

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
FACULDADE DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E  
TÉRMICA DA LIGA SnSe

Mitsuo Lopes Takeno

MANAUS – AM

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
FACULDADE DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Mitsuo Lopes Takeno

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E  
TÉRMICA DA LIGA SnSe

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Faculdade de Tecnologia da Universidade Federal do Amazonas, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Sergio Michielon de Souza

MANAUS – AM

2017

Dissertação de mestrado sob o título Síntese, Caracterização Estrutural e Térmica da Liga SnSe apresentada por Mitsuo Lopes Takeno e aceita pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Amazonas, sendo aprovada por todos os membros da banca examinadora abaixo especificada:

---

Prof. Dr. Sérgio Michielon de Souza  
Presidente

---

Prof. Dr. Marcos Marques da Silva Paula  
Membro

---

Prof. Dr. Renato Henriques de Souza  
Membro externo

**Dedico este trabalho às pessoas mais importantes para mim**

**Aos meus pais Elhacir Lopes Takeno e Sadao Takeno.**

**Obrigado por sempre me apoiarem!**

## **Agradecimentos**

Primeiramente agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Sergio Michielon de Souza, que sempre acreditou no meu potencial, pelo apoio, dedicação, ensinamentos e paciência demonstrada durante toda esta trajetória.

Ao Prof. Dr. Lizandro Manzato, pela amizade, por fornecer os meios necessários para a realização deste trabalho e pelo apoio dedicado a mim durante minha vida acadêmica.

Ao Prof. Dr. José Ferreira da Silva Júnior, que me iniciou na pesquisa, aceitando ser meu orientador de IC, hoje estou no mundo da pesquisa graças ao Sr!

A Gleicyanne Portela, agradeço pela amizade, incentivo, compreensão, respeito, dedicação e ajuda na conclusão deste trabalho.

Ao Wanison Pessoa pelo incentivo, parceria, sabedoria, respeito e amizade nestes anos que convivemos e trabalhamos juntos.

Ao Francisco Maciel de Brito Neto (Chico) pelo incentivo, discussões e por acreditar na conclusão deste trabalho.

A minha namorada Raphaela Ribeiro Souza, confidente e companheira de todas as horas, pelo carinho, compreensão, amor e solidariedade.

Ao Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais – LSCN pela disponibilização do difratômetro de raios X, pelo moinho utilizado para síntese da liga e pelas medidas de DSC.

Ao laboratório de materiais – Labmat pelas medidas de raios X e pela disponibilização do forno para síntese da liga pela técnica de fusão.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

“A menos que modifiquemos à nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo”.

Albert Einstein

## Resumo

Neste trabalho foi produzido o SnSe por duas rotas de síntese, por moagem de alta energia e por fusão. Para ambos os processos de síntese do SnSe foram utilizados os pós elementares de Sn e Se na composição nominal de Sn-50%Se em mols. Através da análise de raios X da amostra sintetizada pela técnica de moagem, foi observado uma nucleação muito rápida da liga em camadas ortorrômbicas de SnSe com uma notável estabilidade estrutural durante o processo de moagem, entretanto, a liga de SnSe que foi moída até 46h apresentou uma forte dependência com a atmosfera de moagem. Pela técnica de fusão dos pós elementares de Sn e Se foi obtido o SnSe em camadas muito orientadas. A análise do tamanho de cristalito e microdeformação das ligas produzidas mostrou a eficiência da moagem de alta energia na produção de pós nanoestruturados com um alto grau de defeitos em sua estrutura, por outro lado a amostra produzida por fusão apresentou uma baixa porcentagem de defeitos em sua estrutura com tamanho de cristalitos na ordem dos micrometros.

Palavras-chave: moagem de alta energia, microdeformação, Rietveld.

## Abstract

In this work the SnSe was produced by two routes of synthesis, by mechanical alloying and simple melting technique. For both SnSe synthesis processes, the Sn and Se elementary powders were used in the nominal composition of Sn-50%Se in mols. Through the X-ray analysis of the sample synthesized by the mechanical alloying technique, a very fast nucleation of the alloy was observed in orthorhombic layers of SnSe with remarkable structural stability during the milling process however, the SnSe alloy that was milled up to 46 h showed a strong dependence with the milling's atmosphere. By the fusion technique of the elementary powders of Sn and Se, the SnSe was obtained in very oriented layers. The analysis of the crystallite size and microstrain of the alloys produced showed the efficiency of mechanical alloying in the production of nanostructured powders with a high degree of defects in their structure, on the other hand, the sample produced by melting process presented a low percentage of defects in their structure with crystallite size in the order of micrometers.

Keywords: Mechanical Alloying, Microstrain, Rietveld.



## Lista de Figuras

Figura 1. Representação esquemática do material nanoestruturado formado por átomos com arranjo cristalino (círculos pretos) e átomos sem arranjo definido (círculos brancos) adaptado de Birringer 1989 [21].....	17
Figura 2. Figura de mérito dos materiais termoelétricos estudados nos últimos anos [29]. .....	19
Figura 3. Esquema do processo de formação de ligas para um sistema dúctil (adaptado de Rebelo et. al.) [34]. .....	21
Figura 4. Diagrama de fases do sistema SnSe [39]. .....	22
Figura 5. Esboço da mudança de organização após a transformação alotrópica entre os polimórficos de SnSe [42].....	23
Figura 6. Difração de raios X pelos planos de átomos A e B [47]. .....	25
Figura 7. Moinho SPEX utilizado na moagem dos pós. ....	33
Figura 8. Difrátômetro de raios X, a) BRUKER D2 Phaser e b) Empyrean da Panalytical.....	35
Figura 9. Calorímetro diferencial de varredura (Shimadzu).....	36
Figura 10. Forno tubular. ....	37
Figura 11. Difratograma da amostra moída nos tempos 15, 30, 45 e 60 minutos. As bolinhas indicam a fase de Sn e os triângulos a fase de SnO <sub>2</sub> .....	38
Figura 12. Difratograma de raios X mostrando a evolução da moagem do SnSe nos tempos de 1, 2, 3, 6, 9,12, 15, 18, 21, 28, 33, 36, 40 e 46 horas. ....	39
Figura 13. Difratograma da amostra moída por 100h sem abertura do jarro comparando com a amostra moída por 46h.....	41
Figura 14. Difratograma da amostra moída por 1h em azul e 100h em vermelho, observa-se no detalhe que o difratograma da amostra moída por 100h apresenta-se mais alargado. ....	42
Figura 15 Fração em peso da amostra moída por um período de 46h .....	44
Figura 16. DSC da amostra moída por 1h em azul e 100h em vermelho, observa-se 2 transformações exotérmicas referente a formação SnO <sub>2</sub> e do SnSe <sub>2</sub> , no detalhe é mostrado o DRX das amostras submetidas ao DSC.....	45

Figura 17. DRX da amostra moída por 100h em vermelho e em preto da amostra submetida ao processo de recozimento. ....	46
Figura 18. Refinamento de Rietveld com as deconvoluções das fases presentes na amostra sintetizada por fusão. ....	47
Figura 19. Amostra de SnSe fundida, observa-se os grandes cristais formados após o resfriamento. ....	48
Figura 20. DRX da amostra moída por 1h em preto e da amostra fundida em vermelho, pode-se observar a orientação preferencial no plano (4 0 0), no detalhe observa-se a célula unitária do SnSe com o plano onde ocorreu a orientação preferencial.....	48
Figura 21. Padrão experimental do DRX das amostras de SnSe moídas por 100h e da amostra fundida, respectivamente, sobrepostas pelo FWHM obtido durante o refinamento de Rietveld. ....	50
Figura 22. Representação tridimensional do mapa de deformação para o SnSe: 1h (azul), 100h (preto), recozido (ciano) e fusão (vermelho).....	51
Figura 23. Célula unitária do SnSe com os planos que apresentaram maior deformação (4 0 0) e (0 0 2) em evidência.....	53

## LISTA DE TABELA

Tabela 1 Caráter exotérmico ou endotérmico dos picos de DSC, de acordo com sua origem física. ....	31
Tabela 2: Características do moinho SPEX e as variáveis de processo utilizadas. ....	34
Tabela 3. Parâmetros de confiabilidade do método de Rietveld obtidos no programa GSAS. ....	43
Tabela 4. Valores da microdeformação dos planos (4 0 0), (0 2 0) e (0 0 2) para todas as amostras sintetizadas. ....	52
Tabela 5. Valores refinados para o tamanho de cristalito, parâmetros de rede, coeficiente de mistura ( $\eta$ ) e parâmetros de qualidade do refinamento $R_{wp}$ e $\chi^2$ ...	53

## SUMÁRIO

INTRODUÇÃO .....	13
OBJETIVOS.....	15
Geral .....	15
Específicos.....	15
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
1.1 Materiais nanoestruturados.....	16
1.2 Materiais termoelétricos .....	18
1.3 Formação de ligas pela moagem de alta energia.....	20
1.4 Sistema SnSe .....	22
2 MÉTODOS.....	24
2.1 Difração de Raios X (DRX).....	24
2.2 Método de Rietveld.....	25
2.3 Modelo de Stephens.....	29
2.4 Tamanho de cristalito .....	30
2.5 Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	31
3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS .....	33
3.1 Produção da Amostra.....	33
3.2 Difração de raios X .....	34
3.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) .....	36
3.4 Tratamento Térmico (TT).....	37
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	38
4.1 Síntese por moagem de alta energia.....	38
4.2 Refinamento pelo método de Rietveld.....	42
4.3 Análise da Largura de Linha .....	49
CONCLUSÃO.....	55
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	56

## INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, os materiais termoelétricos têm sido investigados devido ao seu alto potencial de converter calor em energia elétrica. Este processo de conversão de energia envolve apenas as propriedades do material. Desta forma, o módulo de geração de energia destes materiais não está relacionado ao movimento. A geração de energia utilizando estes materiais tem alta confiabilidade, não requer manutenção constante e não produz barulho. Por este motivo é indispensável o desenvolvimento de novos materiais termoelétricos para geração de energia a partir de diversas fontes de desperdício.

A eficiência dos materiais termoelétricos está associada a figura de mérito (ZT) [1]. Portanto, esses materiais têm que ter uma combinação ideal entre a condutividade elétrica, condutividade térmica e o coeficiente de Seebeck. Uma maneira de aumentar a figura de mérito é reduzindo a condutividade térmica do material, sem que haja perda das propriedades elétricas do mesmo. Estudos recentes mostram que materiais que possuem tamanhos de cristalito reduzido podem ter uma melhora significativa na eficiência termoelétrica devido a diminuição da condutividade térmica [2]. Esses materiais são classificados como materiais nanoestruturados.

Materiais nanoestruturados são caracterizados por uma estrutura com tamanho em dimensões nanométricas. Devido a estas dimensões extremamente pequenas, eles apresentam uma estrutura com grande fração volumétrica de contornos de grãos ou interfaces, que podem alterar as suas propriedades físicas e químicas. Essas variações resultam do tamanho reduzido, forma dos cristalitos e baixa densidade.

Historicamente, uma maneira bem-sucedida de aumentar a ZT é modificar a estrutura cristalina de um composto pela adição de defeitos [3]. A introdução de defeitos na estrutura cristalina de um material causa a dispersão dos fônons, reduzindo a condutividade térmica. Uma das técnicas utilizadas para este fim é a moagem de alta energia, que consiste na mistura e moagem de pós de partida. O diferencial desta técnica é a capacidade de produzir ligas estáveis e metaestáveis,

fases intermetálicas, nanoestruturadas, mesmo em sólidos imiscíveis, tudo isso com um grande número de defeitos.

Recentemente os monocristais de SnSe têm chamado a atenção da comunidade científica, pois um artigo científico publicado na *Letters Nature* por Zhao et al. (2014) [4] apresentou uma ZT recorde de  $\approx 2,62$  a 933K. Isso impulsionou a pesquisa do SnSe e de outros materiais com estrutura em camadas. Muito embora a liga SnSe já tivesse sido estudada, a mesma foi subestimada pela comunidade acadêmica que estuda materiais termoelétricos. No entanto sua estrutura em camadas e propriedades anisotrópicas aliadas a um baixo fator de potência e condutividade térmica despertou um novo interesse na pesquisa da liga SnSe [4].

O monoseleneto de estanho (SnSe) é um material semicondutor do grupo IV-VI que possui propriedades eletrônicas e ópticas únicas devido à sua estrutura em camadas e suas propriedades anisotrópicas. O SnSe possui um cristal com simetria ortorrômbica em condições ambientais com um band gap direto de aproximadamente 0,9 eV, o que faz com que este dispositivo seja um excelente candidato para dispositivos fotovoltaicos [5]. Além disso, a liga tem sido referida como material de grande potencial para aplicação em dispositivos termoelétricos em temperaturas acima de 800K, e por consistir de elementos abundantes com baixa toxicidade, quando comparado a outras ligas como  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [6].

## **OBJETIVOS**

### **Geral**

Produzir e caracterizar a liga SnSe por moagem de alta energia e por fusão.

### **Específicos**

- Caracterizar por difração de raios X.
- Investigar a formação das ligas
- Investigar a estabilidade térmica do SnSe moído por 1h e 100h, através da técnica de DSC.
- Refinar as estruturas cristalinas utilizando o método de Rietveld para determinação de tamanho de cristalito, microdeformação, orientação preferencial e quantificação de fases.

## 1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1 Materiais nanoestruturados

Os materiais nanoestruturados têm sido estudados devido as suas propriedades únicas. Existem diversas aplicações onde os materiais nanoestruturados podem ser empregados. Citam-se na conversão de energia (materiais termoelétricos) [7], na fabricação de células solares [8], mídias para gravação óptica em CD e DVD-RAM [9] [10], transmissão em infravermelho [11], xerografia, fotodeteccção, LEDs e lasers de diodo [12], núcleos de transformadores [13], sensores para deteccção de gases [14], entre outros.

Materiais nanoestruturados são definidos como materiais policristalinos de fases simples ou multifásicos com tamanho de grão na ordem de nanômetros e constituídos principalmente de cristalitos [15]. Segundo Gleiter (2000) [16], um material nanoestruturado apresenta uma microestrutura com tamanho, em pelo menos uma direção, na ordem de poucos nanômetros.

Por apresentarem dimensões extremamente pequenas, os materiais nanoestruturados são caracterizados por uma grande fração volumétrica de contornos de grãos ou interfaces, aos quais podem alterar uma variedade de propriedades físicas e químicas, quando comparados a materiais cristalinos convencionais [17] [18]. Essas variações estão relacionadas com o tamanho reduzido e formato dos cristalitos, baixa densidade e número de coordenação nas interfaces entre os elementos estruturais [19] [20].

Com a ajuda do modelo de esferas rígidas, podemos representar um material nanocristalino, na suposição de que todos os átomos do material são da mesma espécie química, com arranjos diferentes [21]. A estrutura é constituída por duas componentes, cristalina e interfacial. A primeira é formada por cristalitos com tamanhos inferiores a 100 nm e preserva a estrutura massiva do material; a segunda é formada pelos átomos das regiões de interface e de contorno de grão, conforme a Figura 1.



