

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
PRÓ REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

JOELMA MARIA DE OLIVEIRA FERREIRA

**Síntese e Caracterização da liga Sn<sub>2</sub>SSe nanoestruturada obtida por  
Moagem Mecânica de Alta Energia**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

MANAUS – AM

2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
PRÓ REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

JOELMA MARIA DE OLIVEIRA FERREIRA

**Síntese e Caracterização da liga Sn<sub>2</sub>SSe nanoestruturada obtida por  
Moagem Mecânica de Alta Energia**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, PPGCEM, da Universidade Federal do Amazonas, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Daniela Menegon Trichês

Coorientador: Prof. Dr. Sérgio Michielon de Souza

MANAUS – AM

2016

## Ficha Catalográfica

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

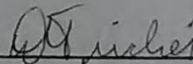
F383s Ferreira, Joelma Maria de Oliveira  
Síntese e Caracterização da liga Sn<sub>2</sub>SSe nanoestruturada obtida por Moagem Mecânica de Alta Energia / Joelma Maria de Oliveira Ferreira. 2016  
56 f.: il. color; 31 cm.

Orientadora: Daniela Menegon Trichês  
Coorientador: Sérgio Michielon de Souza  
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Amazonas.

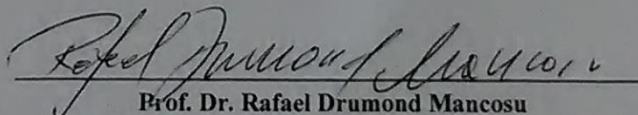
1. Materiais termoelétricos. 2. Calcogênios de estanho. 3. Síntese mecânica. 4. Difração de raios X. I. Trichês, Daniela Menegon II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

Ata de Defesa Pública da Dissertação de Mestrado da aluna  
**JOELMA MARIA DE OLIVEIRA FERREIRA**, do Curso  
de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais,  
realizada no dia 20 de dezembro de 2016.

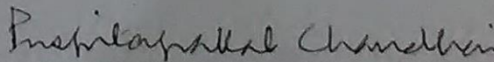
Às 14h do dia 20 de dezembro de 2016 no Auditório do Bloco do Grupo de Geotecnia, na Faculdade de Tecnologia, situada no Campus Universitário da UFAM – Setor Norte, foi realizada a Defesa Pública de Dissertação de Mestrado da discente **JOELMA MARIA DE OLIVEIRA FERREIRA**, intitulada “*Síntese e Caracterização da Liga Sn<sub>2</sub>SSn Nanoestruturada Obtida por Moagem Mecânica de Alta Energia*”, como parte final de seu trabalho para a obtenção de grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. A Banca Examinadora constitui-se dos seguintes professores: Profa. Dra. Daniela Menegon Trichês (Orientadora e Presidente – PPGCEM), Prof. Dr. Rafael Drumond Mancosu (PPGCEM) e Prof. Dr. Puspitapallab Chaudhuri (Membro Externo - UFAM). Após a apresentação do trabalho, os examinadores fizeram as observações concernentes. Todas as sugestões da Banca Examinadora serão consideradas pela aluna ao preparar a versão final de seu trabalho escrito. Em seguida, a Banca Examinadora reuniu-se e concedeu o conceito aprovada (aprovado/não-aprovado). Coordenação da Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, em Manaus, 20 de dezembro de 2016.



**Profa. Dra. Daniela Menegon Trichês (Orientador e Presidente)**  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM)



**Prof. Dr. Rafael Drumond Mancosu**  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM)



**Prof. Dr. Puspitapallab Chaudhuri**  
Universidade Federal do Amazonas - UFAM (Membro Externo)

## **AGRADECIMENTOS**

Os meus mentores professora Dra. Daniela Menegon Trichês e professor Dr. Sérgio Michielon de Souza pela sábia e belíssima orientação.

Ao meu pai José da Silva Ferreira e minha mãe Maria Eunice Costa de Oliveira por terem me ensinado que o maior tesouro que existe é o conhecimento e que estudar é sempre a melhor escolha.

Aos meus irmãos que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização desse trabalho.

Aos meus amigos Adriano Carolino, Adriano Silva, Adriane Reis, Cássio Maciel, Meg Caroliny e Elizangela Aguiar por acompanharem o caminhar da minha formação acadêmica e profissional e principalmente pela cumplicidade e amizade durante esse processo.

Aos colegas e Coordenadores da Estação e Centro de Ensino de Ciências Casa da Física por pacientemente susterem a minha ausência durante a finalização desse estudo.

Aos colegas e amigos Leonardo, Miécio, Aécio, Etlen, Thiago, Francisco e Mitsuo do Laboratório de Materiais pelas muitíssimas horas de discussões norteadas de conhecimento que sem dúvida somaram nessa pesquisa.

Aos técnicos e Coordenadores dos laboratórios LabMat-UFAM, LSCM-UFAM, LAMAC-UFAM, TermoCiências-UFAM, LIEC-UFSCar pelo comprometimento em tornar a pesquisa possível .

A CAPES, pelo apoio financeiro, bem como por financiar o banco de dados online ICSD, indispensável para o crescimento da pesquisa em nosso país.

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	12
1.1	Motivação Científica.....	12
1.2	Objetivo geral .....	13
1.3	Objetivos específicos .....	13
2	ESTADO DA ARTE.....	15
2.1	Sistema Sn-S-Se .....	15
2.2	Propriedades termoelétricas de SnSe .....	16
2.3	Propriedades termoelétricas de SnS .....	16
2.4	Polimorfismo do sistema SnSe .....	17
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	20
3.2	Moagem mecânica de alta energia.....	22
3.4	Difração de raios X (DRX).....	25
3.6	Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX).....	28
3.7	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	29
3.7	Calorimetria Exploratória Diferencial(DSC).....	29
4	MATERIAIS E MÉTODOS .....	31
4.1	Fabricação das ligas .....	31
4.2	Fusão.....	32
4.3	Difratometria de raios X .....	32
4.4	EDX .....	32
4.5	MEV.....	32
4.6	DSC.....	33
4.7	Tratamento térmico .....	33
5	RESULTADOS DE DISCUSSÕES .....	34
5.1	Medidas de DRX e EDX.....	34
5.2	Identificação de fases .....	36
5.3	Método de Rietveld.....	37
5.4	Análise estrutural .....	40
5.5	Resultados de DSC .....	42
5.6	Resultados do Tratamento térmico .....	45

5.7 Análise Morfológica .....	46
6 CONCLUSÃO .....	50
7 PERSPECTIVAS FUTURAS .....	51
8 BIBLIOGRAFIA.....	52

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1-Relações de fase do sistema Sn-S-Se a 500 °C.....	15
Figura 3.1-Estrutura atômica de um material nanocristalino bidimensional. Os círculos pretos representam a componente cristalina e os círculos brancos a componente interfacial.....	22
Figura 3.2-Moinho vibratório tipo SPEX (do LabMat). ....	23
Figura 3.3-Pico de difração e uma largura a meia altura (FWHM). FWHM é medida no ponto onde a intensidade cai pela metade de seu valor máximo.....	27
Figura 5.1-Padrão de DRX para os dois diferentes tempos de moagem.....	34
Figura 5.2-Padrão de DRX da amostra com 10h de moagem com a fase contaminante SnO <sub>2</sub> .....	35
Figura 5.3-Comparação das fases únicas SnSe e SnS (curva cinza) com o padrão experimental da amostra Sn <sub>50</sub> S <sub>25</sub> Se <sub>25</sub> -1h(curva preta).....	36
Figura 5.4-Comparação da fase únicas Sn <sub>2</sub> SSe (curva cinza) com o padrão experimental da amostra Sn <sub>50</sub> S <sub>25</sub> Se <sub>25</sub> -1h(curva preta).....	37
Figura 5.5-Refinamento estrutural pelo método de Rietveld da amostra Sn <sub>50</sub> S <sub>25</sub> Se <sub>25</sub> -1h.....	38
Figura 5.6-Refinamento estrutural pelo método de Rietveld da amostra Sn <sub>50</sub> S <sub>25</sub> Se <sub>25</sub> -10h.....	38
Figura 5.7-Larguras a meia altura versus os ângulos de difração. ....	39
Figura 5.8-Microdeformação da rede em três direções para amostra Sn <sub>50</sub> S <sub>25</sub> Se <sub>25</sub> -1h.....	39
Figura 5.9-Comparação do padrão da amostra Sn <sub>50</sub> S <sub>25</sub> Se <sub>25</sub> -1h com o padrão gerado através do software Mercury. ....	40
Figura 5.10-Ilustração da figura ortorrômbica Pnma gerada de acordo com os dados cristalográficos do sistema Sn <sub>2</sub> SS <sub>e</sub> – calculado.....	41
Figura 5.11-Ilustração estruturas ortorrômbicas dos sistemas Sn <sub>2</sub> SSe e Sn <sub>2</sub> SSe-calculado.....	42
Figura 5.12-DSC referente amostra com 1h de moagem.....	43
Figura 5.13-Amostra submetida ao processo de fusão a 240°C em atmosfera de argônio e analisada por DRX.....	44
Figura 5.14- Refinamento Rietveld da amostra produzida por fusão.....	44



Figura 5.15-Tubo de quartzo pertencente ao forno elétrico tubular horizontal de quartzo modelo FT 1200/H-1. ....	45
Figura 5.16-amostra com 1h de moagem tratada termicamente ( $\text{Sn}_{50}\text{S}_{25}\text{Se}_{25}$ -1h-TT) a $400^{\circ}\text{C}$ . ....	45
Figura 5.17-Identificação das fases da amostra com 1h de moagem tratada termicamente ( $\text{Sn}_{50}\text{Se}_{25}\text{S}_{25}$ -1h-TT). ....	46
Figura 5.18-Tamanhos variados de partículas da liga $\text{Sn}_{50}\text{Se}_{25}\text{S}_{25}$ -1h obtida por MA. ....	47
Figura 5.19-Tamanhos variados de partículas da liga $\text{Sn}_{50}\text{S}_{25}\text{Se}_{25}$ -10h obtida por MA. ....	47
Figura 5.20-Formação de placas. As placas estão indicadas por setas. ....	48
Figura 5.21-Morfologia da liga $\text{Sn}_{50}\text{S}_{25}\text{Se}_{25}$ -10h. Aglomeração de partículas. ....	48
Figura 5.22-Morfologia da liga $\text{Sn}_{50}\text{S}_{25}\text{Se}_{25}$ -1h. Partículas menores soldadas numa partícula maior. ....	49

## RESUMO

O estudo dos calcogênios de estanho SnX (X=O, S, Se ou Te) tem atraído bastante atenção dos pesquisadores devido às suas características semicondutoras intrínsecas. Entretanto, as composições binárias SnSe e SnS são as mais estudadas na atualidade devido o alto valor de ZT apresentado pela estrutura ortorrômbica Pnma relatado recentemente (SASSI et al., 2014; ZHAO et al., 2014), tal como as suas características anisotrópicas (AGARWAL et al., 2000) e polimórficas (MICHIELON DE SOUZA et al., 2016). Nesse contexto, essa pesquisa, surge a formação de uma solução sólida substitucional Sn<sub>2</sub>SSe produzida pela técnica de Moagem Mecânica de Alta Energia em dois tempos de moagem, 1h e 10h. A estrutura, morfologia e o comportamento térmico das ligas foram investigados através das seguintes técnicas: Difração de raios X (DRX), Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por energia dispersiva (EDX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Tratamento Térmico (TT), Processo de Fusão e método de refinamento estrutural de Rietveld (MR). A caracterização por DRX confirmou que as ligas produzidas são constituídas pela fase única Sn<sub>2</sub>SSe de estrutura ortorrômbica (grupo espacial Pnma) disposta em camadas, no entanto a amostra produzida em 10h possui também a fase contaminante SnO<sub>2</sub>. Os dados ajustados pelo método de Rietveld permitiram estimar o tamanho médio de cristalito de 17,8nm e 19,6nm para a fase ternária Sn<sub>2</sub>SSe referentes às amostras com 1h e 10h de moagem respectivamente. A EDX não mostrou a fase contaminante presente na amostra com 10h de moagem ao contrario da DRX juntamente com o MR que revelaram uma quantidade relativamente baixa do contaminante cerca de 7,6%. A DSC realizada entre 30 e 550 °C na amostra não contaminada foi estudada em concomitância ao TT e ao processo de fusão e mostraram a instabilidade térmica da amostra bem como uma possível evaporação dos elementos Se e S a uma temperatura acima de 240°C. A MEV mostrou que as partículas das ligas são irregulares e de tamanhos variados.

**Palavras-chaves:** Materiais termoelétricos, Calcogênios de estanho, Síntese mecânica, Difração de raios X.

## ABSTRACT

The study of tin chalcogenides SnX ( $X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{or Te}$ ) has attracted great attention of researchers due its intrinsic semiconductor characteristics. However, the binary compositions SnSe and SnS are the most studied at the present time because of the recently reported high value of ZT presented by the orthorhombic structure Pnma (SASSI et al., 2014; ZHAO et al., 2014), besides its anisotropic (AGARWAL et al., 2000) and polymorphic (MICHIELON DE SOUZA et al., 2016) characteristics. In this context, this research suggests the formation of a solid solution substitution Sn<sub>2</sub>SSe produced by mechanical alloying in two milling times, 1h and 10h. The structure, morphology and thermal behavior of the alloys were investigated using the following techniques: X-Ray Diffraction (XRD), Energy-Dispersive Analysis of X-ray (EDX), Scanning electron microscopy (SEM), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermal Treatment (TT), Fusion Process and Rietveld (MR) structural refinement method. The characterization by XRD confirmed that the produced alloys are constituted by a layered orthorhombic Sn<sub>2</sub>SSe single phase (space group Pnma). However, the sample produced in 10h also has the contaminant phase SnO<sub>2</sub>. The data adjusted by the Rietveld method allowed estimating the average crystallite size of 17,8nm and 19,6nm for the ternary phase Sn<sub>2</sub>SSe for samples with 1h and 10h of milling respectively. EDX did not show the contaminant phase present in the sample with 10h of milling, unlike XRD together with MR that revealed a relatively low amount of the contaminant about 7,6%. The DSC performed between 30° and 550°C in the uncontaminated sample was studied in concomitance with the TT and the melting process. The results showed the thermal instability of the sample and possible evaporation of Se and S elements above 240°C. The SEM showed that the alloy particles are irregular and of varying sizes.

