta foi calculada por regressão linear).. 135

Figura 36. Difratogramas de raios X (I_{obs}) das cinco amostras da Rota PM(x), juntamente dos ajustes de Rietveld calculados I_{calc} e da diferença I_{obs} - I_{calc} entre os perfis medidos e calculados. 167

Figura 37. Histogramas Rota PM(x): (a) intervalo mínimo; (b) intervalo = 25 nm; (c) intervalo = 50 nm; (d) intervalo = 75 nm; (e) intervalo = 100 nm..... 169

Figura 38. Perfil de DRX da Amostra PM(0,0%) (método poliol modificado), utilizando-se a TU e o NiAc como reagentes dissolvidos em EG. Foram utilizados diferentes tempos de reação: (a) PM(0,0%)^{030min} = 30 min de reação; (b) PM(0,0%)^{060min} = 60 min; (c) PM(0,0%)^{090min} = 90 min; (d) PM(0,0%)^{120min} = 120 min; (e) PM(0,0%) = 720 min. * (h-NiS, JCPDS 01-075-0613); # (NiS₂, JCPDS 01-088-1709). 175

Figura 39. Imagens obtidas por MEV das amostras obtidas pela Rota PM(x) (método poliol modificado), utilizando-se a TU e o NiAc como reagentes dissolvidos em EG. Foram utilizados diferentes tempos de reação: (a) e (b) PM(0,0%)^{030min} = 30 min de reação; (c) e (d) PM(0,0%)^{060min} = 60 min; (e) e (f) PM(0,0%)^{090min} = 90 min; (g) e (h) PM(0,0%)^{120min} = 120 min. A coluna da direita exhibe imagens de magnificação maior que as imagens da coluna da esquerda. 177

Figura 40. Histogramas Amostra PM(0,0%) em função do tempo de reação: (a) intervalo mínimo; (b) intervalo = 25 nm; (c) intervalo = 50 nm; (d) intervalo = 75 nm; (e) intervalo = 100 nm..... 179

Figura 41. Perfil de DRX das amostras obtidas pela Rota P(t) (método polioli), utilizando-se a TU e o NiAc como reagentes dissolvidos em EG com diferentes tempos de reação: (a) P_{-80min} = 80 min; (b) P000min = 0 min; (c) P030min = 30 min; (d) P = 100 min. Todos os picos podem ser identificados como sendo sulfeto de níquel da fase h-NiS (*, JCPDS 01-075-0613)..... 183

Figura 42. Imagens obtidas por MEV das amostras obtidas pela Rota P(t) (método polioli) utilizando-se a TU e o NiAc como reagentes dissolvidos em EG com os respectivos tempos de reação: (a) e (b) P_{-80min} = 80 min; (c) e (d) P000min = 0 min; (e) e (f) P030min = 30 min; (g) e (h) P = 100 min. A coluna da direita exibe imagens de magnificação maior que as imagens da coluna da esquerda. 185

Figura 43. Histogramas Rota P(t): (a) intervalo mínimo; (b) intervalo = 25 nm; (c) intervalo = 50 nm; (d) intervalo = 75 nm; (e) intervalo = 100 nm. 187

Figura 44. Perfis de DRX dos pós de sulfeto de níquel nanocristalinos produzidos pela Rota S(x) (método *solventless*, reagindo o pó de NiAc com a TU ao ar a 190 °C na razão molar 1,1:1). (a) Amostra S1(0,0%); (b) Amostra S1(5,0%), com composição almejada de Ni_(1-x)Mn_(x)S de x = 0,05; (c) Amostra S2(0,0%), na qual se adicionou 2 mL de EG; (d) Amostra S2(0,0%)^{200min}, na qual se adicionou 2 mL de EG e se estendeu a reação por 200 min. * (h-NiS, JCPDS 01-075-0613); @ (Ni₃S₄, JCPDS 47-1739); # (NiS₂, JCPDS 01-088-1709)..... 189

Figura 45. Micrografias dos pós de sulfeto de níquel nanocristalinos produzidos pela Rota S(x) (método *solventless*), na qual o pó de NiAc e a TU reagiram ao ar a 190 °C por 100 min. (a) e (b) imagens de MEVEC da Amostra S1(0,0%); (c) e (d) imagens de MEV da Amostra S2(0,0%), na qual se adicionou EG. A coluna da direita exibe imagens de magnificação maior que as imagens da coluna da esquerda. 191

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Relação entre o diâmetro médio, o número de átomos e a dispersão de nanocristais esféricos com estrutura de empacotamento compacto (calculados para nanocristais de paládio).	38
Tabela 2. Relação das fases cristalinas e, quando existentes, respectivos minerais dos sulfetos de níquel.	46
Tabela 3. Proporção entre o número de spins descompensados e o modelo de ocupação dos N átomos magnéticos nas sub-redes AFM (modelos sugeridos por Néel).	80
Tabela 4. Características dos reagentes químicos utilizados na produção dos sulfetos de níquel neste trabalho.	85
Tabela 5. Relação dos métodos e condições experimentais empregados neste trabalho.	87
Tabela 6. Correspondências entre o alargamento de linha definido, $\langle D \rangle$ e κ	97
Tabela 7. Conjunto das amostras produzidas neste trabalho, bem como as condições experimentais empregadas.	105
Tabela 8. Resultados da AAS para o conjunto de amostras produzidas pela Rota PM(x) – método Poliol modificado.	107
Tabela 9. Resultados do conjunto de amostras produzidas pela Rota PM(x) – método Poliol modificado.	110
Tabela 10. Média ϕ_M dos diâmetros das partículas do conjunto de amostras produzidas pela Rota PM(x) – método Poliol modificado. Juntamente, estão os respectivos valores do desvio padrão σ	114
Tabela 11. Resultados das medidas ZFC de suscetometria-AC (a campo DC $H_0 = 1000$ Oe; campo AC $h = 10$ Oe; $f = 10$ kHz) dos sulfetos de níquel produzidos pela Rota PM(x) com diferentes composições almeçadas ($Ni_{(1-x)}Mn_{(x)}S$). Os valores de C e θ foram extraídos da melhor reta $\chi^{-1} = C^{-1} \cdot \theta + C^{-1} \cdot T$ (obtida por regressão linear) que reproduz os dados de χ^{-1} vs. T acima da transição $T_{\Delta\chi}$, para a qual ocorre a mudança abrupta na magnitude de χ	123

Tabela 12. Resultados das medidas de VSM ZFC das curvas M vs. H para as cinco amostras de sulfetos de níquel produzidos pela Rota PM(x) (composições almeçadas: $Ni_{(1-x)}Mn_{(x)}S$).	127
Tabela 13. Resultados das medidas de VSM das curvas M vs. T para as cinco amostras de sulfetos de níquel produzidos pela Rota PM(x) (composições almeçadas: $Ni_{(1-x)}Mn_{(x)}S$).	133
Tabela 14. Condições experimentais e resultados das análises dos pós que foram obtidos pelo método poliol na Rota P(t).	137
Tabela 15. Condições experimentais e resultados das análises dos pós que foram obtidos pelo método <i>solventless</i> , no qual se reagiu o NiAc com a TU ao ar a 190 °C por 100 min.	139
Tabela 16. Propriedades físico-químicas dos reagentes químicos utilizados na produção dos sulfetos de níquel neste trabalho.....	163
Tabela 17. Características elétricas e magnéticas das fases cristalinas de sulfetos de níquel e sulfetos de manganês.....	165
Tabela 18. Resultados da Amostra PM(0,0%) em função do tempo de reação.	173

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS	<i>Atomic Absorption Spectroscopy</i> (Espectrometria de absorção atômica)
AFM	Antiferromagnético; antiferromagnetismo; antiferromagneto
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
DRX	Difração de raios X
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (Calorimetria diferencial de varredura)
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
EG	Etileno glicol
EtOH	Etanol
FCW	Medidas em que a amostra é resfriada sob um campo aplicado (<i>Field-Cooled</i>), para então se iniciar as medidas
fcc	Estrutura cúbica de face centrada
FerriM	Ferrimagnético; ferrimagnetismo, ferrimagneto
FM	Ferromagnético; ferromagnetismo, ferromagneto
FMF	Ferromagnetismo fraco; fracamente ferromagnético
FWHM	<i>Full width at half maximum intensity</i> (largura a meia altura)
hcp	Arranjo hexagonal compacto (<i>hexagonal close- packed</i>)
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
LabMat-UFSC	Laboratório de Materiais
LabMoss	Laboratório de Espectroscopia Mössbauer
LCME-UFSC	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC
LDRX-UFSC	Laboratório Multiusuário de Difração de Raios X da UFSC
LID	Limite Inferior de Detecção
LMCMM-UFSC	Laboratório Multiusuário de Caracterização Magnética de Materiais
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura

MEVEC	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo
min	Minutos
MnAc	Acetato de manganês
MO	Microscópio ótico
NiAc	Acetato de níquel
NP	Nanopartículas
PPGFSC-UFSC	Programa de Pós-Graduação em Física
Rota P(t)	Conjunto de amostras em que se utilizou o método poliol
Rota PM(x)	Conjunto de amostras em que se utilizou o método poliol modificado
Rota S(x)	Conjunto de amostra em que se utilizou o método solventless
RPM	Rotações por minuto
SC	Semicondutor
Solventless	Método de síntese que dispensa o uso de solventes
SPM	Superparamagnético; superparamagnetismo; superparamagneto
suscetometria-AC	Medidas de susceptibilidade magnética com campo alternado (AC)
TGA	Análise termogravimétrica
TMS	Transição do tipo Metal-Semicondutor
TPA	Transição do tipo Para-Antiferromagnética
TU	Tiouréia
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
VSM	<i>Vibrating Sample Magnetometer</i> (Magnetômetro de amostra vibrante)
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
ZFC	Medidas em que a amostra é resfriada a campo nulo (<i>Zero-Field-Cooled</i>), para então se iniciar as medidas

LISTA DE SÍMBOLOS

σ	Desvio padrão percentual
at. %	Concentração relativa em porcentagem de átomos
C	Constante de Curie
$E(\theta)$	Energia magnética anisotrópica
$G(x)$	Distribuição Gaussiana
h	Horas; amplitude do campo oscilante $H(t)$
H	Campo magnético aplicado
H_C	Coercividade/campo coercivo/força coerciva, o campo para o qual a magnetização muda de sinal (neste ponto a magnetização será nula)
H_{c1}	Coercividade negativa
H_{c2}	Coercividade positiva
H_{EB}	Magnitude do efeito de polarização por intercâmbio (<i>Exchange Bias</i>)
H_0	Campo contínuo estático (também chamado campo DC)
$H(t)$	Campo aplicado em função do tempo t
$h\text{-Ni}_7\text{S}_6$	Sulfeto de níquel de fase ortorrômbica, com razão estequiométrica [Ni]:[S] de 7:6
$h\text{-NiS}$	Sulfeto de níquel de fase hexagonal, com razão estequiométrica [Ni]:[S] de aproximadamente 1:1
K	Constante da energia magnética anisotrópica
k_B	Constante de Boltzmann
$L(a)$	Função de Langevin
$L(x)$	Distribuição Lorentziana (também chamada distribuição de Cauchy)
M	Magnetização
M_S	Magnetização de sub-rede
$M_0(T)$	Magnetização de saturação na temperatura T
$M(t)$	Magnetização em função do tempo t
n	Número de partículas por volume
N	Número finito N de spins de átomos magnéticos
Ni^0	Níquel metálico
Ni-S	Sistema níquel-enxofre
$Ni_{(1-x)}Mn_{(x)}S$	Composto de sulfeto de níquel com substituição parcial x de manganês Mn
Ni_3S_2	Sulfeto de níquel de fase romboédrica, com razão estequiométrica [Ni]:[S] de 3:2

Ni₃S₄	Sulfeto de níquel de fase cúbica, com razão estequiométrica [Ni]:[S] de 3:4
Ni₉S₈	Sulfeto de níquel de fase ortorrômbica, com razão estequiométrica [Ni]:[S] de 9:8
Ni_{1-x}Cr_xS	Composto de sulfeto de níquel com substituição parcial x de cromo Cr
Ni_(1-x)Pd_(x)S	Composto de sulfeto de níquel com substituição parcial x de paládio Pd
Ni_(1-x)Rh_(x)S	Composto de sulfeto de níquel com substituição parcial x de ródio Rh
NiS₂	Sulfeto de níquel de fase cúbica, com razão estequiométrica [Ni]:[S] de aproximadamente 1:2
Ni_(1-x)V_(x)S	Composto de sulfeto de níquel com substituição parcial x de vanádio V
pV(x)	Distribuição pseudo-Voigt (combinação linear das distribuições L(x) e G(x))
Rexp	Avaliação estatística do ruído dos dados

P_{80min}	Amostra P _{80min} , produzida pelo método poliol
P^{000min}	Amostra P ^{000min} , produzida pelo método poliol
P^{030min}	Amostra P ^{030min} , produzida pelo método poliol
P	Amostra P, produzida pelo método poliol
PM(0,0%)^{030min}	Amostra PM(0,0%) ^{030min} , produzida pelo método poliol modificado
PM(0,0%)^{060min}	Amostra PM(0,0%) ^{060min} , produzida pelo método poliol modificado
PM(0,0%)^{090min}	Amostra PM(0,0%) ^{090min} , produzida pelo método poliol modificado
PM(0,0%)^{120min}	Amostra PM(0,0%) ^{120min} , produzida pelo método poliol modificado
PM(0,0%)	Amostra PM(0,0%), produzida pelo método poliol modificado
PM(0,5%)	Amostra PM(0,5%), produzida pelo método poliol modificado
PM(1,5%)	Amostra PM(1,5%), produzida pelo método poliol modificado
PM(3,0%)	Amostra PM(3,0%), produzida pelo método poliol modificado
PM(5,0%)	Amostra PM(5,0%), produzida pelo método poliol modificado
r-NiS	Sulfeto de níquel de fase romboédrica, com razão estequiométrica [Ni]:[S] de aproximadamente 1:1
S1(0,0%)	Amostra S1(0,0%), produzida pelo método solventless
S1(5,0%)	Amostra S1(5,0%), produzida pelo método solventless
S2(0,0%)	Amostra S2(0,0%), produzida pelo método solventless com adição de EG
S2(0,0%)^{200min}	Amostra S2(0,0%) ^{200min} , produzida pelo método solventless com adição de EG
T	Temperatura
T_B	Temperatura de bloqueio superparamagnético
T_C	Temperatura de Curie
T_M	Temperatura de Morin
T_{SC}^M	Transição metal-semicondutor de primeira ordem que o h-NiS sofre a ~260 K
T_N	Temperatura de Néel, para a qual ocorre a transição paramagneto-antiferromagneto

T_P	Temperatura em que se observa um máximo na magnitude da magnetização em medidas por ZFC
T_{AFM}^{PM}	Transição paramagnética-antiferromagnética de primeira ordem que o h-NiS sofre a ~260 K
U	Parâmetro de refinamento do polinômio de Caglioti, ($\Gamma^2 = U \cdot \tan^2\theta + V \cdot \tan\theta + W$)
V	Volume; parâmetro de refinamento do polinômio de Caglioti, ($\Gamma^2 = U \cdot \tan^2\theta + V \cdot \tan\theta + W$)
$V(x)$	Distribuição do tipo Voigt, que consiste da convolução das distribuições Lorentziana e Gaussiana
W	Parâmetro de refinamento do polinômio de Caglioti, ($\Gamma^2 = U \cdot \tan^2\theta + V \cdot \tan\theta + W$)
wR_p	Resíduos ponderados
$wt. \%$	Concentração relativa em porcentagem de peso
χ_M	Susceptibilidade magnética molar
χ	Susceptibilidade magnética
θ	Parâmetro denominado temperatura de Curie paramagnética; ângulo entre a direção da magnetização (da sub-rede) e a direção do eixo fácil de magnetização; ângulo de Bragg da difração correspondente a um conjunto de planos de índice de Miller (hkl)
τ	Tempo de relaxação superparamagnético
μ_t	Contribuição termoinduzida da magnetização
μ_u	Momento magnético descompensado
χ_i	Susceptibilidade magnética inicial
μ	Momento magnético da partícula; índice de refração
χ_{AFM}	Susceptibilidade antiferromagnética
$\langle M \rangle_T$	Magnetização na temperatura T
μ_0	Permeabilidade magnética do vácuo
λ	Comprimento de onda da radiação incidente
d_{hkl}	Distância entre planos cristalográficos adjacentes de índice de Miller (hkl)
β	Alargamento das linhas de difração; semiângulo de coleta da lente de magnificação
$\langle D \rangle$	Tamanho finito dos domínios cristalinos coerentes; diâmetro médio de cristalito
κ	Fator de forma ou constante de Scherrer

β_D	Contribuição para o alargamento da linha de difração analisada oriunda da finitude do domínio cristalino coerente
Γ	Largura meia altura, conhecida também por FWHM (<i>Full width at half maximum intensity</i>)
$\langle D \rangle_A$	Diâmetro médio de cristalito ponderado pela área medida
$\langle D \rangle_V$	Diâmetro médio de cristalito ponderado pelo volume
$\langle e \rangle$	Limite superior aproximado da microdeformação
β_e	Contribuição para o alargamento da linha de difração analisada oriunda das distorções da rede cristalina
β_i	(área do pico)/altura, conhecido pelo termo inglês <i>integral breadth</i>
η	Fator de forma da distribuição pseudo-Voigt $pV(x)$
δ	Limite de resolução
χ'	Componente real de χ
χ''	Componente imaginária de χ
ω	Frequência angular do campo oscilante $H(t)$
ϕ	Fase da magnetização $M(T)$ com o campo
ϕ_M	Diâmetro médio de partícula obtido por microscopia eletrônica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	37
1.1. OBJETIVOS.....	42
1.1.1. Objetivo geral.....	42
1.1.2. Objetivos específicos.....	42
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	45
2.1. O SISTEMA Ni-S.....	45
2.1.1. h-NiS	47
2.1.1.1. Substituição parcial de cátion metálico	52
2.1.1.2. O h-NiS na escala nanométrica	56
2.1.2. r-NiS	62
2.1.3. Ni ₃ S ₄	62
2.1.4. NiS ₂	65
2.1.5. Ni ₃ S ₂	67
2.1.6. Fases amorfizadas	68
2.2. MÉTODOS DE SÍNTESE DE SULFETOS DE NÍQUEL... 68	
2.2.1. Dos métodos clássicos aos métodos atuais.....	68
2.2.2. Rotas sem solvente	71
2.2.3. Método poliol.....	71
2.3. ANTIFERROMAGNETISMO EM SISTEMAS NANOMÉTRICOS	74
2.3.1.1. O momento magnético de nanopartículas antiferromagnéticas.....	79
2.3.1.2. Medidas de magnetização	81
3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	85
3.1. REAGENTES.....	85
3.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	86
3.2.1. Procedimento da Rota S(x) – Método <i>Solventless</i>	88

3.2.2.	Procedimento da Rota P(t) – Método Poliol	91
3.2.3.	Procedimento da Rota PM(x) – Método Poliol Modificado.....	92
3.3.	PROCOLO DE LAVAGEM, SECAGEM E ARMAZENAMENTO DAS AMOSTRAS	93
3.4.	CARACTERIZAÇÕES.....	94
3.4.1.	Difração de raios X (DRX)	94
3.4.1.1.	Separação do tamanho e da microdeformação.....	96
3.4.1.2.	O método de Rietveld	99
3.4.2.	Microscopia eletrônica.....	100
3.4.2.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	101
3.4.2.2.	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEVEC).....	101
3.4.3.	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TGA)	101
3.4.4.	PPMS	102
3.4.4.1.	Suscetometria-AC.....	102
3.4.4.2.	Magnetômetro de amostra vibrante (VSM)	103
3.4.5.	Espectrometria de absorção atômica (AAS)	104
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	105
4.1.	RESULTADOS DA Rota PM(x) (Ni _(1-x) Mn _(x) S) – MÉTODO POLIOL MODIFICADO.....	107
4.1.1.	Resultados da Rota PM(x) – DRX.....	108
4.1.2.	Resultados da Rota PM(x) – Microscopia eletrônica.	111
4.1.3.	Resultados da Rota PM(x) – DSC e TGA.....	117
4.1.4.	Resultados da Rota PM(x) – Suscetometria-AC.....	121
4.1.5.	Resultados da Rota PM(x) – VSM.....	125
4.2.	RESULTADOS DA Rota P(t) – MÉTODO POLIOL.....	137
4.3.	RESULTADOS DA Rota S(x) – MÉTODO <i>SOLVENTLESS</i>	
	139	
5.	CONCLUSÕES	141

6. PERSPECTIVAS DO TRABALHO: SUGESTÕES PARA EXPERIMENTOS FUTUROS	143
REFERÊNCIAS	145
APÊNDICE A – Propriedade dos reagentes	163
APÊNDICE B – Propriedades: sulfetos de níquel; sulfetos de manganês	165
APÊNDICE C – Refinamentos Rietveld.....	167
APÊNDICE D – Histogramas da Rota PM(x)	169
APÊNDICE E – Amostra PM(0,0%) em função do tempo de reação.	173
APÊNDICE F – Perfil de DRX da Amostra PM(0,0%) em função do tempo de reação.....	175
APÊNDICE G – Imagens de MEV da Amostra PM(0,0%) em função do tempo de reação.....	177
APÊNDICE H – Histogramas da Amostra PM(0,0%) em função do tempo de reação.....	179
APÊNDICE I – Perfil de DRX da Rota P(t) em função do tempo de reação	183
APÊNDICE J – Imagens de MEV da Rota P(t) em função do tempo de reação	185
APÊNDICE K – Histogramas da Rota P(t).....	187
APÊNDICE L – Perfil de DRX da Rota S(x).....	189
APÊNDICE M – Imagens de MEV da Rota S(x)	191

1. INTRODUÇÃO

Materiais nanoestruturados têm sido estudados devido às propriedades únicas se comparadas com os respectivos materiais *bulk** [1]. Não há definição exata de um nanomaterial (a Comissão Européia† e a Organização Internacional para Padronização‡ possuem definições distintas [2,3]), mas é certo que *clusters*, nanopartículas e nanocristais o são [4]. *Clusters* são formados por poucos átomos ou moléculas fracamente ligadas; nanopartículas possuem tamanhos na escala nanométrica < 100 nm; e nanocristais são aqueles que possuem pelo menos uma de suas dimensões de ordem menor que 100 nm [1,5]. O número de átomos/moléculas formadores de estruturas como as citadas muda drasticamente com pequenas mudanças em seus tamanhos [1]. Isto é ilustrado pelos cálculos de Tuller e colaboradores (2004), no qual apresentam dados referentes ao caso de nanocristais de paládio (reproduzidos na **Tabela 1**).

* As propriedades físicas do material *bulk* independem do seu tamanho. Quando investigados, seus respectivos detalhes microscópicos são avaliados pela média.

† Segundo as recomendações da Comissão Europeia (publicadas no Jornal Oficial da União Europeia), nanomaterial significa um material natural ou incidental ou manufaturado, contendo partículas livres ou como um agregado ou como um aglomerado onde, para 50% ou mais do número de partículas na distribuição de tamanho, uma ou mais dimensões externas estão na faixa de tamanho de 1 nm a 100 nm.

‡ A definição de nanomaterial para a Organização Internacional para Padronização (melhor conhecida pelo nome em inglês, *International Organization for Standardization* - ISO): material com qualquer dimensão externa na escala nanométrica (faixa de comprimento aproximadamente de 1 nm a 100 nm) ou possuindo estrutura interna ou estrutura da superfície na escala nanométrica.

Tabela 1. Relação entre o diâmetro médio, o número de átomos e a dispersão de nanocristais esféricos com estrutura de empacotamento compacto* (calculados para nanocristais de paládio).

Diâmetro médio aproximado	Quantidade de átomos	Dispersão [†]
-	1	100%
-	1ª esfera de coordenação [‡]	92%
-	2ª esfera de coordenação [§]	78%
~4 nm	~2900	26%
~7 nm	~13000	18%
~9 nm	~27000	13%

Fonte: Tuller *et al.* (2004).

Para um material final de mesmo volume, a miniaturização das partículas que o constituem eleva bastante a sua área de superfície específica. Esse efeito é ilustrado na **Figura 1** adaptada de Hosokawa [5], em que um único cubo de arestas de 1 cm e volume de 1 cm³ possui 6 · 10⁻⁴ m² de área superficial. Se o mesmo volume for dividido em 10¹⁸ cubos idênticos com arestas de 10 nm, teremos uma área superficial de 600 m² – isso representa um aumento de seis ordens de grandeza. Esse grande aumento da área de superfície específica pode levar a mudanças em suas propriedades físico-químicas, pois muitas destas são governadas por interações entre as superfícies das partículas.

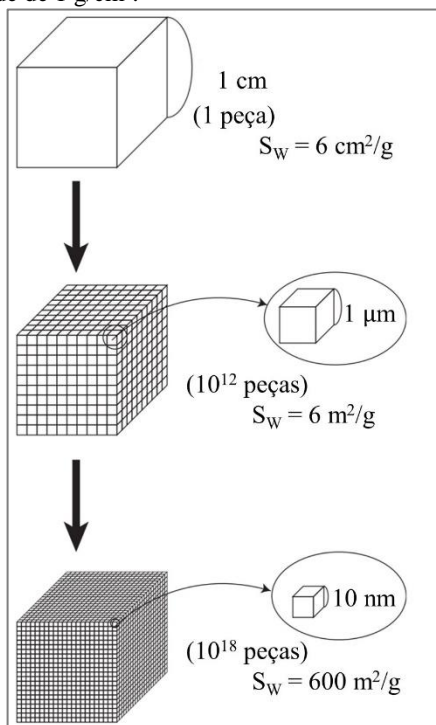
* Quando modelados, os nanocristais são muitas vezes aproximados por cuboctaedros. A definição é importante, pois a dispersão dos nanocristais vai certamente depender do formato e do empacotamento escolhidos. Experimentalmente a dispersão é obtida por testes de quimissorção, e a sua comparação com o tamanho da partícula vai depender do formato assumido.

[†] Neste contexto, dispersão é um termo utilizado em físico-química que se refere à porcentagem de átomos do *cluster* que pertencem a superfície. Ou seja, a fração do total de átomos que está exposta ao exterior do *cluster* (ou nanopartícula/nanocristal) a que pertencem. Portanto, um único átomo possui uma dispersão de 100%, visto que ele mesmo representa o próprio total de átomos do *cluster* a que ele pertence.

[‡] Aqui a 1ª esfera de coordenação consiste do átomo central junto dos átomos que o rodeiam. Estes últimos consistem dos primeiros vizinhos do átomo central.

[§] Aqui a 2ª esfera de coordenação consiste da 1ª esfera de coordenação em conjunto de mais uma única camada monoatômica que a envolve.

Figura 1. Efeito da miniaturização sobre a área superficial específica de um cubo sólido de densidade de 1 g/cm^3 .

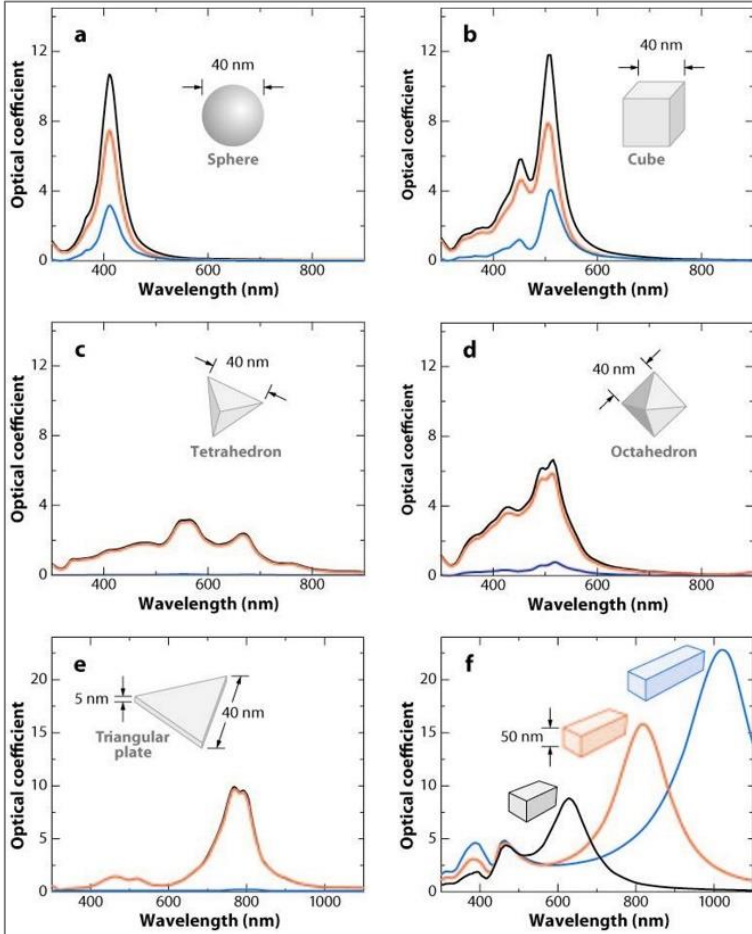


Fonte: (I) Adaptado de Hosokawa *et al.* (2007).

A nanotecnologia veio evidenciar que as propriedades físico-químicas de um material dependem não só da sua composição e do seu sistema cristalino, mas também do tamanho e forma das suas nanopartículas. Gleiter, em seu trabalho pioneiro de 1989 [6], discutiu os efeitos causados ao se introduzir uma maior densidade de defeitos através de diversos métodos de sínteses de materiais nanocristalinos, bem como descrever a estrutura desses novos materiais e suas propriedades. Por causa disso um grande esforço tem sido feito no desenvolvimento de novos métodos de produção de nanomateriais com tamanho e morfologia controláveis que possam apresentar propriedades diferenciadas, visando novas aplicações. A **Figura 2** compara o espectro calculado de extinção, absorção e espalhamento de luz para nanopartículas de prata em formato de esferas, cubos, tetraedros, octaedros e triângulos planos. Ainda que os

cálculos usam partículas de mesmo diâmetro, há uma forte dependência dos espectros com a forma assumida para as nanopartículas [7].

Figura 2. Espectro de extinção (linha preta), absorção (linha vermelha) e espalhamento (linha azul) calculado para nanopartículas de Ag de diferentes formas: (a) uma esfera, (b) um cubo, (c) um tetraedro, (d) um octaedro e (e) um triângulo plano; (f) espectro de extinção de nanobarras retangulares de razão de aspecto de 2 (linha preta), 3 (linha vermelha) e 4 (linha azul).

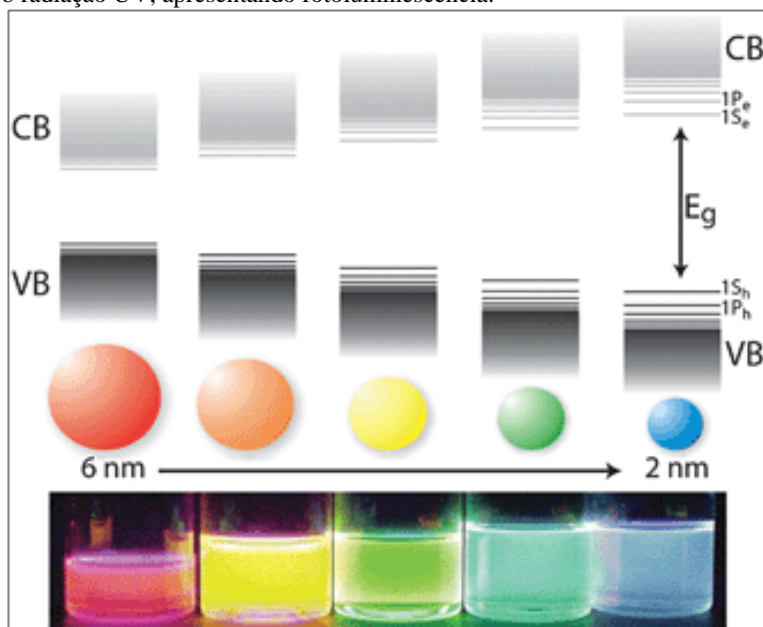


Fonte: (II) Lu *et al.* (2009).

Os materiais na escala nanométrica eventualmente possuem propriedades não encontradas nos respectivos materiais *bulk* [8,9].

Propriedades magnéticas inesperadas podem surgir em partículas nesta escala, como ferromagnetismo em materiais antiferromagnéticos [10] (e até mesmo em diamagnéticos [11]), mudanças nas transições de fase e anisotropias [12,10]. As propriedades não só podem mudar na escala nanométrica, como também podem mudar conforme a variação do tamanho e da forma das nanopartículas. O impacto do efeito de tamanho nas propriedades semicondutoras de nanocristais é ilustrado na **Figura 3**. No exemplo em questão, o *bandgap* E_g entre as bandas de condução (CB) e valência (VB) do seleneto de cádmio aumenta consideravelmente com a redução do tamanho dos nanocristais (como representado no topo da **Figura 3**). Isto possibilita realizar um ajuste fino da fotoluminescência de suspensões aquosas de CdSe em função do tamanho dos nanocristais [13], o que pode ser visto na foto da parte inferior da **Figura 3** para nanocristais na faixa de 6 nm a 2 nm.

Figura 3. Esquema representando o efeito de confinamento quântico nas estruturas de nível de energia de um material semiconductor; abaixo estão diferentes suspensões coloidais de nanocristais de CdSe de diferentes tamanhos sob radiação UV, apresentando fotoluminescência.



Fonte: Donegá (2011).

Os sulfetos de níquel, que são o tema deste trabalho, têm sido cada vez mais estudados na escala nano. Propriedades novas se comparadas às respectivas fases *bulk* já foram relatadas na literatura [14,15,16]. Fases cristalinas nanoestruturadas têm sido estudadas para o uso em células solares para produção de energia [17,18], catálise para hidrodesulfurização de produtos de petróleo [19], captura de hidrogênio [20,21], sequestro de Ni em água [22] e fotocatalise [23,24]. Mas as aplicações mais promissoras se encontram na performance como supercapacitor eletroquímico [25,26,27,24] e em armazenamento de energia [28,29]. Esta última aplicação tem sido estudada especialmente na fase Ni₃S₄, devido a sua alta capacidade teórica (704,5 mAh/g) [30].

1.1. OBJETIVOS

Neste trabalho foram sintetizados e caracterizados sulfetos de níquel por rotas e métodos bem estabelecidos no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer (LabMoss), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Estes compostos já vêm sendo estudados nos últimos anos com a ênfase na escala nanométrica para aplicações em energia solar [18] e em baterias [31].

1.1.1. Objetivo geral

Este trabalho tem por objetivo geral a produção de sulfetos de níquel manométricos na forma de pó, em especial da fase hexagonal de estequiometria aproximadamente 1:1 (h-NiS), com controle de tamanho e forma explorando diferentes rotas de síntese; estudar seus comportamentos térmico, magnético e estrutural em função do tamanho e morfologia dos cristalitos, correlacionando-os com a homogeneidade e estequiometria das fases.

1.1.2. Objetivos específicos

Este trabalho tem por objetivos específicos os itens mencionados na lista abaixo:

- Produção do sulfeto de níquel, de fase cristalina h-NiS, por rotas químicas tais como:
 - método solventless;
 - método polioli;
 - método polioli modificado neste trabalho.

- Caracterizar e comparar as amostras obtidas pelos processos acima mencionados.
- Substituição parcial do níquel por manganês, a fim de formar um composto $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_{(x)}\text{S}$.
 - Produção da fase hexagonal $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_{(x)}\text{S}$ nanométrica para acompanhar suas propriedades em função da substituição por Mn:
 - nos parâmetros de rede;
 - nas microtensões;
 - no comportamento magnético em função da temperatura.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

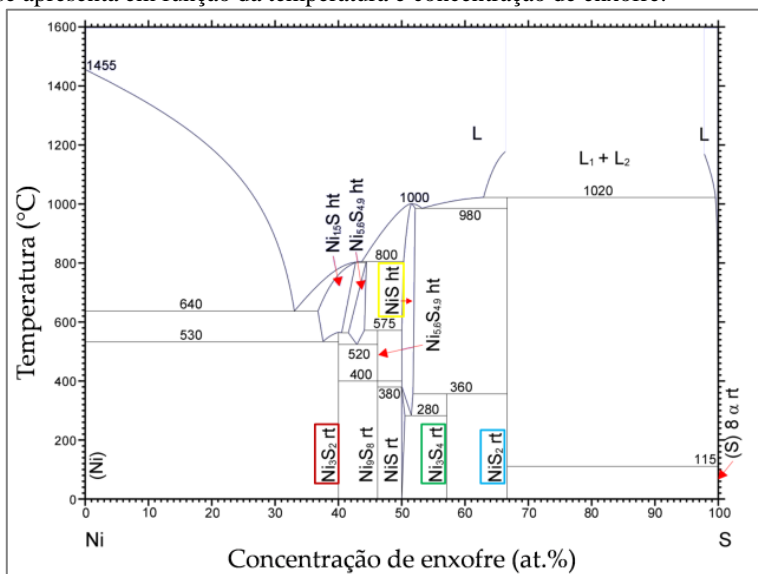
Neste capítulo são relatadas as diversas fases do sistema níquel-enxofre (Ni-S), bem como os motivos acadêmicos e práticos que levam aos estudos desses materiais. Destacam-se aqui as fases que foram obtidas neste trabalho. Também são explicitadas algumas das rotas de síntese dos sulfetos de níquel realizadas neste trabalho e pelo nosso grupo de pesquisa.

2.1. O SISTEMA Ni-S

O diagrama de fases do sistema Ni-S possui diversos sulfetos de níquel termodinamicamente estáveis, tais como Ni_3S_2 , h- Ni_7S_6 , Ni_9S_8 , h-NiS, r-NiS, Ni_3S_4 e NiS_2 [32,33]. Alternativamente, na literatura podem ser encontrados outros diagramas de fases como, por exemplo, em função da pressão e do pH [34,35]. A **Figura 4** reproduz um diagrama de fases do sistema Ni-S obtido por Singleton *et al.* (1990), que produziram sulfetos de níquel partindo dos elementos puros de níquel (Ni) e de enxofre elementar [36]. Quatro fases estão destacadas, pois elas já foram identificadas na caracterização de amostras sintetizadas pelo nosso grupo de pesquisa. As próximas seções irão descrever mais detalhadamente cada uma destas fases destacadas (h-NiS: seção **2.1.1**; Ni_3S_4 : seção **2.1.3**; NiS_2 : seção **2.1.4**; Ni_3S_2 : seção **2.1.5**; fases amorfizadas: seção **2.1.6**).

Algumas das fases de sulfetos de níquel são encontradas na natureza na forma de minerais (ver **Tabela 2**), e por isso recebem um nome próprio aceito universalmente na literatura de cristalografia, as quais são: heazlewoodita (Ni_3S_2), godlevskita (Ni_9S_8), polidimita (Ni_3S_4), vaesita (NiS_2) e millerita (r-NiS) [32,37]. Algumas fases de sulfetos de níquel têm sido estudadas devido suas potenciais aplicações derivadas de suas propriedades semicondutoras, e entre estas se destacam: baterias recarregáveis de lítio [28]; células solares para produção de energia [17]; catálise para hidrodesulfurização de produtos de petróleo [19]; sequestro de Ni em água [22]; e fotocatalise [23]. Na área médica, efeitos carcinogênicos de certos sulfetos de níquel já foram estudados em ratos [38]. Também foram reportados modelos que sugerem um papel fundamental dos sulfetos de níquel na origem da vida na Terra [39].

Figura 4. Um dos diagramas de fases do sistema Ni-S obtido por Singleton *et al.* (1990). O autor obteve sulfetos de níquel utilizando níquel e enxofre elementares e se apresenta em função da temperatura e concentração de enxofre.



Fonte: Adaptado de Singleton *et al.* (1990).

Tabela 2. Relação das fases cristalinas e, quando existentes, respectivos minerais dos sulfetos de níquel.

Fase cristalina	Mineral associado*
NiS ₂	Vaesita
Ni ₃ S ₄	Polidimita
r-NiS	Millerita
h-NiS	
Ni ₉ S ₈	Godlevskita
h-Ni ₇ S ₆	
Ni _{3+x} S ₂	
Ni ₃ S ₂	Heazlewoodita
Ni _{3-x} S [†]	

* Quando existente.

† Urakawa e colaboradores (2011) obtiveram a fase Ni_{3-x}S. Esta se forma a pressões acima de 5,1 GPa.

2.1.1. h-NiS

Na razão estequiométrica [Ni]:[S] em torno de 1:1 o sulfeto de níquel cristaliza-se em duas formas: uma fase associada a altas temperaturas (no diagrama de fases de Singleton na **Figura 4**, > 380 °C para concentrações de enxofre de 50% at.%), com estrutura hexagonal do tipo NiAs (h-NiS); e uma fase de estrutura romboédrica (r-NiS) que é associada a baixas temperaturas (esta admite uma faixa estequiométrica mais estreita). Esta última é encontrada na natureza na forma do mineral chamado millerita. As duas fases podem ser localizadas no diagrama de fases da **Figura 4** respectivamente pelas legendas “NiS *ht*” (h-NiS, destacada em amarelo) e “NiS *rt*” (r-NiS) na região próxima da concentração de 50% de enxofre. Os limites da faixa estequiométrica do h-NiS não foram completamente determinados [40,41].

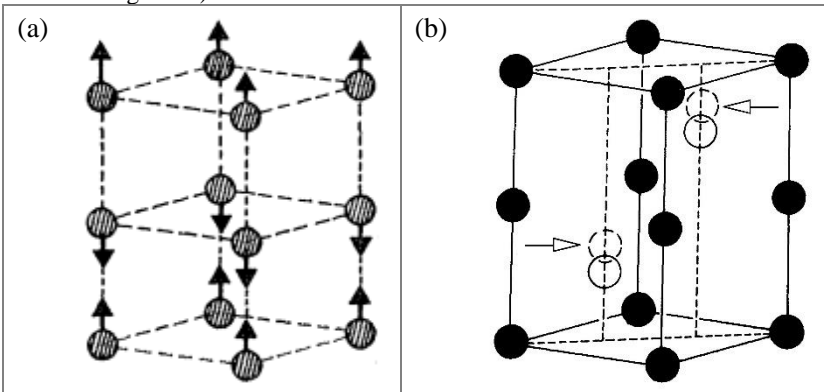
A fase h-NiS é metaestável à temperatura ambiente [42]. Esta condição faz com que a fase h-NiS não seja encontrada na natureza. Porém, certos depósitos de millerita trazem indicativos de que se depositaram originalmente na forma de h-NiS [43]. A transformação da fase h-NiS para a fase r-NiS é associada com a ocorrência de certos tipos de fraturas em vidros temperados [44]. Podem ocorrer pequenas inclusões de NiS, invisíveis ao olho nu, na fabricação de vidros em alta temperatura [45]. Eventualmente a fase cristalina da inclusão é a fase h-NiS [46]. Esta fase, após se esfriar, vai se transformando lentamente em r-NiS – processo que pode levar meses ou anos. A fase r-NiS possui um volume de célula unitária 2,2 a 4% maior em relação à fase hexagonal h-NiS [44], e esse aumento de volume durante a transformação h-NiS → r-NiS acaba por gerar as tais fraturas que se propagam de forma rápida no vidro. Esta transição também já foi reproduzida, e até mesmo revertida, em laboratório e reportada na literatura [47]. Surpreendentemente, estudos dessa transição com relação à pressão foram realizados e indicam que a fase r-NiS é favorecida em altas pressões [34,48].

Em especial, a fase h-NiS tem sido estudada desde a década de 1960 devido a suas transições, de primeira ordem, metal-semicondutor* (T_{SC}^M) e paramagnética-antiferromagnética (T_{AFM}^{PM}), ambas à mesma

* Utilizou-se aqui o termo transição metal-semicondutor devido ao termo usualmente utilizado em inglês para o h-NiS (*metal-semiconductor transition*, ou até *metal-to-semiconductor transition*). Porém, em português é mais comum se utilizar o termo transição metal-isolante.

temperatura T_N^* – aproximadamente 265 K [49,50,51]. A estrutura magnética do h-NiS antiferromagnético foi determinada por difração de nêutrons por Sparks *et al.* (1968), e está reproduzida na **Figura 5(a)** [52]. A estrutura de spins é lamelar, com planos (001) de spins acoplados ferromagneticamente e sucedidos por planos (001) adjacentes acoplados antiferromagneticamente. O resultado é uma célula unitária magnética (**Figura 5(a)**) idêntica à célula unitária química (**Figura 5(b)**), com os spins dos átomos magnéticos (*i.e.*: átomos de níquel) alinhados paralelamente ao eixo **c** da célula unitária cristalina.

