

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS – UFAM**  
**PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE**  
**MATERIAIS – PPGCEM**

**MIÉCIO DE OLIVEIRA MELQUÍADES**

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, TÉRMICA E ÓPTICA DA SOLUÇÃO**  
**SÓLIDA  $Sn_{34}Se_{33}S_{33}$  VIA SÍNTESE MECÂNICA**

**MANAUS**

**2017**

**MIÉCIO DE OLIVEIRA MELQUÍADES**

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, TÉRMICA E ÓPTICA DA SOLUÇÃO  
SÓLIDA  $Sn_{34}Se_{33}S_{33}$  VIA SÍNTESE MECÂNICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Michielon de Souza

Manaus

2017

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL E PARCIAL DESTE TRABALHO POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA DESDE QUE CITADA A FONTE.

## FICHA CATALOGRÁFICA

M528c Melquiades, Miécio de Oliveira  
Caracterização estrutural, térmica e óptica da solução sólida Sn<sub>34</sub>Se<sub>33</sub>S<sub>33</sub> via síntese mecânica / Miécio de Oliveira  
Melquiades. 2017  
83 f.: il. color; 31 cm.

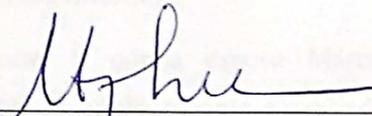
Orientador: Sérgio Michielon de Souza  
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -  
Universidade Federal do Amazonas.

1. síntese mecânica. 2. solução sólida. 3. nanoestruturas. 4. difração de raio X. 5. materiais termoeletrônicos. I. Souza, Sérgio Michielon de II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, TÉRMICA E ÓPTICA DA SOLUÇÃO  
SÓLIDA  $Sn_{34}Se_{33}S_{33}$  VIA SÍNTESE MECÂNICA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Manaus, 22 de agosto de 2017.



---

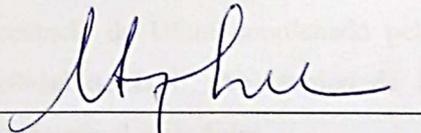
Prof. Dr. Edgar Aparecido Sanches  
Coordenador PPGCEM-UFAM

BANCA EXAMINADORA



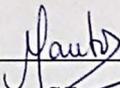
---

Prof. Dr. Sérgio Michielon de Souza  
(ICE\_UFAM – Orientador)



---

Prof. Dr. Edgar Aparecido Sanches  
(ICE-UFAM – Membro)



---

Prof. Dra. Marta Silva dos Santos Gusmão  
(ICE-UFAM – Membro)

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente quero agradecer a Deus que é o autor de todo conhecimento e me deu capacidade e ânimo para concluir esse trabalho.

Agradecimento especial ao meu orientador Sergio Michielon de Sousa que sempre foi um grande motivador, acreditou no meu trabalho e disponibilizou parte do seu tempo para me orientar. Além de tudo posso afirmar que se trata de um amigo de verdade, que eu tive a felicidade de conhecer. Muito obrigado Sérgio por me apresentar a ciência e mostrar todo o prazer que ela proporciona.

Agradeço aos meus pais, Cristovão e Juraci, aos meus irmãos, Melqui e Misael que sempre foram uma parte importante da minha história.

Agradecimento mais que especial a minha esposa Márcia Melquiades, pelo companheirismo, amizade, paciência, por ser minha ouvinte e avaliadora em muitos casos. Parte desse trabalho também é seu.

Aos meus colegas do Laboratório de Materiais – LabMat, Leo, Querem, Aurélio, Izaura, Larissa, Joelma, Meg, Ernest, Manoela, Aécio, por todas as discussões sobre diversos assuntos que com certeza somaram na construção desse trabalho.

Ao Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica - LIEC/ UFSCar nas pessoas dos professores doutores Elson Longo, Edson Roberto Leite e Içamira Costa Nogueira pelas medidas de microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia raman que possibilitaram a aprendizagem de um assunto bastante interessante e somaram de forma expressiva na construção desse trabalho.

Ao Laboratório de Termociência da Ufam coordenado pelo professor Nilton que possibilitou a realização das medidas de DSC. Ao técnico de laboratório Sanley pela disponibilidade e colaboração na realização das medidas.

A todos os professores que ministraram as disciplinas necessárias para essa formação. Muito obrigado aos professores Edgar, Hindembergue, Sérgio e Yurimiler pela disponibilidade de compartilhar conhecimento.

A todos que não foram citados, mas que colaboraram direta ou indiretamente na realização desse trabalho meu muito obrigado.

*“A persistência é o menor caminho do êxito”.*

Charles Chaplin

## RESUMO

Nesta pesquisa trabalhamos na síntese de soluções sólidas do sistema trigonal, grupo espacial P-3m1 (164) de protótipo  $\text{SnS}_2$  com uma fração dos sítios do enxofre ocupados por átomos de selênio. Com o intuito de produzir a maior desordem substitucional possível, escolheu-se a estequiometria de  $\text{Sn}_{34}\text{Se}_{33}\text{S}_{33}$ . Nesta estrutura os sítios de Wickoff ocupados pelos átomos de Sn (1a) correspondem a 100% enquanto que os sítios 2d são ocupados com 50% de Se e 50% de S mantendo o protótipo estrutural do  $\text{SnS}_2$ . Aplicamos a técnica de síntese mecânica em diferentes tempos de moagem seguidos de medidas de difração de raios-x e calorimetria diferencial de varredura. Algumas amostras foram selecionadas a partir destas análises para serem estudadas por microscopia eletrônica e espectroscopia Raman.

Palavras chaves: síntese mecânica, solução sólida, nanoestruturas, Difração de raio x, materiais termoelétricos.

## ABSTRACT

In this research we work on the synthesis of solid solutions of the trigonal system, space group P-3m1 (164) of prototype  $SnS_2$  with a fraction of the sulfur sites occupied by selenium atoms. In order to produce the largest possible substitutional disorder, the stoichiometry of  $Sn_{34}Se_{33}S_{33}$  was chosen. In this structure the Wickoff sites occupied by the Sn (1a) atoms correspond to 100% while the 2d sites are occupied with 50% Se and 50% S while maintaining the structural prototype of  $SnS_2$ . We apply the technique of mechanical synthesis in different grinding times followed by measurements of x-ray diffraction and differential scanning calorimetry. Some samples were selected from these analyzes to be studied by electron microscopy and Raman spectroscopy.

Keywords: mechanical synthesis, solid solution, nanostructures, X-ray diffraction, thermoelectric materials.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da (a) Cella Unitária com coordenações unitárias prismáticas trigonais, (b) Camadas Lamelares com empilhamento politípico 2H e (c) rede bidimensional com simetria hexagonal que é formada por (d) três planos (X-M-X), sendo um plano centralizado de metais de transição (M) sanduichados por planos de elementos calcogênicos (X). ....	20
Figura 2 - Representação esquemática da penetração do oxigênio através dos canais formados entre os planos adjacentes dos átomos de selênio, adaptada da referência (DUHALDE et al., 1988).....	21
Figura 3 - Parâmetros de rede (a) a e (b) c em função da composição x (HARBEC; PAQUET; JANDL, 1978). ....	21
Figura 4 - Gráfico de $Z_{2D}T$ versus espessura da camada a, para o plano (1) a-b e (2) a-c do cristal hexagonal formado em camadas de $Bi_2Te_3$ (HICKS; DRESSELHAUS, 1993).....	22
Figura 5 - Condutividade térmica dependente da temperatura para $SrTiO_3$ a partir de um cristal monocristalino com grãos grosseiros até grãos nanoestruturados com 55 nm. A condutividade térmica apresenta uma forte diminuição com a redução dos grãos (WANG et al., 2010). ....	25
Figura 6 - Esquema simplificado das etapas envolvidas na técnica de MA.....	27
Figura 7 - Representação do: a) Fenômeno de Espalhamento; b) Fenômeno de Fluorescência. ....	31
Figura 8 - Configuração Geométrica da lei de Bragg - (Feixe AB) representação da reflexão do raio x no plano mais externo da amostra (Feixe A'B') representação da reflexão do raio x no plano mais interno da amostra. MEN é a diferença entre o caminho do feixe AB e A'B' .....	32
Figura 9 - Representação de um pico de difração a) ideal e b) real .....	33
Figura 10 - Esquema de uma célula de DSC .....	39
Figura 11 - Sinais gerados quando um feixe incidente de alta energia interage com a amostra. ....	41
Figura 12 - Representação geométrica do equipamento de raio X da PANalytical modelo Empyrean.....	43
Figura 13 - Padrão de Difração de raios X das amostras moídas por 1 h, 10 h e 100 h. As amostras 1h e 10h foram moídas em ar atmosférico e a amostra 100h em atmosfera inerte. Os	

asteriscos indicam picos diferentes que foram identificados com a fase $SnO_2$ investigado através do cartão ICSD n° 39177. ....	46
Figura 14 - Difratoograma experimental da amostra 1h sobreposta aos padrões teóricos obtidos a partir dos cartões ICSD do $SnO_2$ , $SnSe_2$ e $SnS_2$ .....	48
Figura 15 - Difratoograma experimental da amostra 10h sobreposta aos padrões teóricos obtidos a partir dos cartões ICSD do $SnO_2$ , $SnSe_2$ e $SnS_2$ .....	48
Figura 16 - Difratoograma experimental da amostra 100h sobreposta aos padrões teóricos obtidos a partir dos cartões ICSD $SnSe_2$ e $SnS_2$ . ....	49
Figura 17 - Difratoograma experimental da amostra 100h sobreposta a um padrão teórico proposto para o refinamento da solução sólida com estequiometria $Sn_{34}Se_{33}S_{33}$ , usando como base a fase $SnS_2$ e alterando os parâmetros de rede para os seguintes valores: $a=b=3,7095 \text{ \AA}$ e $c= 6,0699 \text{ \AA}$ . ....	50
Figura 18 - Representação esquemática do plano (001) na estrutura hexagonal da fase $SnS_2$	51
Figura 19 - Comparação da falha de empilhamento entre as amostras 1h, 10h e 100h. ....	51
Figura 20 - Representação esquemática do plano (1 0 2) para a fase (a) $SnS_2$ e (b) $SnSe_{2-x}S_x$ ( $x = 1$ ) .....	52
Figura 21 - Padrão de DRX para a amostra 1h, juntamente com as curvas simuladas através do método de Rietveld e a definição dos planos correspondentes aos picos mais bem fitados. ...	54
Figura 22 - Padrão de DRX para a amostra 10h, juntamente com as curvas simuladas através do método de Rietveld e a definição dos planos correspondentes aos picos mais bem fitados. ....	55
Figura 23 - Padrão de DRX para a amostra 100h, juntamente com as curvas simuladas através do método de Rietveld e a definição dos planos correspondentes aos picos mais bem fitados. ....	55
Figura 24 – Máxima largura a meia altura (FWHM) em função do ângulo de difração para a solução sólida $SnSe_{2-x}S_x$ ( $x = 1$ ) das amostras 1h, 10h e 100h e a representação de seus respectivos planos.....	56
Figura 25 - Vetores de deslocamento atômico para os modos vibracionais do cristal de uma solução sólida de $SnX_2$ ( $X = Se, S$ ). $A_{2u}$ e $E_u$ são modos infravermelhos e $A_{1g}$ e $E_g$ modos Raman adaptado da referência (GARG, 2006).....	59

Figura 26 - Medida de Espectroscopia Raman realizada na solução sólida $Sn_{34}Se_{33}S_{33}$ moída por 100 horas .....	59
Figura 27 – Microscopia eletrônica de alta resolução para amostra 100h: Imagens mostrando o a) o padrão de difração de elétrons; b) uma partícula do pó; c) alguns cristalitos da amostra formada em camadas; d) região da amostra associada a características de falha de empilhamento; e) cristalitos apresentando defeitos como curvatura dos planos descontinuidades e falhas nas bordas das camadas.....	62
Figura 28 – Microscopia eletrônica de alta resolução para amostra 100h. Os detalhes mostram regiões da imagem em condições de sob o foco e sobre o foco. O detalhe também mostra a análise de transformada de Fourier (FFT) para as regiões de sob o foco.....	63
Figura 29 - Microscopia eletrônica de alta resolução para amostra 100h; a) Imagem mostrando vários cristalitos da amostra formada em camadas; b) ampliação da imagem das franjas negras mostrando a distância do centro de uma camada a outra e o espaçamento entre elas.....	64
Figura 30 - Curva de DSC para as amostras moídas por 1 h, 10 h e 100 h.....	65
Figura 31 – Evidencia visual da perda de massa na amostra com 1h de moagem, após um tratamento térmico a 400°C .....	66
Figura 32 - Comparação dos padrões de DRX da amostra 1h, 1h (tratado a 400°C) e 1h (tratado a 480°C). (a) Picos deslocando-se a direita com o aumento da temperatura. (b) detalhe do pico associado a falha de empilhamento estreitando-se e aumentando a intensidade em função da temperatura.....	68
Figura 33 - Comparação dos padrões de DRX da amostra 10h, 10h (tratado a 190°C) e 10h (tratado a 550°C).....	68
Figura 34 - Comparação dos padrões de DRX da amostra 100h, 100h (tratado a 190°C) e 100h (tratado a 550°C).....	69
Figura 35 - Comparação por DRX da amostra 10h e 100h (tratado a 550°C).....	70

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Indicadores estatísticos de ajuste para o refinamento através do GSAS.....	53
Tabela 2 – Composição, parâmetros de rede e volume obtidos pelo refinamento pelo método de Rietveld para as amostras 1h, 10h, e 100h. ....	54
Tabela 3 - Tamanho médio dos cristalitos (D) considerando os planos mais bem fitados para as amostras 1h, 10h e 100h. ....	57
Tabela 4 - Microtensão da rede ( $\epsilon$ ) considerando os planos mais bem fitados para as amostras 1h, 10h e 100h. ....	58
Tabela 5 - Frequências para os modos ativos Raman $E_g$ e $A_{1g}$ para a fase $SnS_2$ e $Sn_{34}Se_{33}S_{33}$ . ....	60
Tabela 6 - Parâmetros estatísticos, composição química, parâmetros de rede, volume da cela unitária, tamanho dos cristalitos (D médio) e microtensão ( $\epsilon$ médio) obtido pelo método de Rietveld das amostras tratadas termicamente. ....	71

## Sumário

AGRADECIMENTOS .....	4
RESUMO.....	7
ABSTRACT .....	8
LISTA DE FIGURAS.....	9
LISTA DE TABELAS.....	12
1 INTRODUÇÃO .....	15
1.1 MOTIVAÇÃO CIENTÍFICA.....	15
2 OBJETIVOS.....	18
2.1 OBJETIVO GERAL .....	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	18
3.1 MATERIAIS NANOESTRUTURADOS.....	18
3.2 LIGAS CALCOGÊNICAS .....	19
3.3 MATERIAIS TERMOELÉTRICOS .....	22
3.4 SÍNTESE MECÂNICA .....	25
3.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X – DRX .....	30
3.6 MÉTODO DE RIETVELD.....	34
3.7 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL - DSC .....	38
3.8 ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	39
3.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) .....	41
4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	42
4.1 SÍNTESE DAS LIGAS NANOESTRUTURADAS.....	42
4.2 TÉCNICAS UTILIZADAS .....	43

4.2.1	DRX .....	43
4.2.2	DSC .....	44
4.2.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução .....	45
4.2.4	Espectroscopia Raman .....	45
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	45
5.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	45
5.1.1	Identificação da fase majoritária .....	47
5.2	MÉTODO DE RIETVELD.....	52
5.3	ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	58
5.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE ALTA RESOLUÇÃO .....	61
5.5	ANÁLISE DE DSC .....	64
5.6	TRATAMENTOS TÉRMICOS.....	67
6	CONCLUSÃO .....	71
7	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	73
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	74

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 MOTIVAÇÃO CIENTÍFICA

Historicamente, o desenvolvimento das sociedades está intimamente ligado à capacidade dos seus membros em desenvolver, produzir e manipular materiais. (CALLISTER, 2006; SHACKELFORD, 2008). Atualmente vivemos a era dos materiais nanoestruturados.

O desenvolvimento de materiais nanoestruturados destaca-se pelas suas propriedades diferenciadas, quando comparado a materiais de granulação grosseiras ou na forma massiva (*bulk*). Dentre as propriedades diferenciadas destaca-se, coeficiente de expansão térmica (KURU et al., 2007), o módulo de Young (CHEN et al., 2006; CUENOT et al., 2004), propriedades magnéticas (ZHONG; SUN; LI, 2004) e térmicas (ROWE; SHUKLA, 1981). Para exemplificar essa mudança das propriedades nos materiais nanoestruturados, pode ser citado o comportamento térmico do ouro, que funde a 1064 °C na forma *bulk*, enquanto que na forma nanométrica chega a fundir a 300 °C (KLABUNDE; RICHARDS, 2001; TJONG; CHEN, 2004). Nesse contexto, controlar o tamanho, forma e estrutura de materiais é tecnologicamente importante e estratégico devido à forte correlação desses parâmetros com as suas propriedades (SUN; XIA, 2002).

São incontáveis as técnicas capazes de sintetizar materiais nanoestruturados (SIEGEL, 1993) dos quais, normalmente configuram-se em processos caros e complexos. Dentre os métodos mais comuns citamos a pulverização catódica (CHANG; ALTSTETTER; AVERBACK, 2011), eletrodeposição (ERB et al., 1993; HUGHES et al., 1986), eletroerosão (BERKOWITZ; WALTER, 1987), solidificação rápida (GUO et al., 2000), nanoprecipitação (BUX; FLEURIAL; KANER, 2010) e síntese mecânica (BUX; FLEURIAL; KANER, 2010; FECHT et al., 1990; KOCH, 1993; SURYANARAYANA, 2001).

Dentre essas técnicas, a Síntese Mecânica (SM) tem se apresentado como uma alternativa barata, simples e eficaz na obtenção de materiais nanoestruturados (BUX; FLEURIAL; KANER, 2010). Dentre as vantagens dessa técnica, pode-se destacar que é possível obter quantidade de materiais nanoestruturados desde poucas gramas a quilos em questão de horas. O processo é facilmente repetido para qualquer quantidade de amostras, simplesmente elaborando um reescalonamento dos materiais precursores da liga a ser sintetizada (BUX; FLEURIAL; KANER, 2010). Também, através dessa técnica há a possibilidade de formação de ligas a temperatura ambiente (BORGES et al., 2016), que permite a aplicação do método a síntese de ligas que não ocorreriam através dos meios convencionais

(BENJAMIN; VOLIN, 1974). Ohtani e colaboradores (1995), por exemplo, sintetizaram duas ligas binárias através da SM,  $Cu_{2-x}S_x$  e  $Cu_{2-x}Se_x$ , que seriam extremamente inviáveis de serem formadas através de técnicas convencionais, como a fundição, pois, o selênio e o enxofre fundem-se a cerca de 221 °C e 113 °C e evaporam a 685 °C e 444 °C, respectivamente. Enquanto o cobre, funde a cerca de 1084 °C, portanto, quando o cobre começasse a fundir-se o selênio e o enxofre já teriam evaporado.

Em relação à pesquisa e desenvolvimento de novos materiais nanoestruturados, as ligas calcogênicas tem chamado atenção devido as suas boas propriedades ópticas e termoelétricas (TRITT, 1999; VENKATASUBRAMANIAN et al., 2001) com potenciais aplicações, por exemplo, em: células de combustível (BARESEL et al., 1974; GEWIRTH; THORUM, 2010; MOROZAN; JOUSSELME; PALACIN, 2011), células solares (FRANZMAN et al., 2010; WU et al., 2008), materiais termoelétricos (BORGES et al., 2016; LEE et al., 2013; WAN et al., 2015; WICKRAMARATNE; ZAHID; LAKE, 2014), capacitores eletroquímicos (FENG et al., 2011; WANG et al., 2011; ZHU et al., 2012) e sistemas de bateria (MINAKSHI et al., 2010; WANG et al., 2008).

Diante disso, inicialmente, essa pesquisa foi motivada a sintetizar uma liga calcogênica nanoestruturada, através da síntese mecânica, considerando o seu potencial tecnológico em aplicações termoelétricas. Trabalhos recentes têm demonstrado o crescente interesse no desenvolvimento dessa linha de pesquisa, em especial para ligas do sistema Sn-Se-S, devido aos bons resultados de performances alcançadas (HUANG; DA; LIANG, 2013; KAWANO; CHANTANA; MINEMOTO, 2015; LIU et al., 2015, 2009; ZHAO et al., 2014).

O desempenho de materiais termoelétricos pode ser medido pelo dimensionamento de sua figura de mérito  $ZT = (\alpha^2 T \sigma) / k$ . Onde T representa a temperatura absoluta,  $\alpha$  é o coeficiente de Seebeck,  $\sigma$  é a condutividade elétrica e k é a condutividade térmica. (mais detalhes sobre esse parâmetro será discutido na seção 3.3) (GOLDSMID, 2012; KUOMOTO; MORI, 2013; NOLAS; SHARP; GOLDSMID, 2013; ZLATIC; HEWSON, 2013).

São considerados materiais termoelétricos potencialmente comerciais aqueles que possuem valores de ZT de aproximadamente 0,8 a 1 (NOLAS; SHARP; GOLDSMID, 2013; ZLATIC; HEWSON, 2013). Nesse contexto, materiais do sistema Sn-Se tem apresentado bons resultados. Como por exemplo, Chen e colaboradores (2014) obtiveram valores de ZT ~ 0,6 em 750 K para a liga SnSe com estrutura ortorrômbica ao longo do eixo c, dopado com 1% de prata (Ag). Zhao e colaboradores (2014), apresentaram um ZT de  $2,6 \pm 0,3$  em uma temperatura de

923 K para um cristal ortorrômbico de SnSe ao longo do eixo b, formado em camadas. Em outro trabalho mais atual, Zhao e colaboradores (2016) reportaram um  $ZT \sim 2,0$  em 773 K para um cristal ortorrômbico de SnSe ao longo do eixo b, com a presença vacâncias atômicas usando o sódio como um aceitador efetivo. Em todos esses casos, observa-se que a característica anisotrópica do material, que se deve a estrutura cristalina formada em camadas, apresentou-se como ponto chave para esses bons resultados (CHEN et al., 2014; ZHAO et al., 2014, 2016).

Em adição, a literatura relata que a performance termoelétrica pode ser melhorada quando a condutividade térmica é reduzida, sem grandes perdas na condutividade elétrica (ROWE; SHUKLA, 1981). Nesse contexto, os efeitos da síntese mecânica (diminuição no tamanho dos cristalitos e o aumento na densidade de defeitos) (BORGES et al., 2016; HAN et al., 2014; PEI et al., 2012), assim como a formação de soluções sólidas (WANG et al., 2013) tem se mostrado como alternativas para alcançar esse objetivo (BORGES et al., 2016; ESTREICHER; GIBBONS; BEBEK, 2015; LI et al., 2010a; UR; NASH; KIM, 2003; WANG et al., 2010).

A formação de solução sólida tem sido aplicada com sucesso em muitos materiais termoelétricos tais como,  $Si_{1-x}Ge_x$  (JOSHI et al., 2008; TRIPATHI; BHANDARI, 2003; WANG et al., 2008),  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  (BUX et al., 2011; ZAITSEV et al., 2006; ZHANG et al., 2008),  $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$  (IVANOVA et al., 2007; LUK'YANOVA; KUTASOV; KONSTANTINOV, 2008; XIAO et al., 2014; YAN et al., 2010). Defeitos introduzidos devido a desordem atômica que acontece na solução sólida, atuam como centro de espalhamento para os fônons, resultando na redução da condutividade térmica (HAN et al., 2015; WANG et al., 2013; XIAO et al., 2014).

De maneira prática, este trabalho envolve síntese de uma solução sólida envolvendo elementos precursores em forma de pó de estanho (Sn), selênio (Se) e enxofre (S) através da síntese mecânica. A estequiometria escolhida para essa liga foi  $Sn_{34}Se_{33}S_{33}$ . Essa escolha foi feita visando a situação de maior desordem química. No final do processo, espera-se obter uma solução sólida do tipo  $MX_2$ , onde  $M = Sn$  e  $X = Se, S$ . Essa liga será caracterizada estruturalmente através da técnica de difração de raios X (DRX) em conjunto com o refinamento através do Método de Rietveld e medidas de Espectroscopia Raman. Medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) serão feitas para análise da estabilidade térmica do material. E microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução será usada para análise microestrutural da solução sólida.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

- Sintetizar uma solução sólida na estequiometria  $Sn_{34}Se_{33}S_{33}$  através da síntese mecânica.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Por moagem mecânica e tratamento térmico sintetizar as ligas do sistema Sn-Se-S e promover alterações nas suas estruturas/propriedades;
- Por refinamento dos padrões experimentais de raio X através do método de Rietveld, estudar a microestrutura das amostras sintetizadas nesse trabalho;
- Por medidas de Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC, identificar substâncias não reagidas e obter a estabilidade térmica da amostra;
- Por espectroscopia Raman, analisar propriedades opto-vibracionais das estruturas das amostras;
- Através de medidas de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, detalhar a microestrutura da solução sólida e correlacionar esses resultados com todas as outras técnicas.

## 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 3.1 MATERIAIS NANOESTRUTURADOS

Os materiais nanoestruturados são, de forma básica, definidos como aqueles que possuem uma escala de medida característica (isto é, diâmetro de partícula, tamanho do grão, espessura da camada, etc), normalmente, pela literatura, menor do que 100 nm (ANDRIEVSKI; GLEZER, 2001; CALLISTER, 2006; DEPERO et al., 1999; KOCH, 1993; PETER, 2008; SIEGEL, 1993). Os nanomateriais podem ser metálicos, poliméricos, cerâmicos, semicondutores ou compósitos (SMITH; HASHEMI, 2010).

