



**UFAM**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS**

**PROGRAMA DE PÓS – GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS**

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, TÉRMICA E ÓPTICA DA LIGA  
NANOESTRUTURADA SnSe<sub>2</sub> PRODUZIDA POR MECHANICAL ALLOYING**

**MANAUS**

**2015**

**ZEANE VIEIRA BORGES**

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, TÉRMICA E ÓPTICA DA LIGA  
NANOESTRUTURADA SnSe<sub>2</sub> PRODUZIDA POR MECHANICAL ALLOYING**

Dissertação apresentada como parte integrante dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre junto ao programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Amazonas.

**ORIENTADOR: Prof. Dr. Claudio Michel Poffo**

MANAUS

2015

## Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

B732c Borges, Zeane Vieira  
Caracterização estrutural, térmica e óptica da liga nanoestruturada snse2 produzida por Mechanical alloying / Zeane Vieira Borges. 2015  
68 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Claudio Michel Poffo  
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Materiais Nanoestruturados. 2. Materiais Termoelétricos. 3. Mechanical Alloying. 4. Absorção Fotoacústica. I. Poffo, Claudio Michel II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

**PARECER DE BANCA EXAMINADORA DE DISSERTAÇÃO**

Nós, da Banca Examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado da:

Aluno (a): **Zeane Vieira Borges**  
Curso: **Ciência e Engenharia de Materiais**  
Orientador (a): **Prof. Dr. Cláudio Michel Poffo**  
Título do Projeto: **“Caracterização Estrutural, Térmica E Óptica da Liga Nanoestruturada SnSe<sub>2</sub> Produzida por Mechanical Alloying”**

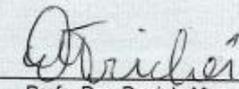
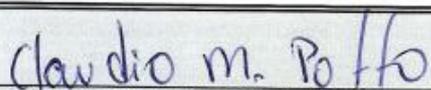
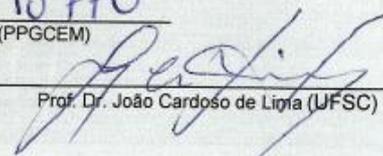
Em sessão pública realizada no dia 08 de junho de 2015, às 09h, Auditório do Bloco do Grupo de Geotecnia, na Faculdade de Tecnologia da Universidade Federal do Amazonas, consideramos o(a) candidato (a):

APROVADO	<input checked="" type="checkbox"/>
NÃO APROVADO	<input type="checkbox"/>

Considerações:

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

 _____ Profa. Dra. Daniela Menegon Trichês (UFAM)	 _____ Prof. Dr. Cláudio Michel Poffo (PPGCEM)	 _____ Prof. Dr. João Cardoso de Lima (UFSC)
--	--	--

Ciente do (a) Aluno (a): Zeane Vieira Borges  
Zeane Vieira Borges

Manaus (AM), 08 de junho de 2015.

  
Dr. Rafael  
Coordenador PPGCEM (FT-UFAM)  
Prog. de Pós-Graduação em Ciência  
Eng. de Materiais

*Dedico este trabalho aos meus pais, M<sup>a</sup> Zeneide Nascimento Vieira e José de Oliveira Borges, que apesar das dificuldades sempre me apoiaram e incentivaram nos estudos.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a meu maravilhoso Deus que me fez acreditar na possível realização deste trabalho.

A meu orientador Cláudio Michel Poffo que acreditou e me recebeu da melhor forma possível com muita paciência, simplicidade e serenidade repassando-me todo seu conhecimento e que sem medir esforços me orientou, incentivou e dedicou-se ao desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. João Cardoso de Lima (UFSC) pela parceria no desenvolvimento deste trabalho, disponibilidade e pelos momentos de aprendizado que tive o privilégio de vivenciar durante alguns dias que passei no Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais (LSCM) do Departamento de Física da UFSC.

Aos professores Sérgio Souza, Daniela Trichês e Edgar Sanches pela disponibilidade, competência e disposição em compartilhar experiências.

Ao Prof. Dr. Lizandro Manzato (IFAM) por permitir o acesso ao Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais – LSCN para preparação de amostras e a realização de medidas Difração de raios X.

A minha família que acreditou e me apoiou da forma que lhe foi possível. Em Especial ao Meu irmão Doriedson Borges e sua esposa Simone Borges que me acolheram em sua residência no início dessa jornada.

A minha querida amiga, que foi um verdadeiro anjo na minha vida, Diana Sarmiento Franco, pela paciência e companheirismo na convivência durante esse período de tempo que moramos juntas.

Aos amigos que tive o privilégio de conhecer e conviver durante o período de mestrado: Gleison Adriano, Meg Caroliny, Querem Rebelo, Carla Dias,

Francisco Chagas, João Martins, Fernanda Azuma, Semíra Barros, Joelma Oliveira e Valeska Jezini.

Ao amigo Thiago Puccinelli que foi meu braço direito no início deste trabalho. Sua ajuda e seu apoio foram para mim de valor inestimável.

À meu eterno namorado Enilson Miranda pelo apoio e compreensão.

A Fundação de Amparo à Pesquisa e Ensino no Amazonas – FAPEAM.

A todos que diretamente ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Os meus sinceros agradecimentos!

*“Aprendi que vai demorar muito para me transformar na pessoa que quero ser, e devo ter paciência. Mas, aprendi também, que posso ir além dos limites que eu mesmo coloquei.”*

*Charles Chaplin*

## RESUMO

A liga nanoestruturada SnSe<sub>2</sub> foi produzida pela técnica *Mechanical Alloying* e suas propriedades estruturais, térmicas e ópticas foram investigadas por difração de Raios X (DRX) combinado com o Método de Rietveld (MR), calorimetria diferencial de varredura (DSC), medidas de absorbância óptica e espectroscopia de absorção fotoacústica (PAS). Após caracterizada nas condições como moída, a amostra foi tratada termicamente na temperatura de 450°C a fim de avaliar, a influência da componente interfacial nas suas propriedades físicas. As medidas de DRX permitiram caracterizar estruturalmente as amostras, bem como quantificar as frações volumétricas ocupadas pelas componentes cristalina e interfacial. Medidas de DSC mostraram que o processo de fusão da fase SnSe<sub>2</sub>, ocorre em duas etapas para ambas as amostras. Os espectros de absorção UV-Vis mostraram transições diretas permitidas para as amostras moída e tratada termicamente, com energias de *band gap* de 1.02 eV e 1.48 eV, respectivamente. Além disso, transição eletrônica do tipo proibida direta foi encontrada na amostra tratada com energia de *band gap* de 0.94 eV. Medidas de PAS forneceram o valor da difusividade térmica ( $\alpha$ ) para ambas as amostras. Uma redução de aproximadamente 45% no valor da difusividade térmica da amostra moída, quando comparada com a amostra tratada termicamente, foi observada.

**Palavras-Chaves:** Materiais Nanoestruturados, Materiais Termoelétricos, Mechanical Alloying, Absorção Fotoacústica.

## ABSTRACT

The nanostructured SnSe<sub>2</sub> alloy was produced by Mechanical Alloying technique and their structural, thermal and optical properties were investigated by x-ray diffraction (XRD) combined with Rietveld Method (RM), differential scanning calorimetry (DSC), absorbance measurements and photoacoustic absorption spectroscopy (PAS). After characterized in the as milled conditions, the sample was annealed at 450°C in order to evaluate the influence of the interfacial component in their physical properties. The XRD measurements allowed structurally characterize the samples, as well quantify the volume fractions occupied by crystalline and interfacial components. The DSC measurements showed that the melting process of SnSe<sub>2</sub> phase, occurs in two-step for both samples. The UV–Vis absorption spectrum showed direct allowed transitions for milled and annealed samples, with *band gap* of 1.02 eV and 1.48 eV, respectively. Moreover, electronic transition of type direct forbidden was found in the sample annealed with optical band gap of 0.94 eV. PAS measurements provided the thermal diffusivity ( $\alpha_s$ ) for both samples. A reduction of 45% in the thermal diffusivity value of milled sample was observed, when compared with the annealed sample.

**Keywords:** Nanostructured Materials, Thermoelectric Materials, Mechanical Alloying, Photoacoustic Absorption.

## LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

*A*: Absorbância

BPR: ball-to-powder weight ratio

$c_p$ : Calor específico

CdTe: Telureto de Cádmio

CIGS: Nome comercial de células solares composta de Cobre, Índio, Gálio e Selênio

*D*: Tamanho médio dos cristalitos

$d_{hkl}$ : Distância Interplanar

DRX: Difração de Raios X

DSC: Differential Scanning Calorimetry

$E_g$ : Energia de Gap

*f*: Frequência de modulação

$f_c$ : Frequência de Corte

$f^2$ : Fator de Dispersão Média Quadrada

GSAS: General Structure Analysis System

*h*: Constante de Planck

*h*, *k* e *l*: Índices de Miller

HRTEM: High-Resolution Transmission Electron Microscopy

ICSD: Inorganic Crystal Structure Database

ISI: Institute for Scientific Information

*K*: Condutividade Térmica

$l_s$ : Espessura

MA: Mechanical Alloying

MNs: Materiais Nanoestruturados

MR: Método de Rietveld

OPC: Open Photoacoustic Cell

PAS: Photoacoustic Absorption Spectroscopy

*S*: Amplitude do Sinal Fotoacústico

*S*: Coeficiente Seebeck

SEM: Scanning Electron Microscopy

*T*: Temperatura

TMDCs: Metais de Transição Dicalcogenetos

TOPAS: Total Pattern Analysis Solutions

$ZT$ : Figura de Mérito

$\alpha$ : Coeficiente de absorção

$\alpha_s$ : Difusividade térmica

$\varepsilon$ : Microdeformação

$\delta$ : Condutividade Elétrica

$\rho$ : Densidade

$\Phi_{ph}$ : Fase do Sinal Fotoacústico

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ilustração bi-dimensional de um sólido nanocristalino, onde os círculos pretos representam a componente cristalina e o círculos brancos a componente interfacial. ....	5
Figura 2: Diagrama de Fase Estanho – Selênio. ....	6
Figura 3: Célula convencional unitária da estrutura cristalina e modelo esquemático do arranjo estrutural referente ao SnSe <sub>2</sub> . ....	7
Figura 4: Modelo Esquemático do politipo 2H. ....	8
Figura 5: Esquema simplificado das etapas envolvidas na técnica MA. Etapa 1) Adicionamento de pós e esferas dentro do vaso de moagem; 2) Fechamento do conjunto pós + esferas em atmosfera inerte e 3) Montagem do cilindro no moinho. ....	10
Figura 6: Modelo representativo de possíveis colisões envolvidas no processo de moagem: A) Colisão envolvendo esfera + pó + parede e B) envolvendo esfera + pó + esfera. ....	10
Figura 7: Representação hipotética das fases envolvidas durante o processo de síntese utilizando MA. ....	10
Figura 8: Visão geométrica da lei de Bragg. ....	12
Figura 9: Ilustração esquemática de padrões de difração (a) para um cristal perfeito; (b) para um cristal real. ....	14
Figura 10: Ilustração de um experimento de PAS. ....	16
Figura 11: Modelo simplificado de uma célula DSC. ....	20
Figura 12: Esquema das configurações básicas de funcionamento de um espectrofotômetro. ....	21
Figura 13: Esquema simplificado de transição eletrônica do tipo (a) direta e (b) indireta. ....	22
Figura 14: (a) Moinho de alta energia; (b) Cilindro e esferas de aço inoxidável. ....	24
Figura 15: Difratorômetro Bruker D2 Phaser do Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais do IFAM. ....	25
Figura 16: Calorímetro célula DSC 2010 do Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais –LSCM do Departamento de Física da UFSC. ....	26
Figura 17: Estação PAS existente no LSCM da UFSC. ....	27
Figura 18: Padrão DRX da amostra Sn-Se nos diferentes tempos de moagem. ....	29
Figura 19: Padrão DRX da amostra moída e tratada termicamente. ....	30
Figura 20: Ilustração dos Planos Cristalográficos (001) e (110) em um sistema cúbico. ....	31
Figura 21: Padrão DRX para a amostra moída, juntamente com as curvas simuladas e a linha diferença. ....	32
Figura 22: Padrão DRX para a amostra tratada termicamente, juntamente com as curvas simuladas e a linha diferença. ....	33
Figura 23: Padrão DRX normalizado em unidades de elétrons obtido após correções de polarização, reabsorção e espalhamento inelástico. ....	36

Figura 24: Curva DSC das amostras SnSe <sub>2</sub> moída (Azul) e tratada termicamente (Vermelho). .....	37
Figura 25: Curva de absorbância óptica para as amostras SnSe <sub>2</sub> : moída (linha azul) e tratada termicamente (linha vermelha).....	39
Figura 26: Cálculo da energia correspondente a região proibida ( <b>E<sub>g</sub></b> ) para a amostra moída.....	40
Figura 27: Cálculo da energia correspondente a região proibida ( <b>E<sub>g</sub></b> ) para a amostra tratada termicamente. ....	40
Figura 28: Ajuste para transição direta proibida na amostra tratada termicamente. ....	41
Figura 29: Amplitude e fase do sinal PAS para a amostra moída. ....	43
Figura 30: Amplitude do sinal PAS para a amostra moída (Azul) e tratada termicamente (Vermelha). ....	44
Figura 31: Fase do sinal PAS para a amostra moída (Azul) e tratada termicamente (Vermelha). ....	45

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	vi
RESUMO .....	ix
ABSTRACT.....	x
LISTA DE FIGURAS .....	xiii
1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1 Motivação Científica.....	1
2. OBJETIVOS .....	3
2.1 Objetivo Geral.....	3
2.2 Objetivos Específicos.....	3
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	4
3.1 Materiais Nanoestruturados.....	4
3.2 Sistema Sn-Se.....	5
3.3 Mechanical Alloying (MA).....	9
3.4 Difração de Raios X (DRX).....	12
3.5 Método de Rietveld (MR) .....	14
3.6 Espectroscopia de Absorção Fotoacústica .....	16
3.7 Calorimetria Diferencial de Varredura.....	20
3.8 Espectroscopia de Absorção Óptica .....	21
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	24
4.1 Síntese das Amostras.....	24
4.2 Técnicas Experimentais Utilizadas .....	25
4.2.1 DRX .....	25
4.2.2 DSC.....	26
4.2.3 Espectroscopia de Absorção Óptica.....	26
4.2.4 PAS .....	26
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	28
5.1 Alguns mecanismos físicos úteis para a compreensão da formação da liga SnSe <sub>2</sub> por Mechanical alloying .....	28
5.2 Resultados DRX.....	29
5.3 Resultados DSC .....	37
5.4 Resultados de Espectroscopia de Absorção Óptica.....	39
5.5 Resultados PAS.....	42
6. CONCLUSÃO .....	47
REFERÊNCIAS .....	48

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 Motivação Científica

Nas últimas décadas, a área de ciência e engenharia de materiais tem contribuído fortemente, para a inserção no cotidiano de materiais com propriedades tecnológicas diferenciadas e, dentro desta perspectiva, os materiais nanoestruturados (MNs) merecem destaque, pois possibilitam a obtenção de materiais com propriedades físicas desejadas em função de suas propriedades estruturais e/ou forma de produção.

Neste sentido os MNs são fonte de numerosas pesquisas científicas em todo o mundo, tanto que nos últimos anos, a produção e o estudo de suas propriedades aumentaram de forma exponencial [1].

MNs são estruturalmente formados por duas componentes distintas, uma cristalina que possui cristalitos com dimensões nanométricas ( $< 100$  nm), a qual conserva um padrão organizacional tridimensional típico de materiais cristalinos e, outra interfacial, compostas por átomos aleatoriamente dispostos (sem ordem de curto ou longo alcance) no volume que ocupam. [2]

A síntese e o controle de propriedades físicas dos MNs representa o início de uma revolucionária era, onde pode-se ter acesso a propriedades e comportamento dos materiais de modo nunca visto [3]. Por exemplo, o ouro com nanocristais menores que 5 nm exibe ponto de fusão em 300 °C, enquanto que na forma *bulk* sua fusão ocorre em 1063 °C [4].

Os MNs podem ser sintetizados por diversas rotas, tais como: Eletrodeposição [5], spray pyrolysis [6], sol-gel [7], deposição de vapor físico [8], solidificação rápida [9], deposição por feixe molecular epitaxial [10], dentre outras. Outro método de síntese eficiente para fabricação de MNs é conhecido como *Mechanical Alloying* (MA) [11].

MA se configura como uma rota de produção de baixo custo e que possibilita o controle do tamanho médio dos cristalitos. Resumidamente, esta técnica consiste em submeter a moagem mecânica, pós no formato elementar dentro de um cilindro de aço, juntamente com esferas resistentes a severos choques mecânicos. MA tem como vantagem a produção de MNs em temperaturas próximas da ambiente, obtenção de ligas com elementos constituintes de alto ponto de fusão, bem como a formação de solução sólida de elementos imiscíveis.

A liga SnSe<sub>2</sub> pertence ao grupo dos materiais calcogênicos, os quais tem sido objeto de intensos estudos científicos devido as suas propriedades termoelétricas, e ao alto valor de figura de mérito (*ZT*) a temperatura ambiente [12,13]. Adicionalmente, o

Brasil se configura como importante produtor mundial de Estanho, cuja maior reserva encontra-se no Estado do Amazonas. Desta forma, visando contribuir para o desenvolvimento científico e tecnológico dos MNs, esta dissertação de mestrado objetivou a síntese da liga nanoestruturada SnSe<sub>2</sub> utilizando a técnica MA, bem como o estudo das suas propriedades físicas com auxílio das seguintes técnicas de caracterização: DRX, DSC, medidas de absorvância óptica e PAS.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Produzir a liga SnSe<sub>2</sub> no formato nanoestruturado por MA e realizar o estudo de suas propriedades estruturais, térmicas e ópticas no formato como produzido e após tratamento térmico.

### **2.2 Objetivos Específicos**

Por DRX e Método de Rietveld (MR), determinar o tamanho médio dos cristalitos, quantificação de fases e fração volumétrica da componente interfacial;

Por DSC, estudar a estabilidade e transições térmicas da liga;

Por medidas de absorvância óptica, determinar os valores de energia de *band gap* e avaliar as mudanças nas propriedades ópticas em função do tratamento térmico realizado;

Por PAS, estudar as propriedades térmicas e determinar a difusividade térmica da liga moída e após tratamento térmico.

### **3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

#### **3.1 Materiais Nanoestruturados**

O estudo de métodos alternativos de produção de MNs, tem sido um dos temas mais atraentes da pesquisa fundamental e tecnológica nos últimos anos, devido à possibilidade de melhoria das diversas propriedades que os MNs podem ter, em comparação aos materiais obtidos por processos convencionais. [2,14,15]

Materiais sólidos podem ser classificados em dois grupos, a saber: **1)** materiais cristalinos, aqueles possuindo uma ordem atômica de longo alcance, i.e, seus átomos ou moléculas estão organizados num padrão tridimensional que se repete e, **2)** materiais amorfos, aqueles possuindo apenas ordem atômica local de curto alcance (primeiros vizinhos). Após a ordem de curto alcance, seus átomos estão distribuídos randomicamente no volume que ocupam [16]. As propriedades destes materiais são fortemente dependentes da ordem atômica local de curto alcance.