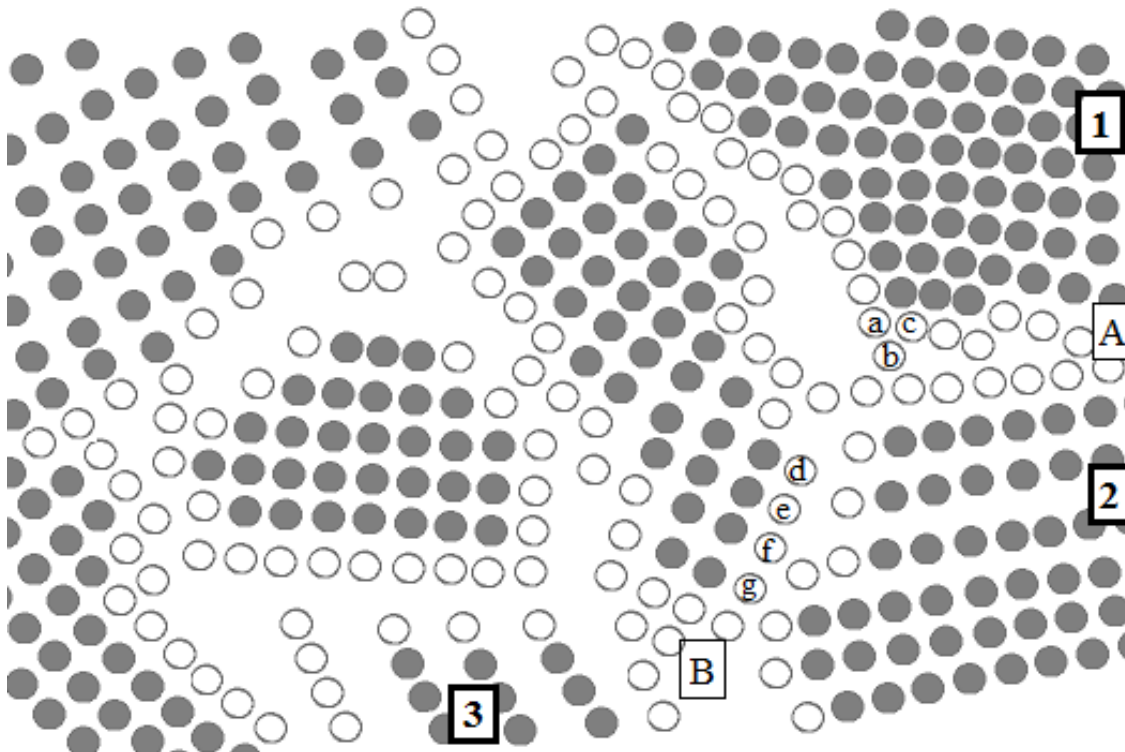


Figura 1. Representação esquemática do material nanoestruturado formado por átomos com arranjo cristalino (círculos pretos) e átomos sem arranjo definido (círculos brancos) adaptado de Birringer 1989 [21]

Os cristais da região 1, 2 e 3 são diferentes entre si, e os átomos do contorno “A” tem uma direção cristalográfica diferente do contorno “B”. A ordem local (número de coordenação e distâncias interatômicas) entre os átomos “abc” difere completamente dos átomos “gfed”. Esta diferente ordem local em diferentes pontos do material mostra que a componente interfacial não pode ser classificada nem como amorfa nem como aleatória. O que se sugere é que os átomos presentes na componente interfacial possuem orientação ao acaso, o mesmo acontece para as outras regiões de contornos que apresentam cerca de  $10^{19}$  arranjos atômicos diferentes [21].

Dependendo do método de fabricação utilizado para sintetizar materiais nanoestruturados, diferentes tipos de defeitos podem ser introduzidos (lacunas, contorno de grão, tensões, defeitos de encaixe entre diferentes estruturas, deformações, discordâncias, linhas de defeitos, falhas de empilhamento, entre outros). Desta forma, pode-se controlar a microestrutura dos materiais dando-lhes

novas propriedades como aumento de dureza, ponto de fusão, mudança nas propriedades ópticas e etc. [16].

## 1.2 Materiais termoelétricos

Os materiais termoelétricos são conversores de energia de estado sólido, cuja combinação de propriedades térmicas, elétricas e semicondutoras lhes permitem a conversão direta de calor em eletricidade [22] [23]. Seebeck descobriu a existência de correntes termoelétricas enquanto observava efeitos eletromagnéticos associados com circuitos bismuto/cobre e bismuto/antimônio. Seus experimentos mostram que quando as junções de dois metais dessemelhantes formando um circuito fechado são expostas a temperaturas diferentes, uma força eletromotriz térmica é gerada, induzindo o aparecimento de uma corrente elétrica contínua nessa malha [24].

O efeito Seebeck está relacionado à conversão de energia térmica em energia elétrica com o aparecimento de uma corrente elétrica na malha. A tensão Seebeck se refere à força eletromotriz térmica em uma condição na qual a corrente elétrica seja nula, ou seja, que o circuito esteja em malha aberta. A eficiência dos dispositivos termoelétricos depende da sua geometria e está fortemente relacionada a figura de mérito (ZT) de acordo com a Equação (1) [25] [26]:

$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{K} \quad (1)$$

Onde S é o coeficiente de Seebeck (d.d.p/  $\Delta T$ ), T é a temperatura,  $\sigma$  é a condutividade elétrica e  $k = k_e + k_f$  é a condutividade térmica, consistindo das contribuições dos elétrons/buracos e fônons, respectivamente. O termo ZT é adimensional e para uso prático deve ser maior que a unidade. A figura de mérito ZT é importante e representa o desempenho dos dispositivos termoelétricos a semicondutores [27].

A complexa relação dos parâmetros torna difícil a modificação de uma

propriedade independente para a melhora da ZT. No entanto, ao longo das últimas décadas, grandes progressos foram feitos no campo termoelétrico abrangendo diversas estratégias para melhorar o fator de potência e reduzir a condutividade térmica. A Figura 2 resume os valores de ZT relatados no período de 1960 a 2015 [28]. De acordo com a temperatura de trabalho, os materiais termoelétricos podem ser divididos em três faixas [29]: Para aplicações à temperatura ambiente e recuperação de calor até 200°C as ligas de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  possuem a maior figura de mérito tanto nos sistemas termoelétricos do tipo n como nos do tipo p. As ligas de  $\text{PbTe}$ ,  $\text{GeTe}$  e  $\text{SnTe}$  são utilizadas para geração de energia a temperaturas na faixa de 500 a 900K, temperatura considerada na faixa intermediária. Os geradores termoelétricos bem-sucedidos e de alta temperatura (> 900 K) são fabricados utilizando a liga de  $\text{SiGe}$  em dispositivos do tipo n e p [29].

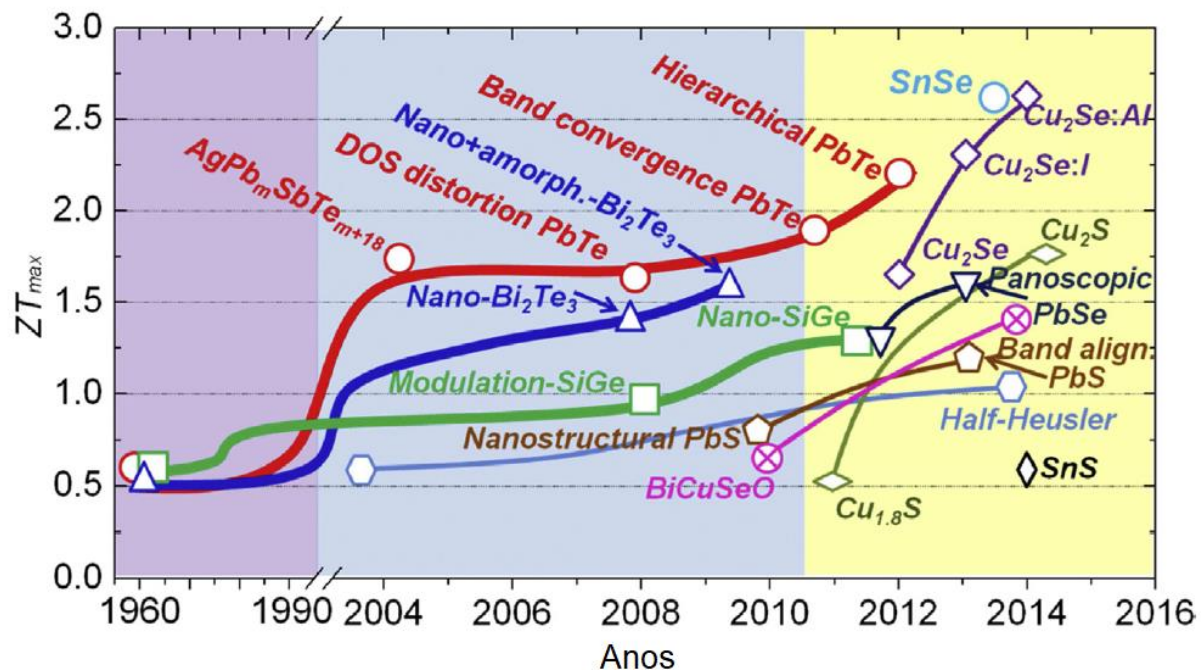


Figura 2. Figura de mérito dos materiais termoelétricos estudados nos últimos anos [29].

### 1.3 Formação de ligas pela moagem de alta energia

A moagem de alta energia tem sido amplamente utilizada como um processo de síntese visando a modificação das propriedades dos materiais no estado sólido, devido a sua grande aplicabilidade na formação de ligas e materiais nanométricos, mesmo em sistemas imiscíveis [30]. Esta técnica tem a vantagem de produzir pós compósitos ultrafinos com alta homogeneidade, mesmo em sistemas insolúveis como Ta - Cu. A obtenção de pós nanoestruturados através da moagem de alta energia (MAE) ocorre pela grande deformação plástica seguida de fratura dos pós compósitos [31]. O mecanismo fundamental na produção de pós com microestrutura controlada via MAE é a soldagem, fratura e ressoldagem de uma mistura de partículas em uma carga de esferas moedoras altamente energéticas [32].

O processo de moagem de componentes dúcteis se inicia pelo achatamento das partículas e pela formação de uma fina camada soldada nos corpos moedores [33]. Na sequência do processo, estas partículas achatadas soldam-se entre si, formando uma estrutura lamelar dos materiais constituintes, este processo é acompanhado de um substancial aumento no tamanho de partículas. Para tempos de moagem superiores, devido aos sucessivos eventos de deformação e soldagem, as partículas encruam e se fragmentam com uma morfologia equiaxial. A próxima etapa consiste em eventos de soldagem aleatória, promovida pela soldagem das partículas equiaxiais. Ocorre nesta fase o início da formação da liga metálica devido à diminuição das distâncias de difusão, ao aumento da densidade de defeitos da rede e à elevação de temperatura que pode ocorrer durante a moagem [30]. Após este estágio o tamanho de partículas e a dureza tendem a estabilizar e com a continuidade da moagem, há formação de liga em nível atômico. Nesta fase, ocorre um razoável balanço entre os eventos de soldagem e fratura. A Figura 3 mostra a representação esquemática desta sequência de eventos responsáveis pela formação de liga em materiais dúcteis.

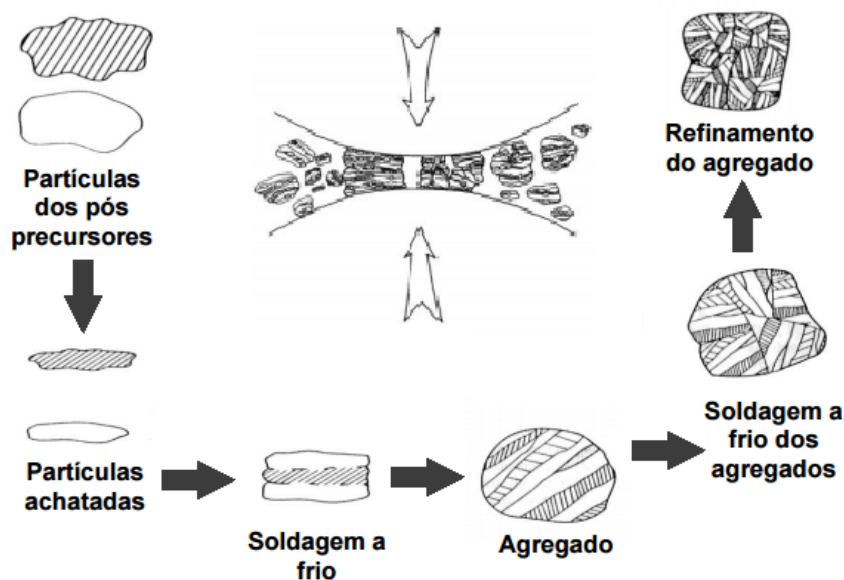


Figura 3. Esquema do processo de formação de ligas para um sistema dúctil (adaptado de Rebelo et. al.) [34].

A moagem de alta energia é realizada em moinhos, e diferentes tipos podem ser utilizados. A diferença está na capacidade, tipo de movimento e eficiência de moagem [35]. Algumas das principais variáveis apontadas para esse processo e que são comuns nos diversos tipos de moinhos são: tempo de moagem, distribuição de tamanho e densidade das esferas, velocidade, razão massa das esferas para massa do pó (BPR), grau de preenchimento do jarro, agente controlador de processo, frequência de colisões, temperatura, e atmosfera de moagem [30] [36].

Nesta dissertação, o moinho utilizado para a fabricação da liga foi do tipo SPEX. Esse é um moinho do tipo vibratório, utilizado no tratamento de pequenas quantidades de amostras e que trabalha por meio da agitação de um jarro de moagem [31]. O moinho SPEX tem capacidade de produção de 10 e 20g. O movimento realizado é o de vai-e-vem com movimentos laterais nas bordas, os quais são executados em três dimensões, de forma que o frasco pareça estar descrevendo a forma de um oito ou sinal de infinito. Este moinho é considerado de alta energia por causa da amplitude (aproximadamente 5 cm) e velocidade de 1200 rpm do tipo de movimento, a velocidade das esferas chega até 5m/s, fazendo com

que a força de impacto das esferas com elas mesmas e destas com o jarro de moagem seja muito grande, promovendo a mistura e moagem do pó [30].