**Keywords:** Thermoelectric material, Tin chalcogenides, Mechanical alloying, X-Ray Diffraction.

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Motivação Científica

Os calcogênios de estanho são formados pelo elemento estanho e os elementos do grupo 16 da tabela periódica e são escritos como SnX, sendo X um calcogênio (O, S, Se, ou Te). Os calcogênios de estanho chamam atenção por serem semicondutores, e alguns apresentam características termoelétricas distintas. Como exemplo, pode-se considerar os compostos SnS (sulfeto de estanho) e SnSe (seleneto de estanho). Geralmente os elementos que pertencem à mesma família apresentam propriedades semelhantes que variam gradualmente com o aumento do número atômico, portanto possuem a mesma estrutura cristalina, mesma hibridação e o mesmo tipo de estrutura eletrônica (LEFEBVRE et al., 1998). No entanto, o polimorfismo e anisotropia apresentadas pelas composições binárias SnS e SnSe relatadas recentemente, destacaram-nas pois dependendo da forma e das condições a elas impostas durante o processo de fabricação, podem modificar a sua estrutura convencional ortorrômbica pertencente ao grupo espacial Pnma para uma estrutura ortorrômbica pertencente ao grupo espacial Cmcm (DING; GAO; YAO, 2015), bem como uma transição estrutural ortorrômbica a monoclinica (YAN et al., 2016) além de apresentar um crescimento preferencial ao longo de um dos eixos cristalográficos da cela. Outro fator importante desses sistemas é a estrutura lamelar exibida que concede ao seleneto de estanho e ao sulfeto de estanho baixa condutividade térmica e altíssimos valores de ZT (DOTTORI, M. et al, 2011).

Bons materiais termoelétricos são caracterizados por seus altos valores de  $ZT = (\alpha S^2 / k)T$  (onde  $S$  é coeficiente de Seebeck,  $\alpha$  e  $k$  são a condutividade elétrica e a condutividade térmica respectivamente), isso requer uma baixa condutividade térmica e um elevado fator de potência ( $\sigma S^2$ ) a uma determinada temperatura  $T$ .

Diferentes métodos de fabricação do seleneto de estanho (SnSe) e sulfeto de enxofre (SnS) são descritos na literatura, tais como processo por plasma {Formatting Citation}, moagem mecânica de alta energia (MA)(TAN; LI, 2014), processo químico(AGARWAL et al., 2000), *vapor transport*(PATEL; VAIDYA; PATEL, 2003) entre outros. Entretanto a técnica de MA é uma técnica que permite obter-se o SnSe e SnS nanoestruturado estável, ortorrômbico, formado por camadas, com defeitos estruturais e uma estrutura anisotrópica que pode garantir uma ótima condutividade ao material(ACHIMOVÍČOVÁ et al., 2011)(TAN; LI, 2014). Uma das características importante desses sistemas é sua organização estrutural em forma de camadas bidimensionais que atribui ao material novas propriedades e várias

aplicações (ZHAO et al., 2015). O seleneto de estanho mais amplamente estudado do que o sulfeto de estanho é um material semiconductor binário do tipo p com uma ampla gama de aplicação, tais como dispositivos de comutação de memória (CHUN et al., 1974), dispositivos infravermelhos (AGARWAL et al., 2000) e materiais anódicos para melhorar a difusividade de íons de lítio (XUE et al., 2006).

Muito recentemente, foi relatado que um monocristal de SnSe exibe propriedades termoelétricas excepcionalmente boas a temperaturas elevadas (acima de 800 K), incluindo uma condutividade térmica muito baixa (ZHAO et al., 2014). Por outro lado, a nanoestruturação de materiais tem sido perseguida extensivamente nos últimos anos como uma possível via para alcançar uma condutividade térmica suficientemente baixa em materiais com características termoeletricas. Uma possível rota para a obtenção de nanoestruturas é uso da técnica de Moagem de Alta Energia (MA). De fato MA é capaz de obter ligas metálicas nanoestruturadas estáveis e metaestáveis em poucas horas, em baixas temperaturas, com defeitos estruturais e com baixo custo de produção. A literatura evidencia a fabricação do sistema Sn-S-Se usando a técnica de *vapor transport* (ZHANG et al., 2015) em altíssimas temperaturas. Nessa pesquisa, estamos motivados a compreender a estrutura do sistema trifásico Sn-S-Se usando MA. Com inserção do átomo de S na estrutura SnSe e usando MA pretendesse causar uma maior desordem nesse novo material (Sn<sub>2</sub>SSe) garantindo a ele propriedades químicas e físicas diferenciadas. Para isso as técnicas EDX, DRX, MEV, DSC, tratamento térmico e fusão foram usadas para evidenciar o pressuposto.

## 1.2 Objetivo geral

Produzir por moagem mecânica de alta energia uma solução sólida nanoestruturada substitucional Sn<sub>2</sub>SSe.

## 1.3 Objetivos específicos

Determinar os parâmetros de rede; tamanho médio de cristalito; microdeformação e anisotropia da estrutura ortorrômbica Pnma do sistema Sn-S-Se através da técnica de difração de raios X e método de Rietveld;

Obter as composições estequiométricas das amostras através da técnica de fluorescência de raios X;

Estudar a estabilidade térmica do sistema Sn-S-Se através da técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), tratamento térmico e fusão;

Obter a morfologia da solução sólida substitucional  $\text{Sn}_2\text{SSe}$  através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

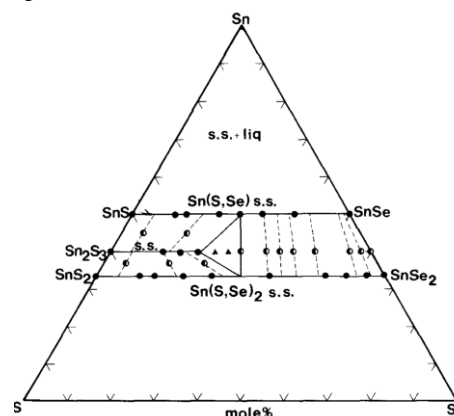
## 2 ESTADO DA ARTE

### 2.1 Sistema Sn-S-Se

As relações de fase do sistema Sn-S-Se (ilustradas na Fig. 2.1) foi estudada por Liu e Chang (1992) numa faixa de temperatura entre 300 e 900 °C utilizando a técnica de *evacuated glass capsule*. Experimentalmente mostraram que a 500 °C, o sistema Sn-S-Se é constituído por série de soluções sólidas ao longo das composições SnS-SnSe e SnS<sub>2</sub>-SnSe<sub>2</sub>. Amostras com as composições Sn(S<sub>0.75</sub>Se<sub>0.25</sub>), Sn(S<sub>0.50</sub>Se<sub>0.50</sub>) e Sn(S<sub>0.25</sub>Se<sub>0.75</sub>) tratadas entre 800 e 900 °C produziram os seguintes resultados: A 850 °C não houve fusão. A 855 °C Sn(S<sub>0.50</sub>Se<sub>0.50</sub>) funde completamente e nenhum sinal de fusão foi detectado em Sn(S<sub>0.75</sub>Se<sub>0.25</sub>) e Sn(S<sub>0.25</sub>Se<sub>0.75</sub>), que derretem a 860°C sem traço de fases sólidas observadas. Isto não foi surpreendente devido à pequena diferença nos pontos de fusão entre SnS (875 °C) e SnSe (865 °C).

Ao longo da junção SnS<sub>2</sub>-SnSe<sub>2</sub> outra série completa de soluções sólidas existe, o que confirma os resultados de Rimmington e Balchin (NOTES; MOULSECOOMB; RIMMINGTON, 1971). Os pontos de fusão dos elementos desta série diminuem com a quantidade crescente de SnSe<sub>2</sub>. Nas temperaturas de 865, 795, 750, 730, 690 e 675 °C para as composições SnS<sub>2</sub>, Sn(S<sub>0.8</sub>Se<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>, Sn(S<sub>0.6</sub>Se<sub>0.4</sub>)<sub>2</sub>, Sn(S<sub>0.4</sub>Se<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>, (Sn<sub>0.2</sub>Se<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub> e SnSe<sub>2</sub>, respectivamente.

**Figura 2.1--Relações de fase do sistema Sn-S-Se a 500 °C.**



Fonte: Liu e Chang, 1992. No diagrama os círculos preenchidos, parcialmente preenchidos e triângulos representam a composição de uma, duas e três fases respectivamente. s.s denomina-se solução sólida.

## 2.2 Propriedades termoelétricas de SnSe

Zhao et al.(2014) observaram experimentalmente que a condutividade térmica do monocristal de SnSe é relativamente baixa resultando num  $ZT= 2,62$  a 923K ao longo do eixo  $b$  e 2.3 ao longo do eixo  $c$ , estes resultados representam os maiores valores de  $ZT$  relatados até agora para qualquer sistema termoelétrico. Ao longo do eixo  $a$   $ZT\sim 0.8$ . Estes valores recordes observados ao longo das direções  $b$  e  $c$  ocorrem devido a uma combinação favorável de alta temperatura e uma condutividade térmica extremamente baixa. No entanto, o uso de cristais isolados em camadas em dispositivos termoelétricos é geralmente bloqueado por suas propriedades mecânicas mais pobres quando comparados com materiais policristalinos e pelas condições cuidadosamente controladas necessárias para obtê-los. Além disso, as técnicas utilizadas para o crescimento dos cristais dificultam o aumento da escala industrial. Portanto é essencial determinar o potencial termoelétrico em materiais policristalinos. Por isso, esse resultado levou a investigações adicionais realizadas por Sassi et al. (2014) e Chen et al. (2014), evidenciando valores significativos de  $ZT$  e alta condutividade térmica em SnSe policristalino, resultando em  $ZT$  menores do que os medidos no monocristal SnSe por Zhao et al. Um estudo teórico usando cálculos *ab-initio* realizado por Carrete e colaboradores(2014) revelou valores altos de condutividade térmica para um policristalino próximos de compostos amorfos, bem como uma forte anisotropia entre os três eixos cristalográficos do cristal, os resultados encontrados concordam com os valores para o maior eixo do cristal relatados por Zhao et al.

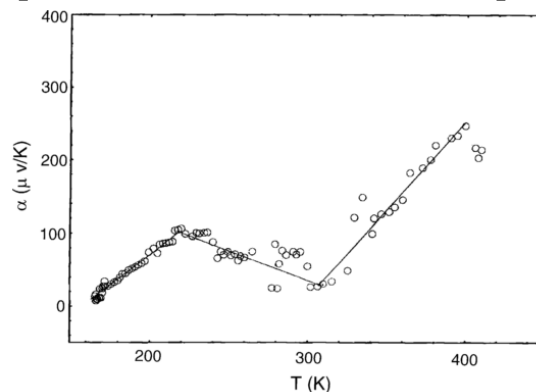
## 2.3 Propriedades termoelétricas de SnS

O composto SnS é um material termoelétrico interessante devido a sua baixa condutividade térmica intrínseca e o seu alto valor  $S$  (coeficiente de Seebeck). Uma amostra de SnS produzida por MA e sinterizada por *spark plasma* (SPS) pode possuir um valor elevado de  $S$  (TAN; LI, 2014) e quando dopada com Ag aumenta a sua concentração de portadores em mais quatro ordens de grandeza, melhorando significativamente a condutividade elétrica (TAN et al., 2014). Nassary (2005) investigou a condutividade térmica e o efeito Hall em duas direções cristalográficas (perpendicular e paralelo ao eixo das camadas) de um único cristal de SnS ortorrômbico (grupo espacial  $Pnma$ ). As medições termoelétrica (TEP) foram realizadas com a direção do gradiente de temperatura paralelo ao plano da camada em uma ampla faixa de temperatura (172-410 K). A partir da curva da



variação do TEP com a temperatura(fig. 2.2), percebeu-se que o coeficiente de Seebeck (S) aumenta com o aumento da temperatura até atingir a temperatura igual a 238 K. Acima de 238 K, o valor de S diminui à medida que a temperatura sobe até 303 K. S foi observado na faixa de temperatura (303-410 K) e alcança seu valor mais alto  $250\mu\text{V} / \text{K}$ .

**Figura 2.1-Dependência termoelétrica com a temperatura**



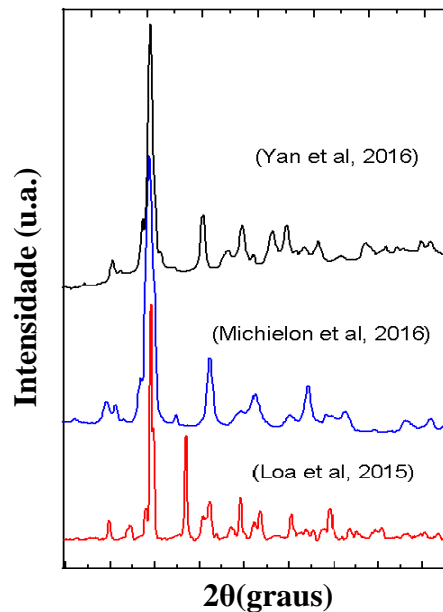
Fonte: Nassary, 2005.

#### 2.4 Polimorfismo do sistema SnSe

Recentemente Loa et al. (2015) estudaram o sistema SnSe usando a técnica de alta pressão e verificaram a formação de uma estrutura ortorrômbica e grupo espacial Pnma. Posteriormente, Michielon de Souza et al(2016) e Yan et al(2016) estudaram concomitantemente o mesmo sistema usando a mesma técnica, entretanto Michielon de Souza et al obtiveram uma estrutura ortorrômbica distorcida (grupo espacial Pnma), mas Yan et al obtiveram uma estrutura monoclinica. A diferença entre os estudos foi devido à maneira como as amostras foram fabricadas.

Vale ressaltar que nos três trabalhos constatam-se três polimorfismos para a estrutura Pnma, isto é, três transições estruturais diferentes para três sínteses diferentes. As amostras foram analisadas a partir da técnica de DRX. Para uma melhor discussão sobre tais transições de fase obtidas pelos autores, realizou-se a sobreposição das curvas de DRX iniciais referentes às transformações de fase presentes nos três artigos através do software Curvesnap (Figuras 2.2 e 2.3).