Em meados da década de 80, H. Gleiter [17] sugeriu uma nova classe de materiais chamada de MNs, cuja estrutura é formada por duas componentes: a primeira denominada cristalina, é formada por cristalitos de dimensões  $< 100$  nm possuindo a mesma estrutura da forma massiva do material e, a segunda chamada de interfacial é formada por diversos tipos de defeitos (regiões de interfaces, contornos de cristalitos, discordâncias, etc.). O número de átomos é similar em ambas as componentes. A componente interfacial, mostra uma distribuição de distâncias interatômicas sem distância preferencial entre os vizinhos. Esta característica torna sua interpretação física uma questão ainda em aberto. Um modelo teórico a descreve como uma solução sólida de átomos [18] e, outro a descreve como similar a gás de átomos [17].

De acordo com a literatura [2,14,15,19], a ideia básica dos MNs é gerar uma nova classe de sólidos desordenados obtidos pela introdução de uma alta densidade de centros de defeitos, de tal modo que o número de átomos ou moléculas situados nos centros de defeitos seja similar ao número de átomos na rede cristalina. A figura 1 mostra uma representação esquemática bidimensional de um MNs.

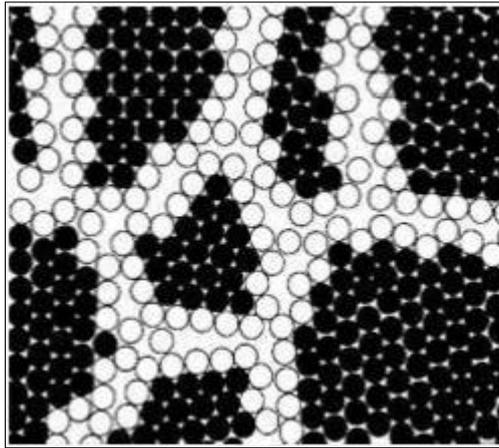


Figura 1: Ilustração bi-dimensional de um sólido nanocristalino, onde os círculos pretos representam a componente cristalina e o círculos brancos a componente interfacial.

Diversos tipos de defeitos, tais como: lacunas, contorno de grão, tensões, deformações, falhas de empilhamento podem ser introduzidos nos MNs. Estes defeitos estão fortemente correlacionados com a rota de produção utilizada. A estrutura atômica na região formada por centros de defeitos é um arranjo de átomos que tem sua energia minimizada no campo de potencial gerado pelos cristais adjacentes, tendo por consequência que a estrutura de contornos de grãos depende da orientação relativa destes cristais [2].

Desta forma, o estudo da relação entre componente interfacial e propriedades físicas, é objeto intenso de estudo da comunidade científica, visando produzir novos materiais com propriedades desejadas.

### 3.2 Sistema Sn-Se

Nos últimos anos, as ligas calcogênicas formadas pelos elementos dos grupos IV e VI da tabela periódica tem recebido especial atenção devido a interessantes propriedades tecnológicas.

Especificamente a liga  $\text{SnSe}_2$  tem recebido destaque na comunidade científica, uma vez que esta, juntamente com Silício,  $\text{CdTe}$  (*Telureto de Cádmio*) e CIGS (*Nome comercial para células de filme fino fabricadas com  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$* ), enquadram-se no grupo de materiais semicondutores utilizados para a conversão de energia solar em energia elétrica. A liga  $\text{SnSe}_2$  é caracterizada como um semicondutor do tipo N [20,21] e possui energia de *band gap* entre 1,0 [22] à 1,59 eV [21].

Além da aplicação em células solares, SnSe<sub>2</sub> também está sendo amplamente utilizado em sistemas de gravações holográficas, dispositivos de infravermelho, memória de comutação (*Memory Switching*), LASERs e detectores de radiação. [21,23]

A figura 2 mostra o diagrama de fases em equilíbrio do sistema Sn - Se.

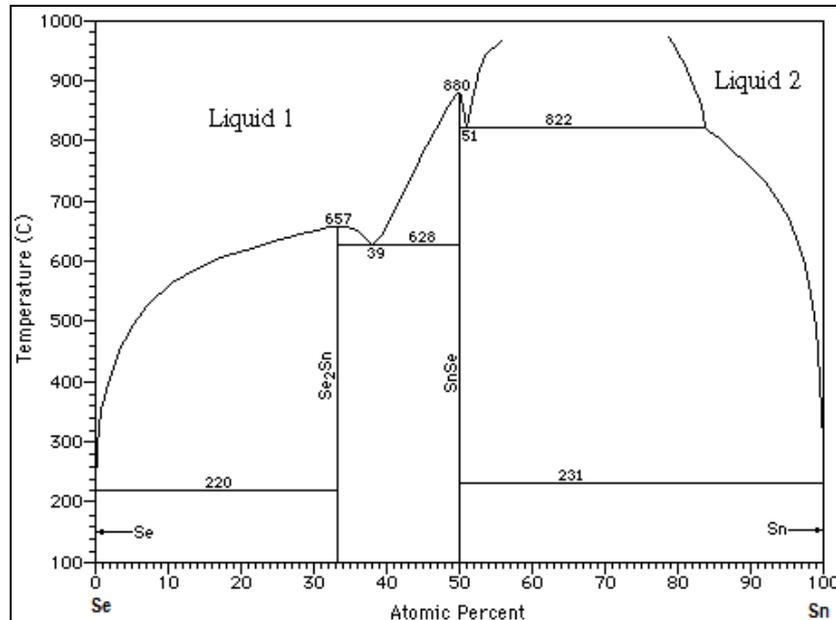
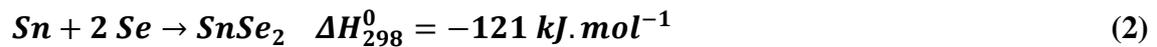


Figura 2: Diagrama de Fase Estanho – Selênio.

Utilizando MA Achimovičová *et al.* [24] observaram a coexistência das fases SnSe ortorrômbico e SnSe<sub>2</sub> romboédrico após 5 minutos de moagem. Isto é explicado pelos valores próximos de entalpia de formação negativa, mostrados abaixo:



SnSe<sub>2</sub> cristaliza-se segundo estrutura protótipo do tipo Iodeto de Cadmio (CdI<sub>2</sub> S.G P-3m1). A figura 3 apresenta um esquema da célula convencional referente ao SnSe<sub>2</sub> e também um modelo esquemático do seu arranjo estrutural.

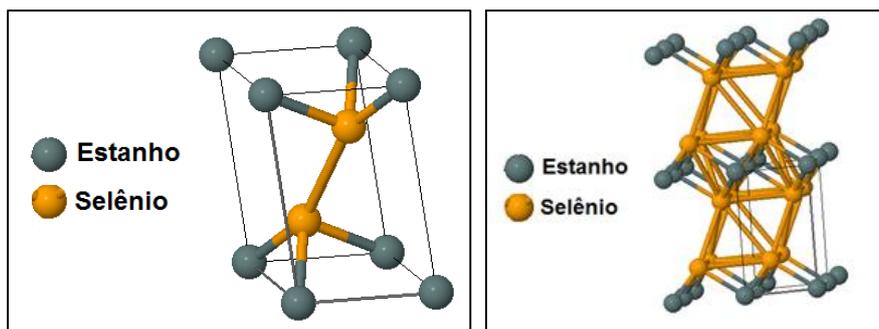


Figura 3: Célula convencional unitária da estrutura cristalina e modelo esquemático do arranjo estrutural referente ao  $\text{SnSe}_2$ .

A estrutura cristalina apresentada pelo composto semiconductor  $\text{SnSe}_2$  é reportada na literatura como sendo uma estrutura do tipo “*Sandwiche*”, onde existe um empilhamento de unidades bidimensionais, ou seja, os átomos de Sn e Se formam lamelas (*finas camadas*), segundo a sequência Se-Sn-Se como observado na figura 3.

Uma característica interessante neste tipo de arranjo diz respeito a forma como encontram-se “ligados” os átomos. Bidimensionalmente (ao longo das camadas) existe forte ligação atômica, enquanto que as lamelas são acopladas fracamente por ligações de Van der Waals. Este arranjo estrutural, é encontrado nos chamados metais de transição dicalcogenetos (TMDCs), tal como  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WS}_2$  e  $\text{WSe}_2$ .

Diferentes sequências de empilhamento das lamelas podem gerar estruturas (politipos ou polimorfos) com propriedades físicas distintas. Os politipos são diferenciados através de uma nomenclatura que utiliza um número seguido de uma letra maiúscula (2H, 4H, 18R e etc), onde o número informa quantas lamelas são necessárias para formar uma cela unitária na direção [001] do cristal (direção basal) e a letra informa o sistema cristalino a que pertence o cristal. [25]

De acordo com a literatura [20,26], os politipos mais comumente apresentado pelo  $\text{SnSe}_2$  são 2H e 18R. A figura 4 mostra uma ilustração do politipo 2H.

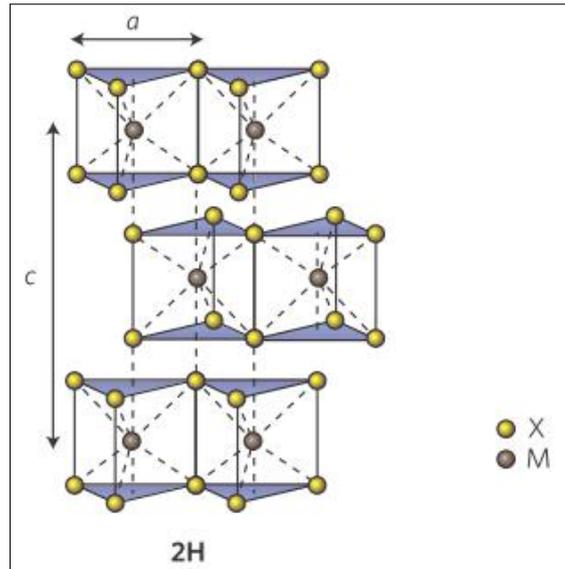


Figura 4: Modelo Esquemático do polítipo 2H.

As esferas amarelas representam átomos de Se e as escuras átomos de Sn. Verifica-se que os átomos de Sn encontram-se coordenados a seis átomos de Se, formando um prisma trigonal regular.

A estrutura em camadas apresentada pelo  $\text{SnSe}_2$ , de acordo com Choi *et al* [27], faz deste um importante material semicondutor, com potencial de aplicações em baterias de lítio, isto porque os íons de lítio podem ser inseridos e armazenados entre as camadas que interagem fracamente. Liu *et al.* [28] destaca também a importância da liga  $\text{SnSe}_2$  em aplicações termoelétricas. Estudos recentes, revelaram que a redução do tamanho de cristalito para dimensões nanométricas, exerce fundamental relevância nas propriedades termoelétricas dos materiais semicondutores nanoestruturados [29].

A eficiência de um material termoelétrico é quantificada em termos da sua figura de mérito ( $ZT$ ), a qual é expressa matematicamente pela seguinte equação:

$$ZT = \frac{S^2 T \delta}{K} \quad (3)$$

onde  $S$  é o coeficiente Seebeck,  $T$  a temperatura,  $\delta$  a condutividade elétrica e  $K$  a condutividade térmica. Quanto maior o valor de  $ZT$ , o qual possui unidade adimensional e deve ser maior que 1, mais eficiente será o material.

Uma das estratégias para melhorar o valor de  $ZT$  consiste na busca por materiais com elevada condutividade elétrica e reduzida condutividade térmica. A diminuição da condutividade térmica, através de zonas de espalhamento de fônons, pode ocorrer através da introdução de defeitos na rede cristalina e diminuição do tamanho médio de cristalitos. Já para aumentar a condutividade elétrica, pode-se elevar o número de elétrons na banda

de condução ou o número de buracos na banda de valência, através da inserção de impurezas. Na literatura inúmeros estudos podem ser encontrados debatendo esta temática [30-32].

Apesar da liga  $\text{SnSe}_2$  possuir estrutura de camadas e pertencer a família de materiais calcogênicos, tornando-a candidata a aplicações termoelétricas, dados de caracterização térmica desta liga são escassos na literatura. As medidas de PAS realizadas nesta dissertação vêm contribuir originalmente neste sentido.

As seguintes rotas de produção tem sido utilizadas com sucesso para a síntese do composto  $\text{SnSe}_2$ : Spray pyrolysis [21], deposição de vapor químico [20], síntese coloidal [27], hidrotérmica [28] e etc. Nesta dissertação produzimos a liga  $\text{SnSe}_2$  no formato nanoestruturado por MA. Ao melhor do nosso conhecimento, apenas o trabalho de Achimovičová *et al.* [23] reporta a síntese do composto  $\text{SnSe}$  e  $\text{SnSe}_2$  por MA. É importante salientar que no trabalho citado não se observou a formação de fase única  $\text{SnSe}_2$ .

### **3.3 Mechanical Alloying (MA)**

Desde a década de 60 MA vem sendo empregada na produção de materiais como MNs, fases de altas pressões e/ou temperaturas, semicristalinas, soluções sólidas e ligas amorfas.

O interesse científico por esta técnica está baseado na necessidade de síntese de materiais com elevada complexidade de produção por processos convencionais, tais como ligas com elementos constituintes de elevada temperatura de fusão, com temperaturas de fusão muito diferentes, ou composta por elementos imiscíveis.

A técnica consiste na colocação de um elemento químico ou mais, na forma de pós, em um cilindro de aço inoxidável, juntamente com esferas maciças também de aço inoxidável. O cilindro, pós e esferas são lacrados em uma atmosfera inerte sendo posteriormente montados em um moinho de alta energia do tipo vibratório ou planetário [14]. A figura 5 resume de maneira prática as etapas de produção envolvidas na técnica MA.



Figura 5: Esquema simplificado das etapas envolvidas na técnica MA. Etapa 1) Adicionamento de pós e esferas dentro do vaso de moagem; 2) Fechamento do conjunto pós + esferas em atmosfera inerte e 3) Montagem do cilindro no moinho.

A figura 6 mostra um esquema representativo de possíveis colisões durante a moagem, onde as partículas são esmagadas, soldadas a frio, fraturadas e soldadas novamente, devido ao contato das repetidas colisões dos pós nas paredes do cilindro e esferas.

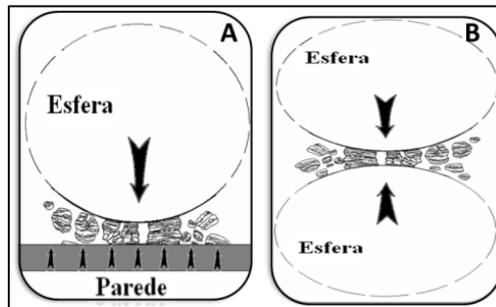


Figura 6: Modelo representativo de possíveis colisões envolvidas no processo de moagem: A) Colisão envolvendo esfera + pó + parede e B) envolvendo esfera + pó + esfera.

O processo de síntese de materiais por MA pode ser dividido em 4 estágios distintos, conforme ilustra a figura 7.

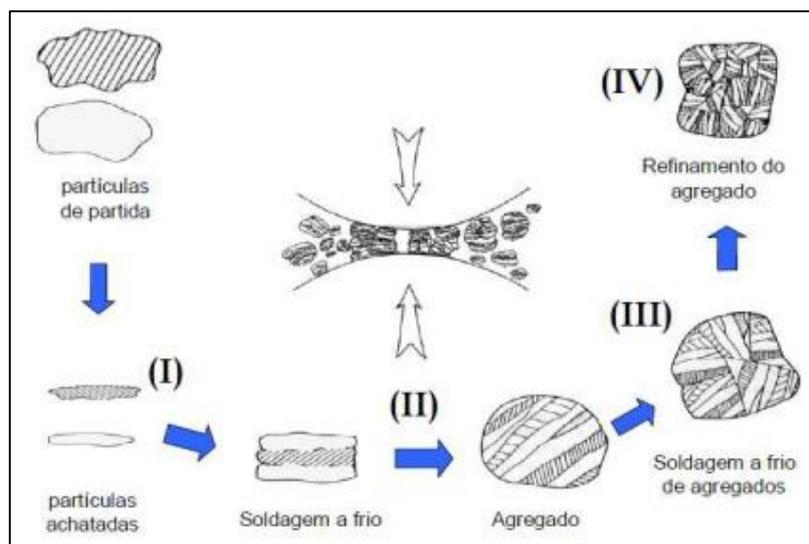


Figura 7: Representação hipotética das fases envolvidas durante o processo de síntese utilizando MA.

**I – Estágio inicial:** Neste estágio as forças de impacto causam cisalhamento nas partículas dos pós, resultando num aumento da energia livre de Gibbs dos elementos químicos. As deformações plásticas das partículas dos pós sob moagem favorece com que as partículas assumam um formato achatado. Além disso, neste estágio inicial uma redução apreciável no tamanho de partículas pode ser constatada.

**II – Segundo Estágio:** Neste segundo estágio as partículas são soldadas a frio e requebradas favorecendo a formação de um pó muito fino. É neste estágio que ocorre também a formação de partículas compostas, denominadas de agregados. Quando esse estágio é alcançado, uma análise por microscopia eletrônica de varredura (SEM- *Scanning Electron Microscopy*) mostra a formação de um pó compósito, enquanto que análises por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM- *High-Resolution Transmission Electron Microscopy*) e DRX mostram que esses materiais são formados por cristalitos de dimensões nanométricas, separados por regiões interfaciais.

**III – Terceiro Estágio:** Nesta fase um certo “equilíbrio” entre os processos de fratura e de soldagem a frio é alcançado. Observa-se também que as partículas alcançam um tamanho fixo. Entretanto a energia livre de Gibbs continua a aumentar até alcançar uma saturação.

**IV – Quarto Estágio:** É bem conhecido que a natureza sempre procura estados físicos de menor energia, isto é, com menor variação da energia livre de Gibbs. Assim, na busca por este equilíbrio de energia, ao aumentar ainda mais o tempo de moagem uma reação de estado sólido é observada, o que resulta na formação de novas substâncias (liga) ou mudanças de fases cristalográficas.

MA apresenta vantagens relacionadas ao custo dos equipamentos (moinhos, recipientes, esferas, reagentes, etc.), consumo de energia, simplicidade de execução, possibilidade de produção de novas ligas e a viabilidade para produção em larga escala [1]. Outra vantagem adicional diz respeito ao caráter ecológico da técnica em comparação com outras vias de produção que utilizam solventes perigosos, inflamáveis, tóxicos ou cancerígenos [33,34].

Entre as principais desvantagens deste método pode-se citar: **i)** a contaminação por metais e oxidação devido exposição do pó ao ar atmosférico durante o manuseio e **ii)** diferença entre a composição química inicial e final, comprometendo a reprodutibilidade [1].

Apesar de MA mostrar-se como uma rota de síntese de fácil execução, o que ocorre durante processo de síntese não é trivial e depende de variáveis como: tipo de

moinho, tipo de cilindro, tempo de moagem, atmosfera, temperatura, frequência de operação e até o momento, muitos mecanismos físicos envolvidos durante a moagem não estão totalmente esclarecidos.