### 1.4 Sistema SnSe

Os semicondutores do grupo IV–VI da tabela periódica estão entre os materiais mais interessantes da física de estado sólido, devido suas propriedades optoeletrônicas e termoelétricas [37]. A Figura 4 mostra o diagrama de fases do Sn – Se. Pode-se observar que existem 2 compostos intermetálicos: SnSe e SnSe<sub>2</sub>. Segundo Achimovičová (2011) [38], a entalpia para formação destes compostos é negativa, de acordo com as seguintes reações:

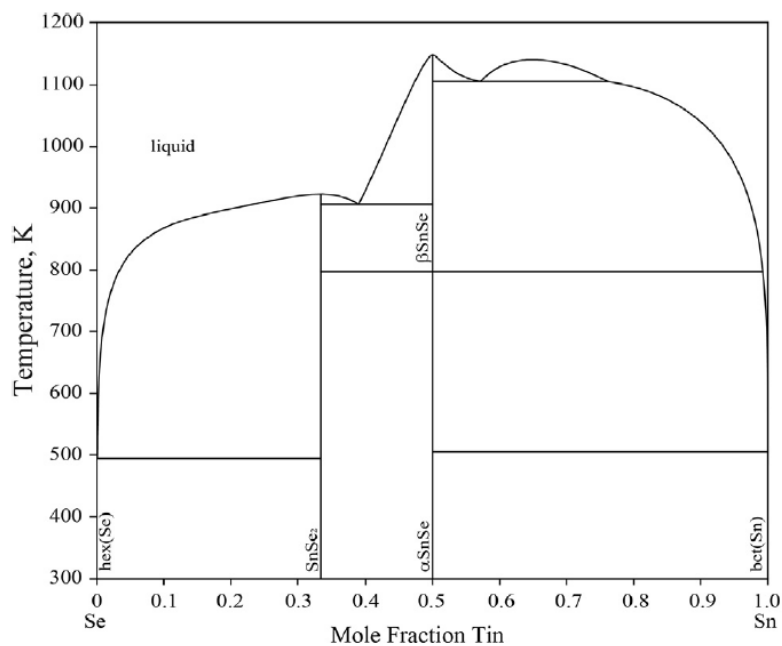
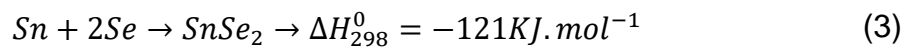
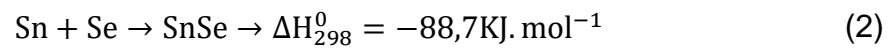


Figura 4. Diagrama de fases do sistema SnSe [39].

O SnSe possui uma estrutura em camadas com uma célula unitária do tipo ortorrômbica e grupo espacial Pnma. Esta fase é estável a partir da temperatura ambiente até cerca de 750 – 800K [40]. Há aproximadamente 800K, o SnSe sofre uma transição de fase alotrópica, mudando para uma fase de maior simetria (grupo espacial Cmcm [41]). A Figura 5 adaptada de Serrano et. al. (2016) [42] mostra um esboço da transformação alotrópica entre os polimorfos de SnSe, pelo deslocamento contínuo dos parâmetros X dos átomos de Sn e Se na fase Pnma. Isso dá origem à novas ligações químicas, aumentando a coordenação de Sn no plano ac da fase Cmcm. A força motriz para esta transição de fase ocorre, pois o SnSe têm uma tendência a formar ligações covalentes adicionais à medida que a temperatura aumenta.

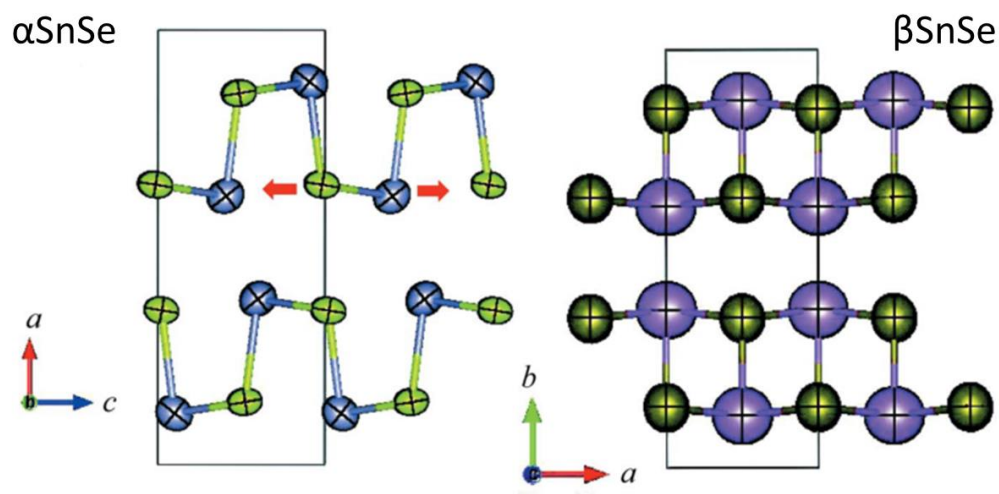


Figura 5. Esboço da mudança de organização após a transformação alotrópica entre os polimórficos de SnSe [42].

## 2 MÉTODOS

### 2.1 Difração de Raios X (DRX)

O conhecimento atual das estruturas cristalinas atômicas e moleculares foi obtido principalmente pelo uso da técnica de difração de raios X [43]. Esta técnica pode ser usada para a determinação de uma gama de características físicas e químicas dos materiais. É amplamente utilizada em campos da ciência e tecnologia. As aplicações incluem análise de fases, isto é, os tipos e as quantidades das fases presentes na amostra, a estrutura da célula unitária do cristal, textura cristalográfica, tamanho cristalino, entre outros [44].

Os raios X são uma forma de radiação eletromagnética que possuem elevadas energias e comprimentos de ondas curtos, que são da ordem de magnitude dos espaçamentos atômicos (em sólidos). Quando um feixe de raios X de um só comprimento de onda, com a mesma ordem de grandeza das distâncias atômicas de um material, incide sobre este, os raios X são espalhados em todas as direções. Grande parte da radiação espalhada por um átomo cancela a radiação espalhada pelos outros átomos. No entanto, os raios X que atingem certos planos cristalográficos em ângulos específicos, interferem construtivamente em vez de serem anulados. Esse fenômeno recebe o nome de difração.

W.L.Bragg propôs então que o cristal era constituído por uma rede de íons dispostos em planos paralelos, conforme observa-se na Figura 6, e que as condições para se obter um pico de intensidade acentuada para a radiação espalhada são: (1) que as ondas incidentes (raios X) devem ser refletidas especularmente (ângulo de incidência igual ao de reflexão) por íons em qualquer plano; (2) que os raios refletidos por sucessivos planos devam se interferir de maneira construtiva [45].

A base da difração é a lei de Bragg [46], que descreve as condições sob as quais ocorre difração em materiais cristalinos. Os raios X são difratados, isto é, o feixe é reforçado quando as condições satisfazem a Equação (4):



$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (4)$$

Onde:  $n$  é a ordem de difração (normalmente considera-se  $n = 1$ ),  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $d$  é a distância entre os planos atômicos (interplanar) da rede cristalina e  $\theta$  é o semiângulo de difração entre os raios incidentes e a rede cristalina.

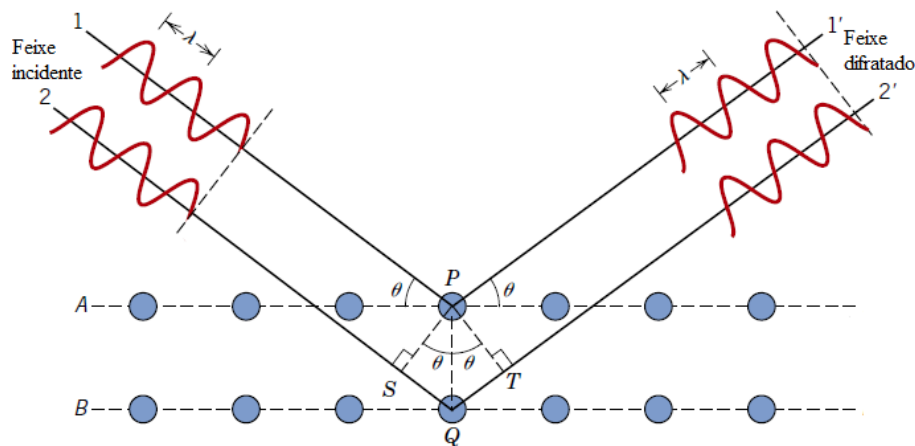


Figura 6. Difração de raios X pelos planos de átomos A e B [47].

## 2.2 Método de Rietveld

O método de Rietveld foi desenvolvido em 1969 por H. M. Rietveld e é utilizado para quantificar frações de fases cristalinas, refinar os parâmetros de rede da célula unitária, posições atômicas, determinar o tamanho de cristalito, microdeformação na rede cristalina, determinação de estruturas cristalinas, indexação de fases cristalinas e orientação preferencial [48] [49].

O refinamento utilizando o método de Rietveld consiste no refinamento de estruturas cristalinas com base nos dados de difração de raios X ou nêutrons. A estrutura cristalina é ajustada de modo que o difratograma calculado, com base numa estrutura previamente definida como padrão, se aproxime o máximo do

difratograma observado, ou seja, ao final do refinamento o conjunto de parâmetros que foram refinados representam a estrutura cristalina do material analisado ou a melhor representação desta [49].

O refinamento pelo método de Rietveld utiliza o padrão de difração para uma amostra. O perfil calculado é ajustado, ponto a ponto linha a linha, ao obtido experimentalmente através de vários parâmetros, largura a meia altura dos picos (FWHM), fator de escala, posições atômicas, radiação de fundo, parâmetros de rede e *etc.* O perfil é ajustado pelo método dos mínimos quadrados. A cada ciclo, as variáveis refinadas são modificadas, de modo a se obter o melhor ajuste possível entre o padrão de difração calculado e o padrão observado. O ajuste é considerado bom quando o difratograma observado está bem fitado pelo padrão calculado [50] [51]. Um pré-requisito básico para a utilização do método de Rietveld é um conhecimento básico em cristalografia e utilizar medidas de raios X de boa qualidade, os picos difratados devem possuir no mínimo dez pontos acima da metade da sua altura com incremento  $2\theta$  constante.

Para se chegar a menor diferença entre a intensidade observada ( $y_{oj}$ ) e a calculada ( $y_{cj}$ ) é utilizada a função dos mínimos quadrados Equação (5).

$$S_y = \sum_j w_j (y_{oj} - y_{cj})^2 \quad (5)$$

Onde o somatório ocorre sobre os  $j$ -ésimos passos (posição angular) do difratograma,  $w_j = 1/y_{oj}$  é relativo à intensidade observada e  $y_{cj}$  é a intensidade calculada, no  $j$ -ésimo passo. O método de Rietveld varia os parâmetros refinados a cada ciclo de modo que a soma do quadrado da diferença entre a intensidade observada e a calculada atinja um valor mínimo [52] [53].

A qualidade do refinamento pode ser acompanhada por algumas funções residuais. Existe um conjunto para cada dado de difração. Estas funções avaliam o quão bom está o refinamento e cobrem todo o padrão observado, exceto regiões que tenham sido excluídas. Um dos parâmetros utilizados para verificar a qualidade do refinamento é o  $R_{wp}$  (Equação (6)), enquanto o parâmetro  $R_{wp}$  variar significa que

o refinamento está sendo bem sucedido, quanto menor o valor de  $R_{wp}$  mais confiável é o refinamento. Valores abaixo de 10% são considerados satisfatórios, após vários ciclos de refinamento o parâmetro  $R_{wp}$  vai atingir um valor constante, significando que o mínimo foi atingido [49] [54] [32]. Se o parâmetro  $R_{wp}$  convergir para valores mais altos, significa que o difratograma calculado está convergindo para valores distantes do difratograma experimental, necessitando assim de uma análise mais detalhada dos parâmetros que estão sendo refinados.

$$R_{wp}(\%) = \left( \sqrt{\frac{\sum_j w_j (y_{oj} - y_{cj})^2}{\sum_j w_j (y_{oj})^2}} \right) \cdot 100 \quad (6)$$

Analisando matematicamente a Equação (6), observa-se que esta é a função que melhor reflete a evolução de refinamento, pois, o numerador desta equação é a própria função dos mínimos quadrados ( $S_y$ ). Além disso, este parâmetro é muito influenciado pelas funções que ajustam o perfil dos picos. Outro parâmetro a ser considerado é o parâmetro  $\chi^2$  chamado de "Good of Fitness" Equação (7). O valor de  $\chi^2$  deve estar próximo de 1.0 ao final do refinamento, quanto mais próximo deste valor maior é a confiabilidade do refinamento [49] [55].

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (7)$$

Onde  $R_{exp}$  é o valor estatisticamente esperado para o  $R_{wp}$ ,  $N$  é o número de pontos do difratograma que estão sendo utilizados no refinamento,  $P$  é o número de parâmetros refinados. A função do  $R_{exp}$  é dada por [49] [52] [55]:

$$R_{exp}(\%) = \left( \sqrt{\frac{(N - P)^2}{\sum_j w_j (y_{oj})^2}} \right) \cdot 100 \quad (8)$$

Todos os índices citados anteriormente fornecem informações acerca da

qualidade do refinamento, no entanto, os parâmetros descritos estão relacionados apenas com o perfil do difratograma. O fator  $R_{\text{Bragg}}$  que é descrito como uma função das intensidades integradas dos picos Equação (9) é o único parâmetro de qualidade do refinamento que possui relação com a estrutura cristalina do material e deve ser considerado durante a avaliação da qualidade do modelo refinado da estrutura cristalina.

$$R_{\text{Bragg}}(\%) = \left( \frac{\sum_j (I_{oj} - I_{cj})^2}{\sum_j I_{oj}} \right) \cdot 100 \quad (9)$$

Onde  $I_j$  é a intensidade atribuída a  $j$ -ésima reflexão de Bragg, calculada a partir da intensidade total, e relacionada com a estrutura cristalina (tipos de átomos, posições e deslocamentos atômicos) [49] [52].