**Figura 2.2- Padrões de difração de raios X experimentais iniciais obtidos pelos autores Loa et al., Michielon et al. e Yan et al.**



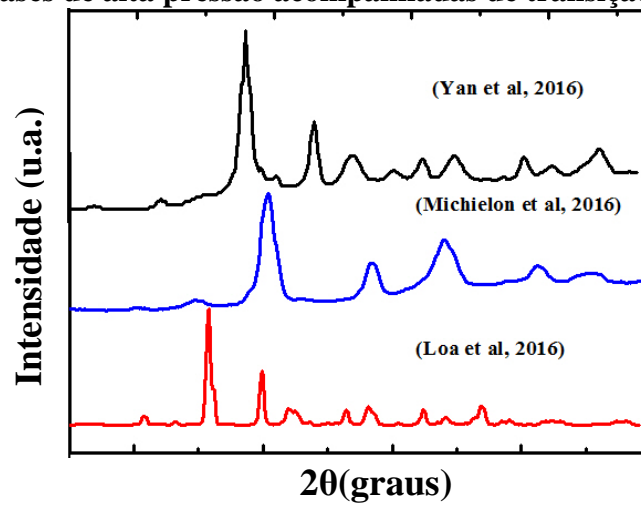
Fonte: Elaborado pela autora.

Yan e colaboradores estudaram a influência da pressão no transporte elétrico e nas propriedades estruturais de SnSe, e observaram que em 12,6 GPa ocorre uma transição eletrônica de um estado semicondutor para um semimetálico, seguida por uma transição estrutural ortorrômbica para monoclínica.

Loa e colaboradores observaram com o aumento da pressão uma evolução contínua da estrutura cristalina do tipo GeS ( $\beta$ -SnSe) para o tipo TII de maior simetria ( $\beta'$ -SnSe) numa pressão crítica de 10,5GPa evidenciando que a fase de alta pressão  $\beta'$ -SnSe está intimamente relacionada com a fase de alta temperatura à pressão ambiente,  $\beta$ -SnSe. No entanto, enquanto a primeira permanece ortorrômbica em todas as pressões analisadas (0.4 a 20,7 GPa), esta última tem uma métrica de rede cristalina tetragonal.

Michielon e colaboradores estudaram as transições de fase induzidas por pressão no sistema SnSe nanoestruturado (produzido por mecanoquímica). As transições foram investigadas usando DRX a baixos ângulos juntamente com cálculos de teoria do funcional da densidade (DFT). Contudo os resultados mostraram uma transição de fase em torno de 4GPa e não em 10,5GPa, como afirmaram Loa e colaboradores.

Figura 2.3-Fases de alta pressão acompanhadas de transição de fases.



### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Como discutido anteriormente (ver 2.1), o sistema Sn-S-Se forma uma solução sólida com a composição nominal  $\text{Sn}(\text{S}_{50}\text{Se}_{50})$  que funde completamente a  $855\text{ }^{\circ}\text{C}$ . O mesmo não é observado para as demais composições ( $\text{Sn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})$  e  $\text{Sn}(\text{S}_{0.25}\text{Se}_{0.75})$ ) (LIU; CHANG, 1992). Contudo, nessa pesquisa, com a inserção do átomo de enxofre no sistema do seleneto de estanho sugere-se a formação de uma solução sólida substitucional com composição nominal  $\text{Sn}_{50}\text{S}_{25}\text{Se}_{25}$ .

As ligas metálicas podem ser definidas como soluções sólidas resultantes da adição de átomos de impureza (soluto) a um metal (solvente). Em outras palavras, uma solução sólida é um sólido constituído por dois ou mais elementos dispersos atômicamente numa única fase. Geralmente, existem dois tipos de soluções sólidas: substitucionais e intersticiais.

Nas soluções intersticiais, os átomos de soluto ocupam os espaços entre os átomos de solvente. Estes espaços ou cavidades são designados por interstícios. As soluções sólidas intersticiais podem formar-se quando os átomos de um tipo são muito maiores do que os do outro. Exemplos de átomos que, devido ao seu pequeno tamanho, podem formar soluções sólidas intersticiais são o hidrogênio, o carbono, o nitrogênio e o oxigênio (WILLIAM, F. SMITH, 2012).

Para o caso da solução sólida substitucional os átomos do soluto podem substituir os átomos do solvente na rede cristalina deste. Quando ocorre a substituição a rede cristalina do elemento-base (solvente) mantém-se, mas a rede pode ficar distorcida pela presença dos átomos do soluto, especialmente se existir uma diferença significativa entre os diâmetros atômicos do soluto e do solvente. Entranto, a substituição só é possível se as regras de Hume-Rothery forem obedecidas. Isto é, uma grande solubilidade, no estado sólido, de um elemento em outro é favorecida pelas condições:

- A diferença entre os raios atômicos devem ser inferiores a 15%.
- Devem possuir o mesmo número de valência.
- Ocorrer substituição com fraca distorção no cristal.
- Devem possuir a mesma estrutura cristalina
- As eletronegatividades dos dois elementos devem ser próximas.

Um cálculo simples (equação 3.1) permite determinar a diferença estabelecidas pelas regras de Hume-Rothery, por exemplo, para os raios atômicos. A tabela 3.1 mostra estas relações para os átomos de S e Se.

$$\text{diferença de raios atômicos} = \frac{\text{raio maior} - \text{raio menor}}{\text{raio maior}} (100\%) \quad (3.1)$$

**Tabela 3.1- regras de Hume-Rothery para os átomos de S e Se**

	<b>S</b>	<b>Se</b>	<b>Diferença</b>
<b>Diferença de raio atômico</b>	1,3 Å	1,4Å	7,1 %
<b>Diferença de eletronegatividade</b>	2,58	2,55	1,16%
<b>Diferença no estado de valência</b>	2,4,6	2,4,6	nenhuma
<b>Estrutura Cristalina</b>	Ortorrômica	Hexagonal	----

Fonte: Elaborada pela autora.

Note que apesar da estrutura cristalina do átomo de selênio ser hexagonal e a do átomo de enxofre ser ortorrômica a estrutura do SnSe é ortorrômica, ou seja a mesma estrutura do átomo de S. Nesse contexto, sugere-se a possível substituição do átomo de Se pelo de S na estrutura do SnSe. Tal como, o átomo de enxofre passar a dividir o mesmo sítio que o átomo de selênio na rede cristalina ortorrômica do tipo Pnma.

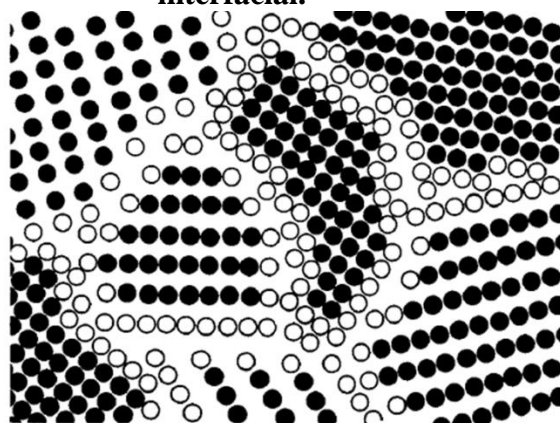
### 3.1 Materiais Nanoestruturados (MN)

Materiais Nanoestruturados (MN) são definidos como materiais policristalinos de fase simples ou multifásicos com o tamanho de grão na ordem de nanômetros, tipicamente de 1 a 100nm(SURYANARAYANA, 2001). Devido a estas dimensões muito pequenas, os MN possuem uma variedade de propriedades físicas e químicas que podem ser diferentes e superiores às propriedades dos materiais de macroestruturas, tais como, aumento de resistência e/ou dureza; melhor ductilidade e/ou tenacidade, módulo de elasticidade reduzido; melhor difusividade; maior calor específico e propriedades magnéticas superiores.

O início do estudo dos MN ocorreu em meados dos anos oitenta, quando técnicas experimentais foram desenvolvidas para sintetizar pós ultrafinos(MEYERS; MISHRA; BENSON, 2006). Então, H.Gleiter(GLEITER, 2000) sugeriu que essa nova classe de materiais com estruturas nanométricas, possuía duas componentes: uma denominada cristalina, a qual possui a mesma estrutura do material massivo com ordem química de longo alcance, e outra denominada interfacial, composta pelos átomos que estão nas regiões de contorno de grão. A componente interfacial pode corresponder até 50% do volume do material, sendo ela a responsável pelas propriedades físicas e químicas diferenciadas do MN

quando comparados com materiais convencionais. Esta representação pode ser visualizada de acordo com o modelo de esferas rígidas para um material nanocristalino bidimensional(ZHANG, 2004). Conforme mostra a Figura 3.1.

**Figura 3.1-Estrutura atômica de um material nanocristalino bidimensional. Os círculos pretos representam a componente cristalina e os círculos brancos a componente interfacial.**



Fonte: Suryanarayana e Koch, 2000.

Os materiais nanoestruturados podem ser obtidos por diversas técnicas, tais como, processamento químico, moagem de alta energia, solidificação rápida etc. No entanto, a moagem mecânica de alta energia se destaca por ser aplicável a todas as classes de materiais (cerâmicos, metálicos e poliméricos) e ainda a uma nova classe chamada de compósito (união de dois ou mais materiais diferentes).

### 3.2 Moagem mecânica de alta energia

A moagem mecânica de alta energia (MA) é uma técnica relativamente simples na qual a amostra geralmente na forma de pó (elementares ou não) é submetida a uma série de eventos, sendo prensada, soldada e fraturada repetidas vezes dentro do vaso de moagem (com a(s) esfera (s) de impacto) até que a microestrutura entre em equilíbrio. Dentre os diferentes tipos de moinhos utilizados na MA o moinho vibratório é o mais utilizado. A característica principal desse moinho é a energia cinética e o movimento em forma de oito realizado pelo vaso de moagem. Este moinho é considerado de alta energia devido à frequência de movimento do vaso de moagem ser de aproximadamente de 1200 rpm, além de possuir uma amplitude de 5cm (aproximadamente). Essa configuração garante às esferas uma velocidade alta, da ordem de 5m/s, causando uma força de impacto grande entre as esferas, parede do vaso e a amostra.

**Figura 3.2-Moinho vibratório tipo SPEX (do LabMat).**



**Fonte: Da autora**

O produto obtido após a MA depende de algumas variáveis, como o tipo de moinho, o vaso e as esferas de moagem utilizadas, a velocidade, o tempo, o meio, a atmosfera e a temperatura de moagem assim como da razão da massa das esferas - massa do pó (BPR). Abaixo seguir uma descrição dessas variáveis.

**Vaso de moagem e esferas de impacto:** é relevante o uso de vaso de moagem e esferas de material resistente, isso porque o impacto causado pelas esferas nas paredes do vaso causam danos e podem retirar material do vaso e conseqüentemente contaminar a amostra. Os materiais que podem ser usados na construção do vaso e esferas são: aço inoxidável, WC-Co (metal duro), ágata, cerâmica e polímeros, porém o mais utilizado é o aço inoxidável por possuir um preço mais acessível.

**Relação massa das esferas e massa do pó (BPR – Ball to poder Weight Ratio):** a BPR para um moinho de pequena capacidade, como o SPEX comercial que suporta de 10 a 20g de pó, comumente usa-se uma relação de 10:1. No entanto, a BPR pode variar de 1:1 a 200:1. O moinho atritor, por exemplo, pode ser de grande capacidade, usa-se uma BPR de 50:1 ou 100:1. Um aumento na proporção da massa das esferas faz com que ocorra a formação de uma ligação mais rápida das partículas do pó, devido um aumento no número de colisões por unidade de tempo e também uma maior transferência de energia as partículas do pó.

**Velocidade da moagem:** quanto mais rápido gira o vaso, maior será a energia aplicada na moagem do pó. No entanto, esse parâmetro possui as suas limitações, isto é, uma velocidade acima da velocidade crítica, as esferas, por ação da força centrípeta tendem a colar nas paredes do vaso (formando pista de rolamento), o que prejudica a moagem devido ao não impacto das esferas. É recomendável que a velocidade de moagem esteja abaixo da

velocidade crítica para que a força de impacto seja máxima e não formar pista de rolamento (KOCH; WHITTENBERGER, 1996).

**Temperatura de moagem:** esse parâmetro nem sempre é controlável. Normalmente, controla-se realizando pausas na moagem. Moinhos modernos controlam essa temperatura através de um sistema de resfriamento interno controlado a água. Sabe-se que altas velocidades aumentam a temperatura dentro do vaso, que nem sempre é uma vantagem, ou seja, temperaturas elevadas podem ser prejudiciais, pois podem acelerar transformações e decomposições de soluções sólidas supersaturadas ou outra fase metaestável formada durante a moagem (KOCH; WHITTENBERGER, 1996). Por outro lado, em caso onde a difusão atômica é desejada, temperaturas elevadas promovem a homogeneização e/ou formação da liga de pós.

**Tempo de moagem:** geralmente o tempo escolhido depende do tipo de moinho, da intensidade da moagem, da BPR e velocidade de moagem. Esse parâmetro pode variar até que ocorra a síntese ou até que ocorra o estado de equilíbrio entre a fratura e soldagem a frio das partículas de pó (amostra). A limitação desse parâmetro esta na contaminação do pó com material proveniente das esferas de impacto. Então, tempos elevados de moagem podem aumentar o risco de contaminação por compostos indesejáveis.

### 3.3 Materiais termoelétricos (MT)

O efeito termoelétrico permite a conversão direta e reversível entre energia térmica e elétrica, e fornece uma rota viável para a geração de energia a partir do calor residual. A eficiência dos materiais e dispositivos termoelétricos é determinada pelo número adimensional figura de mérito ( $ZT$ ), definido como:

$$ZT = \left(\frac{S^2 \alpha}{k}\right)T \quad (3.2)$$

em que  $S$  é coeficiente de Seebeck,  $\alpha$  e  $k$  são a condutividade elétrica e a condutividade térmica, respectivamente. Para efeitos práticos, a figura de mérito deve ter valores superiores a 1. MT ideais requerem uma perfeita combinação de uma alta condutividade elétrica ( $\alpha$ ) e uma baixa condutividade térmica ( $k$ ). A interdependência bem conhecida de  $\alpha$  e  $k$  complica os esforços para desenvolver estratégias para melhorar  $ZT$  médio de um material com um



valor bem acima de 2,5 (HEREMANS et al., 2013), especialmente o uso de materiais mais baratos e abundantes na terra, um feito que poderia revolucionar o campo da conversão de energia térmica.

### 3.4 Difração de raios X (DRX)

Sólidos cristalinos constituem uma rede de difração tridimensional para raios X. Essa descoberta feita pelo físico alemão Max Von Laue, em 1912, possibilitou dois anos mais tarde William Henry Bragg e William Lawrence Bragg formularem a Lei de Bragg, que descreve em que condições os raios X podem ser difratados por um sólido cristalino. Quando a radiação incide em um cristal é espalhada de vários modos, mas para que a difração efetivamente ocorra é necessário que o comprimento de onda da radiação seja da mesma ordem do espaçamento entre os átomos do cristal. Essa afirmação dá origem a um conjunto bem definido de feixes difratados, com arranjo geométrico característico conhecido com padrão difração (TILLEY, 2014).