### 3.4 Difração de Raios X (DRX)

DRX atualmente é uma das principais técnicas de caracterização estrutural de materiais cristalinos, semicristalinos e amorfos e possui inúmeras aplicações nas mais variadas áreas do conhecimento.

A partir da técnica de DRX é possível realizar identificação de fases cristalinas, distinção entre estados cristalinos e amorfos, identificação de soluções sólidas, análise estrutural, análise qualitativa e quantitativa de fases, isomorfismo, polimorfismo, medidas de parâmetros de rede e expansão térmica, orientação preferencial, acompanhamento de soluções de estado sólido, estudos *in situ* de materiais em condições de temperatura e pressão. [35]

A teoria básica que define o estudo de materiais cristalinos por DRX baseia-se no fato de que, as distribuições espaciais dos elétrons no cristal definem diferentes planos atômicos, os quais espalham os raios X (visto como ondas) causando interferência construtiva e destrutiva, o que é observado no padrão de DRX como máximos e mínimos. No entanto, o fenômeno de difração ocorre somente quando o comprimento de onda ( $\lambda$ ) das ondas eletromagnéticas é da mesma magnitude que a distância dos centros espalhadores [15,19].

Uma melhor compreensão da ocorrência dos máximos de difração e das condições necessárias para o processo de difração por um sólido cristalino pode ser alcançado a partir do entendimento da Lei de Bragg, a qual foi formulada pelos físicos William Henry Bragg e William Lawrence Bragg. A figura 8 apresenta uma ilustração da visão geométrica desta lei.

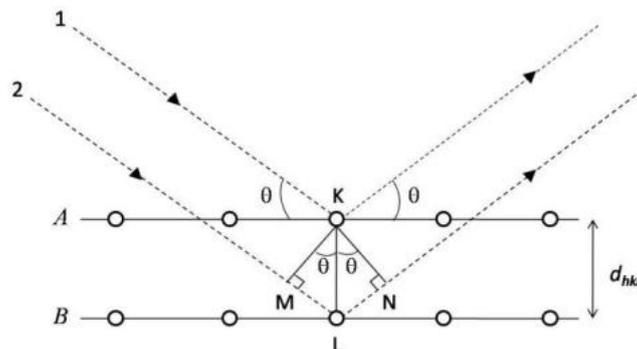


Figura 8: Visão geométrica da lei de Bragg.

A figura 8 mostra um modelo ilustrativo de um material cristalino, a partir da qual se pode ter uma ideia de como os átomos encontram-se arranjados de maneira periódica ao longo de sua estrutura definindo diferentes planos atômicos distanciados de  $d_{hkl}$ , sendo  $h$ ,  $k$  e  $l$  os chamados índices de Müller. Ainda analisando a figura, observa-se que ao incidir feixes de raios X sobre uma amostra cristalina segundo um ângulo  $\theta$ , estes são difratados sob o mesmo ângulo de incidência.

É notório na figura que o caminho ótico percorrido pelo feixe 1 (refletido pelo plano cristalográfico **A**) é bem menor do que o do feixe 2 (refletido pelo plano cristalográfico **B**), resultando em uma diferença de percurso dada por  $ML + LN$  e gerando uma diferença de fase  $\Delta\varphi$  que pode ser escrita em termos da seguinte equação:

$$\Delta\varphi = 2\pi \frac{ML+LN}{\lambda} \quad (4)$$

Para um cristal perfeito haverá interferência construtiva sempre que  $\Delta\varphi = 2\pi, 4\pi, 6\pi, 2\pi n$  ( $n$  é um número inteiro), ou seja, sempre que  $ML + LN = n\lambda$ , e para os casos onde  $\Delta\varphi \neq 2\pi n$  haverá interferência destrutiva. [19]

Além disso, realizando algumas considerações geométricas na figura 8 é fácil perceber que

$$ML + LN = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (5)$$

de maneira que

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (6)$$

onde  $n$  é um número inteiro,  $\lambda$  o comprimento de onda,  $d_{hkl}$  a distância interplanar e  $\theta$  o ângulo de difração. A Equação 6 trata-se da famosa equação de Bragg e indica que o padrão de difração de um cristal mostrará picos somente para valores de  $\theta$  iguais a:

$$\theta = \arcsen \frac{n\lambda}{2d} \quad (7)$$

No entanto, diferentemente de um cristal perfeito, o padrão DRX de cristais reais apresenta interferência construtiva até mesmo em posições  $\theta$  ligeiramente diferentes do ângulo de Bragg, atribuindo aos picos de difração uma largura de linha a meia altura  $\beta$ . [15,19]

A figura 9 apresenta duas ilustrações de difratogramas, uma referente a um cristal perfeito e outra a um cristal real.

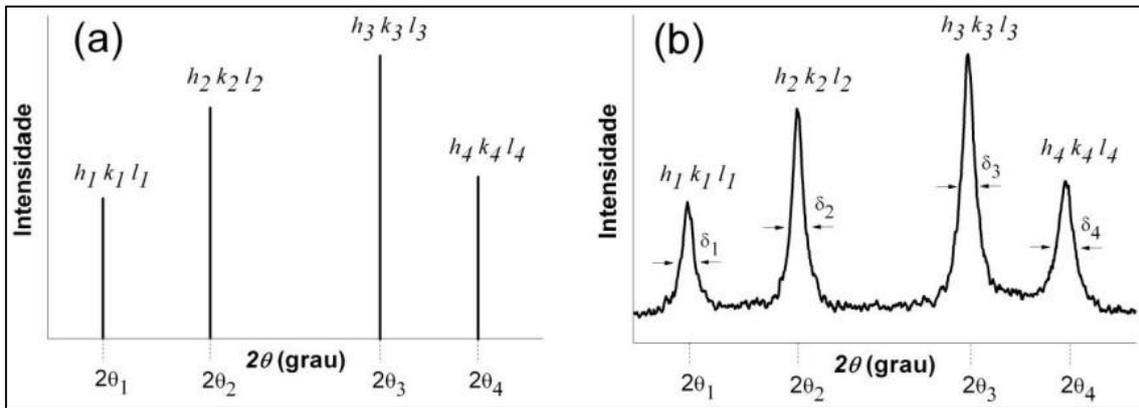


Figura 9: Ilustração esquemática de padrões de difração (a) para um cristal perfeito; (b) para um cristal real.

Ao observar a figura 9 é perceptível a diferença existente entre os dois padrões esquemáticos de DRX, uma vez que o alargamento dos picos no difratograma para um cristal real é bem acentuada. No entanto, tal discrepância é justificada tanto por fatores físicos inerentes a amostra como também por fatores geométricos relacionados as condições experimentais de medida.

Dentre esses fatores de caráter geométrico destaca-se o fator de Lorentz, o fator de polarização, altura relativa da amostra, etc., fatores estes que influenciam tanto na largura quanto na intensidade dos picos de difração e necessitam de um cuidado especial para estudo mais detalhado.

### 3.5 Método de Rietveld (MR)

O MR, criado na década de 60 por Hugo Rietveld [36,37], trata-se de um método mundialmente utilizado para determinar e refinar estruturas cristalinas de materiais, a partir de padrões de DRX obtidos de materiais policristalinos.

A ideia básica do refinamento através do MR consiste em ajustar parâmetros estruturais de uma estrutura cristalina bem determinada, de modo a fazer com que o difratograma calculado se aproxime o melhor possível do difratograma observado [38]. Ao término do refinamento, as seguintes informações são obtidas: parâmetros de rede, densidade, percentual de fases, tamanho de cristalito, microdeformação, determinação de orientação preferencial, etc.

No entanto, alguns requisitos de cunho teórico e experimental são necessários para utilização deste método de maneira satisfatória, incluindo a utilização de dados de boa qualidade e conhecimento em cristalografia.

Atualmente, existe uma série de programas computacionais de refinamento de estruturas cristalinas baseados no MR tais como TOPAS, DBWS, GSAS, FullProf e etc. Entretanto, é importante enfatizar que o método não é um programa. Os softwares são utilizados apenas para realizar os cálculos requeridos pelo método.

Em termos matemáticos, o MR é baseado no ajuste através do Método dos Mínimos quadrados, onde vários parâmetros são envolvidos até que o mínimo da função  $S_y$  seja atingido.

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (8)$$

onde  $y_i$  é a intensidade observada para o  $i$ -ésimo ponto,  $y_{ci}$  é a intensidade calculada no  $i$ -ésimo ponto e  $w_i = \frac{1}{y_i}$ .

Segundo Santos [38], a equação atualmente utilizada no MR para a intensidade calculada  $y_{ci}$  é:

$$y_{ci} = \phi_{rsi} \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_{h\phi} J_{h\phi} L_{p_{h\phi}} |F_{h\phi}|^2 G_{h\phi i} a_{h\phi i} P_{h\phi} + y_{bi} \quad (9)$$

onde  $\phi_{rsi}$  é a correção da rugosidade superficial,  $S_{\phi}$  fator de escala,  $J_{h\phi}$  é a multiplicidade da reflexão  $h$ ,  $L_{p_{h\phi}}$  é o fator de Lorentz e de polarização,  $F_{h\phi}$  o fator de estrutura,  $G_{h\phi i}$  e  $a_{h\phi i}$  são respectivamente valores da função de perfil e da função assimetria,  $P_{h\phi}$  é a função para corrigir a orientação preferencial e  $y_{bi}$  trata-se da intensidade da radiação de fundo.

O estudo da direção e da intensidade do feixe difratado é importante, pois permite obter conclusões sobre o fator de estrutura de materiais cristalinos e de materiais amorfos [14]. O fator de estrutura depende somente da estrutura cristalina e pode ser expresso em termos do conteúdo da célula unitária da seguinte maneira [35]:

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (10)$$

onde  $(x_j, y_j, z_j)$  são coordenadas fracionárias do átomo  $j$ ,  $f_j$  é o fator de espalhamento atômico,  $(hkl)$  são os índices de Müller dos planos atômicos e  $N$  é o número de átomos na célula unitária.

A análise da Equação 10 permite associar os picos de difração presentes nos padrões DRX a tipos de estruturas cristalinas bem determinadas, além disso, o fator de estrutura é a função que relaciona características estruturais e químicas do material. [14]

### 3.6 Espectroscopia de Absorção Fotoacústica

A Espectroscopia de Absorção Fotoacústica (*Photoacoustic Absorption Spectroscopy* – PAS) é uma técnica baseada no efeito fototérmico, sendo largamente utilizada na grande área de ciência e engenharia de materiais para determinação do coeficiente de difusividade térmica, e caracterização óptica de semicondutores. [14,19]

Em termos práticos, o fenômeno fotoacústico é originado quando um feixe eletromagnético pulsado é incidido sobre um determinado material, gerando ondas acústicas ou efeitos termoelásticos na superfície do mesmo. [15]

A figura 10 mostra um diagrama esquemático de uma montagem típica de um de um experimento PAS.

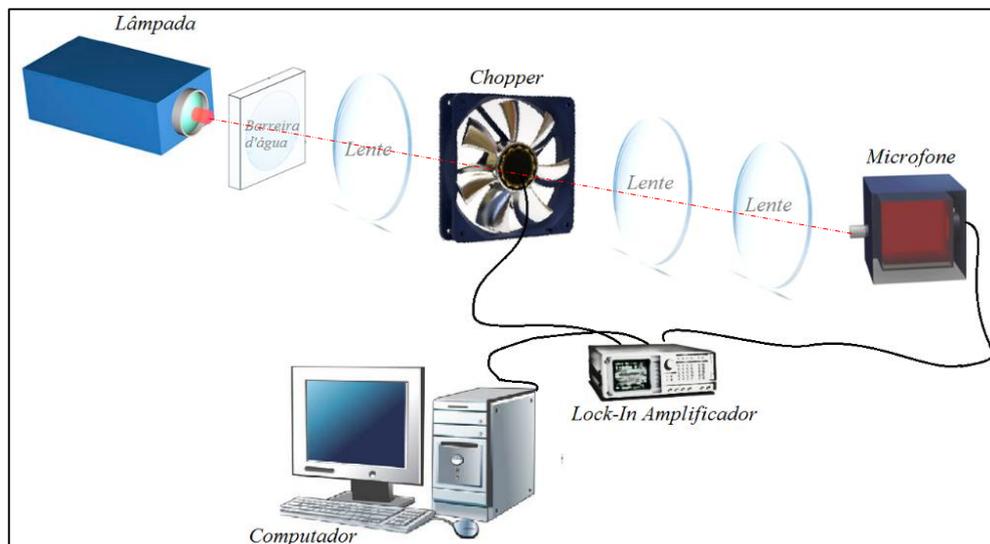


Figura 10: Ilustração de um experimento de PAS.

Conforme observado na figura 10, a montagem experimental para realização de um experimento de PAS conta com os seguintes aparatos experimentais: **i)** uma fonte de luz; **ii)** uma barreira d'água para eliminar a radiação infravermelha inerente ao feixe de luz; **iii)** um modulador de frequência (*chopper*); **iv)** lentes para focalização do feixe de luz; **v)** um microfone; **vi)** um amplificador *lock-in* e **vii)** um computador para a aquisição dos dados.

Quando ocorre a absorção da radiação incidente pelo material em estudo uma variação na pressão do gás, contido entre a amostra e o microfone da célula é detectado e convertido em um sinal elétrico exibido na tela de um computador. A partir destes dados obtêm-se as curvas de amplitude e fase do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação do *chopper*.

O sinal fotoacústico, no regime termicamente espesso<sup>1</sup> pode ser interpretado através de quatro diferentes mecanismos geradores de calor: **(I)** Termalização térmica intrabanda não-radioativa (difusão térmica), **(II)** Recombinação não-radiativa no volume, **(III)** Recombinação não radiativa na superfície e **(IV)** Flexão termoelástica, os quais serão descritos a seguir.

***(I) Termalização térmica intrabanda não-radioativa:***

Este mecanismo trata-se da condução do calor gerado na amostra para o gás da célula fotoacústica e é um dos principais mecanismos de geração do sinal fotoacústico em sólidos, ocorrendo quando os elétrons foto-gerados relaxam dentro da banda de condução, criando fônons [14,39]. Este mecanismo ocorre em uma escala de tempo de pico-segundos, podendo ser considerado instantâneo na escala típica das frequências de modulação (10 a 270 Hz) e devido ao seu caráter modulado é por vezes denominado de difusão térmica ou “pistão térmico” [14,15].

Para esse mecanismo, a amplitude do sinal fotoacústico mostra uma dependência da frequência de modulação ( $f$ ) do tipo:

$$S = \frac{A}{f} e^{-a\sqrt{f}} \quad (11)$$

Enquanto que a fase do sinal fotoacústico exibe dependência com  $f$  igual a:

$$\Phi_{ph} = \frac{\pi}{2} - a\sqrt{f} \quad (12)$$

onde  $a = l_s \left(\frac{\pi}{\alpha_s}\right)^{1/2}$ , sendo  $l_s$  a espessura e  $\alpha_s$  a difusividade térmica da amostra, tanto para o sinal ( $S$ ) quanto para a fase ( $\Phi_{ph}$ ).

***(II) Recombinação não-radioativa no volume:***

Este mecanismo é típico de materiais semicondutores, e quando presente, ocorre logo após o mecanismo de difusão térmica. Neste processo, os elétrons absorvem fótons com energia ( $E_f$ ) maior que a energia de gap ( $E_g$ ), gerando excesso de portadores com energia =  $E_f - E_g$  na banda de condução, os quais difundem-se através do material por uma distância  $(D\tau)^{1/2}$  [14]. Colisões do tipo elétron – fônon promovem o relaxamento

---

<sup>1</sup> No regime termicamente espesso a difusão térmica é menor que a espessura da amostra e neste caso as ondas térmicas são significativamente atenuadas dentro da própria amostra.

desses portadores dentro da banda de condução, liberando o excesso de energia ( $E_f - E_g$ ) na rede numa escala de tempo de pico-segundos [19].

A amplitude ( $S$ ) e a fase ( $\Phi_{ph}$ ) do sinal fotoacústico, para esse mecanismo, relaciona-se com a frequência de modulação da seguinte forma:

$$S \sim f^c \quad (13)$$

$$\Phi_{ph} = \frac{\pi}{2} + \tan^{-1} \left[ \frac{(uD/v)(\omega\tau_{eff}+1)}{(uD/v)(1-\omega\tau_{eff})-1-(\omega\tau_{eff})^2} \right] \quad (14)$$

onde  $c$  é o parâmetro que define o tipo do mecanismo (para o mecanismo II:  $c = -1,5$ ),  $D$  é o coeficiente de difusão dos portadores,  $\tau$  é o tempo de relaxação,  $\tau_{eff} = \tau(D/\alpha_s - 1)$ ,  $u = l(\pi f/\alpha_s)^{1/2}$ ,  $\omega = 2\pi$  e  $v$  é a velocidade de recombinação dos portadores no volume.

### ***(III) Recombinação não radioativa na superfície:***

Neste processo, tanto a amplitude ( $S$ ) como a fase ( $\Phi_{ph}$ ) do sinal fotoacústico comportam-se como no mecanismo de recombinação não-radiativa no volume, sendo estas descritas pelas mesmas equações 13 e 14. No entanto, o parâmetro  $c$ , o qual define o tipo de mecanismo atuante, é igual a -1.

### ***(IV) Flexão termoelástica:***

O mecanismo de flexão termoelástica responde pela formação de um gradiente de temperatura em toda a espessura da amostra, produzindo uma expansão diferenciada ao longo dos planos perpendiculares à direção de difusão da onda térmica, induzindo a flexão da amostra [40]. Esse efeito é similar ao efeito “gongo” produzido no tambor, quando uma batida no centro provoca vibrações no plano e, quando presente, ocorre logo após o mecanismo III [15,39].

Neste processo, a amplitude do sinal fotoacústico ( $S$ ) comporta-se como no mecanismo II, mostrando dependência com a frequência de modulação de acordo com a equação 13, porém com  $c = -1$ . Já a fase do sinal fotoacústico ( $\Phi_{ph}$ ) para este mecanismo mostra dependência com a frequência de modulação  $f$  do tipo:

$$\Phi_{ph} = \Phi_0 + \tan^{-1} \left[ \frac{1}{a\sqrt{f}-1} \right] \quad (15)$$

onde  $a$ , como abordado anteriormente, é igual a:  $a = l_s \left( \frac{\pi}{\alpha_s} \right)^{1/2}$ .

Conforme observado nas equações 14 e 15, a fase do sinal fotoacústico possui dependência com a tangente, o que por sua vez pode provocar pontos de descontinuidade. Essas descontinuidades são dadas pela relação:

$$f = (2n + 1)^2 \frac{\pi^2}{4} f_c \quad (16)$$

sendo  $n$  um número inteiro e  $n = 0$  a primeira descontinuidade.

Analisando a equação 16 é possível observar que os pontos de descontinuidades são diretamente proporcionais a frequência de corte  $f_c$ . Esta frequência ( $f_c$ ) define a frequência em que a amostra passa do regime termicamente fino para o regime termicamente espesso e é dada pela seguinte relação [14]:

$$f_c = \frac{\alpha_s}{(\pi l^2 s)} \quad (17)$$

Desta forma, utilizando as relações expostas, a difusividade térmica  $\alpha_s$  pode ser calculada.