Neste trabalho, a análise do perfil dos picos foi realizada utilizando a função de perfil *pseudo - Voight* Thompson-Cox-Hasting (pV-TCHZ) (Equação (10)) modificada [56] (função perfil CW 4 no pacote GSAS [54]). A largura total à meia altura possui duas componentes, uma Gaussiana (G) e uma Lorentziana (L). O coeficiente de mistura  $\eta$  (Equação (11)) define se o perfil dos picos são mais Lorentzianos ou Gaussianos. Logo pV-TCHZ é descrita como uma função da largura de linha  $\Gamma$  (Equação(12)), isso permite relacionar os alargamentos com as características físicas de cada fase refinada [49] [56].

$$\text{pV} - \text{TCHZ} = \eta L + (1 - \eta)G \quad (10)$$

$$\eta = 1,36603 (\Gamma_L/\Gamma) - 0,47719 (\Gamma_L/\Gamma)^2 + 0,1116(\Gamma_L/\Gamma)^3 \quad (11)$$

$$\Gamma = (\Gamma_G^5 + 2,69269\Gamma_G^4\Gamma_L + 2,42843\Gamma_G^3\Gamma_L^2 + 4,47163\Gamma_G^2\Gamma_L^3 + 0,07842\Gamma_G\Gamma_L^4 + \Gamma_L^5)^{\frac{1}{5}} \quad (12)$$

As componentes da largura a meia altura de Gauss  $\Gamma_G$ , modificada por Young e Desai (1989) [57], e de Lorentz  $\Gamma_L$  são descritas pela Equação (13) e (14) respectivamente. A modificação na Equação 13 consiste na adição do parâmetro Z para prover uma componente constante em  $d^*$  na FWHM da gaussiana. [49]

$$\Gamma_G = (Utg^2\theta + Vtg\theta + W + Z/\cos^2\theta)^{1/2} \quad (13)$$

$$\Gamma_L = Xtg\theta + Y/\cos\theta \quad (14)$$

Na expressão Gaussiana Equação (13) os parâmetros U, V e W são os termos de Caglioti (1958) [58] e dependem do padrão instrumental e não devem ser refinados com exceção do parâmetro isotrópico de microdeformação U, que pode ser refinado apenas se o material analisado possuir uma microdeformação igual em todas as direções. Os parâmetros X e Y da Equação (14) são referentes a largura de linha Lorentziana causada pelo tamanho de cristalito [49] [56].

### 2.3 Modelo de Stephens

Para se obter um bom ajuste entre os perfis difratados e observados deve-se levar em consideração o alargamento dos perfis de difração. Durante o refinamento pelo método de Rietveld deve-se observar se a largura dos picos são monotonicamente crescente em função do ângulo  $2\theta$ , se o alargamento dos picos não for uma função monotonicamente crescente em função do ângulo  $\theta$  o material analisado possui uma microdeformação anisotrópica, ou seja, as deformações presentes na amostra serão diferentes para cada direção cristalográfica [34].

Na função de perfil CW 4 no pacote GSAS [54] também está implementada uma função para calcular a microdeformação anisotrópica descrita por uma forma semi-empírica que foi desenvolvida por P. W. Stephens [59]. Neste trabalho foi proposto um modelo fenomenológico de ampliação anisotrópica de largura de linha para difração de pó considerando a distribuição dos parâmetros métricos da rede cristalina da amostra. Neste modelo, cada cristalito é considerado como tendo seus próprios parâmetros de rede, como uma distribuição multidimensional em toda a amostra de pó. A largura de cada reflexão pode ser expressa em termos de momentos desta distribuição, o que leva naturalmente a parâmetros que podem ser variados para alcançar ajustes mais próximos aos reais [59] [60]. A expressão para o alargamento de linha anisotrópico é mostrada na Equação (15)

$$\Gamma_S^2 = \sum_{HKL} S_{HKL} h^H k^K l^L, H + K + L = 4 \quad (15)$$

Onde  $h$ ,  $k$  e  $l$  são os índices de Miller e os coeficientes  $S_{HKL}$  são definidos pela simetria do cristal. A função  $S_S(hkl)$  para simetria ortorrômbica é dada pela seguinte Equação (16).

$$S_S(hkl)^2 = \frac{\pi d_{hkl}^2}{18000} [S_{400}h^4 + S_{040}k^4 + S_{004}l^4 + 3(S_{220}k^2k^2 + S_{202}h^2l^2 + S_{022}k^2l^2)] \quad (16)$$

Onde  $d_{hkl}$  é a distância interplanar, os 6 parâmetros  $S_{hkl}$  são obtidos durante o refinamento. É importante salientar que a função de  $S_S(hkl)$  é diferente para cada tipo de geometria do cristal. O manual do GSAS [54] apresenta uma equação para todos os tipos de simetria.

## 2.4 Tamanho de cristalito

O tamanho de cristalito foi calculado segundo equação de Scherrer (Equação (17) para cada plano cristalográfico  $(h k l)$ .

$$D = \frac{0,91\lambda}{\beta_L \cos\theta} \quad (17)$$

Onde  $\beta_L$  é a amplitude integral Lorentziana do perfil simulado de acordo com a Equação (18). Na função pseudo-Voigt  $\beta_L$  pode ser calculado usando o FWHM ( $\Gamma$ ) e o coeficiente de mistura  $\eta$  Equação (11) parâmetro obtido diretamente da análise Rietveld [61].

$$\beta_L = \frac{\pi\Gamma}{2} (0,72928\eta + 0,19289\eta^2 + 0,07783\eta^3) \quad (18)$$

## 2.5 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

O DSC é uma das técnicas analíticas mais utilizadas na investigação de materiais. Esta técnica pode ser usada para caracterizar as propriedades físicas relacionadas com a mudança de temperatura de uma grande variedade de materiais.

A técnica DSC mede a diferença de energia fornecida a uma substância em análise e a um material de referência em função da temperatura, enquanto estas são submetidas a uma programação controlada de temperatura [62]. Baseia-se em medir o fluxo de calor que a amostra absorve ou emite em função do tempo ou da temperatura [63]. As medidas de DSC permitem investigar a evolução térmica dos materiais e também avaliar grandezas como pureza, capacidade térmica, efeitos endotérmicos e exotérmicos, calor de transição, temperatura de transições vítreas, relaxação térmica e suas propriedades [64] [65].

Na Tabela 1 apresentamos um resumo dos principais eventos térmicos, relacionados aos fenômenos físicos observados durante a análise do DSC e sua forma característica [66].

Tabela 1 Caráter exotérmico ou endotérmico dos picos de DSC, de acordo com sua origem física.

Fenômeno Físico	Variação de Entalpia	
	Endotérmico	Exotérmico
Fusão	X	
Vaporização	X	
Sublimação	X	
Adsorção		X
Dessorção	X	
Absorção	X	
Transição de Ponto Curie	X	
Transição vítrea	<b>Mudança na linha base, sem picos</b>	
Transição de cristal líquido	X	
<b>Químico</b>		
Quimissorção		X

Dessolvatação	X	
Desidratação	X	
Decomposição		X
Degradação oxidativa		X
Oxidação em atmosfera gasosa		X
Redução em atmosfera gasosa	X	
Reação de óxido-redução		X
Combustão		X
Polimerização		X
Pré-cura (resinas)		X
Reações catalíticas		X

A técnica DSC de fluxo de calor permite identificar reações exotérmicas e/ou endotérmicas em um determinado intervalo de temperatura. Essas reações podem ser associadas a fenômenos físicos ou químicos como mostrados na Tabela 1. As medidas de DSC podem ser usadas para calcular as variações de entalpia ( $\Delta H$ ) provenientes de transformações de fases, ponto de fusão, reações de oxidação e etc.



### 3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

#### 3.1 Produção da Amostra

Foi produzida uma liga de Sn50%Se em mols a partir dos pós elementares de estanho (Alfa Aesar, pureza 99,995% - 100 mesh) e selênio (Alfa Aesar, pureza 99,999% - 325 mesh). Os pós de partida foram pesados em uma balança SHIMADZU modelo (AUW220D) de alta precisão (0,01mg). O peso do estanho foi de 2,80 g e o de selênio 1,86 g.

A liga foi sintetizada em um moinho do tipo vibratório modelo SPEX 8000M Mixer/Mill (Figura 7). Foram produzidas 3 amostras por moagem. A primeira amostra produzida foi moída durante 46h, nos intervalos de tempos de 0,25, 0,5, 0,45, 1, 2, 3, 6, 9,12, 15, 18, 21, 28, 33, 36, 40 e 46 horas, sendo aberta nestes intervalos de tempos, para acompanhar a evolução estrutural da amostra através do DRX.

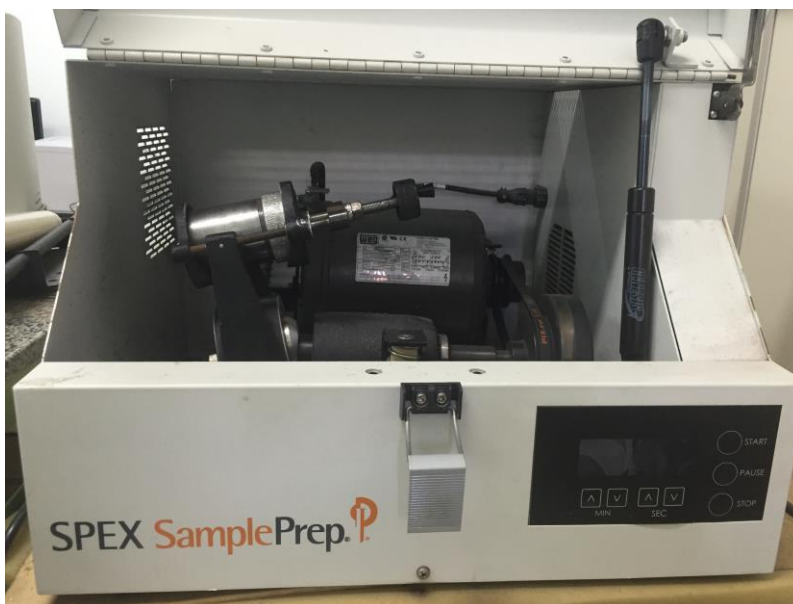


Figura 7. Moinho SPEX utilizado na moagem dos pós.

Após análise dos difratogramas da amostra moída por 46h, foi observado que o SnSe forma completamente com 1h de moagem. Com base nisto, foi feita uma segunda amostra moendo o SnSe por 1h ininterrupta sem a abertura do jarro.

A fim de produzir uma amostra com um grande número de defeitos, e verificar o processo de oxidação da liga, foi produzida uma liga de SnSe moída por um período de 100h sem a abertura do jarro, onde a cada 1h de moagem o jarro era virado para evitar que os reagentes dentro do mesmo ficassem aglomerados em apenas uma região. Esta moagem foi realizada num período de 10 dias, sendo moída 10h por dia. As variáveis utilizadas durante o processo de moagem para todas as amostras são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2: Características do moinho SPEX e as variáveis de processo utilizadas.

Marca	Spex CertiPrep
Modelo	8000 Mixer/Mill
Capacidade útil do jarro	65 mL
Material do jarro	Aço temperado
Material das esferas	Aço temperado
Diâmetro das esferas	Conjunto padrão: 8 esferas de $d_0 = 8$ mm
Massa das esferas	15g
BRP	5:1
Massa da amostra	3 g
Atmosfera	Argônio

### 3.2 Difração de raios X

As mudanças estruturais foram analisadas em todas as amostras produzidas, utilizando um DRX, modelo BRUKER D2 Phaser diffractometer (Bruker AXS, Karlsruhe, Germany) (Figura 8 (a)), equipado com fenda de 0,6 mm, tubo de radiação de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,15406$  nm, 30 kV, 10 mA). As amostras foram analisadas em ângulos de varredura de 10 a 100° (THETA), num passo de 0,02°, com intensidades registradas por 1 segundo a cada passo. A identificação das fases a partir dos difratogramas obtidos por DRX foram feitas no programa PANalytical (XPert HighScore Plus).

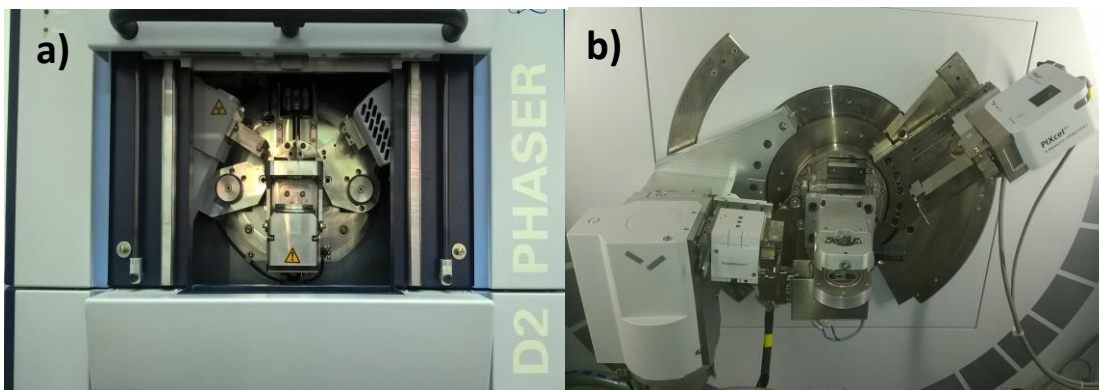


Figura 8. Difratorômetro de raios X, a) BRUKER D2 Phaser e b) Empyrean da Panalytical

Os dados de difração de raios X utilizados durante o refinamento de Rietveld foram coletados em um difratômetro modelo Empyrean da Panalytical (Holland) (Figura 8 (b)), operando no modo de reflexão, usando radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ), uma tensão de aceleração de 40 kV e corrente de 40 mA, equipado com um Espelho HD Bragg-Brentano, um soller de 0,02 rad, uma fenda anti-espalhamento de  $1^\circ$  e uma fenda de divergência de  $\frac{1}{4}^\circ$  no feixe incidente. No feixe difratado utilizou-se uma soller de 0,04 rad e uma fenda de anti-espalhamento de 9 mm. Os fótons de raios X foram detectados com um detector de área multicanal (PIXcel3D-Medipix3 1x1 detector). As medições foram realizadas na faixa angular de 5 a  $100^\circ$  ( $2\theta$ ), com passo de  $0.01313^\circ$  e 60 s a cada passo. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Materiais (LabMat) da UFAM

O método de Rietveld [51], implementado no pacote GSAS14 [54], foi utilizado para refinar os parâmetros estruturais obtidos a partir dos padrões de DRX, seguindo as diretrizes recomendadas pela IUCr (International Union of Crystallography) [67]. Para fitar o background foi utilizado a quarta função Polinomial de Chebyshev. A análise do perfil dos picos foi realizada utilizando a função de perfil Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt modificada (CW função de perfil 4 no programa GSAS).

### 3.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Após a síntese da liga, foi feito o DSC das amostras moídas por 1 e 100 h, para estudar o comportamento térmico da liga. A análise foi feita num DSC-60 (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan) (Figura 9), em cadinhos de alumínio, em um intervalo de temperatura de 50 a 580° C, com fluxo de argônio 30 ml/min, usando uma taxa de aquecimento de 10° C/min.



Figura 9. Calorímetro diferencial de varredura (Shimadzu).

O equipamento foi calibrado antes do ensaio utilizando um padrão de índio metálico de pureza 99,999% e ponto de fusão de 156,63°C. O procedimento de calibração foi feito realizando-se 3 procedimentos de correção, sendo eles a correção da temperatura, linha de base e o calor de fusão. Para correção da temperatura foi feita uma medida do material de referência (In). Através da diferença entre o ponto de fusão teórico e o medido foi possível calcular o ganho e a compensação de temperatura, após isto basta inserir os dados no software TA-60WS e salvar. Para correção do calor de fusão utilizou-se a mesma medida do padrão de índio e dividiu-se o calor de fusão teórico pelo medido. O quociente foi

então multiplicado pelo atual fator de calibração do calor de fusão. O procedimento de calibração da linha de base não necessita de uma amostra de referência, deve-se fazer a medida sem nada no detector. Após a medida, ajustou-se a linha de base no programa TA-60WS onde foi calculado um fator de ajuste K para as futuras análises [68].