Figura 5. (a) Estrutura de spins do h-NiS antiferromagnético (abaixo da temperatura de transição de aproximadamente 265 K; os átomos de enxofre foram omitidos); (b) célula unitária para a estrutura hexagonal NiAs, que é a estrutura assumida pelo h-NiS (os cátions níquel são representados pelos círculos pretos fechados; os círculos abertos representam as posições dos ânions acima da T_N , quando a simetria é $P6_3/mmc$ – fase metálica paramagnética; os círculos tracejados, também indicados por setas, representam os ânions em suas posições abaixo da T_N , quando a simetria é $P6_3mc$ – fase semicondutora antiferromagnética).



Fontes: (a) Sparks *et al.* (1968); (b) adaptado de Trahan *et al.* (1970).

* A temperatura para a qual ocorre a transição paramagneto-antiferromagneto é chamada de temperatura de Néel T_N . O sulfeto de níquel h-NiS possui, além da transformação de fase magnética, a transformação de fase eletrônica. Como ambas transições ocorrem na mesma temperatura, daqui em diante iremos indiscriminadamente nos referir a esta pela nomenclatura T_N . Para outras transições, que não se tratam do acoplamento mencionado e tampouco da transição paramagneto-antiferromagneto, iremos utilizar outras nomenclaturas.

Os mecanismos teóricos de transições do tipo metal-semicondutor – T_{SC}^M – em óxidos e sulfetos metálicos são estudados por teorias de bandas desde antes dos anos 1970 [53]. Por algum tempo se achava que a T_{SC}^M do h-NiS ocorria sem mudança estrutural. Porém, estudos mostram que há apenas uma pequena distorção na rede cristalina na transição, mudando da simetria $P63/mmc$ no estado metálico para $P63mc$ no estado semicondutor abaixo da temperatura de transição. A transição é estreita o suficiente para ser chamada de primeira ordem [54,55]. Uma ilustração desse fenômeno foi extraída de Trahan *et al.* (1970) e é apresentada na **Figura 5(b)**, onde são apresentadas as posições dos átomos de níquel (cátions) e enxofre (ânions) do h-NiS na célula unitária hexagonal de estrutura NiAs [54]. Já está bem estabelecido que o h-NiS é um antiferromagneto, e acima da T_N assume um estado metálico de alta condutividade (resistividade elétrica ρ da ordem de $\sim 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$) e paramagnético [56] (este é um paramagneto de Pauli* [57]). Ainda assim, as propriedades atípicas do estado de baixa temperatura e da T_{SC}^M e T_{AFM}^{PM} simultâneas até hoje são descritos de formas conflitantes [58,56]. Experimentalmente, o estado antiferromagnético de baixa temperatura pode ser descrito como um péssimo metal ou um isolante ruim [59] (ρ da ordem de $\sim 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$). Os tratamentos teóricos para calcular a estrutura eletrônica do estado antiferromagnético tanto concluem ser este metálico [56,60], quanto um número similar propõe como sendo um estado não-metálico [58,61,62].

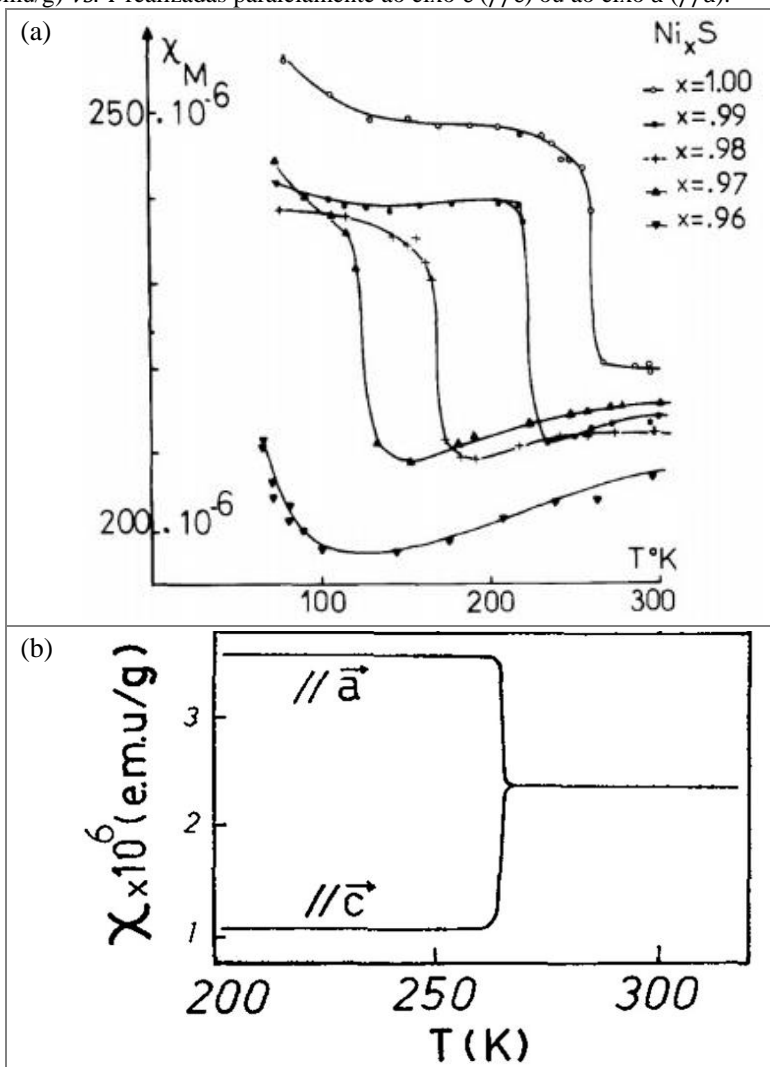
As propriedades de transporte do h-NiS acima são da T_{SC}^M/T_{AFM}^{PM} mostram dependência da resistividade com a temperatura características de um estado metálico [61,63]. A controvérsia quanto ao estado abaixo

* Na estrutura do tipo NiAs os cátions ocupam sítios octaédricos do arranjo hcp (*hexagonal close-packed*) dos ânions. A razão ideal para o empacotamento é $c/a = 1,633$, mas valores na faixa $1,2 \leq c/a \leq 1,8$ são encontrados. Tais desvios indicam interações entre os elétrons d dos cátions, o que pode gerar ordem magnética e/ou ligações covalentes. Se elétrons da sub-banda E_g (diagramas de Tanabe-Sugano) do Ni participam da ligação $M-X$ (entre o cátion metálico M e o ânion X), então o composto é metálico e sua susceptibilidade não mais obedece a Lei de Curie-Weiss, sendo essencialmente independente da temperatura. Para o caso da ordem magnética os elétrons d podem permanecer quase localizados, mas os níveis E_g podem ser altos suficiente para apresentarem propriedades metálicas. Seu momento magnético é uma porcentagem pequena menor que se esperaria para dois spins descompensados. Portanto as propriedades metálicas do h-NiS podem ser explicadas por uma pequena sobreposição da sub-banda E_g com a banda de condução.

da transição de primeira ordem seria normalmente resolvida com medidas de transporte. Porém, o h-NiS apresenta uma resistividade elétrica quase independente da temperatura, a partir da transição e baixando-se a temperatura até 4 K [61,63]. Em trabalho de Sparks e Komoto, o gráfico de $\log \rho(T)/\rho(0 \text{ } ^\circ\text{C})$ vs. $1/T$ forneceu um gap de banda E_g de 0,12 eV para a região entre 264 K e 242 K, e menos de 0,01 eV entre 170 K e 77 K [64,50,51].

Na literatura, os resultados dos autores divergem quanto à temperatura T_N da T_{SC}^M/T_{AFM}^{PM} . Townsend *et al.* (1971) estudaram o h-NiS na faixa de composições NiS-NiS_{1.02} [65], e acharam que a temperatura de transição cai muito rapidamente com um aumento nas vacâncias de níquel. Este resultado foi corroborado por Barthelemy em 1973 [66] com medidas de susceptibilidade magnética e resistividade elétrica (reprodução das medidas magnéticas na **Figura 6(a)**), e também por Coey *via* calorimetria diferencial de varredura em 1975 [67]. Os parâmetros de rede e, conseqüentemente, a razão c/a são bastante sensíveis a mudanças estequiométricas e estão correlacionados com mudanças na T_N [68,69]. Chen e colaboradores estudaram a transição em diferentes estequiometrias, tanto em amostras ricas quanto deficientes em níquel, em 2001 [70] e 2002 [71]. Em especial, Barthelemy observou a queda em 48 K na T_N com acréscimos de apenas 1% de vacância de níquel, e a transição deixou de existir a partir de 4% de vacâncias.

Figura 6. (a) Medidas de susceptibilidade magnética molar χ_M (emu) vs. temperatura T para diferentes composições de $\text{h-Ni}_x\text{S}$ (observa-se a ausência da $T_{\text{AFM}}^{\text{PM}}$ para a composição $x = 0,96$). (b) Medidas de susceptibilidade magnética (emu/g) vs. T realizadas paralelamente ao eixo \vec{c} ($//\vec{c}$) ou ao eixo \vec{a} ($//\vec{a}$).



Fonte: (a) Barthelemy *et al.* (1973); (b) adaptado de Coey *et al.* (1976).

Nota-se que o h-NiS possui dependência distinta da susceptibilidade magnética χ com a temperatura (mais adiante, na **Seção 2.3**, tratar-se-á de casos genéricos; *e.g.*: simulações de Cullity (2009) [72]). Medidas de χ *vs.* T em policristais sem orientação preferencial mostram uma queda abrupta de χ acima da temperatura de Néel T_N [73,74]. Isto é observado na **Figura 6(b)**, com resultados obtidos por Barthelemy [66]. Para o caso de monocristais, também se observa uma queda abrupta de χ em medidas realizadas perpendicularmente ao eixo *c* (*e.g.*: // \vec{a}) do cristal [75], como pode ser visto na reprodução dos resultados de Coey *et al.* (1976) na **Figura 6(b)** [74]. Em contrapartida, a **Figura 6(b)** mostra que ocorre um aumento abrupto de χ acima de T_N quando a medida é realizada paralelamente ao eixo *c* (// \vec{c}) do monocristal [75,74].

2.1.1.1. Substituição parcial de cátion metálico

A substituição parcial* de cátion metálico no sistema Ni-S, especialmente na fase h-NiS, ainda foi pouco explorada na literatura. Nakamura e colaboradores (1993) estudaram substituições de Fe e Co na formação de um sistema $Ni_{(1-x)}M_{(x)}S$ [76]. Os testes de substituição por Fe mostraram mudanças majoritariamente eletrônicas nas propriedades do material, sem mudanças estruturais. O ligeiro aumento na distância Ni-S[†] provocado pela substituição por Fe explica os aumentos na largura das bandas eletrônicas; a ligeira diminuição das distâncias NiS para as substituições por Co não são suficientes para explicar as mudanças observadas nas bandas eletrônicas, o que leva a se discutir possíveis mudanças estruturais. O aumento na concentração de Fe levou a um aumento da temperatura das transições T_{SC}^M e T_{AFM}^{PM} , em contraste com a diminuição da temperatura destas transições com o aumento na concentração de Co. Anteriormente, Koehler e colaboradores (1972) observaram pouca ou nenhuma mudança na temperatura de transição para substituições parciais de Cr no sistema $Ni_{1-x}Cr_xS$ [77]. O mesmo ocorreu quando o autor realizou substituições parciais de ânion ($NiS_{1-x}O_x$).

Certas tentativas de dopagem do h-NiS resultam em anomalias. Já foi reportado que substituições de 7% ou mais do níquel por vanádio inverteu o sentido da mudança abrupta na magnitude da susceptibilidade

* Usualmente utiliza-se o termo “dopagem”.

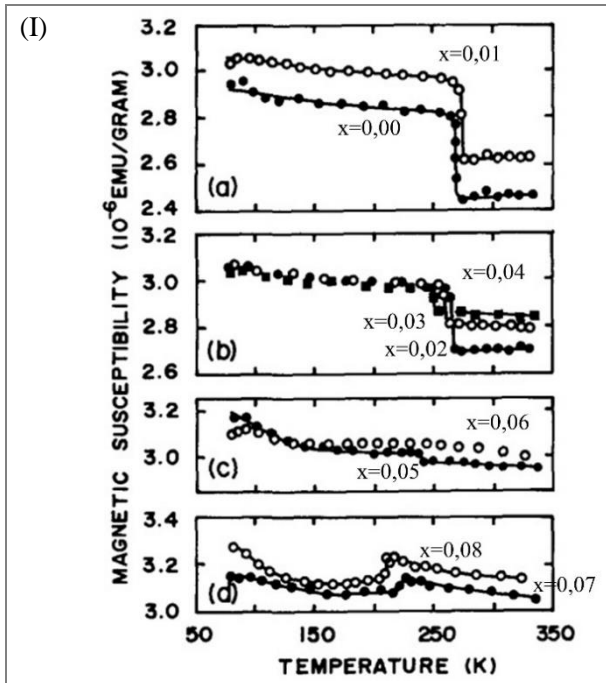
† O autor original não utilizou difração de raios X, mas sim Espectroscopia de Absorção de raios X (XAS). Por isso que não foi utilizado o termo parâmetros de rede no texto.

magnética (**Figura 7(I)**) [78]. Em outro trabalho, substituições parciais de 7,5% de ródio levaram ao desaparecimento das transições T_{SC}^M e T_{AFM}^{PM} , o que é observado na reprodução das medidas de resistividade elétrica na **Figura 7(II)** [79]. Substituições parciais de 6% e 7% de titânio também levaram ao desaparecimento da T_{SC}^M e da T_{AFM}^{PM} [80], o que foi confirmado por suscetometria (**Figura 7(III)**).

Futami e colaboradores (1984) tentaram uma composição de $x \geq 0,01$ para $Ni_{(1-x)}Mn_{(x)}S$ [80]. Determinaram que o limite de solubilidade do manganês na rede cristalina do h-NiS era de $x = 0,002$; concluíram que os átomos de Mn dificilmente são solúveis no NiS. No sentido oposto, Makovetskii *et al.* [81] estudaram a adição de átomos de níquel na fase cristalina alabandita do MnS (α -MnS, um antiferromagneto com T_{AFM}^{PM} em $T_N \sim 150$ K), e observaram uma relação positiva entre o aumento da T_N e a concentração de dopante no composto $Mn_{(1-x)}Ni_{(x)}S$ ($T_N = 180$ K para $x = 0,05$ e $T_N = 200$ K para $x = 0,1$).

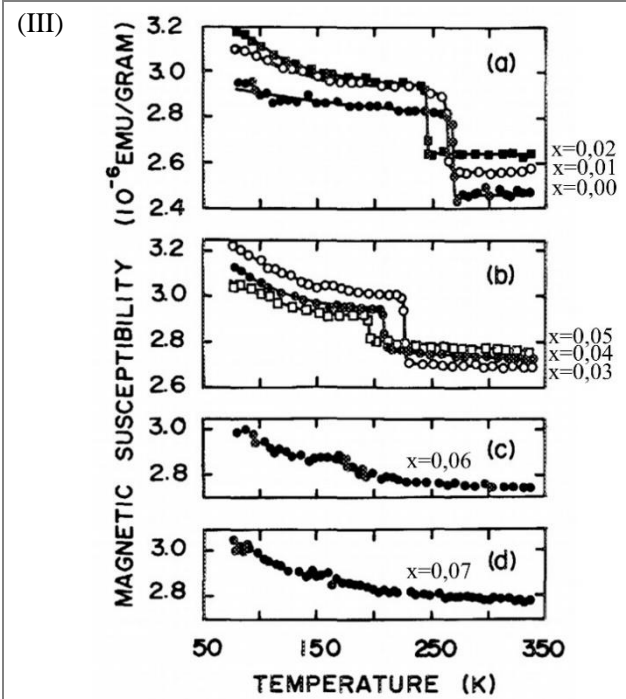
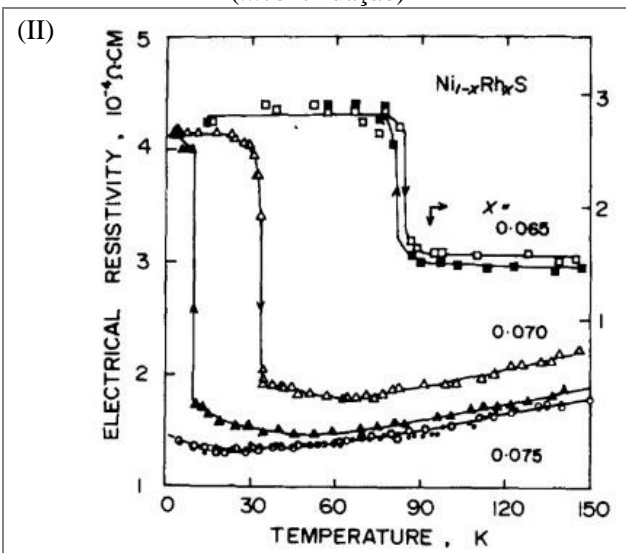
O nosso grupo de pesquisa já vem desenvolvendo tentativas de substituição parcial de paládio em nanopartículas de h-NiS [82]. A substituição foi induzida por sementes de sulfeto de paládio, que serviram como sítios de nucleação, crescimento e cristalização das nanopartículas e formando-se uma estrutura caroço-casca (também conhecido pelo termo inglês *core-shell*), onde acredita-se que ocorreu uma troca catiônica entre níquel e paládio, formando sulfetos substituídos $Ni_{(1-x)}Pd_{(x)}S$ na fase hexagonal. Não foi observada transição magnética em medidas DC na faixa de temperaturas analisada, ainda que as medidas de calorimetria diferencial de varredura tenham mostrado picos alargados próximo da região onde se esperariam as transições do h-NiS (reprodução na **Figura 7(IV)**).

Figura 7. (I) Medidas de susceptibilidade magnética χ em função da temperatura T de compostos $\text{Ni}_{1-x}\text{V}_x\text{S}$, para diferentes composições x : (a) 0,00 e 0,01; (b) 0,02 a 0,04; (c) 0,05 e 0,06; (d) 0,07 e 0,08 (inversão no salto abrupto da magnitude de χ). (II) Medidas de resistividade elétrica ρ vs. T de compostos $\text{Ni}_{1-x}\text{Rh}_x\text{S}$, para diferentes composições x (símbolos sólidos e abertos representam dados das medidas em que se resfriou ou se aqueceu as amostras, respectivamente). (III) Medidas de χ vs. T de compostos $\text{Ni}_{1-x}\text{Ti}_x\text{S}$, para diferentes composições x : (a) 0,00 a 0,02; (b) 0,03 a 0,05; (c) 0,06 e (d) 0,07 (estas duas últimas composições mostraram a ausência da $T_{\text{AFM}}^{\text{PM}}$ na faixa de temperatura medida). (IV) Medidas de calorimetria diferencial de varredura de compostos $\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x\text{S}$, para a faixa de composições x de: P0 = 0,00; P1 = 0,01; P3 = 0,03; P6 = 0,06.



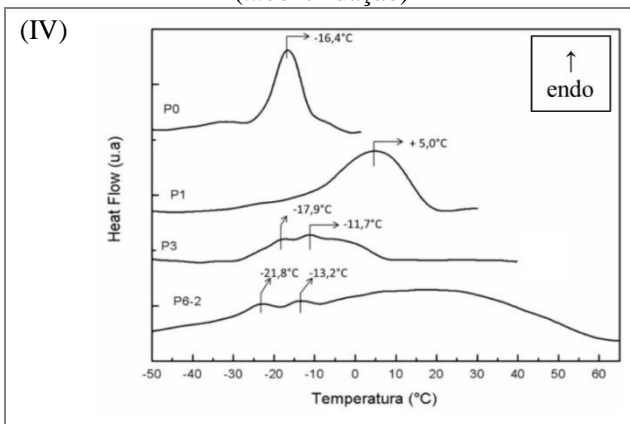
(continua...)

(...continuação)



(continua...)

(...continuação)



Fontes: (I) Adaptado de Anzai *et al.* (1981); (II) Sawa *et al.* (1978); (III) adaptado de Futami *et al.* (1984); (IV) adaptado de Semione (2015).

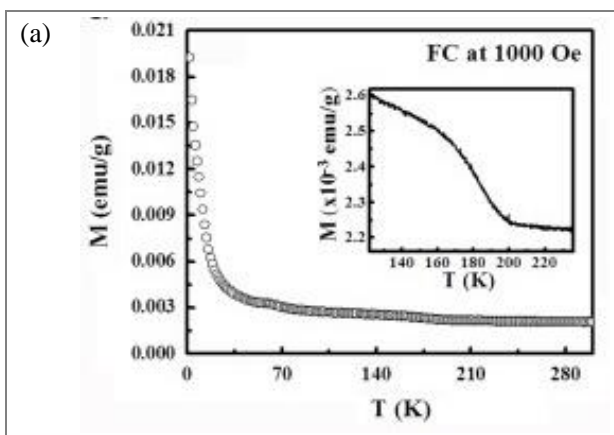
2.1.1.2. O h-NiS na escala nanométrica

No **Capítulo 1** deste texto foi colocada a necessidade de se estudar as novas propriedades de materiais nanoestruturados. Kumar (2013) observou uma anomalia na magnetização de nanopartículas policristalinas de h-NiS (diâmetro de ~60 nm *via* microscopia eletrônica; composição Ni_{1,05}S, medida pelo método de combustão) associada à T_{AFM}^{PM} a aproximadamente 200 K (detalhe da **Figura 8(a)**) [83]. Porém, acima da transição não há um estado paramagnético puro devido a spins descompensados na superfície das nanopartículas. O autor observou uma fase fracamente ferromagnética abaixo da transição (**Figura 8(b)**), que apresentou um efeito de polarização por intercâmbio*, também conhecido pelo termo inglês *Exchange Bias* [84] (**Figura 8(c)**). A explicação dada para o fenômeno nestas nanopartículas vem da interação que ocorre na interface entre as superfícies das nanopartículas com o seu próprio interior. A superfície de spins descompensados se torna ferromagnética e interage com o interior antiferromagnético das nanopartículas de h-NiS abaixo da T_{AFM}^{PM} – fenômeno já reportado para outros sistemas [85,86,87].

* O efeito de polarização por intercâmbio (*Exchange Bias*) resulta da interação entre sistemas com interfaces ferro-antiferromagnético (*FM/AFM*) ou ferri-antiferromagnético (*FerriM/AFM*) ou ferri-ferromagnético (*FerriM/FM*). Os momentos magnéticos acoplados na interface produzem uma assimetria, em relação à origem, no laço de histerese magnética.

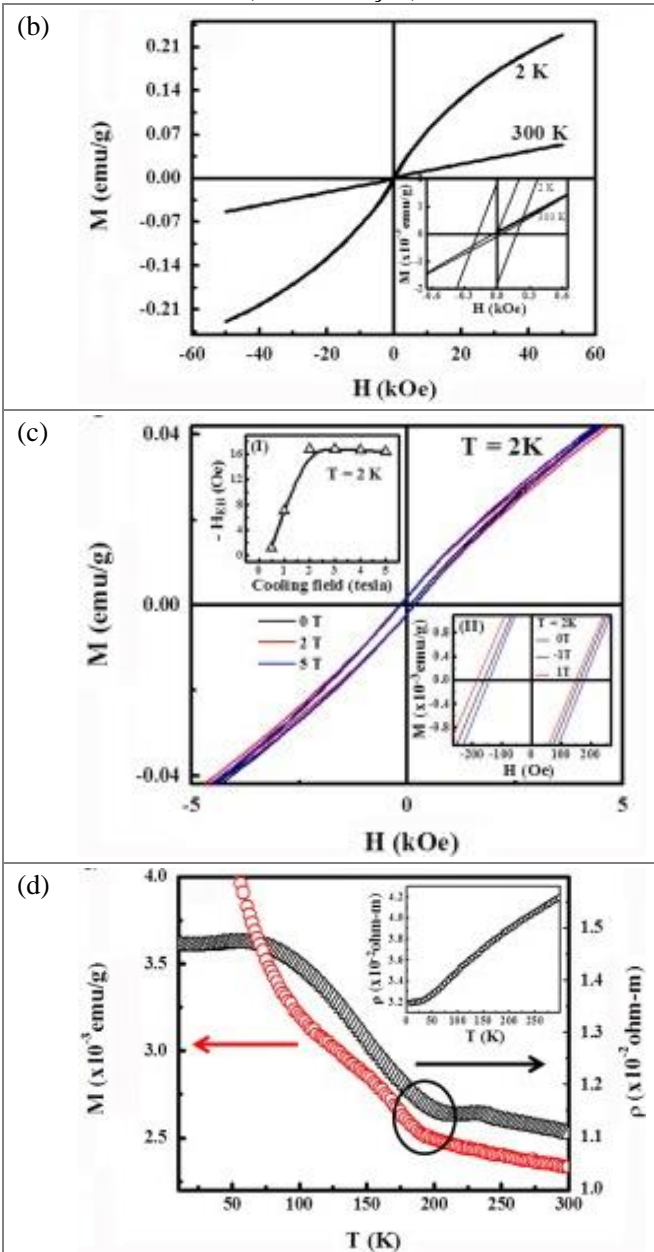
A previsão de que nanopartículas antiferromagnéticas poderiam exibir superparamagnetismo (SPM) e ferromagnetismo fraco (FMF), devido à spins descompensados de duas sub-redes na superfície, já havia sido proposto por Néel em 1961 [88]. A **Figura 8(d)** mostra a dependência da magnetização e da resistividade elétrica, ambas em função da temperatura. Ambas as curvas apresentam uma mudança de comportamento à mesma temperatura, associada às transições T_{SC}^M e T_{AFM}^{PM} do h-NiS obtido pelo autor.

Figura 8. Resultados da literatura para nanopartículas (~60 nm) de h-NiS (composição $Ni_{1,05}S$, obtidas pelo método de combustão) produzidas pela decomposição térmica de um complexo níquel-tiouréia a 600 °C: (a) curvas FCW de magnetização em função da temperatura a 1000 Oe (no detalhe a presença da anomalia em ~200 K); (b) curvas de magnetização em função do campo em diferentes temperaturas (no detalhe uma maior magnificação do laço de histerese); (c) observação do efeito de *Exchange Bias* na temperatura $T = 2$ K, utilizando-se diferentes campos de polaridade {o detalhe (I) mostra a mudança na coercividade H_c em função do campo de polaridade, e o detalhe (II) mostra o efeito da polaridade no efeito *Exchange Bias*}; (d) medidas de resistividade elétrica em função da temperatura em conjunto da curva de magnetização a título de comparação (no detalhe, a título de comparação, as medidas de resistividade elétrica das nanopartículas de composição $Ni_{(0,96)}S$, que foram preparadas a 500 °C).



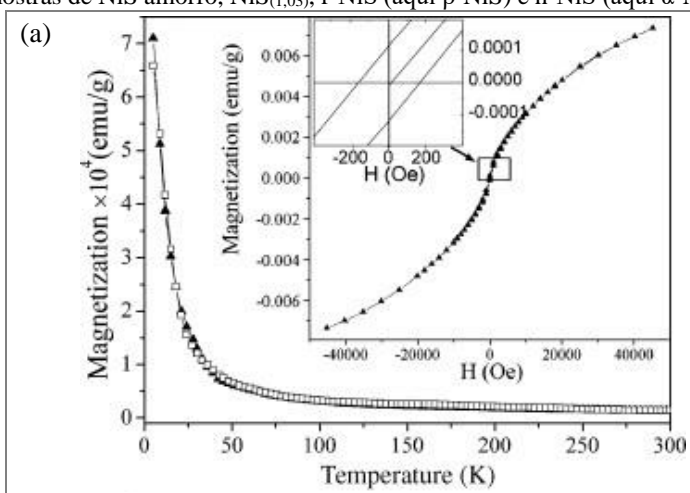
(continua...)

(...continuação)

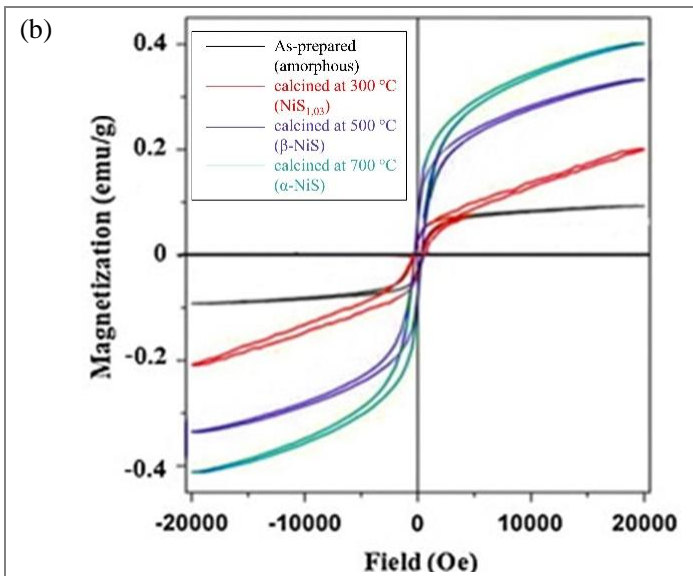
Fonte: Kumar *et al.* (2013).

Outras propriedades anômalas, associadas a efeitos de tamanho, foram observados por Zhang (2005), para nanobastões de dimensões 4×10 nm [89]. Ocorreu a substituição da ordem antiferromagnética (AFM) por uma ordem fracamente ferromagnética, como pode ser visto na reprodução da curva M vs. H na **Figura 9(a)**. O autor também observou um excesso de enxofre na superfície das nanopartículas, na proporção Ni:S de 1:1,79 (*via* Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X – XPS). Na pesquisa de outro autor [90], um ferromagnetismo fraco (FMF) em temperatura ambiente foi surpreendentemente observado em nanopartículas (da ordem de 15 a 20 nm) de h-NiS (denominada pelo autor α -NiS; composição = $\text{NiS}_{1,002}$, obtida por Espectroscopia de raios X por dispersão em energia – EDS). O mesmo trabalho observou efeito semelhante em outras três fases cristalinas de sulfetos de níquel: fase amorfizada (composição = $\text{NiS}_{1,030}$), $\text{NiS}_{1,03}$ hexagonal (composição = $\text{NiS}_{1,028}$) e r-NiS (denominada pelo autor β -NiS; composição = $\text{NiS}_{1,006}$). A reprodução das medidas magnéticas se encontra na **Figura 9(b)**.

Figura 9. (a) Curva de magnetização em função da temperatura do h-NiS em FCW (símbolos cheios) e ZFC (símbolos vazios) a um campo de 1000 Gauss (no detalhe a curva de magnetização em função do campo na temperatura de 5 K, juntamente de uma maior magnificação do laço de histerese); (b) curvas de magnetização (em emu/g) em função do campo, em temperatura ambiente, para as amostras de NiS amorfo, $\text{NiS}_{(1,03)}$, r-NiS (aqui β -NiS) e h-NiS (aqui α -NiS).



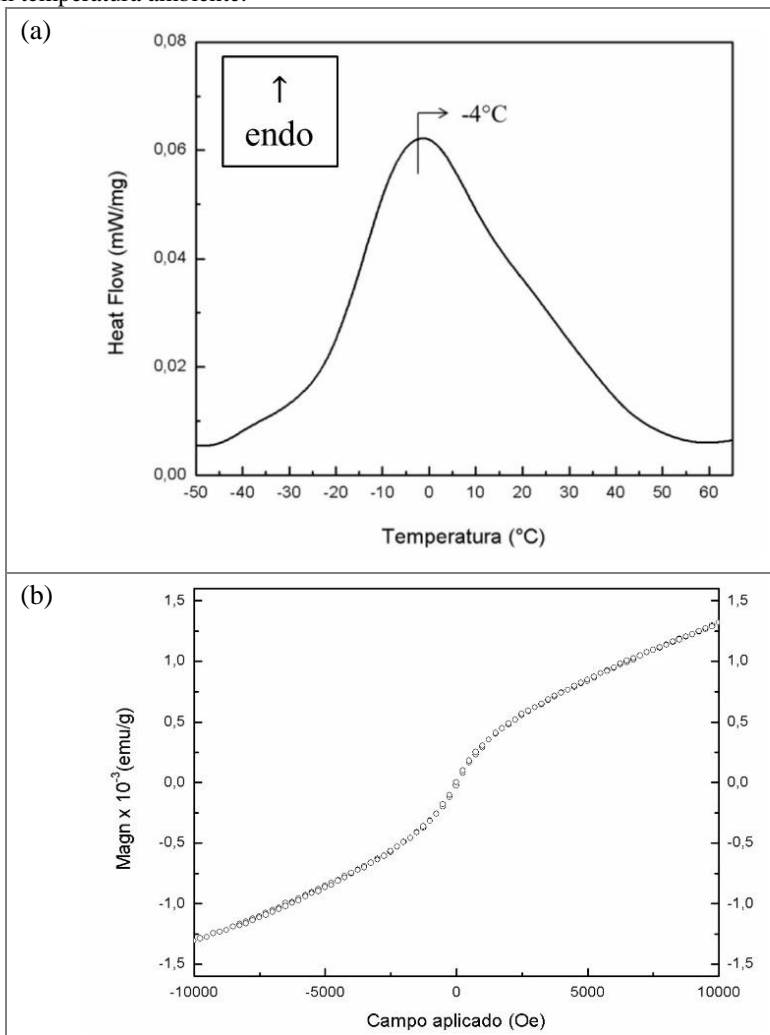
(continua...)



Fontes: (a) Zhang *et al.* (2005); (b) Adaptado de Nagaveena *et al.* (2014).

O nosso grupo de pesquisa já vem trabalhando com nanopartículas de h-NiS em outros projetos [91,92,82]. Em especial, nanopartículas hexagonais monocristalinas de h-NiS foram produzidas pelo método polioli [93]. A medida de calorimetria diferencial de varredura (DSC), na **Figura 10(a)**, apresenta um pico alargado em ~ 269 K, o que é consistente com a T_N de ~ 265 K aceita na literatura para amostras *bulk*. O alargamento do pico, que aparenta uma transição de segunda ordem, foi interpretado como a soma da contribuição de diversos picos estreitos – porém muito próximos. Este fato já foi relatado anteriormente, utilizando-se medidas com maior resolução [67]. A presença de diversos picos discretos foi explicada devido às pequenas variações estequiométricas que os cristalitos podem possuir, tendo em vista que a T_{SC}^M/T_{AFM}^{PM} em compostos h-NiS é altamente relacionada com a estequiometria da fase. Em temperatura ambiente, as medidas de magnetização por campo aplicado possuem magnitude típica de um material paramagnético (**Figura 10(b)**), ainda que se observe uma pequena histerese [82].

Figura 10. Caracterizações de nanopartículas hexagonais monocristalinas de h-NiS, feitas pelo método poliol: (a) medida de calorimetria diferencial de varredura; (b) medida de magnetização em função do campo magnético aplicado, em temperatura ambiente.



Fonte: Adaptado de Semione (2015).

2.1.2. r-NiS

A fase cristalina r-NiS (também conhecida por β -NiS) possui estrutura romboédrica de grupo espacial $R\bar{3}m$. As características magnéticas e elétricas desta fase são de um diamagneto metálico [94,57]. O seu caráter metálico é atribuído à curta distância das ligações Ni-Ni* (Distâncias da fase r-NiS: Ni-Ni = 2,53 Å; S-S = 3,36 Å; S-Ni = 2,26 Å. Célula unitária: volume = 252,40 Å³; densidade = 5,37 g·cm⁻³) [94,57,95]. A fase r-NiS possui empacotamento menos denso e se mostra mais compressível [48] que a fase h-NiS (Distâncias da fase h-NiS: Ni-Ni = 2,65 Å; S-S = 3,30 Å; S-Ni = 2,38 Å. Célula unitária: volume = 53,69 Å³; densidade = 5,62 g·cm⁻³).

O verdadeiro caráter magnético da fase r-NiS ainda é controverso. A literatura recente afirma que a fase se trata de um diamagneto [94,95], citando fontes que indicam um caráter paramagnético atribuído a impurezas [57,96].

2.1.3. Ni₃S₄

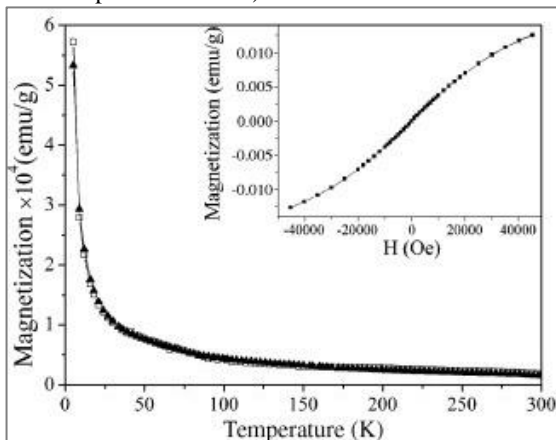
A fase cristalina Ni₃S₄ possui célula unitária cúbica, de grupo espacial $Fd\bar{3}m$. Dificilmente é obtida isoladamente, sendo tipicamente acompanhada das fases r-NiS, NiS₂ e/ou h-NiS. Isso se deve a uma instabilidade do Ni₃S₄, que acaba se decompondo nessas outras fases [42,97]. Apesar disto, na literatura podem ser encontradas rotas bem-sucedidas de síntese da fase Ni₃S₄ cúbica monofásica [98,99,100]. Na natureza esta fase é encontrada na forma do mineral de nome polidimita, que faz parte do grupo dos tioespinélios. Estes são um grupo de minerais compostos de sulfetos com a fórmula A²⁺B₂³⁺S₄²⁻ (para a polidimita, Ni²⁺Ni₂³⁺S₄²⁻).

As rotas recentes que produzem a fase Ni₃S₄ monofásica permitiram também estudar as suas propriedades magnéticas. Zhang (2005) mediu a magnetização em função da temperatura e do campo aplicado (**Figura 11**). Não houve mudança de comportamento na magnetização ZFC e FCW, e não se observou histerese na temperatura de 5 K [89]. Já o trabalho de Liu (2014) mostrou diferenças drásticas nas propriedades das nanopartículas de Ni₃S₄ em função da morfologia [101]. As nanopirâmides (lados de ~16 nm) demonstraram propriedades ferromagnéticas (FM) (**Figura 12(a)**), enquanto que nanoprismas

* A título de comparação, o níquel metálico fcc possui distâncias Ni-Ni = 2,49 Å.

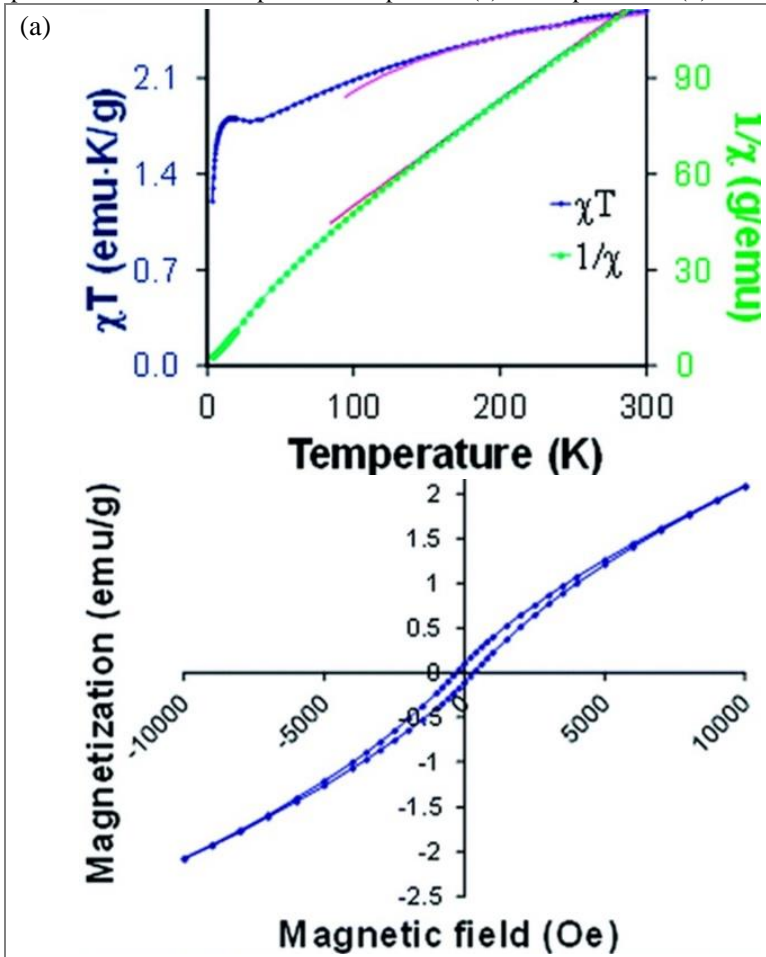
(~12 x 50 nm) mostraram interações antiferromagnéticas (AFM) (**Figura 12(b)**).

Figura 11. Magnetização vs. temperatura para nanoplacas de Ni_3S_4 (dimensões 120-200 x 8-12 nm, produzidas por Zhang) nas condições FCW (símbolos cheios) e ZFC (símbolos vazios) em um campo aplicado de 1000 Gauss (no detalhe a curva M vs. H na temperatura de 5 K).

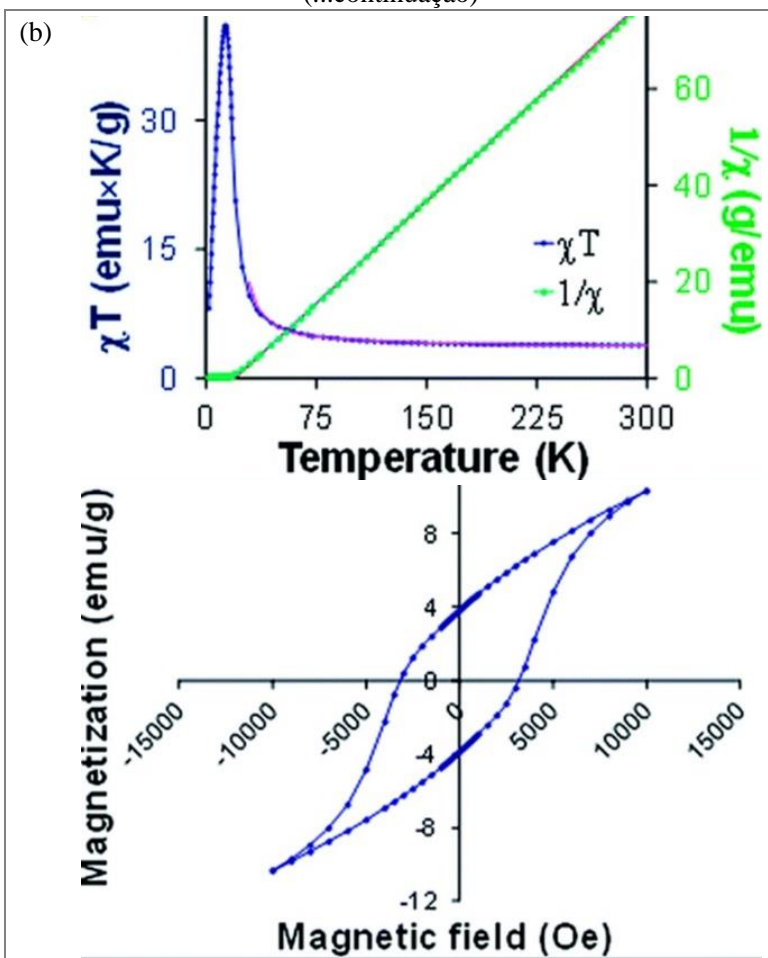


Fonte: Zhang (2005).

Figura 12. Dependência de $\chi \cdot T$ (\diamond) e χ^{-1} (\circ) em relação a temperatura T para os nanoprismas (a) e nanopirâmides (b) produzidos por Liu (as linhas sólidas correspondem à melhor curva fitada para a Lei de Curie-Weiss). Abaixo as respectivas curvas M vs. H para os nanoprismas (a) e nanopirâmides (b).



(...continuação)



Fonte: Adaptado de Liu (2014).