Nas últimas décadas muitas pesquisas têm sido voltadas para o desenvolvimento de métodos alternativos de produção e caracterização de materiais nanoestruturados (BUX; FLEURIAL; KANER, 2010; ERB et al., 1993; FAN et al., 1997; FECHT et al., 1990; HUGHES et al., 1986; KOCH, 1993; PETER, 2008) e apesar de parecer novidade, as primeiras pesquisas

em nanomateriais datam dos anos de 1960, quando fornalhas de chama química foram usadas para produzir partículas com tamanho menor do que um micron ( $1 \text{ micron} = 10^{-6} \text{ m} = 10^3 \text{ nm}$ )(SMITH; HASHEMI, 2010).

Os materiais nanoestruturados do ponto de vista estrutural podem ser considerados como formados por duas componentes: uma cristalina, com dimensões na ordem de alguns nanômetros que preservam a estrutura cristalina e outra interfacial, que para materiais nanoestruturados podem corresponder a 50% do volume do material (GLEITER, 1991), e é composta de uma grande variedade de defeitos como discordâncias, lacunas, deformações, falhas de empilhamento e etc. (DE LIMA et al., 2000; GLEITER, 1991). Justamente essa característica estrutural, propiciada pelas pequenas dimensões das partículas, tem permitido a produção de sólidos com novas estruturas atômicas e propriedades físicas (DE LIMA et al., 2000). Dessa forma, uma variedade de novas tecnologias tem sido desenvolvida (ARICÒ et al., 2005; CHOW; NOSKOVA, 2012; FISHER et al., 2013; GELL et al., 2001; HADJIPANAYIS; PRINZ, 2013; NALWA, 1999; SIEGEL; HU, 1999).

### 3.2 LIGAS CALCOGÊNICAS

As ligas calcogênicas formadas pelos elementos pertencentes ao grupo VI-A da tabela periódica (BROMLEY; MURRAY; YOFFE, 1972) possuem a estrutura cristalina construída em camadas (Figura 1-b) com coordenações unitárias prismáticas trigonais (Figura 1-a) (BROMLEY; MURRAY; YOFFE, 1972). Em uma das primeiras determinações de estrutura cristalina, Dickinson e Pauling (1923) estabeleceram que essas unidades formam uma rede bidimensional com simetria hexagonal (Figura 1-c). Basicamente, essa estrutura hexagonal, vista bidimensionalmente, é na verdade formada por planos de átomos calcogênicos intercalados por planos de átomos de metais de transição (Figura 1-d) (DUHALDE et al., 1988). A disposição atômica básica de fases dicalcogênicas está em forma de “sanduiche” X-M-X (M é o metal de transição e X é o calcogênico), (CHHOWALLA et al., 2013; WILSON; YOFFE, 1969; YUN et al., 2012), que forma camadas lamelares, as quais são caracterizadas por fortes ligações covalentes entre os átomos da mesma unidade de lamela, enquanto que, entre as lamelas adjacentes, possuem fracas ligações de Van der Waals. Medidas experimentais de frequências de vibrações das redes cristalinas, através do método de Raman, realizadas por Wieting and Verble, (1971), comprovaram que realmente são fracas essas forças entre as

camadas, resultando em possíveis deslizamento e clivagem dos planos (AGNIHOTRI; GARG; SEHGAL, 1975; CHHOWALLA et al., 2013; YUN et al., 2012).

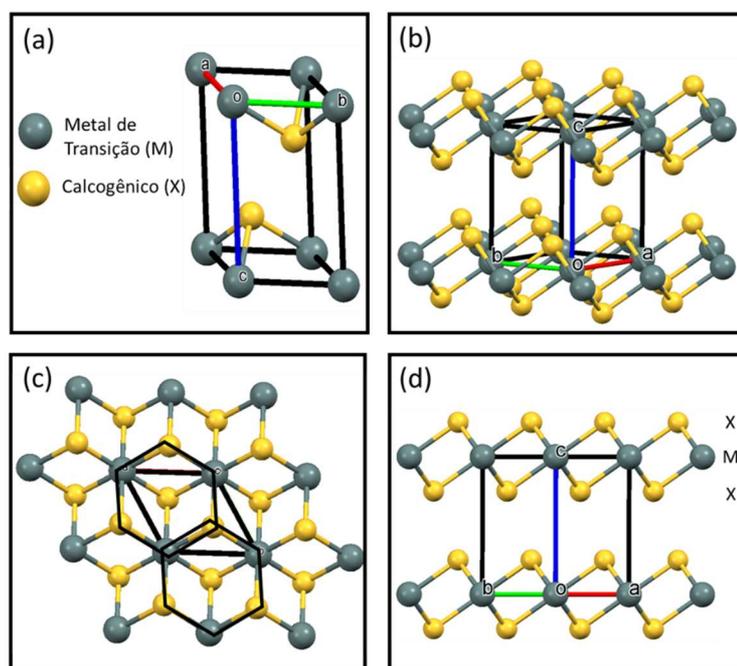


Figura 1 - Representação da (a) Cella Unitária com coordenações unitárias prismáticas trigonais, (b) Camadas Lamelares com empilhamento politípico 2H e (c) rede bidimensional com simetria hexagonal que é formada por (d) três planos (X-M-X), sendo um plano centralizado de metais de transição (M) sanduichados por planos de elementos calcogênicos (X).

Outra característica dessa estrutura encontra-se no fato das camadas empilharem-se em diferentes formas gerando um caso especial de polimorfismo denominado politipismo (ANGEL, 1986). Os polítipos são classificados através de uma nomenclatura que possui um número e uma letra maiúscula (2H, 4H, 3R, etc). Nessa descrição, o número indica quantas lamelas são necessárias para formação de uma cela unitária na direção  $[001]$  do cristal (direção basal), enquanto a letra indica o sistema cristalino a que pertence o cristal (CHHOWALLA et al., 2013; WYPYCH; ADAD; GROTHE, 1998). Para os calcogênicos os polítipos mais comuns são o 2H e 3R (BROMLEY; MURRAY; YOFFE, 1972), sendo que:

- 2H é caracterizado por possuir duas camadas por unidade de célula empilhada em simetria hexagonal, enquanto,
- 3R tem três camadas em simetria romboédrica.

Esse tipo especial de estrutura, segundo Duhalde (1988), favorece a nucleação de óxidos. Ele observou, para o  $SnSe_2$ , que a existência das camadas facilita a difusão do oxigênio através dos canais formados entre os planos adjacentes dos átomos de selênio, possibilitando a

oxidação dos átomos internos de estanho. Uma representação esquemática do mecanismo de penetração do oxigênio é mostrada na Figura 2.

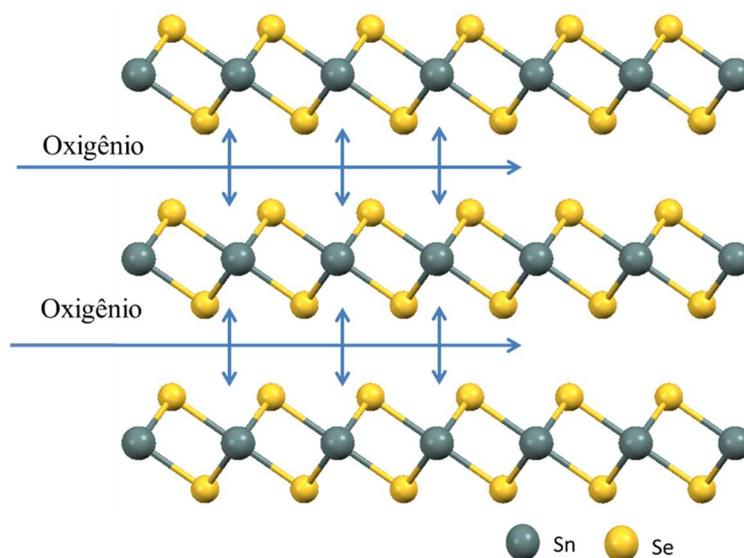


Figura 2 - Representação esquemática da penetração do oxigênio através dos canais formados entre os planos adjacentes dos átomos de selênio, adaptada da referência (DUHALDE et al., 1988)

Concernente a estrutura cristalina, Harbec (1978) demonstrou que há mudança nos parâmetros de rede para uma solução sólida  $SnS_{2-x}Se_x$  ( $0 \leq x \leq 2$ ), sintetizada através do transporte químico com iodo, na medida que a composição era alterada (Figura 3). Característica semelhante, também, foi observada por Han e colaboradores (2015) na síntese da solução sólida  $SnS_{1-x}Se_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) através da fusão. Ele verificou que os picos no difratograma moviam-se a esquerda, quando aumentava a concentração de selênio na amostra. Sendo que esse deslocamento estava relacionado com o aumento nos parâmetros de rede.

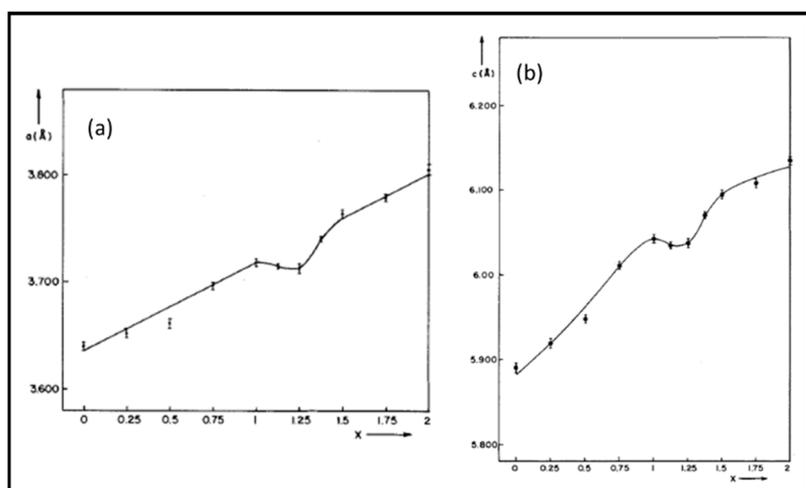


Figura 3 - Parâmetros de rede (a) a e (b) c em função da composição x (HARBEC; PAQUET; JANDL, 1978).

Esse material entre muitas aplicações já citadas (introdução), destaca-se a sua potencialidade termoelétrica devido a características naturais dos dicalcogênicos, como por exemplo, propriedades eletrônicas e mecânicas altamente anisotrópicas (WILSON; YOFFE, 1969; YUN et al., 2012; ZHAO et al., 2014). Hicks (1993), em seu trabalho, verificou para um cristal hexagonal de  $Bi_2Te_3$ , também formado em camadas, que a anisotropia do material era fator determinante para o aumento da performance termoelétrica do material. Como pode ser visto na Figura 4, a figura de mérito  $ZT$  (parâmetro que será discutido na seção seguinte), que mede o desempenho de um material termoelétrico, é maior na direção paralela as camadas (plano a-b) e menor na direção perpendicular as camadas (plano a-c). Dessa forma, pode ser inferido que o desempenho termoelétrico para um material formado em camadas é dependente da direção cristalográfica.

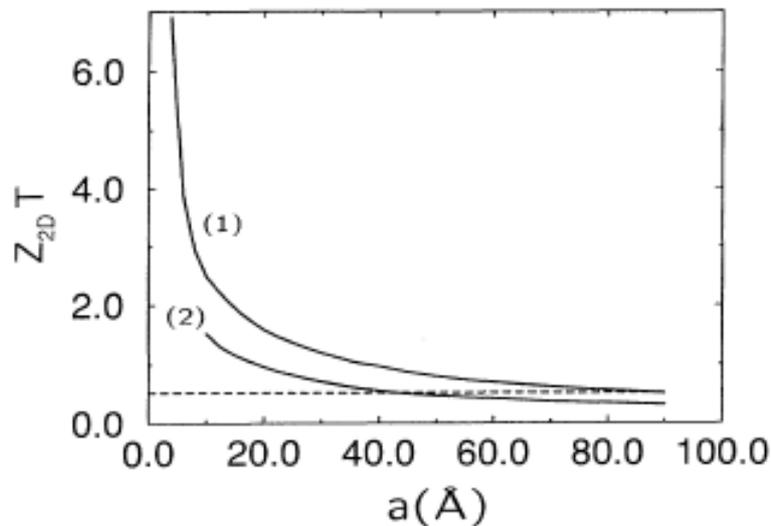


Figura 4 - Gráfico de  $Z_{2D}T$  versus espessura da camada  $a$ , para o plano (1) a-b e (2) a-c do cristal hexagonal formado em camadas de  $Bi_2Te_3$  (HICKS; DRESSELHAUS, 1993)

### 3.3 MATERIAIS TERMOELÉTRICOS

Os materiais termoelétricos são materiais capazes de converter diretamente fluxo de calor em eletricidade (pelo o efeito de Seebeck) e reversivelmente, usam a eletricidade para extrair calor (pelo o efeito Peltier) (ZLATIC; HEWSON, 2013).

O efeito de Seebeck foi descoberto por Thomas Johann Seebeck em 1821 (SEEBECK, 1826). Ele observou que aquecendo um dos cantos de uma placa de bismuto em contato com uma de cobre ocorria um movimento da agulha de um galvanômetro. Seebeck identificou o

efeito como: *a polarização magnética dos metais e outros minérios produzidos pela diferença de temperatura* (SEEBECK, 1826; ZLATIC; HEWSON, 2013).

Assim, o efeito de Seebeck ( $\alpha$ ) consiste na formação de uma diferença de potencial ( $\Delta V$ ), quando um circuito composto por dois materiais condutores elétricos diferentes é submetido a um gradiente de temperatura ( $\Delta T$ ) (ZLATIC; HEWSON, 2013).

$$\alpha = \Delta V / \Delta T \quad (1)$$

O efeito de Peltier foi descoberto em 1834 quando Jean Charles Athanase Peltier observou que temperaturas anômalas aparecia na vizinhança da junção entre condutores de bismuto e antimônio, quando uma corrente elétrica fluía através deles (PELTIER, 1834). Com estudos subsequentes, concluiu-se que o calor ( $Q$ ) é absorvido ou gerado na junção dependendo da direção da corrente elétrica ( $I$ ) e da característica dos condutores. Dessa forma, o coeficiente de Peltier pode ser definido por (PELTIER, 1834; ZLATIC; HEWSON, 2013):

$$\Pi = Q / I \quad (2)$$

Em 1920, o físico russo Abram Fedorovich Ioffe conduziu várias pesquisas das propriedades térmicas e elétricas dos semicondutores (VEDERNIKOV; IORDANISHVILI, 1998). Ele rapidamente notou o potencial desses materiais para aplicações termoelétricas, predizendo uma eficiência de 2,5-4 % para um gerador termoelétrico semicondutor (IOFFE, 1932). De fato, em 1947 a Hungara-Americana físico-química Maria Telkes, depois de analisar diferentes materiais, construiu um gerador termoelétrico baseado nas ligas Zn-Sb/Bi-Sb que operava com uma eficiência acima de 5 % (TELKES, 1947). Ioffe e colaboradores (1959) continuaram suas pesquisas voltadas para os materiais termoelétricos introduzindo, assim, um parâmetro denominado figura de mérito ( $ZT$ ) que depende apenas do material e mede seu desempenho termoelétrico, expresso matematicamente por:

$$ZT = (\alpha^2 T \sigma) / k, \quad (3)$$

onde  $T$  representa a temperatura absoluta,  $\alpha$  é o coeficiente de Seebeck,  $\sigma$  é a condutividade elétrica e  $k$  é a condutividade térmica. Observa-se através dessa equação, que para ter um material com alto desempenho, precisa-se de alto coeficiente de Seebeck, alta condutividade elétrica e baixa condutividade térmica. No entanto, essas propriedades apresentam alguns parâmetros conflitantes que devem ser otimizados (SNYDER; TOBERER, 2008). Por exemplo,

a condutividade térmica ( $k$ ) vem de duas fontes: elétrons e vacâncias transportando calor ( $k_e$ ) e fônons viajando através da rede ( $k_l$ ).

$$k = k_e + k_l \quad (4)$$

No entanto, o termo eletrônico ( $k_e$ ) está, também, diretamente relacionado com a condutividade elétrica através da lei de Wiedemann-Franz (CHESTER; THELLUNG, 1961; GRAF et al., 1995):

$$k_e = L\sigma T, \quad (5)$$

onde  $L$  é o fator de Lorentz,  $2,4 \cdot 10^{-8} \text{ J}^2 \text{ K}^{-2} \text{ C}^{-2}$  para elétrons livres,  $\sigma$  é a condutividade elétrica e  $T$  a temperatura absoluta (CHESTER; THELLUNG, 1961; GRAF et al., 1995; SNYDER; TOBERER, 2008). Portanto, revela-se nesse ponto, devido ao termo eletrônico ( $k_e$ ) está relacionado com a condutividade térmica e elétrica, um inerente conflito para que seja alcançada um melhor desempenho termoelétrico.

Dessa forma, uma das estratégias exploradas para solucionar esse conflito, tem sido o desenvolvimento de materiais termoelétricos nanoestruturados. Li e colaboradores (2010) disponibilizam uma boa revisão de resultados alcançados nessa linha de pesquisa.

De fato, essas pesquisas têm revelado que a redução do material para dimensões nanométricas exerce fundamental relevância sob as propriedades termoelétricas (CORNETT; RABIN, 2011; ESTREICHER; GIBBONS; BEBEK, 2015; HICKS; DRESSELHAUS, 1993; UR; NASH; KIM, 2003). Um dos parâmetros importantes nessa questão, está no fato de materiais nanoestruturados possuírem uma grande densidade de contorno de grãos, que atuam como obstáculos para o movimento dos fônons através da rede, interferindo diretamente na condutividade térmica sem grande influência sobre a condutividade elétrica (CAHILL et al., 2014). Por exemplo, foi reportado que um nanofio de silício com um diâmetro de 10-20 nm apresenta baixa condutividade térmica com uma proporção  $k_{bulk}/k_{nanofio}$  de 25-150 próximo a temperatura ambiente (BOUKAI et al., 2008; HOCHBAUM; CHEN; DELGADO, 2008). Wang e colaboradores (2010), em seu trabalho, também demonstrou que há uma redução substancial na condutividade térmica de  $SrTiO_3$ , com a redução do tamanho dos grãos (Figura 5). Resultados similares também foram obtidos por Braginsky e colaboradores (2004) para uma liga de  $Al_2O_3$  sintetizada por moagem mecânica.

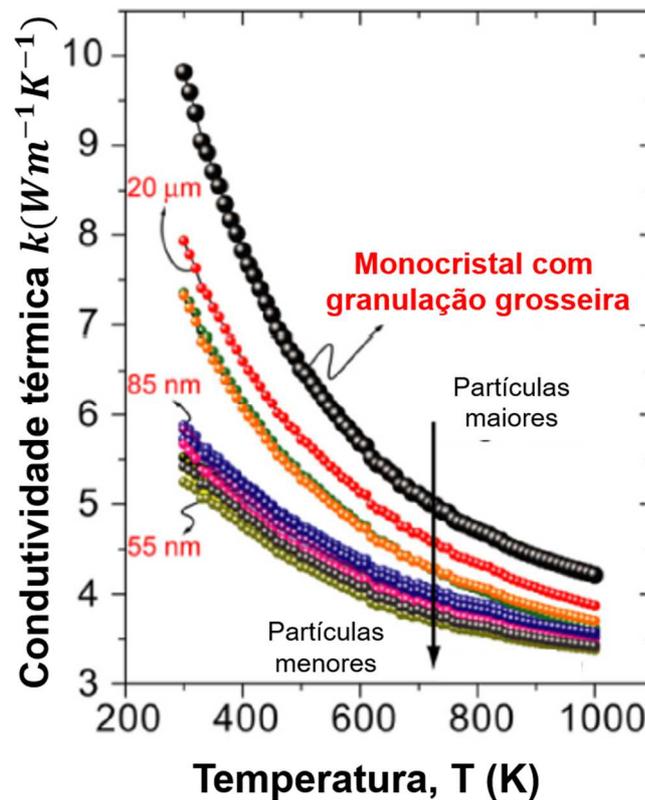


Figura 5 - Condutividade térmica dependente da temperatura para  $SrTiO_3$  a partir de um cristal monocristalino com grãos grosseiros até grãos nanoestruturados com 55 nm. A condutividade térmica apresenta uma forte diminuição com a redução dos grãos (WANG et al., 2010).

### 3.4 SÍNTESE MECÂNICA

Diferentes termos são usados na literatura para descrever a síntese mecânica. Entre as denominações mais utilizadas estão: **Mechanical Alloying** (MA) (BORGES et al., 2016; GILMAN; BENJAMIN, 1998; KOCH, 1993; SURYANARAYANA, 2001), **Mechanical Milling** (MM) (KOCH, 1997; SURYANARAYANA, 2001; TROVARELLI et al., 1997; ZHANG, 2004) e **Reação Mecanoquímica** (RM) (LIN; NADIV, 1979; TSUZUKI; MCCORMICK, 2004). Dessa forma, é importante conceituar cada uma delas para diferenciá-las.

MA é o termo genérico para o processamento de compósitos em forma de pó em moinho de alta energia. Enquanto, MM acontece quando pós de composição uniforme, tais como, metais puros, intermetálicos ou ligas pré-ligadas são moídos em um moinho de alta energia e a transferência de material não é requerida para homogeneização (BENJAMIN, 1970; EL-ESKANDARANY, 2015; JANG; KOCH, 1990; SURYANARAYANA, 2001).

Para ficar mais claro, se dois intermetálicos ou metais puros são processados e ocorre a formação de ligas ou de fases, isso é denominado MA. Por outro lado, se um metal puro ou um intermetálico é processado apenas para redução do tamanho das partículas e/ou aumento da área de superfície é denominado MM (BENJAMIN, 1970; EL-ESKANDARANY, 2015; JANG; KOCH, 1990; SURYANARAYANA, 2001).

Agora a RM ou síntese mecanoquímica é o termo aplicado para o processamento dos pós aos quais reações químicas e transformações de fase acontecem durante a moagem devido a aplicação de energia mecânica. Uma importante característica do processo é que a deformação plástica e o processo químico ocorrem quase simultaneamente. (AVVAKUMOV, 1986; GUTMAN, 1998; MCCORMICK, 1995; SURYANARAYANA, 2001).

Dessa forma, para esse trabalho, pode-se afirmar que se trata de um processo de MA que impulsiona uma RM onde obtêm-se uma liga a partir de elementos de pós metálicos puros.

MA foi desenvolvida em meados dos anos 60 por John Benjamin (BENJAMIN, 1970) em princípio para produzir a dispersão de óxidos em superligas à base de níquel e ferro para aplicações em turbina de gás. No entanto, essa técnica pode ser usada para sintetizar uma variedade de materiais em equilíbrio e fora de equilíbrio a temperatura ambiente a partir de uma mistura de elementos em pó. É um processo normalmente a seco, ou seja, não há o uso de qualquer elemento líquido para mistura e/ou reação com os elementos dos pós. (EL-ESKANDARANY, 2015; SURYANARAYANA, 2001). Nesse caso, as misturas dos pós são mecanicamente ativados e induzem uma reação química (reações mecanoquímicas) a temperatura ambiente ou pelo menos bem abaixo das temperaturas requeridas para produzir metais puros, nanocompósitos e uma variedade de materiais usualmente comerciais e de interesse tecnológico (HEINICKE et al., 1984; MCCORMICK, 1995).

*Mechanical alloying* e *milling* tem sido aplicado na síntese de diversos materiais nanoestruturados há algumas décadas (BENJAMIN, 1970; KOCH, 1993; MURTY; RANGANATHAN, 1998). Devido o refinamento do tamanho de cristalito notáveis resultados podem ser observados, tais como: extensão do limite da solubilidade sólida e síntese de materiais cristalinos e quase-cristalinos, além de fases amorfas (DE LIMA et al., 2000; EL-ESKANDARANY, 2015; SURYANARAYANA, 2001). Tais transformações podem acontecer devido ao aumento de defeitos estruturais como aumento no limite de contorno de grãos, defeitos planares e discordâncias (SOLEIMANIAN et al., 2014).

Essa técnica apresenta várias vantagens comparadas com outras tradicionais (BUX; FLEURIAL; KANER, 2010; SIEGEL, 1993): o equipamento é relativamente de baixo custo, o processo é relativamente simples e permite a produção de pó em forma “*bulk*” facilitando a fabricação de peça maciças através da consolidação (DE LIMA et al., 2000), além da síntese de ligas a temperatura ambiente (BORGES et al., 2016).

Do ponto de vista experimental, MA consiste basicamente em um processo onde pós de elementos puros ou intermetálicos são encerrados em um jarro (recipiente) junto com corpos moedores (normalmente esferas) e em seguida, esse conjunto é montado em um moinho de alta energia (Figura 6). O moinho em funcionamento proporciona colisões entre os elementos dos pós, corpos moedores e paredes do jarro, ocasionando repetidas fraturas e soldagens das partículas do pó (EL-ESKANDARANY, 2015; PETER, 2008; SURYANARAYANA, 2001). Esse processo resulta na redução do tamanho das partículas, variação de centro de defeitos e variação positiva na energia livre de Gibbs (PETER, 2008; SOUZA, 2006; SURYANARAYANA, 2001). Como tudo na natureza tende a minimização de energia, esses elementos acabam por formar novas fases, ligas ou até mesmo fases amorfas através de mecanismos físicos como a difusão atômica (EL-ESKANDARANY, 2015; FUKUNAGA et al., 1998; PETER, 2008; SOUZA, 2006; SURYANARAYANA, 2001).