Em termos práticos, os procedimentos descritos a seguir demonstram como podemos encontrar a contribuição de cada mecanismo para a variação de pressão na célula fotoacústica:

*i)* Inicialmente, utilizando os dados experimentais coletados no experimento de PAS deve-se construir os seguintes gráficos:  $\ln(S) \times \sqrt{f}$  e  $\Phi_{ph} \times \sqrt{f}$  (com  $\Phi_{ph}$  em radianos). Posteriormente, deve-se verificar em qual região os gráficos encontram-se paralelos, onde uma reta deve ser ajustada. O mecanismo I está presente se para a mesma região de frequências de modulação, as inclinações das retas “ $a$ ” nos dois gráficos forem a mesma [14]. Assim, utilizando o valor de “ $a$ ” na expressão  $a = l_s \left(\frac{\pi}{\alpha_s}\right)^{1/2}$  calcula-se a difusividade térmica  $\alpha_s$  da amostra;

*ii)* Para verificar a contribuição do mecanismo II e III o gráfico  $\log(S) \times \log(f)$  deve ser construído e observado em qual intervalo de frequência de modulação ocorre a dependência  $f^c$ , onde  $c$  é o coeficiente angular indicador do mecanismo, sendo  $c = -1,5$  para recombinação não-radiativa no volume e  $c = -1$  para recombinação não-radiativa na superfície. Para o mecanismo IV, além da construção do gráfico  $\log(S) \times \log f$  para verificação da dependência  $f^{-1}$ , a difusividade térmica  $\alpha_s$  é obtida através do ajuste dos dados experimentais para a fase  $\Phi_{ph}$  (em radianos) na equação 15 [14].

Ao realizar o experimento de PAS é importante ressaltar que mais de um mecanismo gerador de calor pode se fazer presente, entretanto a contribuição destes

mecanismos deve ocorrer em intervalos de frequência de modulação diferentes. Havendo mais de um processo dominante os valores de  $\alpha_s$  devem coincidir.

### 3.7 Calorimetria Diferencial de Varredura

Calorimetria diferencial de varredura (*Differential Scanning Calorimetry – DSC*) é um método bem estabelecido usado numa ampla escala de diferentes áreas de pesquisa. Medidas de DSC permitem investigar a evolução térmica dos materiais, acompanhar os efeitos de calor associados a alterações físicas ou químicas da amostra, tais como: transições de fases (fusão, ebulição, sublimação, inversões de estruturas cristalinas), reações de desidratação, dissociação, decomposição, oxido redução, grau de pureza, relaxações térmicas, entalpias, graus de cristalinidade dos materiais, bem como a construção de diagramas de fases. O sistema DSC consiste na detecção de um sinal elétrico gerado pela diferença de temperaturas entre o material de referência, cujo o comportamento com a temperatura é conhecido, e o material que está sendo investigado [41].

Um esquema simplificado de uma célula DSC encontra-se ilustrado na figura 11.

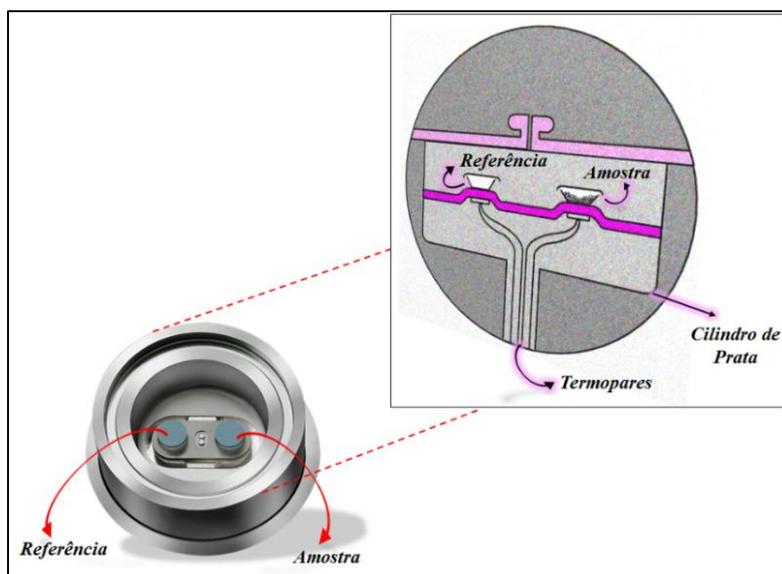


Figura 11: Modelo simplificado de uma célula DSC.

Conforme visualizado na figura 11, uma célula DSC consiste basicamente de um cilindro de prata, o qual funciona como um forno e, termopares conectados as plataformas da amostra e da referência, para monitoramento da temperatura. As informações obtidas desta técnica de caracterização, fornecem dados qualitativos e quantitativos de processos

endotérmicos e exotérmicos referentes a alterações de propriedades físicas e/ou químicas de uma dada amostra em análise.

### 3.8 Espectroscopia de Absorção Óptica

Espectroscopia de Absorção Óptica visa estudar a interação da radiação com a matéria na forma sólida, líquida ou gasosa. Esta técnica baseia-se no princípio de transição eletrônica em átomos ou moléculas quando, por interação da radiação eletromagnética com algum meio absorvente, um elétron é promovido de um estado eletrônico de baixa energia para outro de energia mais elevada. Através deste fenômeno aprendemos sobre possíveis transições, distribuição de estados e, podemos encontrar a região proibida em energia, também chamada de energia de *gap* ( $E_g$ ), onde os elétrons da camada de valência são promovidos para a banda de condução.

Um espectrofotômetro para medidas de espectroscopia de absorvância óptica é basicamente composto por fontes de radiação, seletores de comprimentos de onda (filtros ou monocromador), porta-amostras e detectores. A figura 12 mostra a ilustração de um espectrofotômetro.

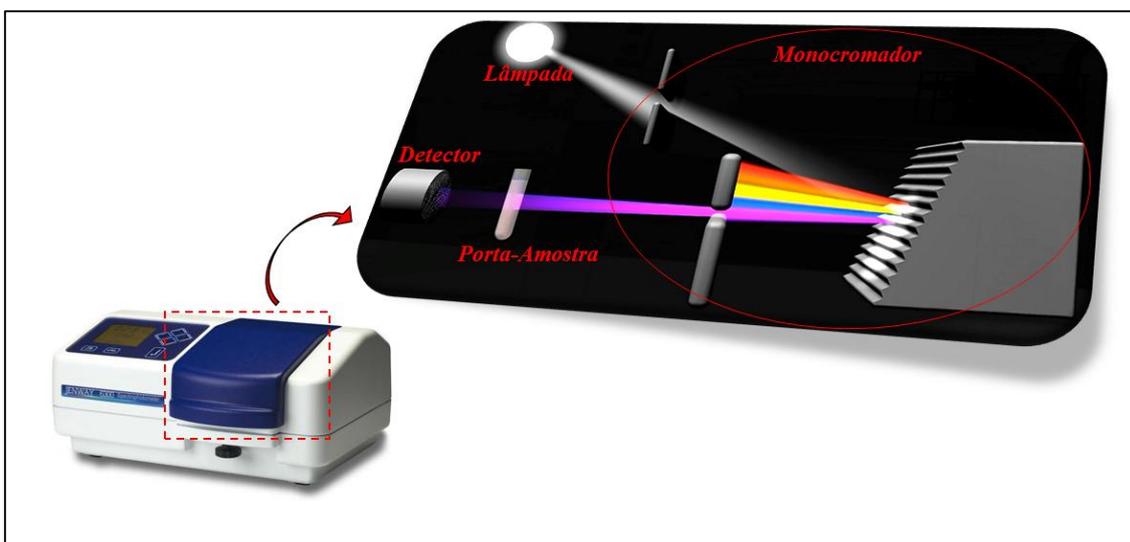


Figura 12: Esquema das configurações básicas de funcionamento de um espectrofotômetro.

Da figura 12 pode-se verificar que o princípio de funcionamento dos espectrofotômetros é relativamente simples, pois consiste em inserir uma amostra no caminho óptico do aparelho e incidir um feixe de luz monocromática sob a mesma. A partir desse procedimento, espectros de absorção são gerados pela medida da atenuação que o feixe de radiação sofre ao atravessar a amostra em função do comprimento de onda.

A partir de medidas de absorvância o valor de  $E_g$  pode ser obtido pela análise de McLean [42], através da equação:

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^{1/n} \quad (18)$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção,  $E_g$  é a energia *gap*,  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência do feixe incidente e  $n$  é um número inteiro que define o tipo de transição. A análise de McLean consiste em ajustar a borda de absorção na equação 18 e determinar os valores experimentais  $E_g$  e  $n$ . O valor de  $n = 2$  indica que ocorre uma transição direta permitida;  $n = 2/3$  uma transição direta proibida;  $n = 1/2$  implica em uma transição indireta permitida e  $n = 1/3$  uma transição indireta proibida.

Conforme observado, as transições ópticas podem ser do tipo diretas ou indiretas, o que vai depender da energia e do momento que o elétron possuir na banda de valência e na banda de condução. Em geral, transição do tipo direta ocorre quando o ponto de mais baixa energia da banda de condução e o ponto de mais alta energia da banda de valência encontram-se alinhados verticalmente. Já no caso de transições indiretas não existe um alinhamento vertical das bandas no eixo do momento. A figura a seguir apresenta uma ilustração para estes dois tipos de transições.

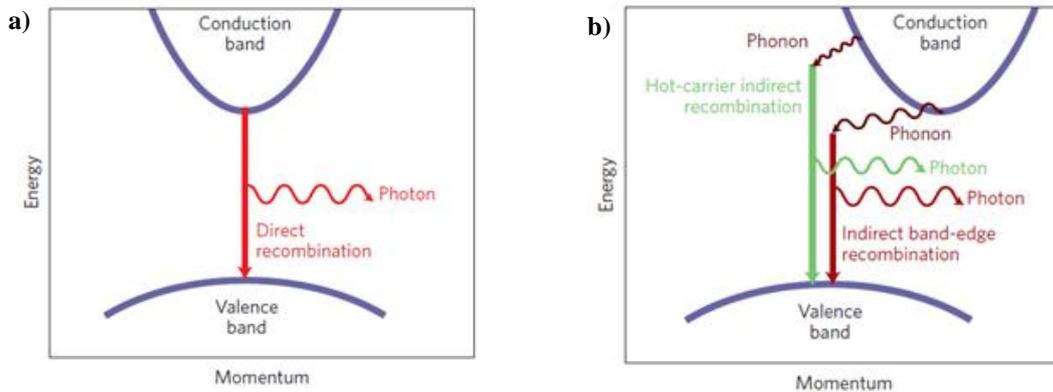


Figura 13: Esquema simplificado de transição eletrônica do tipo (a) direta e (b) indireta.

A relação entre a absorvância  $A$ , o coeficiente de absorção  $\alpha$  e a espessura da amostra é dada por [43]:

$$\alpha = \frac{A}{d} \quad (19)$$

Para medir a absorvância em amostras na forma de pó é necessário diluí-las em um material referência branco (como o KBr, por exemplo) e neste caso tanto a espessura quanto o coeficiente  $\alpha$  tornam-se desconhecidos. Assim a equação 18 deve ser modificada para

$$Ah\nu = C (h\nu - E_g)^{1/n} \quad (20)$$

sendo que  $C$  representa a espessura da amostra e é um parâmetro a ser incluído no processo de ajuste.

Em termos práticos, para realização da análise de McLean e respectiva obtenção do valor de *gap* óptico a partir de medidas de absorbância, o gráfico  $(Ah\nu)^n$  versus  $h\nu$  deve ser plotado e, após escolhido o valor de  $n$ , a equação 20 deve ser ajustada. O ajuste linear deve ser extrapolado até o eixo das abscissas, onde a absorbância é nula, e o ponto de intersecção equivale ao valor do *gap* [44].

## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 Síntese das Amostras

Inicialmente pós de alta pureza dos elementos Sn (Alfa Aesar – 99,8%) e Se (Alfa Aesar – 99,999%), com composição nominal  $\text{Sn}_{34}\text{Se}_{66}$  foram lacrados em um cilindro de aço inoxidável, selados em atmosfera de Argônio e submetidos a um processo de homogeneização por 10 minutos em um moinho SPEX 8000M. Após homogeneização, o cilindro foi aberto e foram adicionadas esferas de aço inoxidável, utilizando uma relação entre a massa das esferas e a massa da mistura (BPR) de 5:1. O sistema cilindro, reagentes e esferas foram novamente selados em atmosfera inerte, acoplados ao moinho e submetidos ao processo de MA. A figura a seguir mostra o moinho de alta energia, o cilindro e as esferas de aço inoxidável utilizados neste trabalho.

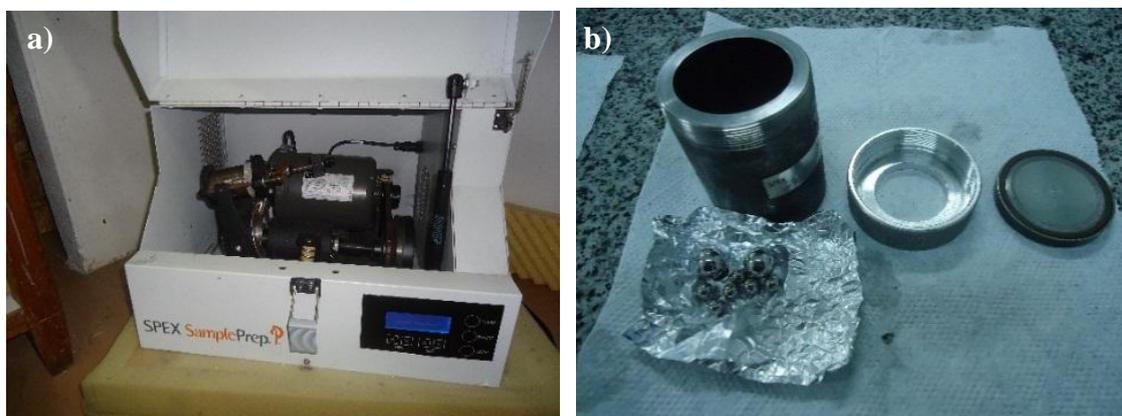


Figura 14: (a) Moinho de alta energia; (b) Cilindro e esferas de aço inoxidável.

O processo de síntese ocorreu em duas etapas distintas. Na primeira etapa o processo de moagem foi interrompido em 5 min, 15 min, 45 min, 1h45min e 4h, para retirada de uma quantidade de pó para realização de medidas experimentais de DRX. Baseado nos resultados de DRX obtidos na primeira etapa, optou-se por realizar a segunda etapa, a qual consistiu em realizar o procedimento de moagem por 1h30min sem interrupções, onde uma quantidade de pó foi retirada para a realização de medidas experimentais de DRX, DSC, espectroscopia de absorção óptica e PAS.

Baseado na evolução da medida DSC para  $\text{SnSe}_2$  moído por 1h30min, um tratamento térmico foi realizado em uma quantidade de pó da amostra moída. Este tratamento térmico foi realizado encapsulando a amostra em um tubo de quartzo evacuado a aproximadamente  $10^{-3}$  Torr e tratado termicamente a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  por 5 horas. Todas as

medidas experimentais realizadas na amostra moída por 1h30min foram repetidas na amostra tratada termicamente.

## 4.2 Técnicas Experimentais Utilizadas

### 4.2.1 DRX

Medidas de DRX foram realizadas em ambas as amostras, moída e tratada termicamente. O equipamento utilizado foi um difratômetro Bruker (figura 15), modelo D2 Phaser, com radiação Cu ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ).

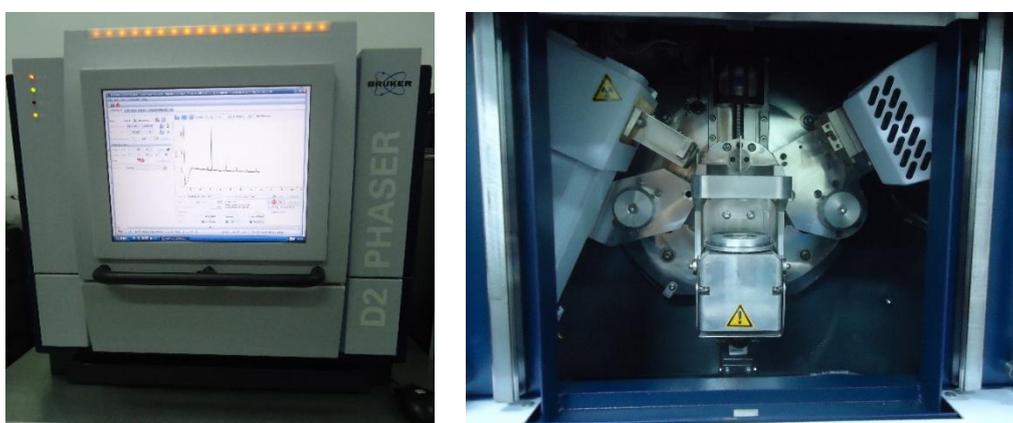


Figura 15: Difratômetro Bruker D2 Phaser do Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais do IFAM.

Para realização das medidas de DRX as amostras foram alojadas em um porta amostra de acrílico e submetidas à incidência de um feixe de raios X. Após esse procedimento, os difratogramas experimentais gerados foram submetidos à identificação das fases cristalinas através de comparações com padrões difratométricos disponibilizados no banco de dados *Inorganic Crystal Structure Database – ICSD* [45]. Cada padrão DRX foi refinado pelo MR através do pacote computacional GSAS (*General Structure Analysis System*) [46], no intuito de refinar os parâmetros estruturais e obter informações sobre quantificações de fases, tamanho de cristalitos e parâmetros de rede das fases envolvidas.

### 4.2.2 DSC

A estabilidade térmica da liga moída e após sofrer tratamento térmico foi investigada através de medidas de DSC de 100 a 600°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, em uma célula DSC 2010 fabricada pela empresa TA Instruments, sob fluxo constante de nitrogênio (N<sub>2</sub>). A figura 16 *Figura 16* mostra o equipamento utilizado nesta medida.



Figura 16: Calorímetro célula DSC 2010 do Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais –LSCM do Departamento de Física da UFSC.

### 4.2.3 Espectroscopia de Absorção Óptica

Medidas de espectroscopia de absorbância óptica foram realizadas nas ligas moída e tratada termicamente, visando investigar a influência dos centros de defeito no valor de *gap* óptico das amostras estudadas. Para isto medições de absorbância foram realizadas no intervalo de energia de 0,8 - 4,0 eV em um espectrômetro Perkin-Elmer, modelo Lambda 750, existente no Departamento de Química da UFSC. Para esse procedimento as amostras foram diluídas em KBr. Outra pastilha de KBr foi usada como referência e calibração.

### 4.2.4 PAS

Medidas de PAS foram realizadas em uma célula fotoacústica aberta OPC (*Open Photoacoustic Cell*) montada no LSCM. A figura a seguir mostra o esquema de funcionamento da estação PAS utilizada nesta dissertação.