2.1.4. NiS₂

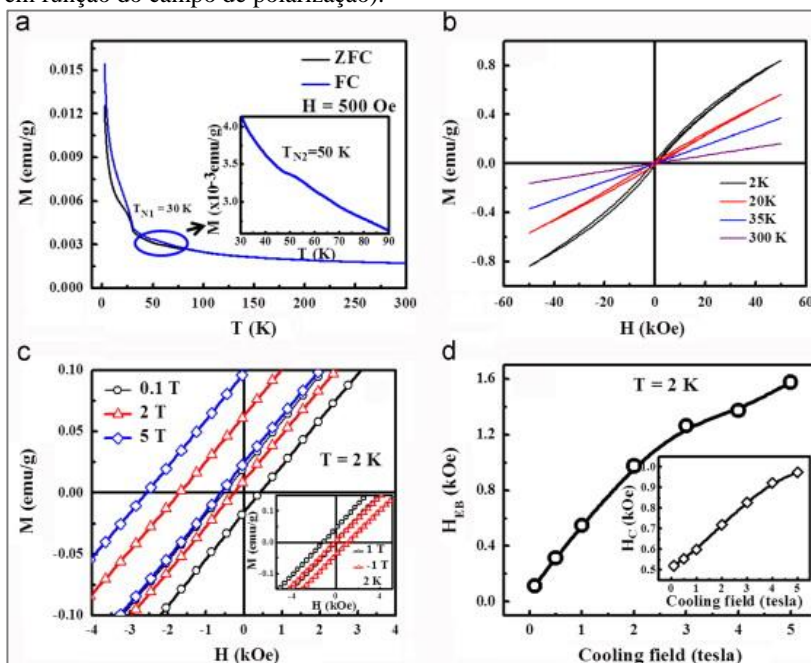
Na natureza esta é a fase mais rica em enxofre do sistema binário Ni-S, encontrada na forma do mineral vaesita [42]. Possui a mesma estrutura da pirita (mineral de fórmula química FeS₂, cúbica, grupo espacial $Pa\bar{3}$), sendo que os átomos de níquel estão dispostos em uma sub-rede fcc e os átomos de enxofre ficam entremeados a eles (ocupando posições ao longo da direção (111) [102]). O NiS₂ é um semicondutor

(SC) paramagnético à temperatura ambiente. Possui uma transição para a fase AFM a aproximadamente $T_N = 40$ K, e torna-se fracamente ferromagnético (FMF) à aproximadamente 30 K [103]. Na faixa de composições $\text{NiS}_{(x)}$ ($1,91 \leq x \leq 2,09$), Gautier *et al.* concluíram que a transição para a fase FMF pouco varia com a estequiometria, mas a T_N chegou a um valor máximo de 170 K para a estequiometria $\text{NiS}_{(2,09)}$ [104]. Entre 77 K e 300 K a susceptibilidade magnética segue a Lei de Curie-Weiss [105].

Kumar (2013) produziu nanopartículas praticamente monocristalinas de NiS_2 com tamanho de ~ 20 nm [83]. Anomalias na curva M vs. T (**Figura 13(a)**) foram atribuídas às duas transições magnéticas conhecidas do NiS_2 , ainda que o autor não tenha determinado a composição exata do material que foi obtido (as curvas M vs. H , reproduzidas na **Figura 13(b)**, foram medidas nas fases paramagnética, AFM e FMF). Pode-se observar pela **Figura 13(c)** que foi medido um considerável efeito de *Exchange Bias* na fase fracamente ferromagnética a 2 K (a magnitude* H_{EB} está na **Figura 13(d)**), enquanto que a 35 K o efeito é de magnitude bastante menor ($H_{EB} = 180$ Oe). Este último caso pôde ser explicado pelo modelo caroço-casca, em que o interior AFM das nanopartículas interage, na interface, com a superfície FMF – esta última foi interpretada como oriunda de spins descompensados.

* A magnitude H_{EB} do efeito, Figura 9(c), é calculada de acordo com $H_{EB} = [H_{C1} - H_{C2}]/2$, onde H_{C1} e H_{C2} são, respectivamente, a coercividade negativa e positiva.

Figura 13. Resultados da literatura para nanopartículas de NiS₂ produzidas pela decomposição térmica de um complexo níquel-tioureia: (a) curvas ZFC e FCW de magnetização em função da temperatura (no detalhe a presença de uma segunda transição na temperatura $T_{N2} = 50$ K, observada na curva FCW) ; (b) curvas de magnetização em função do campo em diferentes temperaturas; (c) observação do efeito de *Exchange Bias* na temperatura $T = 2$ K, utilizando-se diferentes campos de polarização (o detalhe mostra a comparação entre os campos de 1 e -1 Tesla); (d) mudança na magnitude do efeito de *Exchange Bias* em função do campo de polarização (no detalhe a mudança na coercividade H_c em função do campo de polarização).



Fonte: Kumar *et al.* (2013).

2.1.5. Ni₃S₂

Esta é a fase mais rica em níquel dos sulfetos de níquel encontrada na natureza [42] (em laboratório já se obteve a fase Ni_{3-x}S, sob pressões acima de 5,1 GPa [106]), onde é encontrada na forma do raro mineral chamado heazlewoodita. O nome tem origem na região da Tasmânia que possui depósitos do mineral [42]. O Ni₃S₂ possui célula unitária romboédrica, de grupo espacial $R\bar{3}2$ [107], e possui

características metálicas entre 4,5 K e 300 K [108]. Na mesma faixa de temperatura, medidas magnéticas em monocristais [108,109] e policristais [110] mostram que a fase é um paramagneto de Pauli. Acima de 550 ± 5 °C, este sulfeto de níquel assume a forma $Ni_{3+x}S_2$, de estrutura fcc [111].

Kumar mediu as propriedades elétricas e magnéticas de nanopartículas de Ni_3S_2 [83]. A maior magnetização que a reportada para o respectivo material *bulk* foi atribuída a centros paramagnéticos não-estequiométricos, e o valor da magnetização de saturação se mostrou da mesma ordem de grandeza observada em nanopartículas de materiais não-magnéticos contendo defeitos [11].

2.1.6. Fases amorfizadas

A literatura recente apresenta exemplos de sulfetos de níquel nanoestruturados amorfizados; como exemplo, Huang *et al.* (2009) produziram sulfeto de níquel com diâmetros de poucos nanômetros [112]. O mesmo grupo conseguiu caracterizar as partículas como sendo $Ni_{1.1}S \cdot 1.5H_2O$, em que se formam partículas nanocristalinas de millerita envoltas de uma capa hidratada – uma estrutura do tipo caroço-casca [113]. A fim de explorar a estrutura destes compostos, pesquisadores empregam técnicas para promover a cristalização do material amorfizado. Dependendo das condições de envelhecimento, as amostras podem cristalizar-se em diferentes fases de sulfetos de níquel cristalinos [114,90].

2.2. MÉTODOS DE SÍNTESE DE SULFETOS DE NÍQUEL

Inicialmente os sulfetos de níquel foram estudados através de amostras encontradas em depósitos minerais na natureza (tais minerais estão enumerados na Seção 2.1 e na Tabela 2). A demanda por amostras mais puras, novas fases, escassez na natureza e entre outros motivos levaram a elaboração de diversas rotas sintéticas de produção de sulfetos de níquel, e que são relatadas na literatura. Algumas dessas rotas, especialmente as utilizadas pelo nosso grupo de trabalho, são descritas nas próximas seções.

2.2.1. Dos métodos clássicos aos métodos atuais

Originalmente, produziam-se sulfetos de níquel através de reações de estado sólido ou vapor, com a combinação direta dos

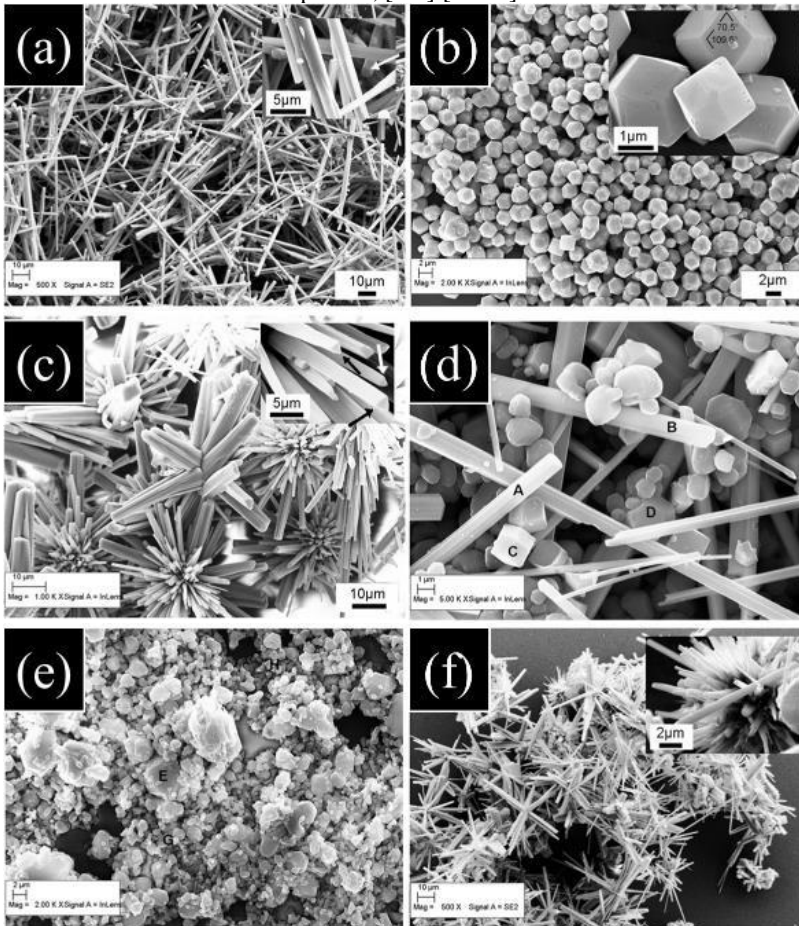
elementos níquel e enxofre [42,65,67,54,77,103]. Porém, a popularização dos estudos de materiais nanoestruturados, como o trabalho singular de Gleiter em 1989 [6], levou muitos pesquisadores a dar mais atenção aos métodos de preparação, as propriedades novas e ao controle sobre o tamanho e forma dos materiais. E para tal, as mais diversas técnicas vêm sendo empregadas, obtendo-se uma gama de novas propriedades físicas e químicas se comparadas aos materiais *bulk* [1].

Com os sulfetos de níquel não foi diferente, e a literatura traz os mais diversos métodos e nas mais diversas formas de produção dos sulfetos de níquel, entre eles: moagem mecânica [115], método poliol [116,93,117], precipitação homogênea [118], método solvotérmico (utilizando meios como: água, hidrazina, etanol, etileno diamina, piridina, etc...) [119,120,121], química por *via* úmida (bem conhecida pelo termo inglês *wet chemistry*) [122], entre outros.

Destaca-se aqui o trabalho de Meng e colaboradores que estudaram as fases e morfologias obtidas ao se alterar unicamente o solvente e/ou a razão molar entre os reagentes no método solvotérmico [121]. A fase h-NiS pura foi obtida na razão dos reagentes de S:Ni = 8:1 em H₂O. A fase r-NiS pura foi obtida em hidróxido de amônio e etileno diamina em qualquer razão dos reagentes testada, mas este último solvente produziu partículas na forma de bastões (mais uniformes na razão 1:1). Comparando-se com o trabalho de Meng, o nosso grupo de pesquisa publicou a produção de sulfetos de níquel por uma rota sem solvente, em que se pode ter certo controle da concentração relativa das fases cristalinas com a mudança na razão molar dos reagentes [92]. O uso de maiores concentrações de agente sulfetante acentuou a cristalização de fases mais ricas em enxofre (como o NiS₂). Na faixa de razões molares utilizadas, a fase h-NiS foi maximizada na razão S:Ni = 1,1:1 (no caso, utilizou-se a tiouréia e o acetato de níquel como reagentes).

Estas diferentes técnicas mencionadas nos últimos parágrafos e variações nos seus parâmetros têm gerado sulfetos de níquel nanoestruturados nas mais diversas morfologias, entre elas: cubos [114], flores [120], esferas [121], bastões [120,123], pirâmides [123], esferas ocas [124], ouriços [125], filmes finos [126,127], entre outros [128,129]. A **Figura 14** mostra algumas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) reportadas por Chen e colaboradores (2011), em um trabalho no qual foram sintetizados solvotermicamente sulfetos de níquel de diversas morfologias através de mudanças nos parâmetros das reações [129]. Foi utilizado a etileno diamina como solvente, e o agente sulfetante foi a tiouréia ou o Na₂S₂O₃·5H₂O.

Figura 14. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de algumas das diversas morfologias que podem ser assumidas por partículas de sulfeto de níquel. Estes materiais foram obtidos pelo método solvotérmico com etileno diamina sob diferentes condições: (a) r-NiS sintetizado a 225 °C por 120 horas; (b) $[\text{NiS}_2\text{O}_3]:[\text{NiCl}_2] = 1,925$; (c) NiS₂ sintetizado a 200 °C por 20 h, $[\text{NiS}_2\text{O}_3]:[\text{NiCl}_2] = 5$; (d) r-NiS sintetizado a 200 °C por 60 h, [tiouréia – TU]: $[\text{NiCl}_2] = 2$; (e) material sintetizado a 225 °C por 20 h, $[\text{NiS}_2\text{O}_3]:[\text{NiCl}_2] = 1,925$; (f) material sintetizado a 200 °C por 4 h, $[\text{NiS}_2\text{O}_3]:[\text{NiCl}_2] = 5$; (g) material sintetizado a 200 °C por 8 h, $[\text{TU}]:[\text{NiCl}_2] = 2$.



Fonte: Chen *et al.* (2011).

2.2.2. Rotas sem solvente

Algumas rotas novas sem solvente têm sido empregadas de forma muito diferente das rotas clássicas citadas na seção 2.2.1. A mecanossíntese vem sendo referenciada a pelo menos 50 anos e já foi utilizada na produção de sulfetos de níquel [115]. Entre as rotas novas se incluem a fusão seguida de decomposição de pelo menos um dos reagentes [130,92] e reações químicas em múltiplos passos [131]. Destas duas, pelos menos esta última já foi utilizada por outros autores na produção de sulfetos de níquel [123,83].

A produção de sulfetos de níquel por rotas sem solventes vem sendo estudada pelo nosso grupo de pesquisa [91,92]. Mostrou-se que, de uma forma barata e com alto rendimento, pode-se produzir sulfetos de níquel com certo controle sobre as concentrações relativas das fases cristalinas. Para o caso das reações envolvendo o acetato de níquel e a tiouréia, em atmosfera ambiente a 190 °C, a fase h-NiS foi maximizada (entre as proporções testadas) na razão molar S:Ni = 1,1:1. Maiores concentrações relativas de tiouréia favoreceram a formação de fases de sulfetos de níquel mais ricas em enxofre. O uso de enxofre puro como agente sulfetante resultou unicamente na formação da fase NiS₂, e a mistura dos agentes sulfetantes gerou grande mistura de fases. A pesquisa tentou elucidar os mecanismos das reações ao se promover a decomposição dos reagentes *in situ* nas medidas de termogravimetria e calorimetria diferencial de varredura [92].

2.2.3. Método polioliol

O método polioliol tem sido empregado nos últimos anos para a preparação de diversos compostos na escala micro e submicrométrica com um bom controle de tamanho e forma. O método consiste da dispersão dos devidos reagentes químicos em um polioliol* líquido sob agitação, seguida do aquecimento a uma determinada temperatura até a redução completa do composto [132]. Devido à polaridade alta, polióis podem ser considerados solventes equivalentes à água, tanto que para ambos a solubilidade de diversos sais metálicos é comparável. Por isto, originalmente o método polioliol foi utilizado para a redução de sais metálicos [132]. Em contraste, a maior viscosidade e propriedades quelantes dos glicóis permitem maior controle sobre as etapas de

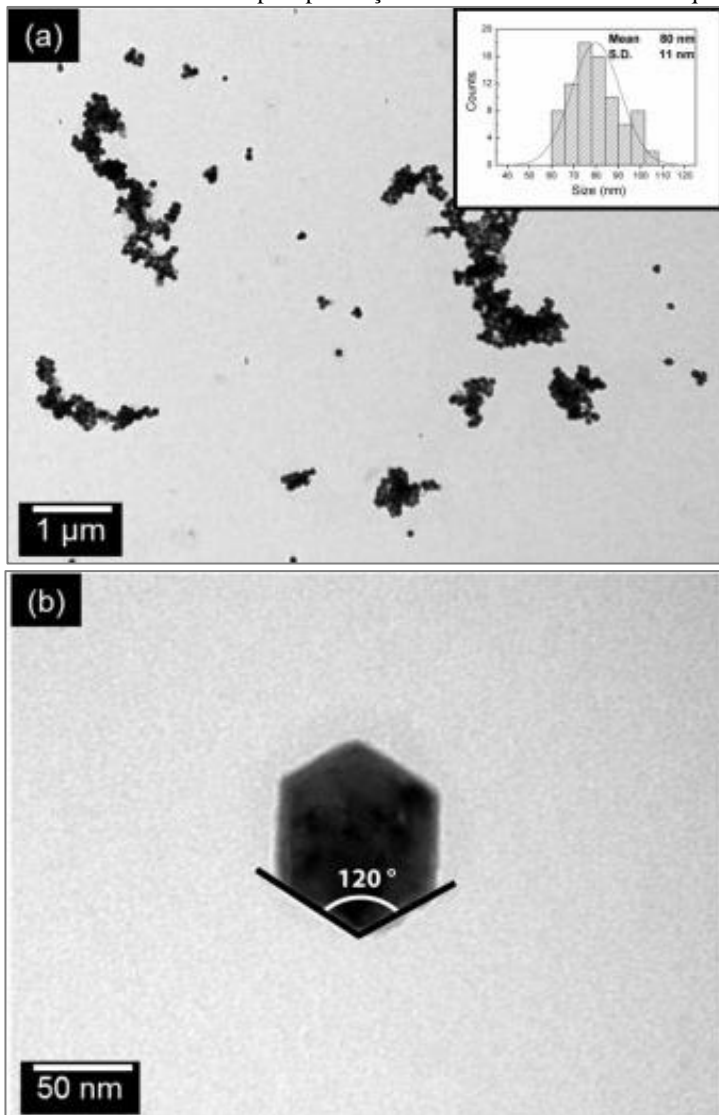
* Um polioliol é um álcool que possui múltiplos grupos hidroxila.

nucleação e crescimento de nanopartículas e sua estabilização no coloide [133,134]. Ainda, as reações podem ser realizadas em temperaturas maiores devido aos pontos de ebulição dos polióis serem normalmente superiores ao da água, permitindo a produção de materiais suficientemente cristalinos sem a necessidade de altas pressões e autoclaves.

O método poliol já provou ser eficiente para a produção de uma grande variedade de nanomateriais [135,136,137]. A produção de sulfetos metálicos pelo método já vem sendo realizada pelo menos desde 2001 [138]. Dois anos depois surgem os primeiros relatos da síntese de sulfetos de níquel por rota semelhante [116]. Atualmente já foram reportadas aplicações de sulfetos de níquel *via* método poliol em eletroquímica [28] e na sulfetação de *nanochains* de níquel metálico Ni^0 [139].

O nosso grupo de pesquisa teve recentemente a conclusão de uma dissertação de mestrado dedicada a produção de sulfetos de níquel da fase h-NiS com substituição parcial de paládio em trietileno glicol (TEG) pelo método poliol [82]. Nesta rota, sementes de sulfeto de paládio, PdS, serviram como sítios de nucleação, crescimento e cristalização das nanopartículas. Acredita-se que ocorreu uma troca catiônica entre níquel e paládio nos sulfetos h-NiS, promovendo a formação de compostos $Ni_{(1-x)}Pd_{(x)}S$. Em outra rota recentemente publicada pelo nosso grupo de pesquisa [93], utilizando-se sementes de NiS como sítios de nucleação, ocorreu o crescimento de nanopartículas hexagonais monocristalinas da fase h-NiS pura, com tamanho de aproximadamente 80 nm. As nanopartículas se apresentaram separadas e com ângulos bem definidos dos cristais hexagonais, como pode ser visto na **Figura 15**.

Figura 15. (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas hexagonais monocristalinas de h-NiS, produzidas pelo método poliol (no detalhe o histograma do tamanho das nanopartículas); (b) detalhe de uma nanopartícula monocristalina hexagonal de h-NiS. A nucleação e crescimento foram assistidos pela presença de sementes de sulfeto de níquel.



Fonte: Adaptado de Semione *et al.* (2016).

2.3. ANTIFERROMAGNETISMO EM SISTEMAS NANOMÉTRICOS

A teoria clássica de Langevin (1905) para momentos magnéticos não-interagentes fornece a magnetização M através da função de Langevin $L(a)$ [72]:

$$\frac{M}{M_0} = L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) \quad (1)$$

$$L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) = \coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \left(\frac{k_B T}{\mu H}\right),$$

ou de forma mais compacta

$$L(a) = \coth(a) - \frac{1}{a} \quad (2)$$

$$a = \frac{\mu H}{k_B T},$$

onde $M_0 = n\mu$ (onde n é a densidade de momentos magnéticos μ), H é o campo aplicado, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura. Para condições em que a variável compacta a é pequena (campos H pequenos ou temperaturas T altas) a função $L(a)$ é praticamente uma reta. Um comparativo entre estas duas condições é ilustrado na **Figura 16(a)** para valores arbitrários. A teoria de campo molecular de Weiss [140] adiciona um termo de interação chamado de campo molecular $H_m = \gamma \cdot M$ ao campo H total, onde γ é a constante de campo molecular. Deste modo, a susceptibilidade magnética $\chi = dM/dH$ para a condição em que $L(a)$ é praticamente linear (a é pequeno) é dada por

$$\chi = \frac{C}{T + \theta}, \quad (3)$$

conhecida como Lei de Curie-Weiss (a Lei de Curie sendo um caso particular onde $\theta = 0$) onde C é a constante de Curie e $\theta = -\gamma M_0 / (3k_B)$ é a temperatura de Curie* paramagnética. Pode-se prever, teoricamente, três casos pela Lei de Curie-Weiss [72]:

- $\theta = 0$: é a formulação original de Curie para o caso de spins não-interagentes. Este é o caso de um perfeito paramagneto, que obedecerá à Lei de Curie, em que χ cai com o inverso da temperatura (como pode ser visto na **Figura 16(c)**). Ao

* Não confundir com a temperatura de Curie T_C , que virá a seguir.

realizarmos um *Curie plot** para este caso, observaremos uma reta que intercepta a origem.

- $\theta < 0$: um valor negativo para θ indica que o campo molecular está auxiliando o campo aplicado, e a tendência é um maior alinhamento dos momentos magnéticos entre si e com o campo aplicado. Este é o caso clássico para ferromagnetos (FM) acima da sua transição para o estado paramagnético. Neste caso, para se descrever a região paramagnética do material ferromagnético, modifica-se a **Equação (3)** para a forma

$$\chi = \frac{C}{T - T_C}, \quad (4)$$

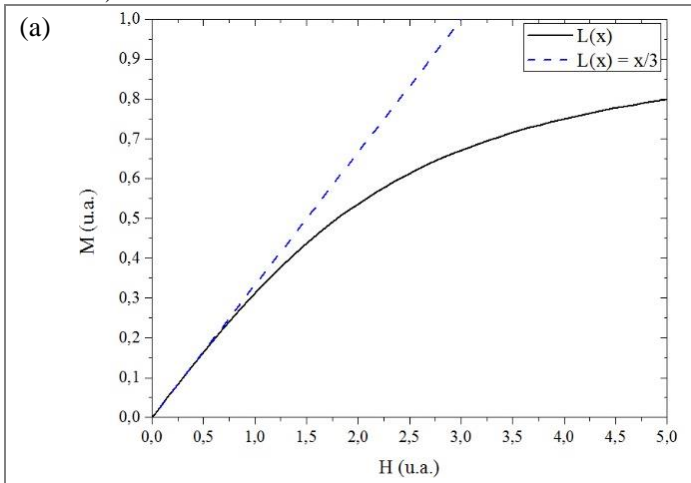
onde T_C é a temperatura de Curie para a qual o material sofre a transição da fase paramagnética ($\chi \sim 1/T$, acima de T_C) para a fase ferromagnética FM (abaixo de T_C – **Figura 16(b)**). O *Curie plot* para este caso intercepta o eixo das abscissas ($1/\chi = 0$) em T_C/C (**Figura 16(c)**).

- $\theta > 0$: um valor positivo para θ indica que o campo molecular está se opondo ao campo aplicado, e a tendência é tentar se desalinhar com o campo aplicado. Este é o caso clássico dos materiais antiferromagnéticos (AFM), para os quais a **Equação (3)** (com θ positivo) descreve a região paramagnética (acima da transição T_{AFM}^{PM}). Ao realizarmos o *Curie plot* para este caso, o eixo das abscissas ($1/\chi = 0$) seria interceptado em $-\theta/C^\dagger$ se extrapolássemos a reta $(T + \theta)/C$. Isto não ocorre, pois o comportamento da curva muda a partir da temperatura de Néel T_N , para a qual ocorre a transição da fase paramagnética (acima de T_N) para a fase AFM (abaixo de T_N – **Figura 16(c)**).

* Curva na qual se coloca o inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura (χ^{-1} vs. T).

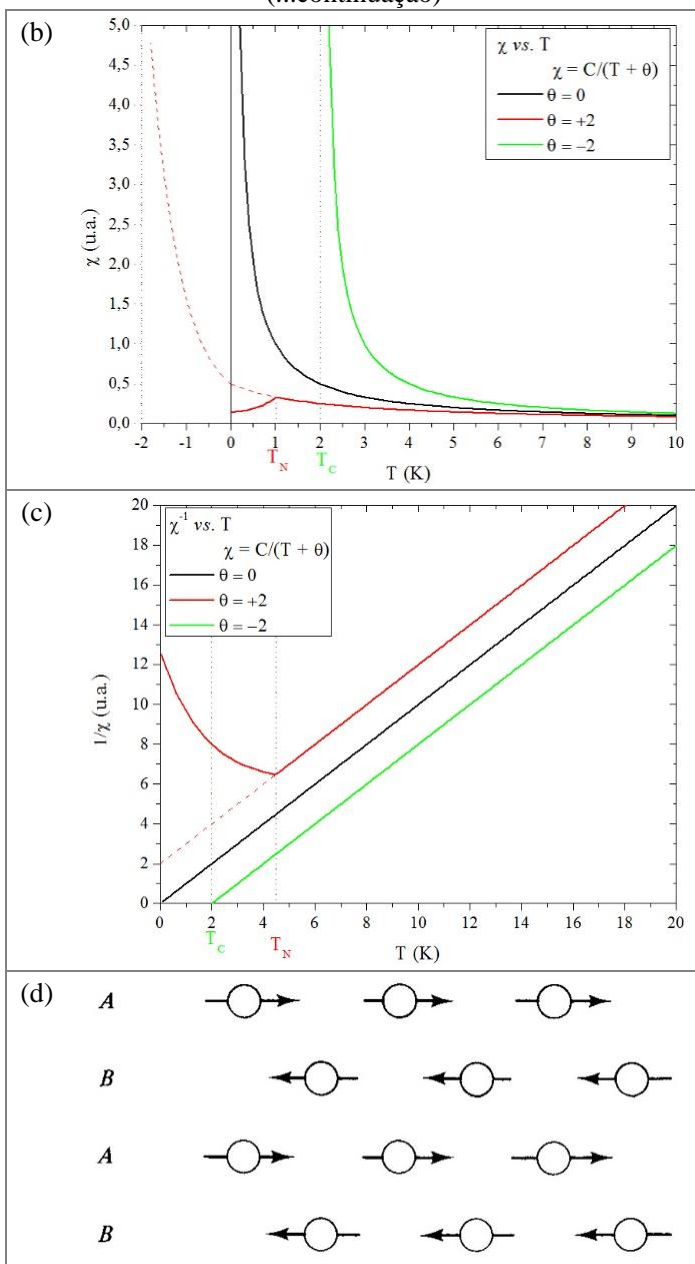
† Ressalta-se aqui que a teoria de campo molecular prevê que $\theta/T_N = 1$ para a transição paramagnética-AFM. Uma lista de dados de diversos autores pode ser encontrada em Cullity (2009), onde nota-se que θ/T_N possui valores que chegam a variar entre aproximadamente 1 a 6, e até mesmo possuindo valores negativos para certos compostos. Isso mostra que as hipóteses usuais (sítio A interagindo com sítio B, unicamente) são muito restritivas e falham em prever T_N . Ainda assim o valor de θ é importante, pois a teoria descreve bem o comportamento da magnetização e da susceptibilidade magnética acima e abaixo da T_N .

Figura 16. (a) Função de Langevin $L(x)$ se aproxima da reta $x/3$ para x pequeno (apenas o primeiro quadrante foi exibido). (b-c) Dependência (com valores arbitrários) da susceptibilidade magnética χ em função do parâmetro θ para um valor fixo $C = 1$ da constante de Curie: em (b) temos a curva χ vs. T (a linha tracejada é a extrapolação da função de χ abaixo da T_N , enquanto que a linha contínua abaixo da T_N indica o comportamento típico de materiais AFM nesta região); em (c) temos a curva χ^{-1} vs. T , onde o coeficiente linear informa a razão θ/C (a linha tracejada é a extrapolação da função de χ^{-1} abaixo da T_N , enquanto que a linha contínua abaixo da T_N indica o comportamento típico de materiais AFM nesta região). Na região paramagnética (para $\theta = 0$ isso ocorre em todo o gráfico) se observa o comportamento de Curie ($\chi \sim 1/T$), o que ocorre acima das transições em T_c para o FM e em T_N para o AFM. (d) Arranjo AFM das sub-redes A e B com, respectivamente, magnetização espontânea M_A e M_B (a campo aplicado H nulo).



(continua...)

(...continuação)



Fontes: (a-c) Autoria própria; (d) Cullity (2009).

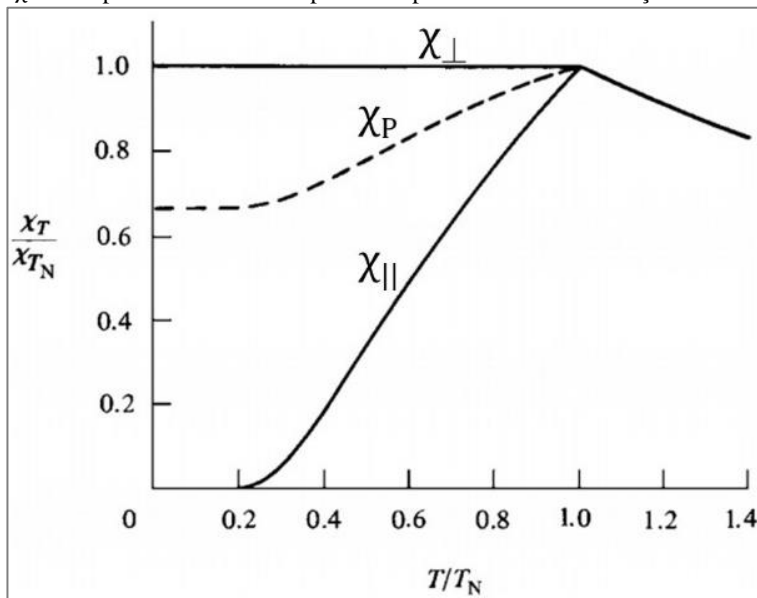
O modelo clássico da estrutura magnética de materiais AFM [72] consiste de duas sub-redes magnéticas independentes A e B, como representado na **Figura 16(d)**. O modelo de campo molecular introduz uma interação entre os sítios A proporcional e na direção oposta ao momento magnético do sítio B vizinho. Acima da temperatura de Néel T_N o material AFM, estando no regime paramagnético, – se comportará como descrito pela **Equação (1)** e **Equação (3)** (com θ positivo).

Abaixo da T_N , no regime AFM, e a campo aplicado nulo, cada sub-rede é espontaneamente magnetizada pelo campo molecular da outra sub-rede, e a magnetização resultante é nula (devido ao campo molecular de cada sub-rede se opondo à outra):

$$\begin{aligned} M &= M_A + M_B = 0 \\ M_A &= -M_B. \end{aligned} \tag{5}$$

Um campo aplicado pode produzir uma pequena magnetização. A susceptibilidade resultante vai depender do ângulo do campo aplicado com o eixo das sub-redes A e B. O comportamento da curva χ vs. T calculado por Cullity [72] pode ser visto na **Figura 17** para um campo aplicado tanto perpendicularmente (χ_{\perp}) quanto paralelamente (χ_{\parallel}) ao eixo de magnetização das sub-redes A e B. Há também a curva χ_P para um espécime, sem orientação preferencial, na forma de pó ou um policristal. Os detalhes dos cálculos fogem um pouco do escopo deste texto, mas podem ser encontrados na publicação original [72]. O gráfico mostra a região de temperaturas próximas de T_N e a região abaixo de T_N .

Figura 17. Curva calculada da variação da susceptibilidade magnética χ (normalizada pelo seu valor máximo em χ_T em $T = T_N$) em função de T para um material AFM próximo e abaixo da temperatura de Néel T_N : em χ_{\perp} o campo está aplicado perpendicularmente ao eixo de magnetização das sub-redes A e B; em χ_{\parallel} o campo está aplicado paralelamente ao eixo de magnetização das sub-redes; em χ_P um espécime na forma de pó ou um policristal com orientações aleatórias.



Fonte: Adaptado de Cullity (2009).

2.3.1.1. O momento magnético de nanopartículas antiferromagnéticas

Usualmente nanopartículas (NP) de materiais AFM possuem momentos magnéticos não-nulos. Em modelos sugeridos por Néel [88] (v. **Tabela 3**), isto pode ser devido ao número finito N de spins de átomos magnéticos nas duas sub-redes A e B (**Figura 16(d)**) de materiais AFM. A ocupação randômica dos sítios das duas sub-redes A e B, como as representações da **Figura 18**, acaba resultando num momento magnético descompensado μ_u (subíndice $u = uncompensated$). Isto significa que deixam de ser antiferromagnéticas no sentido explícito. Ainda assim, estas demonstram propriedades magnéticas com

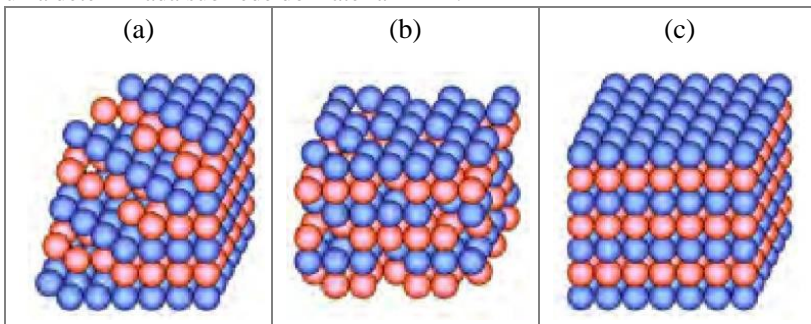
dependências diferentes se comparadas com nanopartículas ferromagnéticas e ferrimagnéticas [141,142,143].

Tabela 3. Proporção entre o número de spins descompensados e o modelo de ocupação dos N átomos magnéticos nas sub-redes AFM (modelos sugeridos por Néel).

Modelo de nanopartículas com N átomos magnéticos	Número de spins descompensados
Ocupação randômica dos sítios das sub-redes (todo o volume)	$N^{1/2}$
Ocupação randômica dos sítios da superfície (volume livre de defeitos)	$N^{1/3}$
Número ímpar de planos acoplados antiferromagneticamente	$N^{2/3}$

Fonte: Néel (1961).

Figura 18. Três casos de spins descompensados no modelo de Néel (para um cubo) para a origem do momento magnético na partícula: (a) spins faltando aleatoriamente dentro da partícula; (b) spins faltando aleatoriamente na superfície da partícula; (c) número ímpar de sub-redes no cubo. Sítios magnéticos foram representados por duas cores distintas, em que cada cor representa os sítios de uma determinada sub-rede do material AFM.



Fonte: Bahl (2006).

Dados experimentais da magnetização de NP de NiO [144] puderam ser explicadas pelos modelos de Néel: o momento magnético era proporcional a $N^{1/3}$ e aproximadamente proporcional ao diâmetro nas NP. Isto é explicável como sendo uma ocupação randômica dos sítios da superfície da NP (**Figura 18(b)**). Em contrapartida, estudos com NP de ferritina, que normalmente possuem baixa cristalinidade, estas possuíam μ_u proporcional a $N^{1/2}$ [145,146,147,148], sugerindo ocupação randômica

(**Tabela 3**) em todo o volume (**Figura 18(a)**) segundo modelo de Néel. Em outra linha, estudos de caso mostram teoricamente que a estrutura magnética de certas NP de NiO podem possuir até oito sub-redes [149,150], diferente do modelo clássico na **Figura 16(d)** de duas sub-redes magnéticas.

2.3.1.2. Medidas de magnetização

Diversos estudos, em grandes campos aplicados, da magnetização e da susceptibilidade inicial mostram que estes valores são consideravelmente maiores em nanopartículas (NP) de materiais AFM em comparação ao *bulk* [10]. Ainda assim, o modelo clássico de magnetização, descrito pela função de Langevin $L(a)$ na **Equação (1)** e **Equação (2)**, tem sido bem-sucedido para descrever dados experimentais de nanopartículas ferromagnéticas (FM) e ferrimagnéticas (FerriM) acima da temperatura de bloqueio superparamagnético T_B^* . Costuma-se incluir um termo linear nestas equações para dados de nanopartículas AFM [10], a fim de descrever a susceptibilidade antiferromagnética χ_{AFM} . A **Equação (1)** modificada fica da forma

$$M = M_0(T) \cdot L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) + \mu_0^{-1} \chi_{AFM} H \quad (6)$$

onde $M_0(T)$ é a magnetização de saturação na temperatura T e μ_0 é a permeabilidade do vácuo.

A direção da magnetização das sub-redes de NP pode flutuar devido a energia magnética anisotrópica $E(\theta)$, que pode ser comparável a energia térmica [10]. Para NP com diâmetros abaixo de um diâmetro crítico [72], a anisotropia magnética de NP, normalmente assumida como uniaxial, possui energia anisotrópica $E(\theta)$ por partícula da forma

$$E(\theta) = K \cdot V \cdot \sin^2 \theta \quad (7)$$

onde K é a constante da energia magnética anisotrópica, V é o volume da partícula e θ é o ângulo entre a direção da magnetização (da sub-rede) e a direção do eixo fácil de magnetização. Com um campo aplicado H [72]:

$$E(\theta) = K \cdot V \cdot \sin^2 \theta + V \cdot H \cdot M_S \cdot \cos \theta \quad (8)$$

onde M_S é a magnetização de saturação. A barreira de energia ΔE para inverter a magnetização da sub-rede é dada por [72]

* A temperatura de bloqueio superparamagnético T_B é definida quando o tempo de relaxação superparamagnético τ (o tempo médio entre a inversão da magnetização da sub-rede, induzida termicamente) é igual a escala de tempo da medida da técnica experimental empregada.

$$\Delta E = K \cdot V \cdot \left(1 - \frac{H \cdot M_S}{2K} \right)^2. \quad (9)$$

A expressão aproximada para o tempo de relaxação superparamagnético τ (o tempo médio entre a inversão da magnetização da sub-rede, induzida termicamente) é dada por Néel-Brown [151,152]:

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{K \cdot V}{k_B T}\right) \quad (10)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura (τ_0 normalmente é da ordem de 10^{-13} - 10^{-9} s). A temperatura de bloqueio superparamagnético T_B é definida quando o tempo de relaxação é igual a escala de tempo da medida da técnica experimental empregada [72]. Acima de T_B não há coercividade, pois o valor da magnetização M está em equilíbrio térmico. Abaixo de T_B a coercividade aumenta com a diminuição da temperatura.

Em estudos de magnetização DC (escala de tempo da ordem de 10 s), é comum se realizar medidas de magnetização a *Zero-Field-Cooled* * (ZFC) e *Field-Cooled-Warming* † (FCW) [153,154,155]. Observa-se uma diferença entre as medidas abaixo da temperatura de irreversibilidade T_{IRR} ‡ – nas curvas ZFC aparece um pico a uma temperatura T_p na mesma ordem de magnitude da temperatura de bloqueio T_B §.

Ao se aplicar o campo H e medir a curva de aquecimento M vs. T para as medidas ZFC, a simetria da rede magnética é quebrada pela presença de H [10]. Ocorre um aumento gradativo da magnetização e, quando grande parte dos momentos estão alinhados com H , é alcançada a temperatura de bloqueio T_B – para a qual a magnetização será máxima. Os momentos magnéticos passam a se desorganizar pelo aumento da energia térmica, diminuindo a magnetização e transitando do comportamento ferromagnético (FM) ou ferrimagnético (FerriM) para o comportamento paramagnético – ou superparamagnético (SPM), para NP.

* Medidas em que a amostra é resfriada a campo nulo, para então se iniciar as medidas.

† Medidas em que a amostra é resfriada sob um campo aplicado, para então se iniciar as medidas.

‡ Acima T_{IRR} as curvas FCW e ZFC se unem. A diferença entre as duas curvas de magnetização se chama remanência induzida $R_{em} = M_{FCW} - M_{ZFC}$.

§ Se a amostra de partículas não-interagentes for genuinamente monodispersiva a magnetização ZFC terá magnitude máxima na temperatura de bloqueio T_B .

Em medidas FCW, os domínios magnéticos se orientam preferencialmente ao campo H, e a curva se inicia com magnetização máxima devido aos domínios magnéticos bloqueados na direção de H. O aumento da temperatura desorganiza o sistema e diminui a magnetização, e a partir da temperatura de bloqueio T_B se estabelece o comportamento paramagnético (ou SPM).

A relação entre T_p e T_B para nanopartículas AFM de momentos magnéticos descompensados não possui uma relação simples [156,157], diferente do caso de amostras FM e FerriM*. É importante lembrar que a susceptibilidade magnética de amostras AFM possui um máximo na temperatura de Néel T_N (**Figura 16(b)** e **Figura 17**), portanto nem todo pico na curva de magnetização ZFC pode ser atribuído a uma T_B de um estado SPM.

* Amostras com uma distribuição de partículas FM ou FerriM terão a magnetização máxima em uma temperatura $T_p = \beta \cdot T_{bm}$, (T_{bm} = mediana da T_B), que depende do volume e da distribuição.

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão descritos os materiais (entre eles, os reagentes químicos), equipamentos de laboratório e de análise (sistema de refluxo, forno, cadinhos, centrifuga, estufa, balança, difratômetro de raios X, microscópios eletrônicos, etc...), e métodos utilizados na síntese e caracterização das amostras feitas neste estudo (método de preparação das amostras, lavagem, armazenamento, etc...).

3.1. REAGENTES

Foram utilizados reagentes de diversas indústrias. A **Tabela 4** resume a origem de cada material, bem como a sua respectiva Fórmula Condensada e Fórmula Molecular. Mais informações sobre as propriedades dos reagentes podem ser encontradas no **APÊNDICE A – Propriedade dos reagentes**.

Tabela 4. Características dos reagentes químicos utilizados na produção dos sulfetos de níquel neste trabalho.

Reagente (Abreviatura)	Fórmula Condensada	Fórmula Molecular	Fabricante
Acetato de níquel (NiAc)	$C_4H_6NiO_4 \cdot 4H_2O$	$Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	Vetec
Acetato de manganês (MnAc)	$C_4H_6MnO_4 \cdot 4H_2O$	$Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	Vetec
Tiouréia (TU)	$CS(NH_2)_2$	NH_2CSNH_2	Lafan
Etileno glicol (EG)	$C_2H_6O_2$	$HOCH_2CH_2OH$	Vetec
Etanol (EtOH)	C_2H_6O	CH_3CH_2OH	Vetec

O uso das respectivas fontes de níquel, manganês e enxofre são de fácil acesso e manuseio, baratos, e possuíam disponibilidade no laboratório. Os dióis (*e.g.*: EG) também possuem essas características, além de serem muito utilizados em rotas de química verde*.

* Química verde é um conceito relacionado à ciência utilizada de forma sustentável com a natureza, minimizando-se a sua degradação.

3.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Esta seção discute os métodos de síntese utilizados para a produção de sulfetos de níquel neste trabalho. As rotas utilizadas aqui têm os seus protocolos descritos através de exemplos nas próximas seções terciárias: **Procedimento da Rota S(x) – Método *Solventless* (3.2.1)**; **Procedimento da Rota P(t) – Método Poliol (3.2.2)**; **Procedimento da Rota PM(x) – Método Poliol Modificado (3.2.3)**. A ordem das sessões segue a cronologia original da produção dos sulfetos de níquel neste trabalho. A relação dos métodos e condições experimentais empregados se encontram na **Tabela 5**.