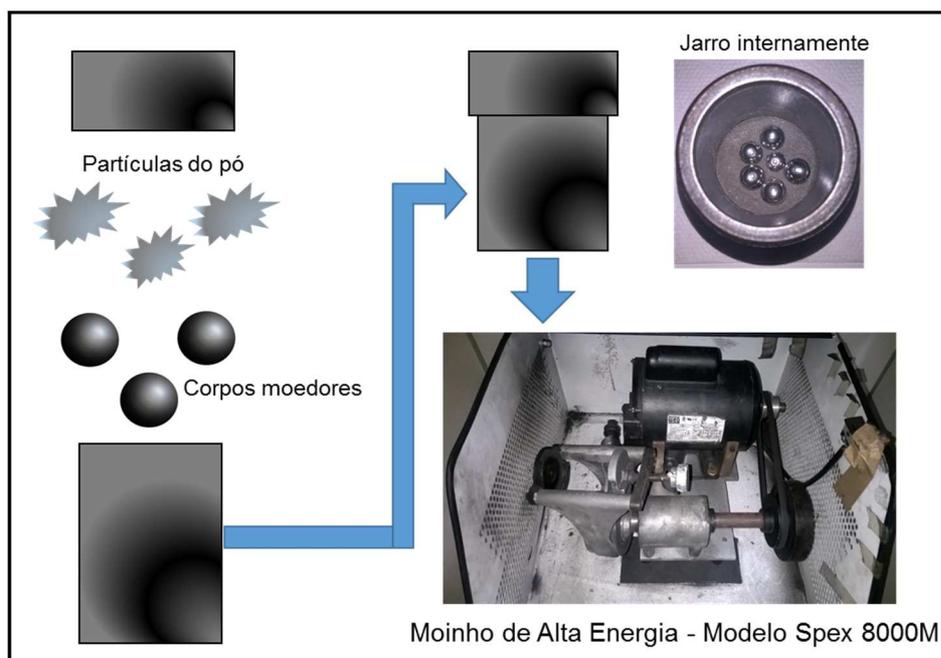


Figura 6 - Esquema simplificado das etapas envolvidas na técnica de MA.

Os procedimentos para realização do processo de MA aparentam ser simples. No entanto, se trata de um processo complexo, pois no mínimo seis variáveis devem ser levadas em consideração, como: tipo de moinho, materiais dos corpos moedores e do jarro, energia/velocidade do moinho, tempo de moagem, BPR, atmosfera de moagem (SURYANARAYANA, 2001).

- Tipo de moinho: diferentes tipos de moinhos são utilizados para o processo de MA e MM, como por exemplo, moinhos vibratórios, planetários, atritores. Eles se diferem pela capacidade, eficiência de moagem e arranjos adicionais para refrigeração e aquecimento. O moinho a ser utilizado deve ser escolhido considerando as características e quantidades dos pós a serem processados e constituição final requerida. No entanto, para fins de pesquisas normalmente são usados moinhos vibratórios (SURYANARAYANA, 2001).
- Materiais dos corpos moedores e do jarro: material de fabricação do jarro e corpos moedores, podem constituir-se em potenciais contaminantes para a amostra a ser sintetizada, devido aos constantes impactos, fragmentos dos materiais do jarro e corpos moedores podem ser incorporados a amostra;
- Energia/ Velocidade do moinho: a velocidade do moinho é um fator que vai caracterizar a quantidade de energia a ser inserida no sistema e pode interferir diretamente, por exemplo, no tempo de moagem necessário para um determinado objetivo;
- Tempo de moagem: está relacionado com a microestrutura e liga a ser sintetizada, ou seja, a amostra deve ser moída até obter a liga ou microestrutura proposta, e esse tempo deve ser medido para uma posterior reprodução dos objetivos alcançados;
- BPR (Ball-to-Powder Weight Ratio): é a razão de massa entre os corpos moedores e amostra. Está relacionado com a energia inserida no sistema. O tempo de moagem, por exemplo, pode ser alterada dependendo da BPR (SURYANARAYANA, 2001);
- Atmosfera de moagem: Se a amostra a ser sintetizada não se tratar de um óxido, deve ser usada uma atmosfera inerte ou evacuada para evitar/ minimizar a contaminação;

Do ponto de vista termodinâmico, um pó nanométrico está em um estado metaestável cuja energia livre de Gibbs é maior do que a do estado cristalino (DE LIMA et al., 2000). Isso

acontece porque estruturalmente pode ser composto por duas componentes: uma cristalina que conserva as características do cristal *bulk* com dimensões nanométricas e outra interfacial altamente energética composta, basicamente, por centro de defeitos (DE LIMA et al., 2000; GLEITER, 1991).

A componente interfacial pode ser a peça chave para os processos de MA pois a nucleação de novas fases cristalinas ou amorfas através da moagem acontecem devido ao grande armazenamento de energia nessa região e aos diversos caminhos atômicos, promovidos pela alta densidade de interfaces dos materiais nanométricos ( $\approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) (BIRINGER et al., 1988). Dessa forma, a manipulação da componente interfacial pode tornar possível o desenvolvimento de materiais com propriedades físicas específicas (DE LIMA et al., 2000).

De forma básica, o processo de MA pode ser dividido em três estágios (DE LIMA et al., 2000):

- No primeiro estágio acontece uma rápida redução dos tamanhos dos cristalitos dos componentes da mistura;
- No segundo estágio, depois de um pequeno período de moagem, as partículas do pó são soldadas a frio pela colisão das esferas, resultando em compósitos que apresentam uma microestrutura lamelar com orientação preferencial;
- E finalmente, no terceiro estágio, a moagem conduz à formação de compósitos ultrafinos das partículas do pó onde acontecem as reações de estado sólido.

Nesse processo, uma fase nanocristalina ou amorfa nucleará quando uma energia de ativação é implementada. Essa energia vem principalmente da colisão dos corpos moedores. No entanto, De Lima e colaboradores (2000) observaram para uma solução sólida de níquel, que outros processos podem contribuir para o balanço de energia:

- Durante a moagem de níquel, mesmo após o tamanho de cristalito ter estabilizado em 15 nm para 30 h de moagem, a componente cristalina continua a armazenar energia alcançando um valor de saturação em torno de 120 J/g ( $\approx 0,073 \text{ eV/at}$ ) depois de 120 h de moagem;
- Se parte da energia que vem das colisões dos corpos moedores é usada para recozimento de defeitos, a energia liberada é disponibilizada para a reação; nas próximas colisões, novos defeitos são criados gerando um ciclo contínuo;
- Se uma nova fase é nucleada localmente, a energia liberada na transformação de fase pode ser transferida para o restante do sistema

Assim, a contribuição desses três processos (colisões dos corpos moedores, recozimento de defeitos e nucleação de novas fases) são os ingredientes necessários para o balanço de energia os quais definem a direção da força no processo de formação de ligas através da técnica de MA (DE LIMA et al., 2000).

Em geral, a nucleação de fases nanocristalinas ocorrem quando a energia de ativação está entre 0,030 e 0,080 eV, enquanto que fases amorfas são nucleadas para energia de ativação menor que 0,030 eV (DE LIMA et al., 2000).

Basicamente, um indicativo de que a formação de uma determinada fase seja termodinamicamente possível é a sua energia de formação (ACHIMOVÍČOVÁ et al., 2011). Quanto mais negativo for esse valor maior a facilidade de nucleação.

### 3.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X – DRX

O raio X foi descoberto em 1895 pelo físico alemão Wilhelm Conrad Roentgen (HALL; GIACCIA, 2006; SMITH, 1995). No entanto tinha a natureza desconhecida, justamente por isso foi denominado raios X. Diferente da luz comum, eles eram invisíveis, mas viajavam em linha reta e afetavam filmes fotográficos. Eles eram muito mais penetrantes do que a luz, atravessando facilmente o corpo humano e outros materiais. Desde aquela época eles tornaram-se uma “sonda” importante e bastante aplicada para investigação da estrutura da matéria. Isso inclui desde compostos simples até os mais complexos como, por exemplo, o DNA (CULLITY; WEYMOUTH, 1957; J. ALS-NIELSEN AND D. MCMORROW., 2001).

Outra aplicação importante dos raios X, baseia-se no fenômeno de difração descoberto em 1912 pelo físico alemão Max Von Laue que obteve o primeiro padrão de raios X de um cristal de sulfato de cobre (J. ALS-NIELSEN AND D. MCMORROW., 2001). Atualmente, a difração de raios X (DRX), é uma das técnicas mais importantes para caracterização estrutural de materiais cristalinos, possuindo grande aplicação nos campos da engenharia e ciência dos materiais, metalurgia do pó, geociências, além de materiais nanoestruturados (SOLEIMANIAN et al., 2014).

Os raios X são gerados quando elétrons são excitados pela passagem de corrente elétrica por um filamento de tungstênio (efeito termiônico), e acelerados até a direção de um alvo metálico por uma alta tensão (CULLITY; WEYMOUTH, 1957; KITTEL, 2000; SURYANARAYANA, 2001). Através desse processo, raios X é obtido tanto pela desaceleração dos elétrons num alvo metálico (fenômeno de espalhamento) (Figura 7-a) quanto

pela excitação dos elétrons dos átomos do alvo (fenômeno de fluorescência) (Figura 7-b). O primeiro processo fornece um espectro contínuo, também conhecido como espectro branco; o segundo fornece linhas acentuadas, denominadas, como espectro característico (CULLITY; WEYMOUTH, 1957; KITTEL, 2000; SURYANARAYANA; NORTON, 2013). Por exemplo, um alvo de cobre bombardeado por elétrons possui o espectro característico  $\text{CuK}_\alpha$  de 0,1541838 nm (KITTEL, 2000).

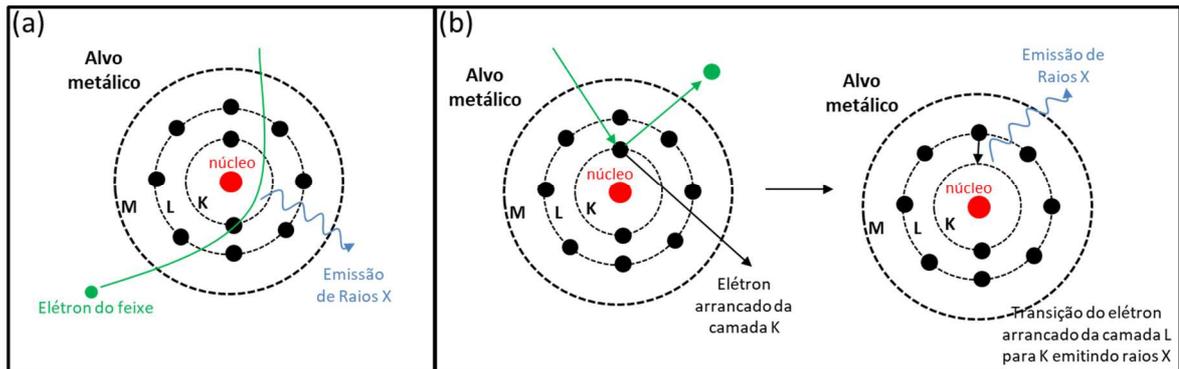


Figura 7 - Representação do: a) Fenômeno de Espalhamento; b) Fenômeno de Fluorescência.

Através da Difração de Raios X (DRX) é possível fazer identificação de fases cristalinas, diferenciação dos estados cristalinos de amorfos, identificação de soluções sólidas, análise de microestrutura (tamanho de partículas, tensões, falha de empilhamento, etc.) análise qualitativa e quantitativa de fases, isomorfismo, polimorfismo, medidas de parâmetro de rede e expansão térmica, orientação preferencial, acompanhamento de reações de estado sólido, estudos *in situ* em condições de temperatura e pressão (CHUNG; SMITH, 1999; MITTEMEIJER; SCARDI, 2013; SURYANARAYANA; NORTON, 2013).

A teoria que explica o fenômeno de difração de raio X por um cristal, partiu de uma explicação relativamente simples introduzida por W. L. Bragg em 1913. Em resumo, supondo que as ondas incidentes sejam refletidas specularmente por planos de átomos paralelos no interior do cristal, sendo que cada plano reflete somente uma pequena fração da radiação, como um espelho pouco prateado. Os feixes difratados formam-se quando as reflexões provenientes de planos paralelos de átomos produzem interferência construtiva (BRAGG; BRAGG, 1913; KITTEL, 2000). Dessa forma, a condição para que ocorra a difração de raio x é expressa pela lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta, \quad (6)$$

onde  $n$  é um número inteiro,  $\lambda$  é o comprimento de onda da fonte de raio X,  $d_{hkl}$  é a distância entre os planos cristalinos definidos pelos índices de Miller, chamados normalmente como  $hkl$  (MASSA, 2004) e  $\theta$  são os ângulos de difração (ângulos de Bragg) (CULLITY; WEYMOUTH, 1957; J. ALS-NIELSEN AND D. MCMORROW., 2001).

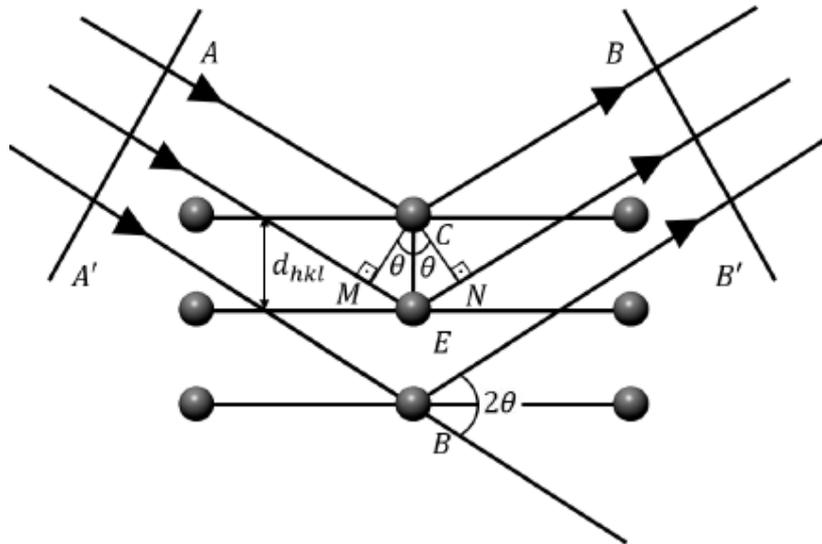


Figura 8 - Configuração Geométrica da lei de Bragg - (Feixe AB) representação da reflexão do raio x no plano mais externo da amostra (Feixe A'B') representação da reflexão do raio x no plano mais interno da amostra. MEN é a diferença entre o caminho do feixe AB e A'B'

Geometricamente, de acordo com a lei de Bragg, analisando a Figura 8, observa-se que existe uma amostra com alguns planos cristalinos dispostos em uma distância  $d_{hkl}$ . A partir do momento que um feixe de raio X incide sobre essa amostra parte dele reflete-se no primeiro plano (feixe AB) e o restante penetra na estrutura sendo refletido por um plano mais interno (feixe A'B'). Como o raio X se trata de uma onda eletromagnética, para que haja interferência construtiva (soma de ondas), ou seja, máximos na difração de raio X (picos) é necessário que a diferença de caminho entre os feixes AB e A'B' ( $ME + NE$ ) seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda, ou seja  $n = 1, 2, 3, \dots$ , caso contrário haverá interferências destrutivas caracterizadas por vales no padrão de raio X.

Ainda pela lei de Bragg, infere-se que para cristais perfeitos haveria picos apenas em posições distintas de  $\theta$  caracterizados por funções deltas como na Figura 9-a. No entanto, em um exemplo de difração de cristais reais, ocorrem interferências construtivas em posições  $\theta$  ligeiramente diferentes do descrito pela lei de Bragg, acarretando em picos com um perfil alargado como demonstrado na Figura 9-b.

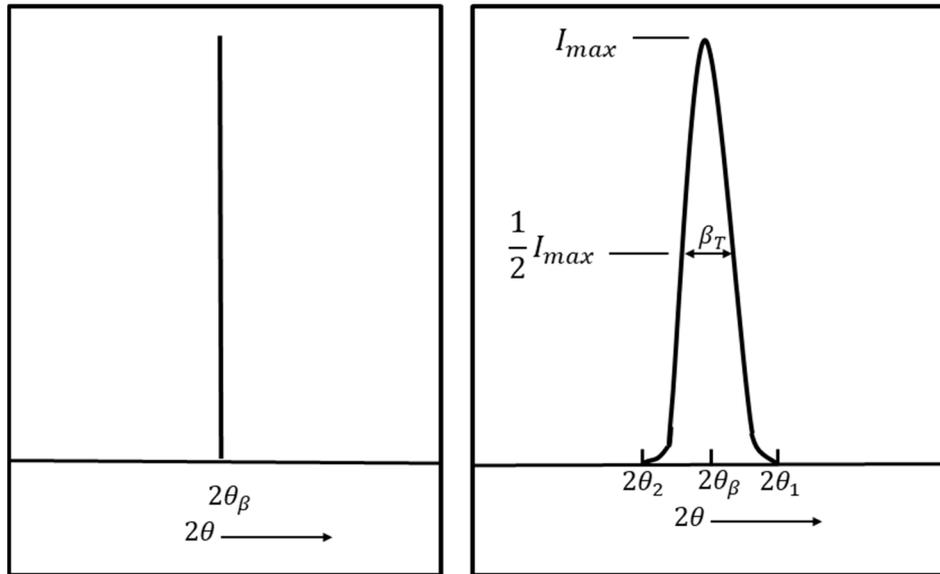


Figura 9 - Representação de um pico de difração a) ideal e b) real

Tal discrepância entre o difratograma real e o previsto pela lei de Bragg reside no fato do cristal não ser perfeito e nem infinito, além dos feixes de raios x não serem totalmente monocromáticos e a radiação incidente não corresponder a feixes perfeitamente paralelos (SOUZA, 2006). Nesse caso o alargamento total dos picos observados é uma convolução de diversos fatores, podendo ser descrito da seguinte maneira (TAKIMI, 2004):

$$\beta_T = \beta_d + \beta_\varepsilon + \beta_I, \quad (7)$$

onde  $\beta_T$  é a largura a meia altura ou a largura integral que descreve o perfil do pico observado;  $\beta_\varepsilon$  é a largura a meia altura ou a largura integral que descreve a contribuição no alargamento devido ao tamanho dos cristalitos;  $\beta_D$  é a largura a meia altura ou a largura integral que descreve a contribuição no alargamento devido as imperfeições cristalinas, como por exemplo: discordâncias, vacâncias, falhas de empilhamento, maclas e contorno de grãos;  $\beta_I$  é a largura a meia altura ou a largura integral que descreve a contribuição no alargamento devido a imprecisão do instrumento, como por exemplo: aberrações geométricas, distribuição de comprimentos de onda, imprecisão do goniômetro e divergência axial.

Uma vez que as larguras de linha se relacionam com características relevantes do material, como por exemplo: tamanho de cristalitos, microdeformações. Faz-se necessário o uso de um método para analisar essas características separadamente, sendo nesse caso usado o método de Rietveld.

### 3.6 MÉTODO DE RIETVELD

O Método de Rietveld (MR) apesar de confundido por alguns como um programa, na verdade, se trata de um modelo matemático desenvolvido pelo físico holandês Hugo M. Rietveld na década de 60 para o refinamento estrutural de materiais cristalinos a partir de dados de difração de nêutrons (RIETVELD, 1969; YOUNG, 1993). Mais tarde o método foi adequado para Difração de Raio X (DRX), sendo, normalmente, usado softwares (TOPAS, DBWS, GSAS, FULLPROF e etc) para realização dos cálculos requerido pelo método, no caso desse trabalho, usou-se o pacote de programa GSAS (Sistema de Análise de Estrutura Geral) + EXPGUI (LARSON; VON DREELE, 1988, 1994) pelo fato de ser um software livre com boa interface gráfica e ótima aceitação pela comunidade científica. Justamente, devido a essa dependência de computadores para realização dos cálculos, o método algumas vezes é associado como sendo um programa. No entanto, para utilização do software e obtenção de bons refinamentos com resultados fisicamente possíveis e posterior interpretação dos resultados é necessário um conhecimento prévio sobre cristalografia e difração de raio X do pó (SANTOS, 2006), além da necessidade de ter bons dados experimentais onde os picos de difração sejam representados por no mínimo dez pontos acima da largura a meia altura (FWHM- Full Width Half Maximum). Ou seja, não basta apenas saber manusear o programa computacional, é necessário conhecer a física e a matemática por trás do método.

O MR é um método mundialmente difundido para análise estrutural de materiais policristalinos. Através dele é possível, simultaneamente, realizar o refinamento de cela unitária, refinamento de estrutura cristalina, análise de microestrutura, análise quantitativa de fases e determinação de orientação preferencial, de modo a obter maior precisão do que qualquer outro separadamente (MITTEMEIJER; SCARDI, 2013; SANTOS, 2006). De forma básica o MR consiste em um refinamento de estruturas cristalinas a partir de dados de difração de raios X do pó, de forma a fazer com que o difratograma calculado se ajuste da melhor maneira possível com o difratograma observado (experimental) (SANTOS, 2006).

Matematicamente, o refinamento de Rietveld é baseado no ajuste do padrão do difratograma teórico com o experimental através do método dos mínimos quadrados expresso pela seguinte equação:

$$S_y = \sum_{i=1}^n w_i (y_i - y_{ci})^2, \quad (8)$$

onde  $w_i$  é o peso de cada intensidade dado por  $w_i = 1/y_i$ ;  $y_i$  é a intensidade observada na  $i$ -ésima iteração, e  $y_{ci}$  é a intensidade calculada na  $i$ -ésima iteração

Para realização do refinamento através do MR, uma função deve ser escolhida para ajustar a forma do pico da difração de raio x (SANTOS, 2006). Para isso, a função Voigt, que se trata de uma convolução entre as funções Gaussianas e Lorentzianas, tem mostrado bons resultados de ajuste para assimetria da curva de DRX de pós nanoestruturados. Do ponto de vista da programação computacional, uma aproximação se faz necessária (da função Voigt) sendo caracterizada por uma função Pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings modificada (pV-TCHZ) (SANTOS, 2006; THOMPSON; COX; HASTINGS, 1987):

$$pV - TCHZ = \eta L + (1 - \eta)G, \quad (9)$$

onde  $\eta$  representa o parâmetro de mistura e estabelece o peso das componentes Gaussianas (G) e Lorentzianas (L) relacionados a largura total do pico a meia altura podendo ser representada por uma expansão em série da seguinte maneira:

$$\eta = 1,36603(\Gamma_L/\Gamma) - 0,47719(\Gamma_L/\Gamma)^2 + 0,1116(\Gamma_L/\Gamma)^3 \quad (10)$$

Pelo fato de ser difícil relacionar  $\eta$  com qualquer parâmetro físico, para os procedimentos de ajuste do perfil dos picos de difração, é melhor usar  $\Gamma_L$  e  $\Gamma_G$  os quais podem ser relacionados com alargamentos anisotrópicos devido aos efeitos de tamanho de cristalitos, resoluções instrumentais e microdeformações. A aproximação usada para  $\Gamma$  é outra expansão em série derivada de uma série de convoluções geradas por computador (THOMPSON; COX; HASTINGS, 1987):

$$\Gamma = (\Gamma_G^5 + 2,69269\Gamma_G^4\Gamma_L + 2,42843\Gamma_G^3\Gamma_L^2 + 4,47163\Gamma_G^2\Gamma_L^3 + 0,07842\Gamma_G\Gamma_L^4 + \Gamma_L^5)^{1/5} \quad (11)$$

As componentes de Gauss ( $\Gamma_G$ ) e de Lorentz ( $\Gamma_L$ ) são:

$$\Gamma_G = \{[U + (1 - \eta)^2 d_{hkl}^4 \Gamma_S^2(hkl)] \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + P/\cos^2 \theta\}^{1/2} \quad (12)$$

$$\Gamma_L = \eta d_{hkl}^2 \Gamma_S(hkl) \tan \theta + \frac{X + X_e \cos \varphi}{\cos \theta} \quad (13)$$

onde  $d_{hkl}$  é a distância entre os planos da rede e  $\theta$  é o ângulo de Bragg. Na expressão gaussiana, os termos V e W estão relacionados com divergências instrumentais. O parâmetro P e a expressão  $X + X_e \cos \varphi$  descrevem as contribuições gaussianas e lorentzianas,

respectivamente, para o alargamento de perfil relacionado com o tamanho de cristalitos. Os parâmetros  $P$  e  $X$  correspondem ao alargamento para o tamanho de cristalito isotrópico, enquanto  $X_e$  os efeitos anisotrópicos para o tamanho de cristalito;  $\varphi$  é o ângulo entre o vetor de reflexão e o respectivo alargamento do eixo. Os parâmetros de tensão isotrópico  $U$  e anisotrópico  $\Gamma_5(hkl)$  expressam o alargamento do pico causado pela tensão na rede cristalina (MICHIELON DE SOUZA et al., 2016).  $\Gamma_5(hkl)$  é um termo que está em função dos índices de miller ( $hkl$ ) e dependem, dessa forma, da simetria do cristal (STEPHENS, 1999).

Todos os parâmetros citados são refináveis através do software GSAS. Segundo Toby, (2006), a melhor forma para averiguação da convergência e da qualidade do refinamento é através da análise gráfica entre os padrões calculado e experimental, além de assegurar que o modelo seja quimicamente plausível. No entanto, alguns indicadores estatísticos também podem ser observados, tais como:  $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$  e  $X^2$  (LIMA, 2014). Esses parâmetros indicam o andamento e a qualidade do refinamento dando subsídio para tomar decisões quanto a prosseguir ou finalizar o refinamento.

O R ponderado ( $R_{wp}$ ) é o indicador observado para verificar se o refinamento está convergindo e é dado pela seguinte equação (LIMA, 2014; YOUNG, 1993):

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (14)$$

Observa-se que o numerador dessa equação é exatamente a função de minimização. Dessa forma, se  $R_{wp}$  está diminuindo indica que o refinamento está convergindo. E seguindo dessa maneira, no final do refinamento, esse valor deve se tornar estável, indicando que o mínimo foi alcançado. Caso contrário, se  $R_{wp}$  aumentar indicará que o refinamento está divergindo pelo fato de alguns parâmetros, possivelmente, estarem divergindo do valor real. Nesse caso, deve-se investigar qual o parâmetro está sendo atualizado inadequadamente ou até mesmo verificar se o padrão de difração de raio X teórico utilizado realmente condiz com o experimental.