As posições e intensidades dos feixes difratados, o número atômico dos elementos do cristal, entre outras propriedades são função do arranjo espacial dos átomos. Dessa forma é possível deduzir o arranjo atômico no cristal e sua natureza química com o registro das posições e intensidades dos feixes difratados. Em outras palavras, com as posições dos feixes difratados obtêm-se informações sobre o tamanho da cela unitária de um material, bem como relacionar a intensidade dos feixes difratados com a estrutura cristalina e, por fim, com as informações contidas no padrão de difração é possível recriar uma imagem da estrutura do cristal (TILLEY, 2014).

Como descrito anteriormente, um feixe de raios X só será difratado se incidir sobre um conjunto de planos de um cristal,  $d_{hkl}$ , no qual o arranjo geométrico satisfaz a lei de Bragg, definida como:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (3.3)$$

em que  $n$  é um número inteiro,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação,  $d_{hkl}$  é a distância interplanar dos planos (hkl) e  $\theta$  é o ângulo de Bragg descrito com  $2\theta$  (ângulo entre o feixe incidente e o feixe difratado).

### 3.5 Método de Rietveld

Método de refinamento estrutural desenvolvido por Hugo M. Rietveld (RIETVELD, 1967), mas comumente chamado de Método de Rietveld (MR) consiste em ajustar as posições atômicas de um modelo, passo a passo, de modo a obter uma convergência entre os valores observados e os calculados de padrões de difração. Para isso usa-se o método matemático de mínimos-quadrados (M), definido como:

$$M = \sum_i w_i (y_i(obs) - y_i(cal))^2 \quad (3.4)$$

em que  $w_i = \frac{1}{y_i}$  é a função peso,  $y_i(obs)$  é a intensidade observada e  $y_i(cal)$  é a intensidade calculada. Essa equação relaciona a quadrado da diferença entre a intensidade observada e calculada. Durante o ajuste ocorrem variações nos parâmetros refinados que levam a variações na intensidade e na forma dos picos. O que o método de Rietveld irá fazer é variar os parâmetros de forma com que a soma do quadrado da diferença entre a intensidade observada e calculada atinja um valor mínimo.

Para acompanhar a convergência e a qualidade do refinamento avaliam-se principalmente os parâmetros  $R_{wp}$  e  $R_{esp}$  (SCOTT, 1888). Esse são definidos a partir das intensidades calculadas e observadas e devem convergir a 1 no final do refinamento quando o padrão calculado se ajusta de forma ideal ao observado. Porém um refinamento é considerado satisfatório quando atingem-se baixos valores de  $R_{wp}$  e  $R_{esp}$ , e também um baixo valor para o fator  $\chi^2$ , definido como a razão  $\frac{R_{wp}}{R_{esp}}$ . O  $R_{wp}$  é obtido da função de minimização e normalizado pelas intensidades observadas. A qualidade do refinamento é avaliada calculando a diferença percentual da intensidade calculada e observada ponto a ponto do difratograma, de acordo com a equação:

$$R_{wp}^2 = \frac{\sum_i w_i (y_{obs} - y_{cal})^2}{\sum_i (y_{obs})^2} \quad (3.5)$$

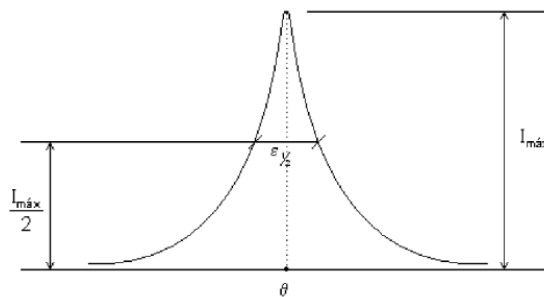
o melhor valor possível para  $R_{wp}$  (uma vez que os dados não são ideais) é dito pelo R-esperto ou simplesmente  $R_{esp}$

$$R_{esp}^2 = \frac{N}{\sum_i w_i (y_{obs})^2} \quad (3.6)$$

### 3.5.1 Modelo de Stephens

Mudança de intensidade relativa (característico de orientação preferencial devido aos cristalitos anisotrópicos) e alargamentos (causados por diminuição no tamanho de cristalito e/ou microdeformação) observados nos picos do padrão de difração são bastante frequentes em difração de materiais policristalinos. Entretanto, o modelo de Stephens (STEPHENS, 1999), implementado no pacote de dados GSAS, permite uma correção adequada destes. Neste modelo são considerados efeitos de anisotropia, na qual a largura a meia altura (FWHM- *Full Width at Half Maximum*) do pico varia em proporção à ordem de difração (Fig. 3.3). Sendo assim, se o FWHM aumenta com o alargamento é chamado de pico isotrópico, mas se a FWHM, hora aumenta, hora diminui com o aumento do ângulo, trata-se alargamento anisotrópico.

**Figura 3.3-Pico de difração e uma largura a meia altura (FWHM). FWHM é medida no ponto onde a intensidade cai pela metade de seu valor máximo.**



Fonte: Rebelo, 2012.

Alargamento anisotrópico oriundo de microdeformações estruturais (distorção de rede, tamanho de cristalito, empilhamento em determinados planos cristalinos) pode ser estipulado com base na FWHM de acordo com a expressão:

$$\Gamma_s^2 = \sum_{HKL} S_{HKL} h^H k^K l^L \quad (3.7)$$

onde  $S_{HKL}$  é o parâmetro de deformação anisotrópica e refinado pelo mínimo quadrados, e o conjunto H, K e L se limita a condição H+K+L=4.

O parâmetro  $\Gamma_s^2$  é próprio para cada sistema cristalino, de forma que o somatório para o sistema ortorrômbico utilizado nesse trabalho é descrito por:

$$\Gamma_s^2 = S_{400}h^4 + S_{040}k^4 + S_{004}l^4 + 3(S_{220}h^2k^2 + S_{202}h^2l^2 + S_{022}k^2l^2) \quad (3.8)$$

Então a microdeformação  $S_s$  (hkl) é melhor descrita por uma superfície no espaço recíproco na qual a distância radial da origem é dada por:

$$S_s(hkl) = \left( \frac{\pi d^2}{18000} \sqrt{\sum_{HKL} S_{HKL} h^H k^K l^L} \right) 100\% \quad (3.9)$$

onde  $d$  é a distância interplanar.

O tamanho médio de cristalito pode ser obtido após o refinamento estrutural através da expressão:

$$D = \frac{18000K\lambda}{\pi X} \quad (3.10)$$

onde,  $K=0,91$  corresponde a constante de Scherrer,  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$  corresponde ao comprimento de onda do cobre e  $X$  corresponde ao alargamento Lorenteziano, retirado do refinamento.

### 3.6 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX)

A Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX) é uma técnica que permite a identificação dos elementos químicos que compõem a amostra a partir das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos químicos, quando devidamente excitados. Essa técnica é usada tanto para amostras sólidas quanto para líquidas. No entanto, para amostras líquidas é necessário fazer uma pré-concentração (empregando-se troca iônica, precipitação, etc)(SANTOS et al., 2013). Para o caso de amostras sólidas, a técnica é mais vantajosa por não precisar de nenhum pré-tratamento químico. Isso faz com que essa técnica

seja não destrutiva e instrumental. De fato a FRX estabelece a proporção em que cada elemento se encontra presente na amostra. Isso é feito provocando a excitação dos átomos da substância que se pretende analisar usando uma fonte de radiação de elevada energia (radiação gama ou radiação X).

Quando um átomo no estado fundamental fica sob a ação de uma fonte externa de energia, como raios X ele absorve esta energia promovendo elétrons a níveis de energia mais elevados, causando a instabilidade do átomo. Ao buscar a estabilidade e retornar ao estado fundamental, ocorre uma liberação de energia. No processo de liberação de energia ocorre a fluorescência e essa radiação emitida pela amostra demonstra as características de comprimento de onda dos elementos presentes na amostra.

### **3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica relevante para análise microestrutural de materiais sólidos por possibilitar entender as correlações microestrutural-defeitos-propriedades. A análise da área ou do volume do material é feita irradiando um fino feixe de elétrons na amostra, no entanto, esse processo resulta numa série de radiações emitidas por elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios característicos, fótons, etc. Para análise de MEV os sinais mais importantes são os elétrons secundários e os retroespalhados, pois os elétrons secundários fornecem a imagem topográfica da superfície da amostra e também são responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução. Já os retroespalhados fornecem a imagem característica da variação de composição. O microscópio eletrônico de varredura possui uma resolução da ordem de 2 a 5nm (20- 50 Å, os mais atuais podem chegar até 1nm).

### **3.7 Calorimetria Exploratória Diferencial(DSC)**

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC- do inglês “Differential Scanning Calorimetry”) pode ser definida como a técnica que mede as temperaturas e o fluxo de calor associado com as transições dos materiais em função da temperatura e do tempo(DENARI; CAVALHEIRO, 2012), através da variação da energia entre a amostra e a referência. Essa técnica fornece informações quanto os processos endotérmicos e exotérmicos ou mudanças caloríficas em razão das mudanças físicas e químicas apresentadas pelo material durante a análise, além de ser muito útil para a obtenção de medidas específicas, tais como: transição

vítrea, temperatura e tempo de cristalização, ponto de fusão, calor específico, oxidação, pureza, estabilidade térmica, ponto de ebulição, cinética de reações e outras.

As vantagens da técnica são: quantidade reduzida de amostra, um rápido tempo de análise, fácil preparo de amostra, larga faixa de temperatura, medidas quantitativas e permite a obtenção das informações necessárias para a determinação dos parâmetros cinéticos de uma reação(LEE; HSU; CHANG, 2002). Por outro lado, a DSC apresenta algumas desvantagens ou limitações: necessidade de elevadas razões para aumentar a sensibilidade (mas reduz a resolução) e algumas transições observadas são complexas e apresentam dificuldade para interpretação (por exemplo: temperatura de transição vítrea, fusão e cristalização). A influência da atmosfera do forno é um parâmetro que merece atenção, pois pode levar modificações do perfil da curva de DSC. Em atmosfera de ar, por exemplo, devido a processos exotérmicos de degradação oxidativa de compostos orgânicos, combustão, oxidação de cátions metálicos, entre outros, enquanto que em atmosfera inerte como nitrogênio estes processos não ocorrem (BERNAL et al., 2002).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### Metodologia

A metodologia dessa pesquisa consistiu em usar a técnica de MA como rota de síntese para a obtenção de duas ligas metálicas ternárias nanoestruturadas com composição nominal  $\text{Sn}_{50}\text{S}_{25}\text{Se}_{25}$  através de um moinho vibratório e com isso caracterizá-las pelas diversas técnicas citadas no capítulo anterior.

### 4.1 Fabricação das ligas

#### 4.1.1 Pós utilizados

- Pó de Sn com grau de pureza de 99.995%
- Pó de Se com grau de pureza de 99.999%
- Pó de S com grau de pureza de 99.999%

#### 4.1.2 Processo de MA

Para a produção da liga  $\text{Sn}_{50}\text{S}_{25}\text{Se}_{25}$  utilizou-se um moinho vibratório tipo SPEX não comercial adotando-se os seguintes procedimentos:

- 1) Cálculo da BPR (5:1).
- 2) Pesagem dos pós individualmente e das esferas usando uma balança semi-micro modelo AUW220D.
- 3) Adição dos pós e das esferas maciças de aço inoxidável no vaso de moagem de mesmo material das esferas.
- 4) Fechamento do vaso de moagem. O processo de fechamento foi feito em atmosfera inerte de argônio limitado por uma bolsa plástica (glovebox).
- 5) Acoplamento do vaso de moagem ao moinho de alta energia e funcionamento do moinho.

Tanto amostra de 1h e 10h de moagem ( $\text{Sn}_{50}\text{S}_{25}\text{Se}_{25}$ -1h e  $\text{Sn}_{50}\text{S}_{25}\text{Se}_{25}$ -10h respectivamente) apresentadas nessa dissertação foram produzidas seguindo o mesmo processo de fabricação. No entanto a moagem de 1h foi realizada sem pausas. Já a moagem de

10h realizou-se pausas de 30min a cada 1h de moagem para que não ocorresse o superaquecimento do equipamento e consequentemente uma elevação da temperatura no interior do vaso.

## **4.2 Fusão**

Para realizar a fusão os pós foram pesados usando uma balança semi-micro modelo AUW220D em seguida misturados manualmente com o auxílio de um almofariz e um pistão de ágata até que ficassem homogêneos. Após a homogeneização a mistura foi colocada num forno elétrico tubular horizontal de quartzo modelo FT 1200/H-1 em atmosfera de inerte de argônio (instalado no Laboratório de Materiais- LabMat/UFAM). A amostra foi colocada numa barquinha de cerâmica que foi inserida no forno e aquecida a 240°C por 1h a uma taxa de 10°/min.

## **4.3 Difractometria de raios X**

As medidas foram realizadas em temperatura ambiente, em um difratômetro de raios X PANalytical modelo Empryan instalado no Laboratório de Materiais ( LabMat-UFAM), operando com radiação cobre ( $\lambda=1,5406\text{\AA}$ ), potência de 40kV e 30mA.

## **4.4 EDX**

A determinação dos elementos presentes nas ligas e a investigação de possíveis contaminantes nas amostras foram efetuadas usando um equipamento de fluorescência de raios X por energia dispersiva, modelo EPSILON 3XL da Panalytical, pertencente ao laboratório de Materiais da Amazônia e Compósitos (LAMAC-UFAM).

## **4.5 MEV**

A análise morfológica das ligas foi realizada por intermédio de um microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG-SEM) modelo Supra 35-VP (Carl Zeiss, Alemanha) operado com um feixe de elétrons incidentes de 6kV, no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC-UFSCar).



#### **4.6 DSC**

A estabilidade térmica das ligas foi investigada através do Calorímetro Diferencial de Varredura modelo Netzsch Sirius 3500 instalado no laboratório de TermoCiências-UFAM efetuando medidas na faixa de temperatura de 30° a 550°C, com taxa de aquecimento de 10K/min, sob fluxo constante de nitrogênio (N<sub>2</sub>).