Tabela 5. Relação dos métodos e condições experimentais empregados neste trabalho.

Amostra	Método	Reagentes	Composição almejada (Ni _(1-x) Mn _(x) S)	Tempo de reação
S1(0,0%)	<i>Solventless</i>	TU + NiAc	-	100 min
S1(5,0%)	(Rota S(x))	TU + NiAc + MnAc	x = 5,0%	100 min
S2(0,0%)		TU + NiAc + EG	-	100 min
S2(0,0%) ^{200min}		TU + NiAc + EG	-	200 min
P _{80min}	Poliol	TU + NiAc + EG	-	80 [†] min
P000min	(rampa de aquecimento*	TU + NiAc + EG	-	0 min
P030min	-	TU + NiAc + EG	-	30 min
P	Rota P(t)	TU + NiAc + EG	-	100 min
PM(0,0%) ^{030min}	Poliol	TU + NiAc + EG	-	30 min
PM(0,0%) ^{060min}	modificado	☒	-	60 min
PM(0,0%) ^{090min}	(injeção do agente	☒	-	90 min
PM(0,0%) ^{120min}	sulfetante [‡] -		-	120 min
PM(0,0%)	Rota PM(x)		-	720 min
PM(0,5%)		TU + NiAc + MnAc + EG	x = 0,5%	720 min
PM(1,5%)		TU + NiAc + MnAc + EG	x = 1,5%	720 min
PM(3,0%)		TU + NiAc + MnAc + EG	x = 3,0%	720 min
PM(5,0%)		TU + NiAc + MnAc + EG	x = 5,0%	720 min

* O tempo de aquecimento para a solução ir da temperatura ambiente até a temperatura de patamar de 190 °C foi 100 min. O tempo de reação é contado a partir do momento em que a solução atinge a temperatura de patamar de 190 °C.

† Interrompeu-se o aquecimento da amostra após 80 min, e se encerrou a reação. Até este momento a temperatura alcançou a marca de 184 °C.

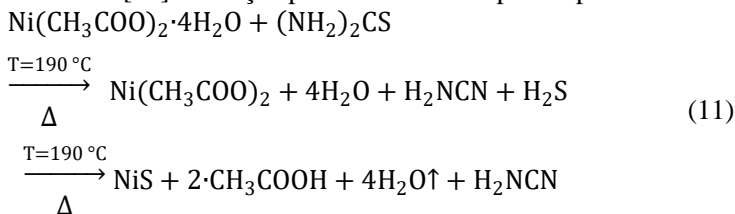
‡ O tempo de reação é contado a partir do momento em que a solução com o agente sulfetante (EG + TU) é adicionada gota-a-gota na solução de EG + NiAc/NiAc + MnAc.

3.2.1. Procedimento da Rota S(x) – Método *Solventless*

O método *solventless* foi escolhido como uma rota eficiente para a produção de sulfetos de níquel nanoestruturados, em especial da fase h-NiS [91]. Esta rota têm a sua literatura revisitada na seção 2.2.2 – **Rotas sem solvente**. Utilizou-se a **Amostra S1(0,0%)** como exemplo para o procedimento tipicamente adotado para a síntese:

- I. Macerar* 2,5 mmol (0,622 g) de NiAc;
 - i. Utilização de um graal e pistilo de ágata (**Figura 19(a)**);
 - ii. O pó deve ficar bem desagregado;
- II. Macerar 2,75 mmol (0,209 g) de TU, assim como realizado no item I;
- III. Misturar, com a ajuda de um bastão de vidro, o NiAc e a TU em um cadinho de porcelana (**Figura 19(b)**);
- IV. O cadinho, junto dos reagentes, é levado a um forno pré-aquecido a 190 °C;
 - i. A reação é mantida por 100 minutos (min).

Detalhes da decomposição dos reagentes podem ser encontrados em trabalho anterior [92]. A reação pode ser resumida pela expressão abaixo:



Os compostos da reação acima são conhecidos subprodutos da decomposição dos reagentes [92,158,159,160].

Após os 100 min de síntese, obtém-se uma mistura negra que é resfriada naturalmente até a temperatura ambiente, para então passar pelo protocolo de lavagem (Seção 3.3). Neste trabalho, o conjunto de amostras produzidas por este método foi categorizado como o conjunto de amostras da **Rota S(x)**.

* O processo de moagem se deve para aumentar a área específica dos reagentes, facilitando a reação.

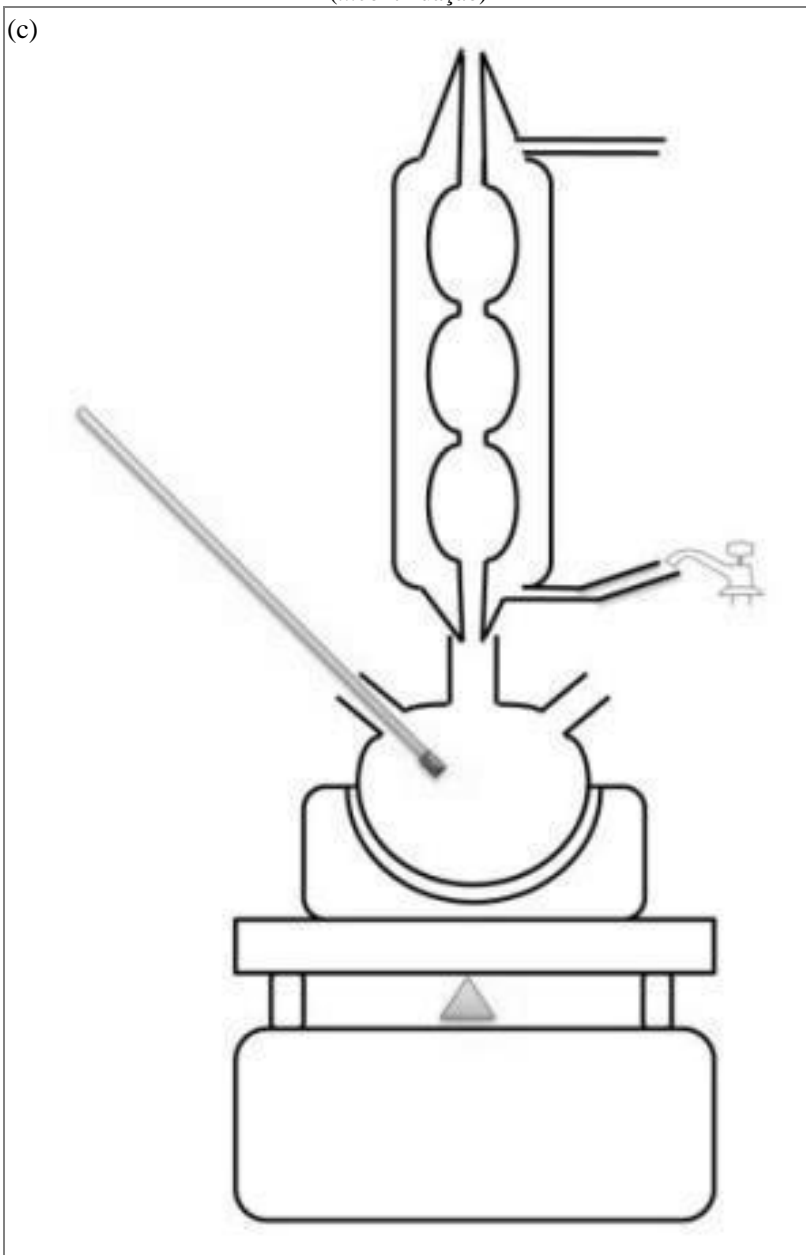
Figura 19. (a) Graal de ágata; (b) cadinhos de porcelana; (c) representação do balão de três bocas acoplado a um condensador sobre a placa de aquecimento – aparato para a realização das sínteses pelo método poliol.



(continua...)

(...continuação)

(c)



Fonte: Autoria própria.

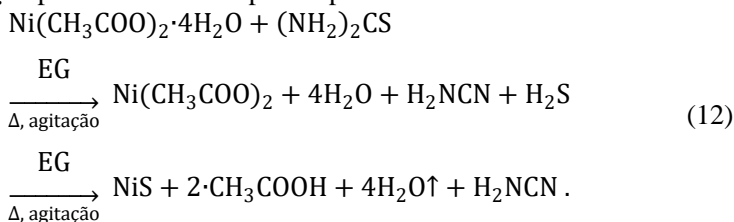
3.2.2. Procedimento da Rota P(t) – Método Poliol

O método poliol foi empregado como uma rota de produção de sulfetos de níquel (aqui chamada de **Rota P(t)**), na qual é possível controlar o tamanho e forma das partículas nanoestruturas. Um resumo da literatura atual referente ao método poliol se encontra em seção anterior (**2.2.3** – Método poliol). Em uma síntese típica foi empregado o seguinte procedimento (a **Amostra P** é utilizada como exemplo):

- I. Macerar 2,5 mmol (0,622 g) de NiAc;
 - i. Utilização de um graal e pistilo de ágata;
 - ii. O pó deve ficar bem desagregado;
- II. Macerar 2,75 mmol (0,209 g) de TU, assim como realizado no item I;
- III. Misturar o NiAc e a TU em 30 mL de EG – (NiAc + TU + EG = A), e aquecer a mistura até a temperatura de patamar (190 °C);
 - i. Utilização de um balão de três bocas acoplado a um condensador* e uma placa de aquecimento (esquema na **Figura 19(c)**);
 - ii. Auxílio de agitação magnética, que permanecerá até o fim da reação;
 - iii. A temperatura da reação é medida através de um termopar que foi mergulhado na solução (**Figura 19(c)**);
- IV. Manter a mistura sob agitação constante por 100 min a partir do momento que alcançar a temperatura de patamar de 190 °C (que permanece constante ao longo da síntese);

O etileno glicol (EG) tem um papel fundamental na preparação das amostras. O EG atua tanto como meio reacional e meio dispersante, o qual pode efetivamente absorver e estabilizar a superfície das partículas [90].

A reação pode ser resumida pela expressão abaixo:



* Ao se trabalhar a temperaturas próximas do ponto de fusão do poliol, deve-se utilizar um sistema de refluxo. Com isto, o poliol não é consumido, a atmosfera é quase ausente de ar e pode-se trabalhar com maiores tempos de reação.

Após os 100 min de síntese, obtém-se uma mistura negra que é resfriada naturalmente até a temperatura ambiente. O material formado na síntese forma um coloide que precisa ser separado do polioliol (e.g. **Figura 20(a)**). Para tal, a mistura passa pelo protocolo de lavagem (**Seção 3.3**).

3.2.3. Procedimento da Rota PM(x) – Método Polioli Modificado

A definição do método polioliol permite que existam modificações da forma tradicional de empregá-lo. Este trabalho contém um conjunto de sínteses que foram englobadas no que foi chamado de método Polioliol Modificado (**Rota PM(x)**). Neste último caso, o agente sulfetante (no caso, a TU) é adicionado à mistura de NiAc + EG após esta última ter atingido a temperatura de patamar (190 °C). Para ilustrar o procedimento, são utilizados os seguintes passos para a produção da **Amostra PM(0,0%)**:

- I. Macerar 2,5 mmol (0,622 g) de NiAc;
 - i. Utilização de um graal e pistilo de ágata;
 - ii. O pó deve ficar bem desagregado;
- II. Misturar o NiAc em 20 mL de EG – (NiAc + EG = A), e aquecer a mistura até a temperatura de patamar (190 °C);
 - i. Utilização de um balão de três bocas acoplado a um condensador* e uma placa de aquecimento;
 - ii. Auxílio de agitação magnética, que permanecerá até o fim da síntese;
 - iii. A temperatura da reação é medida através de um termopar que foi mergulhado na solução (**Figura 19(c)**);
- III. Macerar 2,75 mmol (0,209 g) de TU, assim como realizado no item I;
- IV. Misturar a TU em 10 mL de EG – (TU + EG = B);
 - i. Auxílio de agitação magnética, que permanecerá por 30 min;
- V. Gota-a-gota, adicionar a mistura B em A (esta última já na temperatura de 190 °C);
- VI. Manter a nova mistura a 190 °C por 12 h;

* Ao se trabalhar a temperaturas próximas do ponto de fusão do polioliol, deve-se utilizar um sistema de refluxo. Com isto, o polioliol não é consumido e pode-se trabalhar com maiores tempos de reação.

- i. Manter a agitação magnética constante ao longo da síntese;

O EG tem um papel fundamental na preparação das amostras. O EG atua tanto como meio reacional e meio dispersante, o qual pode efetivamente absorver e estabilizar a superfície das partículas [90]. Após a injeção da TU, a reação pode ser resumida pela expressão anteriormente apresentada na **Equação (12)**.

Após as 12 h de síntese, obtém-se uma mistura negra que é resfriada naturalmente até a temperatura ambiente. O material formado na síntese forma um coloide que precisa ser separado do polioliol (*e.g.* **Figura 20(a)**). Para tal, a mistura passa pelo protocolo de lavagem (**Seção 3.3**).

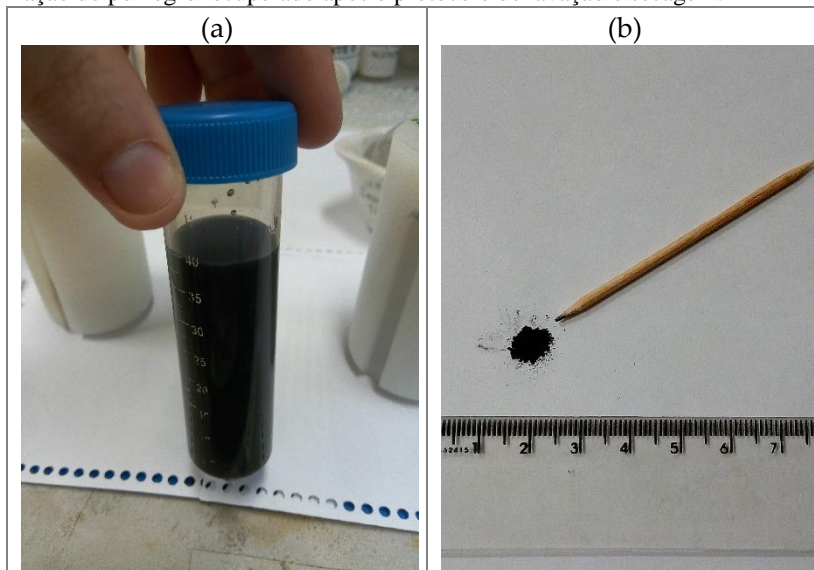
A **Rota PM(x)** foi empregada como rota principal de síntese das amostras neste trabalho. Víamos a rampa de aquecimento do método polioliol tradicional como mais uma variável de difícil controle no método de produção. No Método Polioliol Modificado, a injeção do agente sulfetante na solução já aquecida dos sais metálicos evita a questão da rampa de aquecimento.

3.3. PROTOCOLO DE LAVAGEM, SECAGEM E ARMAZENAMENTO DAS AMOSTRAS

Todas as amostras seguiram o mesmo processo de lavagem. Por três vezes, o material é lavado em água destilada e centrifugado a 3000 RPM dentro de tubos de ensaio (a fim de decantar o material sólido da suspensão no solvente). O processo é repetido igualmente com etanol no lugar da água. O etanol permite extrair a água da superfície do material, otimizando a secagem. Para a centrifugação das amostras foi utilizada uma centrífuga QUIMIS Q222TM2.

As amostras foram secas em uma estufa marca Marconi modelo MA 030/12 a 60°C durante uma hora sob vácuo (aproximadamente 60 Torr), para então serem temporariamente armazenadas em dessecador de sílica-gel. O produto final em todos os casos é da forma de um pó negro e bastante fino (*e.g.* **Figura 20(b)**). A balança utilizada para medir a massa das amostras e reagentes foi da marca Gehaka modelo BG200.

Figura 20. (a) Fotografia do coloide recém obtido de uma síntese de NiAc e TU em EG *via* método poliol (na ocasião, cerca de 10 mL de água foram adicionados para ajudar a extrair o coloide do balão de três bocas); (b) fotografia de uma fração do pó negro recuperado após o protocolo de lavação e secagem.



Fonte: Autoria própria.

3.4. CARACTERIZAÇÕES

Esta seção traz a descrição das técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho, bem como os modelos e marcas dos aparelhos utilizados. Alguns cálculos de como os dados foram tratados são explicados. Porém, os cálculos explícitos para cada amostra não foram incluídos.

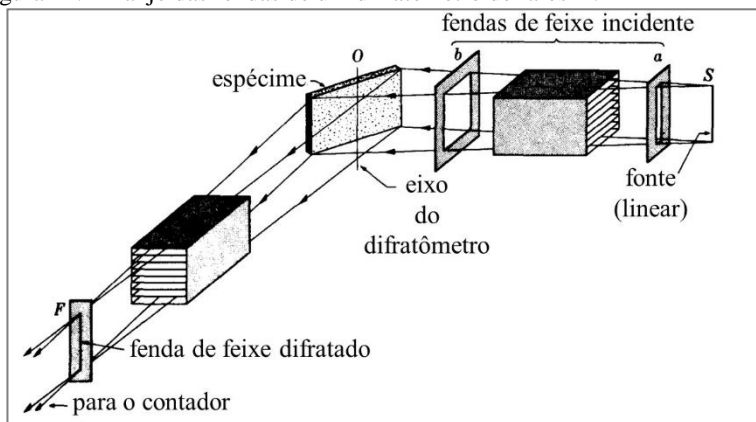
3.4.1. Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro marca PANalytical modelo X'Pert PRO MPD do LDRX-UFSC, configuração de reflexão na geometria Bragg-Brentano θ - θ , utilizando radiação de cobre ($\text{CuK}_{\alpha 1}$; $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$; $\text{CuK}_{\alpha 2}$; $\lambda = 1,544426 \text{ \AA}$). Ótica incidente: fenda Soller de $0,04 \text{ rad}$; fenda divergente de $1/4^\circ$; máscara de 10 mm ; fenda antiespalhamento de $1/2^\circ$. Ótica difratada: fenda

antiespalhamento de 5 mm; fenda Soller de 0,04 rad; filtro de Ni; detector X'Celetor.

Um esquema da ótica de um difratômetro está na **Figura 21**, adaptada de Cullity (1978) [161]. Neste esquema, a fonte de radiação de cobre estaria em *S*. Ainda na ótica incidente, a fenda Soller (na **Figura 21**, entre as fendas *a* e *b*) controla a divergência axial do feixe de raios X incidente através de uma série de placas metálicas pouco espaçadas e orientadas paralelamente ao plano definido por *SOF*. Após a fenda Soller foi utilizado uma fenda divergente para definir a divergência do feixe incidente no plano *SOF* (consequentemente se controla o comprimento de amostra a ser irradiado), seguida de uma máscara para controlar a largura axial do feixe. O feixe ainda passa por um acessório antiespalhamento que termina em uma fenda antiespalhamento. O feixe então ilumina a amostra, que é centralizada no eixo do difratômetro. O feixe difratado passa por outro acessório antiespalhamento seguido de outra fenda Soller. Antes de chegar ao detector (na **Figura 21**, contador), o feixe passa por um filtro escolhido de modo a suprimir a radiação K_{β} da fonte de raios X (no caso deste trabalho, níquel para atenuar a radiação CuK_{β}).

Figura 21. Arranjo das fendas de um difratômetro de raios X.



Fonte: Adaptado de Cullity.

A análise dos perfis gerados pela técnica de difração de raios X (DRX) permite a identificação de fases cristalinas e amorfas. A posição angular dos picos obtidos pelas reflexões características das amostras é dada pela Lei de Bragg:

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = m\lambda \quad (13)$$

onde d_{hkl} é a distância entre planos cristalográficos adjacentes de índice de Miller (hkl), θ é o ângulo entre o feixe incidente e o plano cristalográfico, λ é o comprimento de onda da radiação incidente e m é um número inteiro [161]. A identificação dos picos foi feita através do programa X'Pert HighScore Plus utilizando o banco de dados PDF-2 do ICDD (*The International Centre for Diffraction Data*).

3.4.1.1. Separação do tamanho e da microdeformação

O alargamento β das linhas de difração se deve a fatores instrumentais e fatores estruturais da amostra medida [162]. A influência do tamanho finito $\langle D \rangle$ dos domínios cristalinos coerentes da amostra é bem conhecida pela Fórmula de Scherrer, dada por:

$$\langle D \rangle = \frac{\kappa \lambda}{\beta^D \cos \theta} \quad (14)$$

onde: κ é a constante de Scherrer; λ é o comprimento de onda da radiação incidente (para este trabalho, utilizou-se a radiação do cobre $\text{CuK}_{\alpha 1}$; $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$); β^D é a contribuição para o alargamento da linha de difração analisada oriunda da finitude do domínio cristalino coerente. Convencionalmente, chama-se $\langle D \rangle$ de diâmetro médio de cristalito.

A derivação original de Scherrer assumia perfis de difração gaussianos e cristalitos uniformes e cúbicos [163]. A acurácia da determinação de $\langle D \rangle$ depende majoritariamente da determinação de β . A escolha de κ e β estão intimamente ligadas e determinam a definição para o valor de $\langle D \rangle$ a ser calculado. Ainda assim, o valor de κ também varia com a forma assumida para o domínio cristalino coerente e a respectiva linha de difração (alguns exemplos na **Tabela 6**). Neste trabalho vamos assumir que os cristalitos possuem formato esférico e utilizaremos a largura à meia altura Γ dos picos para estimar $\langle D \rangle$. A largura meia altura fornece $\langle D \rangle_A$, o diâmetro médio de cristalito ponderado pela área medida, como sendo aproximadamente proporcional à raiz da razão entre o valor esperado da quarta potência e o valor esperado da segunda potência do diâmetro do cristalito. A título de comparação, o valor calculado para $\langle D \rangle_V$ – diâmetro médio de cristalito ponderado pelo volume medido – pode facilmente ser 50% maior que o valor de $\langle D \rangle_A$ [163,164].

Outra possível contribuição estrutural para o alargamento das linhas de difração é a microdeformação, que caracteriza as distorções da rede cristalina [162]. O limite superior aproximado $\langle e \rangle$ da microdeformação é dado por:

$$\beta^e = 4\langle e \rangle \tan \theta \quad (15)$$

tal que β^e é a contribuição para o alargamento da linha de difração analisada oriunda das distorções da rede cristalina. As grandezas $\langle e^2 \rangle$ e $\langle e \rangle$ são características diferentes da microdeformação contida no volume medido; para uma deformação do tipo gaussiana o valor de $\langle e \rangle$ é 25% maior que $\sqrt{\langle e^2 \rangle}$ [165].

Tabela 6. Correspondências entre o alargamento de linha definido, $\langle D \rangle$ e κ .

Definição do alargamento de linha β	β_i (área do pico/altura)	Γ (largura a meia altura)
Diâmetro de cristalito	$\langle D \rangle_i = \frac{\langle D^2 \rangle_A}{\langle D \rangle_A}$	$\langle D \rangle_w = \frac{\pi}{\sqrt{6}} \sqrt{\frac{\langle D^4 \rangle_A}{\langle D^2 \rangle_A}}$
Constante de Scherrer*	κ_i	κ_w
		Esferas
	$\frac{4}{3} \sqrt{\frac{\pi}{6}}$	0,8290
		Cubos
	1,0000 (100)	0,8859 (100)
	1,0607 (110)	0,8340 (110)
	1,1547 (111)	0,8551 (111)

Fonte: Langford *et al.* (1978).

Duas distribuições comumente usadas para analisar difratogramas de DRX são a distribuição Lorentziana $L(x)$ (ou de Cauchy) e a distribuição Gaussiana $G(x)$:

$$\begin{aligned}
 L(x) &= \frac{C_0^{1/2}}{\pi \cdot \Gamma} [1 + C_0 x^2]^{-1} \\
 &= \frac{2}{\pi \cdot \Gamma} \left[1 + 4 \left(\frac{\theta}{\Gamma} \right)^2 \right]^{-1} \\
 G(x) &= \frac{C_1^{1/2}}{\pi^{1/2} \cdot \Gamma} \text{Exp}[-C_1 x^2]
 \end{aligned} \quad (16)$$

* Utilizou-se neste trabalho $\kappa_w = 0,8290$; assumindo-se que os cristalitos possuem formato esférico (neste caso o valor de κ_w é o mesmo para todas as linhas de difração).

$$= \frac{2}{\Gamma} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \text{Exp} \left[-4 \ln 2 \left(\frac{\theta}{\Gamma} \right)^2 \right]$$

onde as constantes foram escolhidas de tal forma que o parâmetro Γ coincida exatamente com a largura à meia altura (que já vinha sendo descrita pelo mesmo símbolo). Outro parâmetro bastante utilizado é a razão entre a área e a altura do pico, β_i (conhecido pelo termo inglês *integral breadth*), que para $L(x)$ e $G(x)$ são respectivamente:

$$\begin{aligned} \beta_i^G &= \frac{\Gamma}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \\ \beta_i^L &= \frac{\pi \cdot \Gamma}{2}. \end{aligned} \quad (17)$$

Neste trabalho utilizou-se a distribuição pseudo-Voigt $pV(x)$ para descrever os efeitos estruturais das amostras nas linhas de difração:

$$pV(x) = \eta \cdot L(x) + (1 - \eta) \cdot G(x) \quad (18)$$

que consiste da combinação linear das distribuições Lorentziana e Gaussiana, onde o parâmetro η é conhecido como fator de forma.

Um dos métodos para se determinar as contribuições β^D e β^e , consiste em assumir que a componente Lorentziana do perfil é puramente proveniente do tamanho de cristalito, enquanto a contribuição Gaussiana provém da microdeformação:

$$\begin{aligned} \beta^L &= \beta^{<D>} \\ \beta^G &= \beta^{<e>}. \end{aligned} \quad (19)$$

O método foi sugerido inicialmente por de Keijser *et al.* utilizando distribuições do tipo Voigt $V(x)$ [166]. Estas consistem da convolução entre $L(x)$ e $G(x)$. A deconvolução pode ser bastante trabalhosa e exigir cálculo computacional prolongado. Uma aproximação numérica pode ser obtida através das “Expressões TCH”, que consistem de fórmulas empíricas que associam os parâmetros de $V(x)$ aos respectivos parâmetros Γ e β_i das componentes $L(x)$ e $G(x)$ [167]. A ideia pode ser estendida a um “perfil Voigt correspondente”: tal perfil é associado a uma $V(x)$ que possui os mesmos parâmetros Γ e β_i do perfil considerado. Seja a função $pV(x)$ (do tipo que utilizamos neste trabalho) de parâmetros β e η , temos a seguinte relação com os parâmetros das componentes $L(x)$ e $G(x)$ correspondentes:

$$\begin{aligned} (\beta, \eta) &= F(\beta^L, \beta^G) \\ (\beta^L, \beta^G) &= F^{-1}(\beta, \eta). \end{aligned} \quad (20)$$

A expressão TCH, que se utiliza do fator de forma η e da largura meia altura Γ para uma distribuição pseudo-Voigt $pV(x)$, foi derivada por Hastings *et al.* [168]:

$$\frac{\Gamma^L}{\Gamma^{pV}} \cong 0,72928 \cdot n + 0,19289 \cdot n^2 + 0,07783 \cdot n^3 \quad (21)$$

$$\frac{\Gamma^G}{\Gamma^{pV}} \cong \sqrt{1 - 0,74417 \cdot n + 0,24781 \cdot n^2 + 0,00810 \cdot n^3}.$$

Utilizando-se as **Equações (21)** nas relações das **Equações (20)** juntamente com a definição na **Equação (14)**, temos

$$(0,72928 \cdot n + 0,19289 \cdot n^2 + 0,07783 \cdot n^3) \cdot \Gamma^{pV} = \frac{\kappa \lambda}{\langle D \rangle} \frac{1}{\cos \theta} \quad (22)$$

onde esta expressão, em função de $1/\cos \theta$, pode ser associada a uma reta da qual se extrai o valor de $\langle D \rangle$. O mesmo tratamento feito para a definição na **Equação (15)** leva à expressão:

$$\sqrt{1 - 0,74417 \cdot n + 0,24781 \cdot n^2 + 0,00810 \cdot n^3} \cdot \Gamma^{pV} = 4 \tan \theta \cdot \langle e \rangle \quad (23)$$

que, de forma análoga à **Equação (22)**, permite extrair o valor de $\langle e \rangle$. São as **Equações (22)** e **(23)** que foram utilizadas para a determinação de $\langle D \rangle$ e $\langle e \rangle$ neste trabalho.

3.4.1.2. O método de Rietveld

A quantificação da concentração relativa em porcentagem de peso (wt.%) das fases cristalinas foi calculada pelo método de Rietveld, utilizando-se o programa X'Pert HighScore Plus. O método foi introduzido originalmente por Hugo Rietveld para dados de difração de nêutrons, e consiste em manipular parâmetros estruturais para se calcular uma curva teórica. Esta deve reproduzir com o máximo de fidelidade os dados experimentais. Logo que foi introduzido o método foi estendido para a DRX, e tem sido uma ferramenta poderosa para se calcular diversas características de amostras – como deformação microestrutural, grau de cristalinidade, presença de impurezas, entre outros [1]. O refinamento se utiliza do método dos mínimos quadrados para medir o quão próximo as intensidades do perfil gerado teoricamente estão em relação com as intensidades do perfil dos dados experimentais de uma difração de raios X ou nêutrons. Neste trabalho foram utilizados perfis de DRX de amostras de pó ajustados por uma função pseudo-Voigt $\{v$. **Equações (18)** e **(16)**}. Através dos ajustes desse perfil teórico podem-se inferir várias características da amostra como, por exemplo, quantificar fases, quantificar a cristalinidade da amostra, identificar variações nos parâmetros de rede etc. A descrição da evolução da largura meia altura em função do ângulo de difração é tradicionalmente aproximada pelo polinômio de Caglioti, escrito da forma [169]:

$$\Gamma^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (24)$$

Onde U, V e W são os parâmetros de refinamento.

Ambos a acurácia e o limite de detecção em uma análise quantitativa dependem do método implementado, da qualidade dos dados experimentais, entre outros fatores. É aceito como Limite Inferior de Detecção LID uma concentração equivalente a dois desvios padrões do *background* observado [170]:

$$\text{LID} = \frac{2 \cdot \sqrt{(\text{background médio})}}{(\text{contagem máxima}) - (\text{background médio})}. \quad (25)$$

A acurácia é difícil de se estimar rigorosamente, mas empiricamente se aceita que ela varia entre 1% e 5% [170]. O método de Rietveld possui uma ferramenta prática para estimar as incertezas pelos coeficientes calculados pelo método dos mínimos quadrados [169] (entre eles estão os coeficientes wR_p^* , R_{exp}^\dagger , entre outros).

3.4.2. Microscopia eletrônica

Faz-se necessário o uso de instrumentos que tornem possível visualizar corpos pequenos demais para a resolução do olho humano (~0,2 mm). O limite de resolução δ é definido pelo Critério de Rayleigh,

$$\delta = 0,6 \cdot 1\lambda / \mu \cdot \text{sen}(\beta) \quad (26)$$

onde λ é o comprimento de onda da luz; μ o índice de refração; e β o semiângulo de coleta da lente de magnificação. Para a luz visível ($350 < \lambda < 800$ nm), mesmo manipulando diferentes materiais para obter os melhores valores para μ e β em microscópios óticos (MO), o limite de resolução para a luz verde (400 nm) ficaria em torno de 150 nm [171].

Microscópios eletrônicos utilizam elétrons ($\lambda < 0,015$ nm) ao invés de fótons (luz visível, como nos MO). Valores razoáveis de λ para elétrons poderiam teoricamente gerar resoluções da ordem de 0,02 nm. Na prática existem vários fatores que impedem de se obter a máxima resolução teórica (*e.g.*: espalhamento dos elétrons por moléculas gasosas, ainda que se tenha evacuado a câmara com a amostra; aberrações esféricas; etc). Na prática um microscópio eletrônico de transmissão (MET) calibrado pode atingir resoluções da ordem de 0,2 nm [171].

* Resíduos ponderados.

† Avaliação estatística do ruído dos dados.

3.4.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O MEV é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise das características microestruturais de materiais sólidos [171]. O fato de se utilizar de uma sonda com maior resolução (feixes de elétrons ao invés de fótons, e lentes eletromagnéticas no lugar de lentes óticas) permite a observação de tamanho e morfologia de corpos da ordem de até poucos nanômetros.

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram feitas no LCME-UFSC com o equipamento da marca JEOL modelo JSM-6390LV Scanning Electron Microscope, com a possibilidade de se realizar Espectroscopia de raios X por Dispersão em Energia (EDS). Este MEV possui filamento de tungstênio; voltagem de aceleração de 0,5 a 30 kV; resolução a alta tensão de 3 nm ou 4 nm sob baixa tensão. A distribuição de tamanhos das partículas observadas por MEV neste trabalho foi feita através do programa Pocket ImAT 1.0.

3.4.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEVEC)

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEVEC) foram feitas no LCME-UFSC com o equipamento da marca JEOL modelo JSM-6701F Scanning Electron Microscope, com a possibilidade de se realizar EDS. Este MEVEC possui catodo frio de tungstênio de emissão de campo; voltagem de aceleração de 0,5 a 30 kV; e alta resolução de 1 nm (30 kV) a 2,2 nm (1,2 kV). As imagens também foram analisadas através do programa Pocket ImAT 1.0.

3.4.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TGA)

A Calorimetria exploratória diferencial (DSC) pode determinar temperaturas de transição de fase (*e.g.*: transição vítrea, transições estruturais, etc) em polímeros e metais. Utilizou-se o modelo DSC-50 da Central de Análises (QMC-UFSC), marca Shimadzu para as medidas de DSC na faixa de temperaturas entre -60 °C e 30 °C. As medidas foram realizadas em uma célula de alumínio, atmosfera de N₂ (fluxo constante de 50 mL·min⁻¹), a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. Para ser possível realizar as medidas abaixo da temperatura ambiente, resfriou-se conjuntamente o porta amostras e a amostra (previamente colocada na

célula de alumínio) com nitrogênio líquido colocado manualmente. Resfriava-se até algumas dezenas de °C abaixo do ponto de partida almejado devido a um amortecimento da taxa de aquecimento no início da medida.

As medidas simultâneas de Termogravimetria (TGA) e DSC, acima de 50 °C, foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer (FSC-UFSC) em um modelo SDT Q600 da marca TA Instruments. A amostra foi colocada em um cadinho reutilizável de alumina de 90 µL sob um gás de purga de nitrogênio 5.0 analítico com vazão de 90 mL·min⁻¹. Após a estabilização em 50 °C, aqueceu-se a amostra a uma taxa de 10 °C·min⁻¹ até 1450 °C (o limite superior do aparelho é de 1500 °C).

3.4.4. PPMS

As medidas magnéticas foram realizadas em um sistema de medidas de propriedades físicas (do inglês, *Physical Properties Measurement System*) da empresa Quantum Design, modelo PPMS DynaCool 9T, recentemente colocado em funcionamento no Laboratório Multiusuário de Caracterização Magnética de Materiais (LMCMM-UFSC, situado no Departamento de Física da UFSC). O PPMS permite medir as propriedades das amostras em temperaturas na faixa de 1,8 K a 400 K. Foram utilizados os módulos ACMS II para medidas de suscetometria-AC (curvas χ vs. T) e VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*) para as medidas com o magnetômetro de amostra vibrante (magnetização em função do campo aplicado, curvas M vs. H, e magnetização em função da temperatura, curvas M vs. T). As medidas resfriadas a campo nulo ZFC (*Zero-Field-Cooled*) foram realizadas com a coleta dos dados experimentais a partir do aquecimento da amostra ou a uma temperatura constante. Já as medidas FCW* (*Field-Cooled-Warming*) foram feitas resfriando-se as amostras sob um campo não nulo até a temperatura em que se iniciaram a coleta dos dados experimentais.

3.4.4.1. Suscetometria-AC

O módulo ACMS II do PPMS Dynacool realiza medidas de suscetometria-AC, permitindo uma sensibilidade no momento magnético

* Nas medidas FCW os momentos magnéticos são resfriados em uma direção preferencial ditada pelo campo magnético aplicado.

de $1 \cdot 10^{-8}$ emu. Para medidas de susceptibilidade magnética χ com campo alternado (AC) o valor complexo de χ é dado por [172]:

$$\chi = \chi' - i\chi'' \quad (27)$$

onde a componente real χ' permanece em fase com o campo aplicado, enquanto que a componente imaginária χ'' está relacionada a processos dissipativos* na amostra. O campo aplicado $H(t)$ em função do tempo t é escrito

$$H(t) = H_0 + h \cdot \cos \omega t, \quad (28)$$

onde H_0 é o campo contínuo estático (também chamado campo DC), h é a amplitude do campo oscilante (também chamado campo AC) e ω é a frequência angular do campo oscilante, enquanto que a magnetização $M(t)$ em função de t deve estar com um desvio ϕ fora de fase com o campo

$$M(t) = M_0 + m \cdot \cos(\omega t - \phi), \quad (29)$$

de modo que

$$\begin{aligned} \chi' &= \frac{m}{h} \cdot \cos(\phi) \\ \chi'' &= \frac{m}{h} \cdot \sin(\phi) \end{aligned} \Leftrightarrow \begin{aligned} \chi &= \sqrt{(\chi')^2 + (\chi'')^2} \\ \phi &= m \cdot \arctan(\chi''/\chi') \end{aligned} \quad (30)$$

As amostras foram resfriadas a campo nulo (ZFC, *Zero-Field-Cooled*) até 75 K, para a partir deste ponto começar as medidas aquecendo as amostras até 300 K com um campo DC $H_0 = 1$ kOe, campo AC oscilante $h = 10$ Oe (a faixa de amplitudes permitida é de 0,005 Oe a 15 Oe) na frequência $\omega/2\pi = f = 10$ kHz (a faixa de frequências permitida é de 10 Hz a 10 kHz). Cada ponto nos gráficos χ vs. T correspondem a aproximadamente 20000 medidas realizadas em 2 s, das quais é extraído o valor médio do sinal e o desvio padrão.

3.4.4.2. Magnetômetro de amostra vibrante (VSM)

Medidas da magnetização total das amostras em função da temperatura ou campo magnético aplicado podem fornecer informações sobre as características magnéticas macroscópicas. Também podem trazer informações indiretas quanto às características magnéticas microscópicas. O módulo VSM (magnetômetro de amostra vibrante, também conhecido pelo termo em inglês *Vibrating Sample Magnetometer*) do PPMS DynaCool permite a realização de medidas de

* Em amostras condutivas, a dissipação é devido a correntes parasitas. Relaxação e irreversibilidade em vidros de spin dão origem a χ'' não nulo.

magnetização com sensibilidade* de 10^{-6} emu [173], com a amostra vibrando numa frequência de 40 Hz[†]. Neste trabalho se utilizou uma amplitude de 2 mm.

As curvas ZFC da magnetização M em função do campo aplicado H (M vs. H) foram realizadas nas temperaturas de 2 K, 25 K, 50 K, 75 K, 150 K e 300 K. Aplicou-se campos de limite inferior e superior de - 50 kOe e 50 kOe, respectivamente. Para se medir ou não a presença do efeito de *Exchange Bias*, as amostras foram resfriadas até 2 K sob um campo DC (FC, *Field-Cooled*) de polarização, e em seguida foram realizadas as medidas M vs. H .

As curvas ZFC da magnetização M em função da temperatura T (M vs. T) foram realizadas de 2 K a 300 K sob os campos DC de 50 Oe, 100 Oe, 250 Oe, 500 Oe e 1000 Oe. Também foram realizadas medidas FCW, com o resfriamento sob um campo de 100 Oe e a coleta dos dados sob o mesmo campo de 100 Oe.

3.4.5. Espectrometria de absorção atômica (AAS)

Foi realizada a quantificação dos elementos níquel e manganês por Espectrometria de absorção atômica (AAS) da Central de Análises (QMC-UFSC), utilizando-se um Espectrômetro de Absorção Atômica com atomização por Chama (FAAS), modelo Z-8230 Polarized Zeeman Atomic Absorption Spectrophotometer, marca Hitachi.

O aparelho forneceu a concentração relativa em peso para os dois elementos na fração de amostra analisada. Assumimos que a composição total da amostra seja dada por $Ni_{(1-x)}Mn_{(x)}S$, tal que a concentração atômica normalizada dos elementos seja dada por:

$$([\text{at.\% manganês}] + [\text{at.\% níquel}]) / [\text{at.\% enxofre}] = 1. \quad (31)$$

* Este é o valor informado na página do fabricante (<http://www.qdusa.com/products/dynacool.html>).

[†] O aparelho permite fixar esta frequência entre os valores de 10 Hz a 80 Hz. Porém, ele está otimizado de fábrica a trabalhar na frequência mencionada de 40 Hz.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados e análises das caracterizações experimentais das amostras produzidas para este trabalho. Também são apontadas as dificuldades e as sugestões encontradas ao longo destes estudos. Uma relação das amostras geradas e as condições experimentais empregadas estão na **Tabela 7**.

Tabela 7. Conjunto das amostras produzidas neste trabalho, bem como as condições experimentais empregadas.

Amostra	Método	Reagentes	Composição almejada (Ni _(1-x) Mn _(x) S)	Tempo de Reação (min)
S1(0,0%)	<i>Solventless</i> (Rota S(x))	TU + NiAc	-	100
S1(5,0%)		TU + NiAc + MnAc	x = 5,0%	100
S2(0,0%)		TU + NiAc + EG	-	100
P	Poliol (rampa de aquecimento* - Rota P(t))	TU + NiAc + EG	-	100
PM(0,0%)	Poliol modificado	TU + NiAc + EG	-	720
PM(0,5%)	(injeção do agente	TU + NiAc + MnAc + EG	x = 0,5%	720
PM(1,5%)	sulfetante [†] - Rota PM(x)	TU + NiAc + MnAc + EG	x = 1,5%	720
PM(3,0%)		TU + NiAc + MnAc + EG	x = 3,0%	720
PM(5,0%)		TU + NiAc + MnAc + EG	x = 5,0%	720

Na **Seção 4.1** apresentamos os **RESULTADOS DA Rota PM(x) (Ni_(1-x)Mn_(x)S) – MÉTODO POLIOL MODIFICADO**. Esta foi

* O tempo de aquecimento para a solução ir da temperatura ambiente até a temperatura de patamar de 190 °C foi 100 min. O tempo de reação é contado a partir do momento em que a solução atinge a temperatura de patamar de 190 °C.

† O tempo de reação é contado a partir do momento em que a solução com o agente sulfetante (EG + TU) é adicionada gota-a-gota na solução de EG + NiAc/NiAc + MnAc.

concebida através da adaptação de outra rota (a **Rota P(t)**). A **Rota PM(x)** se adequou às nossas expectativas e será o foco deste trabalho.

A **Seção 4.2, RESULTADOS DA Rota P(t) – MÉTODO POLIOL**, traz as caracterizações da **Amostra P**. Esta surgiu com o intuito de sanar problemas encontrados na **Rota S(x)** (que foi concebida primeiro, cronologicamente falando). Devido a aspectos experimentais que consideramos inadequados (*e.g.*: irreprodutibilidade da taxa de aquecimento até a temperatura de patamar), realizamos adaptações que modificaram esta rota. Estas modificações levaram a já mencionada **Rota PM(x)**.

Por fim temos a **Seção 4.3, RESULTADOS DA Rota S(x) – MÉTODO SOLVENTLESS**. Cronologicamente falando, estes foram os primeiros testes que realizamos na produção de sulfetos de níquel e de substituição parcial do cátion metálico Ni por Mn.

4.1. RESULTADOS DA Rota PM(x) (Ni_(1-x)Mn_(x)S) – MÉTODO POLIOL MODIFICADO

Aqui são apresentados os estudos das amostras produzidas pela **Procedimento da Rota PM(x) – Método Poliol Modificado**. Utilizou-se o EG simultaneamente como dispersante e meio reacional. Foram feitas tentativas de substituição parcial do Ni pelo Mn na fase h-NiS. A quantificação da substituição parcial de Mn foi realizada *via* Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS), e os resultados estão relacionados na **Tabela 8**.

Tabela 8. Resultados da AAS para o conjunto de amostras produzidas pela **Rota PM(x) – método Poliol modificado**.