Segundo Young (1993),  $R_{exp}$  é o valor esperado para os melhores resultados de  $R_{wp}$  definido como:

$$R_{exp} = \left[ \frac{N - P}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (15)$$

onde  $N$  é o número de pontos que estão sendo refinados e  $P$  é a quantidade de parâmetros utilizados. Essa diferença do numerador é definida pelos estatísticos como graus de liberdade. Para difração do pó é melhor que  $N$  seja bem maior que  $P$  de tal modo que a subtração deste último possa ser ignorada.

O  $X^2$  é chamado de qualidade do ajuste (*goodness of fit*) e deve estar próximo de 1 ao final do refinamento, significando que nada mais pode ser melhorado (SANTOS, 2006). É definido da seguinte maneira:

$$X^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (16)$$

Durante o refinamento, o  $X^2$  deve sempre diminuir. Caso tenha um grande aumento isso indicará um problema. Os resultados do  $X^2$  devem aproximar-se de 1. Resultados divergentes a este durante o refinamento devem ser analisados, por exemplo (TOBY, 2006; YOUNG, 1993):

- $X^2 < 1$  não indica um refinamento de ótima qualidade, pois o menor valor que  $R_{wp}$  pode assumir é  $R_{exp}$ . Caso isso aconteça provavelmente as incertezas para os dados padrões devem estar superestimados por erros de conversão de dados ou em dimensionamento.
- $X^2 \gg 1$  o modelo padrão pode ter sido razoável, no entanto, os valores estão subestimados ou o modelo é incompleto resultando em erros sistemáticos ou ainda o modelo pode estar totalmente errado.

Dessa forma, depois de refinado todos os parâmetros cabíveis e obtido um bom refinamento observado através da análise gráfica e dos indicadores, é necessário usar alguns métodos para análise do difratograma.

Nesse contexto, vários métodos de análise por difração de raio X tem sido desenvolvido para calcular o tamanho de cristalito, microtensão ou densidade de defeitos na estrutura dos materiais. Como por exemplo, a análise de Fourier Warren-Averbach (WA) e Williamson-Hall estão entre os primeiros métodos desenvolvidos para separação do efeito do tamanho de cristalito e microtensão da rede do perfil de alargamento dos picos de uma difração de raio X. No entanto, em materiais nanocristalinos com alta quantidade de densidade de defeitos nem a amplitude integrada em Williamson-Hall nem o coeficiente de Fourier em Warren-Averbach são as funções monótonas do vetor de difração. Para essas condições de tensões anisotrópicas

os métodos de avaliação da microestrutura clássica talvez sejam confiáveis para caracterizações precisas (SOLEIMANIAN et al., 2014).

### 3.7 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL - DSC

A análise térmica diferencial começou a ser descrita em 1887 quando H. L. Lê Chatelier publicou um trabalho intitulado: “*De l’action de la chaleur sur les argilles*”, no qual descreveu um método aplicável ao estudo de argilas minerais (LE CHATELIER, 1887). Este método, mais tarde foi desenvolvido por Lê Chatelier e outros autores como: H. E. Ashley, J. W. Mellor, A. D. Holdcraft, H. Wallach, C. N. Fenner, que analisaram as modificações que ocorriam com as substâncias a medida que iam sendo aquecidas. Dessa forma, surgiu a técnica conhecida como Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), dentre outras, como a Termogravimetria, Termogravimetria Derivada (TG, DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA) (IONASHIRO, 2004).

Atualmente, DSC é uma técnica bastante difundida e utilizada na medição da diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência, em função da temperatura. Através dessa técnica é possível analisar a evolução térmica do material, acompanhar os efeitos do calor relacionados com alterações físicas ou químicas da amostra, tais como transições de fase (fusão, ebulição, sublimação, inversões de estruturas cristalinas), reações de desidratação, dissociação, decomposição, óxido-redução. Também é possível medir as características térmicas do material como: variação de entalpia ( $\Delta H$ ), grau de cristalinidade (%C), calor específico ( $C_p$ ), cinética de cristalização, cura e transições de fase (IONASHIRO, 2004; LUCAS, 2001).

Na Figura 10, observa-se a representação de uma célula de DSC. Como observado através da ilustração, uma célula DSC consiste de um forno onde encontra-se duas plataformas conectadas a termopares para monitoramento de temperatura. Sobre essa plataforma é colocada a referência, que pode ser o cadinho vazio ou uma amostra padrão, e a amostra. Para medidas de DSC, usa-se um fluxo de gás de arraste, para exaustão dos gases emitidos pela amostra dentro do forno, e um fluxo para proteção do forno como observado na Figura 10. Esse gás deve ser inerte ao processo, para que não tenha nenhuma contribuição na medida, normalmente é usado Nitrogênio ( $N_2$ ) que é o melhor custo benefício. Dessa medida, obtém-se dados qualitativos e quantitativos de processos endotérmicos e exotérmicos provenientes das modificações físicas e químicas de uma determinada amostra.

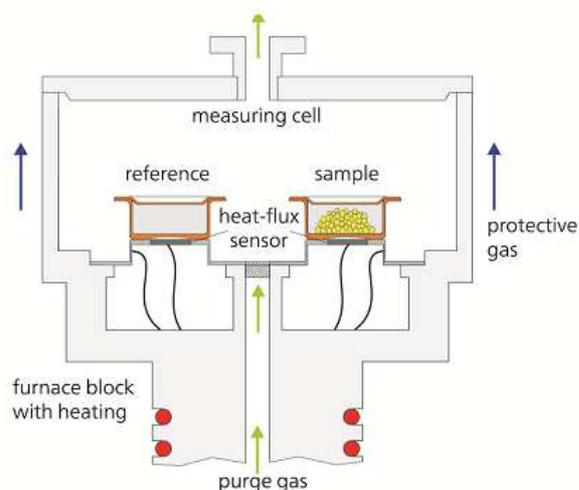


Figura 10 - Esquema de uma célula de DSC

### 3.8 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman trata-se de uma técnica que investiga as transições vibracionais com o intuito de obter detalhes relacionados a geometria cristalina (através do número de modos vibracionais ativos), assim como da natureza das ligações químicas presentes nos materiais (valores das frequências vibracionais) (ANDO, 2005; BOWLEY et al., 2012; DE CARO et al., 2012).

De uma forma geral, para medidas Raman é utilizado uma fonte monocromática de luz que ao atingir um material, é espalhado por ele. A maior parte dessa luz é espalhada com a mesma frequência ( $\nu_0$ ), no entanto uma parte dela sofre uma certa mudança ( $\nu' = \nu_0 \pm \nu_v$ ) (BOWLEY et al., 2012). Dessa forma, quando um fóton de luz visível, muito baixo em energia para excitar uma transição eletrônica, interage com uma molécula pode ser espalhado de três formas (BOWLEY et al., 2012):

- Espalhamento Elástico – que retornará a mesma energia incidente, ou seja,  $\nu' = \nu_0$ . Esse fenômeno é conhecido como espalhamento Rayleigh;
- Espalhamento Inelástico – que receberá energia do material, ou seja,  $\nu' = \nu_0 + \nu_v$ . Esse fenômeno é denominado espalhamento anti-stokes;
- Espalhamento inelástico – que perderá energia para o material, ou seja,  $\nu' = \nu_0 - \nu_v$ . Esse fenômeno é conhecido como espalhamento stokes.

De maneira simplificada, o efeito Raman pode ser descrito como o espalhamento inelástico da luz pela matéria. Sendo que isto está relacionado com a variação do momento de dipolo induzido ( $P$ ) pelo campo elétrico ( $E$ ) da radiação incidente sobre o material. Considerando que, normalmente, essa radiação está na região do visível (frequências relativamente altas), somente os elétrons são excitados, e manifestam esse efeito em termos da polarizabilidade eletrônica ( $\alpha$ ) (ANDO, 2005; BOWLEY et al., 2012; SALA, 1996), onde esse termo, pode ser considerado como uma medida da facilidade de deformação da nuvem eletrônica na presença de um campo elétrico (ANDO, 2005).

Assim, classicamente, o vetor do momento de dipolo induzido oscila com sobreposição de frequências e pode ser descrito:

$$P = \alpha E \quad (17)$$

Nesse contexto,  $\alpha$  pode ser desenvolvido em série de Taylor em função da coordenada interna  $q$ , a única coordenada normal do sistema em estudo:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)q + \dots \quad (18)$$

onde os termos de ordem mais alta foram desprezados devido à pequena variação da coordenada  $q$ .

Considerando a coordenada  $q$  e o campo  $E$  descritos por:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_v t), \quad (19)$$

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t), \quad (20)$$

onde  $\nu_0$  é a frequência da radiação incidente e  $\nu_v$  a frequência vibracional, o momento de dipolo induzido será dado da seguinte forma:

$$P \cong \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq}\right) q_0 E_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_v)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_v)t] \} \quad (21)$$

Nessa equação, o primeiro termo, que contém somente a frequência da radiação incidente ( $\nu_0$ ), corresponde ao espalhamento Rayleigh. O segundo termo, que aparecem radiações com frequências  $\nu_0 + \nu_v$ , corresponde ao espalhamento anti-Stokes. E o terceiro termo com frequências  $\nu_0 - \nu_v$ , relaciona o espalhamento Stokes (ANDO, 2005; BOWLEY et

al., 2012; SALA, 1996). Ainda pela equação, observa-se que para que o segundo e terceiro termo tenham contribuição é necessário que  $\left(\frac{d\alpha}{dq}\right) \neq 0$ , ou seja, que exista mudança de polarizabilidade com um pequeno deslocamento da coordenada  $q$  em torno da posição de equilíbrio.

### 3.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é um dos mais usados e importantes métodos na caracterização em ciência dos materiais. Na prática os padrões de difração medidos pelo método de raio X são medidas globais. No entanto, a MET permite visualizar a morfologia assim como identificar defeitos, estrutura cristalina, entre outros (FULTZ; HOWE, 2008; JENKINS; KIRK, 2001; PADILHA, 2013; REIMER; KOHL, 2007) localmente.

Na MET convencional uma amostra fina é irradiada com um feixe de elétrons de densidade de corrente uniforme. A tensão de aceleração de rotina dos instrumentos está entre 100 a 200 kV. Os trabalhos com tensões médias correspondem 200 a 500 kV para providenciar uma melhor transmissão e resolução. E em microscopia eletrônica de alta voltagem, as tensões de aceleração estão entre 500 kV e 3 MV. O desenvolvimento tanto da teoria como da instrumentação, bem como as diferentes aplicações da MET, podem ser seguidas pela consulta dos trabalhos das Conferências Internacionais sobre Microscopia Eletrônica (REIMER; KOHL, 2007).

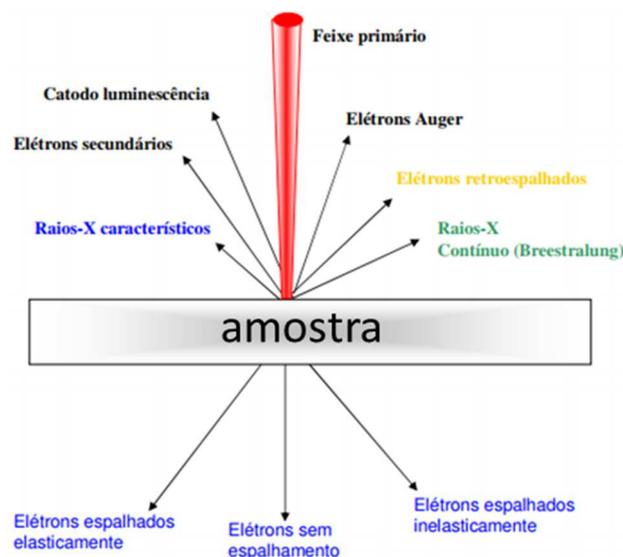


Figura 11 - Sinais gerados quando um feixe incidente de alta energia interage com a amostra.

Dessa forma, o fundamento do MET consiste na transmissão desse feixe de elétrons. Os feixes resultantes da interação com a amostra (Figura 11), vão trazer informação interna do material, como, morfologia, estrutura cristalina, defeitos e etc. Além disso, usando detectores especiais, os sinais gerados podem ser coletados, por exemplo, para se obter informação composicional (FULTZ; HOWE, 2008; JENKINS; KIRK, 2001; PADILHA, 2013; REIMER; KOHL, 2007).

A análise por MET, normalmente, usa dois tipos de espectrômetros para obter informação das excitações eletrônicas (REIMER; KOHL, 2007):

- Em espectrometrias de raios X de energia dispersiva (EDS), um espectro de raios X é adquirido de pequenas regiões da amostra iluminada. Características de raios X dos elementos químicos são usados para determinar a concentração de diferentes elementos na amostra.
- Em espectrometria de perda de energia de elétrons (EELS), baixa energia de elétrons são medidas após a alta energia de elétrons atravessar a amostra. As informações químicas e estrutural são obtidas a partir de características nos espectros EELS causadas por excitações de plasmon e excitações de elétrons de núcleo.

## 4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

### 4.1 SÍNTESE DAS LIGAS NANOESTRUTURADAS

Inicialmente pós precursores de alta pureza dos elementos Sn (Alfa Aesar – 98,8%), Se (Alfa Aesar - 98,8%) e S (Alfa Aesar – 98,8%), com composição nominal  $Sn_{34}Se_{33}S_{33}$ , foram inseridos em um jarro de aço inoxidável juntamente com esferas também do mesmo material. A relação de massa de esferas e da amostra (BPR) foi de 5:1. Em seguida esse conjunto foi montado em um moinho vibratório (modelo SPEX 8000M).

Seguindo esses procedimentos, foram sintetizadas 3 amostras independentes chamadas de 1h, 10h e 100h. As amostras 1h e 10h foram feitas sem controle atmosférico, ou seja, foram seladas no jarro a ar ambiente, enquanto que a amostra 100h foi moída por 100 h selada em atmosfera de argônio:

Esses tempos de moagem foram escolhidos considerando as seguintes observações

- Para 1º amostra: moída por 1 h:

- A literatura relata que é tempo suficiente para formar a fase  $SnSe_2$  através da síntese mecânica (BORGES et al., 2016; MICHIELON DE SOUZA et al., 2016). Apesar de não tratar da mesma fase proposta para esse trabalho, é um bom ponto de partida, pois são estruturas semelhantes;
- Para 2º amostra: moída por 10 h:
- Foi realizada a síntese a fim de verificar a evolução estrutural em função do tempo de moagem;
- Para 3º amostra: moída por 100 h:
- Foi motivada devido aos indícios de uma fase não-cristalina (observada pelo DRX), na amostra de 1h e 10h de moagem, ou seja, essa amostra foi moída por 100 h para verificar se ocorreria a amorfização completa do sistema;

Em seguida as três amostras foram submetidas a técnica de difração de raio X para análise estrutural. Também foram realizadas medidas de DSC para análise da evolução térmica da amostra.

## 4.2 TÉCNICAS UTILIZADAS

### 4.2.1 DRX

A medida de difração de raios X (DRX) foi realizada em um equipamento da Panalytical modelo Empyrean com radiação de  $Cu-K\alpha$  ( $\lambda=0,1541838$  nm), em uma faixa angular de 10-100° de  $2\theta$ . O passo e o tempo por passo foram 0,02° de  $2\theta$  e 60 s, respectivamente. A configuração geométrica básica do equipamento pode ser verificada através da Figura 12.

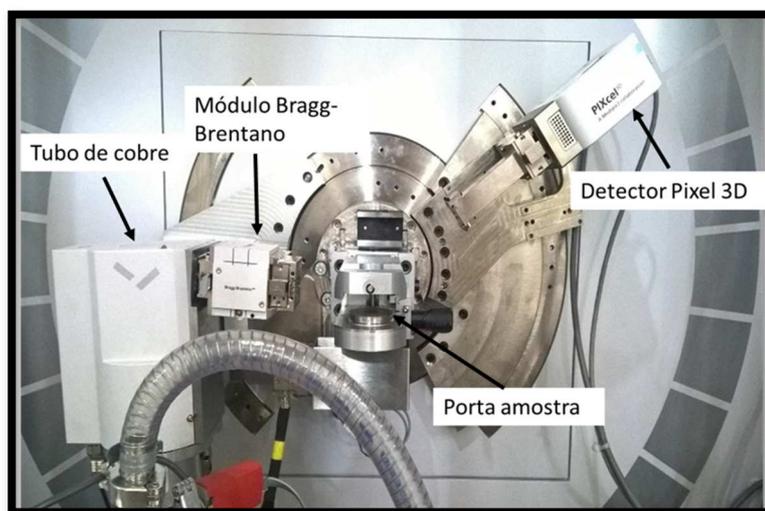


Figura 12 - Representação geométrica do equipamento de raio X da PANalytical modelo Empyrean.

Na figura pode ser observado a indicação dos principais componentes que constituem o equipamento de DRX utilizado. As suas principais funções podem ser descritas da seguinte maneira:

- Modulo Bragg-Brentano – Dispositivo constituído por um jogo de espelhos que tem como função filtrar os raios espúrios com o intuito de monocromatizar o feixe de raios X, ou seja, filtrar parte do espectro contínuo e caraterístico  $K_{\beta}$ , aumentando a relação entre  $K_{\alpha}$  e  $K_{\beta}$ ;
- Fendas – Montadas no modulo Bragg-Brentano tem como função de limitar a passagem e fazer o formato divergente dos raios X que incide sobre a amostra.
- Máscara – Inserida no modulo Bragg-Brentano tem como finalidade fazer o formato da sombra que incidirá sobre a amostra.
- Soller – Dispositivo constituído de várias placas paralelas que tem como função de polarizar o feixe de raio X;
- Detector Pixel 3D – detector de alta resolução com tecnologia do CERN (Organização Europeia para a Pesquisa Nuclear).

As preparações e medidas de DRX das amostras foram feitas no Laboratório de Materiais (LabMat). Em seguida, os difratogramas obtidos foram submetidos a identificação de fases, através de comparações com padrões teóricos (CIF - *Crystallographic Information Framework*) disponibilizados no banco de dados *Inorganic Crystal Structure Database* – ICSD. Nesse contexto, padrões teóricos entendem-se como padrões de raio X de determinadas fases calculados a partir de medidas experimentais.

Todos os padrões foram refinados através do Método de Rietveld com o auxílio do pacote de programas computacionais GSAS-ExpGui (LARSON; VON DREELE, 1994), com o objetivo de refinar os parâmetros estruturais e obter a célula cristalina para a fase sintetizada, parâmetros de rede, tamanho de cristalitos, densidade de defeitos e quantificar as fases existentes.

#### 4.2.2 DSC

A evolução térmica das amostras foi analisada através de medidas de DSC de 50 a 520 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, realizadas em um equipamento da Netzsch, modelo 3500 Sirius.

Para proteção do forno e exaustão de gases que porventura evapore da amostra, foi usada um fluxo contínuo de nitrogênio ( $N_2$ ). Como referência e para colocar a amostra foram usadas panelinhas descartáveis de alumínio.

As preparações e medidas de DSC das amostras foram feitas no Laboratório de Termociência da Faculdade de Tecnologia – FT – UFAM.

#### **4.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução**

As imagens de microscopia eletrônica de alta resolução foram feitas com um microscópico TECNAI F20 FEI o qual foi operado com 200 kV. Para análise das figuras foi usado o software livre ImageJ (SCHNEIDER; RASBAND; ELICEIRI, 2012). A fase identificada por DRX e simulada pelo método de Rietveld foi usado como modelo teórico para comparação dos dados experimentais obtidos pela medida.

As medidas foram feitas em colaboração com o Prof. Elson Longo e o Prof. Edson Roberto Leite no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica - LIEC/ UFSCar.

#### **4.2.4 Espectroscopia Raman**

Os espectros de Raman foram obtidos em um espectrômetro Horiba Jobin-Yvon LabRam modelo iHR550 (Japan), equipamento que possui um microscópio ótico com capacidade de aumento de até 100 vezes, sendo a detecção efetuada pelo espalhamento da luz monocromática de  $180^\circ$  em um detector de grades (CCD). A radiação foi a linha de 632,81 nm de um laser de He-Ne. Foi utilizado sistema de varredura, com tempo de aquisição de 10 segundos, com acúmulo de até 10 espectros e resolução espectral da ordem de  $5\text{ cm}^{-1}$ .

As medidas foram feitas em colaboração com o Prof. Elson Longo e o Prof. Edson Roberto Leite no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica - LIEC/ UFSCar.

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)**

A Figura 13 mostra os padrões de DRX para as três amostras que foram submetidas ao processo de moagem por 1 h, 10 h e 100 h.

Pela análise dos difratogramas, podem ser vistos picos diferentes nas amostras 1h e 10h, identificados por asterisco. Esses picos estão relacionados com a fase  $SnO_2$  (Grupo espacial: P42/mmm), o qual foi investigado com base no padrão teórico, referente ao cartão ICSD 39177 (Figura 14 e Figura 15).

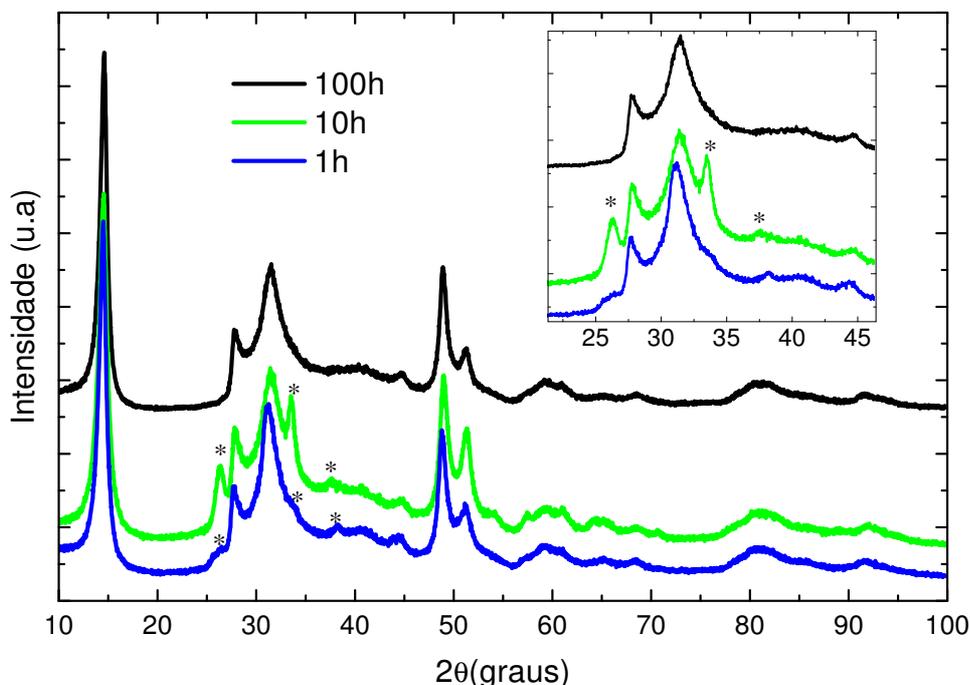
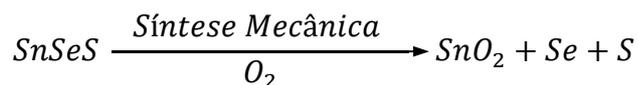


Figura 13 - Padrão de Difração de raios X das amostras moídas por 1 h, 10 h e 100 h. As amostras 1h e 10h foram moídas em ar atmosférico e a amostra 100h em atmosfera inerte. Os asteriscos indicam picos diferentes que foram identificados com a fase  $SnO_2$  investigado através do cartão ICSD n° 39177.

A síntese dessas duas amostras, foram feitas com o jarro de moagem selado a ar ambiente visando a economia do processo, já que utilizar o argônio para controle atmosférico aumenta os custos da síntese. E para uma escala industrial poderia ser fator determinante para viabilidade econômica do processo. Dessa forma, com a atmosfera de dentro do jarro rica em oxigênio, a nucleação da fase  $SnO_2$  se justifica principalmente devido a dois fatores:

- Energia de formação – que para a fase  $SnO_2$  é  $-577,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (GURVICH; VEYTS, 1990), ou seja, um valor negativo que indica a facilidade de formação dessa fase;
- Estrutura cristalina formada em camadas - de acordo com o citado na seção 3.2, essa característica estrutural favorece a difusão do oxigênio.

Nesse processo, constantemente átomos calcogênicos são substituídos pelo oxigênio. Dessa forma, para esse trabalho, supõe-se que aconteça a seguinte reação:



Assim, átomos de selênio e enxofre seriam produtos da reação. No entanto, não é possível identificar a presença desses elementos puros na amostra através da medida de DRX. Devido a essa questão levantou-se duas hipóteses:

- Esses átomos podem estar na componente interfacial da estrutura nanocristalina que pode chegar a corresponder mais de 50% da amostra (GLEITER, 1991) e é composta basicamente por centro de defeitos e/ou,
- Esses átomos podem constituir a fase amorfa indicada pelo abaulamento do *background* no difratograma experimental situado em torno de 25° a 45° de 2θ (Figura 14 e Figura 15). Uma medida de DSC pode indicar a cristalização dessas fases.
- Picos sobrepostos

Achimovičová e colaboradores (2011), relacionaram o pico em torno de 38° de 2θ com a nucleação da fase SnSe. No entanto, considerando outros detalhes da identificação, como citados anteriormente, leva a acreditar que, na verdade, esse pico é do dióxido de estanho.