### 3.4 Tratamento Térmico (TT)

A partir dos dados obtidos pela técnica de DSC foi feito um tratamento térmico de recristalização na amostra moída por 100 h. A temperatura foi de 180° C, com uma taxa de aquecimento de 10° C/min, por uma isoterma de 30 min, num forno tubular, com tubo de quartzo. Utilizou-se uma atmosfera de gás de argônio com fluxo constante para evitar oxidação do pó compósito e o resfriamento da amostra ocorreu dentro do forno (Figura 10).

Também foi produzida uma amostra por fusão, a partir dos pós percussores de estanho e selênio na mesma proporção em mols da amostra moída. Os pós percussores foram então macerados, em seguida foi feito uma pastilha de 20mm de diâmetro, onde a amostra foi colocada num cadinho de alumina e levada ao forno até uma temperatura de 300°C, por uma isoterma de 10 minutos, com fluxo contínuo de argônio. O resfriamento ocorreu dentro do forno para que a amostra se cristalizasse lentamente.



Figura 10. Forno tubular.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Síntese por moagem de alta energia

A Figura 11 mostra a evolução do SnSe moído nos tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos. Com 15 min de moagem a fase de SnSe foi praticamente formada, os picos referentes ao selênio não estão presentes no difratograma, restando apenas os picos de Sn situados em  $32,02^\circ$  e  $44,93^\circ$  identificados por uma estrela. Achimovičová (2011) [38] observou que com dez minutos de moagem 83% da fase de SnSe foi formada. Com 30 minutos de moagem, os mesmos picos ainda estão presentes, significando que a formação do SnSe ainda não está completa. Apenas com 45 minutos de moagem não se observa mais os picos referentes a fase do estanho, indicando a formação completa da fase de SnSe. O mesmo pode ser observado para 1 hora de moagem. Também foi identificado dois picos como sendo pertencentes ao óxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ), que está presente em todos tempos de moagem.

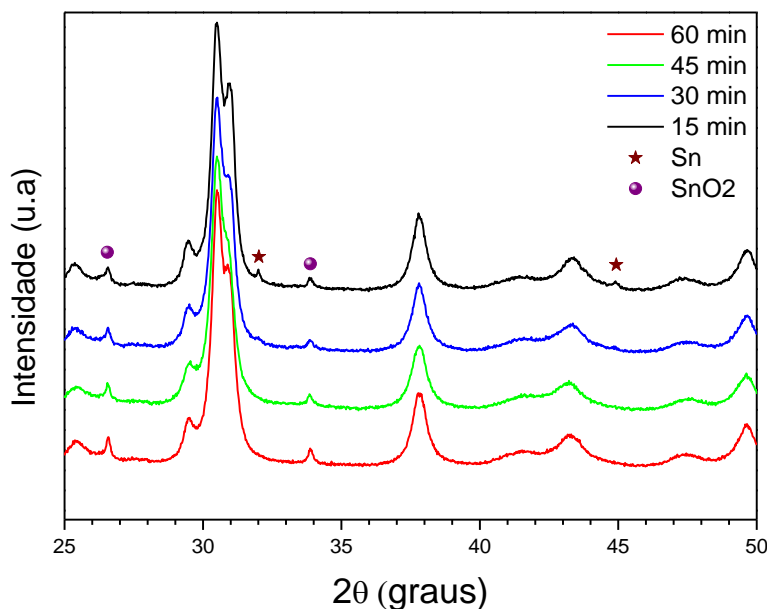


Figura 11. Difratograma da amostra moída nos tempos 15, 30, 45 e 60 minutos. As bolinhas indicam a fase de Sn e os triângulos a fase de  $\text{SnO}_2$

O difratograma da Figura 12 mostra a evolução do SnSe moído até 46h. Pode-se observar o crescimento da fase de SnO<sub>2</sub> em função do tempo de moagem, estes picos estão identificados por esferas. É importante salientar que o Sn quando moído sozinho é resistente a oxidação [52], entretanto quando ligado a átomos de Se, a fase de SnO<sub>2</sub> nucleia facilmente em função do tempo e temperatura [69]. Em temperaturas mais baixas que 200°C o oxigênio interage com o SnSe e leva a oxidação superficial da liga [70].

Como nenhum dos reagentes de partida apresentaram contaminação por óxidos, sugere-se que a oxidação se deu por conta de oxigênio residual dentro do jarro de moagem. Toda vez que o jarro era aberto para se fazer as medidas de difração, uma nova quantidade de ar preenchia o interior do mesmo renovando o oxigênio dentro do jarro, como o ar é composto na sua grande maioria por nitrogênio (78,08%), que é considerado estável a baixas temperaturas, e oxigênio (20,95%) [71] a oxidação da liga é mais suscetível de acontecer. Para afirmar que a oxidação se dava pelo retil de oxigênio foi feita uma outra síntese onde o jarro só seria aberto após 100h de moagem, que será discutida mais tarde.

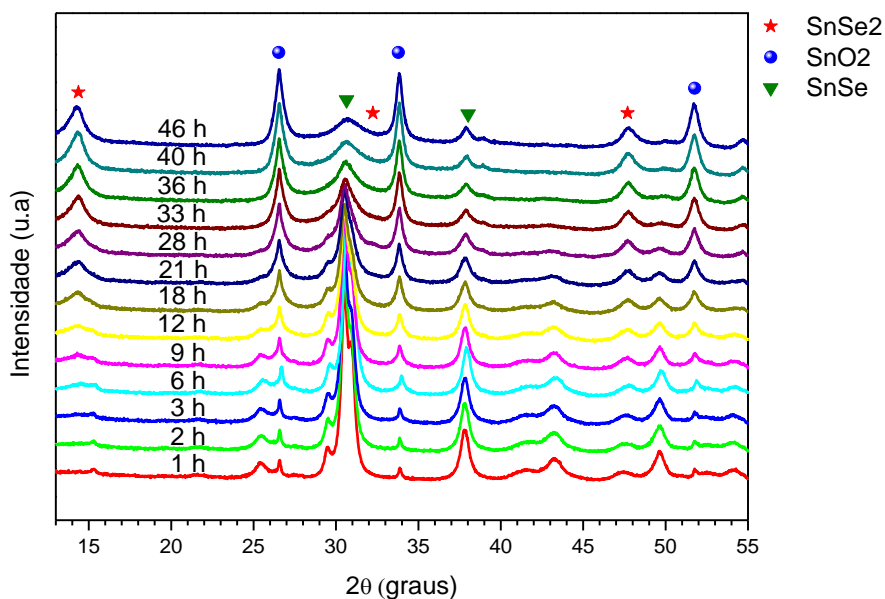
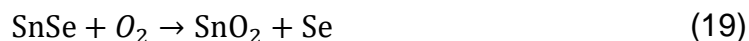


Figura 12. Difratograma de raios X mostrando a evolução da moagem do SnSe nos tempos de 1, 2, 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 28, 33, 36, 40 e 46 horas.

Em 6h de moagem observou-se a formação do SnSe<sub>2</sub>, representado por uma estrela. O SnSe<sub>2</sub> é um material com ótimas propriedades termoelétricas [72]. O surgimento dessa nova fase pode ser explicado em razão da formação do SnO<sub>2</sub>. Para que ocorra a formação do SnO<sub>2</sub>, um átomo de estanho tem que migrar da fase SnSe e se ligar ao oxigênio, restando assim selênio não reagido. Esse selênio se liga ao SnSe formando SnSe<sub>2</sub>, segundo as Equações 19 e 20. Essa reação ocorre porque o calor de formação do SnO<sub>2</sub> ( $\Delta H_0^{280} = -577,63$ ) [73] é menor que das outras reações mencionadas na Equação (2) e (3)



Ainda na Figura 12 pode-se observar o alargamento dos picos, indicando redução do tamanho de cristalito e aumento na microdeformação da rede cristalina. Segundo Cullity (1956) [74] o alargamento dos picos é proveniente da redução do tamanho de partícula, essa redução aumenta a área superficial, fazendo com que ocorra um aumento das interferências destrutivas, ocasionando uma redução de intensidade dos picos. Além disso, alguns dos feixes difratados estão ligeiramente fora de fase, fazendo com que haja um pequeno desvio no ângulo de Bragg, esse efeito faz com que os picos difratados fiquem mais alargados.

A Figura 13 mostra os difratogramas das amostras moídas por 46h, com abertura do jarro, e da amostra moída por 100h sem abertura do jarro. Pode-se verificar que na moagem de 100h houve a formação do SnSe e do SnO<sub>2</sub>, este em pequena quantidade, pois, apresenta os picos muito sutis. O Difratograma também mostra que não houve a formação da fase de SnSe<sub>2</sub>, isso comprova que o retil de oxigênio está diretamente relacionado com o aumento da oxidação em função do tempo de moagem.



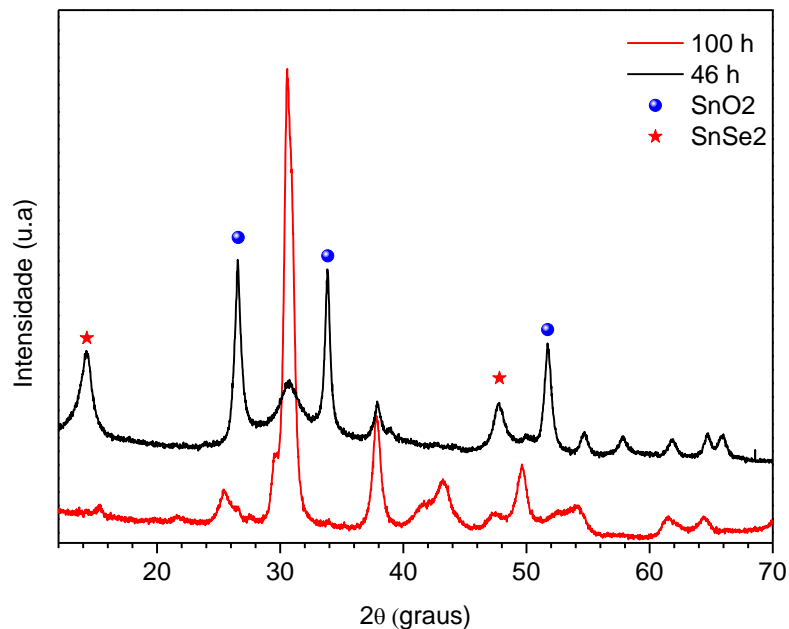


Figura 13. Difratoograma da amostra moída por 100h sem abertura do jarro comparando com a amostra moída por 46h.

A Figura 14 mostra o difratograma da amostra moída por 1h e 100h. O resultado da moagem de 100h foi o SnSe cristalino e uma fase de SnO<sub>2</sub>. A fase de SnO<sub>2</sub> sofreu muita deformação, isso pode ser observado no difratograma de raios X onde os picos principais do mesmo apresentam-se abaulados. A fase de SnSe sofreu pouca alteração quando comparada a mesma moída por 1h, porém o número de defeitos nesta amostra é muito grande, como pode ser visto no detalhe. O pico principal do SnSe moído por 100h é mais alargado e menos definido, indicando que esta amostra possui mais defeitos estruturais, o que era esperado, pois a moagem de alta energia é capaz de produzir ligas com grande densidade de defeitos na rede cristalina [75].

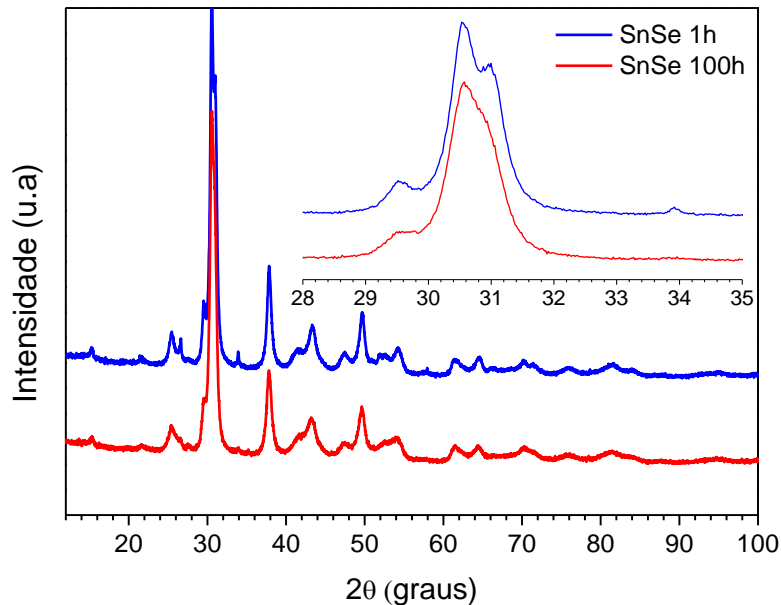


Figura 14. Difratograma da amostra moída por 1h em azul e 100h em vermelho, observa-se no detalhe que o difratograma da amostra moída por 100h apresenta-se mais alargado.

#### 4.2 Refinamento pelo método de Rietveld

O refinamento pelo método de Rietveld foi feito para todas as amostras, a tabela 2 mostra os parâmetros de confiabilidade obtidos durante o refinamento. Os valores de  $\chi^2$  estão entre 2,12 e 3,31, estes valores estão próximos a 1, valores próximos a 1 indicam que o refinamento é confiável, outro parâmetro muito utilizado é o  $R_{wp}$ , os valores de  $R_{wp}$  ficaram entre 3,68 e 4,62%, todos estes valores estão abaixo de 10% o que indica um bom ajuste da curva [67]. Os parâmetros de confiabilidade são muito importantes para averiguar se o refinamento está convergindo, mas uma análise dos difratogramas calculado e observado é de fundamental importância para definir se o refinamento realmente está convergindo para seu mínimo.

Tabela 3. Parâmetros de confiabilidade do método de Rietveld obtidos no programa GSAS.

Tempo de moagem (h)	R <sub>wp</sub> (%)	$\chi^2$
1	4,62	3,31
2	4,32	2,927
3	3,89	2,368
6	3,74	2,278
9	3,96	2,439
12	4,07	2,598
21	3,68	2,126
28	3,91	2,406
33	3,84	2,309
36	4,01	2,515
40	3,76	2,268
46	3,85	2,37

A partir do refinamento de Rietveld, foi possível obter a porcentagem das frações de fases (Figura 15) para cada um dos tempos de moagem. Observa-se que com 1 hora de moagem temos 98% de SnSe e apenas 2% de SnO<sub>2</sub>, com o aumento do tempo de moagem ocorre um aumento das porcentagens de fases de SnO<sub>2</sub> e SnSe<sub>2</sub> na mesma proporção, enquanto que a porcentagem da fase de SnSe reduz. Comprovando que as pausas para as medidas de DRX influenciaram na renovação do oxigênio dentro do jarro. Também se observa que com 40h de moagem as frações de fases do SnSe, SnSe<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub> convergem para um valor de aproximadamente 33,33%.