Amostra	Ni _(1-x) Mn _(x) S	
	X almejado *	X produto †
PM(0,0%)	-	-
PM(0,5%)	0,5%	0,187%
PM(1,5%)	1,5%	0,857%
PM(3,0%)	3,0%	1,269%
PM(5,0%)	5,0%	3,245%

O uso da **Rota PM(x)** neste trabalho se deu por uma necessidade de adequar as condições experimentais que tinham sido trazidas da **Rota P(t) (Seção 4.2)** às nossas expectativas. Víamos a rampa de aquecimento como mais uma variável de difícil controle no método de produção que vínhamos empregando. A injeção do agente sulfetante na solução já aquecida dos sais metálicos evitava a dificuldade de se reproduzir a rampa de aquecimento da solução da síntese. Portanto, o método foi empregado como a principal rota de síntese das amostras deste trabalho (os detalhes experimentais foram descritos na **Seção 3.2.3, Procedimento da Rota PM(x) – Método Poliol Modificado**).

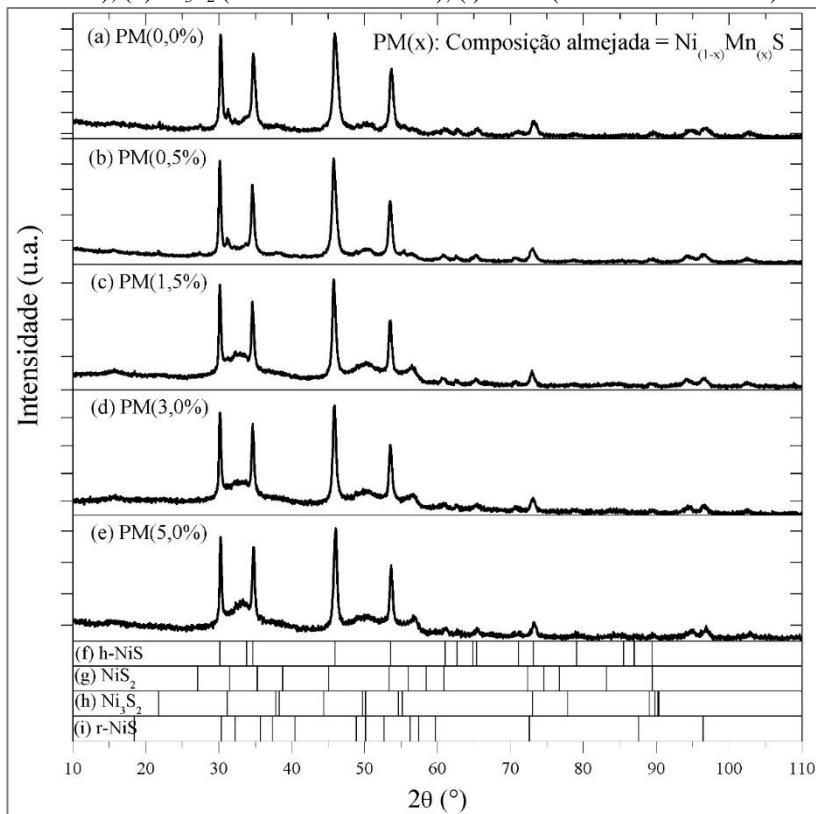
* Composição almejada Ni_(1-x)Mn_(x)S. Definida pela fração molar de MnAc substituindo uma igual fração molar de NiAc.

† A composição do produto foi estimada através das concentrações relativas normalizadas (em at.%) dos elementos Ni e Mn, obtidas pela técnica de AAS.

4.1.1. Resultados da Rota PM(x) – DRX

A **Figura 22** exibe os difratogramas de DRX das amostras de sulfetos de níquel puros e com diferentes concentrações de dopantes produzidas pelo método poliol modificado (**Rota PM(x)**). Pode-se observar qualitativamente que a fase majoritária, para todas as amostras, é a fase de sulfeto de níquel hexagonal h-NiS. Ainda assim, outras fases cristalinas minoritárias podem ser observadas (relacionadas na **Tabela 9**). O fenômeno da mistura de fases na produção de sulfetos de níquel pode ser evitado, mas é notavelmente recorrente na produção desses compostos [42,121]. Há, além das fases cristalinas, conteúdo amorfizado à DRX que é especialmente notável próximo à base dos picos cristalinos. A produção das amostras em questão envolveu a reação dos reagentes por 720 min e, à primeira vista, a cristalização dos sulfetos de níquel foi incompleta. Isto parece ser recorrente ao se empregar o método poliol na produção de calcogenetos [28,136,137]. Inicialmente empregamos tempos de reação na faixa de ~120 min, mas a existência da supracitada fração amorfizada nos motivou a estender a reação para 720 min. Isto diminuiu a fração amorfizada, mas não a eliminou. O tempo de síntese de 720 min passou a ser o padrão da **Rota PM(x)**, e a **Amostra PM(0,0%)** passou a ser o ponto de partida para comparação dos estudos de substituição parcial de Mn e formação de fases $Ni_{(1-x)}Mn_{(x)}S$ – estas com composição almejada de $x = 0,0\%$; $0,5\%$; $1,5\%$; $3,0\%$ e $5,0\%$. Estudamos parcialmente a evolução do difratograma de DRX da **Amostra PM(0,0%)** em função do tempo de reação, o que pode ser visto no **APÊNDICE E – Amostra PM(0,0%) em função do tempo de reação**.

Figura 22. Perfil de DRX das amostras obtidas pela **Rota PM(x)** (método poliol modificado), utilizando-se a TU e o NiAc como reagentes dissolvidos em EG com diferentes composições $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_{(x)}\text{S}$ almejadas: (a) **PM(0,0%)** ($x = 0,0\%$); (b) **PM(0,5%)** ($x = 0,5\%$); (c) **PM(1,5%)** ($x = 1,5\%$); (d) **PM(3,0%)** ($x = 3,0\%$); (e) **PM(5,0%)** ($x = 5,0\%$); (f) h-NiS (JCPDS 01-075-0613); (g) NiS₂ (JCPDS 01-088-1709); (h) Ni₃S₂ (JCPDS 00--30-0863); (i) r-NiS (JCPDS 00-012-0041).



Fonte: Autoria própria.

Tabela 9. Resultados do conjunto de amostras produzidas pela **Rota PM(x)** – método Poliol modificado.

Amostra	Composição cristalina* (wt.%)	LID† (wt.%)	<e>‡ (%)	<D>§ (nm)	c (Å)	a (Å)	c/a
PM(0,0%)	h-NiS (94,7%)	1,70%	0,318	23,9	5,3078	3,4164	1,5536
	NiS ₂ (02,1%)		-	-	-	-	-
	Ni ₃ S ₂ (02,5%)		-	-	-	-	-
	r-NiS (00,7%)		-	-	-	-	-
PM(0,5%)	h-NiS (92,7%)	1,07%	0,278	25,6	5,3239	3,4234	1,5551
	NiS ₂ (01,9%)		-	-	-	-	-
	Ni ₃ S ₂ (04,9%)		-	-	-	-	-
	r-NiS (00,5%)		-	-	-	-	-
PM(1,5%)	h-NiS (94,7%)	1,57%	0,155	29,6	5,3279	3,4242	1,5559
	NiS ₂ (01,9%)		-	-	-	-	-
	Ni ₃ S ₂ (01,0%)		-	-	-	-	-
	r-NiS (02,4%)		-	-	-	-	-
PM(3,0%)	h-NiS (96,0%)	2,09%	0,145	28,0	5,3176	3,4219	1,5540
	NiS ₂ (01,8%)		-	-	-	-	-
	Ni ₃ S ₂ (00,7%)		-	-	-	-	-
	r-NiS (01,4%)		-	-	-	-	-
PM(5,0%)	h-NiS (96,0%)	2,28%	0,198	32,3	5,3032	3,4195	1,5509
	NiS ₂ (01,2%)		-	-	-	-	-
	Ni ₃ S ₂ (00,7%)		-	-	-	-	-
	r-NiS (02,1%)		-	-	-	-	-

A quantificação das concentrações relativas em percentagem de peso (wt.%) das fases cristalinas nas amostras foi calculada pelo método de Rietveld, e são apresentadas na **Tabela 9**. O limite inferior de detecção (LID) de fases cristalinas foi calculado *via* **Equação (25)**, e é dado em concentração relativa em percentagem de peso (wt.%). Os valores encontrados estão discriminados para cada amostra na **Tabela 9**, e variam entre 1,07% e 2,28%. As fases minoritárias de sulfetos de níquel identificados sequer chegam ao dobro deste valor (com exceção Ni₃S₂ da **Amostra PM(0,5%)**), sendo mais de vinte vezes menos concentrada que a fase majoritária h-NiS). Para as amostras em que se promoveu a

* A concentração relativa em percentagem de peso das fases cristalinas foi calculada pelo método de Rietveld. Aceita-se empiricamente que a acurácia da wt.% varia entre 1% e 5% (v. **Seção 3.4.1.2**).

† A forma de obtenção do Limite Inferior de Detecção (LID) está na **Seção 3.4.1.2**.

‡ A microdeformação <e> foi obtida através do uso da **Equação (23)**.

§ O diâmetro médio de cristalito <D> foi obtido através do uso da **Equação (22)**.

substituição parcial do cátion metálico Ni por Mn, não se observou a segregação de fases cristalinas de compostos de manganês. Os resultados de AAS indicam que o Mn está incorporado na amostra (v. **Tabela 8**), mas a DRX não nos permite saber como foi incorporado. Conforme relatado na literatura (v. **Seção 2.1.1.1**), não é possível incorporar o Mn devido a sua baixa capacidade de diluição no sistema cristalino do h-NiS [80]. Para as cinco amostras, a **Tabela 9** relaciona os respectivos valores dos parâmetros de rede a e c calculados *via* método de Rietveld para a fase cristalina h-NiS, juntamente da razão c/a . Os gráficos com os refinamentos estão no **APÊNDICE C – Refinamentos Rietveld**.

A separação da influência do tamanho de cristalito $\langle D \rangle$ e microdeformação $\langle e \rangle$ na largura de linha seguiu o procedimento de análise da DRX descrito na **Seção 3.4.1.1**. Tal análise não foi realizada para as fases cristalinas minoritárias presentes nas amostras. O diâmetro médio de cristalito $\langle D \rangle$ possui uma tendência a aumentar com maiores concentrações de Mn. A **Amostra PM(0,0%)** possui o menor valor calculado para $\langle D \rangle$ nas cinco amostras – as outras quatro possuindo substituição parcial do Ni por Mn.

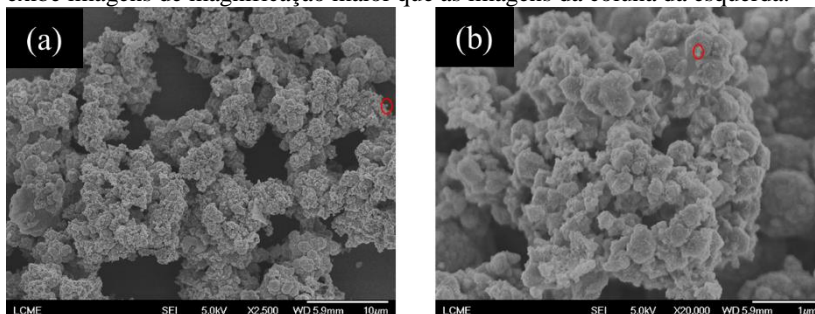
A julgar pelos valores da microdeformação $\langle e \rangle$, o aumento na concentração do dopante Mn no sistema $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_{(x)}\text{S}$ parece diminuir as distorções da rede cristalina do h-NiS nas amostras da rota utilizada, com exceção da amostra em que se utilizou a maior dopagem. É difícil estimar *a priori* o efeito dos valores de $\langle e \rangle$ encontrados para o h-NiS com possíveis mudanças em suas propriedades. Em trabalho de Borisenko *et al.* (2003), observou-se uma relação praticamente linear entre o aumento de vacâncias e a diminuição dos parâmetros de rede, juntamente com a diminuição da transição de fase [69]. No trabalho do autor, a transição de fase ocorreu em 252 K para uma amostra de composição $\text{NiS}_{0,001}$ ($c = 0,53510$ nm), e em 212 K com a diminuição de 0,03738% no parâmetro de rede c (composição $\text{NiS}_{0,0076}$). Quando c diminuiu 0,1103% (composição $\text{NiS}_{0,0304}$), mediu-se a transição em 87 K. Portanto, valores de $\langle e \rangle$ relativamente grandes (sendo difícil definir quando o são ou não) podem implicar que diferentes frações da amostra podem se comportar de forma distinta ao se estudar a transição de fase [67], e isto pode acarretar em dificuldades na interpretação dos resultados das caracterizações [82].

4.1.2. Resultados da Rota PM(x) – Microscopia eletrônica

A **Figura 23** mostra imagens representativas de MEVEC das amostras da **Rota PM(x)**, produzidas pelo método poliol modificado. Em

todos os casos se observam aglomerados de partículas de forma irregular que, ao longo da amostra, não se diferenciam entre si. Não é possível, devido a este fato, a diferenciação da morfologia das partículas com uma respectiva fase cristalina das que foram identificadas previamente pela DRX na **Figura 22** da **Seção 4.1.1**. A coluna da direita traz figuras com magnificações superiores. Com isto, nota-se que as partículas maiores são formadas por uma agregação de partículas menores. A separação destas talvez não seja possível sem a destruição das partículas, pois existe certo grau de coalescimento* [2] das partículas entre si (possivelmente exista uma sobreposição dos grãos cristalinos). A média ϕ_M dos diâmetros das partículas está discriminada para cada amostra na . Juntamente, estão os respectivos valores do desvio padrão σ .

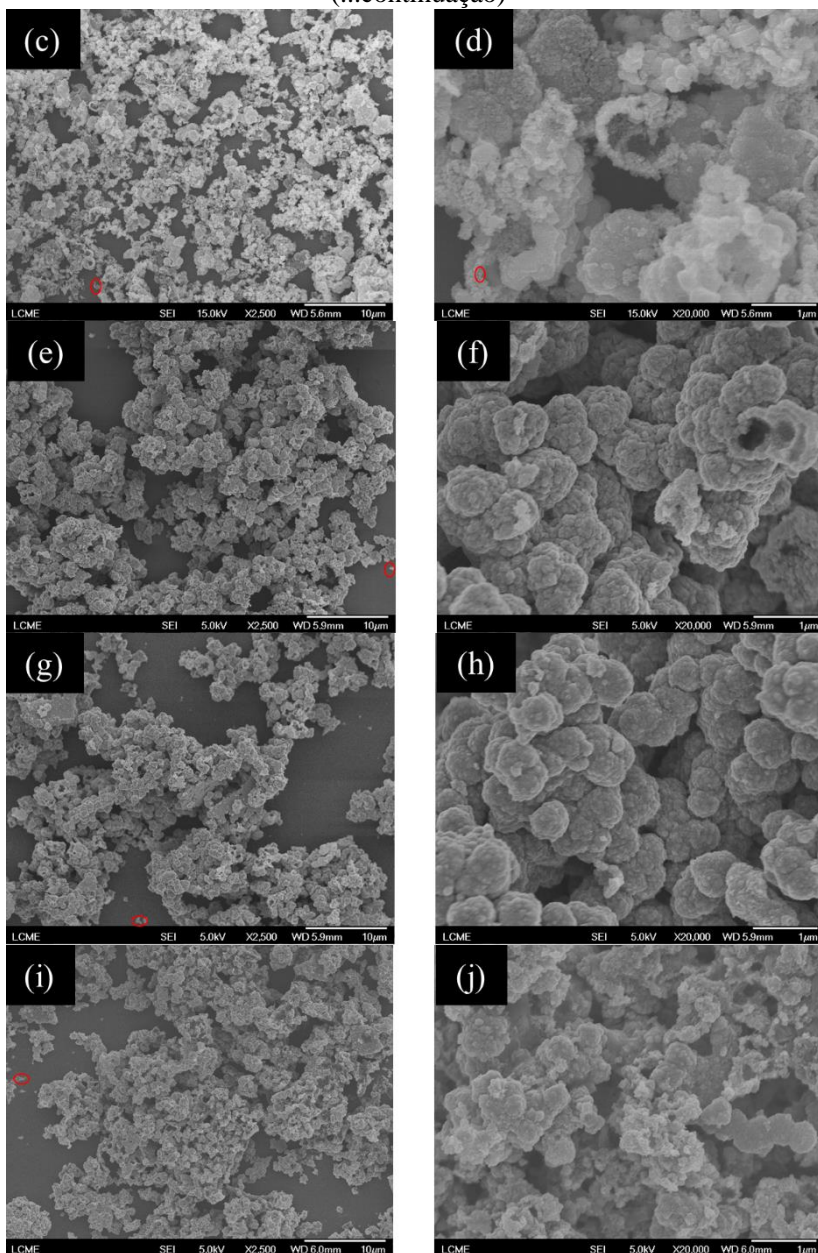
Figura 23. Imagens obtidas por MEVEC das amostras obtidas pela **Rota PM(x)** (método poliol modificado), utilizando-se a TU e o NiAc como reagentes dissolvidos em EG (composição almejada; $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_{(x)}\text{S}$): (a) e (b) **PM(0,0%)** ($x = 0,0\%$); (c) e (d) **PM(0,5%)** ($x = 0,5\%$); (e) e (f) **PM(1,5%)** ($x = 1,5\%$); (g) e (h) **PM(3,0%)** ($x = 3,0\%$); (i) e (j) **PM(5,0%)** ($x = 5,0\%$). A coluna da direita exhibe imagens de magnificação maior que as imagens da coluna da esquerda.



(continua...)

* Talvez seja válido dissertar sobre a diferença entre os termos utilizados neste parágrafo. Um aglomerado é formado por partículas soltas que se encontram juntas, portanto facilmente separáveis pela ação de uma força (devido a fraca ou ausente interação entre elas). As partículas definidas como agregadas já não são facilmente soltas devido a atração mútua (normalmente a agregação de partículas é um processo irreversível). O coalescimento de partículas ocorre quando estas passam a compartilhar um domínio coerente mútuo (totalmente ou parcialmente). O coalescimento é algo desejável no processo de sinterização, em que se deseja que todo o material se compacte e forme uma massa sólida coerente.

(...continuação)



Fonte: Autoria própria.

A média ϕ_M dos diâmetros das partículas (entre 225 nm e 466 nm – v. **Tabela 10**), quando comparadas aos valores calculados para $\langle D \rangle$ (entre 23 nm e 33 nm – v. **Tabela 10**), indicam uma natureza policristalina das partículas das amostras da **Rota PM(x)**. Ainda assim, encontra-se nas imagens de MEVEC uma pequena fração das partículas que podem ser associadas a cristalitos monocristalinos de h-NiS (algumas destas partículas estão indicadas por circunferências vermelhas na **Figura 23**).

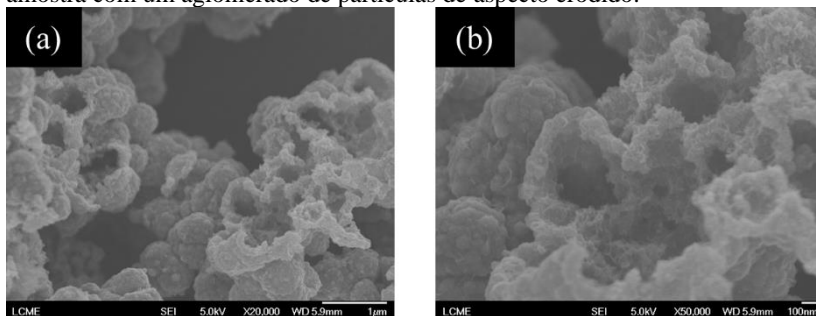
Tabela 10. Média ϕ_M dos diâmetros das partículas do conjunto de amostras produzidas pela **Rota PM(x)** – método Poliol modificado. Juntamente, estão os respectivos valores do desvio padrão σ .

Amostra	$\phi_M \pm \sigma^*$ (nm)
PM(0,0%)	319 ± 150
PM(0,5%)	225 ± 190
PM(1,5%)	356 ± 330
PM(3,0%)	466 ± 238
PM(5,0%)	266 ± 167

Especialmente nas amostras **PM(0,5%)** {**Figura 23(d)**} e **PM(1,5%)** {**Figura 23(f)**} se nota que existe uma fração das partículas que possuem um aspecto erodido (ainda que as outras amostras também se notem partículas semelhantes). Durante as medidas de MEVEC, escolheu-se um aglomerado destas partículas de aspecto erodido para se coletar imagens com maior magnificação e permitir uma melhor observação de suas estruturas. Duas destas imagens para a **Amostra PM(3,0%)** podem ser vistas na **Figura 24**.

* Desvio padrão σ do valor médio ϕ_M dos diâmetros das partículas.

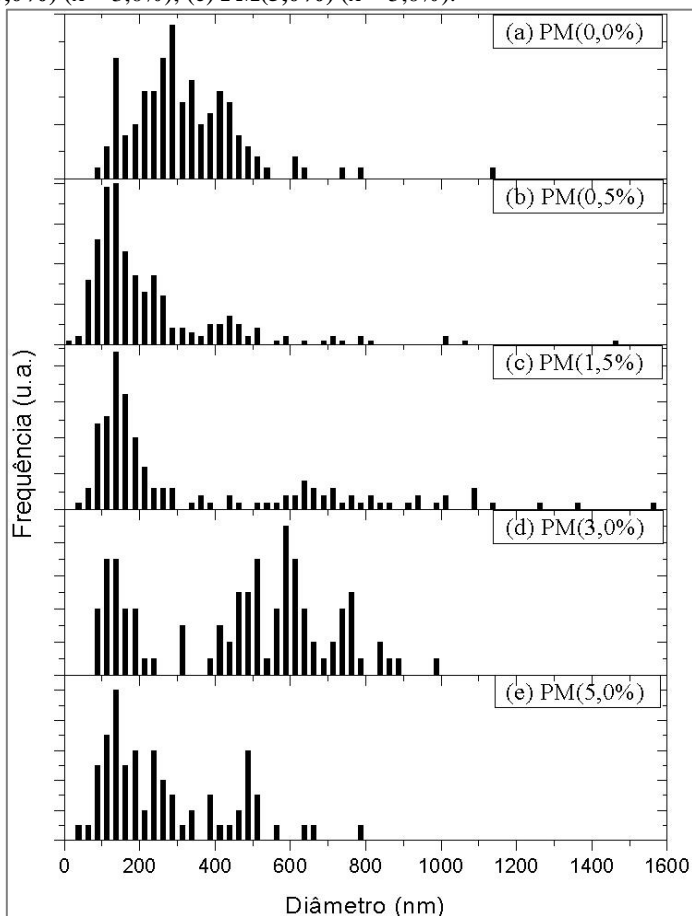
Figura 24. Imagens obtidas por MEVEC para a **Amostra PM(3,0%)** (composição almejada $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_{(x)}\text{S}$; $x = 3\%$), evidenciando-se uma fração da amostra com um aglomerado de partículas de aspecto erodido.



Fonte: Autoria própria.

A **Figura 25** mostra os histogramas dos tamanhos das partículas das amostras da **Rota PM(x)**, baseando-se nas imagens de MEVEC da **Figura 23**. As barras dos histogramas abrangem um intervalo de 25 nm. A análise visual dos histogramas mostra que a aproximação destes por uma distribuição normal monomodal é deveras grosseira. Tal observação é corroborada pelos altos valores obtidos para os desvios padrões σ das distribuições (**Tabela 10** – o desvio padrão relativo da **Amostra PM(1,5%)** chega a 92,7%, o que significa que σ está na mesma ordem de grandeza do tamanho médio ϕ_M). Especialmente as amostras **PM(1,5%)** e **PM(3,0%)** poderiam ser melhor descritas por uma distribuição normal bimodal. O intervalo de abrangência das barras de um histograma influencia diretamente no aspecto visual da distribuição, mas também revelam diferentes aspectos da dispersão de tamanhos das partículas. A título de comparação, a **Figura 37** do **APÊNDICE D – Histogramas da Rota PM(x)** traz os mesmos histogramas com intervalos de abrangência diferentes.

Figura 25. Histogramas da **Rota PM(x)** (composição almejada: $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_{(x)}\text{S}$): (a) **PM(0,0%)** ($x = 0,0\%$); (b) **PM(0,5%)** ($x = 0,5\%$); (c) **PM(1,5%)** ($x = 1,5\%$); (d) **PM(3,0%)** ($x = 3,0\%$); (e) **PM(5,0%)** ($x = 5,0\%$).



Fonte: Autoria própria.

Observando-se unicamente o histograma da **Amostra PM(3,0%)** na **Figura 25**, e assumindo-se que a melhor forma de descrever tal histograma seja por uma distribuição bimodal, o segundo máximo da distribuição fica próximo da faixa entre 500 nm e 700 nm. Nota-se que esta faixa coincide com o tamanho aproximado das partículas de aparência erodida (v. **Figura 24**). Tal observação é mais evidente para a **Amostra PM(3,0%)**, mas também pode ser associada aos histogramas das demais amostras e as suas respectivas partículas. Até aqui, só se pode

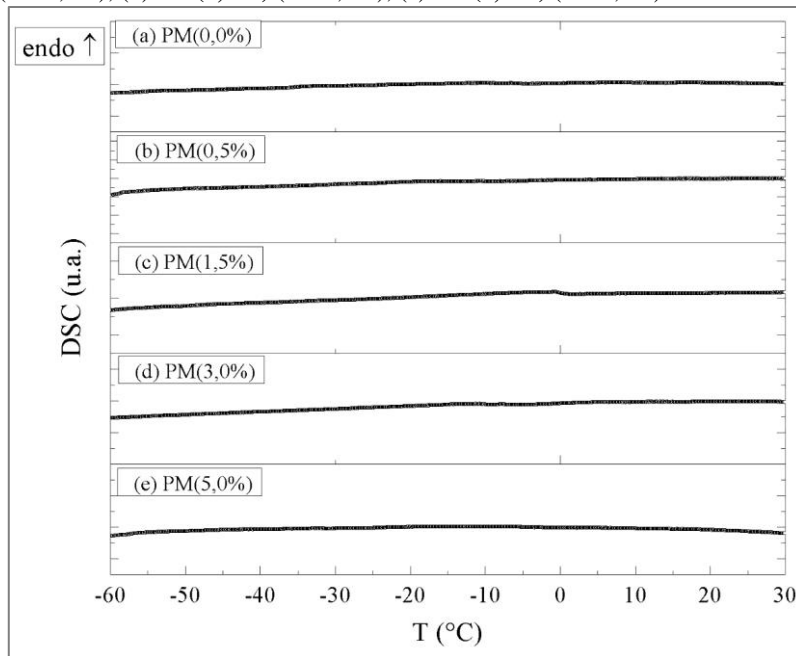
especular se a existência das tais partículas de aparência erodida se deve realmente a um processo de erosão [174] propriamente dito da partícula, ou a um processo inacabado de crescimento de partículas maiores às custas da auto-organização das partículas menores (coalescidas). Todavia, o **APÊNDICE G – Imagens de MEV da Amostra PM(0,0%) em função do tempo de reação** possui imagens de MEV da **Amostra PM(0,0%)** em função do tempo de reação. O assunto não foi estudado extensivamente, mas os resultados sugerem que as partículas de aspecto erodido são protótipos de superestruturas formadas às custas da auto-organização e coalescimento das partículas menores.

4.1.3. Resultados da Rota PM(x) – DSC e TGA

Os gráficos das medidas de DSC, analisadas entre $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, estão na **Figura 26**. Nenhum evento caracterizado por picos endotérmicos, exotérmicos ou mudança na linha de base foi identificado. Isto é observado pela suavidade da linha de base. Esta não foi normalizada e, se o fosse, seria praticamente uma reta de valor constante (visto que não foram observados os eventos mencionados no início deste parágrafo).

Como observado no parágrafo anterior, especificamente a ausência de um evento endotérmico indica que não houve a transição reportada na literatura na faixa de temperaturas analisada. O sulfeto de níquel h-NiS é conhecido por sua transição metal-semicondutor T_{SC}^M e paramagnética-antiferromagnética T_{AFM}^{PM} na mesma temperatura T_N de aproximadamente 265 K [51], mas sabe-se também da dependência da T_N com pequenas mudanças na estequiometria. Barthelemy *et al.* verificaram uma relação linear entre a composição estequiométrica da fase h-Ni_(1-x)S e a T_N , em que esta diminuiu 48 K com concentração de vacâncias da ordem de 0,01 at.% de Ni [66]. Isto pode indicar que, por limitação instrumental, não analisamos uma faixa de temperaturas suficiente na **Figura 26** para observar a transição de fase. O próprio Barthelemy observou que o excesso de vacâncias fez com que a transição deixasse de ser observada nas medidas de susceptibilidade magnética, o que também foi observado por Coey e colaboradores em medidas de calorimetria [67,66].

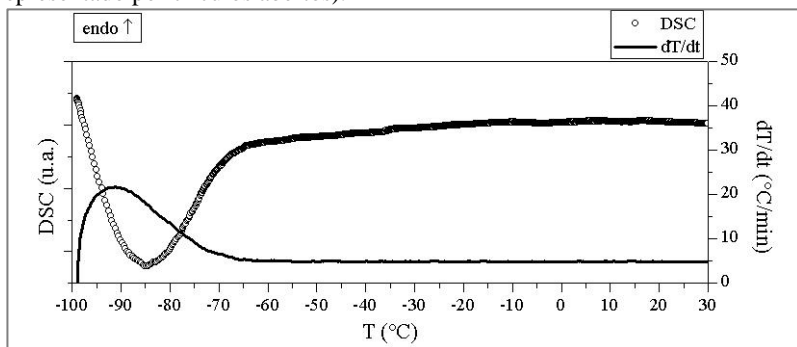
Figura 26. Medidas de DSC, analisadas entre $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, dos sulfetos de níquel produzidos pela **Rota PM(x)** com diferentes composições almejadas ($\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_{(x)}\text{S}$): (a) **PM(0,0%)** ($x = 0,0\%$); (b) **PM(0,5%)** ($x = 0,5\%$); (c) **PM(1,5%)** ($x = 1,5\%$); (d) **PM(3,0%)** ($x = 3,0\%$); (e) **PM(5,0%)** ($x = 5,0\%$).



Fonte: Autoria própria.

Para todas as amostras as medidas de DSC foram realizadas entre aproximadamente $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Isto é observado na **Figura 27** para a **Amostra PM(0,0%)**. O aparente evento exotérmico presente no início da corrida é um artefato ocasionado pelo amortecimento da taxa de aquecimento. Esta, com a legenda dT/dt , também foi colocada no gráfico da **Amostra PM(0,0%)** na **Figura 27** (o gráfico da taxa de aquecimento das outras amostras foi omitido, mas o artefato aparece para todas as medidas). A existência deste amortecimento impede a correta interpretação nas primeiras dezenas de $^{\circ}\text{C}$ investigados. A curva dT/dt na **Figura 27** mostra que acima de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ as medidas passam a ser confiáveis, pois a taxa de aquecimento passa a ser controlada no valor de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Apesar de omitidas, as curvas dT/dt das demais amostras também estabilizam acima de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Figura 27. Gráfico da medida de DSC, na faixa de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, para a **Amostra PM(0,0%)** ($x = 0,0\%$), juntamente da curva de aquecimento dT/dt (representada por uma linha contínua, enquanto que o sinal de DSC é representado por círculos abertos).

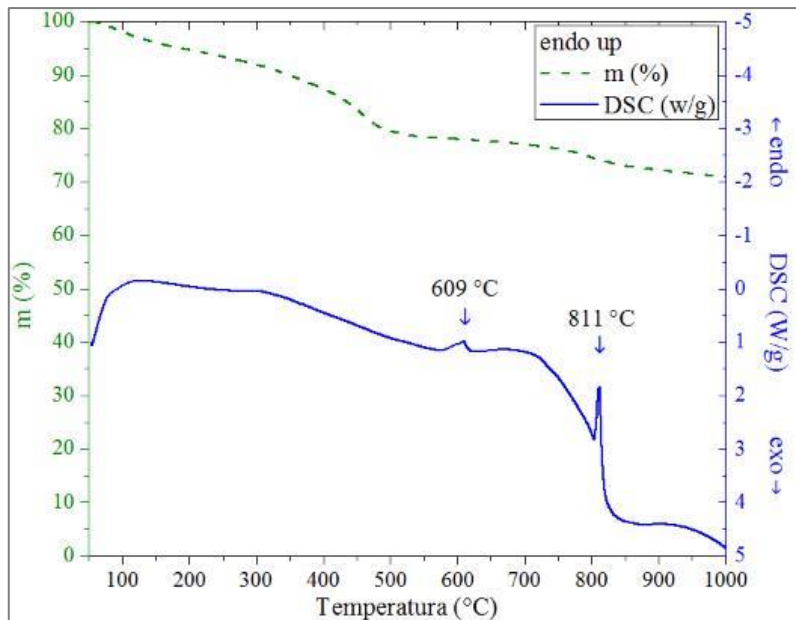


Fonte: Autoria própria.

A evolução térmica da **Amostra PM(0,0%)** foi observada pelas medidas simultâneas de DSC e termogravimetria (TGA), que foram realizadas acima de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. As curvas medidas estão na **Figura 28**. Estas caracterizações têm potencial de nos informar a estequiometria, impurezas, a estabilidade térmica da amostra e os possíveis subprodutos da decomposição térmica. A curva de DSC na **Figura 28** possui dois picos endotérmicos em $609\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $811\text{ }^{\circ}\text{C}$, que podem ser associados a transições de primeira ordem. Observa-se também uma mudança pronunciada na linha de base próximo ao segundo pico endotérmico, o que indica mudança brusca na capacidade térmica da amostra. Além disso, o segundo pico endotérmico também fica próximo a uma inflexão da curva de TGA. Uma outra inflexão pronunciada desta curva de TGA ocorre a aproximadamente $460\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Ainda que o aparelho tenha tido a sua curva de DSC calibrada, não houve tratamento matemático em cima da linha de base. Com isto em mente, observa-se que a linha de base está continuamente com valores positivos (sentido exotérmico). Diversos eventos exotérmicos sem uma temperatura bem definida devem estar contribuindo para isto. Sabe-se que já a partir de $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ começam processos exotérmicos associados a perda de enxofre por parte de amostras de sulfetos de níquel [92,113], especialmente pela evolução de espécies do tipo SO e SO_2 – ainda que sob atmosfera inerte [113]. Tais eventos exotérmicos são de segunda ordem e não possuem picos bem definidos no sinal de DSC.

Figura 28. Medidas simultâneas de DSC e de TGA da **Amostra PM(0,0%)**, produzida pela **Rota PM(x)** com composição almejada $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_{(x)}\text{S}$: $x = 0,0\%$ (utilizou-se a massa inicial de amostra $m_0 = 13,10$ mg). A corrida foi realizada em atmosfera inerte de N_2 (fluxo de 90 mL/min) com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.



Fonte: Autoria própria.

O pico de DSC endotérmico em $609\text{ }^\circ\text{C}$ pode ser associado à transformação endotérmica $r\text{-NiS} \rightarrow h\text{-NiS}$ [42,175], visto que foram observados picos de DRX incipientes associados à fase $r\text{-NiS}$ (**Figura 22(a)**). Nenhum evento exotérmico* associado à transformação $h\text{-NiS} \rightarrow r\text{-NiS}$ [42,175] foi observado próximo a $300\text{ }^\circ\text{C}$. O segundo pico endotérmico de DSC em $811\text{ }^\circ\text{C}$ deve pertencer ao processo de fusão do $h\text{-NiS}$. A temperatura de fusão desta fase depende da sua composição [42], podendo ser encontrada desde $800\text{ }^\circ\text{C}$ até $1000\text{ }^\circ\text{C}$ no diagrama de fases de Singleton (**Figura 4**). A região do pico a $811\text{ }^\circ\text{C}$ coincide com a mudança da linha de base da curva de DSC, que passa a ter valores ainda mais positivos (sentido exotérmico). A mudança na

* Visto que a energia cedida poderia ativar a transformação da fase metaestável $h\text{-NiS}$ para a $r\text{-NiS}$, esta última estável na temperatura em questão.

capacidade térmica, associada à mudança na linha de base, pode decorrer da mudança de estado do material.

A curva de TGA na **Figura 28** possui uma inflexão a 460 °C, a partir da qual a perda de massa fica menos acentuada. Acima de 400 °C o SO₂ é o principal subproduto volátil que evolui de amostras sólidas de sulfetos de níquel [92,113], até cerca de 600 °C. Isso significa que as fases de sulfetos de níquel presentes na amostra empobrecem em enxofre, o que deve levar à aparição de fases mais ricas em níquel (*e.g.* Ni₃S₂). Uma nova inflexão aparece em aproximadamente 811 °C e coincide com o pico endotérmico associado à fusão do material (vide parágrafo anterior). A contínua perda de massa indica uma continuação da evolução dos subprodutos da termólise (*e.g.* SO₂).

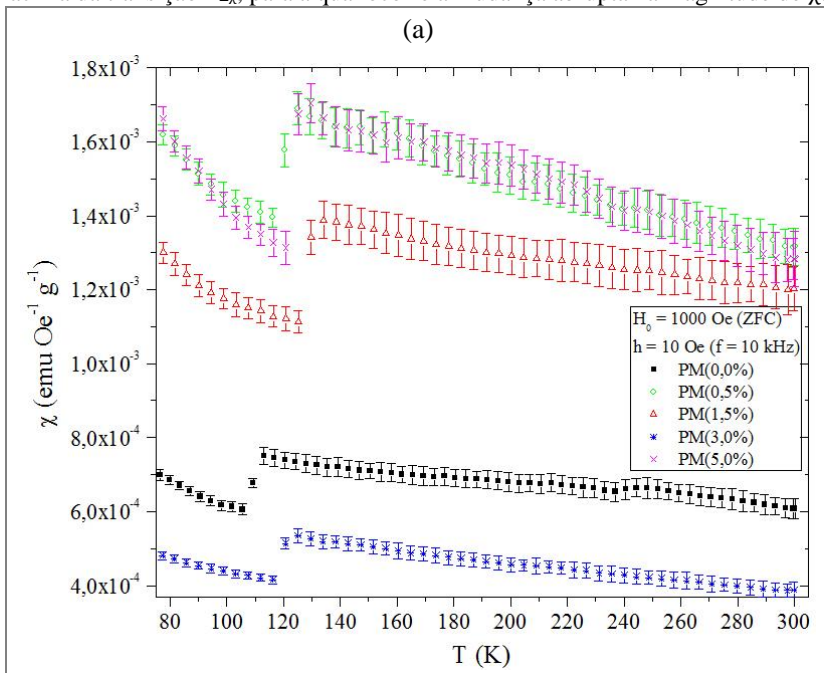
A **Amostra PM(0,0%)** continuou sendo aquecida até 1450 °C a fim de, às custas da evolução de espécimes voláteis, consumir todo o conteúdo de enxofre da amostra. O material recuperado consiste de uma pequena pelota de aparência metálica. Esta pelota é fortemente magnética, o que foi observado ao aproximá-la de um ímã comum. De acordo com o protocolo clássico de análise química gravimétrica, visto que a corrida de DSC e TGA simultâneos ocorreu em uma atmosfera protegida, o material que constitui esta pelota deve consistir de níquel metálico fcc (cúbico de face centrada – *face centered cubic*). O material recuperado possui massa final $m_{\text{final}} = 64,1$ wt.%, o que é ligeiramente abaixo do valor de 64,66% que se espera ao se recuperar unicamente o Ni⁰ de uma amostra de h-NiS pura e estequiométrica. Um cálculo aproximado baseado na massa do material recuperado, assumindo-se que **Amostra PM(0,0%)** consiste unicamente da fase h-NiS, resulta num composto Ni_(x)S com estequiometria aproximada $x = 0,976$ (Ni_(0,976)S). Na literatura, vacâncias de níquel da ordem de 2% a 3% levaram as transições T_{SC}^M e T_{AFM}^{PM} a temperaturas na faixa de 170 K [73,75,66] a 100 K [71]. Tal faixa de temperaturas, por limitação instrumental, não poderia ser observada na medida de DSC na **Figura 26(a)** (estas foram analisadas entre -60 °C e 30 °C).

4.1.4. Resultados da Rota PM(x) – Suscetometria-AC

As medidas de suscetometria-AC revelaram o perfil da susceptibilidade magnética χ em função da temperatura T na faixa de 75 K < T < 300 K, (gráficos χ vs. T na **Figura 29(a)**). As amostras foram resfriadas a campo nulo até 75 K, para então ser aplicado um campo DC de 1000 Oe. A partir daí se iniciou a medida da curva χ vs. T até 300 K,

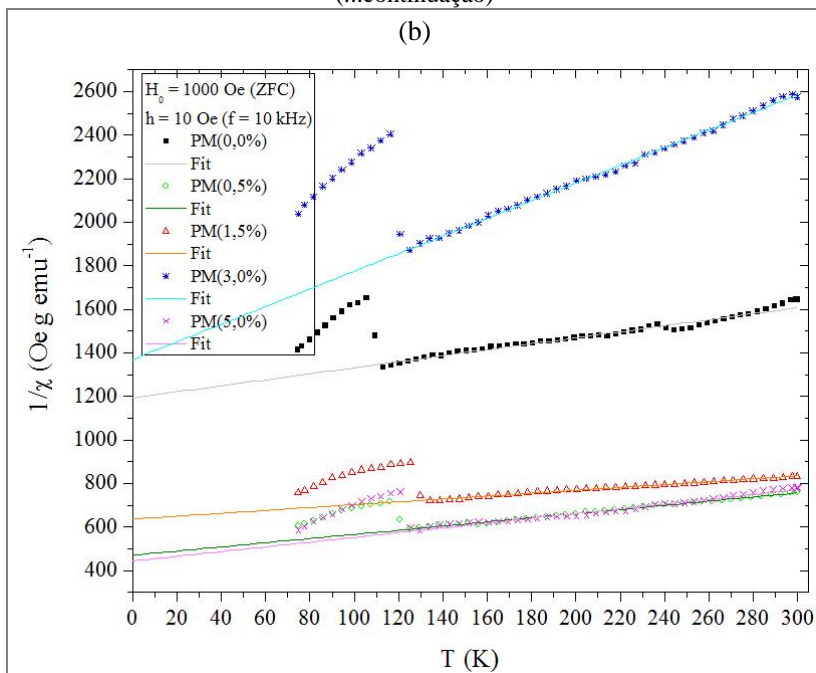
com $f = 10$ kHz e campo AC de amplitude de 10 Oe. Todas as cinco amostras apresentaram em χ um abrupto aumento $\Delta\chi$ da ordem de 21,2% a 29,9% em temperaturas entre 109 K a 130 K (dependendo da amostra), que são identificadas como $T_{\Delta\chi}^*$ na **Tabela 11**.

Figura 29. Medidas ZFC de suscetometria-AC (a campo DC $H_0 = 1000$ Oe; campo AC $h = 10$ Oe; $f = 10$ kHz) dos sulfetos de níquel produzidos pela **Rota PM(x)** com diferentes composições almeçadas ($\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_{(x)}\text{S}$): (a) gráficos de χ vs. T, juntamente do desvio padrão de cada ponto; (b) gráficos de χ^{-1} vs. T, juntamente com a melhor reta (obtida por regressão linear) que reproduz os dados acima da transição $T_{\Delta\chi}$, para a qual ocorre a mudança abrupta na magnitude de χ .



* Tomaremos o cuidado inicial de não utilizar a mesma nomenclatura de transições discutidas na revisão bibliográfica, uma vez que podem se tratar de transições diferentes.

(...continuação)



Fonte: Autoria própria.

Tabela 11. Resultados das medidas ZFC de suscetometria-AC (a campo DC $H_0 = 1000$ Oe; campo AC $h = 10$ Oe; $f = 10$ kHz) dos sulfetos de níquel produzidos pela **Rota PM(x)** com diferentes composições almeçadas ($Ni_{(1-x)}Mn_{(x)}S$). Os valores de C e θ foram extraídos da melhor reta $\chi^{-1} = C^{-1}\cdot\theta + C^{-1}\cdot T$ (obtida por regressão linear) que reproduz os dados de χ^{-1} vs. T acima da transição $T_{\Delta\chi}$, para a qual ocorre a mudança abrupta na magnitude de χ .