Apesar de haver interessantes aplicações desse composto (ARNOLD et al., 2003; CHEN et al., 2006; HU et al., 2002), esse trabalho tem maior interesse em compreender a solução sólida do sistema Sn-Se-S. Então, as discussões a seguir serão feitas, principalmente, considerando a amostra 100h. No entanto, o refinamento estrutural para as amostras 1h e 10h foram realizados para estimar o percentual de fases, densidade de defeitos e tamanho médio dos cristalitos.

### 5.1.1 Identificação da fase majoritária

Os padrões experimentais para as amostras 1h, 10h e 100h foram comparados com padrões teóricos das fases hexagonais de  $\text{SnS}_2$  (cartão ICSD n° 43004),  $\text{SnSe}_2$  (cartão ICSD n° 43857) e  $\text{SnO}_2$  (cartão ICSD n° 39177), Figura 14, Figura 15 e Figura 16, respectivamente. Observa-se que não há um bom acordo entre o padrão experimental e teórico para as fases  $\text{SnS}_2$  e  $\text{SnSe}_2$  diferente do observado para o  $\text{SnO}_2$ . No entanto, isso facilmente se justifica, pelo fato de nenhuma dessas duas fases ( $\text{SnS}_2$  e  $\text{SnSe}_2$ ) corresponderem a solução sólida substitucional sintetizada em função da estequiometria  $\text{Sn}_{34}\text{Se}_{33}\text{S}_{33}$  nesse trabalho.

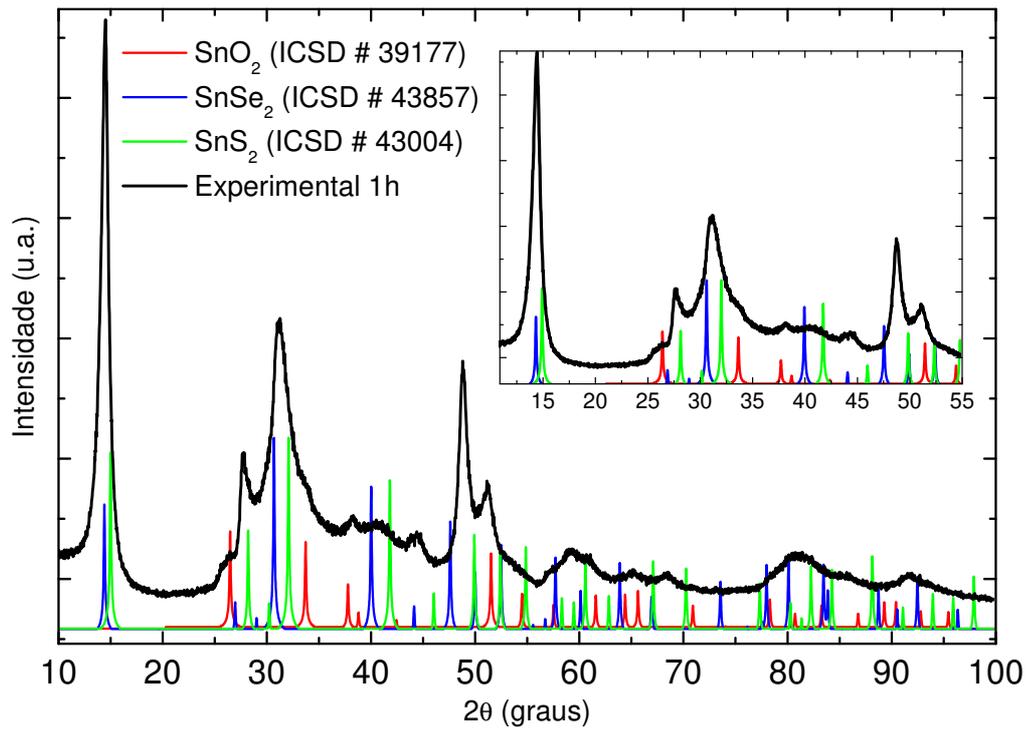


Figura 14 - Difratograma experimental da amostra 1h sobreposta aos padrões teóricos obtidos a partir dos cartões ICSD do  $SnO_2$ ,  $SnSe_2$  e  $SnS_2$ .

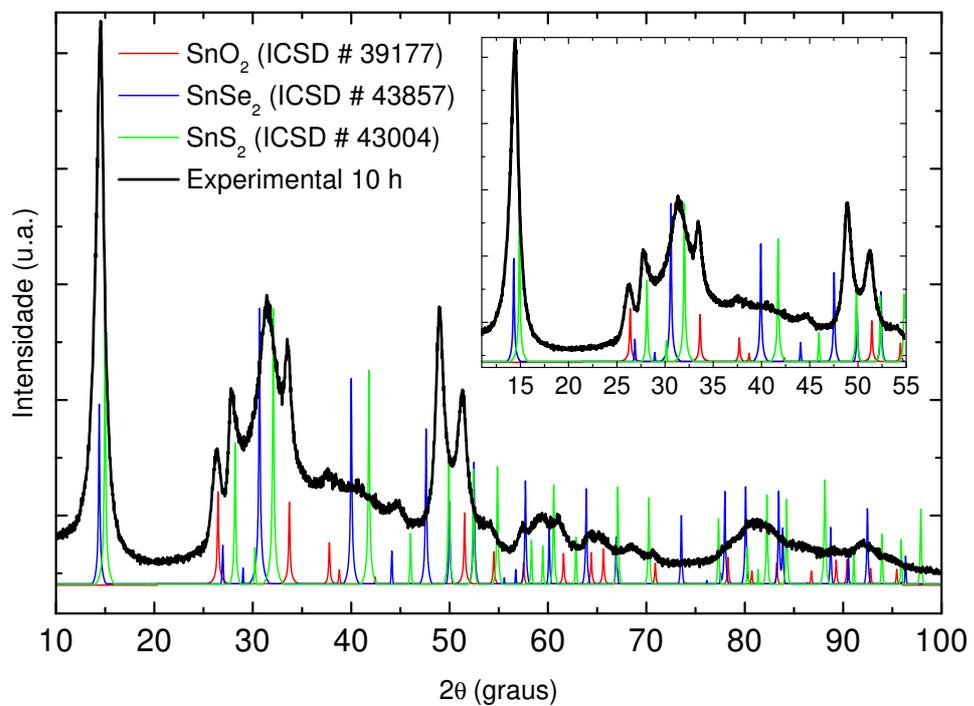


Figura 15 - Difratograma experimental da amostra 10h sobreposta aos padrões teóricos obtidos a partir dos cartões ICSD do  $SnO_2$ ,  $SnSe_2$  e  $SnS_2$ .

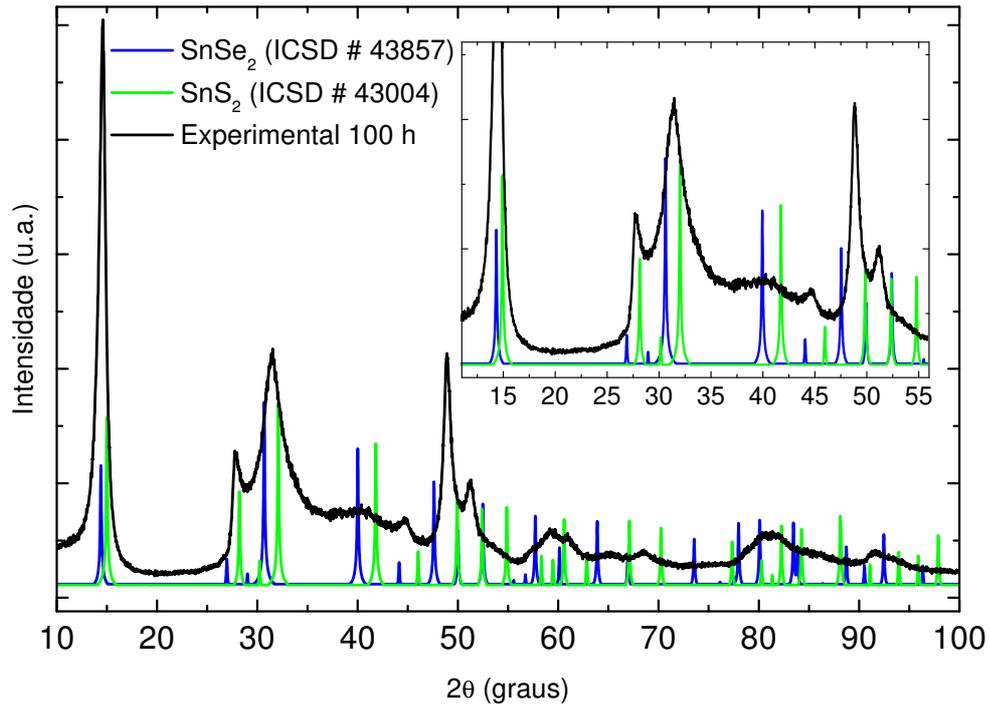


Figura 16 - Difratograma experimental da amostra 100h sobreposta aos padrões teóricos obtidos a partir dos cartões ICSD  $\text{SnSe}_2$  e  $\text{SnS}_2$ .

Dessa forma, usando a fase  $\text{SnS}_2$  como base e considerando as informações descritas na seção 3.2 sobre a solução sólida dessa amostra, foi proposto um padrão teórico para o seu refinamento. Para isso, os parâmetros de rede foram ajustados de maneira a obter o melhor acordo entre o experimental e o teórico. O melhor resultado ficou para  $a = b = 3,706 \text{ \AA}$  e  $c = 6,088 \text{ \AA}$  como pode ser visto na Figura 17.

Com a amostra identificada, é interessante observar que o pico do difratograma experimental localizado em torno de  $14^\circ$  de  $2\theta$ , correspondente ao plano (0 0 1), possuem uma intensidade maior que o teórico (Figura 17). Esta diferença das intensidades pode estar relacionada com alguns fatores como: coordenadas atômicas e/ou orientação preferencial. Esse último, indica que os cristalitos dessa amostra tenderam a se arranjar preferencialmente ao longo desse plano. Na literatura é comumente reportado para estruturas formadas em camadas a orientação preferencial ao longo do plano (0 0 1) (AMALRAJ; JAYACHANDRAN; SANJEEVIRAJA, 2004; BOSCHER et al., 2008; HADY et al., 1999). Segundo Chung e Smith (1999) a presença de orientação preferencial pode estar associada com propriedades anisotrópicas. Isso pode ser um ponto interessante no que diz respeito ao desempenho termoelétrico de um material (CHEN et al., 2014; ZHAO et al., 2014, 2016).

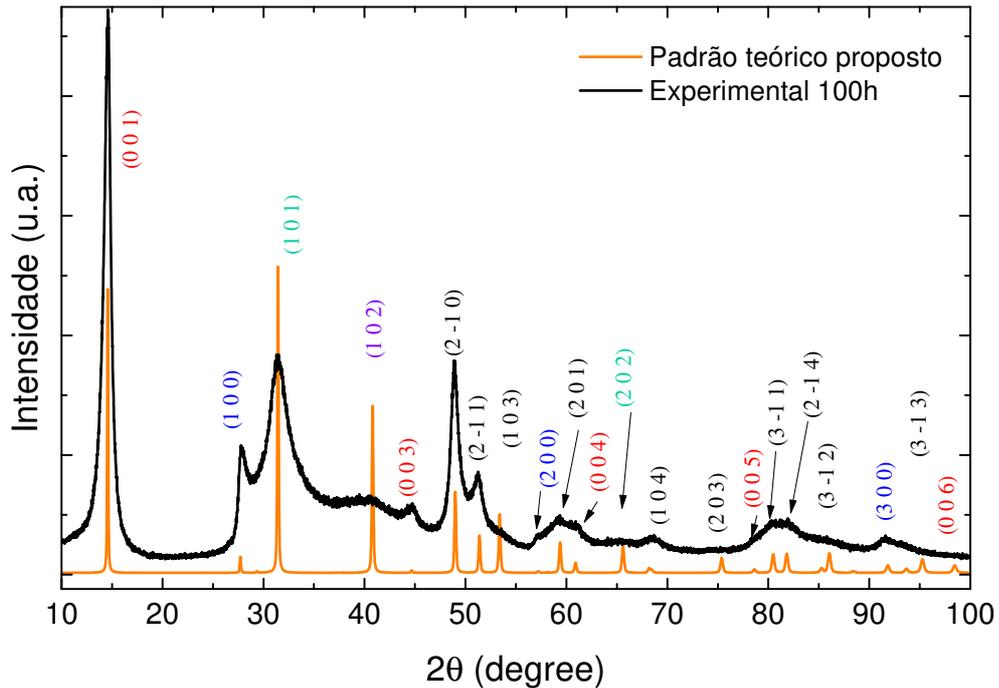


Figura 17 - Difratoograma experimental da amostra 100h sobreposta a um padrão teórico proposto para o refinamento da solução sólida com estequiometria  $Sn_{34}Se_{33}S_{33}$ , usando como base a fase  $SnS_2$  e alterando os parâmetros de rede para os seguintes valores:  $a=b=3,7095 \text{ \AA}$  e  $c=6,0699 \text{ \AA}$ .

Na Figura 18, temos a representação do plano (0 0 1) para uma célula hexagonal de  $SnS_2$ . Como pode ser visto, esse plano é relacionado com os átomos clivados na direção do plano basal e perpendicular ao eixo c. Os átomos constituintes das camadas dessa estrutura são caracterizados por fortes ligações covalentes, enquanto a ligação entre as camadas está relacionada com fracas ligações de van der Waals. Dessa forma a forte orientação preferencial observada, pode estar atribuído ao método de síntese (moagem mecânica), pois o fraco acoplamento entre as camadas permite clivagem paralela ao plano basal pelos fortes impactos ocorridos durante a moagem.

Outra observação interessante é a inexistência do pico em torno de  $43^\circ$  de  $2\theta$  correspondente ao plano (1 0 2) no padrão experimental (Figura 17). Essa característica pode estar relacionada a falhas de empilhamento (PRICE et al., 2017; REBELO et al., 2013).

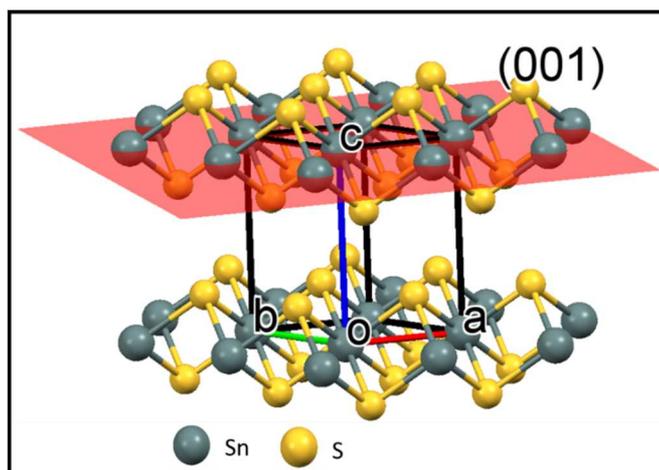


Figura 18 - Representação esquemática do plano (001) na estrutura hexagonal da fase  $SnS_2$

Para esse trabalho, essa característica independe do tempo de moagem, pois, nas três amostras (1h, 10h e 100h) observa-se algo semelhante (Figura 19). Assim, infere-se que há uma característica particular dessa amostra para sustentar esse fato.

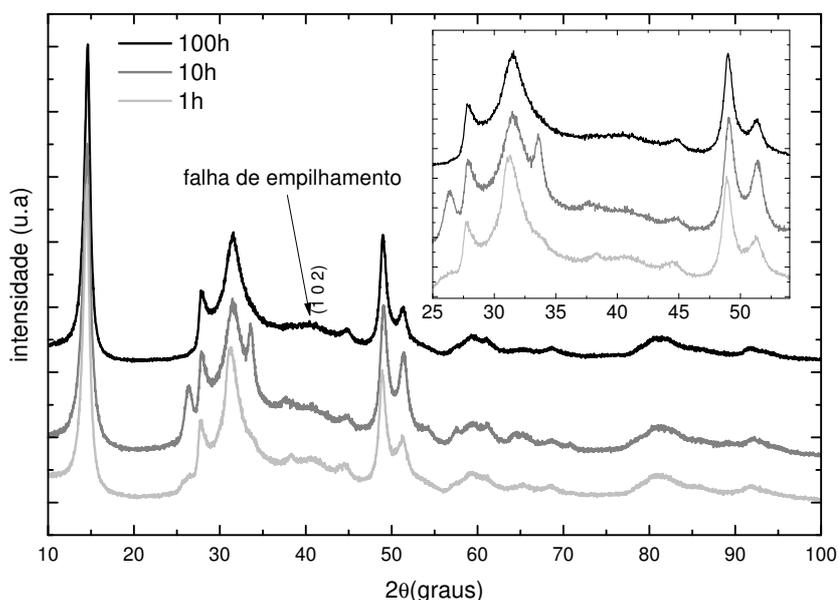


Figura 19 - Comparação da falha de empilhamento entre as amostras 1h, 10h e 100h.

Para buscar entender esse caso, é interessante conhecer a estrutura cristalina e a posição desse plano na célula unitária. Dessa forma, é apresentada na Figura 20-a, a representação esquemática do plano (1 0 2) para a fase  $SnS_2$ . Esse plano corta as camadas na direção diagonal do eixo c, cortando a sequência de empilhamento S-Sn-S, S-Sn-S, etc. As fracas ligações de van der Waals entre as camadas e as distorções na rede inseridas pelo acúmulo de microtensões

provenientes do método de síntese mecânica, favorecem o surgimento das falhas de empilhamento (LI et al., 2010a; SOLEIMANIAN et al., 2014). Para esse trabalho, além desses fatores, existe a desordem química substitucional que pode ser primordial para entendimento de sua estrutura molecular.

Supõe-se, considerando a estequiometria inicial (situação de maior desordem) utilizada na síntese dessa liga, que a sequência de empilhamento cortada pelo plano (1 0 2) pode apresentar a seguinte ordem: Se-Sn-S, S-Sn-Se, etc. (Figura 20-b), e essa característica causa distorção na estrutura cristalina devido as diferenças dos átomos (selênio e enxofre). Essas distorções na rede, para difração de raios X, acarreta em interferências construtivas em posições  $\theta$  ligeiramente diferentes da descrita pela lei de Bragg. E justamente essa característica, é configurada no difratograma em forma de um pico alargado e de baixa intensidade em comparação com o padrão teórico (REBELO et al., 2013).

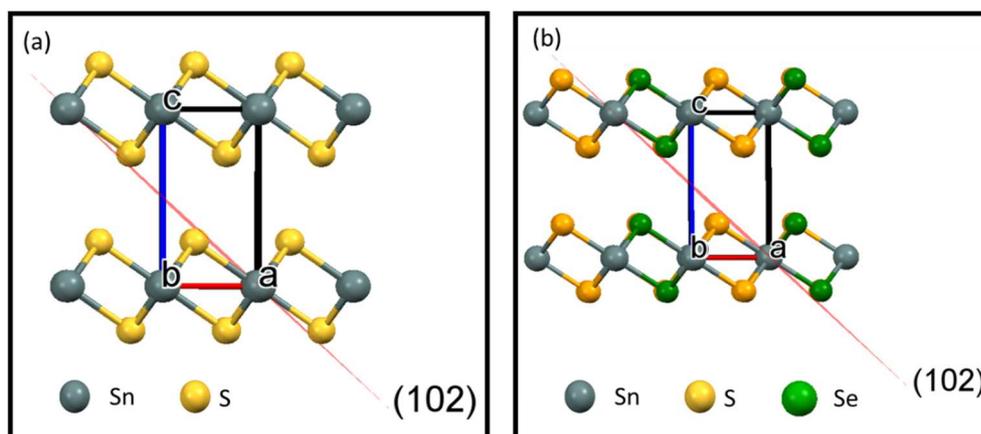


Figura 20 - Representação esquemática do plano (1 0 2) para a fase (a)  $\text{SnS}_2$  e (b)  $\text{SnSe}_{2-x}\text{S}_x$  ( $x = 1$ )

## 5.2 MÉTODO DE RIETVELD

O refinamento estrutural foi realizado pelo Método de Rietveld através do pacote de programas GSAS-EXPGUI (LARSON; VON DREELE, 1994). Dentre as funções disponíveis para ajuste do *background* foi escolhido um polinômio de Chebyshev de décima ordem. Para o ajuste do perfil utilizou-se a função pseudo-Voigt convoluída com uma função assimétrica de Finger, Cox e Jephcoat (LARSON; VON DREELE, 1994), que possuem o modelo fenomenológico de Stephens para ajuste de padrões que possuem alargamento de linha anisotrópico provenientes de microdeformações estruturais (PAIVA-SANTOS, 2001). A fim de ajustar os efeitos da orientação preferencial foi usado um modelo de esféricos harmônicos com oito parâmetros, implementado no GSAS.

Para o refinamento da solução sólida foi utilizado o CIF proposto anteriormente (seção 5.1) com alteração no fator de ocupação do átomo de enxofre, inserindo o átomo de selênio. Considerando a estequiometria dos pós precursores da amostra ( $Sn_{34}Se_{33}S_{33}$ ) essa alteração correspondeu a metade dos sítios ocupados pelo enxofre. Para a fase  $SnO_2$  utilizou-se o CIF correspondente ao cartão ICSD 39177. As correções para o alargamento devido a contribuição instrumental, foram feitas através do refinamento de um padrão de silício obtido nas mesmas condições da amostra.

A qualidade do refinamento foi acompanhada pela análise gráfica e valores dos indicadores estatísticos  $R_{wp}$  e  $\chi^2$ , que descrevem quantitativamente a qualidade do refinamento. A Tabela 1 apresenta esses indicadores para o refinamento das amostras 1h, 10h e 100h. Os valores obtidos indicam um bom refinamento para as três amostras.

Tabela 1 - Indicadores estatísticos de ajuste para o refinamento através do GSAS.

Parâmetros de qualidade	Amostras		
	1h	10h	100h
$R_{wp}$ (%)	8,5	6,6	11,2
$\chi^2$	6,7	4,1	10,8

As Figura 21, Figura 22 e Figura 23 mostram os resultados gráficos obtidos desse refinamento para as amostras 1h, 10h e 100h, respectivamente. A curva vermelha representa o padrão simulado a partir dos dados estruturais, do banco de dados ICSD, definidos anteriormente. Observa-se bons ajustes entre os padrões experimentais e simulados. As Figura 21 e Figura 22 também mostram a deconvolução das fases existentes [ $SnSe_{2-x}S_x$  ( $x = 1$ ) e  $SnO_2$ ] nas amostras de 1h e 10h, respectivamente. Dessa forma, por Rietveld, determinou-se a composição de fases, parâmetros de rede e volume da célula unitária. Esses resultados encontram-se na Tabela 2. Para a fase majoritária, há uma diferença do volume da célula unitária de cerca de 0,7% da amostra 1h para a 10h e 100h. É uma diferença pequena que pode ser associado a erro de ajuste não se aplicando a fatores experimentais.

Tabela 2 – Composição, parâmetros de rede e volume obtidos pelo refinamento pelo método de Rietveld para as amostras 1h, 10h, e 100h.

Amostra	Composição	Parâmetros de rede (nm)	Volume (nm <sup>3</sup> )
1h	$SnSe_{2-x}S_x(x = 1) = 97\%$	$a = b = 0,37124$ (4) $c = 0,6120$ (1)	7,305 (2)
	$SnO_2 = 3\%$	$a = b = 0,4814$ (5) $c = 0,3163$ (6)	7,33 (1)
10h	$SnSe_{2-x}S_x(x = 1) = 87\%$	$a = b = 0,36999$ (3) $c = 0,6094$ (1)	7,225 (2)
	$SnO_2 = 13\%$	$a = b = 0,4779$ (1) $c = 0,3198$ (1)	7,307 (2)
100h	$SnSe_{2-x}S_x(x = 1) = 100\%$	$a = b = 0,37077$ (5) $c = 0,6091$ (1)	7,252 (2)

O alargamento nos picos de difração indicam um pequeno tamanho de cristalito e alta densidade de defeitos (BORGES et al., 2016; MICHIELON DE SOUZA et al., 2016; REBELO et al., 2013).

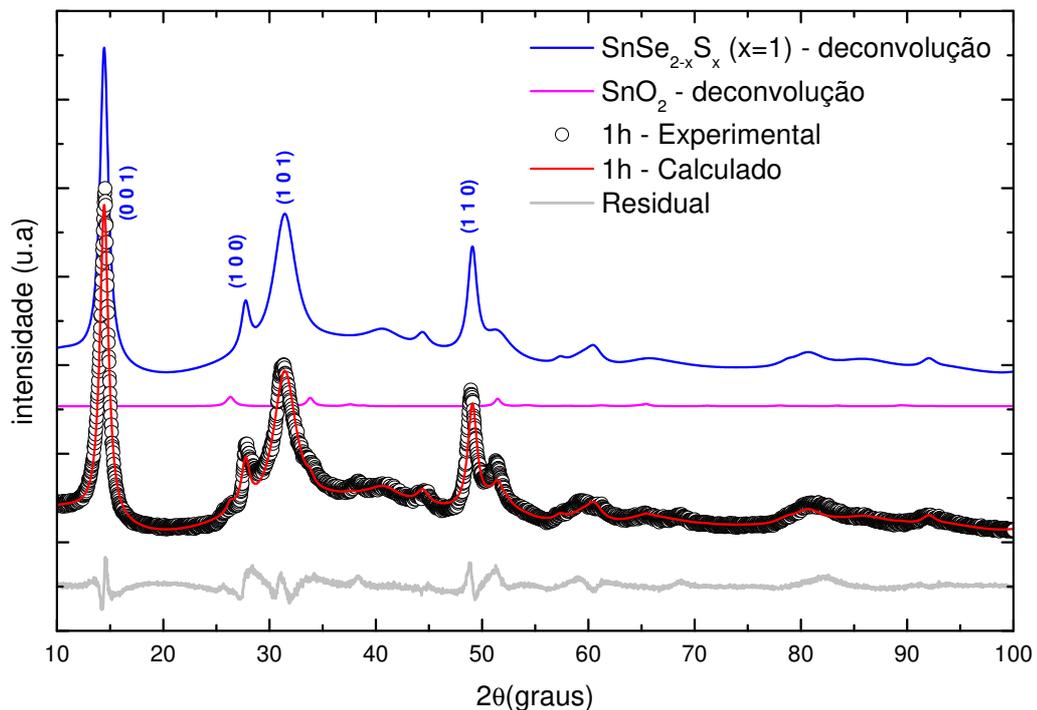


Figura 21 - Padrão de DRX para a amostra 1h, juntamente com as curvas simuladas através do método de Rietveld e a definição dos planos correspondentes aos picos mais bem fitados.