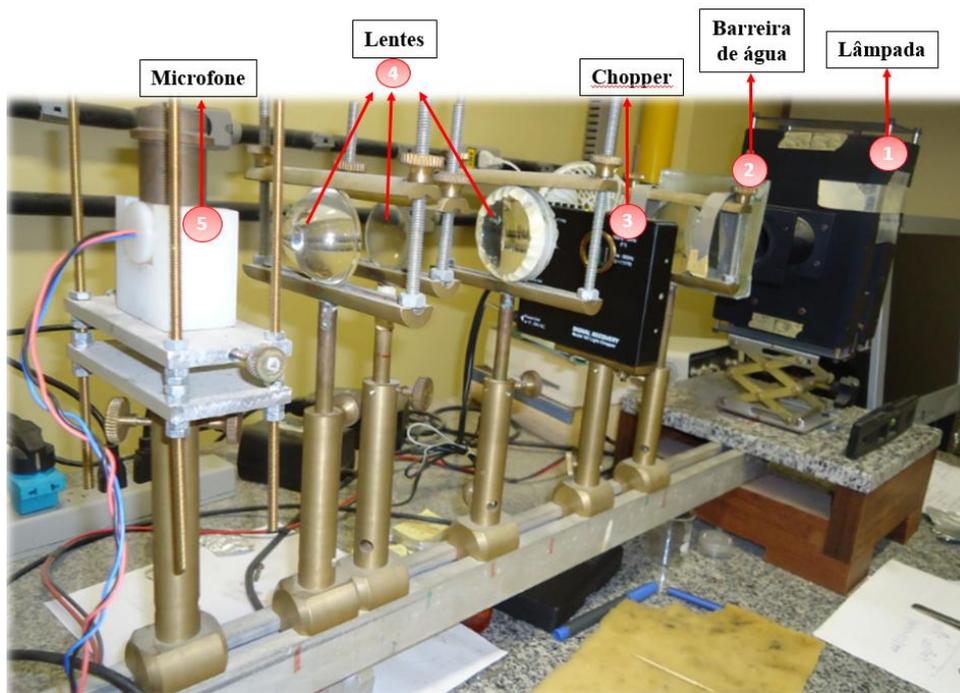


Figura 17: Estação PAS existente no LSCM da UFSC.

A estação conta com uma lâmpada halógena de quartzo-tungstênio (QTH) de 250W alimentada por uma fonte Bentham 605, uma barreira de água para eliminação da radiação infravermelha do feixe incidente, um chopper Perkin–Elmer modelo 197, lentes, um microfone de eletreto e um computador com programa específico para registro da amplitude e fase do sinal fotoacústico como função da frequência de modulação.

Para realização das medidas, uma prensa foi utilizada para preparação das amostras na forma de pastilhas circulares com espessuras iguais a 290  $\mu\text{m}$  (Amostra Moída) e 390  $\mu\text{m}$  (Amostra Tratada Termicamente). Posteriormente as amostras foram coladas, com o auxílio de graxa de vácuo, em frente ao microfone.

O procedimento experimental para realização das medidas de PAS consistiu basicamente na incidência de um feixe luminoso, modulado pelo *chopper*, e focado sobre as amostras por um conjunto de lentes. O intervalo de frequência de modulação utilizado foi de 10 a 270 Hz de forma a alcançar o regime termicamente espesso.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Alguns mecanismos físicos úteis para a compreensão da formação da liga SnSe<sub>2</sub> por Mechanical alloying

MA pode ser vista como processo onde valores de pressão moderados são usados. Os módulos de deformação na forma *bulk* para o Sn ( $B_0=58$  GPa) é maior que o do Se ( $B_0=8,3$  GPa). Assim, a energia necessária para ativar a deformação plástica da célula unitária do Sn é maior que a energia necessária para ativar a deformação plástica da célula unitária do Se. Além de promover a deformação plástica das células unitárias de ambos elementos químicos sobre moagem, MA promove a formação de ligações químicas defeituosas, caracterizadas por mudanças de ângulo e comprimento, bem como outros tipos de defeitos (vacâncias, deslocamentos, etc.) que constitui a componente interfacial. Esta desordem química armazena uma quantidade considerável de energia. A medida que o tempo de moagem é aumentada, a desordem química tanto nas partículas de Sn quanto nas de Se aumenta. No entanto, devido ao fato da deformação plástica ser menor nas partículas de Sn, a formação de pescoços<sup>2</sup> nas partículas de Sn podem ocorrer. Se estes pescoços são quebrados, novas partículas de Sn surgem [47]. Naturalmente, átomos de Sn livres podem também surgir. A energia é armazenada em ambas as partículas: partículas de Sn e partículas de Sn com pescoços. A eliminação dos centros de defeitos libera a energia armazenada, e a soma destas energias a da energia fornecida pelas esferas tornam-se a força motriz para promover a difusão de partículas de Sn com pescoços e/ou átomos de Sn para a estrutura do Se deformado plasticamente. Isto provoca a formação de uma estrutura compósita, com uma componente interfacial em que ocorre a reação de estado sólido [18]. A difusão ocorre sob pressões moderadas e em áreas limitadas (aquelas que estão em contato com as esferas), o que limita o número de graus de liberdade das partículas de Sn com pescoços, átomos de Sn e Se (de movimento não aleatório). Assim, a concentração local de partículas de Sn com pescoços, átomos de Sn e Se dentro da estrutura de Se deformado plasticamente pode variar. À medida que o tempo de moagem é aumentado, átomos de Se são empurrados para as partículas remanescentes de Sn e partículas de Sn com pescoços, formando uma solução sólida Sn<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> bem como fases nanocristalinas e/ou amorfas. Naturalmente, fases Sn<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> com diferentes composições

---

<sup>2</sup> Fenômeno de estrição (redução da área da seção transversal), ou empescoçamento, que antecede a fratura nos materiais dúcteis como o Sn.

podem ser formadas. Além disso, os elementos Sn e Se podem também permanecer não reagido.

## 5.2 Resultados DRX

A figura 18 mostra os padrões DRX obtidos na primeira etapa de síntese para os diferentes tempos de moagem.

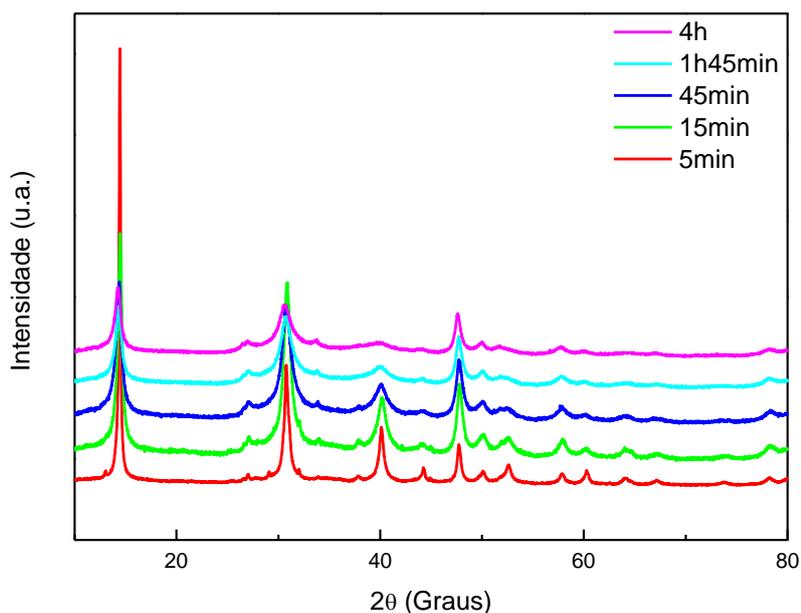


Figura 18: Padrão DRX da amostra Sn-Se nos diferentes tempos de moagem.

Com apenas 5 minutos de moagem foi possível observar que os pós precursores reagiram para nuclear a fase cristalina romboédrica referente ao SnSe<sub>2</sub> (ICSD nº 43594). Além disso, identificou-se a presença minoritária de picos referentes ao Sn ( $2\theta = 32,01^\circ$ ) e ao SnO<sub>2</sub>, ICSD nº 39174, ( $2\theta = 26,62^\circ$  e  $33,92^\circ$ ). Após 15 minutos de moagem, verificou-se a presença das mesmas fases da amostra moída por 5 minutos: SnSe<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> e Sn. Somente após 45 minutos de moagem o pico do Sn não foi mais observado, ao passo que picos de difração do SnO<sub>2</sub> permanecem até 4h de moagem. Vale ressaltar que após 1h45min de moagem existe uma forte tendência de diminuição da fase de interesse SnSe<sub>2</sub> as custas do crescimento da fase SnO<sub>2</sub>.

Com base nestes resultados preliminares a segunda etapa de síntese foi definida em 1h30min de moagem, onde posteriormente certa quantidade desta amostra foi

submetida a um tratamento térmico em temperatura adequada visando avaliar a influência dos centros de defeitos nas suas propriedades. A figura 19 mostra os padrões DRX obtidos para a amostra moída e após sofrer tratamento térmico.

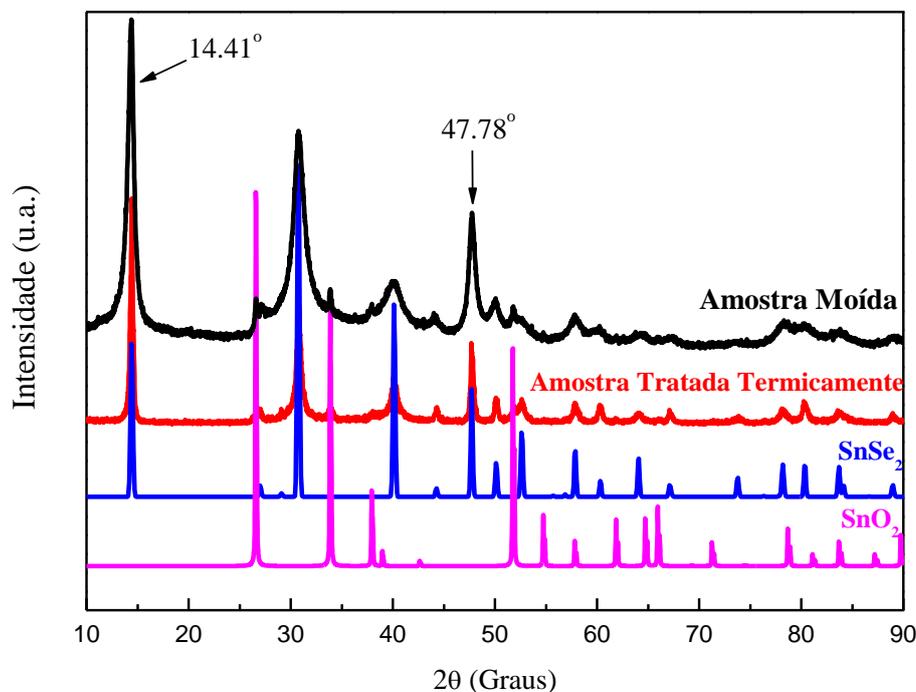


Figura 19: Padrão DRX da amostra moída e tratada termicamente.

Ambos os padrões DRX são concordantes com a fase SnSe<sub>2</sub> de simetria romboédrica presente na base de dados ICSD [45] (cartão ICSD n° 43594). Os padrões experimentais apresentaram também picos de baixa intensidade localizados em  $2\theta = 26.7^\circ, 33.9^\circ, 37.9^\circ$  e  $51.7^\circ$ , os quais pertencem a fase SnO<sub>2</sub> tetragonal (cartão ICSD n° 39174). Em adição, através da figura 19 pode-se verificar que não houve nucleação de novas fases após o tratamento térmico.

Comparando os padrões experimentais com o padrão DRX obtido no banco de dados para a fase SnSe<sub>2</sub> é importante notar que os picos de difração localizados em  $2\theta = 14.41^\circ$  e  $47.78^\circ$  (marcado com setas), os quais correspondem aos planos (001) e (110) respectivamente, exibem intensidade relativa maior que a intensidade mostrada no padrão referente a fase SnSe<sub>2</sub> do cartão ICSD n° 43594. Esta divergência nas intensidades

evidencia orientação preferencial, indicando que os cristalitos presentes nas amostras tenderam a se orientar preferencialmente ao longo destes planos.

A figura 20 apresenta uma ilustração esquemática dos planos cristalográficos (001) e (110) em um sistema cúbico.

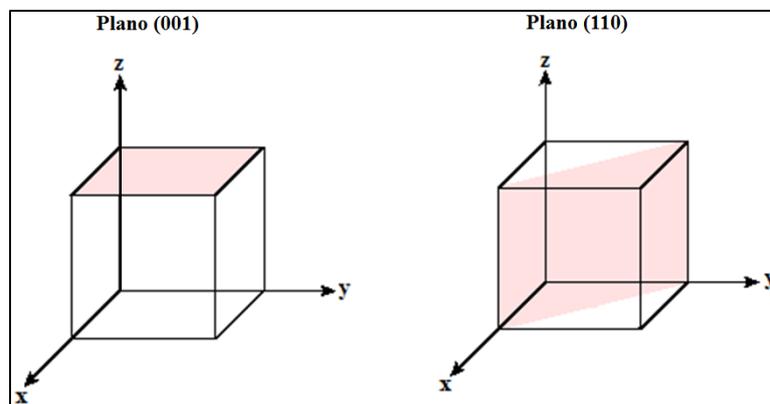


Figura 20: Ilustração dos Planos Cristalográficos (001) e (110) em um sistema cúbico.

Conforme observado na figura o plano (001) é relacionado com partículas clivadas na direção do plano basal e perpendicular ao eixo  $c$ . Já o plano (110) está relacionado a partículas perpendiculares ao plano basal.

Na literatura, orientação preferencial ao longo do plano (001) para a fase  $\text{SnSe}_2$ , é mais frequentemente observado em filmes finos de  $\text{SnSe}_2$  [20,48,49]. Benjamin *et al* [50] produziram  $\text{TiSe}_2$  (estrutura romboédrica, S.G P-3m1) por deposição de vapor químico a baixa pressão e observaram um padrão de DRX muito semelhante ao mostrado na figura 18.

Achimovičová *et al* [23], através de Microscopia Eletrônica de Transmissão, observaram orientação preferencial ao longo do plano (001) em nanocristais de  $\text{SnSe}_2$  produzidos por MA. Os autores atribuíram a orientação preferencial observada à rota de processamento utilizada. Para sínteses da liga  $\text{SnSe}_2$  envolvendo processos mecânicos, a forte orientação preferencial observada no plano (001) pode estar atribuído ao fraco acoplamento entre as camadas por forças de van de Waals, sendo estas facilmente clivadas paralelamente aos planos basais pelos fortes impactos ocorridos durante a moagem.

A orientação preferencial observada ao longo do plano (110) (partículas perpendiculares ao plano basal) é pouco reportado na literatura para a liga  $\text{SnSe}_2$ . Este comportamento pode estar associado ao processo de compactação dos pós no porta amostra, privilegiando partículas na direção indicada.

Através de uma comparação entre os difratogramas obtidos na primeira etapa de síntese é possível observar que os planos (001) e (110) tiveram suas intensidades diminuídas, aproximando-se do difratograma padrão da fase SnSe<sub>2</sub> (cartão ICSD n° 43594). Isto está de acordo com a estratégia de diminuição de orientação preferencial de amostras por processos de moagem mecânica.

As figuras 21 e 22 mostram os padrões de DRX refinados para as amostras moída e tratada termicamente, respectivamente. Dos ajustes Rietveld, podemos perceber boa concordância entre os padrões experimentais e simulados.

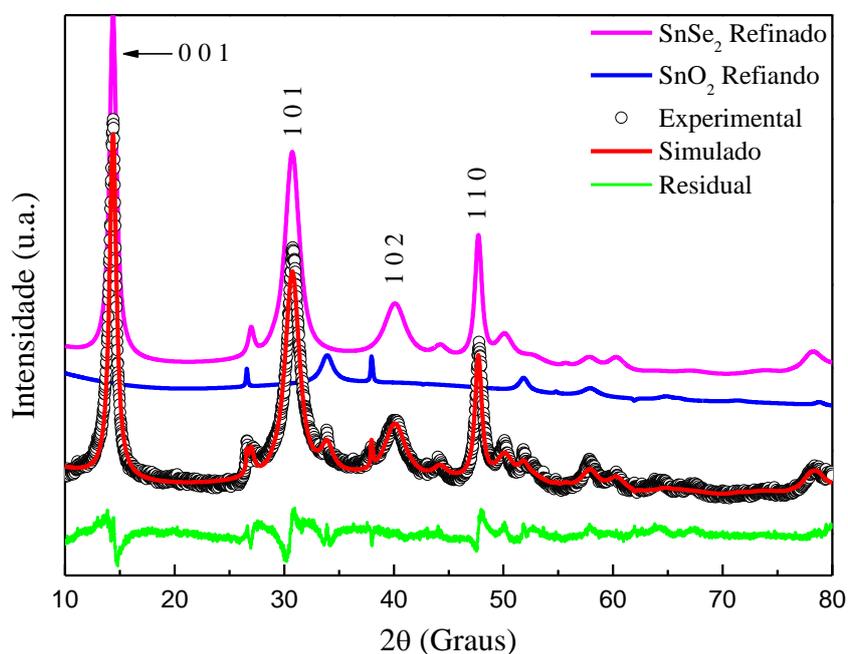


Figura 21: Padrão DRX para a amostra moída, juntamente com as curvas simuladas e a linha diferença.

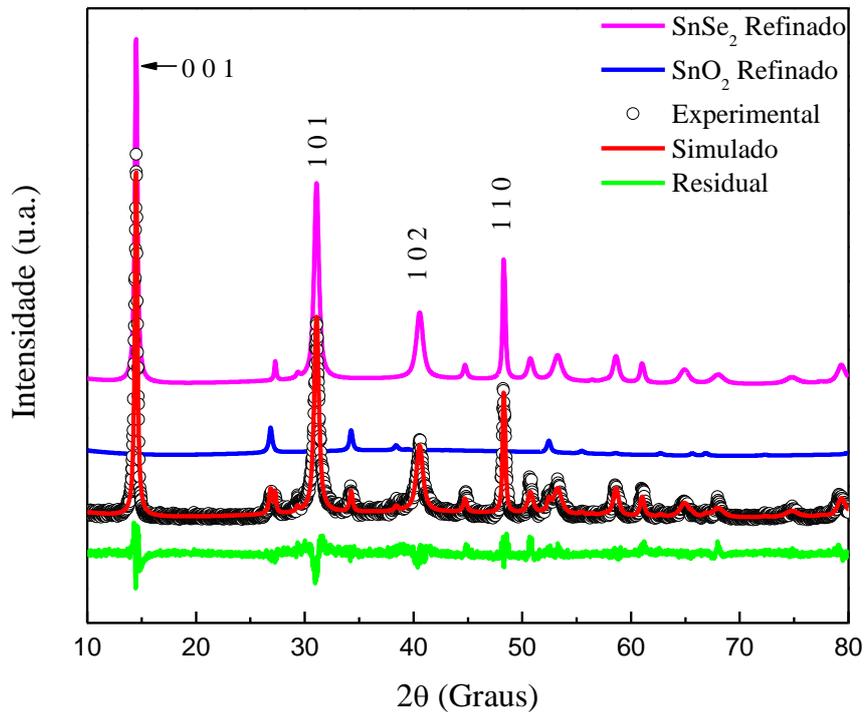


Figura 22: Padrão DRX para a amostra tratada termicamente, juntamente com as curvas simuladas e a linha diferença.