Amostra	χ^{-1} vs. T		$\Delta\chi$ (%)	$T_{\Delta\chi}$ (K)
	$\chi^{-1} = C^{-1}\cdot\theta + C^{-1}\cdot T$			
	C (emu·K/g)	θ (K)		
PM(0,0%)	0,725	866	23,8	109
PM(0,5%)	1,049	495	21,2	121
PM(1,5%)	1,515	965	24,7	130
PM(3,0%)	0,247	338	28,5	121
PM(5,0%)	0,917	408	29,9	125

A magnitude dos valores de χ observados na **Figura 29(a)** pelas medidas de suscetometria-AC estão na faixa de $\sim 10^{-4}$ emu/g a $\sim 10^{-3}$ emu/g. Estes valores são bem maiores que os valores de χ do h-NiS *bulk*, que é da ordem de $\sim 10^{-6}$ emu/g [51,66,78,80]. Ressalta-se que os valores da literatura citados foram obtidos por outros métodos* que não a suscetometria-AC. Mesmo as fases cristalinas minoritárias r-NiS [57], NiS₂ [105] e Ni₃S₂ [109], observadas por DRX na **Figura 22**, não possuem valores de χ na faixa de valores medida na **Figura 29(a)**.

O aumento $\Delta\chi$ abrupto de χ com o aumento da temperatura na **Figura 29(a)** deste trabalho não é o que se esperaria da T_{AFM}^{PM} de uma amostra cristalina de h-NiS na forma de pó (v. **Seção 2.1.1**, **Figura 6**). Mesmo a teoria de campo molecular, vista brevemente na **Seção 2.3**, prevê comportamento diferente da curva χ vs. T e a orientação relativa entre o campo aplicado e o eixo de magnetização das sub-redes A e B do material AFM (**Figura 17**).

Na **Figura 29(b)** estão os *Curie plots* das cinco amostras da **Rota PM(x)**. Todas as cinco amostras possuem um comportamento linear acima de $T_{\Delta\chi}$. Tomando-se o inverso de χ na Lei de Curie-Weiss transforma a **Equação (3)** em uma reta:

$$\chi^{-1} = C^{-1} \cdot T + C^{-1} \cdot \theta. \quad (32)$$

O cálculo da melhor reta da **Equação (32)** (via regressão linear), acima da $T_{\Delta\chi}$, foi realizado para as cinco amostras da **Rota PM(x)**. Os valores computados para C e θ estão relacionados para cada amostra na **Tabela 11**.

É interessante notar que, no caso da fase h-NiS cristalina, o comportamento magnético acima de T_N é muitas vezes identificado como paramagnético de Pauli, o qual deveria ser independente da temperatura (v. reprodução de Coey *et al.* na **Figura 6(b)**). Isto nem sempre é observado (v. reprodução de Barthelemy *et al.* na **Figura 6(a)**), incluindo as amostras da **Figura 29**.

* Um dos métodos seguidos pelos autores citados era o método de Faraday, o qual se utilizava de uma balança de torção para medir mudanças de peso em uma amostra sujeita a um campo magnético inhomogêneo (sendo o dispositivo convenientemente chamado de balança de Faraday). Outro método utilizado, o método de Gouy utiliza um campo magnético homogêneo e relaciona a susceptibilidade magnética com a força de atração ou repulsão da amostra (sendo o dispositivo chamado de balança de Gouy).

4.1.5. Resultados da Rota PM(x) – VSM

As medidas de VSM das curvas ZFC da magnetização M em função do campo aplicado H das cinco amostras da **Rota PM(x)**, nas temperaturas de 300K, 150 K, 75 K, 50 K, 25 K e 2 K, estão reunidas na **Figura 30** (M vs. H). Para H , foram utilizados os limites inferior e superior de -50 kOe e 50 kOe, respectivamente. Nas temperaturas de 300 K, 150 K, 75 K e 50 K (**Figura 30(a-d)**) se observa em todas as amostras o comportamento típico de um paramagneto*, em que a curva M vs. H cresce linearmente com o campo aplicado H . Todas as amostras começam a se comportar de forma não-linear em $T = 25$ K, como pode ser visto na **Figura 30(e)**. Em $T = 2$ K (**Figura 30(f)**) aparece um laço de histerese, que pode ser visto com maior magnificação na **Figura 31**.

Pode-se extrair a susceptibilidade magnética χ pela inclinação da curva M vs. H para um paramagneto. Da definição de χ :

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H}, \quad (33)$$

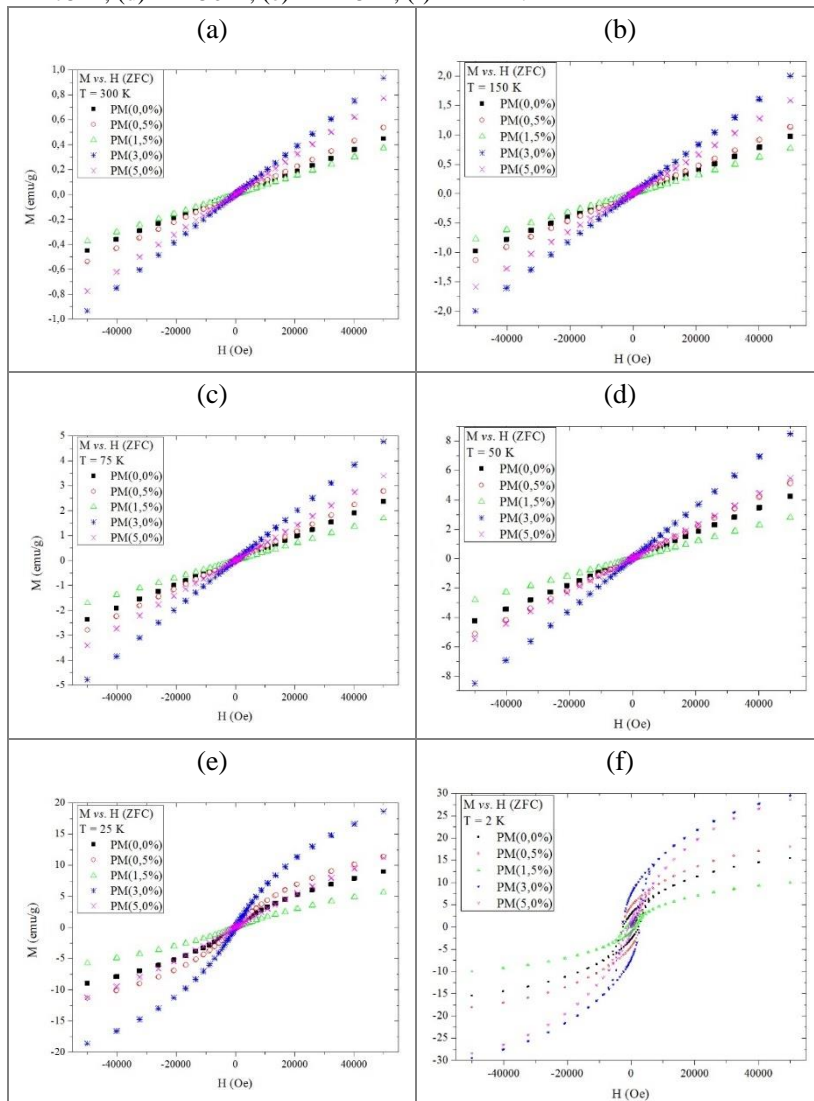
sendo que para M vs. H linear

$$\chi = \frac{\Delta M}{\Delta H}. \quad (34)$$

A inclinação das curvas M vs. H , nas temperaturas em que se observou tal comportamento linear (*i.e.* 300 K, 150 K, 75 K e 50 K), estão discriminadas na **Tabela 12**. Como o esperado pela **Equação (3)** no regime linear de M vs. H (v. **Seção 2.3**), a magnitude de χ é inversamente proporcional a temperatura T . Porém, as magnitudes calculadas para χ são bem maiores que as normalmente relacionadas para o h-NiS [66,74] (normalmente da ordem de 10^{-6} emu g^{-1} Oe $^{-1}$).

* De fato, analisando unicamente a curva M vs. H , não há como discernir um material paramagnético de um AFM.

Figura 30. Medidas de VSM a ZFC das curvas M vs. H (foram utilizados os limites inferior e superior de -50 kOe e 50 kOe, respectivamente, para o campo aplicado H) para as cinco amostras de sulfetos de níquel produzidos pela **Rota PM(x)** (composições almejadas: $Ni_{(1-x)}Mn_{(x)}S$): (a) $T = 300$ K; (b) $T = 150$ K; (c) $T = 75$ K; (d) $T = 50$ K; (e) $T = 25$ K; (f) $T = 2$ K.



Fonte: Autoria própria.

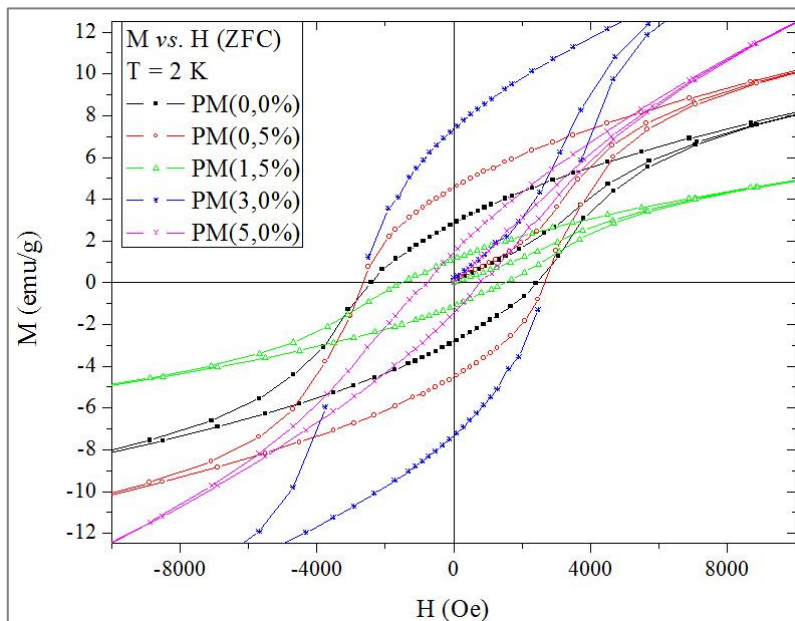
Tabela 12. Resultados das medidas de VSM ZFC das curvas M vs. H para as cinco amostras de sulfetos de níquel produzidos pela **Rota PM(x)** (composições almeçadas: $Ni_{(1-x)}Mn_{(x)}S$).

Amostra	$\Delta M/\Delta H$ ($10^{-6} \cdot \text{emu} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{Oe}^{-1}$)				H_c (Oe)	M_R (emu/g)
	T = 300 K	T = 150 K	T = 75 K	T = 50 K	T = 2 K	
PM(0,0%)	9,00	19,5	47,6	86,2	2415	2,84
PM(0,5%)	10,8	22,7	55,9	104	2659	4,54
PM(1,5%)	7,50	15,4	34,1	56,8	1510	1,12
PM(3,0%)	18,7	40,0	95,9	173	2699	7,36
PM(5,0%)	15,5	31,8	68,2	111	765	1,45

Os valores de magnetização obtidos são bastante altos se comparados com os da literatura. Entre 1 kOe e 10 kOe as amostras apresentam, respectivamente, valores de M da ordem de $\sim 10^{-2}$ emu/g (em 1 kOe) e $\sim 10^{-1}$ emu/g (em 10 kOe), ambos os casos a 300 K. A literatura tipicamente relata valores de, pelo menos, uma ordem de grandeza a menos [83,89,70,71]. O comportamento não-linear de M vs. H observado em $T = 25$ K na **Figura 30(e)** é previsto pela **Equação (1)**, obtida no modelo clássico de campo molecular (v. **Seção 2.3**). O comportamento de M , descrito segundo a função de Langevin $L(x)$ (**Equação (2)**), deixa de ser linear tanto quando o campo aplicado H deixa de ser suficientemente pequeno ou a temperatura T deixa de ser suficientemente alta.

Os valores obtidos a $T = 2$ K para a coercividade H_c e para a magnetização remanente M_R (**Figura 30(f)** e **Figura 31**) estão discriminados para cada amostra na **Tabela 12**. Os valores obtidos para H_c e para M_R a 2 K são valores típicos de materiais ferromagnéticos. A presença do laço de histerese sugere um comportamento ferromagnético fraco (FMF). Porém, será discutido mais adiante que a presença do laço de histerese será interpretada como as amostras estando abaixo da temperatura de bloqueio T_B (v. **Seção 2.3.1.2**). Nesta condição, os seus eixos de magnetização estão completamente orientados com o campo aplicado H quando este tem magnitude superior a 10 kOe.

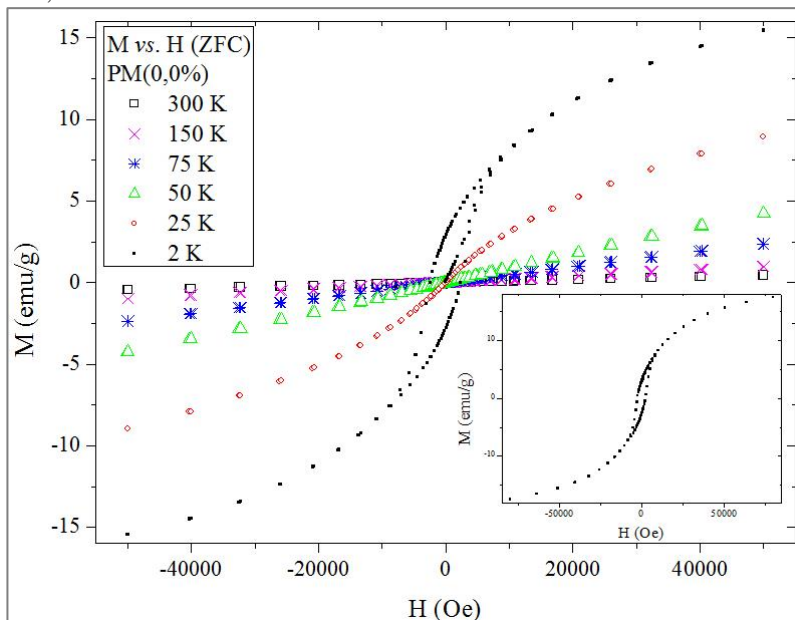
Figura 31. Detalhe do laço de histerese observado a $T = 2$ K nas medidas de VSM a ZFC das curvas M vs. H para as cinco amostras de sulfetos de níquel produzidos pela Rota PM(x) (composições almeçadas: $Ni_{(1-x)}Mn_{(x)}S$). Tratam-se das mesmas medidas observadas na **Figura 30(f)**, porém se omitiu as regiões para $H > 10$ kOe e $H < -10$ kOe.



Fonte: Autoria própria.

A **Figura 32** mostra as mesmas curvas M vs. H anteriores, porém apenas para a **Amostra PM(0,0%)**. Para as temperaturas em que o regime de M vs. H é linear se vê claramente que a inclinação da reta aumenta com a redução da temperatura T em que a medida foi realizada. Em $T = 2$ K se observa o laço de histerese que se funde à curva virgem próximo a 10 kOe no primeiro quadrante. Na **Seção 2.1.1.2** se discutiu que outros autores já observaram este comportamento no h-NiS [83,89], e isto foi atribuído a um ferromagnetismo fraco (FMF) devido à spins descompensados de duas sub-redes na superfície do material AFM (v. modelo na **Figura 18(b)**, na **Seção 2.3.1.1**). Realizamos outra medida da curva M vs. H para a **Amostra PM(0,0%)**, onde aplicamos campos na faixa $-80 \text{ kOe} < H < 80 \text{ kOe}$ (no detalhe da **Figura 32**). Ainda assim não se observou a saturação da magnetização.

Figura 32. Medidas de VSM a ZFC das curvas M vs. H (foram utilizados os limites inferior e superior de -50 kOe e 50 kOe, respectivamente, para o campo aplicado H) para a **Amostra PM(0,0%)**, nas temperaturas de 300 K, 150 K, 75 K, 50 K, 25 K e 2 K.

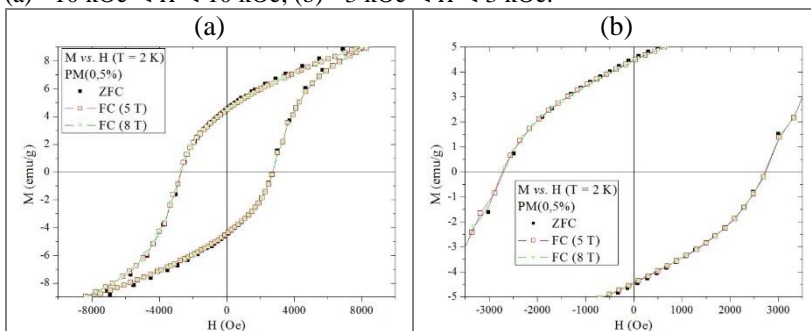


Fonte: Autoria própria.

Uma conclusão parcial para o aparecimento do laço de histerese em $T = 2$ K para as cinco amostras da **Rota PM(x)** (**Figura 31**) sugere que o material se encontra no estado AFM descompensado, o que reflete nos altos valores de magnetização se comparados aos sulfetos de níquel *bulk*. A transição observada nas medidas de suscetometria-AC, na temperatura identificada como $T_{\Delta x}$ (**Figura 29**), pode ser associada à transição T_{AFM}^{PM} do h-NiS, portanto esta fase cristalina (majoritária na **Rota PM(x)**, v. **seção 4.1.1**) se encontra no estado AFM em $T = 2$ K. Observa-se que a magnetização não atinge a saturação (nem mesmo a valores de H de 80 kOe e -80 kOe, em medida especial para a **Amostra PM(0,0%)**), o que sugere que o suposto comportamento FMF do material AFM descompensado na verdade seria um comportamento superparamagnético SPM (oriundo do efeito de tamanho) abaixo da temperatura de bloqueio T_B (parágrafos mais adiante tratarão desta questão).

Realizou-se, para a **Amostra PM(0,5%)**, medidas de VSM a FC da curva M vs. H , como visto na **Figura 33**. A amostra foi resfriada sob um campo DC de polarização até $T = 2$ K (pois nesta temperatura se observou o laço de histerese e, portanto, valor não-nulo de coercividade H_C), para então começar as medidas e verificar uma possível mudança em H_C em função do campo de polarização. Utilizou-se os campos de polarização de 5 T e 8 T (a medida sem campo de polarização, ZFC, também foi colocada para comparação).

Figura 33. Medidas de VSM a FC e a ZFC das curvas M vs. H (foram utilizados os limites inferior e superior de -50 kOe e 50 kOe, respectivamente, para o campo aplicado H) para a **Amostra PM(0,5%)**, na temperatura de 2 K: Detalhe do laço de histerese, observando-se apenas uma faixa do campo aplicado: (a) -10 kOe $< H < 10$ kOe; (b) -3 kOe $< H < 3$ kOe.



Fonte: Autoria própria.

Mudanças de magnitude em H_C em função do campo de polarização por vezes está relacionado ao fenômeno de *Exchange Bias* (uma breve descrição foi feita na **Seção 2.1.1.2**), para o qual ocorre um acoplamento magnético na interface de domínios magnéticos distintos (e.g. FM/AFM, FerriM/AFM, FerriM/FM). Observa-se nas curvas M vs. H a FC na **Figura 33** que a **Amostra PM(0,5%)** não apresenta tal fenômeno. Isto sugere que o sistema magnético nesta amostra não seria bem descrito por um modelo de partícula caroço-casca, onde o estado FMF (oriundo de um material AFM descompensado) é dominante na superfície (a “casca”) e interage *via Exchange Bias* com o volume interno (o *core*) AFM da partícula. Este modelo, visto na **Seção 2.3.1.1 (Figura 18(b))**, é frequentemente utilizado para explicar comportamentos FMF em NP de materiais AFM. Uma melhor explicação para o comportamento observado na **Figura 33** para a **Amostra PM(0,5%)** seria um sistema magnético descompensado em todo o volume da partícula AFM, o que

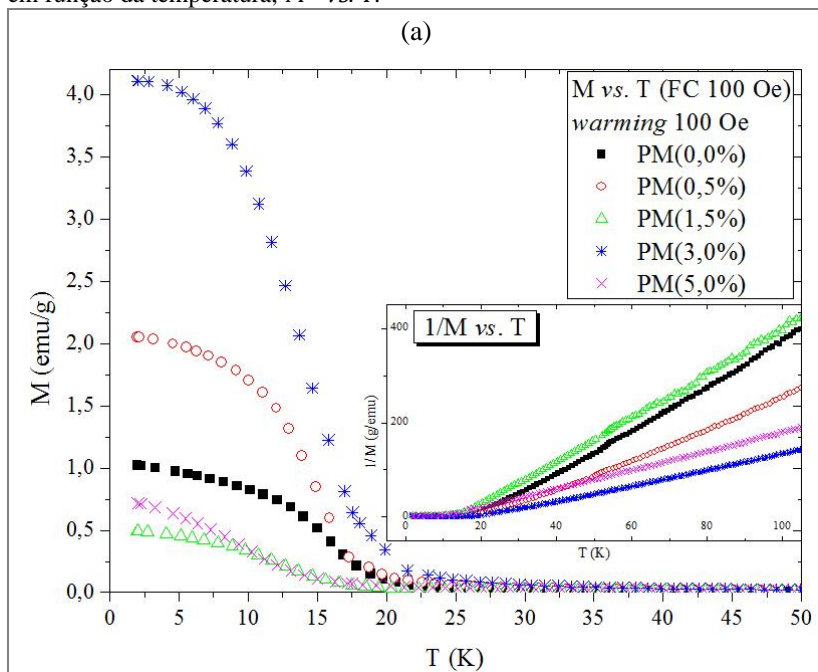
poderia ser verificado se observássemos uma magnetização proporcional a $N^{1/2}$ (sendo N o número de sítios magnéticos). Ainda que minoritária, a fase amorfizada (vide DRX na **Figura 22**) deve possuir descompensação proporcional ao volume, portanto não pode ser descartado que ela possua uma contribuição para a magnetização.

As curvas FCW e ZFC (com um campo aplicado de 100 Oe durante a medida) da magnetização M em função da temperatura T das cinco amostras da **Rota PM(x)** estão, respectivamente, na **Figura 34(a)** e **Figura 34(b)** (M vs. T). As medidas foram realizadas para a faixa $2 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ (a faixa de $T > 50 \text{ K}$ foi omitida, por apresentar comportamento monótono). Ambas as figuras possuem uma imagem de detalhe, na qual está o perfil do inverso da magnetização em função da temperatura (M^{-1} vs. T).

As medidas FCW a 100 Oe (mesmo valor para o campo aplicado tanto no resfriamento quanto no aquecimento) das curvas M vs. T na **Figura 34(a)** iniciam com um máximo para a magnetização M . O aumento da temperatura T desorganiza o sistema e diminui a magnetização, como descrito na **Seção 2.3.1.2**. Acima de $T \approx 20 \text{ K}$ todas as cinco amostras estão com o valor de M bastante reduzido se comparado aos valores iniciais (entre 2 K e 20 K). Isto é mais facilmente observado na curva M^{-1} vs. T , no detalhe da **Figura 34(a)**.

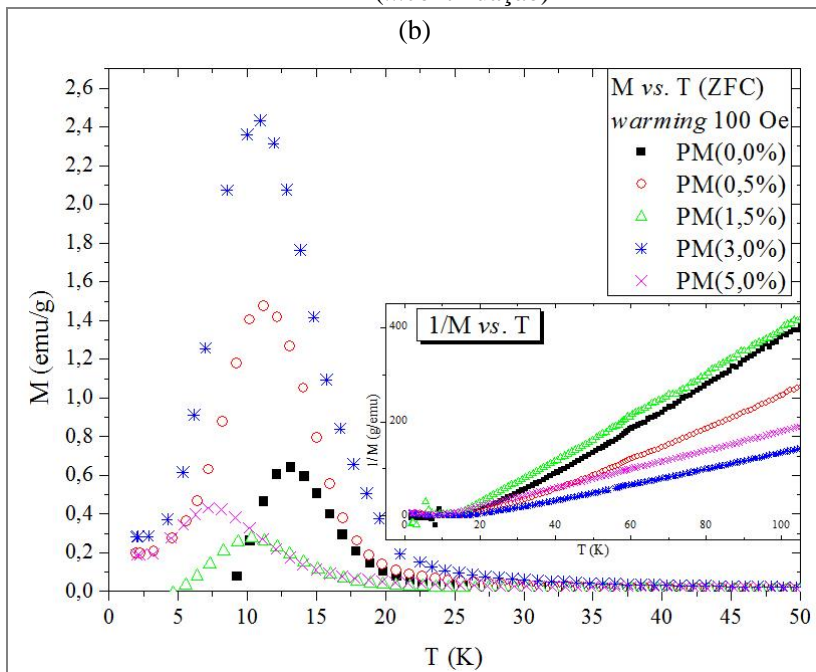
Para todas as cinco amostras da **Rota PM(x)** a curva M vs. T a ZFC apresenta uma temperatura T_P para a qual se observa um máximo (dependente do campo H aplicado) na magnetização M . As curvas M vs. T foram realizadas com campos aplicados de 50 Oe, 100 Oe, 250 Oe, 500 Oe e 1000 Oe (a **Figura 34(b)** só mostra as medidas a 100 Oe) Os valores encontrados para T_P em todas as condições medidas estão discriminados na **Tabela 13**.

Figura 34. Medidas de VSM das curvas M vs. T (para a faixa $2\text{ K} < T < 300\text{ K}$; a faixa de $T > 50\text{ K}$ foi omitida) para as cinco amostras de sulfetos de níquel produzidos pela Rota PM(x) (composições almejadas: $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$): (a) medidas FCW a 100 Oe (campo aplicado no resfriamento igual ao campo aplicado na medida, quando se aquecia a amostra); (b) medidas ZFC a 100 Oe (medida realizada no aquecimento). No detalhe está o perfil do inverso da magnetização em função da temperatura, M^{-1} vs. T .



(continua...)

(...continuação)



Fonte: Autoria própria.

Tabela 13. Resultados das medidas de VSM das curvas M vs. T para as cinco amostras de sulfetos de níquel produzidos pela **Rota PM(x)** (composições almeçadas: $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_{(x)}\text{S}$).

Amostra	T_P^* (K)					T_{IRR}^\dagger (K)
	50 Oe	100 Oe	250 Oe	500 Oe	1000 Oe	
PM(0,0%)	14,0	13,2	11,8	10,6	7,70	14,1
PM(0,5%)	11,9	11,2	9,30	8,27	7,28	13,9
PM(1,5%)	11,0	10,3	9,22	8,17	6,49	12,7
PM(3,0%)	10,7	10,9	10,1	8,89	6,89	17,5
PM(5,0%)	7,99	7,18	6,97	6,21	4,80	11,2

* Observa-se a T_P apenas nas medidas de VSM das curvas de M vs. T a ZFC.

† Para as curvas FCW e ZFC com campo aplicado de 100 Oe.

Como descrito na **Seção 2.3.1.2**, a observação de um máximo de M em T_P está relacionado com a temperatura de bloqueio T_B . A barreira de energia ΔE para reverter o sentido da magnetização de uma partícula bloqueada foi dado na **Equação (9)**. A energia térmica $k_B T$ mínima que se iguala a ΔE para o desbloqueio das partículas é atingida, por definição, exatamente em T_B . Teoricamente [176,177] a relação entre T_B e o campo aplicado H seria da forma

$$k_B T_B = K \cdot V \cdot \left(1 - \frac{H \cdot M_S}{2K}\right)^2, \quad (35)$$

porém na prática a dependência é descrita de forma mais geral [178,179] como sendo

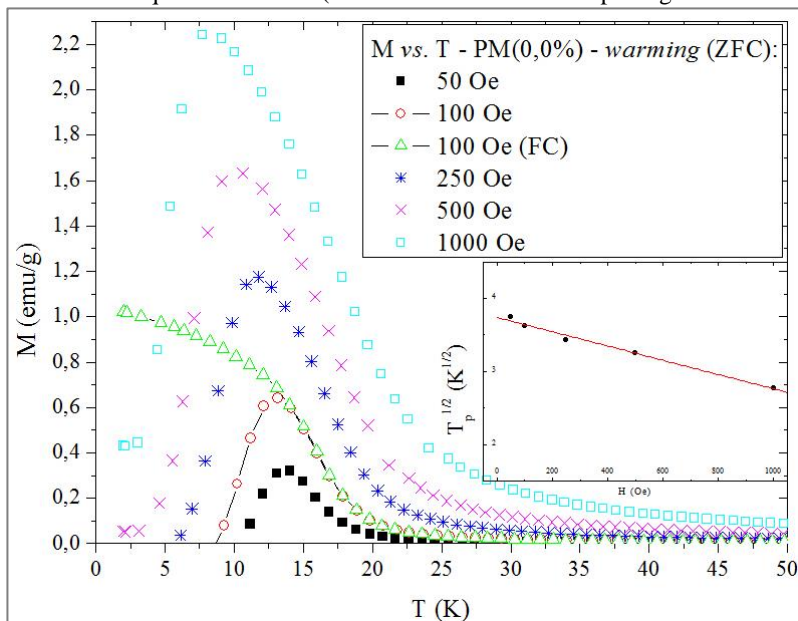
$$T_B \sim \left(1 - \frac{H}{H_K}\right)^\alpha, \quad (36)$$

onde H_K e α são constantes. Ainda assim, assumimos satisfatoriamente a dependência quadrática de T_B com o campo H para todas as cinco amostras da **Rota PM(x)**.

Como descrito na **Seção 2.3.1.2**, acima da temperatura de irreversibilidade T_{IRR} as curvas M vs. T a FCW e ZFC passam a coincidir. Isto ocorre acima da T_B , pois a energia térmica passa a ser suficiente para desorganizar o sistema magnético em ambas as condições (FCW e ZFC). Os valores de T_{IRR} observados para as curvas M vs. T a FCW e ZFC, ambas a um campo aplicado de 100 Oe, estão discriminados para cada uma das cinco amostras da **Rota PM(x)** na **Tabela 13**.

A **Figura 35** mostra, apenas para a **amostra PM(0,0%)**, as medidas a FCW (a 100 Oe) e a ZFC (a 50 Oe, 100 Oe, 250 Oe, 500 Oe e 1000 Oe) das curvas M vs. T para a faixa $2 \text{ K} < T < 50 \text{ K}$. No detalhe da **Figura 35** está o gráfico da raiz da T_P ($T_P^{1/2}$) em função de H na medida de M vs. T a ZFC. O gráfico da melhor reta (calculada por regressão linear) mostra o comportamento linear de $T_P^{1/2}$ em função do campo aplicado na medida ZFC da curva M vs. T , como esperado pela **Equação (35)**.

Figura 35. Medidas de VSM das curvas FCW e ZFC, ambas a 100 Oe), de M vs. T (para a faixa $2\text{ K} < T < 300\text{ K}$; a faixa de $T > 50\text{ K}$ foi omitida) para a **Amostra PM(0,0%)**. No detalhe está o gráfico da raiz da temperatura T_P ($T_P^{1/2}$), para a qual se observa um máximo na magnetização M , em função do campo aplicado na medida de aquecimento ZFC (a melhor reta foi calculada por regressão linear).



Fonte: Autoria própria.

As demais amostras da **Rota PM(x)** mostram o mesmo comportamento, nas curvas M vs. T a FCW e a ZFC, entre a T_P e o campo aplicado H que a **Amostra PM(0,0%)** demonstrou (**Figura 35**). Esta anisotropia entre as curvas M vs. T a FCW e a ZFC somado ao aparecimento de um laço de histerese na curva M vs. H (**Figura 31**), com uma temperatura de bloqueio $T_B \sim \left(1 - \frac{H}{H_K}\right)^\alpha$, onde $\alpha = 2$.

As medidas de suscetometria-AC separaram os regimes paramagnético e AFM, e as medidas de VSM das curvas M vs. H e M vs. T sugeriram que o estado AFM possui momentos magnéticos descompensados. Isto provocou um comportamento ferromagnético fraco nas medidas a 2 K com uma temperatura de bloqueio superparamagnético em uma temperatura T_P . A origem destes comportamentos ainda tem que ser melhor investigada.

Acreditamos que o efeito de tamanho não se deve às partículas, mas aos cristalitos que as formam. Os cristalitos de h-NiS nas cinco amostras da **Rota PM(x)**, de diâmetro da ordem de 23 a 33 nm (**Tabela 9**), possuem seus eixos de magnetização no estado AFM (abaixo da T_N , que deve coincidir com a $T_{\Delta\chi}$, obtida via suscetometria-AC – **Tabela 11**) definidos como na **Figura 5(a)**. A descompensação da magnetização das duas sub-redes magnéticas A e B gera o estado AFM descompensado.

4.2. RESULTADOS DA Rota P(t) – MÉTODO POLIOL

Na **Rota P(t)** se promoveu a dispersão do NiAc e da TU em EG sob agitação. O tempo de aquecimento para a solução ir da temperatura ambiente até a temperatura de patamar de 190 °C foi 100 min. O tempo de reação é contado a partir do momento em que a solução atinge a temperatura de patamar. A rota foi bem-sucedida em produzir sulfetos de níquel da fase cristalina h-NiS.

Tabela 14. Condições experimentais e resultados das análises dos pós que foram obtidos pelo método poliol na **Rota P(t)**.

Amostra	Tempo de reação* (min)	Composição cristalina (wt.%)	LID† (wt.%)	<e>‡ (%)	<D>§ (nm)	$\phi_M \pm \sigma^{**}$ (nm)
P_{.80min}	80††	Amorfo	8,52%	-	-	304 ± 95
P000min	0	h-NiS‡‡	7,54%	-	-	284 ± 61
P030min	30	h-NiS	5,63%	-	-	396 ± 75
P	100	h-NiS	1,85%	0,302	28,2	466 ± 116

Este capítulo não contém os detalhes das medidas que geraram os resultados da **Rota P(t)** na **Tabela 14**, pois os estudos em cima desta rota foram interrompidos. Isto ocorreu por considerarmos a rampa de aquecimento do método poliol até a temperatura de patamar uma variável de difícil controle. Para contornar esta dificuldade nós modificamos o método poliol, criando a já mencionada **Rota PM(x)** (nesta última, a solução com de EG com TU é injetada na solução de EG com NiAc, já aquecida). Os difratogramas obtidos por DRX da **Rota P(t)** estão no **APÊNDICE I – Perfil de DRX da Rota P(t) em função do tempo de**

* O tempo de aquecimento para a solução ir da temperatura ambiente até a temperatura de patamar de 190 °C foi 100 min. O tempo de reação é contado a partir do momento em que a solução atinge a temperatura de patamar de 190 °C.

† A forma de obtenção do Limite Inferior de Detecção (LID) está na Seção 3.4.1.2.

‡ A microdeformação <e> foi obtida através do uso da Equação (23).

§ O diâmetro médio de cristalito <D> foi obtido através do uso da Equação (22).

** Desvio padrão σ do valor médio ϕ_M dos diâmetros das partículas.

†† Interrompeu-se o aquecimento da amostra após 80 min, e se encerrou a reação. Até este momento a temperatura alcançou a marca de 184 °C.

‡‡ Picos de DRX incipientes.

reação. Imagens de MEV estão no APÊNDICE J – Imagens de MEV da Rota P(t) em função do tempo de reação.

4.3. RESULTADOS DA Rota S(x) – MÉTODO *SOLVENTLESS*

Os resultados das análises das amostras produzidas pela **Rota S(x)** – método *Solventless* estão na **Tabela 15**. O protocolo de preparação foi descrito na **seção 3.2.1**. Cronologicamente, esta foi a primeira rota abordada neste trabalho. Um estudo profundo sobre a formação dos sulfetos de níquel pela **Rota S(x)** já foi publicado pelo nosso grupo de pesquisa [92,91].

Tabela 15. Condições experimentais e resultados das análises dos pós que foram obtidos pelo método *solventless*, no qual se reagiu o NiAc com a TU ao ar a 190 °C por 100 min.

Amostra	Composição almejada (Ni _(1-x) Mn _(x) S)	Tempo de reação (min)	Composição cristalina (wt.%) [*]	LID [†] (wt.%)	<e> [‡] (%)	<D> [§] (nm)
S1(0,0%)	-	100	h-NiS (96,5%) Ni ₃ S ₄ (03,5%)	0,677%	0,223	46,4
S1(5,0%)	x = 5,0%	100	h-NiS (60,3%)	0,190	20,7	
			Ni ₃ S ₄ (13,4%)	3,97%	-	
			NiS ₂ (26,4%)	0,180	23,6	
S2(0,0%)	-	100	Amorfizado	2,37%	-	-
S2(0,0%)^{200min}	-	200	h-NiS (100%)	3,03%	0,271	13,3

A tentativa, na **Amostra S1(5,0%)**, de substituição parcial do cátion metálico Ni pelo Mn na rede cristalina da fase h-NiS gerou uma considerável mistura de fases. Isto motivou a adotar rotas químicas em solução, e os primeiros testes foram realizados ao adicionar 2 mL de etileno glicol (EG) ao NiAc e a TU a 190 °C por 100 min (**Amostra S2(0,0%)**) e 200 min (**Amostra S2(0,0%)^{200min}**). O foco do trabalho acabou incidindo no aprofundamento nos estudos de rotas químicas em EG, que nos levou a adotar o método polioliol, que foi descrito nos capítulos da **Rota PM(x)** e da **Rota P(t)**. Ainda assim, os difratogramas de DRX **Rota S(x)** estão no **APÊNDICE L – Perfil de DRX da Rota S(x)**, enquanto que as imagens de MEV estão no **APÊNDICE M – Imagens de MEV da Rota S(x)**.

^{*} Concentração relativa em percentagem de peso. Calculado pelo método de Rietveld.

[†] A forma de obtenção do Limite Inferior de Detecção (LID) está na Seção 3.4.1.2.

[‡] A microdeformação <e> foi obtida através do uso da Equação (23).

[§] O diâmetro médio de cristalito <D> foi obtido através do uso da Equação (22).

5. CONCLUSÕES

A modificação introduzida neste trabalho ao método poliol na **Rota PM(x)** foi a mais bem-sucedida das três rotas testadas, produzindo amostras de cujos estudos se pode concluir:

- O aumento do tempo de reação de 2 h para 12 h não cristalizou totalmente a fase amorfizada à DRX em fase h-NiS, e cristalizou minoritariamente outras fases cristalinas de sulfetos de níquel (*e.g.* NiS₂, Ni₃S₂ e r-NiS);
- A análise de AAS indicou que a incorporação do manganês, a fim da formação de um composto Ni_(1-x)Mn_(x)S nanométrica, foi bem-sucedida, sendo que a análise por Rietveld não observou segregação de compostos cristalinos de manganês;
- O diâmetro de cristalito cresceu com maiores tempos de reação, como o esperado, e também com a introdução do Mn na rede cristalina do h-NiS;
- A introdução do Mn parece diminuir a microdeformação da rede cristalina do h-NiS, calculada por DRX;
- A observação, *via* MEVEC e MEV, de partículas erodidas foi associada a um processo inacabado de formação de partículas maiores às custas do coalescimento de nanocristalitos;
- As medidas de DSC para as temperaturas na faixa -60 °C < T < 50 °C não detectaram qualquer transição – esperado para a fase h-NiS, sugerindo uma considerável redução da T_{SC}^M e da T_{AFM}^{PM} simultâneas;
- A análise de TGA, de acordo com o protocolo clássico de análise química gravimétrica, sugere vacâncias catiônicas nas amostras, o que corrobora a redução das temperaturas da T_{SC}^M e da T_{AFM}^{PM};
- As medidas de susceptometria-AC identificaram uma transição em T_{Δx} associada à T_{SC}^M e à T_{AFM}^{PM} da fase h-NiS, que ocorreu em temperaturas na faixa de 109 K a 130 K (dependendo da amostra);
- Acima da T_{Δx} o comportamento da susceptibilidade magnética seguiu a Lei de Curie-Weiss com $\theta > 0$, e não um comportamento de paramagneto de Pauli para a fase h-NiS como às vezes reportado na literatura;
- Efeitos de tamanho, juntamente com defeitos estruturais na fase h-Ni_(1-x)Mn_(x)S, levaram a um pronunciado grau de

descompensação de spins do estado antiferromagnético abaixo da $T_{\Delta\chi}$, que produziu:

- (a) um comportamento SPM, onde a temperatura de bloqueio pode ser mensurada pelas curvas M vs. T a ZFC em todas as amostras na faixa de 7 K a 14 K (para um campo aplicado de 100 Oe nas medidas de aquecimento);
 - (b) abaixo da temperatura de bloqueio, medidas das curvas M vs. H com laços de histerese (comportamento ferromagnético fraco), onde mesmo a 80 kOe não se observou a saturação da magnetização;
- A ausência do efeito *Exchange Bias* pode significar que os momentos magnéticos descompensados no estado AFM estejam distribuídos em todo o volume, não havendo uma interação na interface de um estado FMF (oriundo do AFM descompensado) e um estado AFM;
 - Há a necessidade de se repetir as sínteses para reproduzir as medidas, e procurar uma correlação coerente com a dopagem de Mn;
 - Corroborar a T_B com medidas de χ vs. T em várias frequências e M vs. t (tempo) para diferentes campos aplicados H ;
 - Verificar uma possível transição, que não se mediu, AFM-FMF entre, aproximadamente, $T_B < T < 20$ K.

A **Rota P(t)** e a **Rota S(x)** foram bem menos desenvolvidas, mas serviram para a elaboração da **Rota PM(x)**, que é o núcleo deste trabalho, com as conclusões reportadas acima.

6. PERSPECTIVAS DO TRABALHO: SUGESTÕES PARA EXPERIMENTOS FUTUROS

Segue abaixo uma lista de sugestões vislumbradas durante os estudos da **Rota PM(x)**:

- Estender a faixa de temperaturas a se realizar as medidas de suscetometria-AC, e se utilizar de frequências variáveis para ter mais respaldo e aceitação da temperatura de bloqueio T_B ;
- Verificar o tempo de relaxação superparamagnético τ (**Equação (10)**) em medidas da magnetização M em função do tempo;
- Verificar a forma em que o Mn foi substituído na rede cristalina do NiS (*e.g.*: XPS, Espectroscopia de Elétrons Auger...);
- Verificar a relação entre a magnetização e o número de momentos magnéticos descompensados da fase AFM – a proporção de $N^{1/2}$ poderia ser testada ao controlar os diâmetros de cristalito de uma amostra (*e.g. via* tratamento térmico);
- Reproduzir as amostras *via* método poliol com aquecimento assistido por microondas;
- Utilizar-se de outros dióis como meio reacional (*e.g.* trietileno glicol) já que o nosso grupo de pesquisa, utilizando sementes de NiS como sítios de nucleação, produziu nanopartículas hexagonais monocristalinas da fase h-NiS pura, com tamanho de aproximadamente 80 nm [93];
- Variar os parâmetros de síntese a fim de suprimir as fases cristalinas minoritárias em prol da máxima concentração de h-NiS na amostra;
- Variar os parâmetros de síntese a fim de se obter menores valores de microdeformação $\langle e \rangle$ da rede cristalina do h-NiS;
- Variar os parâmetros de síntese a fim de se refinar as distribuições de tamanhos das partículas;
- Estudar com mais detalhes o processo de nucleação e crescimento das partículas;
- Realizar medidas térmicas na faixa de temperaturas $2\text{ K} < T < 300\text{ K}$.
- Realizar medidas de resistividade elétrica do pó em função da temperatura;

- Realizar a decomposição térmica das amostras *via* DSC e TGA, porém com uma técnica espectroscópica acoplada a fim de se conhecer os compostos que evoluem na forma de gás;
- Produzir e caracterizar a fase r-NiS, para a qual ainda há controvérsia nas características magnéticas.

REFERÊNCIAS

1. TULLER, H. L.; KNAUTH, P.; SCHOONMAN, J. (Eds.). **Nanostructured Materials - Selected Synthesis Methods, Properties and Applications**. [S.l.]: Kluwer Academic Publishers, 2004.
2. COMMISSION Recommendation of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial Text with EEA relevance. **Official Journal of the European Union**, v. L275, p. 38-40, 20 out. 2011. Disponível em: <<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32011H0696>>.
3. ISO/TS 80004-1:2015 Nanotechnologies - Vocabulary - Part 1: Core terms. International Organization for Standardization. [S.l.]. 2015.
4. POOLE JR, C. P.; OWENS, F. J. **Introduction to Nanotechnology**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2003. 400 p. ISBN: 978-0-471-07935-4.
5. HOSOKAWA, M. et al. **Nanoparticle Technology Handbook**. Amsterdam: Elsevier, 2007.
6. GLEITER, H. Nanocrystalline materials. **Prog. Mat. Sci.**, 33, 1989. 223-315.
7. LU, X. et al. Chemical Synthesis of Novel Plasmonic Nanoparticles. **Annual Review of Physical Chemistry**, 60, 2009. 167-192.
8. VAINORIUS, N. et al. Confinement in Thickness-Controlled GaAs Polytype Nanodots. **Nano Lett.**, 15, 2015. 2652-2656.
9. PROTESESCU, L. et al. Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX₃, X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut. **Nano Lett.**, 15, 2015. 3692-3696.
10. MØRUP, S. et al. Experimental and theoretical studies of nanoparticles of antiferromagnetic materials. **J. Phys.: Condens. Matter**, 19. 213202.
11. SUNDARESAN, A.; RAO, C. N. R. Ferromagnetism as a universal feature of inorganic nanoparticles. **Nano Today**, 4, 2009. 96-106.
12. SINGH, R. Unexpected magnetism in nanomaterials. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 346, 2013. 58-73.