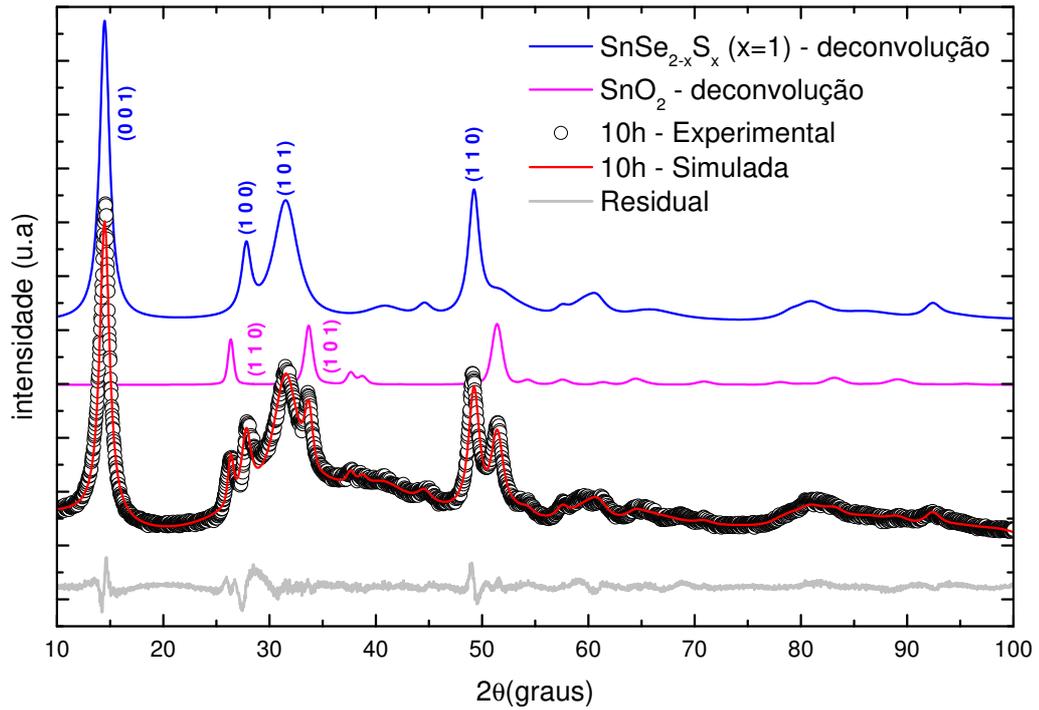


Figura 22 - Padrão de DRX para a amostra 10h, juntamente com as curvas simuladas através do método de Rietveld e a definição dos planos correspondentes aos picos mais bem fitados.

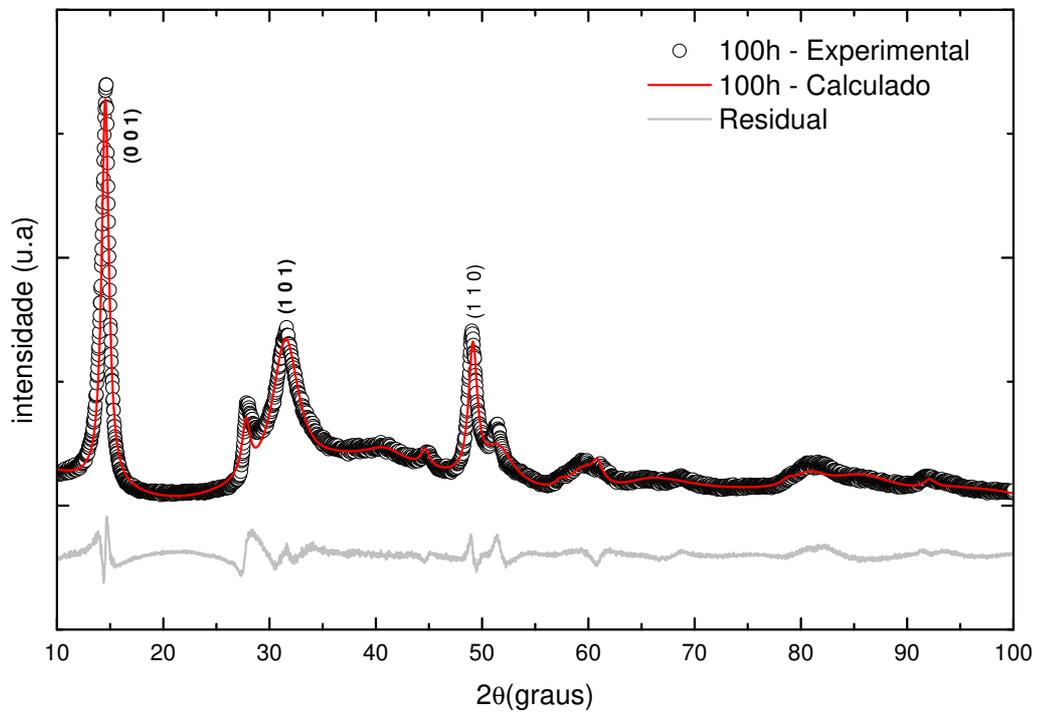


Figura 23 - Padrão de DRX para a amostra 100h, juntamente com as curvas simuladas através do método de Rietveld e a definição dos planos correspondentes aos picos mais bem fitados.

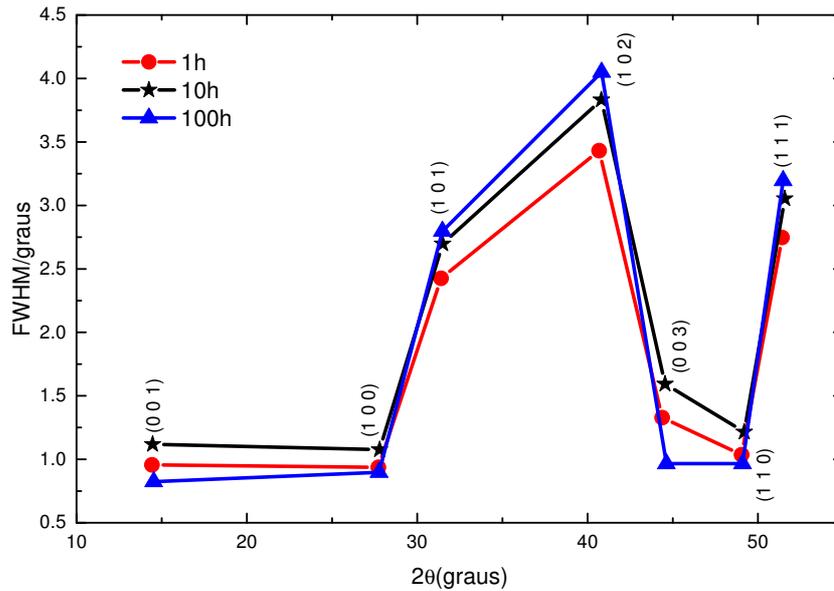


Figura 24 – Máxima largura a meia altura (FWHM) em função do ângulo de difração para a solução sólida  $SnSe_{2-x}S_x$  ( $x = 1$ ) das amostras 1h, 10h e 100h e a representação de seus respectivos planos.

A Figura 24 apresenta a variação do alargamento de pico medido na máxima largura a meia altura (FWHM) em função do ângulo de difração. Observa-se que o parâmetro FWHM é uma função não monótona do ângulo. Isso sugere um alargamento anisotrópico que pode estar relacionado a várias razões, como falhas de empilhamento, tensão anisotrópica e imperfeições na rede (LEINEWEBER; MITTEMEIJER, 2004; MICHIELON DE SOUZA et al., 2016; REBELO et al., 2013).

Esse alargamento anômalo dos picos dependente de hkl faz com que a determinação de tamanho de cristalito e microtensão da rede seja uma tarefa difícil (REBELO et al., 2013). Para isso, pelo método de linha única (single-line) (FERREIRA et al., 2015; MICHIELON DE SOUZA et al., 2016; YADAV et al., 2005), o tamanho médio de cristalitos foi calculado pela fórmula de Scherrer, na qual a precisão pode chegar a ordem de  $1 \mu m$  dependendo de fatores como coeficiente de absorção linear (MUNIZ et al., 2016):

$$D = \frac{0,91\lambda}{\beta_L \cos\theta} \quad (22)$$

e a microtensão, foi estimado utilizando a equação de Stokes e Wilson (STOKES; WILSON, 1944):

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

Nessas equações (22 e 23)  $\lambda$  é o comprimento de onda utilizado nas medidas de difração e  $\theta$  é o ângulo de Bragg. Enquanto  $\beta_L$  e  $\beta_G$  são as contribuições lorentzianas e gaussianas, respectivamente, nas curvas simuladas a partir das medidas de DRX. Dessa maneira, pela função pseudo-Voigt elas podem ser calculadas utilizando a máxima largura a meia altura ( $\Gamma$ ) e o parâmetro de coeficiente de mistura ( $\eta$ ) obtido diretamente da análise pelo método de Rietveld (MICHIELON DE SOUZA et al., 2016):

$$\beta_G = \frac{\Gamma}{2} \left[ \frac{\pi(1 - 0,74417\eta - 0,24781\eta^2 - 0,00810\eta^3)}{\ln 2} \right]^{1/2} \quad (24)$$

$$\beta_L = \frac{\pi\Gamma}{2} (0,72928\eta + 0,19289\eta^2 + 0,07783\eta^3) \quad (25)$$

Com os resultados de  $\Gamma$  (FWHM), obtido pelo refinamento, para os planos correspondentes aos picos mais bem fitados (indicado nos gráficos das Figura 21, Figura 22 e Figura 23), foi possível calcular o tamanho médio dos cristalitos e microtensão da rede. Os resultados podem ser observados na Tabela 3 e

Tabela 4. Não foi possível realizar os cálculos para a fase  $SnO_2$  da amostra 1h pelo fato de não possuir nenhum pico bem definido.

Tabela 3 - Tamanho médio dos cristalitos (D) considerando os planos mais bem fitados para as amostras 1h, 10h e 100h.

Amostra	Fase	Planos	D (nm)	D médio (nm)
1h	$SnSe_{2-x}S_x$ ( $x = 1$ ) $\eta = 0,75$	(1 0 1)	3 (2)	7 (2)
		(1 1 0)	8 (1)	
		(0 0 1)	8 (1)	
		(1 0 0)	8 (1)	
10h	$SnSe_{2-x}S_x$ ( $x = 1$ ) $\eta = 0,75$	(1 0 1)	3 (1)	6 (2)
		(1 1 0)	6,7 (8)	
		(0 0 1)	6,7 (8)	
		(1 0 0)	7 (1)	
	$SnO_2$ $\eta = 0,7223$	(1 0 1)	9 (2)	11 (3)
		(1 1 0)	13 (2)	
100h	$SnSe_{2-x}S_x$ ( $x = 1$ ) $\eta = 0,75$	(1 0 1)	3 (3)	7 (3)
		(1 1 0)	8 (1)	
		(0 0 1)	9 (2)	

Tabela 4 - Microtensão da rede ( $\epsilon$ ) considerando os planos mais bem fitados para as amostras 1h, 10h e 100h.

Amostra	Fase	Planos	$\epsilon$ (%)	$\epsilon$ médio (%)
1h	$SnSe_{2-x}S_x$ ( $x = 1$ ) $\eta = 0,75$	(1 0 1)	2,2 (4)	1,4 (7)
		(1 1 0)	0,6 (5)	
		(0 0 1)	1,9 (3)	
		(1 0 0)	0,9 (2)	
10h	$SnSe_{2-x}S_x$ ( $x = 1$ ) $\eta = 0,75$	(1 0 1)	2,4 (5)	1,6 (8)
		(1 1 0)	0,7 (5)	
		(0 0 1)	2,2 (4)	
		(1 0 0)	1,1 (3)	
	$SnO_2$ $\eta = 0,7223$	(1 0 1)	0,77 (4)	0,74 (5)
		(1 1 0)	0,70 (4)	
100h	$SnSe_{2-x}S_x$ ( $x = 1$ ) $\eta = 0,75$	(1 0 1)	2,5 (7)	1,6 (9)
		(1 1 0)	0,5 (7)	
		(0 0 1)	1,64 (5)	

Observa-se através dos cálculos, que o tamanho médio de cristalitos para a fase majoritária, permanece bastante estável para as 3 amostras. Isso indica a eficiência do método de síntese em obter essa solução sólida nanoestruturada do sistema Sn-Se-S, pois em apenas 1h a fase já estava totalmente nucleada e em dimensões nanométricas. A microtensão da rede também demonstra a mesma estabilidade.

### 5.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Para esse trabalho, a liga sintetizada forma um polítipo 2H (estrutura hexagonal com duas camadas – Grupo espacial P-3M1), onde cada camada possui uma unidade molecular linear com três átomos. Isso resulta em 9 modos vibracionais irreduzíveis, de acordo com a seguinte representação no centro da zona de Brillouin (GARG, 2006; GONZALEZ; OLEYNIK, 2016; JULIEN et al., 1994; SMITH; MEEK; LIANG, 1977; WANG, 2002)

$$\Pi = A_{1g} + 2A_{2u} + E_g + 2E_u,$$

onde os modos a baixa frequência E's, são duplamente degenerados e os modos a altas frequências A's, não são degenerados.  $A_{2u}$  e  $E_u$  relaciona-se com os modos ativos infravermelhos e  $A_{1g}$  e  $E_g$  com os modos ativos Raman. Uma representação dos vetores de deslocamento atômico para esses modos ativos de  $SnX_2$  (X = Se, S) podem ser vistos na Figura 25.

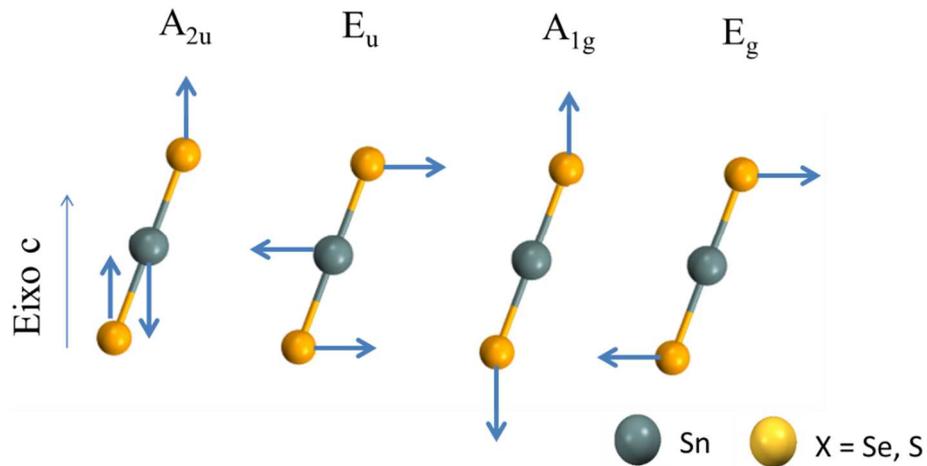


Figura 25 - Vetores de deslocamento atômico para os modos vibracionais do cristal de uma solução sólida de  $SnX_2$  ( $X = Se, S$ ).  $A_{2u}$  e  $E_u$  são modos infravermelhos e  $A_{1g}$  e  $E_g$  modos Raman. Adaptado da referência (GARG, 2006).

Observa-se que nos modos infravermelhos ambos os átomos X dos planos de calcogênicos vibram em fase enquanto que na direção oposta em relação aos átomos de Sn. Enquanto nos modos Raman, os calcogênicos vibram em direções opostas entre si, e os átomos de Sn permanecem estacionários. A direção de vibração nos modos E encontram-se ao longo do plano basal enquanto que nos modos A está ao longo do eixo c (GARG, 2006; GONZALEZ; OLEYNIK, 2016).

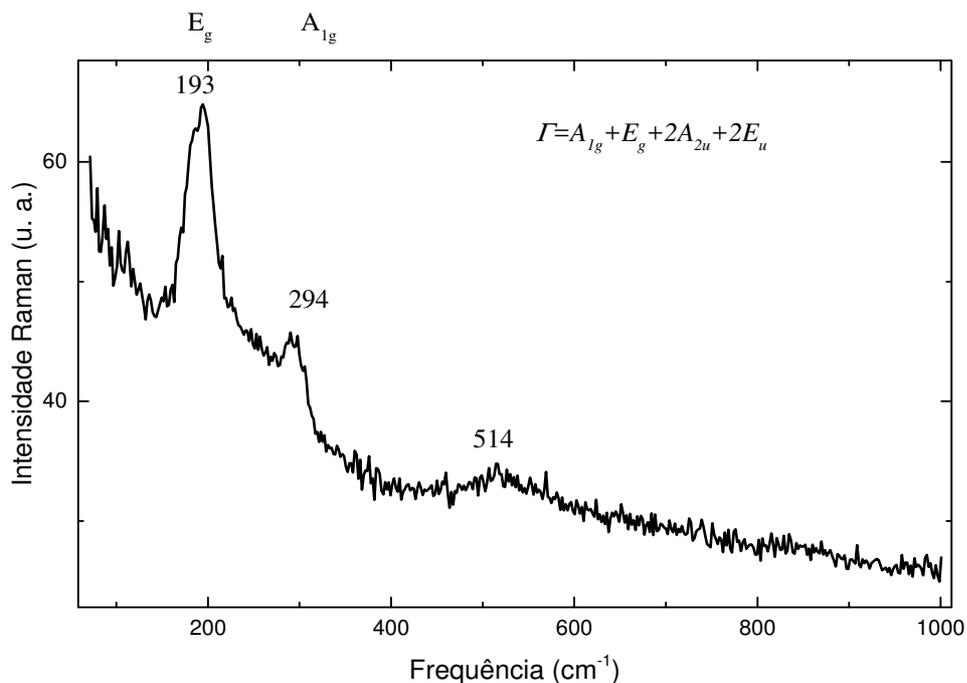


Figura 26 - Medida de Espectroscopia Raman realizada na solução sólida  $Sn_{34}Se_{33}S_{33}$  moída por 100 horas

Para esse trabalho, foram feitas três medidas Raman com radiação monocromática de  $\lambda = 632,81 \text{ nm}$ , para a amostra de  $\text{Sn}_{34}\text{Se}_{33}\text{S}_{33}$  moída por 100 horas. Em seguida, foi retirada uma média dessas três medidas e plotado na Figura 26.

É observado na Figura 26, a existência de três picos bem distintos nas frequências 193, 294 e  $514 \text{ cm}^{-1}$ . O primeiro e segundo picos estão relacionados com os modos ativos  $E_g$  e  $A_{1g}$ , respectivamente. Enquanto o terceiro pico, pela sua baixa intensidade, pode ser atribuído a efeitos de segunda ordem (PÉREZ-VICENTE; JULIEN, 1997; SMITH; MEEK; LIANG, 1977; WANG, 2002). Para os modos  $E_g$  e  $A_{1g}$ , na literatura, é citado valores semelhantes para dicalcogênicos com a mesma estrutura como pode ser verificado na Tabela 5.

Tabela 5 - Frequências para os modos ativos Raman  $E_g$  e  $A_{1g}$  para a fase  $\text{SnS}_2$  e  $\text{Sn}_{34}\text{Se}_{33}\text{S}_{33}$ .

Posição dos Modos ativos ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\text{SnS}_2$ (HUANG et al., 2014)	$\text{SnS}_2$ (MEAD; IRWIN, 1976)	$\text{SnS}_2$ (SMITH; MEEK; LIANG, 1977)	$\text{Sn}_{34}\text{Se}_{33}\text{S}_{33}$
$E_g$	200	204,5	205	193
$A_{1g}$	315	320	315	294

As frequências obtidas nesse trabalho são menores (red shift) que aos observados na literatura. No entanto, é importante frisar que nessa pesquisa foi feito a síntese da solução sólida  $\text{SnSe}_{2-x}\text{S}_x$  ( $x = 1$ ), que forma a estrutura do tipo  $\text{MX}_2$  (onde  $M = \text{Sn}$  e  $X = \text{Se}, \text{S}$ ), parecida com os dicalcogênicos apresentados na tabela, mas não iguais. Dessa forma, segundo o trabalho teórico desenvolvido por Garg (2006) para a solução sólida  $\text{SnS}_{2-x}\text{Se}_x$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) é esperado esse comportamento com o aumento de  $x$ , ou seja, há uma tendência em diminuir as frequências dos modos ativos Raman. Desta forma podemos associar esses números de onda menores (frequências menores) a estrutura de defeitos causados pelas desordens químicas e estruturais, sobre tudo ligações “quebradas”. Esta observação está de acordo com o objetivo de obter-se um material termoelétrico com condutividade térmica vibracional reduzida. Entretanto medidas diretas das propriedades de transporte são necessárias para confirmação.

#### 5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE ALTA RESOLUÇÃO

Para obter detalhes da característica morfológica do cristal da fase principal, foram feitas medidas de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET) na amostra 100h.

A Figura 27 mostra quatro imagens de MET e o padrão de difração de elétrons feito a 200 kV. A área selecionada para difração de elétrons mostra um padrão típico de um material policristalino indicado pela formação dos anéis (Figura 27-a). Esse padrão corrobora com a identificação de fases feito por DRX indicando a formação da solução sólida hexagonal  $2H - SnS_{2-x}Se_x$  ( $x = 1$ ). Observa-se, também, uma descontinuidade relativa dos anéis, para os planos (101) e (110) isso pode indicar um baixo grau de orientação preferencial para esses planos. Por outro lado, verifica-se um anel forte e contínuo para o plano (001) o que pode estar relacionado com orientação preferencial (DA SILVEIRA FIRMIANO et al., 2014). Essa observação corrobora com a análise feita no perfil de linha das medidas de DRX.

Na Figura 27-b observa-se uma representativa partícula de pó com diâmetro em torno de 200 nanômetros sob o porta amostra de carbono amorfo. Com uma ampliação de 10 vezes a anterior (Figura 27-c) podemos ver que essas partículas são formadas por algumas dezenas de cristalitos irregulares de dimensões nanométricas em acordo com as análises de largura de linha provida pelas medidas de DRX.

Na Figura 27-c é evidente as camadas paralelas da estrutura trigonal, caracterizadas por franjas negras, conforme foi ilustrado na Figura 1. Na região circulada, da Figura 27-c, vemos as linhas dessas camadas com a mesma nitidez que as regulares, entretanto espaçadas por distâncias menores.

A Figura 27-d corresponde a uma imagem tirada ligeiramente abaixo dessa região da Figura 27-c. Nela podemos ver a região deformada como um todo, abrangendo todas as regiões de contornos. Descartamos a possibilidade de ser efeito de paralaxe por dois motivos: 1) a nitidez das linhas revela detalhes incompatíveis com efeitos de desfocagem e 2) na região de contorno é possível ver continuidade com alguns planos regulares conforme apontam as setas.

Uma transformada de Fourier (FFT) foi feita na região em questão e revelou um padrão de difração de elétrons formado pelos planos (001) e (102). Sendo que, nesse padrão, verifica-se um aspecto irregular do plano (102), diferentemente do observado no plano (001). Com essas observações, foi associado a característica dessa imagem a falha de empilhamento, causada provavelmente por efeitos cisalhantes do processo de moagem. Essa informação corrobora com aspecto irregular do padrão de difração de raios X discutido anteriormente (seção 5.1).

Na Figura 27-e verifica-se outras estruturas de defeitos tais como curvatura dos planos nas extremidades assim como descontinuidades e falhas nas bordas das camadas (indicadas pelas linhas).