#### **4.7 Tratamento térmico**

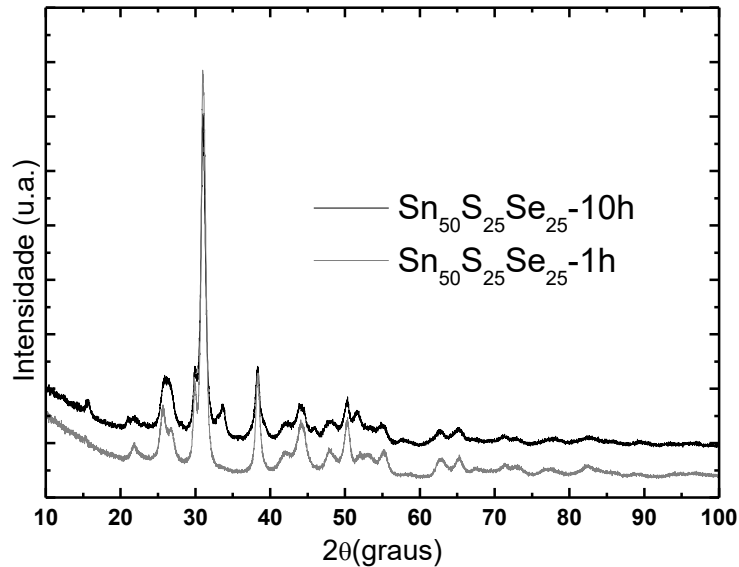
Com base nos resultados do DSC, o tratamento térmico para Sn<sub>50</sub>S<sub>25</sub>Se<sub>25</sub>-1h foi realizado usando um forno elétrico tubular horizontal de quartzo modelo FT 1200/H-1z instalado no Laboratório de Materiais- LabMat/UFAM. A amostra foi colocada numa barquinha de cerâmica que foi inserida no forno e tratada termicamente a 400°C por 1h sob atmosfera de argônio.

## 5 RESULTADOS DE DISCUSSÕES

### 5.1 Medidas de DRX e EDX

Com a intenção de verificar as fases presentes nas ligas, medidas de DRX foram realizadas.

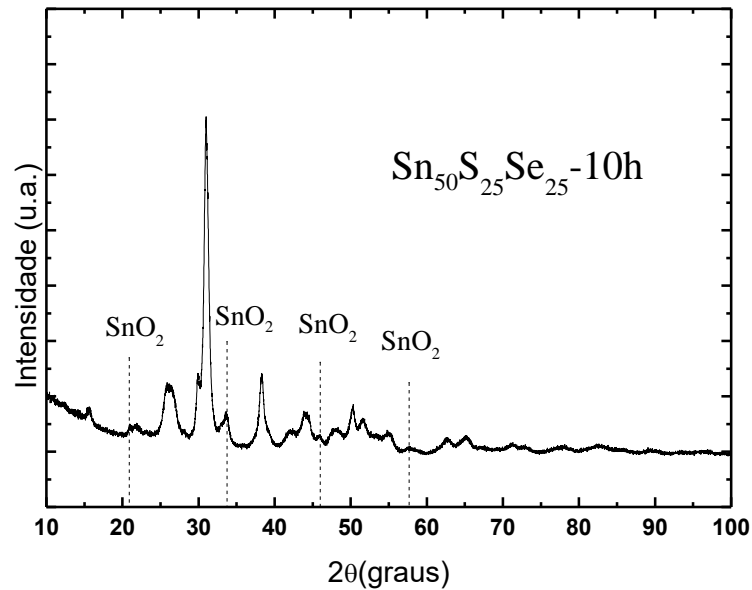
**Figura 5.1-Padrão de DRX para os dois diferentes tempos de moagem**



Fonte: Elaborado pela autora.

A Figura 5.1 mostra os difratogramas de raios X das amostras nos dois diferentes tempos de moagem usados, 1h e 10h. Analisando os difratogramas, percebe-se a presença de diferentes picos ( $2\theta = 21,0^\circ; 34,0^\circ; 46,0^\circ; 57,7^\circ$ ) na amostra  $\text{Sn}_{50}\text{S}_{25}\text{Se}_{25}$ -10h. Tais picos são referentes ao contaminante  $\text{SnO}_2$ , o qual foi investigado com base no padrão teórico presente na base de dados *Inorganic Crystal Structure Database*- ICSD(BABURIN et al., 2005), cartão 39178(MIZUTANI; KATO, 1984). A figura 5.2 mostra com mais detalhes a fase contaminante.

**Figura 5.2-Padrão de DRX da amostra com 10h de moagem com a fase contaminante SnO<sub>2</sub>.**



Fonte: Elaborado pela autora.

Análise de fluorescência de raios X por energia dispersiva foi realizada em cada amostra para a determinação estequiométrica de cada elemento presente nas ligas Sn<sub>50</sub>S<sub>25</sub>Se<sub>25</sub>-1h e Sn<sub>50</sub>S<sub>25</sub>Se<sub>25</sub>-10h. Essa técnica diferente, da DRX, não mostrou a presença do contaminante SnO<sub>2</sub>. Conforme mostra a tabela 5.1

**Tabela 5.1 – Composição estequiométrica de cada elemento presente nas amostras.**

Tempo de moagem	Elementos químicos em peso (%)		
	S	Se	Sn
1h	8,228	23,864	67,908
10h	7,677	23,950	68,357

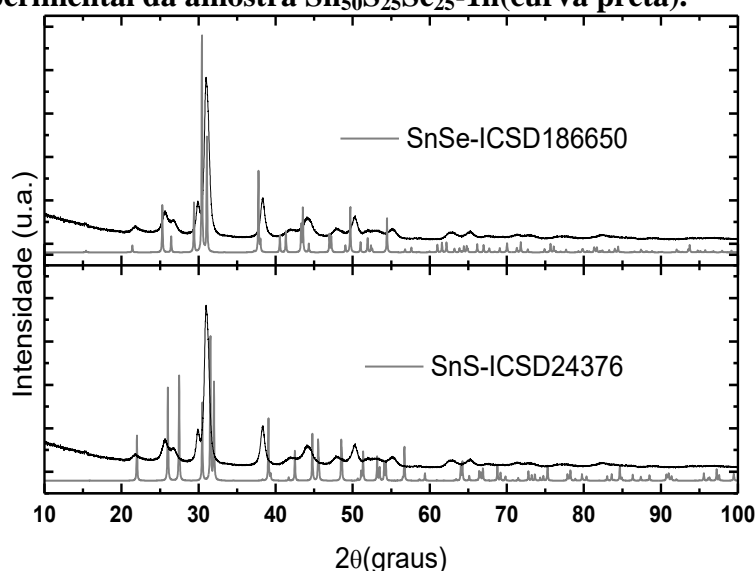
Fonte: Elaborada pela autora.

A contaminação encontrada na amostra com 10h de moagem é comum e pode ocorrer devido o Sn ser obtido principalmente a partir do mineral cassiterita (SnO<sub>2</sub>), onde apresenta-se como óxido e conseqüentemente oxida-se com facilidade. A literatura relata as características importantes desse composto (Manzato et al., 2013), porém o maior interesse dessa pesquisa é compreender a estrutura do sistema Sn-S-Se. Então, toda a discussão a seguir será descrita principalmente com base na amostra moída por 1h (Sn<sub>50</sub>S<sub>25</sub>Se<sub>25</sub>-1h). Por outro lado, o refinamento estrutural foi realizado na amostra com 10h de moagem com o intuito de estimar o percentual de contaminação na amostra e tamanho médio de cristalito.

## 5.2 Identificação de fases

As fases dos sistemas SnS e SnSe presentes nos cartões ICSD186680(CHEN; CAI; ZHAO, 2012) e ICSD24376(BUCCHIA; JUMAS; ROLLAND, 1983) respectivamente podem ser observadas na figura 5.3 em comparação ao padrão experimental da amostra com 1h de moagem. Note que a priori os cartões são semelhantes, mas apesar pertencerem ao mesmo grupo espacial Pnma, não descrevem os dados experimentais por possuírem parâmetros cristalográficos (parâmetros de rede, volume e densidade) diferentes do esperado para o refinamento estrutural e conseqüentemente picos ligeiramente deslocados.

**Figura 5.3-Comparação das fases únicas SnSe e SnS (curva cinza) com o padrão experimental da amostra Sn<sub>50</sub>S<sub>25</sub>Se<sub>25</sub>-1h(curva preta).**



Fonte: Elaborado pela autora.

A tabela 5.2 mostra os parâmetros de rede, volume de cela e densidade para cada cartão SnS e SnSe.

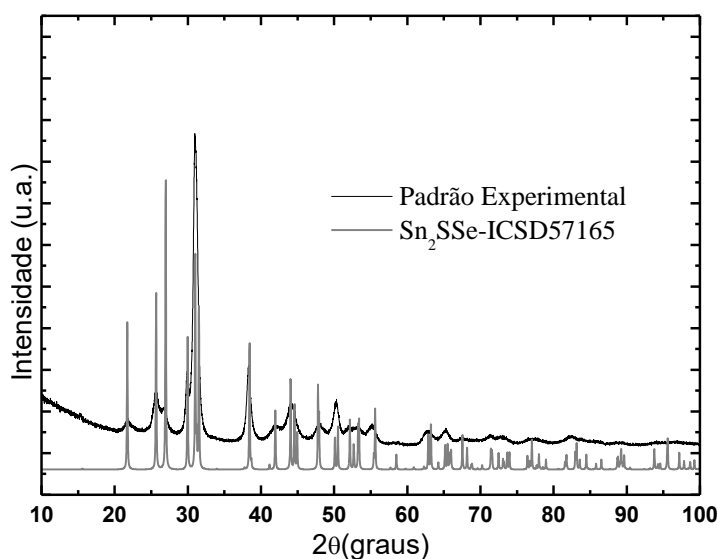
**Tabela 5.2 – parâmetro de rede, volume de cela, grupo espacial e densidade dos cartões SnS e SnSe.**

	SnS (ICSD#24376)	SnSe(ICSD1#86650)
<b>a (Å)</b>	11.180	11.500
<b>b (Å)</b>	3.982	4.154
<b>c (Å)</b>	4.329	4.446
<b>Grupo espacial</b>	Pnma	Pnma
<b>Cela Unitária</b>	Ortorrômica	Ortorrômica
<b>Volume de cela (Å<sup>3</sup>)</b>	192.72	212.39
<b>Densidade</b>	5.2	6.18

Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 5.4 mostra o cartão ICSD57165(LIU; CHANG, 1992) proposto por Huifang Liu e Luke L. Y. Chang. Sendo este o mais adequado para realizar o refinamento estrutural por corresponder bem ao padrão experimental indicando que a única fase  $\text{Sn}_2\text{SSe}$  ortorrômbica foi sintetizada nessa pesquisa por MA.

**Figura 5.4-Comparação da fase únicos  $\text{Sn}_2\text{SSe}$  (curva cinza) com o padrão experimental da amostra  $\text{Sn}_{50}\text{S}_{25}\text{Se}_{25}\text{-1h}$ (curva preta).**



Fonte: Elaborado pela autora.

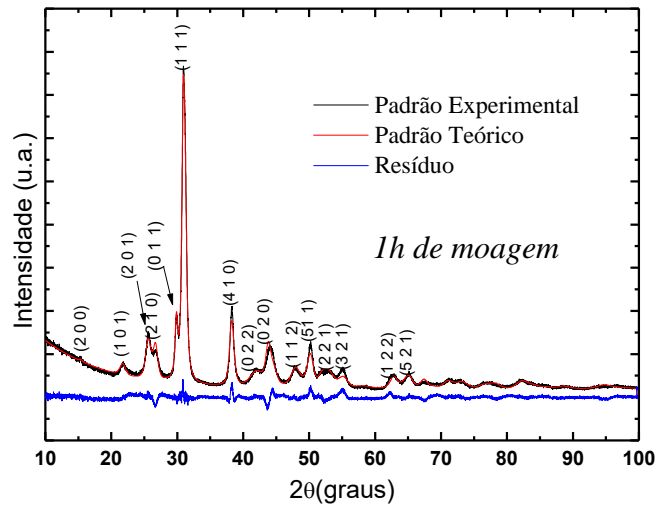
### 5.3 Método de Rietveld

A fim de obter informações sobre tamanho médio de cristalito, parâmetro de rede e microdeformação das ligas, o padrão DRX das amostras foram simulados e ajustados usando o método de Rietveld (“Book Reviews”, 1994) através do pacote computacional GSAS(TOBY, 2001).

Para ajustar o padrão de difração da amostra  $\text{Sn}_{50}\text{S}_{25}\text{Se}_{25}\text{-1h}$  usou-se o cartão 57165 proposto por Huifang Liu e Luke L. Y. Chang. Para esse fim, o ajuste foi realizado convergindo os parâmetros de redes, anisotropia e orientação preferencial. A qualidade do refinamento foi acompanhada considerando-se os valores dos índices  $R_{\text{esp}}$ ,  $R_{\text{wp}}$  e  $\chi^2$  que descrevem quantitativamente a qualidade do refinamento. Uma análise qualitativa da linha do resíduo que resulta do perfil observado versus o calculado também indica quão bom é o refinamento (quanto mais próximo de uma reta melhor é o resultado). Neste caso a linha do resíduo apresenta poucos ruídos e características regulares. Os valores obtidos para  $R_{\text{esp}}$ ,  $R_{\text{wp}}$  e  $\chi^2$  foram respectivamente 6,1%, 8.1% e 3.8. Assim podemos dizer que o refinamento foi

satisfatório.

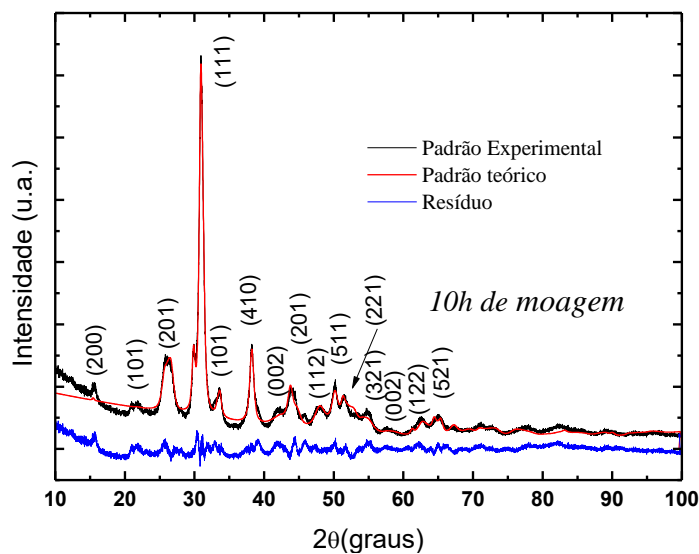
**Figura 5.5-Refinamento estrutural pelo método de Rietveld da amostra Sn<sub>50</sub>S<sub>25</sub>Se<sub>25</sub>-1h.**



Fonte: Elaborado pela autora. A curva azul representa a diferença entre o padrão teórico (curva vermelha) e experimental (curva preta).