13. DONEGÁ, C. D. M. Synthesis and properties of colloidal heteronanocrystals. **Chem. Soc. Rev.**, 40, 2011. 1512-1546.
14. BARRY, L. et al. Unusual magnetism in templated NiS nanoparticles. **J. Phys.: Condens. Matter**, 22, 2010. 076001.
15. ABDELHADY, A. L. et al. Nickel and Iron Sulfide Nanoparticles from Thiobiurets. **The Journal of Physical Chemistry C**, 116, 2011. 2253-2259.
16. TIAN, L. et al. Synthesis of NiS and MnS Nanocrystals from the Molecular Precursors (TMEDA)M(SC
17. KLOPROGGE, J. T. et al. Catalytic activity of nickel sulfide catalysts supported on Al-pillared montmorillonite for thiophene hydrodesulfurization. **Appl. Catal. A: Gen.**, Amsterdam, 97, 1993. 77-85.
18. RAMASAMY, K. et al. Routes to Nanostructured Inorganic Materials with Potential for Solar Energy Applications. **Chem. Mater.**, 25, 2013. 3551–3569. DOI: 10.1021/cm401366q.
19. FERNANDEZ, A. M.; NAIR, M. T. S.; NAIR, P. K. Chemically deposited ZnS-NiS-CuS optical filters with wide range solar control characteristics. **Mater. Manuf. Processes**, 8, 1993. 535-548.
20. ZHANG, B. et al. Biomolecule-Assisted Synthesis and Electrochemical Hydrogen Storage of Porous Spongelike Ni₃S₂ Nanostructures Grown Directly on Nickel Foils. **Chem. Eur. J.**, 12, 2006. 2337-2342.
21. HOD, I. et al. A porous proton-relaying metal-organic framework material that accelerates electrochemical hydrogen evolution. **Nature Communications**, 6, 2015. 8304.
22. FORTIN, D.; SOUTHAM, G.; BEVERIDGE, T. J. Nickel sulfide, iron-nickel sulfide and iron sulfide precipitation by a newly isolated Desulfotomaculum species and its relation to nickel resistance. **FEMS Microbiol. Ecol.**, 14, 1994. 121-132.
23. MENG, J. et al. PdS-modified CdS/NiS composite as an efficient photocatalyst for H₂ evolution in visible light. **Catalysis Today**, 225, 2014. 136-141.

24. PANG, H. et al. Microwave-assisted synthesis of NiS₂ nanostructures for supercapacitors and cocatalytic enhancing photocatalytic H₂ production. **Scientific Reports**, 4, 2014. 3577.
25. OU, X.; GAN, L.; LUO, Z. Graphene-templated growth of hollow Ni₃S₂ nanoparticles with enhanced pseudocapacitive performance. **J. Mater. Chem. A**, 2, 2014. 19214-19220.
26. ZHANG, Y. et al. One-Pot Synthesis of Tunable Crystalline Ni₃S₄@Amorphous MoS₂ Core/Shell Nanospheres for High-Performance Supercapacitors. **Small**, 11, 2015. 3694-3702.
27. SUN, C. et al. Phase-controlled synthesis of α -NiS nanoparticles confined in carbon nanorods for High Performance Supercapacitors. **Scientific Reports**, 4, 2014. 7054.
28. WANG, J. et al. Nanostructured nickel sulfide synthesized via a polyol route as a cathode material for the rechargeable lithium battery. **Electrochem. Commun.**, 9, 2007. 1877-1880.
29. MAHMOOD, N.; ZHANG, C.; HOU, Y. Nickel Sulfide/Nitrogen-Doped Graphene Composites: Phase-Controlled Synthesis and High Performance Anode Materials for Lithium Ion Batteries. **Small**, 9, 2013. 1321-1328.
30. MAHMOOD, N.; HOU, Y. Electrode Nanostructures in Lithium-Based Batteries. **Adv. Sci.**, 1, 2014. 1400012-1400031.
31. XU, X. et al. Nanostructured transition metal sulfides for lithium ion batteries: Progress and challenges. **Nanotoday**, 9, 2014. 604-630. doi:10.1016/j.nantod.2014.09.005.
32. G. KULLERUD, R. A. YUND. The Ni-S system and related minerals. **J. Petrol.**, 3, 1962. 126.
33. SEIM, H. et al. Metastable Nickel Sulfides with Composition Close to Ni₇S₆ — Stability and Structural Properties. **J. Solid State Chem.**, 121, 1996. 400-407.
34. MCWHAN, D. B. et al. Pressure-Temperature phase diagram and crystal structure of NiS. **Phys. Rev. B**, 5, 1972. 2552-2555.
35. WILKIN, R. T.; ROGERS, D. A. Nickel sulfide formation at low temperature: initial precipitates, solubility and transformation products. **Environ. Chem.**, 7, 2010. 514-523.

36. SINGLETON, M.; NASH, P.; LEE, K. J. Ni-S (NickelSulfur). In: NASH, P. **Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys**. [S.l.]: ASM International, 1991. p. 277-283.
37. T. KERESTEDJIAN, F. GERVILLA, J-M. GONZALEZ-JIMENES, J. PROENZA. Godlevskite Ni₉S₈ from Dobromirtsi, Central Rhodopes, Bulgaria: First report for the country and genetic implications. **Geochemistry, Mineralogy and Petrology Sofia**, 45, 2007. 19.
38. OTTOLENGHI, A. D. et al. Inhalation studies of nickel sulfide in pulmonary carcinogenesis of rats. **J. Natl. Cancer Inst.**, 54, 1975. 1165-1172.
39. HUBER, C.; WACÜHTERSHAÜSER, G. Activated Acetic Acid by Carbon Fixation on (Fe,Ni)S Under Primordial Conditions. **Science**, 276, 1997. 245-247. DOI: 10.1126/science.276.5310.245.
40. RAU, H. Range of homogeneity and defect interaction in high temperature nickel sulfide Ni_{1-x}S. **J. Phys. Chem. Solids**, 36, 1975. 1199-1204.
41. FREDRIK, G.; STØLEN, S. Heat capacity and thermodynamic properties of millerite from 298.15 to 660 K and NiAs-type nickel(II) sulfide from 260 to 1000 K. Thermodynamics of the NiAs-type to millerite transition. **Thermochim. Acta**, 266, 1995. 213-229.
42. KULLERUD, G.; YUND, R. A. The Ni-S system and related minerals. **J. Petrol.**, 3, 1962. 126-175.
43. BOROVSKII, I. B.; DEEV, A. N.; MARCHOKOVA, I. D. Application of the method of local X-ray spectrographic analysis to the study of minerals of the platinum group. **Ceologiya Rudnykh Mestorozhdenii, Akad. Nauk S.S.S.R.**, 6, 1959. 68-73.
44. SWAIN, M. V. Nickel sulphide inclusions in glass: an example of microcracking induced by a volumetric expanding phase change. **Journal of Materials Science**, 16, 1981. 151-158.
45. TÖLKE, T.; BARZ, A.; STACHEL, D. Behaviour and phase transformations of nickel sulphide inclusions in glass melts. **J. Phys. Chem. Solids**, 68, 2007. 830-834.
46. BISHOP, D. W.; THOMAS, P. S.; RAY, A. S. Micro Raman characterization of nickel sulfide inclusions in toughened glass. **Mat. Res. Bull.**, 35, 2000. 1123-128.

47. H. WANG, A. P. Y. N. B. O. The kinetics of the $\alpha \rightarrow \beta$ transition in synthetic nickel monosulfide. **Am. Mineral.**, 91, 2006. 171.
48. SOWA, H.; AHSBAHS, H.; SCHMITZ, W. X-ray diffraction studies of millerite NiS under non-ambient condition. **Phys. Chem. Minerals**, 31, 2004. 321-327.
49. SPARKS, J. T.; KOMOTO, T. Neutron diffraction study of NiS. **J. Appl. Phys.**, 34, 1963. 1191-1192.
50. SPARKS, J. T.; KOMOTO, T. First-Order-Paramagnetic-Antiferromagnetic, Metallic-Semiconducting Transition in Nickel Sulfide. **J. Appl. Phys.**, 39, 1968. 715.
51. SPARKS, J. T.; KOMOTO, T. Metal-to-semiconductor transition in hexagonal NiS. **Rev. Mod. Phys.**, 40, 1968. 752-754.
52. J. T. SPARKS, T. K. Metal-to-semiconductor transition in hexagonal NiS. **Rev. Mod. Phys.**, 40, 1968. 752.
53. ADLER, D. Mechanisms for metal-nonmetal transitions in transition-metal oxides and sulfides. **Rev. Mod. Phys.**, 40, 1968. 714-736.
54. TRAHAN, J.; GOODRICH, R. G.; WATKINS, S. F. X-Ray Diffraction Measurements on Metallic and Semiconducting Hexagonal NiS. **Phys. Rev. B**, 2, 1970. 2859-2863.
55. TRAHAN, J.; GOODRICH, R. G. Heat capacity of hexagonal NiS: Metal-nonmetal transition. **Phys. Rev. B**, 6, 1972. 199-203.
56. PANDA, S. K. et al. NiS - An unusual self-doped, nearly compensated antiferromagnetic metal. **Sci. Rep.**, 3, 2013. 2995.
57. HULLIGER, F. Electrical properties of some nickel-group chalcogenides. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 26, 1965. 639-645.
58. ZHANG, W.-B.; LI, J.; TANG, B.-Y. Role of electronic correlation in high-low temperature phase transition of hexagonal nickel sulfide: A comparative density functional theory study with and without correction for on-site Coulomb interaction. **J. Chem. Phys.**, 138, 2013. 244703. doi: 10.1063/1.4811281.
59. OHTANI, T. Electrical Properties of Ni_{1-x}S. **J. Phys. Soc. Japan**, 37, 1974. 701-710. doi: 10.1143/JPSJ.37.701.

60. WHITE, R. M.; MOTT, N. F. The metal-non-metal transition in nickel sulphide (NiS). **Philos. Mag.**, 24, 1971. 845-856. DOI:10.1080/14786437108217054.
61. KOEHLER JR., R. F.; WHITE, R. L. Metal-to-semimetal transition in NiS. **J. Appl. Phys.**, 44, 1973. 1682-1686.
62. OVCHINNIKOV, S. G. Two-band theory of the metal-insulator transition in NiS. **J. Phys. C: Solid State Phys.**, 15, 1982. 6585-6590. doi:10.1088/0022-3719/15/32/018.
63. COEY, J. M. D. et al. Nickel Sulfide—an Itinerant-Electron Antiferromagnet. **Phys. Rev. Lett.**, 32, 1974. 1257.
64. SPARKS, J. T.; KOMOTO, T. Metal-to-semiconductor transition at the magnetic ordering temperature of NiS. **Physics Letters**, 25A, 1967. 398-399.
65. TOWNSEND, M. G. et al. Metal-semiconductor transition in single crystal hexagonal nickel sulphide. **J. Phys. C: Solid St. Phys.**, 4, 1971. 598-606.
66. BARTHELEMY, E.; GOROCHOV, O.; MCKINZIE, H. The electrical and magnetic properties of the transition in nickel sulfide. **Mat. Res. Bull.**, 8, 1973. 1401-1412. Disponivel em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002554087390024X>>.
67. COEY, J. M. D.; BRUSETTI, R. Heat capacity of nickel sulfide and its semimetal-metal transition. **Phys. Rev. B**, 11, 1975. 671-677.
68. BRUSETTI, R. et al. The role of the lattice at the metal-semimetal transition in nickel sulphide. **J. Phys. F: Met. Phys.**, 10, 1980. 33-51.
69. BORISENKO, D. N. et al. Composition, unit cell parameters, and T_c in hexagonal NiS. **J. Cryst. Growth**, 253, 2003. 307-313.
70. CHEN, P.; DU, Y. W. Field-induced nonmetal-metal transition in NiS. **Europhys. Lett.**, 53, 2001. 360-363.
71. CHEN, P.; DU, Y. W. Large magnetoresistance and field-induced transitions in Ni $_{1-x}$ S. **Appl. Phys. A**, 74, 2002. 105-107.

72. CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. 2^a. ed. [S.l.]: Wiley, 2009. 568 pgs p. ISBN: 978-0-471-47741-9.
73. HORWOOD, J. L. et al. Electrical and magnetic properties of single-crystal hexagonal nickel sulfide. **J. App. Phys.**, 42, 1971. 1476-1477.
74. COEY, J. M. D.; ROUX-BUISSON, H.; BRUSETTI, R. METAL-NON METAL TRANSITIONS IN TRANSITION METAL COMPOUNDS. **J. Phys. Colloques**, 37, 1976. C4-1-C4-10. Disponivel em: <<http://jphyscol.journaldephysique.org/articles/jphyscol/abs/1976/04/jphyscol197637C401/jphyscol197637C401.html>>.
75. HORWOOD, J. L.; TOWNSEND, M. G. Magnetic susceptibility of single-crystal hexagonal nickel sulphide. **Solid State Communications**, 9, 1971. 41-43. Disponivel em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038109871900494>>.
76. NAKAMURA, M. et al. Metal-nonmetal transition in NiS induced by Fe and Co substitution: X-ray-absorption spectroscopic study. **Phys. Rev. B**, 48, 1993. 16942-16947.
77. KOEHLER JR., R. F. et al. Effects of Stoichiometry an Impurities on the Metal-to-Semimetal Transition in NiS. **J. Appl. Phys.**, 43, 1972. 3127-3131.
78. ANZAI, S.; FUTAMI, T.; SAWA, T. Vanadium-substitution effect on the first-order magnetic and electrical transition in NiS. **J. Appl. Phys.**, 52, 1981. 6270-6272.
79. SAWA, T.; ANZAI, S. Nonvolume effect of Rh substitution on the metal-nonmetal transition in NiS. **J. Appl. Phys.**, 49, 1978. 5612-5616.
80. FUTAMI, T.; ANZAI, S. Impurity effects of the 3d transition metal atoms on the first-order magnetic and electrical transition in NiS. **Journal of Applied Physics**, 56, 1984. 440-447.
81. MAKOVETSKII, G. et al. Magnetic and thermoelectric properties of the Mn1-XNiXS solid solutions. **Journal of the Korean Physical Society**, 62, 2013. 2059-2062.

82. SEMIONE, G. D. L. **Produção e estudo de sulfetos de níquel nanométricos com substituição parcial de paládio**. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2015. Orientador: Valderes Drago.
83. KUMAR, N.; RAMAN, N.; SUNDARESAN, A. Temperature evolution of nickel sulphide phases from thiourea complex and their exchange bias effect. **Journal of Solid State Chemistry**, 208, 2013. 103-108.
84. VIEGAS, S. N. D. O. **Estudo do Exchange Bias em filmes de IrMn/Al₂O₃/Co e IrMn/Cr/Co**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 119 pgs. 2011.
85. VIJAYANAND, S. et al. Magnetic characteristics of nanocrystalline multiferroic BiFeO₃ at low temperatures. **Phys. Rev. B**, 80, 2009. 064423-064427.
86. MARKOVICH, V. et al. Exchange Bias Effect in La_{0.2}Ca_{0.8}MnO₃ Antiferromagnetic Nanoparticles with Two Ferromagnetic-Like Contributions. **J. Phys. Chem. C**, 115, 2011. 1582-1591.
87. MANNA, P. K. et al. Exchange bias in BiFe_{0.8}Mn_{0.2}O₃ nanoparticles with an antiferromagnetic core and a diluted antiferromagnetic shell. **Phys. Rev. B**, 83, 2011. 184412-184416.
88. NÉEL, L. Superparamagnetisme Des Grains Tres Fins Antiferromagnetiques. **Comptes Rendus Hebdomadaires Des Séances De L'Academie Des Sciences**, 252, 1961. 4075-4080.
89. ZHANG, H. T.; WU, G.; CHEN, X. H. Synthesis and magnetic properties of NiS_{1+x} nanocrystallines. **Mat. Lett.**, 59, 2005. 3728-3731.
90. NAGAVEENA, S.; MAHADEVAN, C. K. Preparation by a facile method and characterization of amorphous and crystalline nickel sulfide nanophases. **J. Alloys Comp.**, 528, 2014. 447-456. doi: 10.1016/j.jallcom.2013.08.031.
91. SCHMACHTENBERG, V. A. V. **Sulfetos de níquel nanométricos: síntese e caracterização por uma rota sem solvente**. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2011. Disponível em: <http://www.tede.ufsc.br/teses/PFSC0200-D.pdf> [acesso em 2013 Maio 13].

92. SCHMACHTENBERG, V. A. V. et al. Low temperature solventless syntheses of nanocrystalline nickel sulfides with different sulfur sources. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 87, 2015. 253-258. Disponivel em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369715300585>>.
93. SEMIONE, G. D. L. et al. Seed-induced synthesis of h-NiS single-crystalline hexagonal nanoparticles. **Ceramics International**, 42, 2016. 10127-10131. Disponivel em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884216302589>>.
94. KRISHNAKUMAR, S. R.; SHANTHI, N.; SARMA, D. D. Electronic structure of millerite NiS. **Phys. Rev. B**, 66, 2002. 115105-115110.
95. GIBBS, G. V. et al. Electron Density Distributions Calculated for the Nickel Sulfides Millerite, Vaesite, and Heazlewoodite and Nickel Metal: A Case for the Importance of Ni–Ni Bond Paths for Electron Transport. **J. Phys. Chem. B**, 109, 2005. 21788-21795. Disponivel em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021%2Fjp054109a>>.
96. BENOIT, R. **J. Chim. Phys.**, 52, 1955. 119.
97. KULLERUD, G. **Carnegie Inst. Washington Year**. [S.l.]: [s.n.], v. 67, 1967. 179 p.
98. MANTHIRAM, A.; JEONG, Y. U. Ambient Temperature Synthesis of Spinel Ni₃S₄: An Itinerant Electron Ferrimagnet. **J. Solid State Chem.**, 147, 1999. 679-681.
99. CHEN, X. et al. A Single-source Approach to Metastable Ni₃S₄ Crystallites and Their Optical Properties. **Chem. Lett.**, 33, 1999. 1294-1295. DOI 10.1246/cl.2004.1294.
100. AN, C. et al. Selective synthesis of Ni₃S₄ nanocrystallites with hollow structures through a solution-phase approach. **Mater. Lett.**, 60, 2006. 3631-3634. doi:10.1016/j.matlet.2006.03.073.
101. LIU, Q. et al. Shape-controlled synthesis of nanopyramids and nanoprisms of nickel sulfide (Ni₃S₄). **Nanoscale**, 6, 2014. 8935-8942.

102. BIRKHOLZ, M. et al. Sulfur deficiency in iron pyrite (FeS_{2-x}) and its consequences for band-structure models. **Phys. Rev. B**, 43, 1991. 11926.
103. THIO, T.; BENNETT, J. W.; THURSTON, T. R. Surface and bulk magnetic properties of pyrite NiS_2 : Magnetization and neutron-scattering studies. **Phys. Rev. B**, 52, 1995. 3555-3560.
104. GAUTIER, F. et al. Effect of non-stoichiometry on the magnetic properties of NiS_2 . **J. Phys. C: Solid State Phys.**, 6, 1973. L320-L323.
105. RAO, C. N. R.; PISHARODY, K. P. R. Transition metal sulfides. **Prog. Solid State Chem.**, 10, 1976. 207-270.
106. URAKAWA, S. et al. Stability and bulk modulus of Ni_3S , a new nickel sulfur compound, and the melting relations of the system Ni-NiS up to 10 GPa. **American Mineralogist**, 96, 2011. 558-565.
107. PARISE, J. B. Structure of hazelwoodite (Ni_3S_2). **Acta Cryst.**, B36, 1980. 1179-1180.
108. METCALF, P. A. et al. Synthesis and Characterization of Ni_3S_2 Single Crystals. **J. Solid State Chem.**, 104, 1993. 81-87. doi:10.1006/jssc.1993.1143.
109. METCALF, P. A. et al. Low-temperature electronic and magnetic properties of single-crystal Ni_3S_2 . **Phys. Rev. B**, 50, 1994. 2055.
110. PASQUARIELLO, D. M. et al. Low-temperature synthesis and properties of cobalt sulfide (Co_9S_8), nickel sulfide (Ni_3S_2), and iron sulfide (Fe_7S_8). **Inorg. Chem.**, 23, 1984. 872-874.
111. FJELLVÅG, H.; ANDERSEN, A. Properties of Ni_3S_2 at High Temperatures. **Acta Chemica Scandinavica**, 48, 1994.
112. HUANG, S. et al. "Amorphous Nickel Sulfide" Is Hydrated Nanocrystalline NiS with a Core-Shell Structure. **Inorg. Chem.**, 48, 2009. 11486-11488.
113. HUANG, S. et al. The composition of nanoparticulate nickel sulfide. **Chem. Geol.**, 277, 2010. 207-213.
114. WANG, L.; SCHULTZ, M.; MATIJEVIĆ, E. Preparation and properties of uniform amorphous and crystalline colloidal nickel sulfide. **Colloid Polym. Sci.**, 275, 1997. 593-598.

115. HAN, S.-C. et al. Electrochemical properties of NiS as a cathode material for rechargeable lithium batteries prepared by mechanical alloying. **J. Alloy. Compd.**, 349, 2003. 290-296.
116. SHEN, G. et al. General synthesis of metal sulfides nanocrystallines via a simple polyol route. **J. Solid State Chem.**, 173, 2003. 232-235.
117. SURENDRAN, S. et al. Polyol synthesis of α -NiS particles and its physico-chemical properties. **Mat. Sci. Semicon. Proc.**, 33, 2015. 16-23. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2015.01.012>.
118. GRAU, J.; AKINC, M. Synthesis of Nickel Sulfide by Homogeneous Precipitation from Acidic Solutions of Thioacetamide. **J. Am. Ceram. Soc.**, 79, 1996. 1073-1082.
119. LIU, X. Hydrothermal synthesis and characterization of nickel and cobalt sulfides nanocrystallines. **Mater. Sci. Eng. B**, 119, 2005. 19-24.
120. PAN, Q. et al. Synthesis of flower- and rod-like nickel sulfide nanostructures by an organic-free hydrothermal process. **Mat. Res. Bull.**, 43, 2008. 1440-1447.
121. MENG, Z. et al. Solvothermal synthesis and phase control of nickel sulfides with different morphologies. **Mater. Chem. Phys.**, 74, 2002. 230-233.
122. JEONG, Y. U.; MANTHIRAM, A. Synthesis of Nickel Sulfides in Aqueous Solutions Using Sodium Dithionite. **Inorg. Chem.**, 40, 2001. 73-77.
123. GHEZELBASH, A.; SIGMAN JR., M. B.; KORGEL, B. A. Solventless Synthesis of Nickel Sulfide Nanorods and Triangular Nanoprisms. **Nano Lett.**, 4, 2004. 537-542.
124. HU, Y. et al. Synthesis of novel nickel sulfide submicrometer hollow spheres. **Adv. Mater.**, 15, 2003. 726-729.
125. SHEN, X. et al. A facile single-source approach to urchin-like NiS nanostructures. **Mat. Res. Bull.**, 45, 2010. 766-771.
126. O'BRIEN, P.; PARK, J. H.; WATERS, J. A single source approach to deposition of nickel sulfide thin films by LP-MOCVD. **Thin Solid Films**, 431-432, 2003. 502-505.
127. SARTALE, S. D.; LOKHANDE, C. D. Preparation and characterization of nickel sulphide thin films using successive ionic

- layer adsorption and reaction (SILAR) method. **Mater. Chem. Phys.**, 72, 2001. 101-104.
128. ZHANG, W. et al. Solvothermal Synthesis of NiS 3D Nanostructures. **Eur. J. Inorg. Chem.**, 2005. 653-656.
129. CHEN, S. et al. Phase-controlled solvothermal synthesis and characterization of nickel sulfides with good single crystalline nature. **J. Solid State Chem.**, 184, 2011. 1989-1996. doi:10.1016/j.jssc.2011.05.055.
130. XU, Z. Y.; ZHANG, Y. C. In air liquid–solid phase synthesis of metal sulfide nanoparticles from metal acetates and thiourea. **Mater. Chem. Phys.**, 112, 2008. 333-336.
131. YE, X. R. et al. Room Temperature Solvent-Free Synthesis of Monodisperse Magnetite Nanocrystals. **J. Nanosci. Nanotechnol.**, 6, 2006. 852-856. doi:10.1166/jnn.2006.135.
132. FIEVET, F.; LAGIER, J. P.; FIGLARZ, M. Preparing monodisperse metal powders in micrometer and submicrometer sizes by the polyol process. **MRS Bulletin**, 14, 1989. 29-34. DOI: <http://dx.doi.org/10.1557/S0883769400060930>.
133. TONEGUZZO, P. et al. CoNi and FeCoNi fine particles prepared by the polyol process: Physico-chemical characterization and dynamic magnetic properties. **J. Mater. Sci.**, 35, 2000. 3767-3784. DOI: 10.1023/A:1004864927169.
134. YU, K. et al. Dispersed rodlike nickel powder synthesized by modified polyol process. **Mat. Lett.**, 57, 2003. 3992-3997. doi:10.1016/S0167-577X(03)00253-2.
135. FELDMANN, C.; JUNGK, H.-O. Polyol-Mediated Preparation of Nanoscale Oxide Particles. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 40, 2001. 359-362. DOI: 10.1002/1521-3773(20010119)40:23.0.CO;2-B.
136. FELDMANN, C. Polyol-Mediated Synthesis of Nanoscale Functional Materials. **Adv. Funct. Mater.**, 13, 2003. 101-107. DOI: 10.1002/adfm.200390014.
137. UNGELENK, J. et al. Polyol-mediated low-temperature synthesis of crystalline tungstate nanoparticles MWO₄ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn). **Solid State Sci.**, 31, 2014. 62-69. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatedciences.2014.02.020>.

138. FELDMANN, C.; METZMACHER, C. Polyol mediated synthesis of nanoscale MS particles (M = Zn, Cd, Hg). **J. Mater. Chem.**, 11, 2001. 2603-2606. DOI: 10.1039/B103167H.
139. ZHOU, W. et al. Selective Synthesis of Peapodlike Ni/Ni₃S₂ Nanochains and Nickel Sulfide Hollow Chains and Their Magnetic Properties. **Adv. Funct. Mater.**, 20, 2010. 3678-3683. DOI: 10.1002/adfm.201001287.
140. WEISS, P. L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique. **J. de Physique**, 6, 1907. 66-690.
141. DORMANN, J. L.; FIORANI, D.; TRONC, E. Magnetic Relaxation in Fine-Particle Systems. In: PRIGOGINE, I.; RICE, S. A. **Advances in Chemical Physics**. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., v. 98, 1997.
142. KODAMA, R. H. Magnetic nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 200, 1999. 359-372. Disponivel em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885399003479>>.
143. MØRUP, S.; HANSEN, B. R. Uniform magnetic excitations in nanoparticles. **Phys. Rev. B**, 72, 2005. 024418.
144. RICHARDSON, J. T. et al. Origin of superparamagnetism in nickel oxide. **J. Appl. Phys.**, 70, 1991. 6977.
145. GILLES, C. et al. Non-Langevin behaviour of the uncompensated magnetization in nanoparticles of artificial ferritin. **Eur. Phys. J. B**, 17, 2000. 417-427. Disponivel em: <<http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs100510070121>>.
146. HARRIS, J. G. E. et al. Excess spin and the dynamics of antiferromagnetic ferritin. **Phys. Rev. B**, 60, 1999. 3453. Disponivel em: <<http://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.60.3453>>.
147. KILCOYNE, S. H.; CYWINSKI, R. Ferritin: a model superparamagnet. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 140-144, 1995. 1466-1467. Disponivel em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0304885394006261>>.
148. MAKHLOUF, S. A.; PARKER, F. T.; BERKOWITZ, A. E. Magnetic hysteresis anomalies in ferritin. **Phys. Rev. B**, 55, 1997.

- R14717(R). Disponivel em:
<<http://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.55.R14717>>.
149. KODAMA, R. H.; MAKHLOUF, A.; BERKOWITZ, A. E. Finite Size Effects in Antiferromagnetic NiO Nanoparticles. **Phys. Rev. Lett.**, 79, 1997. 1393.
 150. LINDGÅRD, P.-A. Theory and simulation of antiferromagnetic nano-particles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 266, 2003. 88-95.
 151. NÉEL, L. Théorie du traînage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec application aux terres cuites. **Ann. Géophys.**, 5, 1949. 99-136.
 152. BROWN, JR., W. F. Thermal Fluctuations of a Single-Domain Particle. **Phys. Rev.**, 130, 1963. 1677.
 153. HANSEN, M. F.; MØRUP, S. Estimation of blocking temperatures from ZFC/FC curves. **J. Magn. Magn. Mater**, 203, 1999. 214-216. Disponivel em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885399002383>>.
 154. GITTLEMAN, J. I.; ABELES, B.; BOZOWSKI, S. Superparamagnetism and relaxation effects in granular Ni-SiO₂ and Ni-Al₂O₃ films. **Phys. Rev. B**, 9, 1974. 3891. Disponivel em:
<<http://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.9.3891>>.
 155. JIANG, J. Z.; MØRUP, S. Correlation between peak and median blocking temperatures by magnetization measurement on isolated ferromagnetic and antiferromagnetic particle systems. **Nanostruct. Mater.**, 9, 1997. 375-378. Disponivel em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0965977397000871>>.
 156. BAHL, C. R. H. et al. The magnetic moment of NiO nanoparticles determined by Mössbauer spectroscopy. **J. Phys.: Condens. Matter**, 18, 2006. 4161. Disponivel em:
<<http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/18/17/005/meta;jsessionid=F9F2E295581F9CE4F475A87FFD1C7EF7.c2.iopscience.cld.iop.org>>.
 157. RICHARDSON, J. T. et al. Origin of superparamagnetism in nickel oxide. **J. Appl. Phys.**, 70, 1991. 6977. Disponivel em:

- <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/70/11/10.1063/1.349826>>.
158. HUSSEIN, G. A. M.; NOHMAN, A. K. H.; ATTYIA, K. M. A. Characterization of the decomposition course of nickel acetate tetrahydrate in air. **J. Therm. Anal.**, Budapest, 42, 1994. 1155-1165.
 159. TIMCHENKO, V. P.; NOVOZHILOV, A. L.; SLEPYSHEVA, O. A. Kinetics of Thermal Decomposition of Thiourea. **Russ. J. Gen. Chem.**, 74, 2004. 1046-1050. Translated from Zhurnal Obshchei Khimii, Vol. 74, No. 7, 2004, pp. 1135-1139.
 160. WANG, S.; GAO, Q.; WANG, J. Thermodynamic Analysis of Decomposition of Thiourea and Thiourea Oxides. **J. Phys. Chem. B**, 109, 2005. 17281-17289.
 161. CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. Reading: Addison-Wesley, 1978.
 162. KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-Ray Diffraction Procedures**. 2nd ed. ed. [S.l.]: Wiley & Sons, 1974.
 163. LANGFORD, J. I.; WILSON, A. J. C. Seherer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size. **J. Appl. Cryst.**, 11, 1978. 102-113.
 164. DELHEZ, R.; DE KEIJSER, T. H.; MITTEMEIJER, E. J. Determination of crystallite size and lattice distortions through X-ray diffraction line profile analysis. **Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie**, 312, 1982. 1-16. Disponivel em: <<http://link.springer.com/article/10.1007/BF00482725>>. *Fres. Z. Anal. Chem.*
 165. STOKES, A. R.; WILSON, A. J. C. The diffraction of X rays by distorted crystal aggregates - I. **Proceedings of the Physical Society**, 56, 1944. 174-181. Disponivel em: <<http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0959-5309/56/3/303/meta>>.
 166. DE KEIJSER, T. H.; MITTEMEIJER, E. J.; ROZENDAAL, H. C. F. The determination of crystallite-size and lattice-strain parameters in conjunction with the profile-refinement method for the determination of crystal structures. **Journal of Applied Crystallography**, 16, 1983. 309-316. Disponivel em: <<http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0021889883010493>>.

167. THOMPSON, P.; COX, D. E.; HASTINGS, J. B. Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃. **Journal of Applied Crystallography**, 20, 1987. 79-83. Disponivel em: <<http://journals.iucr.org/j/issues/1987/02/00/a27720/a27720.pdf>>.
168. HASTINGS, J. B.; THOMLINSON, W.; COX, D. E. Synchrotron X-ray powder diffraction. **Journal of Applied Crystallography**, 17, 1984. 85-95. Disponivel em: <<http://journals.iucr.org/j/issues/1984/02/00/a24110/a24110.pdf>>.
169. GUINEBRETIERE, R. **X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials**. [S.l.]: ISTE, 2007.
170. PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials**. [S.l.]: Springer, 2003. 731 pgs p.
171. GOODHEW, P. J.; HUMPHREYS, J.; BEANLAND, R. **Electron Microscopy and Analysis**. 3^a ed. ed. [S.l.]: Taylor & Francis, 2001.
172. BAŁANDA, M. AC Susceptibility Studies of Phase Transitions and Magnetic Relaxation: Conventional, Molecular and Low-Dimensional Magnets. **Acta Physica Polonica A**, 124, 2013. 964-976.
173. QUANTUM Design, Inc. - Products - PPMS® DynaCool™. **Quantum Design, Inc.** Disponivel em: <<http://www.qdusa.com/products/dynacool.html>>. Acesso em: 25 ago. 2016.
174. DINARVAND, R. et al. Polylactide-co-glycolide nanoparticles for controlled delivery of anticancer agents. **International Journal of Nanomedicine**, 6, 2011. 877-895. Disponivel em: <<https://www.dovepress.com/poly lactide-co-glycolide-nanoparticles-for-controlled-delivery-of-anti-peer-reviewed-article-IJN>>.
175. GRØNVOLD, F.; STØLEN, S. Heat capacity and thermodynamic properties of millerite from 298.15 to 660 K and NiAs-type nickel(II) sulfide from 260 to 1000 K. Thermodynamics of the NiAs-type to millerite transition. **Thermochimica Acta**, 266, 1995. 213-229. Disponivel em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0040603195024476>>.

176. VICTORA, R. H. Predicted time dependence of the switching field for magnetic materials. **Phys. Rev. Lett.**, 63, 1989. 457-460.
177. FANG, W. X. et al. The effect of randomly oriented anisotropy on the zero-field-cooled magnetization of a non-interacting magnetic nanoparticle assembly. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 321, 2009. 4032-4038.
178. SAPPEY, R. et al. Nonmonotonic field dependence of the zero-field cooled magnetization peak in some systems of magnetic nanoparticles. **Phys. Rev. B**, 56, 1997. 14551-14559.
179. SUZUKI, M.; FULLEM, S. I.; SUZUKI, I. S. Scaling form of zero-field-cooled and field-cooled susceptibility in superparamagnet. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 322, 2010. 3178-3185.
180. DE JESUS, J. C. et al. Thermal decomposition of nickel acetate tetrahydrate: an integrated study by TGA, QMS and XPS techniques. **J. Mol. Catal. A-Chem.**, 228, 2005. 283-291.
181. MATECK GmbH. **MaTeCK's Periodic Table of the Elements**. Disponível em: <<http://www.mateck.de/Pse/pse.htm>>. Acesso em: 12 nov. 2013.
182. MERCK Millipore Brazil. Disponível em: <<http://www.merckmillipore.com/brazil>>. Acesso em: 12 nov. 2013.
183. SCIENCELAB: Chemicals & Laboratory Equipment. **Science Lab.com**. Disponível em: <<http://www.sciencelab.com/>>. Acesso em: 12 nov. 2013.
184. BRAZIL | Sigma-Aldrich. **SIGMA-ALDRICH**. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/brazil.html>>. Acesso em: 12 nov. 2013.
185. NIKLOWITZ, P. G. et al. Unconventional resistivity at the border of metallic antiferromagnetism in NiS₂. **Phys. Rev. B**, 77. 115135. Disponível em: <<http://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.77.115135>>.
186. KAUTZ, R. L. et al. Electrical and Optical Properties of NiS₂. **Phys. Rev. B**, 6, 1972. 2078.

187. ZHANG, Y. et al. Low-temperature hydrothermal synthesis of pure metastable γ -manganese sulfide (MnS) crystallites. **Journal of Crystal Growth**, 243, 214-217.
188. MAKOVETSKII, G. et al. Magnetic and Thermoelectric Properties of the Mn1–XNiXS Solid Solutions. **Journal of the Korean Physical Society**, 62, 2013. 2059-2062.
189. PERSSON, K.; CEDER, G.; MORGAN, D. Spin transitions in the FeMn1–xS2 system. **Phys. Rev. B**, 73, 2006. 115201.
190. HASTINGS, J. M.; ELLIOTT, N.; CORLISS, L. M. Antiferromagnetic Structures of MnS2, MnSe2 and MnTe2. **Phys. Rev.**, 115, 1959. 13-17.
191. KAMAT, P. V. et al. **Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology**. [S.l.]: Academic Press, v. 3, 2007. 293 p.
192. ACHERMANN, M.; HOLLINGSWORTH, J. A.; KLIMOV, V. I. Multiexcitons confined within a subexcitonic volume: Spectroscopic and dynamical signatures of neutral and charged biexcitons in ultrasmall semiconductor nanocrystals. **Phys. Rev. B**, 68, 2003. 245302-245306.
193. COTTON, F. A.; WILKINSON, G. **Advanced Inorganic Chemistry**. 3rd ed. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1972.
194. TONTINI, G. et al. Synthesis and magnetic properties of nickel micro urchins. **Materials Research Bulletin**, 61, 2015. 177-182.
Disponivel em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025540814006254>>.
195. WANG, X. et al. Synthesis of high-quality Ni2P hollow sphere via a template-free surfactant-assisted solvothermal route. **Journal of Crystal Growth**, 310, 2008. 2569-2574.
196. DONG, W. et al. Controlled synthesis and morphology evolution of nickel sulfide micro/nanostructure. **J. Alloys Comp.**, 509, 2011. 2170-2175.

APÊNDICE A – Propriedade dos reagentes

A **Tabela 16** contém algumas das propriedades físico-químicas dos reagentes químicos utilizados na produção dos sulfetos de níquel neste trabalho.

Tabela 16. Propriedades físico-químicas dos reagentes químicos utilizados na produção dos sulfetos de níquel neste trabalho.

Reagente	Massa Molar (g/mol)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Solubilidade
Acetato de níquel	248,85	-	~340 (decompõe)	Metanol, H ₂ O
Acetato de manganês	245,11			
Tiouréia	76,12	185,2	~200 (decompõe)	H ₂ O
Etileno glicol	62,07	-12,9	197,3	H ₂ O, acetona, éter dietílico
Etanol	46,07	-114	78,3	H ₂ O, metanol, éter dietílico, acetona

Fontes: De Jesus *et al.* (2005) [180]; MaTeck [181]; Merck Millipore [182]; ScienceLab [183]; Sigma-Aldrich [184]; Timchenko *et al.* (2004) [159].

APÊNDICE B – Propriedades: sulfetos de níquel; sulfetos de manganês

A **Tabela 17** traz algumas das características elétricas e magnéticas de diversas fases cristalinas de sulfetos de níquel e sulfetos de manganês. Os valores reportados, *bandgap*, susceptibilidade magnética χ , resistividade elétrica ρ , e as temperaturas de transição metal-semicondutor T_{SC}^M e para-antiferromagneto T_{AFM}^{PM} foram extraídos dentro do possível da literatura dos materiais (*bulk*).

Tabela 17. Características elétricas e magnéticas das fases cristalinas de sulfetos de níquel e sulfetos de manganês

Sulfeto	Fase natural	Características elétricas	Características magnéticas
h-NiS	- [tipo NiAs]	$T_{SC}^M = 265$ K <i>Bandgap</i> $\sim 0,14$ eV (SC tipo <i>p</i>) $\sigma \sim 10^{-5}$ $\Omega \cdot \text{cm}$ (M) $\sigma \sim 10^{-3}$ $\Omega \cdot \text{cm}$ (SC)	$T_{AFM}^{PM} = 265$ K $\mu = 1,66 \cdot \mu_B$ (4,2 K) $\mu = 1,50 \cdot \mu_B$ (260 K) $\chi \sim 2,25 \cdot 10^{-6}$ emu/g (300 K) $\chi \sim 2,55 \cdot 10^{-6}$ emu/g (100 K)
NiS ₂	Vaesita [tipo pirita]	$TSM^\ddagger = 30$ kbar <i>Bandgap</i> [§] = 0,265 eV (tipo <i>p</i>)	$T_{AFM}^{PM} = 40$ K FFM**, $T < 30$ K $\chi = 6 \cdot 10^{-6}$ emu/g (300 K) AFM [300 K]
Ni ₃ S ₄	Polidimita [tioespinélio]		Diamagneto
r-NiS	Millerita	$\sigma \sim 2 \cdot 10^4$ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\chi = 0,3 \cdot 10^{-6}$ emu/g (PM)
Ni ₃ S ₂	Heazlewoodita	$\rho \sim 1,2 \cdot 10^{-5}$ $\Omega \cdot \text{cm}$ (300 K) $\rho = 2 \cdot 10^{-7}$ $\Omega \cdot \text{cm}$ (4,2 K)	
α -MnS	Alabandita [tipo halita]	<i>Bandgap</i> = 3,2 eV (tipo <i>p</i>) $\rho \sim 10^8$ $\Omega \cdot \text{cm}$ ($T < T_N$)	$T_N = 152$ K $\rho_{\text{eff}} = 5,6 \cdot \mu_B$ $\chi \sim 0,7 \cdot 10^{-4}$ cm ³ /g (250 K)
γ -MnS	Rambergita [tipo wurtzita]	<i>Bandgap</i> = 3,7 eV	
β -MnS	[tipo blenda]	<i>Bandgap</i> = 3,8 eV	$T_N = 100$ K
MnS ₂	Hauerita [tipo pirita]	SC <i>Bandgap</i> = 1 eV	$T_N = 48,2$ K

Fontes: Niklowitz *et al.* (2008) [185]; Kautz *et al.* (1972) [186]; Rao *et al.* (1976) [105]; Thio *et al.* (1995) [103]; Liu *et al.* (2014) [101]; Krishnakumar *et al.* (2002) [94]; Metcalf *et al.* (1993) [108]; Zhang *et al.* (2002) [187]; Makovetskii *et al.* (2013) [188]; Persson *et al.* (2006) [189]; Hastings *et al.* (1959) [190].

* Transição metal-semicondutor.

† Transição para-antiferromagneto, caracterizada pela temperatura de Néel T_N .

‡ Transição semicondutor-metal.

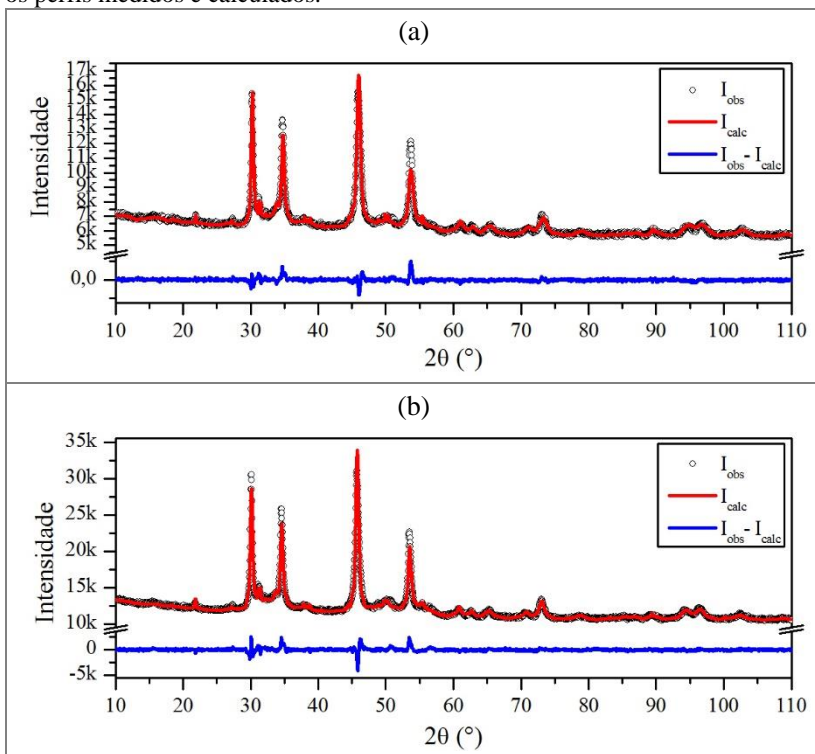
§ Forte dependência com a temperatura: $-0,4$ meV/°C.