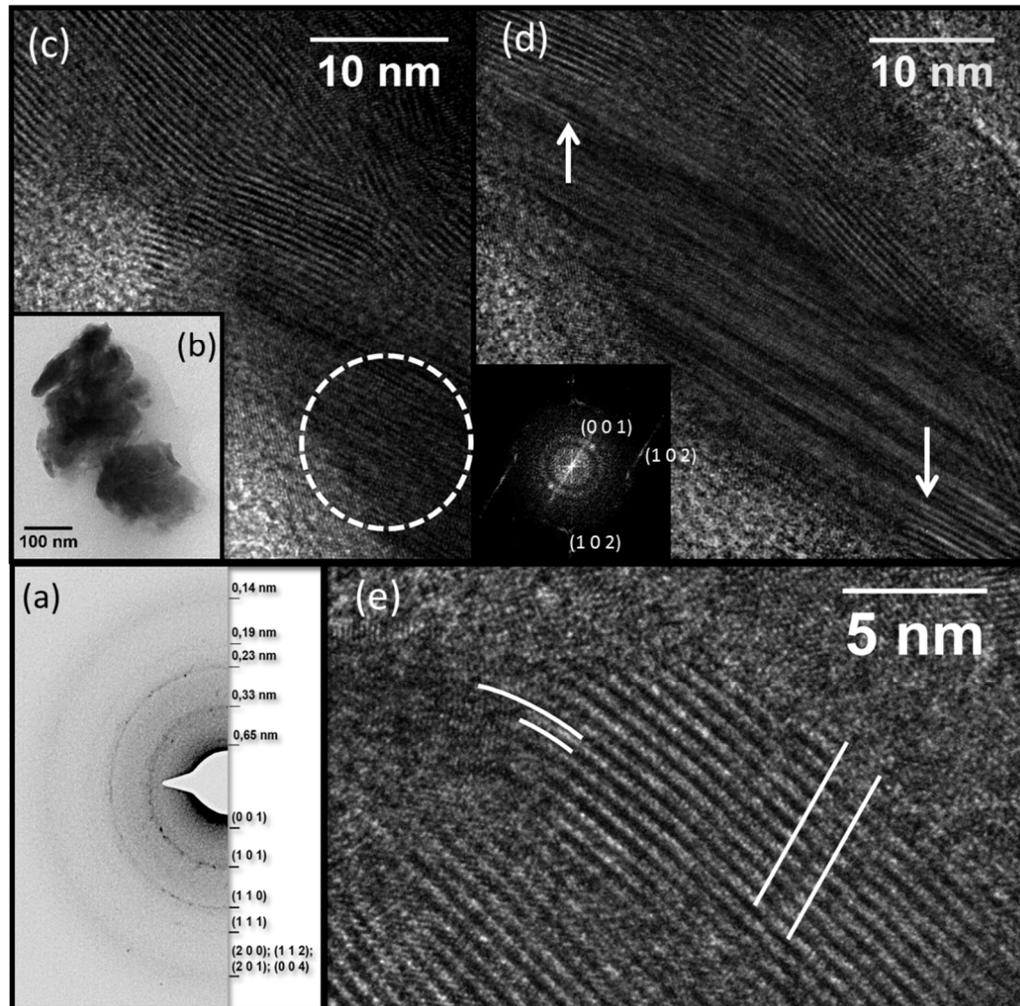


Figura 27 – Microscopia eletrônica de alta resolução para amostra 100h: Imagens mostrando o a) o padrão de difração de elétrons; b) uma partícula do pó; c) alguns cristalitos da amostra formada em camadas; d) região da amostra associada a características de falha de empilhamento; e) cristalitos apresentando defeitos como curvatura dos planos descontinuidades e falhas nas bordas das camadas.

Pela Figura 28 observa-se uma imagem orientada ao longo da direção [001] do cristal (veja a transformada de Fourier (FFT) da análise da região sobre o foco). Nesta projeção, espera-se observar hexágonos alinhados oriundo da simetria hexagonal. No entanto, devido a estrutura cristalina relativamente desordenada os mesmos não são tão evidentes, mas com uma certa atenção, é possível observar claramente essa simetria hexagonal, como demonstrado nos detalhes da Figura 28. Essa simetria pode ser observada em condições de sob foco e sobre foco.

Isso é uma característica que indica a formação de empilhamento de camadas e degraus (DA SILVEIRA FIRMIANO et al., 2014).

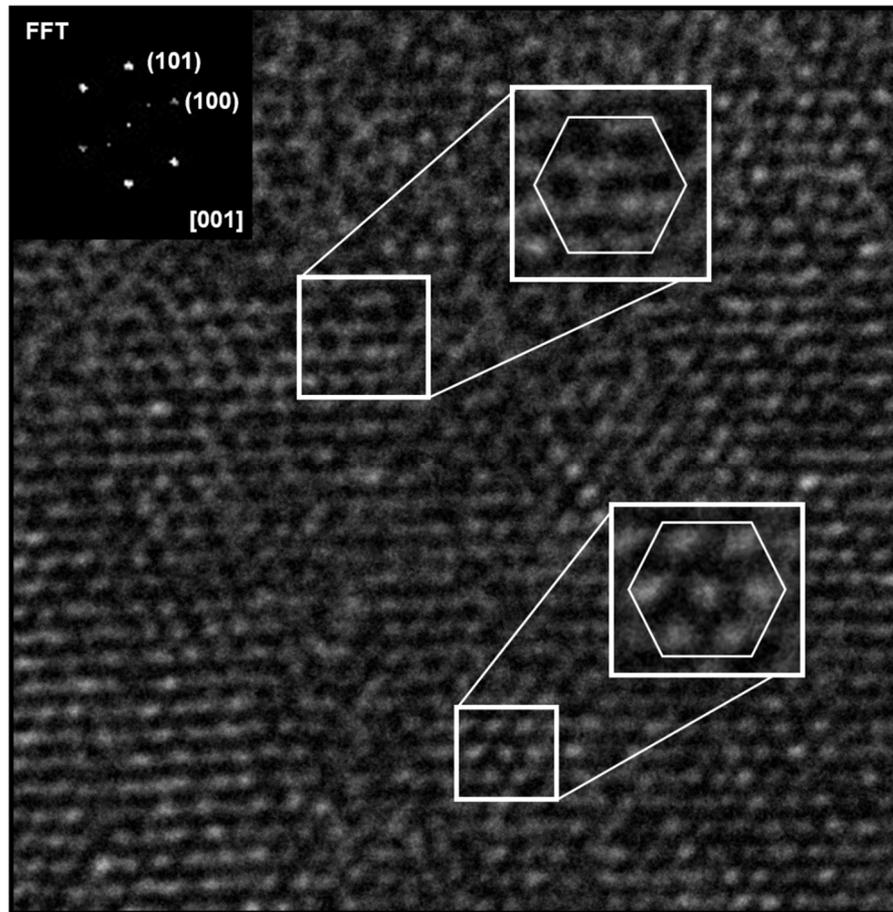


Figura 28 – Microscopia eletrônica de alta resolução para amostra 100h. Os detalhes mostram regiões da imagem em condições de sob o foco e sobre o foco. O detalhe também mostra a análise de transformada de Fourier (FFT) para as regiões de sob o foco

A Figura 29, mostra uma região longe das bordas da partícula. Alguns detalhes chamam a atenção, 1) todos os cristalitos estão perpendiculares ao vetor  $[001]$ , reforçando a tendência de orientação preferencial; 2) os cristalitos não possuem espessura de contorno de grão, sendo que um cristal termina exatamente no outro; 3) as direções, ou ângulos de intercessão entre um cristalito e outro não possui nenhuma preferência.

As franjas negras observadas na Figura 29-a estão associadas às bordas das camadas da solução sólida (BRIVIO; ALEXANDER; KIS, 2011; DA SILVEIRA FIRMIANO et al., 2014; FIRMIANO et al., 2012). Dessa forma, pode ser feito uma análise semi-quantitativa do número de camadas dos cristalitos através da contagem das franjas. A análise dessa figura e de outras

que não foram colocadas no texto, sugerem que esse material é formado por várias camadas (cerca de 5 a 18 camadas).

Pela ampliação de uma área das franjas negras (Figura 29-b) tornou-se possível medir a distância do centro de uma camada a outra e o espaçamento entre elas. Os valores foram condizentes com o encontrado por DRX (Tabela 2).

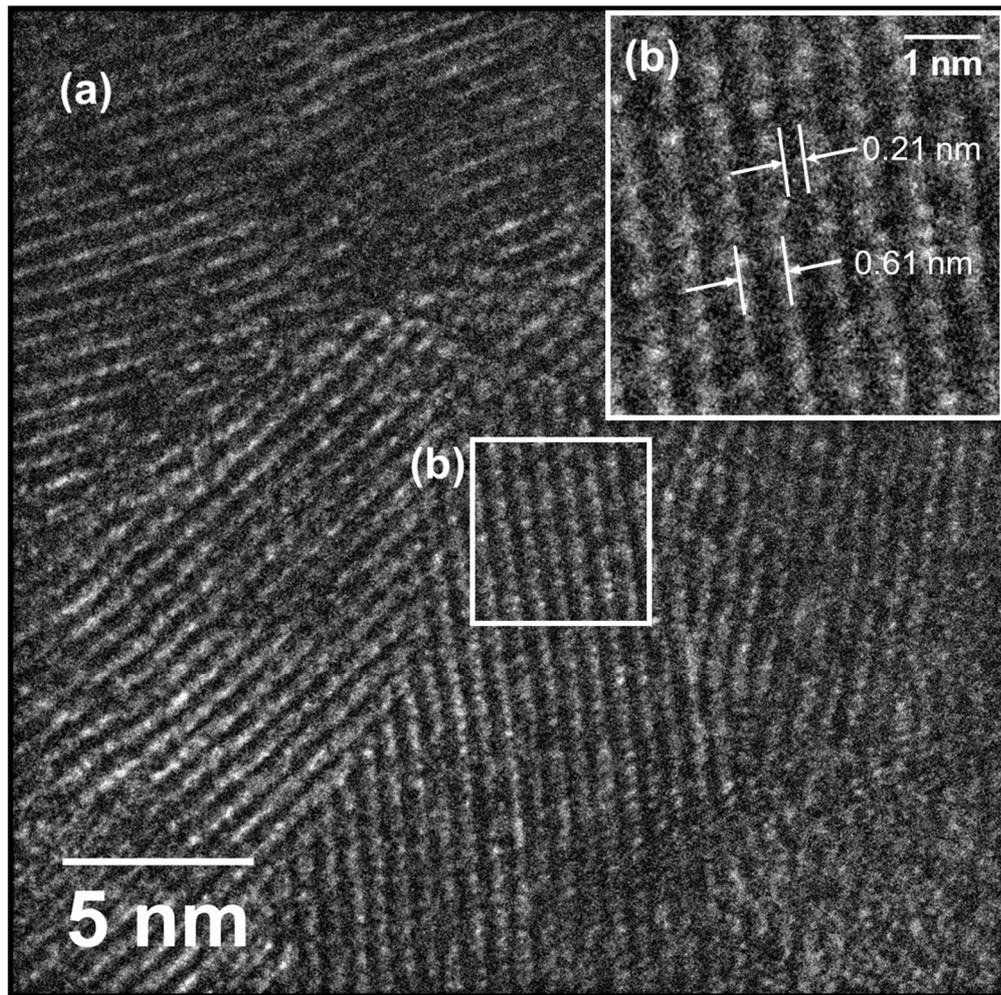


Figura 29 - Microscopia eletrônica de alta resolução para amostra 100h; a) Imagem mostrando vários cristalitos da amostra formada em camadas; b) ampliação da imagem das franjas negras mostrando a distância do centro de uma camada a outra e o espaçamento entre elas.

## 5.5 ANÁLISE DE DSC

A Figura 30 mostra as medidas de DSC para as amostras 1h, 10h e 100h. Analisando o termograma, referente a essas amostras, observa-se uma linha de base com comportamento exotérmico que pode estar relacionado com o relaxamento dos centros de defeitos e aumento no tamanho de cristalitos (DE LIMA et al., 2000; MICHIELON DE SOUZA et al., 2016;

POFFO et al., 2010). No entanto, na amostra 1h, também é visto uma larga banda endotérmica em torno de 400°C, que pode ser atribuída a perda de massa. De fato, foi verificada uma quantidade de material considerável na parede do tubo de quartzo usado em um tratamento térmico a 400 °C (Figura 31).

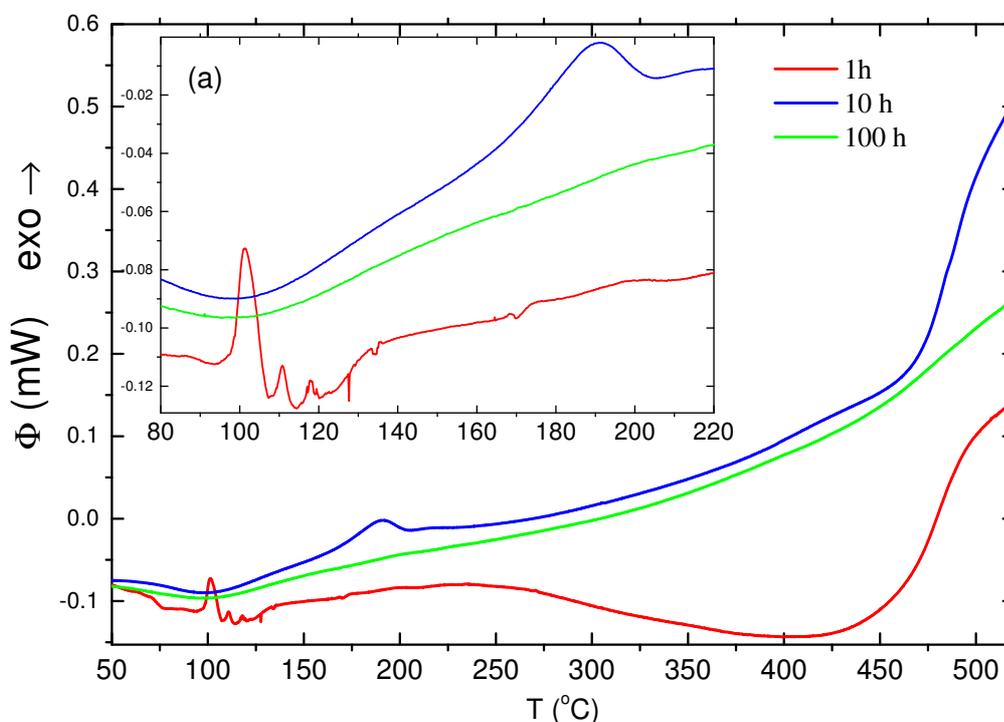


Figura 30 - Curva de DSC para as amostras moídas por 1 h, 10 h e 100 h.

Após 470 °C, na amostra 1h e 10h, é possível observar uma proeminente mudança exotérmica da curva. Isso pode estar associada com a oxidação da amostra, uma vez que essa temperatura é mais adequada para permitir a difusão do oxigênio na estrutura (DIÉGUEZ et al., 1999; HELLMICH et al., 1995).

No detalhe (a) da Figura 30 os três picos exotérmicos localizados em 98, 109 °C (amostra 1h), e em 181 °C (amostra 10h), segundo a literatura, podem estar associados com a cristalização do selênio amorfo com diferentes estruturas para a fase trigonal que por sua vez é mais estável a temperatura ambiente (DE LIMA; GRANDI; DE BIASI, 2001; FAN et al., 1997; GUO; LU, 1998). Ainda na amostra 1h, é visto um pico exotérmico em 116 °C que possui uma baixa intensidade, cerca de 0,005 mW, além de uma característica de linha deformada como se fosse formada por outros três picos menores. Considerando essas informações, esse pico foi associado a possíveis interferências do equipamento.

Ainda no detalhe (a), dois pequenos picos endotérmicos localizados em aproximadamente 127 e 170°C (amostra 1h), segundo Kok (1985), podem estar associados com a fusão da fase alotrópica monoclínica do enxofre e sua transição líquida-líquida, respectivamente. Enquanto que o pico endotérmico localizado em 134 °C (amostra 1h), pelas mesmas alegações feitas no parágrafo anterior, pode ser atribuído a ruído do equipamento.

No que diz respeito à amorfização do selênio, é interessante ressaltar a observação feita por Fan e colaboradores (1997). Os autores sugerem que esse processo (amorfização) não deve ser atribuído somente aos impactos mecânicos da moagem, mas também aos efeitos das impurezas (no caso a formação do óxido) e da desordem atômica causada por soluções sólidas. Esses efeitos aumentam a tendência de geração de defeitos (deslocações, contornos de grãos, falhas de empilhamento) que associados as ações das frequentes deformações mecânica ocasionada pela moagem, aumentam a energia livre do selênio, impulsionando a amorfização do sistema.



Figura 31 – Evidência visual da perda de massa na amostra com 1h de moagem, após um tratamento térmico a 400°C

Essas análises das curvas de DSC das três amostras, além de caracterizar a evolução térmica do material, também contribuem para justificar as hipóteses levantadas na análise de DRX quanto a possível localização de átomos de selênio e enxofre (seção 5.1), que não participariam da reação com o estanho devido a formação do  $SnO_2$ . É evidente a existência desses elementos nas amostras de 1h e 10h. Enquanto, na amostra de 100h, não é possível observar a cristalização ou fusão de nenhum desses elementos, o que é condizente, já que pela análise de DRX não foi observada a existência de qualquer fase cristalina composta de óxido(s).

Logo se sugere que todos os pós precursores na amostra 100h, reagiram para formar a solução sólida proposta para esse trabalho.

## 5.6 TRATAMENTOS TÉRMICOS

Considerando as análises das medidas de DSC apresentadas foram feitos os seguintes tratamentos térmicos:

- Para amostra 1h – um tratamento a 400°C e outro a 480°C;
- Para amostra 10h e 100h – um tratamento a 190°C e outro a 550°C.

Após o tratamento térmico é possível ver nos padrões de DRX (Figura 32, Figura 33 e Figura 34) picos mais estreitos e definidos, isso acontece porque inserção de energia em forma de calor causa relaxamento estrutural na amostra e aumento no tamanho dos cristalitos (BORGES et al., 2016).

Na Figura 32, observa-se os padrões de DRX para amostra de 1h moída e tratada termicamente. No detalhe do primeiro pico, na Figura 32-a, é visto que existe um deslocamento a direita com o aumento da temperatura. Isso pode estar associado a diminuição de volume, já que os parâmetros de rede podem estar diminuindo. Na Figura 32-b observa-se o estreitamento e aumento de intensidade do pico associado com a falha de empilhamento [plano (1 0 2)] em função do aumento da temperatura de tratamento térmico. No entanto, verifica-se que essa intensidade está longe de ser equivalente ao padrão teórico identificado para essa amostra (Figura 17). Essa característica da falha de empilhamento, é condizente com a discussão feita, na seção 5.1.1, sobre a distorção inserida na estrutura cristalina pela solução sólida.

Não foram observados a nucleação de nenhuma fase de selênio e/ou enxofre como esperado devido ao indicativo da medida de DSC. No entanto, os picos dessas fases podem estar sobrepostos devido a sua pequena quantidade ou evaporado totalmente. Evidência macroscópica da evaporação já foi mostrado na Figura 31.

Para amostra 10h (Figura 33), o tratamento a 190 °C não indicou, também, a cristalização do selênio e nem de nenhuma outra fase. A 550 °C, pelo DRX, a solução sólida dissociou completamente restando apenas o  $SnO_2$ .

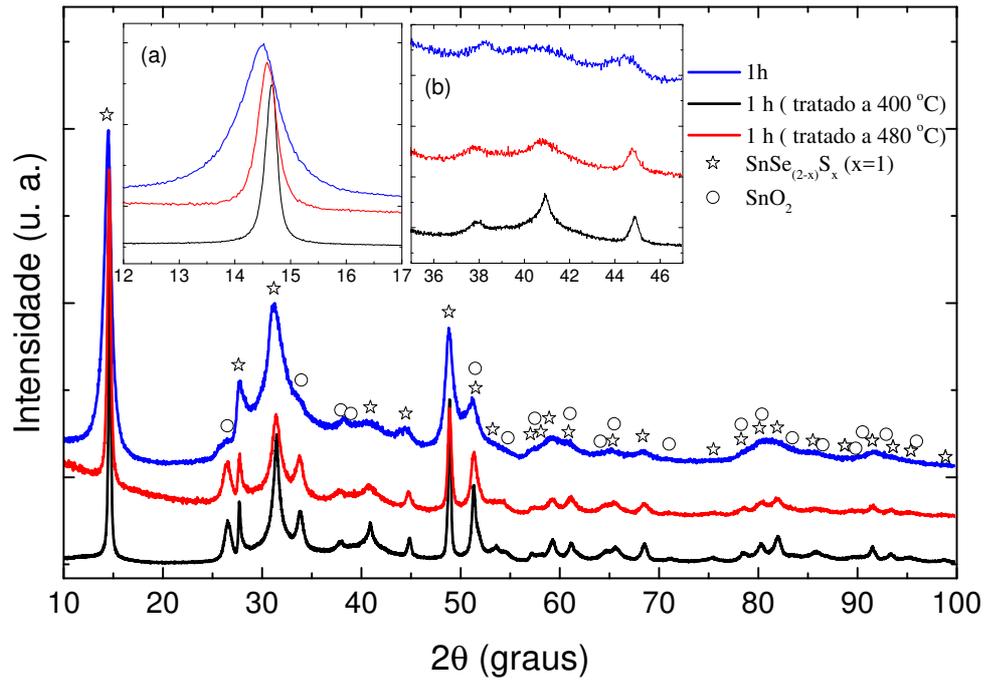


Figura 32 - Comparação dos padrões de DRX da amostra 1h, 1h (tratado a 400°C) e 1h (tratado a 480°C). (a) Picos deslocando-se a direita com o aumento da temperatura. (b) detalhe do pico associado a falha de empilhamento estreitando-se e aumentando a intensidade em função da temperatura.

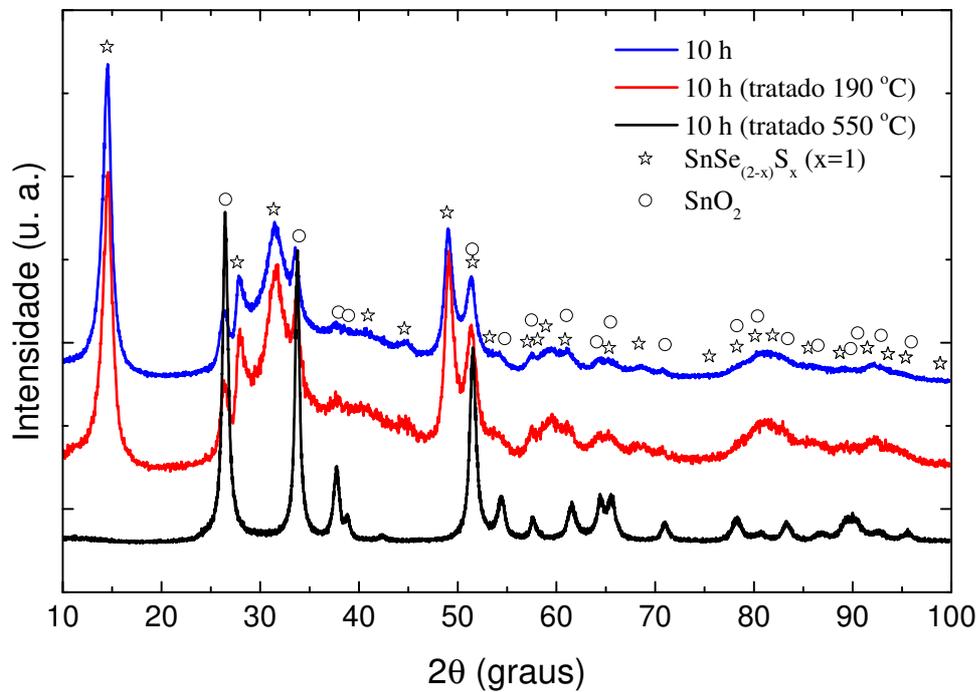


Figura 33 - Comparação dos padrões de DRX da amostra 10h, 10h (tratado a 190°C) e 10h (tratado a 550°C).

Na Figura 34, observa-se que a amostra 100h tratada a 190 °C não demonstrou indicativo de nucleação de uma nova fase. A 550 °C a solução sólida deixou de ser a fase majoritária, enquanto o óxido nucleou abruptamente.

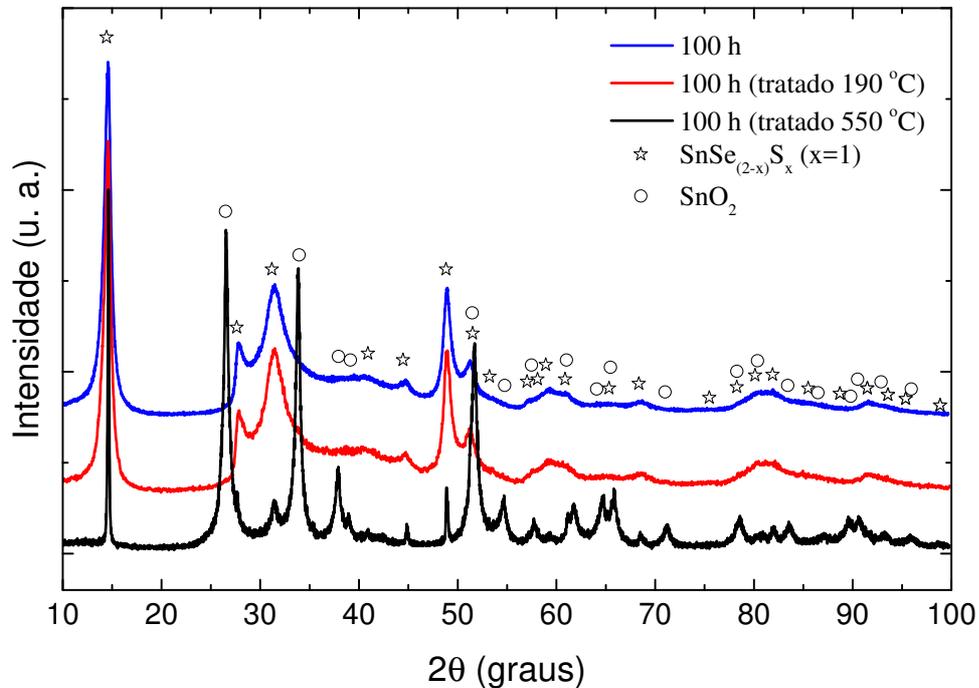


Figura 34 - Comparação dos padrões de DRX da amostra 100h, 100h (tratado a 190°C) e 100h (tratado a 550°C).

No entanto, é interessante observar que a amostra 100h é bem mais estável do que a 10h (Figura 35). Para amostra 100h, é visto que a 550 °C os picos da solução sólida permanecem e apresentam um alto grau de cristalinidade indicado pelo estreitamento e intensidade dos mesmos. Nesse contexto, pode ser destacado o primeiro pico que possui a maior intensidade relativa do difratograma, indicando que orientação preferencial aumenta em função da temperatura.