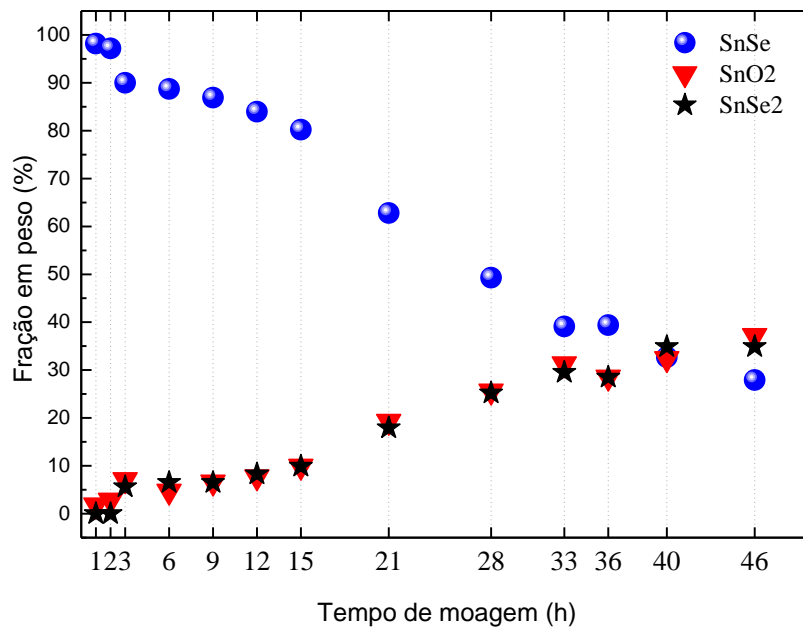


Figura 15 Fração em peso da amostra moída por um período de 46h

As amostras moídas por 1h e 100h foram selecionadas para serem analisadas por DSC, pois a amostra de 1h é a amostra homogênea onde garantimos que a liga SnSe foi totalmente formada, e a amostra de 100h é muito interessante, pois apresenta inúmeros defeitos em sua estrutura cristalina. A Figura 16 mostra o DSC das amostras moídas por 1h e 100h, ambas as amostras possuem um comportamento térmico semelhante com três reações exotérmicas. A primeira a 239,6°C referente a formação do SnO<sub>2</sub> a segunda transformação exotérmica é referente a formação do SnSe<sub>2</sub> e acontece em 387,8°C para o SnSe moído por 1h e 413,3°C para SnSe moído por 100h. A última transformação exotérmica é referente a mudança de fase  $\alpha$ SnSe grupo espacial Pnma para uma fase metaestável  $\beta$ SnSe grupo espacial Cmcm. A estrutura do tipo Pnma tem um volume expandido em comparação com a forma Cmcm de alta temperatura em 2,5% [76].

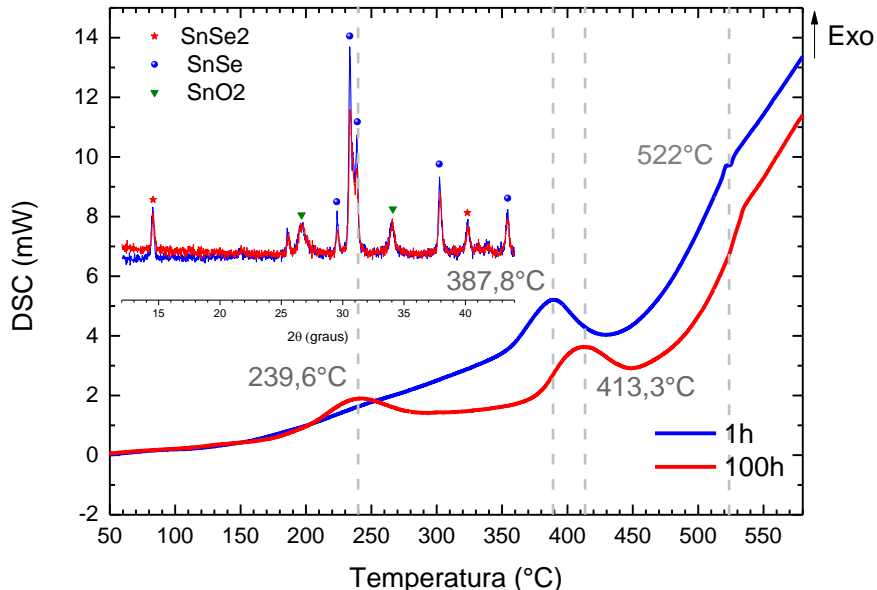


Figura 16. DSC da amostra moída por 1h em azul e 100h em vermelho, observa-se 2 transformações exotérmicas referente a formação  $\text{SnO}_2$  e do  $\text{SnSe}_2$ , no detalhe é mostrado o DRX das amostras submetidas ao DSC.

Foi feito DRX das amostras de 1h e 100h de moagem submetidas ao DSC. A análise dos difratogramas (no detalhe da Figura 16) revelou o surgimento de duas novas fases identificadas como  $\text{SnO}_2$  e  $\text{SnSe}_2$ , o que está em plena concordância com o DSC da amostra que apresentou dois picos exotérmicos. A última transformação não pode ser observada, pois a fase  $\beta\text{Snse}$  é metaestável, portanto só começa a existir numa temperatura de aproximadamente  $522^\circ\text{C}$  [42].

### 4.3 Síntese por Fusão

A fim de reduzir o número de defeitos na estrutura cristalina da amostra moída por 100h sem que aconteça a oxidação do Sn a  $239,6^\circ$ . Foi feito um recozimento na amostra a uma temperatura de  $180^\circ\text{C}$  por um período de 30 minutos. O curto tempo de recozimento foi escolhido para promover a relaxação de

defeitos sem que ocorra um aumento considerável no tamanho de cristalito. A Figura 17 mostra o DRX da amostra recozida. Observa-se que a amostra tratada termicamente apresenta os mesmos picos que a amostra moída, onde os mesmos correspondem ao SnSe e ao SnO<sub>2</sub>. Nota-se que os picos da amostra tratada termicamente estão mais cristalinos, devido a relaxação da rede cristalina. Quando o material foi aquecido os átomos tiveram tempo suficiente para difundirem-se e alcançarem o seu estado de menor energia, eliminando assim defeitos causados pela moagem de alta energia.

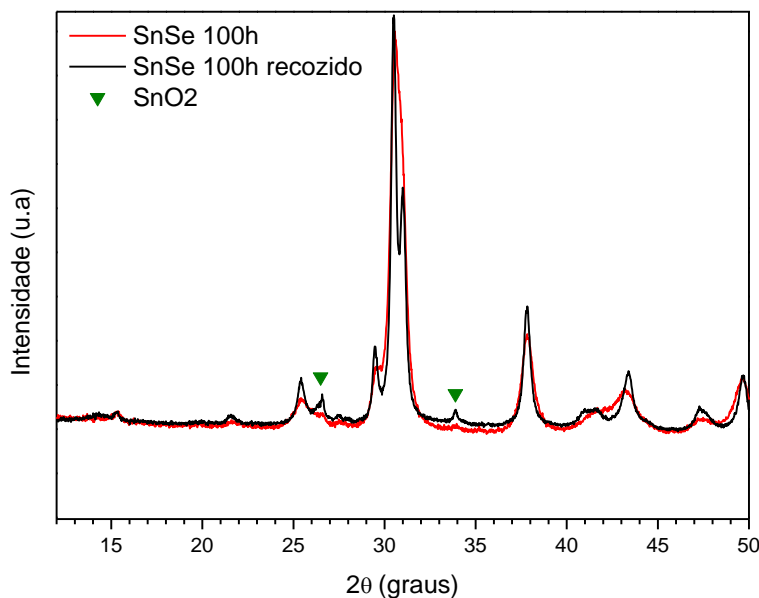


Figura 17. DRX da amostra moída por 100h em vermelho e em preto da amostra submetida ao processo de recozimento.

Para obter o SnSe livre de defeitos estruturais foi produzido uma nova amostra a partir dos pós elementares de Sn e Se. Os pós foram pesados com estequiometria de 1:1 em mols e levados ao forno à 300°C sob fluxo de argônio constante por um período de 10 minutos. Após resfriamento lento dentro do forno, a amostra foi macerada para análise no DRX. A Figura 18 mostra o difratograma refinado da amostra fundida, foram identificadas 3 fases Sn puro, SnSe<sub>2</sub> hexagonal

e SnSe ortorrômbico com uma alta orientação preferencial sobre o plano (400). Não foi identificada oxidação da liga, mostrando a eficiência do fluxo de argônio durante a síntese da liga. Pelo refinamento de Rietveld foi obtido a porcentagem em peso de cada amostra, sendo 5,4% de Sn, 17,0 % de SnSe<sub>2</sub> e 77,6% de SnSe.

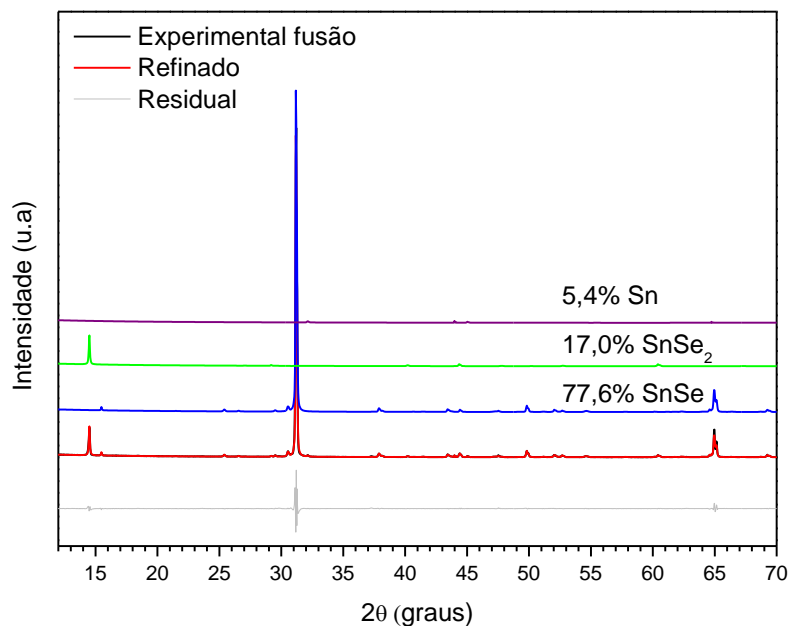


Figura 18. Refinamento de Rietveld com as deconvoluções das fases presentes na amostra sintetizada por fusão.

Pode-se observar na Figura 19 grandes cristais orientados, segundo Oliveira et. al. (2004) [77] a solidificação começa em uma pequena região produzindo pequenos cristais com uma alta orientação a medida que a interface sólido líquido avança os cristais se tornam mais grosseiros, pois o gradiente térmico sólido-líquido diminui como resultado da liberação de calor latente.

A Figura 20 mostra o difratograma da amostra moída por 1h em comparação com a amostra fundida. Pode-se observar o alto grau de orientação preferencial da amostra fundida, é importante salientar que o plano com maior número de reflexões da liga SnSe moída por 1h é o plano (1 1 1) enquanto que na amostra fundida é o plano (4 0 0). Quando os feixes de raios X são refletidos a partir dos planos paralelos

ao plano basal de uma amostra altamente orientada (ideal), então todas as reflexões (hkl), exceto as reflexões (h00) desaparecem do diagrama de raios X. Nos diagramas de raios X de materiais parcialmente orientados, as reflexões (hkl) ainda ocorrem. A proporção das intensidades das reflexões (h00) e (hkl) aumenta com a melhoria da orientação ou grau de textura [78].



Figura 19. Amostra de SnSe fundida, observa-se os grandes cristais formados após o resfriamento.

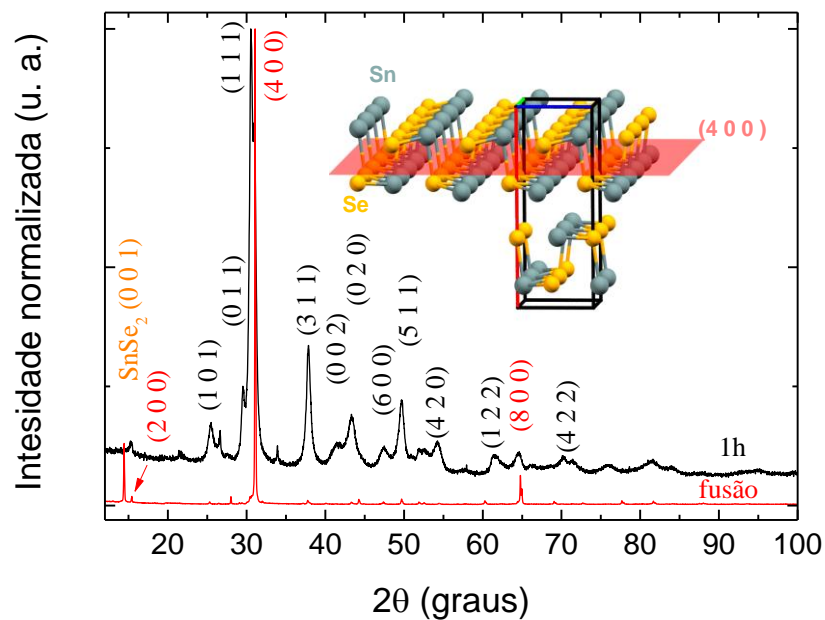


Figura 20. DRX da amostra moída por 1h em preto e da amostra fundida em vermelho, pode-se observar a orientação preferencial no plano (4 0 0), no detalhe observa-se a célula unitária do SnSe com o plano onde ocorreu a orientação preferencial.



O Refinamento de Rietveld mostrado na Figura 18 foi alcançado utilizando a 16ª ordem dos esféricos harmônicos com um índice de textura  $J = 45,7$ . Este alto valor significa que a fusão dos elementos seguidos pelo resfriamento lento dentro do forno favoreceu o crescimento direcional das camadas de SnSe na direção do plano (4 0 0) (Figura 20) produzindo um material altamente orientado com planos de clivagem semelhante a grafite em massa. Segundo Von Dreele (1997) se a textura do material é aleatória então  $J = 1$ , caso contrário  $J > 1$  e se  $J \rightarrow \infty$  temos monocristais [79] [54].

### 4.3 Análise da Largura de Linha

A partir do refinamento de Rietveld foi possível obter as larguras totais a meia altura (FWHM) para os planos de difração. A Figura 21 apresenta o comportamento medido do FWHM em função do ângulo de difração para todas as amostras. Esta figura mostra que o parâmetro FWHM não é uma função monotonicamente crescente do ângulo e sugere uma ampliação de linha anisotrópica, o que pode ser devido a várias reações, tais como: falha de empilhamento, tamanho de cristalito finito e imperfeições na rede cristalina (defeitos pontuais, planares ou em linha). Pode-se observar também que a amplitude do FWHM é mais pronunciada para tempos maiores de moagem e menor após o tratamento térmico (recozimento). A amostra feita por fusão possui os menores valores de FWHM, o que era esperado. O maior alargamento é do pico 0 0 2, isto sugere que o plano (0 0 2) possui uma maior deformação em comparação a outros planos.