A figura 21 mostra que para a amostra moída por 1h30min os picos de difração estão bastante alargados, indicando a possibilidade de sucesso na obtenção de estrutura nanométrica para a liga SnSe<sub>2</sub>. Após o tratamento térmico realizado em temperatura adequada (discussão a seguir) os picos de difração mostrados na figura 22 mostraram estreitamento indicando que o processo de tratamento térmico promoveu melhora na cristalinidade, diminuição no volume da componente interfacial e aumento do tamanho médio dos cristalitos. Na tabela 1 é possível observar os valores referentes as composições relativas das fases e parâmetros de rede obtidos no refinamento.

**Tabela 1:** Composições relativas e parâmetros de rede refinados. Os valores de parâmetro de rede entre parênteses correspondem àqueles fornecidos pela base de dados ICSD para as fases SnSe<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>.

Amostra	Composição	Parâmetros de Rede
Moída – 1h 30min	SnSe <sub>2</sub> – 93%	$a = b = 3.811 \text{ \AA}$ (3.811 \AA) $c = 6.137 \text{ \AA}$ (6.137 \AA)
	SnO <sub>2</sub> – 7%	$a = b = 4.7353 \text{ \AA}$ (4.7391 \AA) $c = 3.1831 \text{ \AA}$ (3.1869 \AA)
Tratada Termicamente	SnSe <sub>2</sub> – 94%	$a = b = 3.8104 \text{ \AA}$ $c = 6.1419 \text{ \AA}$
	SnO <sub>2</sub> – 6%	$a = b = 4.7409 \text{ \AA}$ $c = 3.1878 \text{ \AA}$

MNs produzidos por MA possuem alta concentração de defeitos. É sabido que o procedimento de tratamento térmico em MNs é capaz de promover diminuição de microdeformações e do percentual de componente interfacial. A consequência direta disto é o aumento no tamanho médio dos cristalitos e aumento percentual da componente cristalina.

É possível mensurar o valor do tamanho médio dos cristalitos ( $D$ ) e o valor das microdeformações ( $\varepsilon$ ) utilizando a relação de Williamson-Hall [51]:

$$\left(\frac{\beta \cos \theta}{C \lambda}\right)^2 = \frac{1}{D^2} + \varepsilon \left(\frac{\sin \theta}{C \lambda}\right)^2 \quad (21)$$

onde  $\beta$  é a largura total a meia altura,  $C$  é uma constante de valor igual a 0.91,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X e  $\theta$  é o ângulo de difração. Os valores de  $D$  e  $\varepsilon$  podem ser encontrados através de uma linearização gráfica de  $\left(\frac{\beta \cos \theta}{C \lambda}\right)^2$  versus  $\left(\frac{\sin \theta}{C \lambda}\right)^2$ .

Entretanto, devido a forte anisotropia inerente aos difratogramas das amostras moída e tratada termicamente, tornou-se inviável a realização do cálculo referente ao tamanho médio dos cristalitos e microdeformações utilizando esta relação.

Sabendo que o alargamento das linhas de DRX é bem descrita por uma função Voight  $V(x)$ , a qual é uma convolução de funções gaussianas e lorentzianas, e analisando uma única linha, o tamanho de cristalito aparente pode ser dado pela fórmula de Scherrer [52], a qual é uma particularização da equação de Williamson-Hall que não leva em consideração a microdeformação ( $\varepsilon = 0$ ) na rede cristalina e é expressa da seguinte forma:

$$D = \frac{0.91 \lambda}{\beta_L \cos \theta} \quad (22)$$

Ao passo que a microdeformação pode ser calculada pela fórmula [37]:

$$\varepsilon(\%) = \frac{100 \beta_G}{4 \tan(\theta)} \quad (23)$$

Destas expressões,  $\beta_L$  e  $\beta_G$  são as larguras integrais Lorentziana e Gaussiana da linha de difração, as quais estão relacionados com a largura total a meia altura (FWHM) das componentes Lorentziana  $W_L$  e Gaussiana  $W_G$  que são normalizados pelas seguintes expressões [53]:

$$\beta_L = \frac{\pi}{2} W_L \quad (24)$$

$$\beta_G = \frac{W_G}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \quad (25)$$

A forma da função Voigt é determinada pela importância relativa destas duas componentes. Os valores de  $W_L$  e  $W_G$  podem ser obtidos diretamente a partir dos padrões simulados pelo método de Rietveld ajustando ao pico desejável uma função Voigt. Para isto, o software Origin [54] foi utilizado. Conhecendo os valores de  $W_L$  e  $W_G$ , os valores das larguras integrais  $\beta_L$  e  $\beta_G$  em radianos pode ser calculado e usada na expressão acima para calcular o tamanho de cristalito aparente  $D$  e as microdeformações  $\varepsilon$  da linha de difração.

Nós usamos uma amostra elementar de silício para levar em conta o alargamento instrumental nos refinamentos Rietveld. O pico de difração referente ao plano (001) dos padrões DRX simulados mostrado nas figuras 21 e 22 de ambas as amostras foram usados e os valores estimados foram:  $D = 73 \text{ \AA}$  e  $\varepsilon = 0.63 \%$  para a amostra moída e  $D = 191 \text{ \AA}$  e  $\varepsilon = 0.17 \%$  para a amostra tratada termicamente. Estes resultados mostram que, com o tratamento térmico, a média ponderada da espessura efetiva dos cristalitos na direção perpendicular ao plano (001) aumenta e o valor de  $\varepsilon$  diminui, mostrando que a variação (distorções) em espaçamento  $d$  na direção [001] diminui, provavelmente devido a uma redução do elevado nível de tensão interna associada a presença de deslocamentos introduzidos pelo processo de MA, causando uma importante desordem química na célula unitária. Estes valores sugerem que a fase SnSe<sub>2</sub> presente em ambas as amostras moída e tratada termicamente é nanoestruturada.

As frações volumétricas ocupadas pela componente cristalina e interfacial na amostra moída e tratada termicamente, foram estimadas com o auxílio do software OriginLab [54], após procedimento de normalização dos padrões DRX para unidades de elétrons, através do fator de dispersão média quadrada  $\langle f^2 \rangle$  [55] bem como correções de

reabsorção, polarização e espalhamento. A figura 23 mostra o padrão de DRX convertido para unidade absoluta de elétrons para a amostra moída.

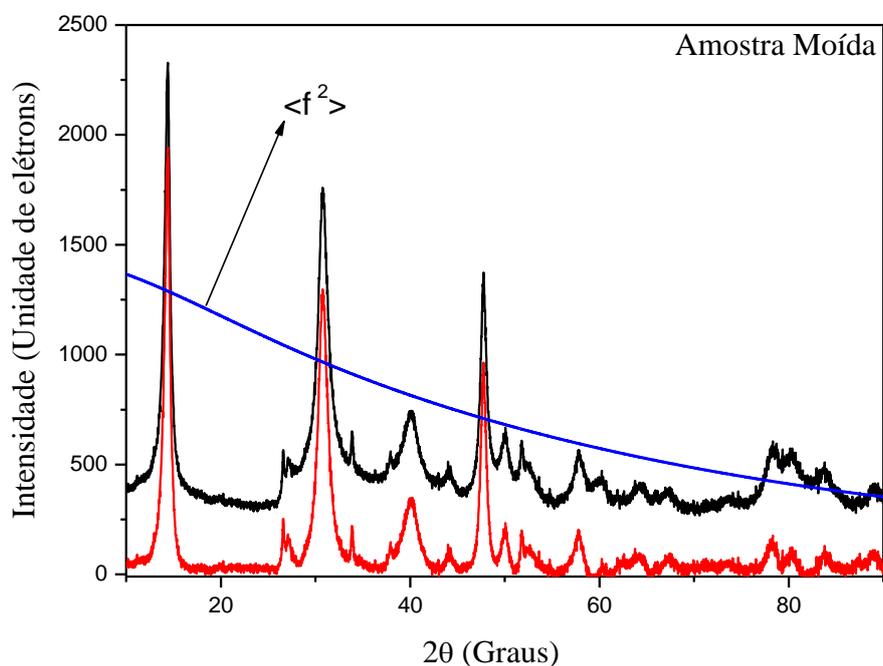


Figura 23: Padrão DRX normalizado em unidades de elétrons obtido após correções de polarização, reabsorção e espalhamento inelástico.

A contribuição da componente interfacial para os padrões DRX é difusa. A razão entre as intensidades integradas obtidas para o padrão DRX total e aquele contendo apenas a componente cristalina indica que 20% do volume total da amostra é ocupado pela componente cristalina e, conseqüentemente, 80% é ocupado pela componente interfacial. Para a amostra tratada termicamente o mesmo procedimento descrito acima foi adotado, obtendo frações volumétricas das componentes cristalina e interfacial de 67% e 33%, respectivamente.

Estes resultados mostram que o tratamento térmico a temperatura de 450° C, promoveu significativas mudanças estruturais na liga SnSe<sub>2</sub> produzida por MA. O crescimento dos cristalitos da fase SnSe<sub>2</sub> para a amostra tratada termicamente, é atribuído a difusão dos átomos de Sn e Se situados na componente interfacial da amostra moída, uma vez que não foi observado variação percentual significativa na quantidade de fase SnO<sub>2</sub> para a amostra moída e tratada termicamente, conforme mostra a tabela 1.

### 5.3 Resultados DSC

O comportamento térmico em função da temperatura para as amostras moída e tratada termicamente estão mostrados na figura 24.

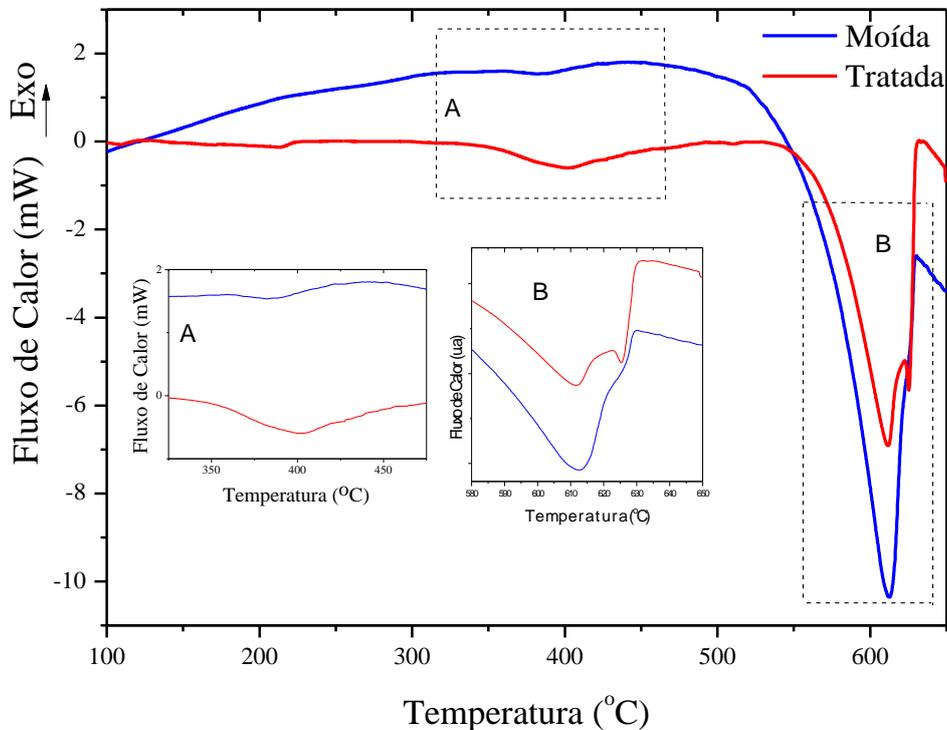


Figura 24: Curva DSC das amostras SnSe<sub>2</sub> moída (Azul) e tratada termicamente (Vermelho).

Os *insets* A e B visualizados na figura 24 correspondem a ampliações das regiões tracejadas. Analisando o termograma referente a amostra moída pode-se verificar uma larga banda exotérmica entre 100 e 520 °C, a qual é atribuída ao relaxamento dos defeitos e tensões, crescimento dos cristalitos e difusão dos átomos de Sn e Se localizados na componente interfacial para o interior dos cristalitos. O termograma DSC da amostra tratada termicamente para esta mesma faixa de temperatura (100 °C à 520 °C) não apresentou a larga banda exotérmica observada para a amostra moída, mostrando um comportamento térmico estável, comprovando efeito do tratamento térmico.

O *inset* A mostra dois pequenos picos localizados em 383 (amostra moída) e 402°C (amostra tratada termicamente). Estes picos são atribuídos a fusão da fase minoritária SnO<sub>3</sub> [56], cujo ponto de fusão é 394°C, e devido a pequena quantidade não é observada nos padrões DRX.

O *inset B* mostra dois picos endotérmicos localizados em 612 e 627°C para a amostra moída com variação de entalpia de 142.14 J/g e, dois picos endotérmicos localizados em 613 e 625°C para a amostra tratada termicamente com variação de entalpia de 123.42 J/g. Este comportamento observado no *inset B*, é atribuído ao processo de fusão em duas etapas da fase SnSe<sub>2</sub>. Para a amostra tratada termicamente este processo de fusão em duas etapas está melhor resolvido.

De acordo com o diagrama de fase do sistema Sn-Se, mostrado na figura 2, o ponto de fusão da fase SnSe<sub>2</sub> é igual a 657 °C [57]. O mesmo diagrama indica uma composição eutética (Sn<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>) com ponto de fusão de 628 °C. No entanto, análises de DRX, Ressonância Magnética Nuclear e investigações microestruturais [58-60] deste sistema, revelaram de forma conclusiva que o composto Sn<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> não existe em equilíbrio no sistema Sn-Se. Nossos resultados de DRX corroboram estes resultados.

Conforme observado no *inset B*, da figura 24, os picos de fusão endotérmicos majoritários estão localizados em 612 e 613°C para as amostras moída e tratada termicamente, respectivamente. É bem estabelecido teoricamente e observado experimentalmente que muitas das propriedades físicas dos materiais, especialmente propriedades térmicas, mudam quando o material se aproxima da escala nanométrica [61,62]. Um exemplo clássico é o ouro, que no formato nanoestruturado (com nanocristais menores que 5nm) pode se fundir a 300°C, enquanto que na forma *bulk* sua fusão ocorre em 1063°C [4]. Assim a fusão da fase SnSe<sub>2</sub> em uma temperatura mais baixa do que a estabelecida no diagrama de fases, pode estar relacionado com o caráter nanoestruturado da fase SnSe<sub>2</sub>.

Na literatura, a fusão em etapas é frequentemente observada em materiais poliméricos [63-65]. No caso de materiais metálicos/semicondutores a fusão em etapas é frequentemente associada com multi-fases presentes no material.

O processo de síntese MA é capaz de produzir pós compósitos, que podem ter regiões com diferentes composições nominais, e fases com diferentes composições químicas podem ser nucleadas. Além disso, como mencionado anteriormente, a liga SnSe<sub>2</sub> possui fases politípicas, as quais se caracterizam por serem sequencias de empilhamento diferenciados das lamelas (camadas de empilhamento). Assim, um dos picos endotérmicos visualizados no *inset B* pode estar associado a ligeira alteração estequiométrica local ou a alguma fase politípica minoritária da fase SnSe<sub>2</sub> [26,66], enquanto que o outro pode ser devido a fusão da fase nanoestruturada SnSe<sub>2</sub>.

#### 5.4 Resultados de Espectroscopia de Absorção Óptica

Os valores correspondentes à energia de *gap* ( $E_g$ ) para as amostras moída e tratada termicamente foram obtidos a partir dos seus espectros de absorbância mostrados na figura 25.

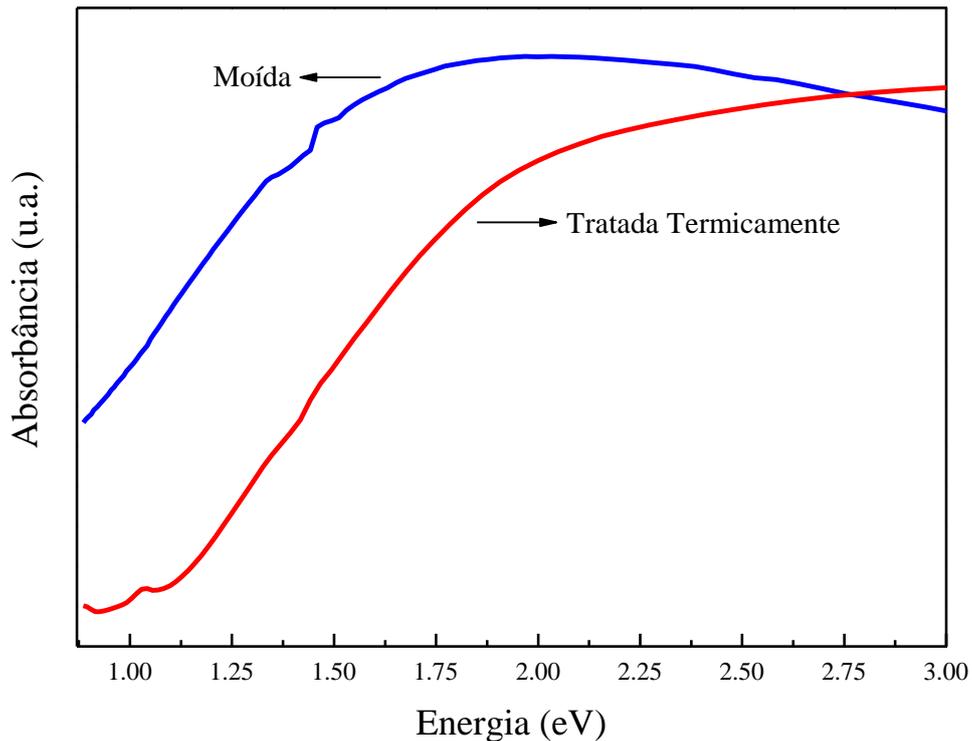


Figura 25: Curva de absorbância óptica para as amostras SnSe<sub>2</sub>: moída (linha azul) e tratada termicamente (linha vermelha).

A partir da figura 25 pode-se verificar que o espectro da amostra moída, possui banda de absorção ligeiramente deslocada para menores comprimentos de onda, quando comparada a amostra tratada termicamente, isto está provavelmente relacionado ao pequeno tamanho de cristalito ( $D = 73 \text{ \AA}$ ) e também a alta fração volumétrica da componente interfacial ( $\sim 80\%$ ). Adicionalmente, a amostra tratada termicamente possui estreita banda de absorção devido ao crescimento dos cristalitos, relaxamento estrutural, eliminação de defeitos e substancial redução da componente interfacial após o tratamento térmico.

A análise de McLean descrita na seção 3.8 foi aplicada aos dados de absorbância e o valor de  $E_g$  foi calculado para a amostra moída e tratada termicamente. As figuras 26

e 27 mostram os gráficos de  $(A \times hv)^2$  versus  $(hv)$ , referente a transições permitidas diretas ( $n = 2$ ), com respectiva extrapolação da região linear em relação ao eixo  $x$  obtidos para as amostras moída e tratada termicamente, respectivamente.