Em contra partida, um ajuste não tão satisfatório foi obtido para amostra de 10h. Isso pode ser explicado devido a dificuldade em ajustar principalmente os picos localizados em  $2\theta = 15,0^\circ$  e  $22,0^\circ$ . Aqui adotou-se a mesma metodologia de refinamento realizada na amostra com 1h de moagem entretanto com acréscimo da fase contaminante SnO<sub>2</sub> referente ao cartão 39178. O refinamento também revelou uma quantidade relativamente baixa do contaminante SnO<sub>2</sub> cerca de 7,6% assim como uma porcentagem maior da fase Sn<sub>2</sub>SSe cerca de e 92,4%.

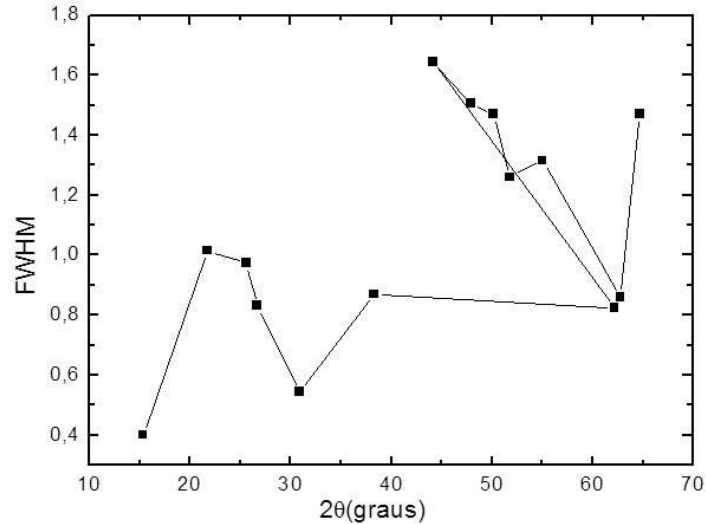
**Figura 5.6-Refinamento estrutural pelo método de Rietveld da amostra Sn<sub>50</sub>S<sub>25</sub>Se<sub>25</sub>-10h.**



Fonte: Elaborado pela autora. A curva azul representa a diferença entre o padrão teórico (curva vermelha) e experimental (curva preta).

Após o ajuste Rietveld, foram obtidas as larguras a meia altura (FWHM) versus os ângulos de difração ( $2\theta$ ) para a amostra  $\text{Sn}_{50}\text{S}_{25}\text{Se}_{25}$ -1h. De acordo com a figura 5.7 podemos observar um aspecto de alargamento anisotrópico.

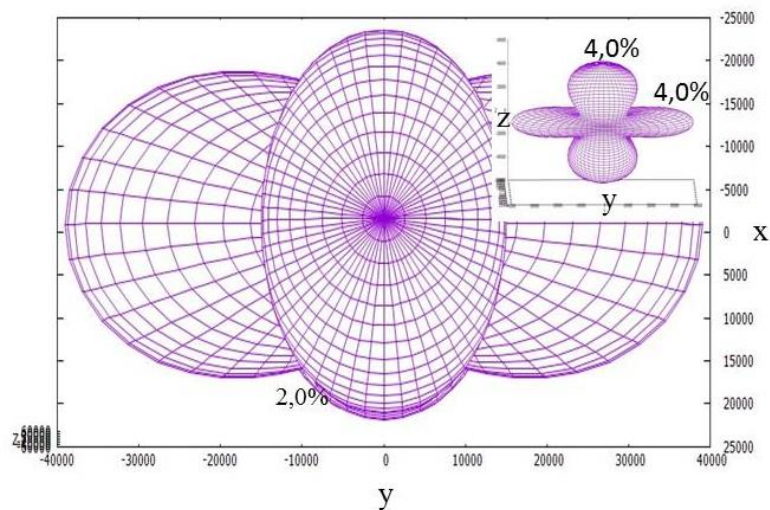
**Figura 5.7-Larguras a meia altura versus os ângulos de difração.**



Fonte: Elaborado pela autora.

O mapa de microdeformação (figura 5.8) ilustra a deformidade da estrutura da amostra  $\text{Sn}_{50}\text{S}_{25}\text{Se}_{25}$ -1h obtido através do software Crystal Office. Com as unidades em microtensões (1000=0,1%) vê-se uma deformidade de 2,0% ao longo eixo x e 4,0% ao longo dos eixos y e z.

**Figura 5.8-Microdeformação da rede em três direções para amostra  $\text{Sn}_{50}\text{S}_{25}\text{Se}_{25}$ -1h.**



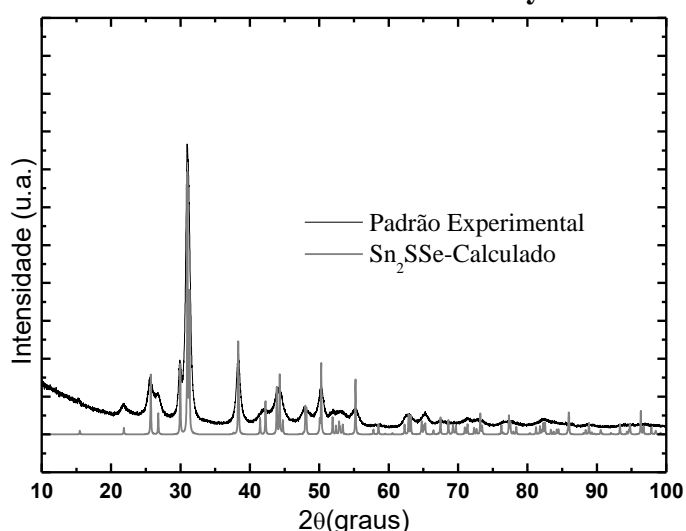
Fonte: Elaborado pela autora.

É sabido que o processo de MA causa alargamento nos picos de DRX. Esses alargamentos podem ser consequência da diminuição do tamanho de cristalito e/ou microdeformação da rede cristalina. É importante destacar que todos os picos do padrão de difração experimental obtidos nessa pesquisa são alargados isso sugere que a fase apresente uma estrutura nanométrica. Á vista disso o valor estimado para o tamanho médio de cristalito de acordo com a equação 3.10 foi 17,8nm e 19,57nm para as fases ternárias  $\text{Sn}_{50}\text{S}_{25}\text{Se}_{25}$  referentes às amostras com 1h e 10h de moagem respectivamente.

#### 5.4 Análise estrutural

Observou-se que padrões teóricos  $\text{SnS}$  e  $\text{SnSe}$  possuem uma estrutura ortorrômbica  $\text{Pnma}$  semelhante ao padrão teórico  $\text{Sn}_2\text{SSe}$ . Assim, o composto ternário  $\text{Sn}_{50}\text{S}_{25}\text{Se}_{25}$  pode também ser indexado numa base de cela unitária ortorrômbica. Por isso, após o refinamento estrutural, um novo arquivo cif (*crystallographic information file*) foi proposto a partir de informações cristalográficas utilizando funções pseudo-voigt através do programa cristalográfico Mercury (CAMBRIDGE et al., 2014). A construção foi feita usando o cartão teórico do composto  $\text{SnSe}$  devido à sua melhor conformidade com o padrão experimental. O arquivo agora é renomeado  $\text{Sn}_2\text{SSe}$ -calculado, conforme mostra a figura 5.9.

**Figura 5.9-Comparação do padrão da amostra  $\text{Sn}_{50}\text{S}_{25}\text{Se}_{25}$ -1h com o padrão gerado através do software Mercury.**



Fonte: Elaborado pela autora.

A tabela 5.3 mostra os parâmetros cristalográficos obtidos após o refinamento estrutural nos quais são comparados com os parâmetros descritos por Huifang Liu e Luke L. Y. Chang.



**Tabela 5.3 - comparação dos parâmetros refinados descritos na literatura.**

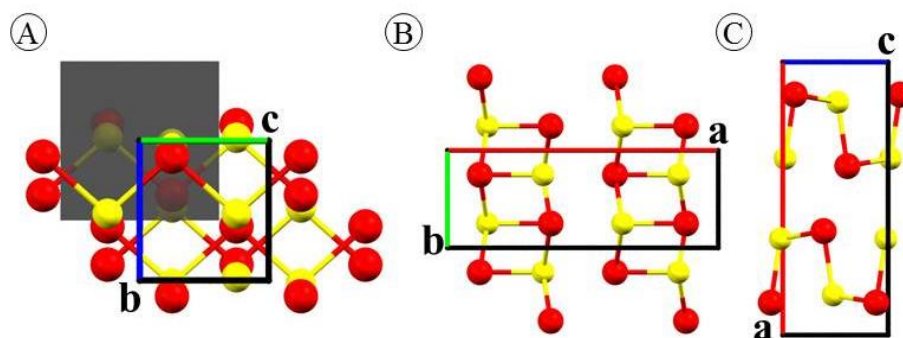
	<b>Sn<sub>2</sub>SS<sub>e</sub>-calculado</b>	<b>Sn<sub>2</sub>SSe(ICSD#57165)</b>
<b><i>a</i> (Å)</b>	11.426	11.346
<b><i>b</i> (Å)</b>	4.087	4.062
<b><i>c</i> (Å)</b>	4.351	4.382
<b>Grupo espacial</b>	Pnma	Pnma
<b>Cela Unitária</b>	Ortorrômbica	Ortorrômbica
<b>Volume de cela (Å<sup>3</sup>)</b>	203.18	201.96
<b>Densidade</b>	5.69	5.73

Fonte: Elaborado pela autora.

Para descrever a relação entre dados cristalográficos dispostos na tabela 5.3, realizou-se o cálculo da variação percentual. Nota-se que o volume de cela das estruturas quase não alterou tendo uma variação percentual de apenas 0,6 %. No entanto ocorreu uma variação maior no parâmetro de rede *a* de aproximadamente 1%. Isso indica que no processo de MA a estrutura composta por Sn<sub>50</sub>S<sub>25</sub>Se<sub>25</sub> tende ao equilíbrio a uma distância maior ao longo do eixo cristalográfico *a*, perpendicular às camadas. A variação ocorrida nos eixos cristalográficos *b* e *c* são respectivamente de 0,6% e 0,7%. A estrutura de defeitos gerada durante o processo de MA também influenciou na densidade do material tornando-o menos denso (com uma variação percentual de 0,7%). Uma menor densidade em estruturas em camadas pode configurar uma menor condutividade elétrica do material(TAN; LI, 2014).

A figura 5.10 ilustra a cela unitária gerada de acordo com os dados cristalográficos do sistema Sn<sub>2</sub>SS<sub>e</sub> – calculado. As esferas vermelhas representam os sítios dos átomos de estanho e as amarelas correspondem aos sítios dos átomos de Se e S.

**Figura 5.10-Ilustração da figura ortorrômbica Pnma gerada de acordo com os dados cristalográficos do sistema Sn<sub>2</sub>SS<sub>e</sub> – calculado**

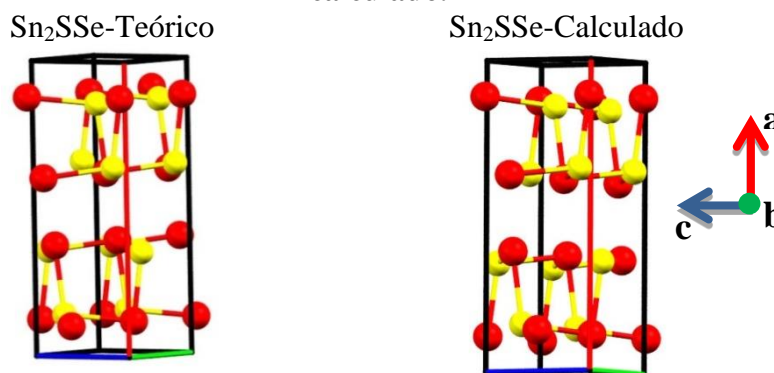


Fonte: Elaborada pela autora. (A) cela unitária projetada segundo o eixo *a*; (B) cela unitária projetada segundo o eixo *c*; (C) cela unitária projetada segundo o eixo *b*.

Percebe-se que  $\text{Sn}_2\text{SSe}$  – calculado tem uma estrutura ortorrômbica em camadas com um eixo  $a$  mais longo, perpendicular aos planos das camadas (figura 5.10A). A figura 5.10B permite uma melhor visualização das camadas da estrutura da liga. Note que os átomos estão dispostos em duas camadas com duplas adjacentes de Sn e os calcogênios. A figura 5.10C mostra a organização dos átomos em zigue-zague do menor eixo da cela do cristal. Essa configuração de cela unitária é discutida por Michielon et al (2016) sobre o cristal de SnSe. Portanto a estrutura aqui gerada apresenta as configurações comuns do grupo espacial Pnma ortorrômbico disposto em camadas. Por outro lado os calcogênios Se e S passam a dividir o mesmo sítio cristalográfico de tal forma que se pode ter a junção do elemento metálico Sn com o calcogênio S ou Se dentro de uma única estrutura.

A figura 5.11 ilustra as estruturas ortorrômbicas dos sistemas  $\text{Sn}_2\text{SSe}$  e  $\text{Sn}_2\text{SSe}$ -calculado. A imagem da esquerda, que representa o sistema  $\text{Sn}_2\text{SSe}$  obtido com base no cartão ICSD57165 possui um caráter tipicamente ortorrômbico apresentando-se mais distorcida.