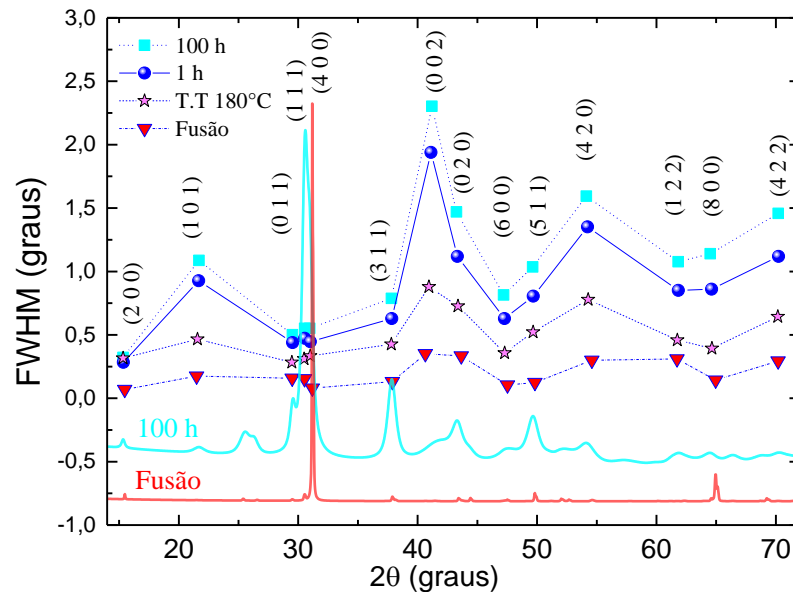


Figura 21. Padrão experimental do DRX das amostras de SnSe moídas por 100h e da amostra fundida, respectivamente, sobrepostas pelo FWHM obtido durante o refinamento de Rietveld.

Para explicar o aumento das larguras de linha, o modelo fenomenológico de Stephens implementado no programa GSAS, foi utilizado [59]. Os parâmetros de ampliação da deformação podem ser apresentados graficamente através da dependência de direção  $hkl$  da microdeformação utilizando os valores refinados de  $S_{hkl}$  em termos de uma superfície 3D ou mapa de isosuperfície. O mapa de deformação ilustra uma representação contínua da Equação (16) e pode dar algumas informações sobre as direções cristalográficas na célula unitária [34]. Na Figura 22 temos as microdeformações representada pelas isosuperfícies para as 4 amostras investigadas, fusão, 100h recozida, 1h e 100h.

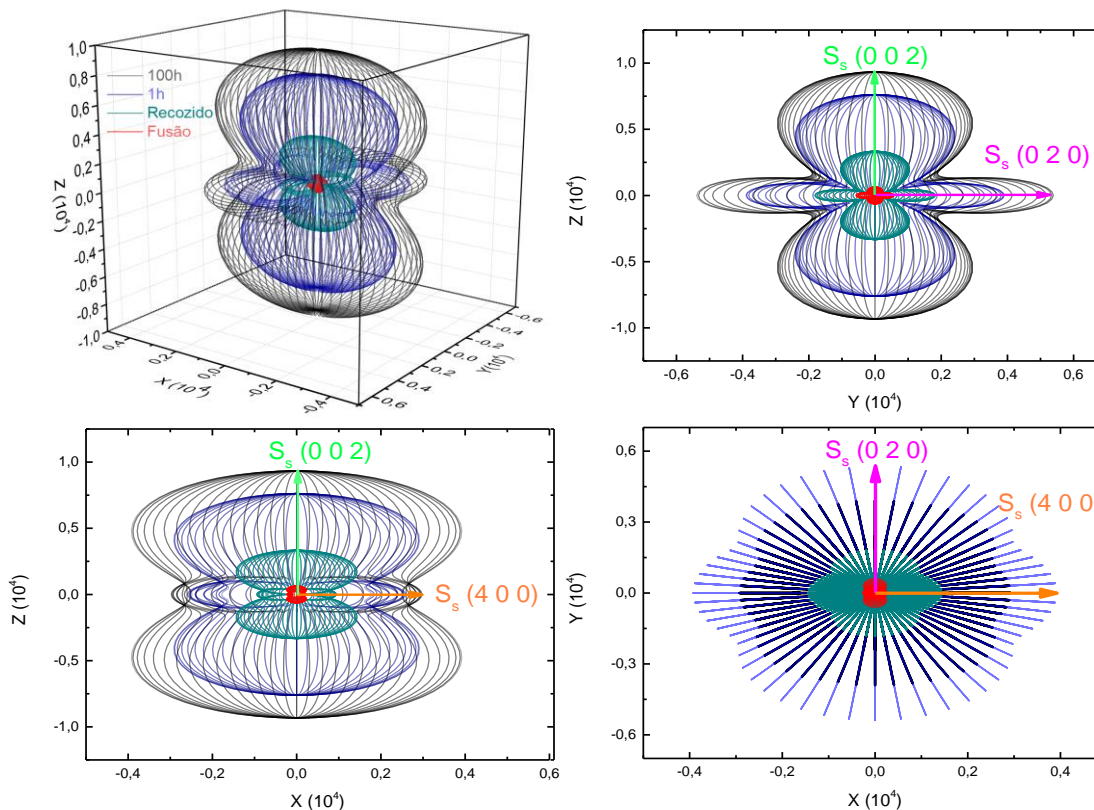


Figura 22. Representação tridimensional do mapa de deformação para o SnSe: 1h (azul), 100h (preto), recozido (ciano) e fusão (vermelho).

A distância da origem à superfície representa o tamanho da microdeformação em %. Isto significa que podemos encontrar a microdeformação para cada pico  $hkl$  na isosuperfície. Por exemplo, usando os parâmetros refinados na Equação (16) obtemos os valores da microdeformação para cada um dos planos  $(hkl)$  que é o  $S_s(hkl)$ . As setas na Figura 22 correspondem à amplitude da microdeformação da amostra SnSe 100h dos picos  $(400)$ ,  $(020)$  e  $(002)$ . Em ambos os casos, a ampliação da largura de linha referente a microdeformação é anisotrópica. A Tabela 4 mostra os valores da microdeformação dos planos  $(002)$ ,  $(020)$  e  $(400)$  para todas as amostras sintetizadas. É interessante notar que para as amostras de 1h, 100h e recozidas,  $S_s(400)$  é duas vezes menor do que  $S_s(020)$  e quatro vezes menor do que  $S_s(002)$ . Por outro lado, para a amostra fundida, a microdeformação

Ss (0 2 0) e Ss (0 0 2) são semelhantes, duas vezes maiores do que Ss (4 0 0). As propriedades de compressibilidade estão fortemente correlacionadas com a energia de deformação armazenada na microestrutura [80]. Esta pode ser uma chave para explicar os polimorfismos do SnSe sob altas pressões hidrostáticas relatadas em 3 artigos diferentes [6] [61] [81].

Tabela 4. Valores da microdeformação dos planos (4 0 0), (0 2 0) e (0 0 2) para todas as amostras sintetizadas.

Amostra	Ss(400)(%)	Ss(020)(%)	Ss(002)(%)	Ss(médio)(%)
SnSe 1h	0,178033	0,39026	0,762454	0,3 (2)
SnSe 100h	0,248771	0,538895	0,933394	0,4 (2)
SnSe recozido	0,006376	0,18206	0,333324	0,1 (1)
SnSe fusão	0,012777	0,057429	0,06245	0,03 (2)

A partir do mapa de deformação podemos mostrar os planos (0 0 2) e (4 0 0) dentro da célula unitária Figura 23. Observa-se que o plano com maior deformação (0 0 2) coincide com o parâmetro de rede “a” da célula unitária. É importante notar que as ligações nesta direção são de Van Der Waals [82], ligações mais fracas que as do tipo metálicas, por este motivo que o plano (0 0 2) teve uma maior deformação.

Os resultados do refinamento de Rietveld e os tamanhos médios de cristalitos para a fase SnSe são mostrados na Tabela 5. A células unitárias das fases de SnSe para as amostras 1h, 100h, recozida e fundida são ligeiramente diferentes. Contudo, o eixo “a” mostra uma tendência de aumento com desordem e pode ser devido a forças de interação da van der Waals fracas entre as camadas. A amostra fundida mostra um eixo menor. É interessante notar que o eixo “a” é perpendicular ao (4 0 0) e paralelo aos planos (0 0 2). O tamanho médio do cristalito foi obtido através da Equação (17) usando o  $\eta$  mostrado na Tabela 5 considerando todos os planos hkl indicados nas Figuras 20 e 21. A barra de erro corresponde ao desvio padrão do valor médio obtido. Ao comparar os tamanhos médios dos cristalitos das amostras de 1h e 100h, concluímos que todos os efeitos de ampliação são devidos aos defeitos estruturais. Após o recozimento da amostra de 100h, podemos ver um aumento médio do tamanho do cristalito dentro das barras de erros. Isso indica que

o processo de recozimento rápido promoveu principalmente o relaxamento de defeitos, conforme planejado anteriormente. A amostra fundida, por outro lado, tem uma estrutura bem cristalizada e a fórmula de Scherrer é válida somente para tamanhos de cristalitos até 200 nm [74].

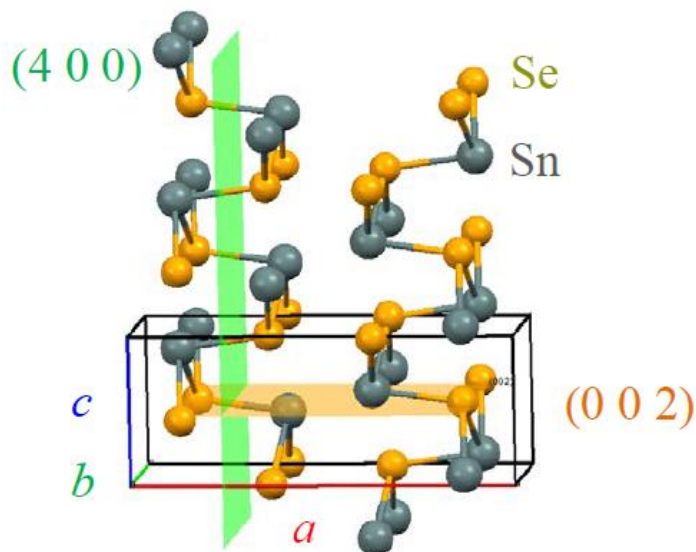


Figura 23. Celuna unitária do SnSe com os planos que apresentaram maior deformação (4 0 0) e (0 0 2) em evidência.

Tabela 5. Valores refinados para o tamanho de cristalito, parâmetros de rede, coeficiente de mistura ( $\eta$ ) e parâmetros de qualidade do refinamento  $R_{WP}$  e  $\chi^2$ .

Amostra	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$v$ (Å <sup>3</sup> )	$D_{médio}$ (nm)	$\eta$	$R_{WP}$ (%)	$\chi^2$ (%)
SnSe 1h	11,536 (1)	4,1764 (5)	4,3911 (8)	211,57 (7)	12 (6)	0,735	3,6	2,2
SnSe 100h	11,553 (1)	4,1829 (9)	4,3831 (1)	211,81 (1)	10 (5)	0,726	3,9	2,6
SnSe recozido	11,5272 (9)	4,1693 (4)	4,4060 (6)	211,76 (5)	18 (5)	0,758	5,0	2,7
SnSe Fusão	11,4935 (2)	4,1523 (4)	4,4460 (5)	212,18 (2)	$3 (2) \times 10^3$	0,009	12,5	7,6
SnSe ICSD 50542	11,502	4,153	4,45	212,56	-	-	-	-

Recentemente Muniz et al. (2016) [83], demonstrou que a equação de Scherrer ainda é válida para tamanhos de cristalitos de até 600 nm para cristais com coeficientes de absorção linear inferiores a  $2117,3 \text{ cm}^{-1}$  e propôs um limite para o uso da equação de até  $1 \mu\text{m}$ , no entanto, deve-se usar ângulos  $2\theta$  superiores a  $60^\circ$ . Ao usar as tabelas de coeficientes de absorção de massa ( $\mu / \rho$ ) para a radiação e densidades do  $\text{CuK}\alpha$  ( $\rho$ ) [74], verificamos que o coeficiente de absorção linear efetivo para o composto  $\text{SnSe}$  é de  $1153,4 \text{ cm}^{-1}$ . Então, aplicamos a Equação (17) apenas nos picos refinados, superiores a  $60^\circ$ , mostrados na Figura 21. Como esperado, a amostra pode ser considerada microcristalina. Na Tabela 5, podemos ver também que o coeficiente de mistura  $\eta$  é muito pequeno para a amostra fundida, indicando que os picos são predominantemente gaussianos.

## CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi produzido a liga de SnSe lamelar pela técnica de moagem de alta energia e pela técnica de fusão. A formação completa do SnSe nanoestruturado (Pnma) pela técnica de moagem foi de 1h. O tamanho de cristalito obtido foi de  $\approx 12$  nm com uma microdeformação média de  $\approx 0,4\%$ . Pela técnica de fusão foi obtido o SnSe microcristalino (Pnma) com 30 min de síntese, o resultado foi o SnSe altamente orientado em camadas lamelares no plano (4 0 0), com uma microdeformação de  $\approx 0,03\%$  e tamanho de cristalito de  $\approx 3$   $\mu\text{m}$ . A evolução estrutural da amostra moída por 46h revelou que a formação do SnO<sub>2</sub> está relacionado a exposição da liga ao ar durante o tempo de medição no DRX, conduzindo o SnSe a oxidação.

A estabilidade do SnSe durante o processo de moagem foi verificada após a moagem de 100h sem a abertura do jarro, as únicas fases presentes foram o SnSe e o SnO<sub>2</sub>. A estabilidade térmica das amostras de 1h e 100h foi analisada pela técnica de DSC, observou-se que o SnSe passa por 3 processos exotérmicos referentes ao processo de oxidação (SnO<sub>2</sub>), a transformação em SnSe<sub>2</sub> e uma transformação alotrópica do grupo espacial Pnma para o Cmcm. Com base nos resultados de DSC, a amostra moída por 100h foi submetida a um tratamento térmico de recozimento a 180°C, onde observou-se que o tamanho médio de cristalito aumentou dentro das barras de erros, indicando apenas relaxações de defeitos, ou seja, foi produzida uma amostra nanoestruturada com uma pequena microdeformação em sua rede cristalina  $\approx 0,1\%$ .