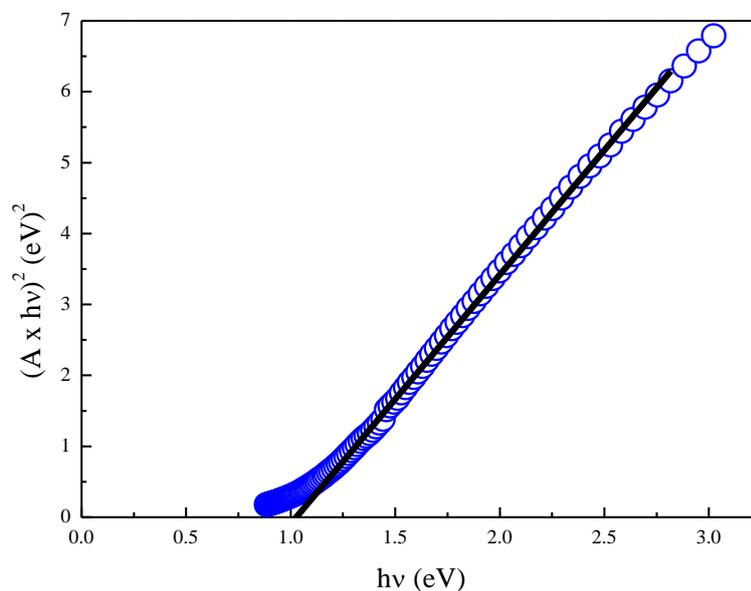


Figura 26: Cálculo da energia correspondente a região proibida ( $E_g$ ) para a amostra moída.

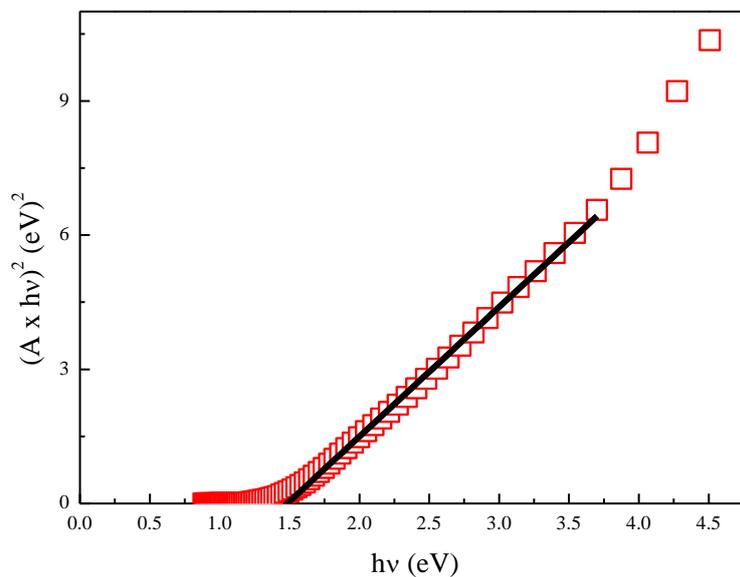


Figura 27: Cálculo da energia correspondente a região proibida ( $E_g$ ) para a amostra tratada termicamente.

A extrapolação para  $(A \times hv)^2 = 0$  da região linear dos gráficos em relação ao eixo  $hv$  forneceu os valores de  $E_g = 1.02$  eV e  $E_g = 1.48$  eV para a amostra moída e tratada termicamente, respectivamente. Destes resultados verifica-se que o valor de  $E_g$  sofreu um apreciável aumento após a realização do tratamento térmico. Isto acontece devido a redução no volume da fração volumétrica da componente interfacial e aumento do tamanho médio dos cristalitos promovidos pelo tratamento térmico.

Vários autores tem reportado em seus trabalhos a obtenção de transições permitidas diretas com valores de  $E_g$  que variam de 1.1 eV [67] a 2.1 eV [68] para filmes finos de SnSe<sub>2</sub> sintetizados por diferentes métodos de síntese. El-Nahass [69] reportou o valor de 2.05 eV para filmes amorfos de SnSe<sub>2</sub>. Para este mesmo tipo de transição Achimovičová *et al* [23] atribuiu o valor de 1.25 eV para SnSe<sub>2</sub> após 100 min de moagem. Recentemente, Martinez-Escobar *et al* [21] estimou  $E_g$  de 1.59 eV para filme fino de SnSe<sub>2</sub> fabricado por *spray pyrolysis*. Assim, para transições permitidas diretas, pode-se verificar que os resultados obtidos neste trabalho, estão em bom acordo com valores previamente reportados na literatura.

A análise de McLean revelou ainda a presença de uma transição direta proibida ( $n = 2/3$ ) com  $E_g$  igual a 0.94 eV para a amostra tratada termicamente. A figura 28 mostra o gráfico de  $(A \times hv)^{2/3}$  versus  $hv$ , bem como a extrapolação para  $(A \times hv)^{2/3} = 0$  da região linear do gráfico em relação ao eixo  $hv$ .

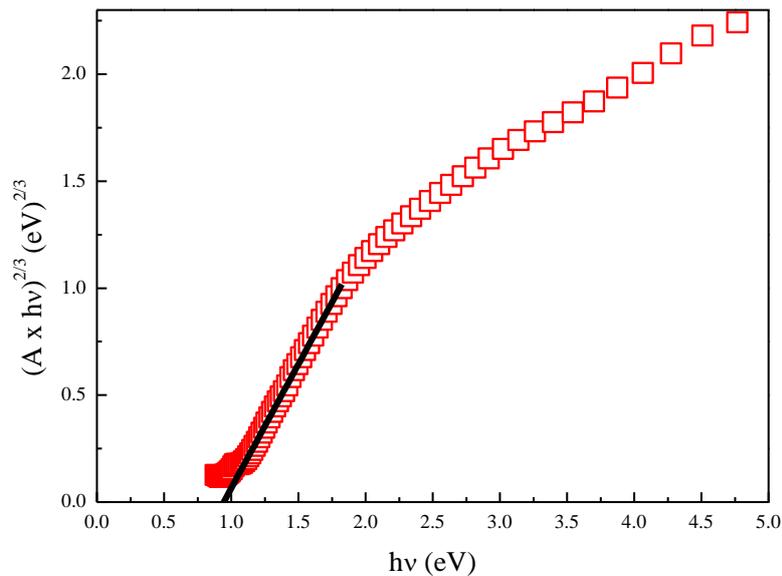


Figura 28: Ajuste para transição direta proibida na amostra tratada termicamente.

Au-yang e Cohen [70] usando o método pseudopotential empírico mostrou uma transição direta proibida para SnSe<sub>2</sub> com  $E_g$  igual a 1.78 eV. Domingo *et al* [71] produziu SnSe<sub>2</sub> na forma *bulk* por fusão e, para o mesmo tipo de transição, observou um valor de  $E_g$  igual a 1.62 eV. Bindu e Nair [72] reportaram transição direta proibida em filmes finos de SnSe<sub>2</sub> com  $E_g$  de 1.27 eV.

Baseado nos valores de  $E_g$  apresentados na literatura para transições diretas proibidas para a liga SnSe<sub>2</sub>, verifica-se que o valor experimental obtido neste trabalho é o menor já reportado para este tipo de transição. O baixo valor obtido para  $E_g$  está provavelmente associado a combinação do caráter nanoestruturado e a pequena quantidade da componente interfacial presente na amostra tratada termicamente. É importante salientar que, ao melhor do nosso conhecimento, ainda não havia sido observado este tipo de transição para o SnSe<sub>2</sub> fabricado por MA na literatura, sendo esta uma contribuição original desta dissertação.

## 5.5 Resultados PAS

A difusividade térmica da liga SnSe<sub>2</sub> foi estimada usando a equação  $K = \alpha_s \rho c_p$ , onde  $K$ ,  $\rho$ ,  $c_p$  e  $\alpha_s$  representam a condutividade térmica, densidade, calor específico e difusividade térmica, respectivamente. Os valores de  $\rho$  e  $c_p$  foram obtidos no banco de dados TAPP [56] o qual fornece os valores para  $\rho = 5202 \text{ kg/m}^3$  e  $c_p = 258 \text{ J/kgK}$ . Busch *et al.* [73] produziram monocristal de SnSe<sub>2</sub> pelo método de Bridgman e realizaram medidas de condutividade térmica em função da temperatura. Para temperatura de 300K o valor obtido para  $K$  foi igual a 7.29 W/mK. Utilizando estes valores na relação acima obtivemos  $\alpha_s = 0.054 \text{ cm}^2/\text{s}$ . O valor da frequência característica ( $f_c$ ) correspondente à transição do regime termicamente fino ( $f < f_c$ ) para o regime termicamente espesso ( $f > f_c$ ) foi calculado utilizando a equação 17. Considerando que as espessuras das amostras moída e tratada termicamente foram iguais a 290 e 390  $\mu\text{m}$ , os valores correspondente as frequências características foram iguais a 20.4 Hz e 11.3 Hz, respectivamente. A fim de realizar as medidas no regime termicamente espesso, os dados PAS foram colhidos entre 10 e 270 Hz. Para encontrar a contribuição de cada processo para o sinal fotoacústico o procedimento descrito no tópico 3.6 foi utilizado.

A figura 29 mostra o sinal e a fase fotoacústicos plotados na forma  $\ln(S)$  versus  $\sqrt{f}$  e  $\Phi_{ph}$  versus  $\sqrt{f}$  (com  $\Phi_{ph}$  em radianos) para a amostra moída. Entre 25 e 32 Hz é observado uma região com inclinações semelhantes, indicando que o mecanismo de termalização intrabanda não radioativa (difusão térmica) é a principal contribuição para a amplitude e fase do sinal PAS na região mencionada.

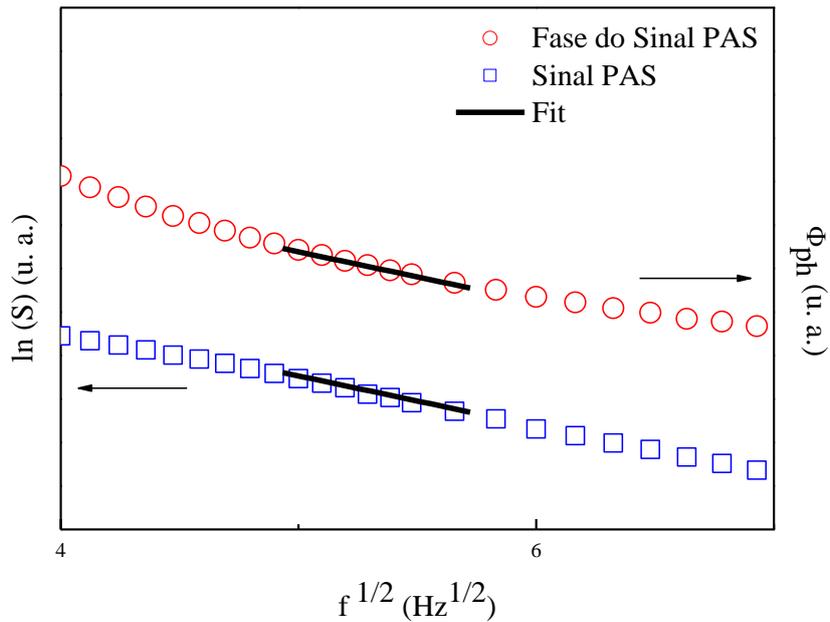


Figura 29: Amplitude e fase do sinal PAS para a amostra moída.

Neste intervalo de frequência de modulação, a inclinação da amplitude e da fase são iguais a 0.2886. Usando a expressão  $a = l_s \sqrt{\pi/\alpha_s}$  o valor da difusividade térmica calculado foi igual a 0.031 cm<sup>2</sup>/s. Para a amostra tratada termicamente, o mecanismo de difusão térmica não foi observado.

A figura 30 mostra as amplitudes do sinal PAS correspondente a amostra moída e tratada termicamente.

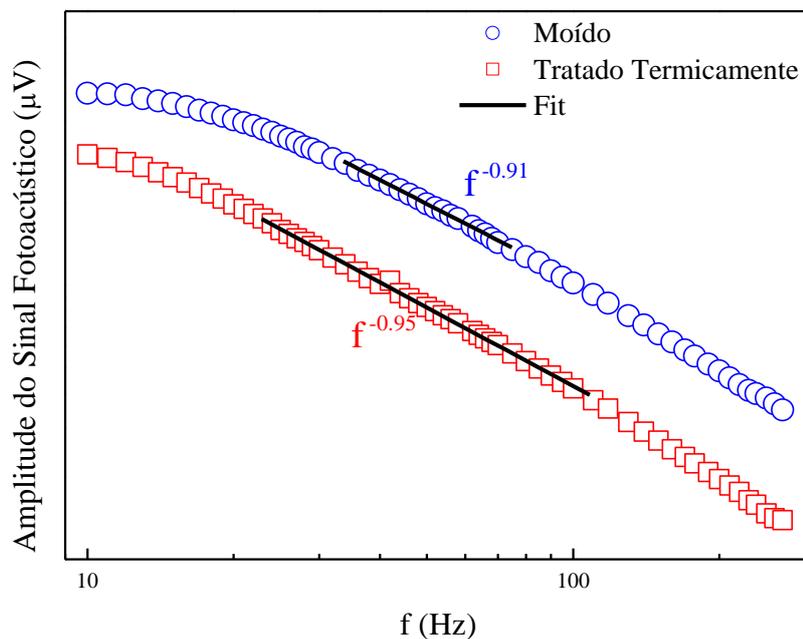


Figura 30: Amplitude do sinal PAS para a amostra moída (Azul) e tratada termicamente (Vermelha).

A partir da figura 30 é possível verificar que a amplitude do sinal PAS, para ambas as amostras, mostra dependência com a frequência de modulação igual a  $\sim f^{-0.91}$  e  $\sim f^{-0.95}$ , as quais são próximas de  $f^{-1.0}$  e caracterizam os mecanismos de recombinação não radioativa na superfície, flexão termoelástica ou dilatação térmica [74]. A teoria prevê que, para o mecanismo dilatação térmica, a fase do sinal é independente da frequência de modulação. Como essa independência não foi observada, a contribuição desse mecanismo para o sinal PAS foi descartada. Verificou-se também ausência do mecanismo de recombinação não radioativa na superfície, devido a impossibilidade de ajustar os dados da fase com a equação 14.

Por outro lado, a expressão para a fase correspondente ao mecanismo de flexão termoelástica (equação 15) foi ajustado com sucesso para a  $\Phi_{ph}$  (radianos) versus  $f$  na faixa de frequência de modulação de 36 – 70 Hz e 26 – 95 Hz para a amostra moída e tratada termicamente, respectivamente. Os ajustes encontram-se mostrados na figura 31.

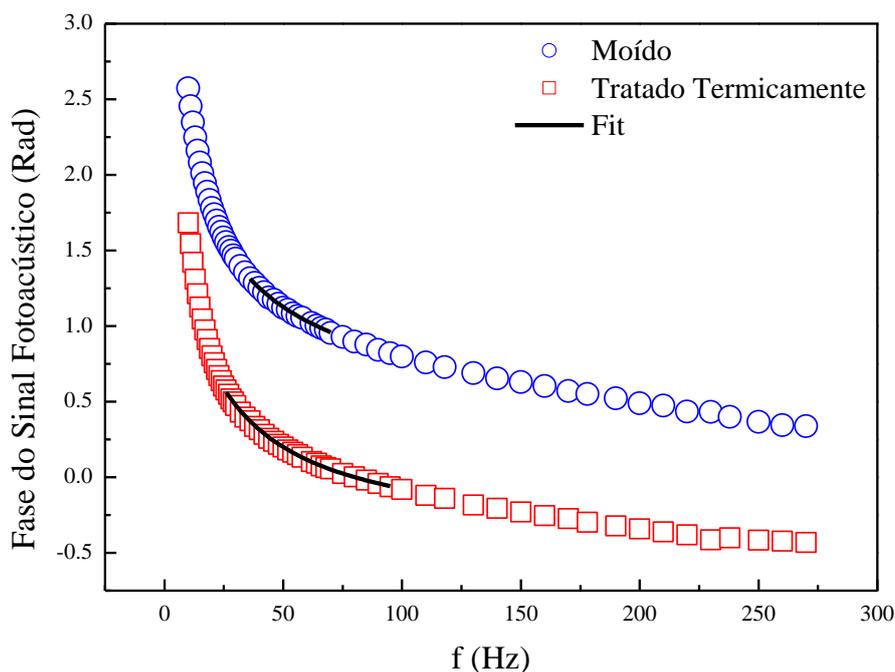


Figura 31: Fase do sinal PAS para a amostra moída (Azul) e tratada termicamente (Vermelha).

Os valores de difusividade térmica obtidos foram  $0.031 \text{ cm}^2/\text{s}$  para a amostra moída e  $0.056 \text{ cm}^2/\text{s}$  para a amostra tratada termicamente. Com base nestes resultados é possível verificar que, após a realização do tratamento térmico, o valor obtido para a difusividade térmica aproximou-se do valor estimado utilizando os dados disponíveis no banco de dados TAPP [56] e a condutividade térmica publicada por Busch *et al* [73]. Além disso, estes resultados mostram uma redução de aproximadamente 45% no valor da difusividade térmica da amostra moída, quando comparada com a amostra tratada termicamente.

Devido a quantidade similar de  $\text{SnO}_2$  em ambas as amostras, a redução da difusividade térmica na amostra moída esta atribuída a alta fração volumétrica (80%) de componente interfacial e pequeno tamanho médio dos cristalitos ( $73 \text{ \AA}$ ) da fase  $\text{SnSe}_2$ . Estas características aumentam a taxa de espalhamento de fônons acarretando em diminuição no valor da difusividade térmica [75,76]. Após o tratamento térmico o valor da difusividade térmica aumentou se aproximando do valor para o cristal livre de defeitos. Este aumento pode ser atribuído a eliminação de defeitos, aumento do diâmetro médio dos cristalitos, aumento do grau de cristalinidade da amostra e redução substancial na fração volumétrica da componente interfacial provocados pelo tratamento térmico.

Considerando os valores de difusividade térmica  $\alpha_s=0.031 \text{ cm}^2/\text{s}$  ( $0.031 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ ) e  $\alpha_s=0.056 \text{ cm}^2/\text{s}$  ( $0.056 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ ) para a amostra moída e tratada termicamente, respectivamente, e os valores de  $\rho = 5202 \text{ kg/m}^3$  e  $c_p = 258 \text{ J/kgK}$ , os valores de condutividade térmica iguais a  $4.161 \text{ W/mK}$  e  $7.516 \text{ W/mK}$  foram calculados. Estes valores parecem confirmar uma sugestão, encontrada na literatura, que a condutividade térmica é menor em materiais possuindo cristalitos de dimensões nanométricas [29].