**Figura 5.11-Ilustração estruturas ortorrômbicas dos sistemas  $\text{Sn}_2\text{SSe}$  e  $\text{Sn}_2\text{SSe}$ -calculado.**

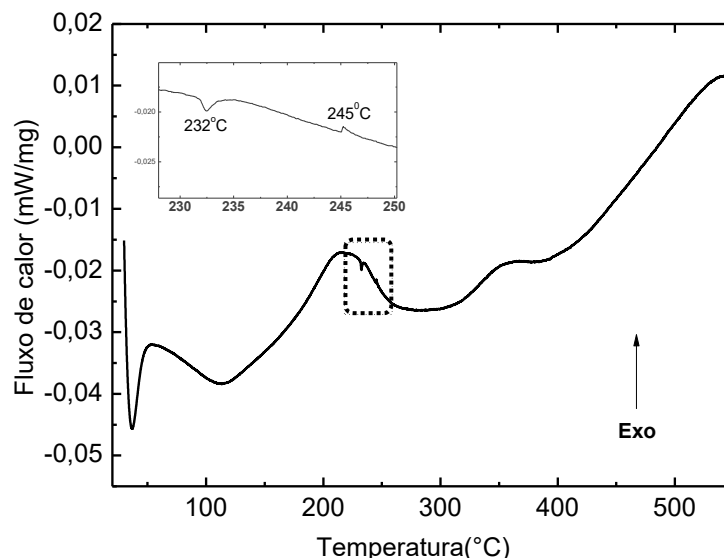


Fonte: Elaborada pela autora.

## 5.5 Resultados de DSC

Para investigar a estabilidade térmica da amostra  $\text{Sn}_{50}\text{S}_{25}\text{Se}_{25}$ -1h, uma análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi realizada numa faixa de temperatura de 30 a  $550^\circ\text{C}$ .

**Figura 5.12-DSC referente amostra com 1h de moagem**



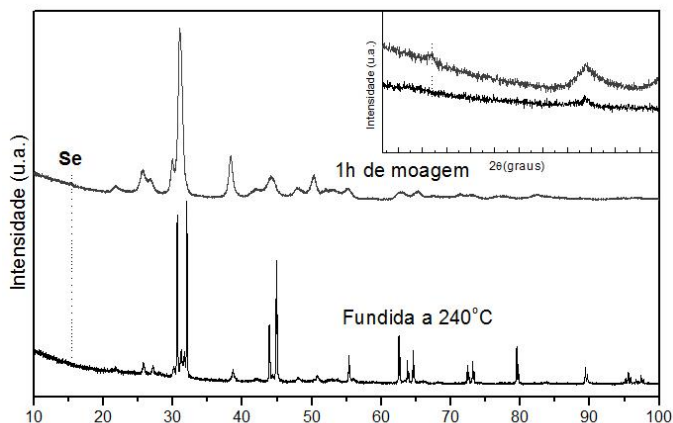
Fonte: Elaborado pela autora.

Analisando o comportamento geral da curva de DSC, a tendência exotérmica indica uma relaxação estrutural, com liberação da energia armazenada nos defeitos e tensões da rede cristalina.

De maneira mais específica, o pico endotérmico observado em 232°C pode ser atribuído a fusão do calcogênio Se. Uma análise mais detalhada do difratograma da amostra Sn<sub>50</sub>S<sub>25</sub>Se<sub>25</sub>-1h permite a confirmação da presença de Se puro (inset na figura 5.13), bem como na amostra Sn<sub>50</sub>S<sub>25</sub>Se<sub>25</sub>-10h (figura 5.2). Para confirmar o pressuposto, uma amostra com a mesma estequiometria, ou seja Sn<sub>50</sub>Se<sub>25</sub>S<sub>25</sub>, foi submetida ao processo de fusão a 240°C em atmosfera de argônio, com taxa de aquecimento de 10°/min durante 1h e analisada por DRX.

A Figura 5.13 apresenta os difratogramas da amostra moída (curva cinza) e a amostra fundida (curva preta). O DRX indica o desaparecimento do pico em  $2\theta=15,33^\circ$  na curva preta referente ao pico do elemento Se.

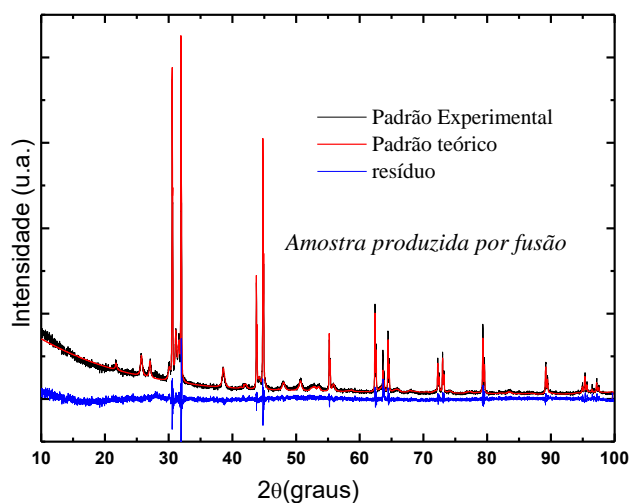
**Figura 5.13-**Amostra submetida ao processo de fusão a 240°C em atmosfera de argônio e analisada por DRX.



Fonte: Elaborado pela autora.

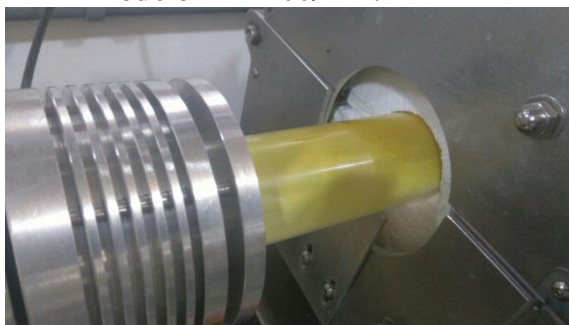
O refinamento Rietveld da amostra produzida por fusão, mostrado na figura 5.14, foi realizado usando as fases Sn (ICSD#40037), Se (ICSD#86375) e  $\text{Sn}_2\text{SeS}$  (ICSD#57165). O percentual de fases obtido no refinamento foi 56% de Sn, 1% de Se e 43% de  $\text{Sn}_2\text{SeS}$ . Este resultado mostra que o composto  $\text{Sn}_2\text{SSe}$  realmente se forma a 240°C, no entanto o grande percentual de Sn não reagido indica que parte do Se e S evaporaram durante o processo. De fato, observou-se uma quantidade considerável de material depositado nas paredes do tubo de quartzo onde a amostra foi preparada (Fig. 5.15), que pode ser atribuído aos elementos enxofre e selênio. Esse resultado ilustra a eficiência do processo MA na obtenção de ligas compostas de materiais com pontos de fusão muito diferentes.

**Figura 5.14-** Refinamento Rietveld da amostra produzida por fusão.



Fonte: Elaborado pela autora.

**Figura 5.15-Tubo de quartzo pertencente ao forno elétrico tubular horizontal de quartzo modelo FT 1200/H-1.**

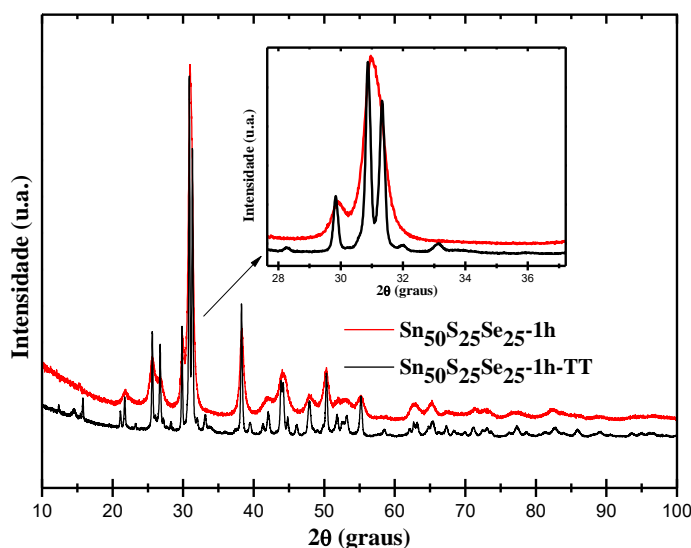


**Fonte: Da autora.**

## 5.6 Resultados do Tratamento térmico

Um tratamento térmico a 400°C foi realizado na amostra moída  $\text{Sn}_{50}\text{S}_{25}\text{Se}_{25}$ -1h. Observa-se na figura 5.16 que os picos de difração da amostra tratada termicamente ficaram mais estreitos e mais definidos, isso pode ser explicado devido a uma melhor cristalinidade do material causada pelo relaxamento estrutural da liga. Na figura é apresentada uma ampliação do pico de maior intensidade. Assim, podemos observar a melhor definição dos picos. Além disso, percebe-se o aparecimento de novos picos.

**Figura 5.16-amostra com 1h de moagem tratada termicamente ( $\text{Sn}_{50}\text{S}_{25}\text{Se}_{25}$ -1h-TT) a 400°C.**

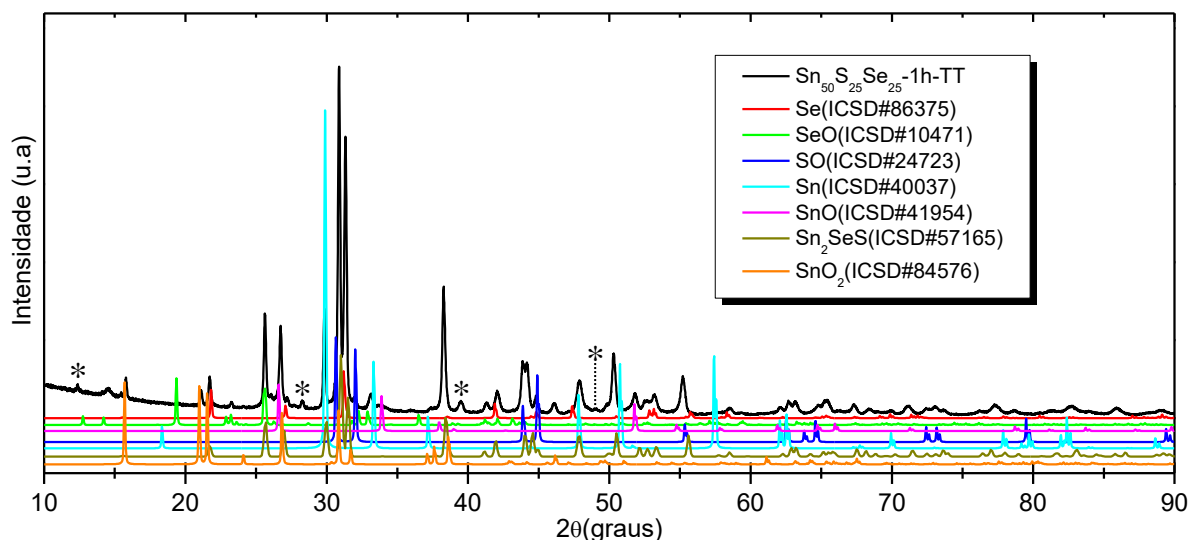


**Fonte: Elaborado pela autora.**

Na figura 5.17 estão apresentadas as possíveis fases que nuclearam após o tratamento térmico. Os picos marcados com asterisco pertencem à uma fase ainda não identificada. Não foi

possível realizar o refinamento Rietveld devido às instabilidades ao incluir várias fases minoritárias.

**Figura 5.17-Identificação das fases da amostra com 1h de moagem tratada termicamente (Sn<sub>50</sub>Se<sub>25</sub>S<sub>25</sub>-1h-TT).**



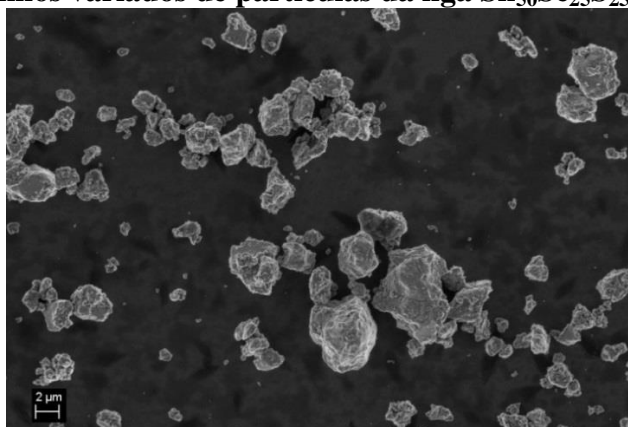
Fonte: Elaborado pela autora.

Agarwal e colaboradores (2007) relatam a perda do sistema Sn-S-Se por aquecimento a uma temperatura de 390°C para formar SnSe. E em aproximadamente a 450°C a amostra começa a oxidar (SnO<sub>2</sub>), uma reação que é completada em 530 °C. Sabe-se que muitas das propriedades físicas dos materiais, especialmente propriedades térmicas, mudam quando o material se aproxima da escala nanométrica (TRICHÊS, 2009). Este fato pode explicar o comportamento diferenciado do trabalho de Agarwal apresentado pelo sistema SnSeS na curva de DSC.

## 5.7 Análise Morfológica

A morfologia das amostras foi obtida pela técnica de MEV. É importante destacar que essa técnica fornece informações sobre o tamanho de partículas que podem ser observadas dependendo da limitação da resolução do equipamento, enquanto que a técnica de DRX fornece o tamanho médio de cristalito.

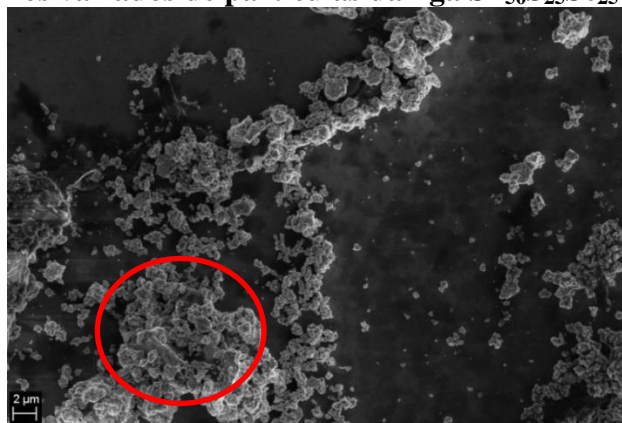
**Figura 5.18-Tamanhos variados de partículas da liga  $\text{Sn}_{50}\text{Se}_{25}\text{S}_{25}$ -1h obtida por MA.**



**Fonte: Da autora**

Através da síntese por MAE é possível obter partículas uniformes (por exemplo, partículas esféricas)(SURYANARAYANA, 2001), no entanto isso depende do tipo de moinho e das condições de moagem. Para o caso das ligas obtidas nessa pesquisa usando um moinho vibratório de alta energia, as partículas além de terem diferentes tamanhos ainda possuem uma morfologia irregular. As partículas heterogêneas das figuras 5.18 e 5.19 apresentam partículas de tamanho de, aproximadamente,  $2\mu\text{m}$ .