** Fracamente ferromagnético.

APÊNDICE C – Refinamentos Rietveld

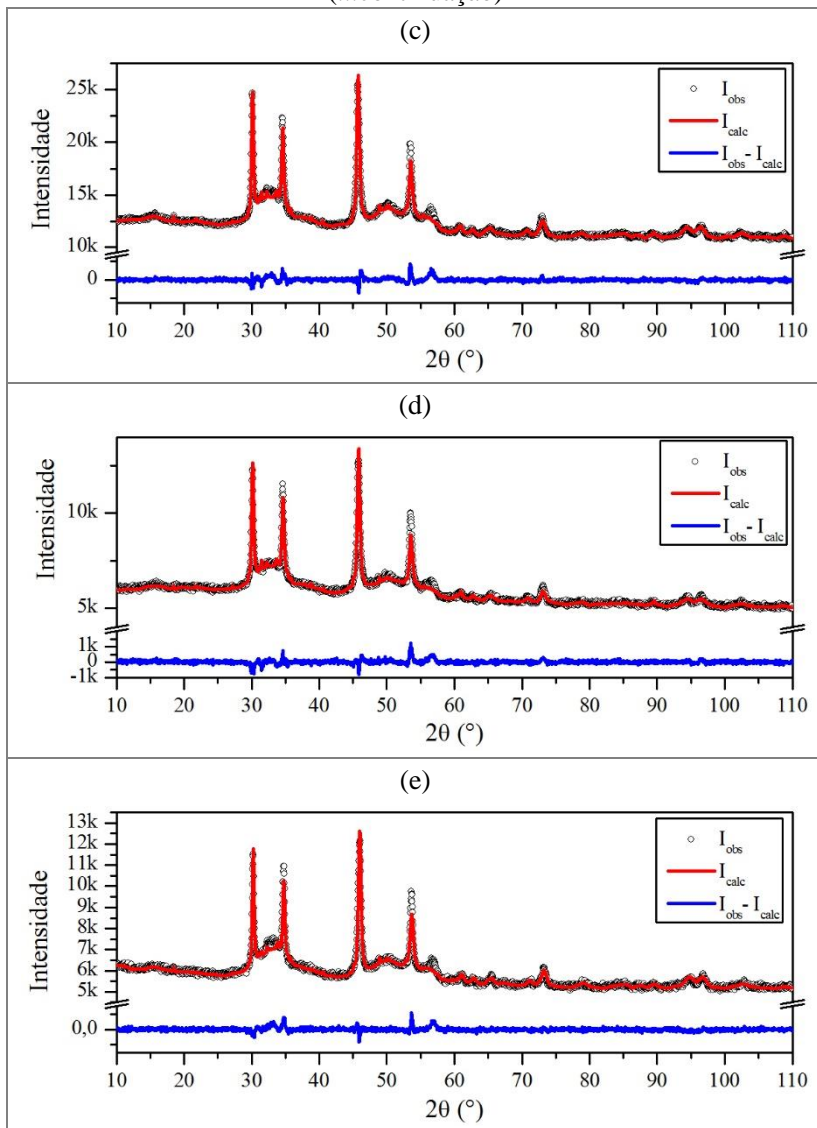
A **Figura 36** mostra os difratogramas de raios X (I_{obs}) das cinco amostras da **Rota PM(x)**, juntamente dos ajustes de Rietveld calculados (I_{calc}). A **Figura 36** também mostra a diferença entre as medidas e o perfil calculado ($I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}$).

Figura 36. Difratogramas de raios X (I_{obs}) das cinco amostras da **Rota PM(x)**, juntamente dos ajustes de Rietveld calculados I_{calc} e da diferença $I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}$ entre os perfis medidos e calculados.



(continua...)

(...continuação)

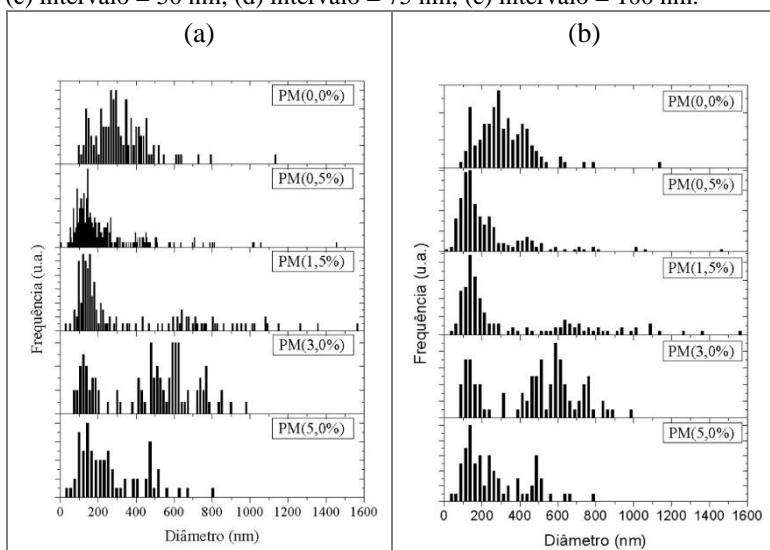


Fonte: Autoria própria.

APÊNDICE D – Histogramas da Rota PM(x)

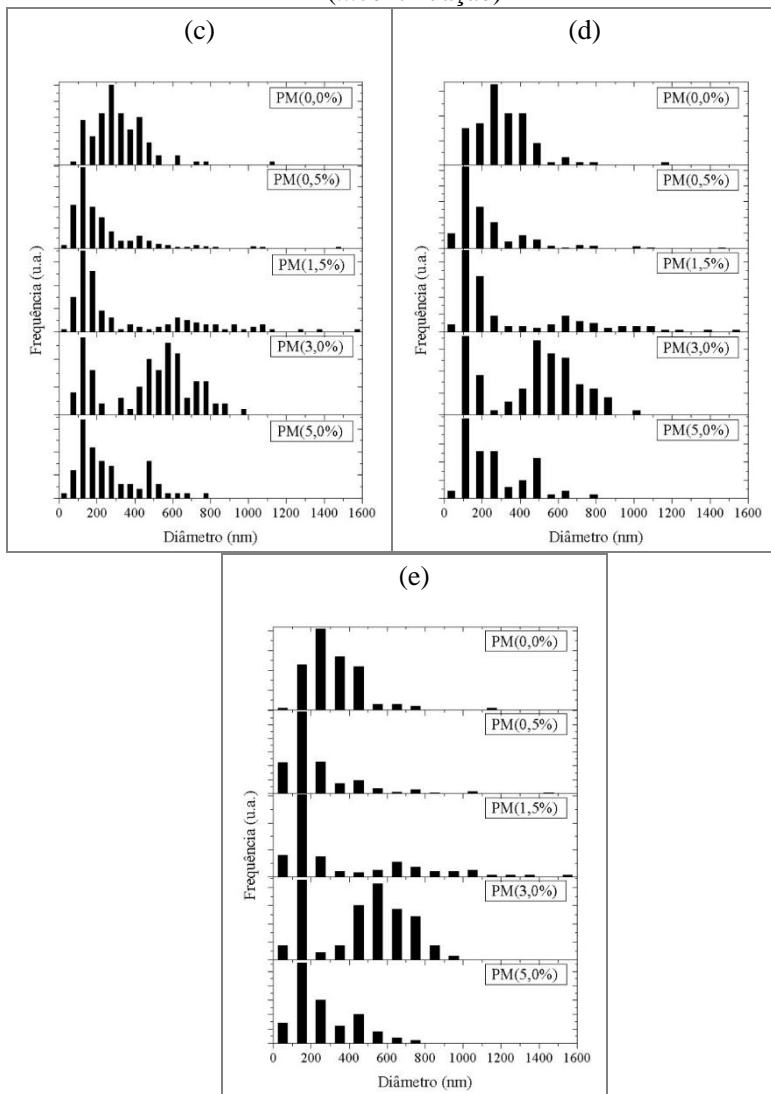
A **Figura 37** apresenta os histogramas das amostras da **Rota PM(x)** com diferentes intervalos sendo abrangidos pelas barras dos histogramas. Os diferentes intervalos revelam diferentes aspectos da dispersão de tamanhos das partículas.

Figura 37. Histogramas **Rota PM(x)**: (a) intervalo mínimo; (b) intervalo = 25 nm; (c) intervalo = 50 nm; (d) intervalo = 75 nm; (e) intervalo = 100 nm.



(continua...)

(...continuação)



Fonte: Autoria própria.

Aparentemente os histogramas presentes na **Figura 37(a)** e **Figura 37(b)** poderiam ser melhor descritos por uma distribuição bimodal, salvo a **Amostra PM(0,0%)**. Já o histograma da **Figura 37(e)** mostra que partículas de tamanho na faixa de ~150 nm são as mais

frequentes, novamente salvo a **Amostra PM(0,0%)** (para esta o valor mais frequente é ~250 nm). É notável que a **Amostra PM(3,0%)** se diferencia por possuir uma grande quantidade de partículas de tamanho na faixa de ~550 nm. Nenhum dos valores mencionados se parece com os tamanhos médios presentes na **Tabela 10**, ainda que estejam dentro da faixa prevista pelo desvio padrão σ . Estas observações corroboram que a aproximação dos histogramas por uma distribuição unimodal não descreve precisamente os resultados observados.

APÊNDICE E – Amostra PM(0,0%) em função do tempo de reação

A **Tabela 18** traz os resultados da **Amostra PM(0,0%)** em função do tempo de reação. Acompanhou-se a evolução da composição e estrutura cristalina e da morfologia das partículas.

Tabela 18. Resultados da **Amostra PM(0,0%)** em função do tempo de reação.

Amostra	Tempo de reação (min)	Composição cristalina (wt.%)	LID (wt.%)	<e> (%)	<D> (nm)	$\phi_M \pm \sigma^*$ (nm)
PM(0,0%)^{030min}	30	Amorfizado	6,34%	-	-	363 ± 130
PM(0,0%)^{060min}	60	Amorfizado	6,33%	-	-	405 ± 71
PM(0,0%)^{090min}	90	h-NiS (100%)	5,87%	-	-	400 ± 89
PM(0,0%)^{120min}	120	h-NiS (100%)	1,86%	0,357	20,4	477 ± 170
PM(0,0%)	720	h-NiS (93,9%)		0,318	23,9	
		NiS ₂ (01,5%)	1,70%	-	-	319 ± 150
		Ni ₃ S ₂ (03,1%)		-	-	
		r-NiS (01,5%)		-	-	

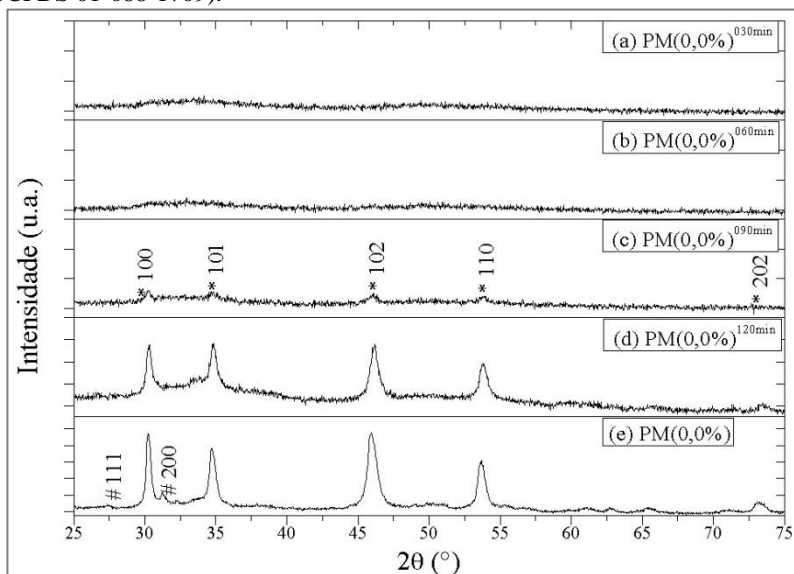
A existência de considerável fração amorfizada à DRX (os perfis de DRX estão no **APÊNDICE F – Perfil de DRX da Amostra PM(0,0%) em função do tempo de reação**) das medidas nos levou a estender o tempo de reação. Tomou-se como padrão o tempo de reação de 720 min, empregado na **Amostra PM(0,0%)**. A partir desta se iniciou os estudos de substituição parcial do cátion metálico.

* O diâmetro médio ϕ_M das partículas foi calculado ao se aproximar o respectivo histograma por uma distribuição normal monomodal com desvio padrão σ .

APÊNDICE F – Perfil de DRX da Amostra PM(0,0%) em função do tempo de reação

A **Figura 38** exibe os perfis de DRX da **Amostra PM(0,0%)** em função do tempo de reação. Até 60 min de reação ainda não são observados sinais de picos de DRX (**Amostra PM(0,0%)^{060min}**), indicando ausência de ordem de longo alcance da estrutura cristalina. O consumo da fração amorfizada em prol da cristalização da fase h-NiS foi concebido através da extensão do tempo de reação. Como consequência, não só houve a cristalização da fase cristalina h-NiS como também de outras fases de sulfetos de níquel (v. **Tabela 18**).

Figura 38. Perfil de DRX da **Amostra PM(0,0%)** (método poliol modificado), utilizando-se a TU e o NiAc como reagentes dissolvidos em EG. Foram utilizados diferentes tempos de reação: (a) **PM(0,0%)^{030min}** = 30 min de reação; (b) **PM(0,0%)^{060min}** = 60 min; (c) **PM(0,0%)^{090min}** = 90 min; (d) **PM(0,0%)^{120min}** = 120 min; (e) **PM(0,0%)** = 720 min. * (h-NiS, JCPDS 01-075-0613); # (NiS₂, JCPDS 01-088-1709).



Fonte: Autoria própria.

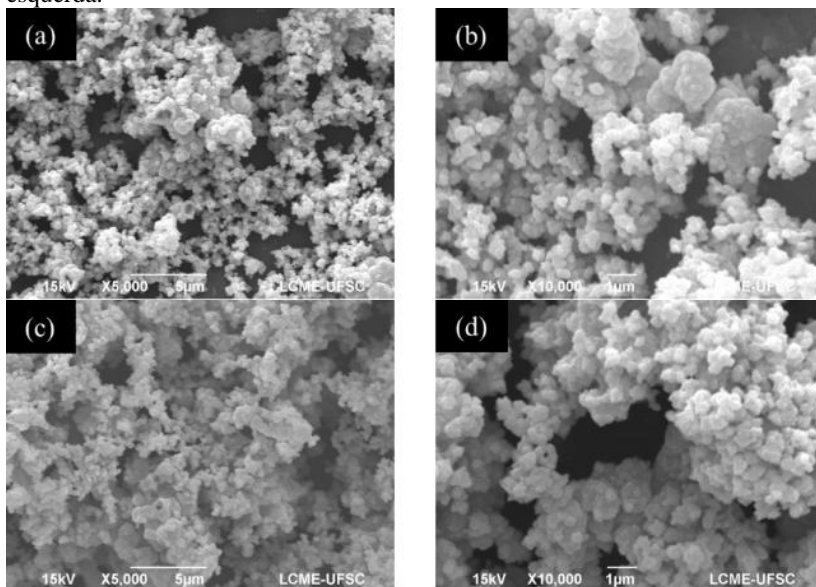
A determinação do tamanho de cristalito $\langle D \rangle$ e microdeformação $\langle \epsilon \rangle$ através da largura de linha dos picos de DRX só foi possível a partir da **Amostra PM(0,0%)^{120min}**, em que se empregou

120 min de reação. Ainda assim, só foi possível fazê-lo para a fase cristalina h-NiS.

APÊNDICE G – Imagens de MEV da Amostra PM(0,0%) em função do tempo de reação

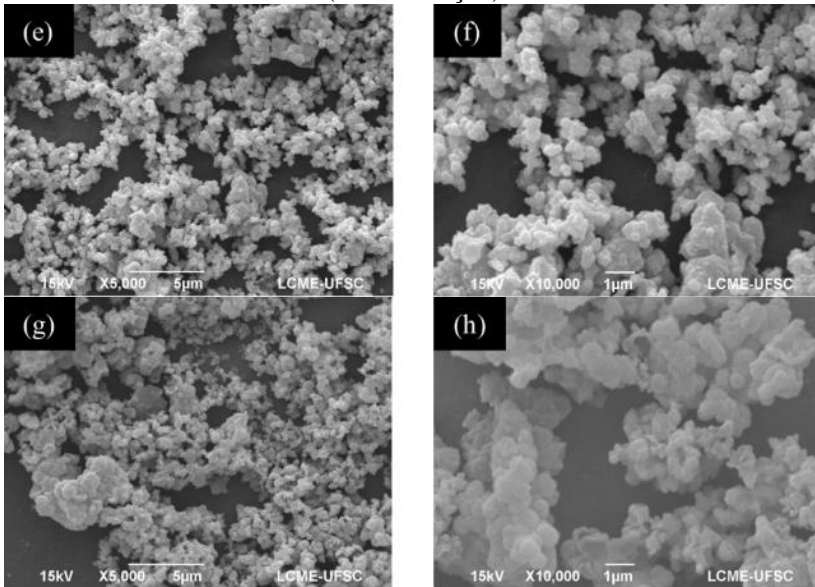
A **Figura 39** mostra imagens representativas de MEV da **Amostra PM(0,0%)** em função do tempo de reação. Em todos os casos se observam aglomerados de partículas de forma irregular. As partículas de aparência erodida – notáveis na **Figura 23** – se mostram mais escassas com tempos menores de reação. Isto sugere que estas partículas são protótipos de superestruturas formadas às custas do coalescimento de partículas menores.

Figura 39. Imagens obtidas por MEV das amostras obtidas pela **Rota PM(x)** (método poliol modificado), utilizando-se a TU e o NiAc como reagentes dissolvidos em EG. Foram utilizados diferentes tempos de reação: (a) e (b) **PM(0,0%)^{030min}** = 30 min de reação; (c) e (d) **PM(0,0%)^{060min}** = 60 min; (e) e (f) **PM(0,0%)^{090min}** = 90 min; (g) e (h) **PM(0,0%)^{120min}** = 120 min. A coluna da direita exibe imagens de magnificação maior que as imagens da coluna da esquerda.



(continua...)

(...continuação)



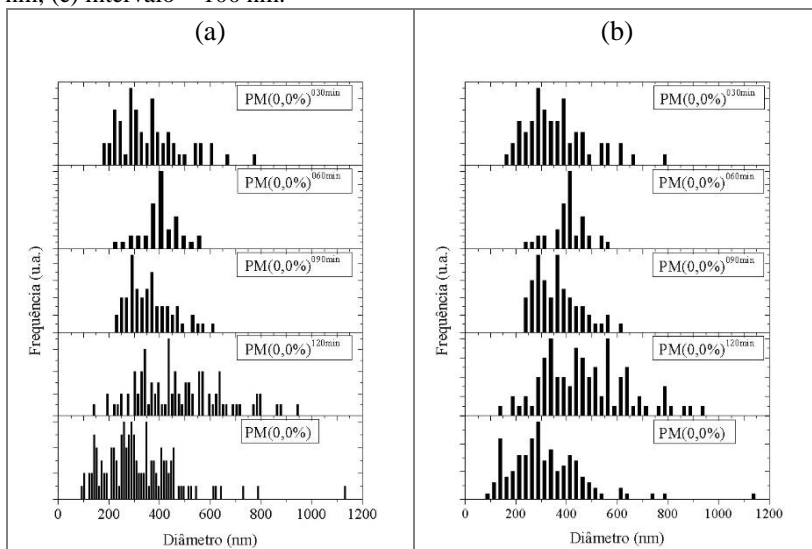
Fonte: Autoria própria.

Também foram realizados histogramas dos tamanhos médios das partículas da **Amostra PM(0,0%)** em função do tempo de reação. Estes se encontram no **APÊNDICE H – Histogramas da Amostra PM(0,0%) em função do tempo de reação.**

APÊNDICE H – Histogramas da Amostra PM(0,0%) em função do tempo de reação

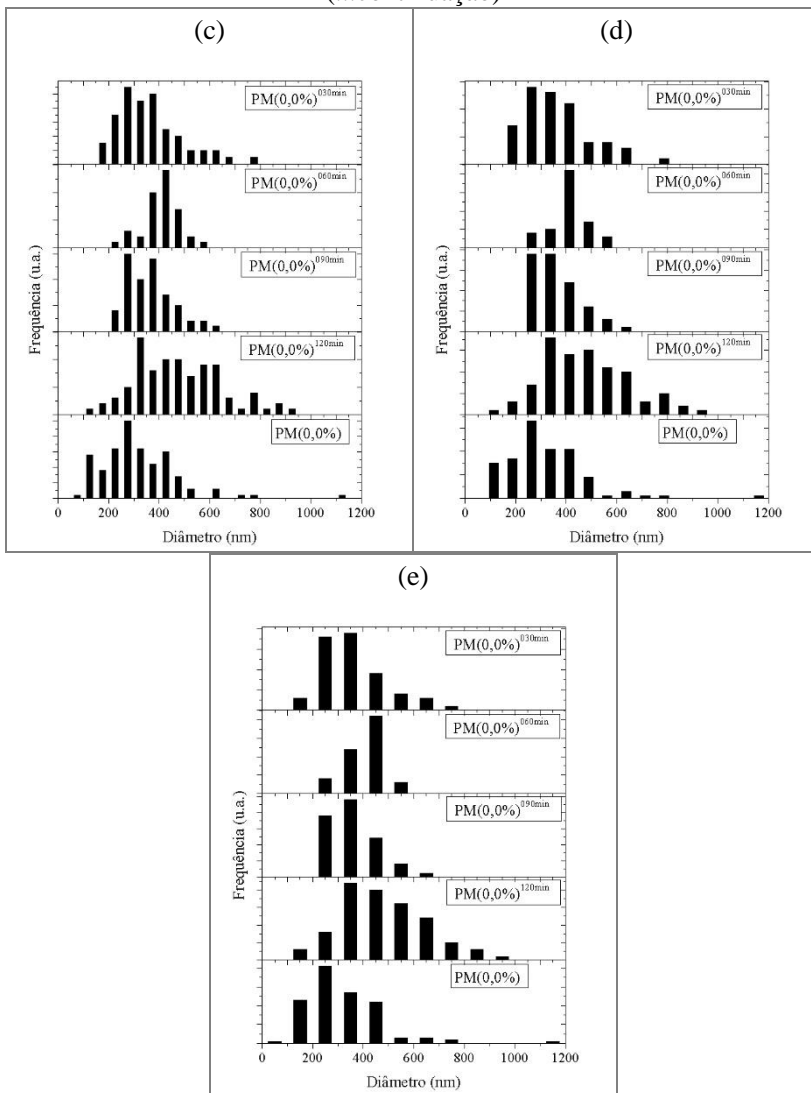
A **Figura 40** apresenta os histogramas das **Amostra PM(0,0%)** em função do tempo de reação com diferentes intervalos sendo abrangidos pelas barras dos histogramas. Os diferentes intervalos revelam diferentes aspectos da dispersão das partículas.

Figura 40. Histogramas **Amostra PM(0,0%)** em função do tempo de reação: (a) intervalo mínimo; (b) intervalo = 25 nm; (c) intervalo = 50 nm; (d) intervalo = 75 nm; (e) intervalo = 100 nm.



(continua...)

(...continuação)



Fonte: Autoria própria.

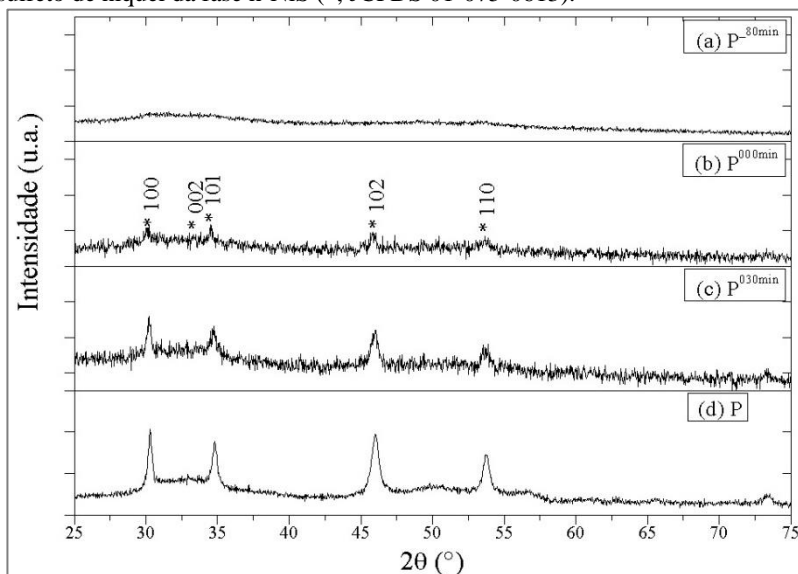
Visualmente é difícil atribuir uma única distribuição matemática às dispersões de tamanhos observadas. Dados os valores de desvio padrão σ (Tabela 18), a Amostra PM(0,0%)^{060min} se enquadra em um regime monodispersivo (dependendo do autor, o desvio padrão relativo

de um regime monodispersivo é inferior a valores entre 10% a 20% [191,192]). A evolução dos histogramas com o tempo de reação mostra que não há apenas crescimento das partículas existentes – ou o pico de máxima frequência de tamanhos estaria deslocado mais à direita conforme o tempo de reação aumentasse. Isso sugere uma dinâmica de constante formação de novas partículas, que hora podem ser formadas pela redução de reagentes ou por coalescimento de partículas já existentes.

APÊNDICE I – Perfil de DRX da Rota P(t) em função do tempo de reação

A **Figura 41** exibe os perfis de DRX da **Rota P(t)** em função do tempo de reação. O tempo de aquecimento para a solução ir da temperatura ambiente até a temperatura de patamar de 190 °C foi 100 min (o tempo de reação é contado a partir do momento em que a solução atinge a temperatura de patamar). Na **Amostra P-^{80min}** a rampa de aquecimento foi interrompida após 80 min, tempo no qual a temperatura da solução atingiu 184 °C, com um perfil de DRX amorfizado (**Figura 41(a)**). O consumo da fração amorfizada em prol da cristalização da fase h-NiS foi concebido através da extensão do tempo de reação.

Figura 41. Perfil de DRX das amostras obtidas pela **Rota P(t)** (método poliol), utilizando-se a TU e o NiAc como reagentes dissolvidos em EG com diferentes tempos de reação: (a) **P-^{80min}** = 80* min; (b) **P^{00min}** = 0 min; (c) **P^{030min}** = 30 min; (d) **P** = 100 min. Todos os picos podem ser identificados como sendo sulfeto de níquel da fase h-NiS (*, JCPDS 01-075-0613).



Notas: * A amostra estava a 80 min na rampa de aquecimento. Até este momento a temperatura alcançou a marca de 184 °C.

Fonte: Autoria própria.

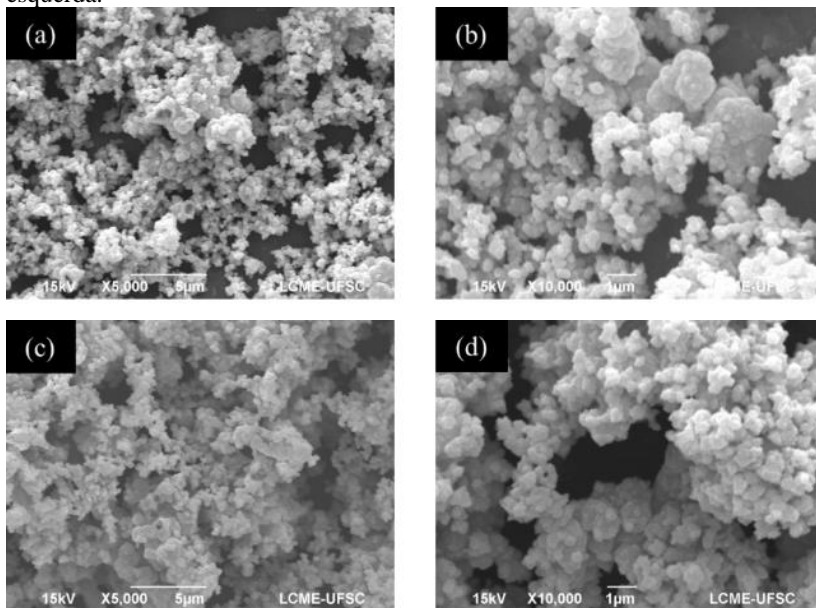
* Interrompeu-se o aquecimento da amostra após 80 min, e se encerrou a reação. Até este momento a temperatura alcançou a marca de 184 °C.

A **Amostra P000min** teve a sua reação interrompida imediatamente após os 100 min da rampa de aquecimento. Já é possível se observar no perfil de DRX picos incipientes. Estes coincidem com os picos da fase h-NiS, que é a fase cristalina presente nas amostras de maior tempo de reação (nominalmente **Amostra P030min** e **Amostra P**). Os resultados da **Rota P(t)** estão na **Tabela 14**.

APÊNDICE J – Imagens de MEV da Rota P(t) em função do tempo de reação

A **Figura 42** mostra imagens representativas de MEV da **Rota P(t)** em função do tempo de reação. Em todos os casos se observam aglomerados de partículas de forma irregular. Os respectivos histogramas dos tamanhos das partículas se encontram no **APÊNDICE K – Histogramas da Rota P(t)**.

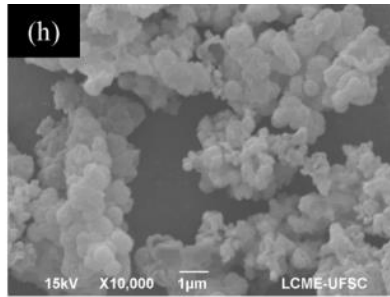
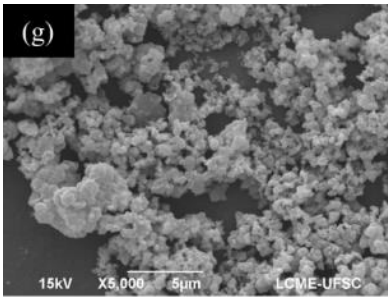
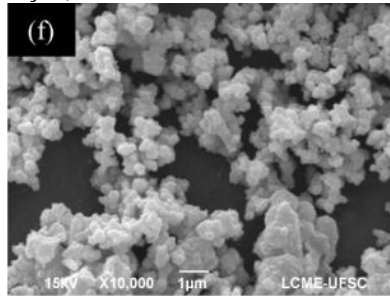
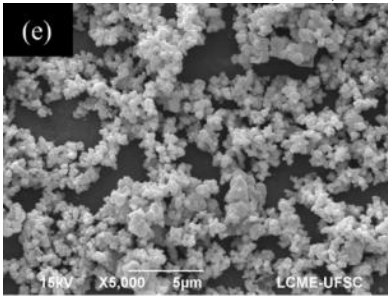
Figura 42. Imagens obtidas por MEV das amostras obtidas pela **Rota P(t)** (método polioli) utilizando-se a TU e o NiAc como reagentes dissolvidos em EG com os respectivos tempos de reação: (a) e (b) **P-80min** = 80* min; (c) e (d) **P000min** = 0 min; (e) e (f) **P030min** = 30 min; (g) e (h) **P = 100 min**. A coluna da direita exibe imagens de magnificação maior que as imagens da coluna da esquerda.



(continua...)

* Interrompeu-se o aquecimento da amostra após 80 min, e se encerrou a reação. Até este momento a temperatura alcançou a marca de 184 °C.

(...continuação)

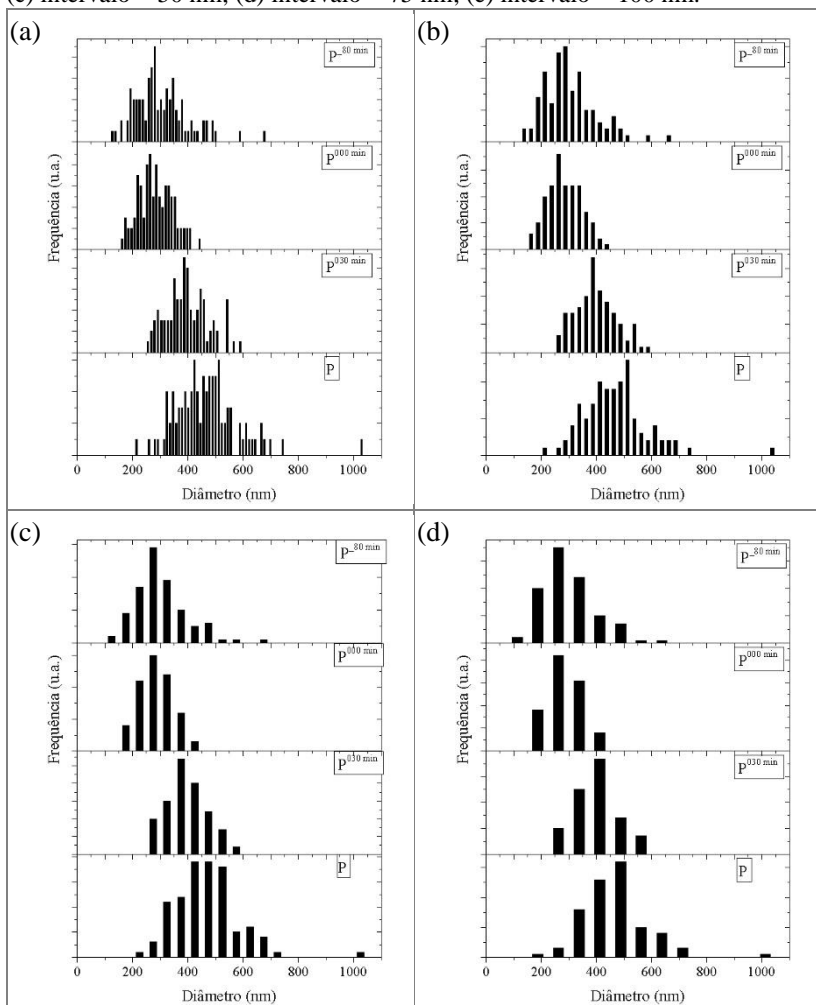


Fonte: Autoria própria.

APÊNDICE K – Histogramas da Rota P(t)

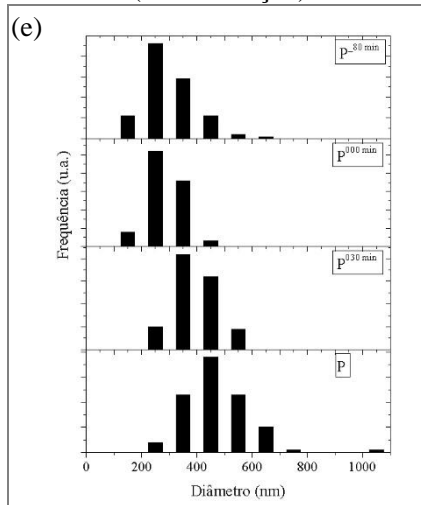
A **Figura 40** apresenta os histogramas das amostras da **Rota P(t)** com diferentes intervalos sendo abrangidos pelas barras dos histogramas. Os diferentes intervalos revelam diferentes aspectos da dispersão das partículas.

Figura 43. Histogramas **Rota P(t)**: (a) intervalo mínimo; (b) intervalo = 25 nm; (c) intervalo = 50 nm; (d) intervalo = 75 nm; (e) intervalo = 100 nm.



(continua...)

(...continuação)

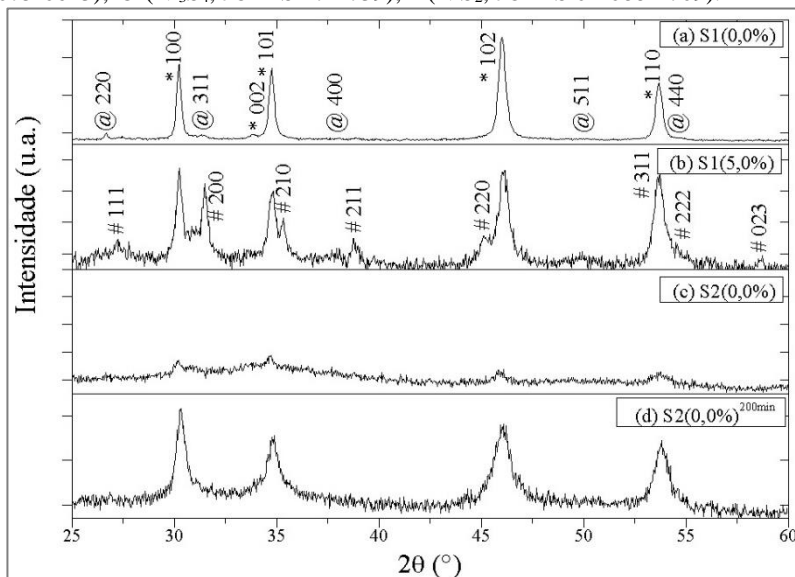


Fonte: Autoria própria.

APÊNDICE L – Perfil de DRX da Rota S(x)

A **Figura 44(a)** apresenta o perfil de DRX da **Amostra S1(0,0%)**. A fase cristalina majoritária de sulfeto de níquel é o h-NiS (cartão JCPDS 01-075-0613), seguida de uma fase minoritária de Ni₃S₄ (cartão JCPDS 47-1739). Esta fase, sob condições moderadas, transforma-se nas fases h-NiS e/ou NiS₂ [97]. A quantificação das duas fases cristalinas está na **Tabela 15**. A fase Ni₃S₄ não pôde ter seu diâmetro médio de cristalito <D> calculado devido à pequena intensidade de seus picos de difração. Para a fase h-NiS se calculou o valor de <D> igual a 25 nm.

Figura 44. Perfis de DRX dos pós de sulfeto de níquel nanocristalinos produzidos pela **Rota S(x)** (método *solventless*, reagindo o pó de NiAc com a TU ao ar a 190 °C na razão molar 1,1:1). (a) **Amostra S1(0,0%)**; (b) **Amostra S1(5,0%)**, com composição almejada de Ni_(1-x)Mn_(x)S de x = 0,05; (c) **Amostra S2(0,0%)**, na qual se adicionou 2 mL de EG; (d) **Amostra S2(0,0%)^{200min}**, na qual se adicionou 2 mL de EG e se estendeu a reação por 200 min. * (h-NiS, JCPDS 01-075-0613); @ (Ni₃S₄, JCPDS 47-1739); # (NiS₂, JCPDS 01-088-1709).



Fonte: Autoria própria.

Adotou-se o critério que, sendo a fase de impureza inferior a 5 wt.%, a amostra seria candidata à tentativa de substituição parcial do

elemento Ni na rede cristalina. A composição almejada seria de $Ni_{(1-x)}Mn_xS$. A **Amostra S1(5,0%)** foi sintetizada na composição almejada x igual a 0,05. O seu perfil de DRX, **Figura 44(b)**, apresenta uma considerável mistura de fases (**Tabela 15**). Mistura semelhante é obtida utilizando-se maiores razões molares [TU]:[NiAc], como em trabalho anterior [91]. Neste último, verificou-se que o NiAc em menores concentrações relativas privilegiava a formação de fases de sulfeto de níquel mais ricas em enxofre. Se a substituição parcial de NiAc por MnAc não inserir efetivamente o elemento Mn na rede cristalina, esta substituição pode apenas estar atuando como uma diminuição da concentração relativa do NiAc e o MnAc acaba por formar um composto segregado do sulfeto de níquel.

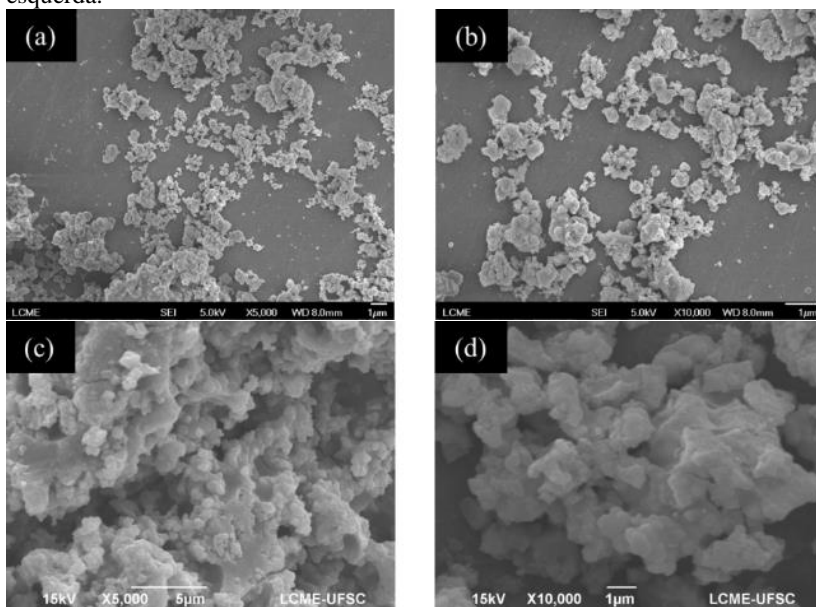
O resultado da DRX da **Amostra S1(5,0%)** levou a adoção de uma modificação no método de síntese. Para a **Amostra S2(0,0%)** foi adicionado 2 mL de EG aos reagentes no cadinho. Somente após misturados é que foram levados ao forno. A adição do dispersante gerou uma amostra bastante amorfizada à radiação $k_{\alpha 1}$ do Cu utilizada na DRX (**Figura 44(c)**). O dispersante EG foi capaz de diminuir consideravelmente o processo de crescimento dos cristalitos. Na literatura, Nagaveena (2014) misturou $NiCl_2$ e TU em EG e irradiou a mistura com microondas até a completa evaporação do EG. Mesmo nessas condições o autor observou um material amorfizado à DRX [90].

A extensão do tempo de reação de 100 min para 200 min (**Amostra S2(0,0%)^{200min}**), ainda que utilizando o EG, promoveu a cristalização do pó na fase h-NiS pura (**Figura 44(d)**). Apesar de o ponto de ebulição do EG ser de aproximadamente 197 °C (**APÊNDICE A – Propriedade dos reagentes**), a proximidade desta com a temperatura de síntese (190 °C) e a maior permanência nesta última (200 min) fez com que o EG, ainda que lentamente, evaporasse completamente. Isto foi observado ao se retirar o cadinho do forno, no qual havia somente uma amostra negra e nenhum traço de reagente no estado líquido. A sugestão foi utilizar um condensador, gerando as amostras da **Rota P(t)** e **Rota PM(x)**.

APÊNDICE M – Imagens de MEV da Rota S(x)

A **Figura 45(a)** e a **Figura 45(b)** mostram imagens representativas de MEVEC da **Amostra S1(5,0%)**. As partículas se apresentam disformes e parcialmente agregadas. As fases identificadas por DRX são indistinguíveis, não se podendo associar um determinado tipo de partícula com uma fase cristalina devido a ausência de um padrão nos tamanhos e formas das partículas.

Figura 45. Micrografias dos pós de sulfeto de níquel nanocristalinos produzidos pela **Rota S(x)** (método *solventless*), na qual o pó de NiAc e a TU reagiram ao ar a 190 °C por 100 min. (a) e (b) imagens de MEVEC da **Amostra S1(0,0%)**; (c) e (d) imagens de MEV da **Amostra S2(0,0%)**, na qual se adicionou EG. A coluna da direita exibe imagens de magnificação maior que as imagens da coluna da esquerda.



Fonte: Autoria própria.

A **Figura 45(c)** e a **Figura 45(d)** mostram imagens representativas de MEVEC da **Amostra S2(0,0%)**. As partículas, assim como na amostra anterior, se apresentam disformes e aparentemente mais agregadas.