De acordo com Tripathi e Bhandari [77], a razão  $\sqrt{E_g}/K$ , onde  $E_g$  é a energia de *gap* em eV e  $K$  é a condutividade térmica em W/mK, pode ser usado para estimar o desempenho de materiais termoelétricos em boa concordância com o valor máximo de  $ZT$  para estes materiais. Considerando os valores de  $E_g=1.02 \text{ eV}$  e  $K = 4.161 \text{ W/mK}$  para a amostra moída e  $E_g = 1.48 \text{ eV}$  e  $K = 7.516 \text{ W/mK}$  para a amostra tratada termicamente na expressão apresentada anteriormente, valores de  $\sqrt{E_g}/K = 0.243$  e  $0.162$  foram obtidos, respectivamente.

É bem conhecido na literatura, que a eficiência de um material termoelétrico pode ser melhorada se sua condutividade térmica for reduzida, sem degradar suas propriedades elétricas. É reportado também que materiais que possuem tamanho de cristalito reduzido podem ter sua eficiência de conversão termoelétrica melhorada devido à diminuição da condutividade térmica da rede [78]. Nossos resultados estão em bom acordo com estas sugestões encontradas na literatura.

Os resultados abordados nesta seção vem colaborar em suprir a carência de dados referentes a propriedades térmicas para a liga  $\text{SnSe}_2$ . Ao melhor do nosso conhecimento, a difusividade térmica para este material ainda não foi publicado na literatura, sendo esta uma contribuição original desta dissertação de mestrado.

## 6. CONCLUSÃO

Verificou-se através deste estudo que a rota de síntese MA mostra-se um processo eficiente, barato e de grande potencialidade para a obtenção da liga nanoestruturada SnSe<sub>2</sub>.

A análise de DRX em combinação com o MR permitiu estudar as propriedades estruturais da amostra SnSe<sub>2</sub> moída e após tratamento térmico. Os resultados mostraram a formação majoritária da fase nanoestruturada SnSe<sub>2</sub> de simetria romboédrica, a qual se mostrou estável após tratamento térmico. A normalização dos difratogramas forneceu uma estimativa das frações volumétricas ocupadas pelas componentes cristalina e interfacial em ambas as amostras.

As medidas de DSC apontaram a existência de tensões estruturais na amostra moída. Verificou-se também a fusão em duas etapas da fase SnSe<sub>2</sub> em uma temperatura inferior ao registrado no diagrama de fase.

As medidas de absorvância indicaram a presença de transições permitidas diretas para a amostra moída e tratada termicamente, com energia de *gap* em bom acordo com os valores reportados na literatura. Além disso, a amostra tratada termicamente apresentou uma transição direta proibida, com valor de *gap* menor do que aqueles já reportados na literatura.

A partir de medidas de PAS foi possível obter o valor da difusividade térmica da liga SnSe<sub>2</sub> em caráter exclusivo, uma vez que dados térmicos são escassos na literatura para esta liga. Neste estudo verificou-se uma redução de aproximadamente 45% no valor da difusividade térmica da amostra moída, quando comparada a amostra tratada termicamente.

Destaca-se ainda o aprendizado adquirido referente a aplicação/combinação das diferentes técnicas experimentais utilizadas neste trabalho, que proporcionou ampla formação experimental, incluindo desde a manipulação de ferramentas computacionais básicas até a efetiva interpretação dos resultados obtidos para a caracterização da liga produzida.

### Perspectivas de Trabalhos Futuros

Estudar a liga nanoestruturada SnSe<sub>2</sub> em condições extremas de pressão através das técnicas Raman e DRX e, eventualmente XAS (*X-ray Absorption Spectroscopy*) para verificar possíveis transições.

## REFERÊNCIAS

- [1] F. Faita, “**Síntese de Nanomateriais Calcogênicos (In-Te e Zn-S) e Caracterização de suas Propriedades Físicas,**” Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.
- [2] D. Trichês, “**Caracterização de Ligas Binárias Nanoestruturadas dos Sistemas Zn-Sb, Ge-Sb, Al-Sb e Co-Sb Produzidas por Síntese Mecânica,**” Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.
- [3] N. Dúran, L. Mattoso e P. Morais, **Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação,** São Paulo: Artliber Editora, 2006.
- [4] S. Tjong e H. Chen, “**Nanocrystalline materials and coatings,**” *Materials Science and Engineering R*, pp. 1-88, 2004.
- [5] I. Gurrappa e L. Binder, “**Electrodeposition of nanostructured coatings and their characterization—a review,**” *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 9, p. 043001, 2008.
- [6] J. H. Bang, Y. T. Didenko, R. J. Helmich e K. S. Suslick, “**Nanostructured Materials Through Ultrasonic Spray Pyrolysis,**” *Material Matters*, vol. 7, pp. 15-20.
- [7] R. K. Gupta, A. A. Al-Ghamdi, O. A. Al-Hartomy, F. Al-Hazmi, F. El-Tantawy e F. Yakuphanoglu, “**Synthesis and characterization of nanostructured aluminum borate by sol–gel method,**” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 64, pp. 100-103, 2012.
- [8] Z. L. Wang, Y. Lui e Z. Zhang, “**Physical Vapor Deposition,**” em *Handbook of Nanophase and Nanostructured Materials*, 2003, pp. 195-215.
- [9] W. H. Guo, L. F. Chua, C. C. Leung e H. W. Kui, “**Formation of Bulk Nanostructured Materials by Rapid Solidification,**” *Journal of Materials Research*, vol. 15, pp. 1605-1611, 2000.
- [10] S. Y. Jeong, J. Y. Kim, H. D. Yang, B. N. Yoon, A. H. Choi, H. K. Kang, C. W. Yang e Y. H. Lee, “**Synthesis of Silicon Nanotubes on Porous Alumina Using Molecular Beam Epitaxy,**” *Advanced Materials*, vol. 14, pp. 1172-1176, 2003.
- [11] C. Suryanarayana, “**Mechanical alloying and milling,**” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 46, pp. 1-184, 2001.

- [12] R. Veskatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts e B. O'Quinn, "**Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit**," *Nature*, vol. 413, pp. 597-602, 2001.
- [13] T. M. Tritt, "**Holey and Unholey Semiconductors**," *Science*, vol. 283, pp. 804-805, 1999.
- [14] C. Poffo, "**Evolução estrutural e térmica do Silício policristalino submetido à Moagem Mecânica**," Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.
- [15] S. Souza, "**Caracterização Estrutural, térmica e óptica da liga semicondutora Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> e da liga intermetálica Co<sub>x</sub>Nb<sub>1-x</sub> Amorfa Produzida por Mechanical Alloying**," Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.
- [16] T. Grandi, "**Estudo de materiais nanocristalinos: Cinética de formação da liga Zi<sub>20</sub>Zn<sub>80</sub> utilizando Níquel nanocristalino**," Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1999.
- [17] H. Gleiter, "**Materials with ultrafine microstructures: Retrospectives and perspectives**," *Nanostruct. Mater.*, vol. 1, p. 1, 1992.
- [18] J. Lima, V. Santos, T. Grandi, P. D'Ajello e A. Dmitriev, "**Thermodynamic considerations about the formation of alloys by mechanical alloying**," *Phys. Rev. B.*, vol. 62, p. 8871, 2000.
- [19] K. Ersching, "**Produção de Nanomateriais Semicondutores e Caracterização de suas Propriedades Estruturais, Térmicas e Ópticas**," Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.
- [20] N. Boscher, C. Carmalt, R. Palgrave e I. Parkin, "**Atmospheric Pressure Chemical Vapour Deposition of SnSe and SnSe<sub>2</sub> Thin Films on Glass**," *Thin Solid Films*, p. 4750 – 4757, 2008.
- [21] M. Escobar, M. Ramachandran, S. Juárez e J. Rios, "**Optical and electrical properties of SnSe<sub>2</sub> and SnSe thin films prepared by spray pyrolysis**," *Thin Solid Films*, pp. 390-393, 2013.
- [22] J. Rios, M. Ramachandran, D. Escobar e A. Juárez, "**Ultrasonic Spray Pyrolysis Deposition of SnSe and SnSe<sub>2</sub> Using a Single Spray Solution**," *Journal of Semiconductors*, pp. 13001-13004, 2013.
- [23] M. Achimovicová, K. Silva, N. Daneu, A. Recnik, S. Indris, H. Hain, M. Scheuermann, H. Hahn e V. Sepelak, "**Structural and Morphological Study of Mechanochemically Synthesized Tin Diselenide**," *Journal of Materials Chemistry*, p. 5873–5876, 2011.

- [24] M. Achimovičová, A. Rečnik, M. Fabián e P. Baláž, “**Characterization of tin selenides synthesized by high-energy milling,**” *Acta Montanistica Slovaca*, vol. 16, pp. 123-127, 2011.
- [25] F. Wypych, T. Weber e R. Prins, “**Defeitos Superficiais em 2H-WS<sub>2</sub> Observados por Microscopia de Tunelamento,**” *Química Nova*, 1998.
- [26] B. Palosz, S. Gierlotka e F. Lévy, “**Polytypism of SnSe<sub>2</sub> Crystals Grown by Chemical Transport: Structures of Six Large-Period Polytypes of SnSe<sub>2</sub>,**” *Acta Cryst.*, pp. 1404-1406, 1985.
- [27] J. Choi, J. Jin, G. Jung, J. Kim, H. Kim e S. Son, “**SnSe<sub>2</sub> Nanoplate–graphene Composites as Anode Materials for Lithium Ion Batteries,**” *Chem. Commun.*, p. 5241–5243, 2011.
- [28] K. Liu, H. Liu, J. Wang e L. Feng, “**Synthesis and characterization of SnSe<sub>2</sub> hexagonal nanoflakes,**” *Materials Letters*, vol. 63, p. 512–514, 2009.
- [29] S. Ur, P. Nash e I. Kim, “**Mechanical alloying and thermoelectric properties of Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>,**” *J. Mater. Sci.*, vol. 38, p. 3553, 2003.
- [30] G. J. Snyder e E. S. Toberer, “**Complex thermoelectric materials,**” *Nature Materials*, vol. 7, pp. 105-114, 2008.
- [31] T. M. Tritt e M. A. Subramanian, “**Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird’s Eye View,**” *MRS Bulletin*, vol. 31, pp. 188-229, 2006.
- [32] Z. G. Chen, G. Han, L. Yang, L. Cheng e J. Zou, “**Nanostructured thermoelectric materials: Current research and future challenge,**” *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 22, p. 535–549, 2012.
- [33] “**Mechanical reactions go green,**” *ESRFnews*, nº 63, p. 17, 2013.
- [34] T. Friščić, I. Halasz, P. Beldon, A. Belenguer, F. Adams, S. Kimber, V. Honkimaki e R. Dinnebier, “**Real-time and in situ monitoring of mechanochemical milling reactions,**” *Nature Chemistry*, vol. 5, pp. 66-73, 2012.
- [35] Q. Rebelo, “**Estudo das Propriedades Estruturais e Óticas da Solução Sólida Ge<sub>34</sub>Sb<sub>66</sub> Nanoestruturada Produzida por Mecano-Síntese,**” Universidade Federal do Amazonas, Manaus-AM, 2012.
- [36] H. Rietveld, “**A profile refinement method for nuclear and magnetic structures,**” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 2, pp. 65-71, 1969.
- [37] R. Young, **The Rietveld Method**, Oxford University Press, 1996.

- [38] C. Santos, **Aplicações do Método de Rietveld e Potencialidades do Método de Scarlett-Madsen**, São Paulo: UNESP, 2009.
- [39] C. Poffo, “**Photoacoustic Study of Nanocrystalline Silicon Produced by Mechanical Grinding**,” *Physica B*, p. 1627–1632, 2011.
- [40] R. Toledo, “**Técnicas Fototérmicas e de Raios-X para o Monitoramento de Sólidos e Gases em Materiais Cerâmicos**,” Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF, Rio de Janeiro, 2003.
- [41] M. Ionashiro e I. Giolito, **Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria diferencial exploratória diferencial**, Giz editorial, 2004.
- [42] T. McLean, “**The Absorption Edge Spectrum of Semiconductors**,” *Prog. Semicond.*, vol. 5, pp. 55-102, 1960.
- [43] V. Georgeva e A. Tanusevski, *BPU-5: Fifth General Conference of de BalkanPhysical Union*, 2003.
- [44] S. Boldish e W. White, “**Optical band gaps of selected ternary sulfide minerals**,” *American Mineralogist*, vol. 83, p. 865–871, 1998.
- [45] Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), *Gmelin-Institut für Anorganische Chemie and Fachinformationszentrum FIZ Karlsruhe*, 1995.
- [46] A. Larson e R. Von Dreele, “**GSAS Manual**,” *University of California: Los Alamos National Laboratory*, 1988.
- [47] A. R. Yavari, P. J. Desré e T. Benameur, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 68, p. 2235, 1992.
- [48] L. Amalraj, M. Jayachandran e C. Sanjeeviraja, “**Preparation and characterization of tin diselenide thin film by spray pyrolysis technique**,” *Materials Research Bulletin*, vol. 39, p. 2193–2201, 2004.
- [49] D. Hady, H. Soliman, A. El-Shazly e M. Mahmoud, “**Electrical Properties of SnSe1 Thin Films**,” *Vacuum*, vol. 52, pp. 375-381, 1999.
- [50] S. Benjamin, C. Groot, C. Gurnani, A. Hector, R. Huang, K. Ignatyev, W. Levason, S. Pearce, F. Thomas e G. Reid, “**Area Selective Growth of Titanium Diselenide Thin Films into Micropatterned Substrates by Low-Pressure Chemical Vapor Deposition**,” *Chem Mater.*, p. 4719–4724, 2013.
- [51] G. Williamson e W. Hall, “**X-ray line broadening from filed aluminum and wolfram**,” *Act. Metal.*, pp. 22-31, 1953.

- [52] H. Klung e L. Alexander, *In X-ray diffraction procedures*, Wiley, New York, EUA, (1962) p. 495.
- [53] J. Rodríguez-Carvajal, “**Study of Micro-Structural Effects by Powder Diffraction Using the Program FullProf**,” Available at: [http://www.cdifx.univ-rennes1.fr/fps/Microstructural\\_effects.pdf](http://www.cdifx.univ-rennes1.fr/fps/Microstructural_effects.pdf).
- [54] “Microcal™Origin™ Copyright© 2002, Microcal Software, Inc.”.
- [55] C. Wagner, “**Liquid Metals, Chemistry and Physics**,” ed S Z Beer (*Marcel Dekker Inc. New York*), p. 257, 1972 .
- [56] *TAPP version 2.2, ES Microwave Inc., Wade Court, Hamilton, OH.*
- [57] R. Sharma e Y. Chang, “**The Se-Sn (Selenium-Tin) System**,” *Bulletin of Alloy Phase Diagram*, vol. 7, p. 68, 1986.
- [58] B. Boltaks, K. Perepeci, P. Sereghin e V. Shipatov, *Izv. Akad. Nauk SSR. Ser. Neorg. Mat.*, vol. 6, p. 818, 1970.
- [59] G. Bartenev, A. Tsiganov, S. Dembovskii e V. Michailov, “**Study of the system Sn-S and SnSe by Mössbauer**,” *Izv. Akad. Nauk SSSR, Norg. Mater.*, vol. 7, p. 1442, 1971.
- [60] M. Karahanova, A. Pashinkin e A. Novoselova, “**On the melting diagram of the system Sn-Se**,” *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, vol. 2, p. 1186, 1966.
- [61] Z. Zang, M. Zhao e Q. Jiang, “**Melting temperature of semiconductor nanocrystals in the mesoscopic size range**,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 16, p. 33, 2001.
- [62] O. Koper e S. Winecki, “**Nanoscale Materials in Chemistry**,” ed K Klabunde (*New York: Wiley*) chapter 8 (*Specific Heat and Melting Points of Nanocrystalline Materials*), 2001.
- [63] E. Woo e T. Ko, “**A differential scanning calorimetry study on poly(ethylene terephthalate) isothermally crystallized at stepwise temperatures: multiple melting behavior re-investigated**,” *Colloid & Polymer Science*, pp. 309-315, 1996.
- [64] X. Zhu, Y. Li, D. Yan, P. Zhu e Q. Lu, “**Influence of the order of polymer melt on the crystallization behavior: I. Double Melting endotherms of isotactic polypropylene**,” *Colloid Polym Sci*, pp. 292-296, 2001.

- [65] Y. Tongyin, B. Haishan, H. Jiacong, Z. Wei e G. Qiaoying, “**The Double Melting Peaks of Poly(Ethylene Terephthalate),**” *Polymer Communications*, 1983.
- [66] S. Acharya e O. Srivastava, “ **Occurrence of polytypism in SnSe<sub>2</sub>,**” *Journal of Crystal Growth*, vol. 55, pp. 395-397, 1981.
- [67] J. Narro-Rios, M. Ramachandran, D. Martínez-Escobar e A. Sánchez-Juárez, “**Ultrasonic spray pyrolysis deposition of SnSe and SnSe<sub>2</sub> using a single spray solution,**” *Journal of Semiconductors*, 2013.
- [68] A. Garg, O. Agnihotri, A. Jain e R. Tyagi, “**Optical absorption spectrum of tin diselenide single crystals,**” *Journal of Applied Physics*, pp. 997-1000, 1976.
- [69] M. El-Nahass, “**Optical properties of tin diselenide films,**” *Journal of Materials Science*, pp. 6597-6604, 1992.
- [70] M. Au-Yang e M. Cohen, “**Electronic Structure and Optical Properties of SnS<sub>2</sub> and SnSe<sub>2</sub>,**” *Phys. Rev.* , vol. 178, p. 1279, 1969.
- [71] G. Domingo, R. Itoga e C. Kannewurf, “**Fundamental Optical Absorption in SnS<sub>2</sub> and SnSe<sub>2</sub>,**” *Phys. Rev.*, vol. 143, pp. 536-541, 1966.
- [72] K. Bindu e P. Nair, “**Semiconducting tin selenide thin films prepared by heating Se–Sn layers,**” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 19, pp. 1348-1353, 2004.
- [73] G. Busch, C. Fröhlich, F. Hulliger e E. Steigmeier, “**Struktur, elektrische und thermoelektrische,**” *Helv. Phys. Acta*, vol. 34 , pp. 359-368, 1961 .
- [74] G. Rousset, L. Lepoutre e L. Bertrand, “**Influence of thermoelastic bending on photoacoustic experiments related to measurements of thermal diffusivity of metals,**” *J. Appl. Phy.* , vol. 54 , p. 2383, 1983 .
- [75] J. Che, T. Cagin e W. Goddard, “**Termal Conductivity of Carbon Nanotubes,**” *Nanotechnology* , vol. 11, pp. 65-69, 2000 .
- [76] L. Shi, Q. Hao, C. Yu, N. Mingo, X. Kong e Z. Wan, “**Thermal conductivities of individual tin dioxide nanobelts,**” *Appl. Phys. Lett.* , vol. 84 , p. 2638, 2004 .
- [77] M. N. Tripathi e C. M. Bhandari, *J. Phys.*, vol. 65, p. 469, 2005.
- [78] D. M. Rowe e V. S. Shukla, “**The effect of phonon-grain boundary scattering on the lattice thermal conductivity and thermoelectric conversion efficiency of heavy doped fine-grained, hot-pressed silicon germanium alloy,**” *J. Appl. Phys.*, vol. 52, pp. 7421-7426, 1981.