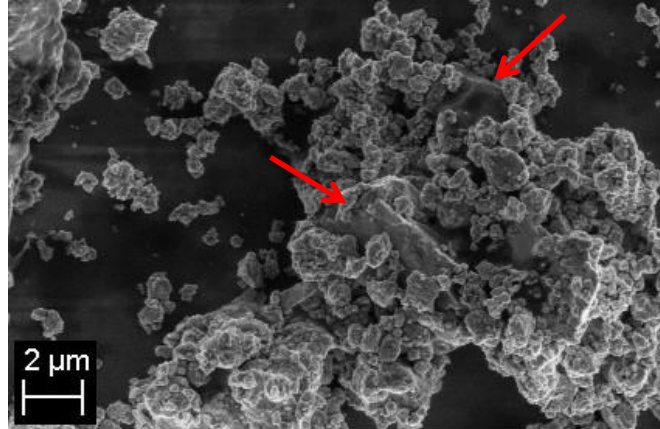
**Figura 5.19-Tamanhos variados de partículas da liga  $\text{Sn}_{50}\text{S}_{25}\text{Se}_{25}$ -10h obtida por MA.**



**Fonte: Da autora.**

A figura 5.20 mostra uma ampliação da região circulada na figura 5.19. Nela podemos observar placas indicadas por setas, isso mostra que ainda não foi atingido o equilíbrio entre a soldagem das placas e a fratura frágil. Um aumento no tempo de moagem sugere que não se observe mais a presença de placas. Quando isso ocorre, podemos observar a presença de apenas partículas refinadas.

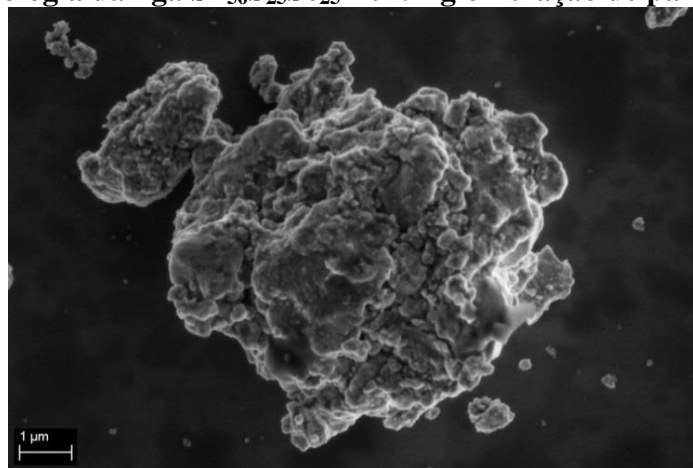
**Figura 5.20-Formação de placas. As placas estão indicadas por setas.**



Fonte: Da autora.

Nota-se que as partículas das ligas  $\text{Sn}_{50}\text{S}_{25}\text{Se}_{25}$ -10h são aglomeradas, isso pode ocorrer devido ao próprio processo de MA. Durante esse processo as partículas do pó são repetidas vezes achatadas, soldadas e fraturadas a frio. Esses recorrentes eventos de faturamento e de soldagem (com deformação plástica) das partículas faz com que ocorra a redução de partículas e conseqüentemente a aglomeração de partículas menores. Bem como, pode-se ter partículas menores em meio às aglomeradas se a força de aglomeração for fraca. Isso pode ser observado na Figura 5.21

**Figura 5.21-Morfologia da liga  $\text{Sn}_{50}\text{S}_{25}\text{Se}_{25}$ -10h. Aglomeração de partículas.**



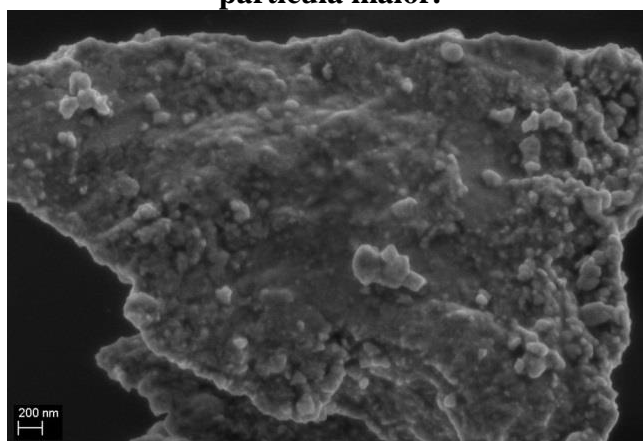
Fonte: Da autora.

De forma geral, foram identificados nos estágios de moagem que as junções dos pós tendem a soldar um grande número partículas, e isso pode conduzir a um aumento do tamanho de partícula em relação ao tamanho de partícula do pó elementar (antes da moagem). No entanto, quando o equilíbrio é atingido (entre a soldadura e a taxa de fratura) durante um



determinado tempo de moagem o estado estacionário é alcançado. Então, as partículas menores passam a suportar a deformação sem fraturar e tendem a ser soldadas em partículas maiores, isso pode ser observado na Figura 5.22.

**Figura 5.22-Morfologia da liga  $\text{Sn}_{50}\text{S}_{25}\text{Se}_{25}$ -1h. Partículas menores soldadas numa partícula maior.**



**Fonte: Da autora.**

## 6 CONCLUSÃO

- A técnica de MA mostrou-se bastante eficiente permitindo obter uma solução sólida substitucional  $\text{Sn}_2\text{SSe}$  nanoestrutura (em poucas horas de moagem) através da inclusão S na estrutura do SnSe, o qual possui uma estrutura ortorrômbica em camadas com grupo espacial Pnma.
- O refinamento estrutural usando o MR permitiu estimar a dimensão nanométrica das soluções, bem como ilustrar a microdeformação e a configuração anisotrópica da amostra moída 1h.
- O tratamento térmico e o processo de fusão foram realizados afim de melhor compreender as medidas de DSC e concluiu-se que sistema ternário Sn-S-Se submetido a temperaturas elevadas podem levar a evaporação dos calcogênios Se e S.
- A análise morfológica mostrou o comportamento heterogêneo das partículas das soluções obtidas nessa pesquisa.
- Em resumo, apesar de uma vasta pesquisa em torno dos compostos binários SnS e SnSe, existe um vago estudo sobre a composição ternária Sn-S-Se. É importante destacar que não se encontrou relatos na literatura dessa composição obtida por MA, portanto essa pesquisa inova ao obter a solução  $\text{Sn}_2\text{SSe}$  de forma rápida, em temperatura relativamente baixa, nanoestrutura, organizada em camadas, policristalina e, principalmente, com baixo custo de produção.

## **7 PERSPECTIVAS FUTURAS**

A estrutura obtida para as ligas nessa pesquisa sugere um estudo de alta pressão, uma vez que essa mesma estrutura tem sido relatada para o composto SnSe apresentando um alto grau de anisotropia (MICHIELON DE SOUZA et al., 2016). A instabilidade térmica apresentada na curva de DSC propõe uma análise minuciosa em cada intervalo de curva exotérmica para uma discussão mais aproximada quanto ao comportamento térmico das ligas. Medidas de condutividades térmica e elétrica também são sugeridas tendo em vista o potencial termoelétrico das ligas.

## 8 BIBLIOGRAFIA

ACHIMOVÍČOVÁ, M. et al. Characterization of tin selenides synthesized by high-energy milling. **Acta Montanistica Slovaca**, v. 16, n. 2, p. 123–127, 2011.

AGARWAL, A. et al. Electrical resistivity anisotropy in layered p-SnSe single crystals. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 11, n. 1, p. 67–71, 2000.

AGARWAL, A.; CHAKI, S. H.; LAKSHMINARAYANA, D. Growth and thermal studies of SnSe single crystals. **Materials Letters**, v. 61, n. 30, p. 5188–5190, 2007.

BABURIN, I. A. et al. Interpenetrating metal-organic and inorganic 3D networks: A computer-aided systematic investigation. Part II [1]. Analysis of the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, n. 8 SPEC. ISS., p. 2452–2474, 2005.

BERNAL, C. et al. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais - DSC. **Quimica Nova**, v. 25, n. 5, p. 849–855, 2002.

Book Reviews. **Aquaculture Research**, v. 25, n. 6, p. 252–254, 1994.

BUCCHIA, S. DEL; JUMAS, J.; ROLLAND, M. Proprietes electriques et optiques de composés sulfures d' étain (II). v. 18, n. c, p. 147–155, 1983.

CAMBRIDGE, T. et al. Mercury User Guide and Tutorials. n. 800579, 2014.

CHEN, S.; CAI, K.; ZHAO, W. The effect of Te doping on the electronic structure and thermoelectric properties of SnSe. **Physica B: Condensed Matter**, v. 407, n. 21, p. 4154–4159, 2012.

CHUN, D. et al. Polarity-dependent memory switching in devices with SnSe and SnSe<sub>2</sub> crystals. **Applied Physics Letters**, v. 24, n. 10, p. 479–481, 1974.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, É. T. G. Princípios e Aplicações de Análise Térmica. p. 40, 2012.

DING, G.; GAO, G.; YAO, K. High-efficient thermoelectric materials: The case of orthorhombic IV-VI compounds. **Scientific reports**, v. 5, p. 9567, 2015.

DOTTORI, M. et al. *Production and properties of solvent-cast poly ("caprolactone)*. s.l. : **Journal of Applied Polymer Science**, Wiley, v. 119, n. 6, p. 3544–3552, 2011.

GLEITER, H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. **Acta Materialia**, 2000.

HEREMANS, J. P. et al. When thermoelectrics reached the nanoscale. **Nature Nanotechnology**, v. 8, n. July, p. 471–473, 2013.

JIAN, Z. et al. Plasma-assisted synthesis and pressure-induced structural transition of single-crystalline SnSe nanosheets. **Nanoscale**, v. 7, n. 24, p. 10807–10816, 2015.

KOCH, C. C.; WHITTENBERGER, J. D. Mechanical milling/alloying of intermetallics. **Intermetallics**, v. 4, n. 5, p. 339–355, 1996.

LEE, J.; HSU, C.; CHANG, C. A study on the thermal decomposition behaviors of PETN, RDX, HNS and HMX. **Thermochemica Acta**, v. 392–393, p. 173–176, 2002.

LEFEBVRE, I. et al. Electronic structure of tin monochalcogenides from SnO to SnTe. **Physical Review B**, v. 58, n. 4, p. 1896–1906, 1998.

LIU, H.; CHANG, L. L. Y. Phase relations in systems of tin chalcogenides. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 185, n. 1, p. 183–190, 1992.

MANZATO, L. et al. Synthesis of nanostructured SnO and SnO<sub>2</sub> by high-energy milling of Sn powder with stearic acid. **Journal of Materials Research**, v. 29, n. 1, p. 84–89, 2013.

MEYERS, M. A.; MISHRA, A.; BENSON, D. J. Mechanical properties of nanocrystalline materials. **Progress in Materials Science**, v. 51, n. 4, p. 427–556, 2006.

MICHIELON DE SOUZA, S. et al. Pressure-induced polymorphism in nanostructured SnSe. **Journal of Applied Crystallography**, v. 49, p. 213–221, 2016.

MIZUTANI, N.; KATO, M. High Temperature Structures of the Rutile-Type Oxides, TiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>. v. 4, p. 73–77, 1984.

RIMMINGTON, H. P. B and BALCHIN, A.A. Crystal Data for Layer Compounds in the Series SnS-SnSe. v. 47, p. 47–50, 1971.

PATEL, T. H.; VAIDYA, R.; PATEL, S. G. Growth and transport properties of tin monosulphoselenide single crystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 253, n. 1–4, p. 52–58, 2003.

RANGEL, J. H. G. et al. **Síntese e caracterização estrutural de SnO<sub>2</sub> dopado com Ni.** **Holos**, v. 4, p. 112, 2011b.

REBELO, Querem Hapuque Felix. Estudo das propriedades estruturais e ótica da solução sólida Ge<sub>34</sub>Sb<sub>66</sub>. 2012.

RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Crystallographica**, v. 22, n. 1, p. 151–152, 1967.

SANTOS, E. S. et al. Espectrometria de Fluorescência de Raios-X na Determinação de Espécies Químicas. **Enciclopédia Biofera**, v. 9, n. 17, p. 3413–3432, 2013.

SASSI, S. et al. Assessment of the thermoelectric performance of polycrystalline p - type SnSe. **Applied Physics Letters**, v. 104, n. 21, p. 2012–2016, 2014.

SCOTT, R. H. International Tables for Crystallography. v. 37, p.1020, 1888.

STEPHENS, P. W. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in

powder diffraction. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, n. 2, p. 281–289, 1999.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling suryanaraya. v. 46, 2001.

SURYANARAYANA, C.; KOCH, C. C. Nanocrystalline materials – Current research and future directions. p. 5–44, 2000.

TAN, Q. et al. Thermoelectrics with earth abundant elements: low thermal conductivity and high thermopower in doped SnS. **J. Mater. Chem. A**, v. 2, n. 41, p. 17302–17306, 2014.

TAN, Q.; LI, J.-F. Thermoelectric Properties of Sn-S Bulk Materials Prepared by Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering. **Journal of Electronic Materials**, v. 43, n. 6, p. 2435–2439, 2014.

TILLEY, R.J.D. Cristalografia: cristais e estruturas cristalinas. Tradução: Fábio R. D. de Andrade. 1. ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2014.

TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, n. 2, p. 210–213, 2001.

TRICHÊS, D. M. Caracterização de ligas binárias nanoestruturadas dos sistemas S Zn-Sb, Ge-Sb, Al-Sb E Co-Sb produzidas por síntese mecânica. 2009.

WILLIAM, F. SMITH, J. H. Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais. MCGRAW-HILL. **Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais**. 5. ed. Rio de Janeiro. p. 734.2002

XUE, M.-Z. et al. Lithium Electrochemistry of a Novel SnSe Thin-Film Anode. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 153, n. 2, p. A270, 2006.

YAN, J. et al. Pressure-driven semiconducting-semimetallic transition in SnSe. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 6, p. 5012–5018, 2016.

ZHANG, D. L. Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling. **Progress in Materials Science**, v. 49, n. 3–4, p. 537–560, 2004.

ZHANG, J. et al. Plasma-assisted synthesis and pressure-induced structural transition of single-crystalline SnSe nanosheets. **Nanoscale**, v. 7, p. 10807-10816, 2015.

ZHAO, L.-D. et al. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals. **Nature**, v. 508, n. 7496, p. 373–7, 2014.

ZHAO, S. et al. Controlled synthesis of single-crystal SnSe nanoplates. **Nano Research**, v. 8, n. 1, p. 288–295, 2015.