Todos os padrões DRX foram estudados pelo método Rietveld considerando o modelo fenomenológico de Stephens. Foram observados níveis diferentes de microdeformação em diferentes direções do cristal, ou seja, a deformação é anisotrópica. A amostra com maior deformação foi a moída por 100h.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KANATZIDIS, M. G. Nanostructured thermoelectrics: The new paradigm? **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 3, p. 648-659, 2010.
2. ROWE, D. M.; SHUKLA, V. S.; SAVVIDES, N. Phonon scattering at grain boundaries in heavily doped fine-grained silicon–germanium alloys. **Nature**, v. 290, p. 765-766 , 1981.
3. SONI, P. R. **Mechanical alloying fundamentals and applications**. [S.l.]: Cambridge International Science Publishing, 1996.
4. ZHAO, L.-D. et al. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals. **Nature**, v. 508, p. 373-377, 2014.
5. TYAGI, K. et al. Thermoelectric properties of snse nanoribbons: a theoretical aspect. **Materials Research Express**, v. 3, p. 035013, 2016.
6. LOA, I. et al. Structural Changes in Thermoelectric SnSe at High Pressures. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 1, p. 072202, 2015.
7. LIU, W. et al. Recent advances in thermoelectric nanocomposites. **Nano Energy**, v. 1, p. 42-56, 2012. ISSN 1.
8. ALI, N. et al. Advances in nanostructured thin film materials for solar cell applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 59, p. 726-737, 2016.
9. TOMINAGA, J. et al. **Optical phase change disc without bulk laser initialization and a quick bulk initialization structure**. [S.l.]: Japanese journal of applied physics, 36, 6R, 3598, IOP Publishing, 1997.
10. ICHINOSE, M. et al. **A high-density phase-change optical disk system possessing read/write compatibility with 90 mm magneto-optical disks**. [S.l.]: Japanese journal of applied physics, 32, 11S, 5320, IOP Publishing, 1993.
11. PETIT, L. et al. **Effect of the substitution of S for Se on the structure of the glasses in the system Ge 0.23 Sb 0.07 S 0.70– x Se x**. [S.l.]: Journal of Physics and Chemistry of Solids, 66, 10, 1788-1794, Elsevier, 2005.
12. NAKAMURA, S. **The roles of structural imperfections in InGaN-based blue light-emitting diodes and laser diodes**. [S.l.]: Science, 281, 5379, 956-961, American Association for the Advancement of Science, 1998.
13. KOSHIBA, H.; INOUE, A. **Recycling and High Performance Waste Processing. Preparation and Magnetic Properties of Co-based Bulk Glassy Alloys**. [S.l.]: Materials Transactions, 42, 12, 2572-2575, The Japan Institute of Metals and Materials, 2001.
14. CHEN, Z. et al. **Applications of silicon nanowires functionalized with palladium nanoparticles in hydrogen sensors**. [S.l.]: Nanotechnology, 18, 34, 345502, IOP Publishing, 2007.
15. SUNDARARAMAN, D. Nanocrystalline state and solid state amorphization. **Materials Science and Engineering: B, Elsevier**, p. 307-313, 1995.
16. GLEITER, H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. **Acta**



- materialia**, Elsevier, p. 1-29, 2000.
17. HARMAN, T. C.; TAYLOR, P. J.; WALSH, M. P. **Quantum-dot superlattice (QLSL) structures having improved thermoelectric properties**, Google Patents. [S.l.]: [s.n.], 2003.
  18. KOCH, C. C. Structural nanocrystalline materials: an overview. **Journal materials science**, v. 42, p. 1403-1414, 2007.
  19. SANTOS, L. P. S. D. **Caracterização óptica e estrutural de PbTiO<sub>3</sub> nanoestruturado obtido por moagem mecânica de alta energia**. [S.l.]: Universidade de São Paulo, 2002.
  20. GLEITER, H. Materials with ultrafine microstructures: Retrospectives and perspectives. **Nanostructured Materials**, v. 1, n. 1, p. 1-19, 1992.
  21. BIRRRINGER, R. Nanocrystalline materials. **Materials Science and Engineering: A**, **1989**, **117**, **33-43**, Elsevier, p. 33-43, 1989.
  22. BELL, L. E. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems. **Science, United States**, p. 1457-1461, 2008.
  23. CHEN, C.-L. et al. Thermoelectric properties of p-type polycrystalline SnSe doped with Ag. **Journal of Materials Chemistry A, Royal Society of Chemistry**, p. 11171-11176, 2014.
  24. LI, J. F. et al. High performance nanostructured thermoelectric materials. **NPG Asia Materials**, v. 2, n. 4, p. 152-158, 2010.
  25. KAWAMOTO, H. R&D trends in high efficiency thermoelectric conversion materials for waste heat recovery. **Science & Technology Trends**, , p. 54-69, 2009.
  26. KIM, D.-H. et al. Effect of deposition temperature on the structural and thermoelectric properties of bismuth telluride thin films grown by co-sputtering. **Thin Solid Films, Elsevier**, p. 510, 1, 148-153, 2006.
  27. YATIM, N. M. Development of "Open-Short Circuit" Dimensionless Figure-of-Merit (ZT) Measurement Technique for Investigation of Thermoelements and Segmented Thermoelectric Structures. **Cardiff University**, 2012.
  28. ZHANG, X.; ZHAO, L.-D. Thermoelectric materials: Energy conversion between heat and electricity. **Journal of Materiomics**, v. 1, p. 92-105, 2015.
  29. SNYDER, G. J.; TOBERER, E. S. Complex thermoelectric materials. **nature materials**, v. 7, p. 105-114, 2008.
  30. SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in materials science, Elsevier**, p. 46, 1, 1-184, 2001.
  31. GILMAN, P.; BENJAMIN, J. Mechanical alloying. **Annual Review of Materials Science, Annual Reviews 4139 El Camino Way, PO Box 10139, Palo Alto, CA 94303-0139, USA**, p. 13, 1, 279-300, 1983.
  32. TAKENO, M. L. Produção de Pós Compósitos Pela Adição do Carbetto NbC em uma Matriz Metálica de Cobre Através da Moagem de Alta Energia. Manaus - Amazonas: trabalho de conclusão de curso, 2015.

33. BENJAMIN, J.; VOLIN, T. The mechanism of mechanical alloying. **Metallurgical Transactions, Springer**, p. 5, 8, 1929-1934, 1974.
34. REBELO, Q. H. F. **Estudo das Propriedades Estruturais e Óticas da Solução Ge<sub>34</sub>Sb<sub>66</sub> Nanoestruturada Produzida por Mecano**. Manaus, AM: Universidade Federal do Amazonas, 2012.
35. TAKACS, L. Self-sustaining reactions induced by ball milling. **Progress in Materials Science, Elsevier**, p. 47, 4, 355-414, 2002.
36. LU, L.; LAI, M.; NG, C. Enhanced mechanical properties of an Al based metal matrix composite prepared using mechanical alloying. **Materials Science and Engineering: A, Elsevier**, p. 252, 2, 203-211, 1998.
37. AL-DOURI, Y.; KHACHAI, H.; KHENATA, R. Chalcogenides-based quantum dots: Optical investigation using first-principles calculations. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 39, p. 276-282, 2015.
38. ACHIMOVÍČOVÁ, M. et al. Characterization of tin selenides synthesized by high-energy milling. **Acta Montanistica Slovaca**, v. 16, p. 123-127, 2011.
39. CUI, J. et al. Experimental investigation and thermodynamic modeling of the Se – Sn – Te system. **JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS**, v. 642, p. 153-165, 2015.
40. GUAN, X. et al. Thermoelectric properties of SnSe compound. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 643, p. 116-120, 2015.
41. SKELTON, J. M. et al. Anharmonicity in the High-Temperature Cmcm Phase of SnSe: Soft Modes and Three-Phonon Interactions. **Physical review letters**, v. 117, p. 075502, 2016.
42. SERRANO-SÁNCHEZ, F. et al. Structural phase transition in polycrystalline SnSe: a neutron diffraction study in correlation with thermoelectric properties. **Journal of Applied Crystallography**, v. 49, p. 2138-2144, 2016.
43. SMITH, W. F.; HASHEMI, J. **Fundamentos de engenharia e ciência dos materiais**. 5. ed. [S.l.]: AMGH Editora, 2012.
44. WILL, G. **Powder diffraction The Rietveld method and the two stage method to determine and refine crystal structures from powder diffraction data**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2006.
45. CULLITY, B. **Elements of X-ray Difraction**. London: Addison-Wesley Publ.Co.Inc., 1978.
46. BRAGG, W. L. The Specular Reflection of X-rays. **Nature**, p. 90, 410, 1912.
47. CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering**. [S.l.]: NY: John Wiley & Sons, v. 5, 2011.
48. RIETVELD, H. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Crystallogr., International Union of Crystallography**, p. 22, 1, 151-152, 1967.
49. PAIVA-SANTOS, C. **Aplicações do método de Rietveld**. [S.l.]: Instituto de Química da UNESP, 2001.

50. PUTVINSKIS, R. **ESTUDO DO COMPOSTO SUPERCONDUTOR Hg, Re-1223 POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X, COM A APLICAÇÃO DO MÉTODO DE RIETVELD.** [S.l.]: Universidade de São Paulo, 2008.
51. RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of applied Crystallography, International Union of Crystallography**, p. 2, 2, 65-71, 1969.
52. 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, p. 84-89, 2013.
53. FAITA, F. L. **Síntese de Nanomateriais Calcogênicos (In-Te e Zn-S) e Caracterização de Suas Propriedades Físicas.** Florianópolis-SC: [s.n.], 2010.
54. LARSON, A. C.; DREELE, V. **Gsas. General Structure Analysis System.** Los Alamos, New Mexico: LANSCE, MS-H805, v. 1, 1994.
55. CASAGRANDE, S. P.; BLANCO, R. C. **Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas.** [S.l.]: Laboratorio de Datación, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, 2004.
56. THOMPSON, P.; COX, D. E.; HASTINGS, J. B. Rietveld Refinement of Debye-Scherrer Synchrotron X-ray Data from A1203. **J. Appl. Cryst.**, v. 20, p. 79-83, 1987.
57. YOUNG, R. A.; DESAI, P. Crystallite size and microstrain indicators in Rietveld refinement. **Archiwum Nauki o Materialach**, v. 10, p. 71-90, 1989.
58. CAGLIOTI, G.; PAOLETTI, A.; RICCI, F. P. CHOICE OF COLLIMATORS FOR A CRYSTAL SPECTROMETER FOR NEUTRON DIFFRACTION. **Nuclear Instruments**, v. 3, p. 223-228, 1958.
59. STEPHENS, P. W. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, p. 281-289, 1999.
60. SARKAR, A.; MUKHERJEE, P.; BARAT, P. Rietveld refinement of ZrSiO<sub>4</sub>: application of a phenomenological model of anisotropic peak width. **arXiv preprint cond-mat/0702262**, 2007.
61. SOUZA, S. M. D. et al. Pressure-induced polymorphism in nanostructured SnSe. **J. Appl. Cryst**, v. 49, p. 213-221, 2016.
62. BRITAIN, H. G. Methods for the characterization of polymorphs and solvates. **Drugs Pharm.Sci., Dekker**, p. 95, 227-278, 1999.
63. HÖHNE, G.; HEMMINGER, W. F.; FLAMMERSHEIM, H.-J. **Differential scanning calorimetry.** [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013.
64. SMOTHERS, W. J.; CHIANG, Y. **DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS: THEORY AND PRACTICE.** [S.l.]: [s.n.], 1958.
65. SOUZA, M. ESTUDO DOS EFEITOS DE ALTAS PRESSÕES NA LIGA NANOESTRUTURADA Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> PRODUZIDA POR MECANO- SÍNTESE. **Tese apresentada ao programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina**, Florianópolis, 2010.
66. GORDON, S. Differential thermal analysis. **J. Chem. Educ**, v. 40, n. 2, p. A87, 1963.

67. MCCUSKER, L. et al. Rietveld refinement guidelines. **Journal of Applied Crystallography, International Union of Crystallography**, p. 32, 1, 36-50, 1999.
68. CORPORATION, S. **Thermal Analysis System TA-60WS (Instruction, Operation)**. [S.I.]: Analytical & Measuring Instruments Division, 2008.
69. DUHALDE, S. et al. TIN OXIDATION MECHANISM IN THE Sn-Se ALLOY. **Hyperfine Interactions**, v. 39, p. 165-172, 1988.
70. BADRINARAYANAN, S. et al. Mechanism of high-temperature oxidation of tin selenide. **JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 21**, v. 21, p. 0-5, 1986.
71. WILLIAMS, D. R. NASA Earth Fact Sheet. **Structural geology of the Earth's interior: Proc. Natl. Acad. Sci. NASA**, 2016. Disponível em: <<https://nssdc.gsfc.nasa.gov/planetary/factsheet/earthfact.html>>. Acesso em: 31 maio 2017.
72. WANG, Y. et al. Composition-tunable 2D SnSe<sub>2</sub>(1-x)S<sub>2</sub>x alloys towards efficient bandgap engineering and high. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 5, p. 84-90, 2017.
73. GAMSJÄGER, H. et al. **CHEMICAL THERMODYNAMICS**. [S.I.]: OECD, v. 12, 2012.
74. CULLITY, B. D. **ELEMENTS OF X RAY DIFFRACTION**. [S.I.]: ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY, Inc., 1956.
75. SONI, P. R. **Mechanical alloying: fundamentals and applications**. 1. ed. [S.I.]: Cambridge Int Science Publishing, 2000.
76. ZHAO, L.-D. et al. SnSe: a remarkable new thermoelectric material. **Energy & Environmental Science**, v. 9, p. 3044-3060, 2016.
77. OLIVEIRA, M. F. D.; R. CARAM, C. S. K. Microstructure of undercooled SnSe–SnSe<sub>2</sub> hypoeutectic alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 375, p. 142-146, 2004.
78. LOTGERING, F. K. TOPOTACTICAL REACTIONS WITH FERRIMAGNETIC OXIDES HAVING HEXAGONAL CRYSTAL STRUCTURES-I. **J. Inorg. Nucl. Chem**, p. 249-254, 1959.
79. DREELE, V. Quantitative texture analysis by Rietveld refinement. **J. Appl. Cryst**, v. 30, p. 517-525, 1997.
80. MANLEY, M. E. et al. Microstructural strain energy of  $\alpha$ -uranium determined by calorimetry and neutron diffractometry. **PHYSICAL REVIEW B**, v. 66, p. 024117(7), 2002.
81. YAN, J. et al. Pressure-driven semiconducting-semimetallic transition in SnSe. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, p. 5012-5018, 2016.
82. GONZÁLEZ ROMERO, R. L.; ANTONELLI, A.; MELÉNDEZ, J. J. zT-factor enhancement in SnSe: predictions from first principles calculations. **arXiv preprint arXiv:1612.05967**, 2016.
83. MUNIZ, F. T. L. et al. The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction research papers. **Acta Cryst. A**, v. 72, p. 385-390, 2016.