A existência da solução sólida a essa temperatura para a amostra 100h é uma característica interessante, já que fases formadas por moagem tendem a ser metaestáveis (PETER, 2008; SURYANARAYANA, 2001). Dessa forma, o aumento no tempo de moagem tenderia a aumentar essa característica. Logo o tratamento a 550 °C impulsionaria a dissociação da fase (assim como aconteceu na amostra 10h), restando apenas aquela que é mais estável a essa temperatura, no caso o  $SnO_2$ .

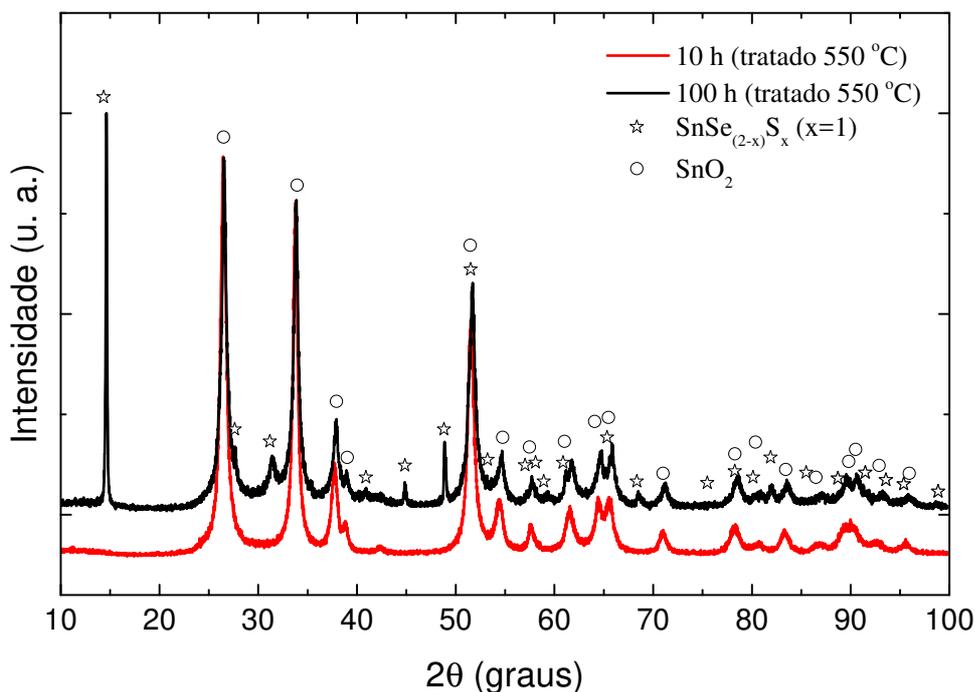


Figura 35 - Comparação por DRX da amostra 10h e 100h (tratado a 550°C).

O método de Rietveld foi aplicado para todas as amostras tratadas obtendo-se bons ajustes como mostrado pelos indicadores estatísticos (Tabela 6). Dessa forma foram definidos composição química, parâmetros de rede e volume. O tamanho médio de cristalitos e microtensão foram calculados com base nas equações 22, 23, 24 e 25 definidas na seção 5.2 e o resumo dos resultados podem ser observados através da Tabela 6.

Pelos resultados é possível ver um gradativo aumento no tamanho dos cristalitos e diminuição da microtensão em função da temperatura. Isso provavelmente está relacionado com a redução do alto nível de tensão inserido na amostra através da técnica de síntese (moagem mecânica). No entanto observa-se que todas as amostras continuam nanoestruturadas.

Tabela 6 - Parâmetros estatísticos, composição química, parâmetros de rede, volume da cela unitária, tamanho dos cristalitos (D médio) e microtensão ( $\epsilon$  médio) obtido pelo método de Rietveld das amostras tratadas termicamente.

Amostra	Composição	Parâmetros de Rede (nm)	Volume ( $nm^3$ )	D médio (nm)	$\epsilon$ médio (nm)
1h-TT: 400 °C $R_{wp} = 15\%$ $X^2 = 8,5$	$SnSe_{2-x}S_x$ ( $x = 1$ ) = 77%	a = b = 0,37252 (2) c = 0,60715 (5)	7,2970 (9)	10 (5)	0,3 (2)
	$SnO_2 = 23\%$	a = b = 0,4769 (1) c = 0,3194 (1)	7,264 (3)	6 (1)	1,18 (5)
1h-TT: 480 °C $R_{wp} = 16\%$ $X^2 = 15,2$	$SnSe_{2-x}S_x$ ( $x = 1$ ) = 76%	a = b = 0,37256 (1) c = 0,60552 (4)	7,2790 (6)	14 (1)	0,15 (8)
	$SnO_2 = 24\%$	a = b = 0,47575 (8) c = 0,3195 (1)	7,233 (3)	18 (6)	1,1 (1)
10h-TT: 190 °C $R_{wp} = 9,8\%$ $X^2 = 2,3$	$SnSe_{2-x}S_x$ ( $x = 1$ ) = 81%	a = b = 0,37059 (8) c = 0,6164 (4)	7,331 (8)	11 (4)	2 (1)
	$SnO_2 = 19\%$	a = b = 0,4789 (1) c = 0,3213 (1)	7,369 (6)	7 (3)	0,008 (2)
10h-TT: 550 °C $R_{wp} = 14,2\%$ $X^2 = 2,2$	$SnSe_{2-x}S_x$ ( $x = 1$ ) = 0%	-	-	-	-
	$SnO_2 = 100\%$	a = b = 0,47679 (1) c = 0,32008 (1)	7,2765 (5)	10 (1)	0,4 (1)
100h-TT: 190 °C $R_{wp} = 16,3\%$ $X^2 = 3,6$	$SnSe_{2-x}S_x$ ( $x = 1$ ) = 100%	a = b = 0,37098 (4) c = 0,6080 (1)	7,247 (2)	5 (3)	1,6 (7)
	$SnO_2 = 0\%$	-	-	-	-
100h-TT: 550 °C $R_{wp} = 15,2\%$ $X^2 = 2,5$	$SnSe_{2-x}S_x$ ( $x = 1$ ) = 17%	a = b = 0,37255 (3) c = 0,60601 (3)	7,284 (1)	39 (10)	0,19 (8)
	$SnO_2 = 83\%$	a = b = 0,47524 (2) c = 0,31943 (2)	7,2146 (7)	10 (1)	0,5 (1)

## 6 CONCLUSÃO

Nesse trabalho foi realizada a síntese de três amostras através da moagem mecânica utilizando a mesma estequiometria ( $Sn_{34}Se_{33}S_{33}$ ), mas em condições atmosféricas (dentro do jarro) e tempos diferentes (1 h, 10 h, e 100 h). Dessa forma, a síntese mecânica apresentou-se como um processo, eficiente e de baixo custo na obtenção da solução sólida substitucional do sistema Sn-Se-S.

Nesse estudo foi utilizado a difração de raio X (DRX) em conjunto com o método de Rietveld, para identificação e análise estrutural das fases. A partir dessa identificação, foi escolhida a amostra 100h para medidas de espalhamento Raman e microscopia eletrônica de

transmissão de alta resolução por ser constituída pela fase pura de interesse. Medidas de DSC foram realizadas nas três amostras a fim de estudar a evolução térmica das amostras.

Através desse estudo as observações mais relevantes para a solução sólida substitucional do sistema Sn-Se-S foram:

1. A moagem da mistura de pós de Sn, Se e S produziram a solução sólida substitucional hexagonal  $SnSe_{2-x}S_x$  ( $x = 1$ ). Para as amostras 1h e 10h aonde a atmosfera de moagem dentro do jarro era rica em oxigênio, também observou-se a nucleação do dióxido do tipo rutilo  $SnO_2$ .
2. Por DRX verifica-se claramente características relacionadas com orientação preferencial e defeitos estruturais, como a falha de empilhamento. Características comuns em materiais formado em camadas (BORGES et al., 2016; MICHIELON DE SOUZA et al., 2016).
3. Pelos resultados obtidos pelo método de Rietveld, observou-se estabilidade nos tamanhos de cristalitos da amostra 1h até a amostra 100h. Isso indica a eficiência do método de síntese em obter a solução sólida com dimensões nanométricas do sistema Sn-Se-S. Observa-se a mesma estabilidade para a microtensão.
4. A espectroscopia Raman corroborou com a identificação de fases por DRX indicando a síntese da solução sólida substitucional esperada. Também, foram observadas frequências menores para os modos ativos Raman  $E_g$  e  $A_{1g}$  comparado com estruturas semelhantes. Essa característica foi associada a estrutura de defeitos causados pelas desordens químicas e estruturais.
5. As medidas de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução indicaram a nucleação de um material formado por várias camadas (cerca de 5 a 18 camadas). É possível verificar um material com defeitos estruturais, como: curvatura dos planos, descontinuidades, falhas nas bordas das camadas e falhas de empilhamento. A difração de elétrons corroborou com a identificação de fases e indicou características relacionadas com a orientação preferencial.
6. Por DSC observou-se características de relaxamento estrutural. E também indicou a cristalização de elementos não reagidos de Se e S nas amostras 1h e 10h.
7. Após o tratamento térmico, não foi possível observar por DRX a cristalização dos elementos não reagidos indicados pela medida de DSC. No entanto, considerando a pouca quantidade, os picos dessas fases podem estar sobrepostos aos das fases majoritárias do sistema. Também, observa-se uma grande oxidação nas amostras

acima de 450° C e em 550 °C verifica-se a total dissociação da solução sólida para amostra 10h. Na amostra 100h, a essa temperatura, a solução sólida ainda se mantém, provavelmente por se tratar de uma amostra constituída por uma única fase, pois a existência de outras fases pode facilitar a dissociação completa.

## **7 PERSPECTIVAS FUTURAS**

Considerando a eficiência da moagem mecânica na obtenção da solução sólida proposta nesse trabalho, seria interessante tentar fazer a síntese em menos tempo. As características anisotrópicas, devido a estrutura formada em camadas, e a desordem atômica dessa amostra sugerem o estudo a altas pressões (MICHIELON DE SOUZA et al., 2016). Considerando o potencial termoelétrico desse material, seria interessante medir as propriedades, como condutividade térmica e elétrica.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACHIMOVICHOVÁ, M. et al. Structural and morphological study of mechanochemically synthesized tin diselenide. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 16, p. 5873, 2011.

AGNIHOTRI, O. P.; GARG, A. K.; SEHGAL, H. K. Laser excited Raman spectrum of SnSe<sub>2</sub>. **Solid State Communications**, v. 17, n. 12, p. 1537–1540, 1975.

AMALRAJ, L.; JAYACHANDRAN, M.; SANJEEVIRAJA, C. Preparation and characterization of tin diselenide thin film by spray pyrolysis technique. **Materials Research Bulletin**, v. 39, n. 14–15, p. 2193–2201, 2004.

ANDO, R. A. Espectroscopia Vibracional, Raman Ressonante e Eletrônica de Nitroderivados em Sistemas Conjugados. p. 144, 2005.

ANDRIEVSKI, R. A.; GLEZER, A. M. Size effects in properties of nanomaterials. **Scripta materialia**, v. 44, n. 8, p. 1621–1624, 2001.

ANGEL, R. J. Polytypes and polytypism. v. 204, p. 193–204, 1986.

ARICÒ, A. S. et al. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. **Nature materials**, v. 4, n. 5, p. 366–377, 2005.

ARNOLD, M. S. et al. Field-effect transistors based on single semiconducting oxide nanobelts. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 3, p. 659–663, 2003.

AVVAKUMOV, E. G. **Mechanical methods of activation of chemical processes**, Nauka, Novosibirsk, , 1986.

BARESEL, V. D. et al. Transition-Metal Chalcogenides as oxygen catalysts for fuel-cells. **Berichte der bunsen-gesellschaft-physical chemistry chemical physics**, v. 78, n. 6, p. 608–611, 1974.

BENJAMIN, J. S. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying. **Metallurgical transactions**, v. 1, n. 10, p. 2943–2951, 1970.

BENJAMIN, J. S.; VOLIN, T. E. The mechanism of mechanical alloying. **Metallurgical Transactions**, v. 5, n. 8, p. 1929–1934, 1974.

BERKOWITZ, A. E.; WALTER, J. L. Spark erosion: A method for producing rapidly quenched fine powders. **Journal of Materials Research**, v. 2, n. 2, p. 277–288, 1987.

BIRNINGER, R. et al. **Diffusion and low temperature deformation by diffusional creep of nanocrystalline materials**. Defect and Diffusion Forum. Vol. 59. Trans Tech Publications, 1988

BORGES, Z. V. et al. Study of structural, optical and thermal properties of nanostructured SnSe<sub>2</sub> prepared by mechanical alloying. **Materials Chemistry and Physics**, v. 169, p. 47–54, 2016.

BOSCHER, N. D. et al. Atmospheric pressure chemical vapour deposition of SnSe and SnSe<sub>2</sub> thin films on glass. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 15, p. 4750–4757, 2008.

BOUKAI, A. I. et al. Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials. **Nature**, v. 451, n. 7175, p. 168–171, 2008.

BOWLEY, H. J. et al. **Practical raman spectroscopy**. [s.l.] Springer Science & Business Media, 2012.

BRAGG, W. H.; BRAGG, W. L. The reflection of X-rays by crystals. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character**, v. 88, n. 605, p. 428–438, 1913.

BRAGINSKY, L. et al. High-temperature thermal conductivity of porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructures. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 70, n. 13, p. 1–7, 2004.

BRIVIO, J.; ALEXANDER, D. T. L.; KIS, A. Ripples and layers in ultrathin MoS<sub>2</sub> membranes. **Nano Letters**, v. 11, n. 12, p. 5148–5153, 2011.

BROMLEY, R. A.; MURRAY, R. B.; YOFFE, A. D. The band structures of some transition metal dichalcogenides. III. Group VIA: trigonal prism materials. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 5, n. 7, p. 759, 1972.

BUX, S. K. et al. Mechanochemical synthesis and thermoelectric properties of high quality magnesium silicide. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, p. 12259, 2011.

BUX, S. K.; FLEURIAL, J.-P.; KANER, R. B. Nanostructured materials for thermoelectric applications. **Chemical Communications**, v. 46, n. 44, p. 8311–8324, 2010.

CAHILL, D. G. et al. Nanoscale thermal transport. II. 2003-2012. **Applied Physics Reviews**, v. 1, n. 1, 2014.

CALLISTER, W. D. **Fundamentos da ciência e engenharia de materiais: uma**

**abordagem integrada.** [s.l.] LTC, 2006.

CHANG, H.; ALTSTETTER, C. J.; AVERBACK, R. S. Characteristics of nanophase TiAl produced by inert gas condensation. **Journal of Materials Research**, v. 7, n. 11, p. 2962–2970, 2011.

CHEN, C.-L. et al. Thermoelectric properties of p-type polycrystalline SnSe doped with Ag. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 29, p. 11171–11176, 2014.

CHEN, C. Q. et al. Size dependence of Young's modulus in ZnO nanowires. **Physical Review Letters**, v. 96, n. 7, p. 1–4, 2006.

CHESTER, G. V; THELLUNG, A. The Law of Wiedemann and Franz. **Proceedings of the Physical Society**, v. 77, n. 5, p. 1005–1013, 1961.

CHHOWALLA, M. et al. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. **Nature Chemistry**, v. 5, n. 4, p. 263–275, 2013.

CHOW, G.-M.; NOSKOVA, N. I. **Nanostructured Materials: Science & Technology.** [s.l.] Springer Science & Business Media, 2012. v. 50

CHUNG, F. H.; SMITH, D. K. **Industrial applications of X-ray diffraction.** [s.l.] CRC Press, 1999.

CORNETT, J. E.; RABIN, O. Thermoelectric figure of merit calculations for semiconducting nanowires. **Applied Physics Letters**, v. 98, n. 18, p. 2009–2012, 2011.

CUENOT, S. et al. Surface tension effect on the mechanical properties of nanomaterials measured by atomic force microscopy. **Phys. Rev. B**, v. 69, p. 165410, 2004.

CULLITY, B. D.; WEYMOUTH, J. W. Elements of X-ray Diffraction. **American Journal of Physics**, v. 25, n. 6, p. 394–395, 1957.

DA SILVEIRA FIRMIANO, E. G. et al. Supercapacitor electrodes obtained by directly bonding 2D MoS<sub>2</sub> on reduced graphene oxide. **Advanced Energy Materials**, v. 4, n. 6, 2014.

DE CARO, D. et al. **Vibrational and Optical Studies of Organic Conductor Nanoparticles.** [s.l.] INTECH Open Access Publisher, 2012.

DE LIMA, J. C. et al. Thermodynamic considerations about the formation of alloys by mechanical alloying. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 62, n. 13, p. 8871–8877, 2000.

DE LIMA, J. C.; GRANDI, T. A.; DE BIASI, R. S. Influence of aging on the thermal

and structural properties of amorphous selenium prepared by ball milling. **Journal of Non Crystalline Solids**, v. 286, n. 1–2, p. 93–98, 2001.

DEPERO, L. E. et al. Correlation between crystallite sizes and microstrains in TiO<sub>2</sub> nanopowders. **Journal of crystal growth**, v. 198, p. 516–520, 1999.

DICKINSON, R. G.; PAULING, L. The crystal structure of molybdenite. **Journal of the American Chemical Society**, v. 45, n. 6, p. 1466–1471, 1923.

DIÉGUEZ, A. et al. Analysis of the Thermal Oxidation of Tin Droplets and Its Implications on Gas Sensor Stability. **Journal of the electrochemical Society**, v. 146, n. May 2012, p. 3527–3535, 1999.

DUHALDE, S. et al. Tin oxidation mechanism in the Sn– Se alloy. **Hyperfine Interactions**, v. 39, n. 2, p. 165–172, 1988.

EL-ESKANDARANY, M. S. **Mechanical alloying: nanotechnology, materials science and powder metallurgy**. [s.l.] Elsevier, 2015.

ERB, U. et al. Synthesis, structure and properties of electroplated nanocrystalline materials. **Nanostructured Materials**, v. 2, n. 4, p. 383–390, 1993.

ESTREICHER, S. K.; GIBBONS, T. M.; BEBEK, M. B. Thermal phonons and defects in semiconductors: The physical reason why defects reduce heat flow, and how to control it. **Journal of Applied Physics**, v. 117, n. 11, 2015.

FAN, G. J. et al. Amorphization of selenium induced by high-energy ball milling. **Phys. Rev. B**, v. 55, n. 17, p. 11010–11013, 1997.

FECHT, H. J. et al. Nanocrystalline metals prepared by high-energy ball milling. **Metallurgical Transactions A**, v. 21, n. September, p. 2333–2337, 1990.

FENG, J. et al. Metallic Few-Layered VS<sub>2</sub> Ultrathin Nanosheets: High Two-Dimensional Conductivity for In-Plane Supercapacitors. p. 17832–17838, 2011.

FERREIRA, A. S. et al. High-pressure study of Ti<sub>50</sub>Ni<sub>25</sub>Fe<sub>25</sub> powder produced by mechanical alloying. **Journal of Applied Physics**, v. 117, n. 7, p. 75901, 2015.

FIRMIANO, E. G. S. et al. Graphene oxide as a highly selective substrate to synthesize a layered MoS<sub>2</sub> hybrid electrocatalyst. **Chemical Communications**, v. 48, n. 62, p. 7687, 2012.

FISHER, R. A. et al. Recent advances in polyaniline composites with metals, metalloids and nonmetals. **Energy & Environmental Science**, v. 3, n. 6, p. 4889–4899, 2013.

FRANZMAN, M. A. et al. Solution-phase synthesis of SnSe nanocrystals for use in solar cells. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 12, p. 4060–4061, 2010.

FUKUNAGA, T. et al. The structure of amorphous Se–S prepared by mechanical alloying. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 232–234, p. 465–469, 1998.

FULTZ, B.; HOWE, J. **Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials, 3rd Edition**. Springer Science & Business Media, 2012.

GARG, A K. Ñ. MREI-model calculations of optical phonons in layered mixed crystals of 2H-polytype of the series  $\text{SnS}_{2-x}\text{Se}_x$  ( $0 \leq x \leq 2$ ). v. 383, p. 188–193, 2006.

GELL, M. et al. Development and implementation of plasma sprayed nanostructured ceramic coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 146, p. 48–54, 2001.

GEWIRTH, A. A.; THORUM, M. S. Electroreduction of dioxygen for fuel-cell applications: Materials and challenges. **Inorganic Chemistry**, v. 49, n. 8, p. 3557–3566, 2010.

GILMAN, P. S.; BENJAMIN, J. S. Mechanical alloying. **Annual Review of Materials Science**, v. 13, p. 279–300, 1998.

GLEITER, H. Nanocrystalline materials. In: **Advanced Structural and Functional Materials**. [s.l.] Springer, 1991. p. 1–37.

GOLDSMID, H. J. **Thermoelectrics And Its Energy Harvesting: Materials, Preparation, And Characterization In Thermoelectrics**. [s.l: s.n.].

GONZALEZ, J. M.; OLEYNIK, I. I. Layer-dependent properties of  $\text{SnS}_2$  and  $\text{SnSe}_2$  two-dimensional materials. **Physical Review B**, v. 94, n. 12, p. 125443, 2016.

GRAF, M. J. et al. Electronic thermal conductivity and the Wiedemann-Franz law for unconventional superconductors. **PHYSICAL REVIEW B: Condensed matter and materials physics**, v. 0, n. September, p. 17, 1995.

GUO, F. Q.; LU, K. Amorphous-nanocrystalline-amorphous phase transformations in Se induced by mechanical attrition. **Philosophical Magazine Letters**, v. 77, n. 4, p. 181–186, 1998.

GUO, W. H. et al. Formation of bulk nanostructured materials by rapid solidification. p. 1605–1611, 2000.

GURVICH, L. V.; VEYTS, I. **Thermodynamic Properties of Individual Substances: Elements and Compounds**. [s.l.] CRC press, 1990. v. 2

GUTMAN, E. M. **Mechanochemistry of materials**. [s.l.] Cambridge Int Science Publishing, 1998.

HADJIPANAYIS, G. C.; PRINZ, G. A. **Science and technology of nanostructured magnetic materials**. [s.l.] Springer Science & Business Media, 2013. v. 259

HADY, D. A. et al. Electrical properties of SnSe<sub>2</sub> thin films. **Vacuum**, v. 52, n. 4, p. 375–381, 1999.

HALL, E. J.; GIACCIA, A. J. **Radiobiology for the Radiologist**. [s.l.] Lippincott Williams & Wilkins, 2006.

HAN, Y. et al. Improved thermoelectric performance of Nb-doped lead selenide. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 600, p. 91–95, 2014.

HAN, Y. M. et al. Thermoelectric performance of SnS and SnS–SnSe solid solution. **Journal of Materials Chemistry A Materials for Energy & Sustainability**, v. 3, n. 8, p. 4555–4559, 2015.

HARBEC, J. Y.; PAQUET, Y.; JANDL, S. Crystallography and temperature dependance of the resistivity of SnS<sub>2-x</sub>Se<sub>x</sub> solid solutions. **Canadian Journal of Physics**, v. 56, n. 9, p. 1136–1139, 1978.

HEINICKE, G. et al. Tribochemistry Akademie-Verlag, Berlin 1984 495 S., 329 Abb., 106 Tab. Preis: 98,-M. **Crystal Research and Technology**, v. 19, n. 11, p. 1424, 1984.

HELLMICH, W. et al. The kinetics of formation of gas-sensitive RGTO-SnO<sub>2</sub> films. **Thin Solid Films**, v. 263, n. 2, p. 231–237, 1995.

HICKS, L. D.; DRESSELHAUS, M. S. Effect of quantum-well structures on the thermomagnetic figure of merit. **Physical Review B**, v. 47, n. 19, p. 727–731, 1993.

HOCHBAUM, A.; CHEN, R.; DELGADO, R. Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires. **Nature**, v. 451, n. 7175, p. 163–167, 2008.

HU, J. Q. et al. Large-scale rapid oxidation synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoribbons. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 15, p. 3823–3826, 2002.

HUANG, W.; DA, H.; LIANG, G. Thermoelectric performance of MX<sub>2</sub> (M = Mo, W; X = S, Se) monolayers. **Journal of Applied Physics**, v. 113, n. 10, p. 0–7, 2013.

HUANG, Y. et al. Tin Disulfide An Emerging Layered Metal Dichalcogenide Semiconductor: Materials Properties and Device Characteristics. **ACS nano**, v. 8, n. 10, p.

10743–10755, 2014.

HUGHES, G. D. et al. Hall-petch strengthening for the microhardness of twelve nanometer grain diameter electrodeposited nickel. **Scripta Metallurgica**, v. 20, n. 1, p. 93–97, 1986.

IOFFE, A. F. The Problem of New Energy Sources. **The socialist reconstruction and science**, v. 1, p. 23–29, 1932.

IOFFE, A. F. et al. Semiconductor thermoelements and thermoelectric cooling. **Physics Today**, v. 12, p. 42, 1959.

IONASHIRO, M. Giolito - Fundamentos da Termogravimetria Análise Térmica Diferencial Calorimetria Exploratória Diferencial. **Giz Editorial**, p. 10–45, 2004.

IVANOVA, L. D. et al. Thermoelectric materials based on  $Sb_2Te_3$ - $Bi_2Te_3$  solid solutions with optimal performance in the range 100–400 K. **Inorganic Materials**, v. 43, n. 9, p. 933–937, 2007.

J. ALS-NIELSEN AND D. MCMORROW. **Elements of Modern X-Ray Physics**. John Wiley & Sons, 2011.

JANG, J. S. C.; KOCH, C. C. Amorphization and disordering of the  $Ni_3Al$  ordered intermetallic by mechanical milling. **Journal of Materials Research**, v. 5, n. 3, p. 498–510, 1990.

JENKINS, M. L.; KIRK, M. Characterization of Radiation Damage by Transmission Electron Microscopy. **Iop**, p. 234, 2001.

JOSHI, G. et al. Enhanced thermoelectric figure-of-merit in nanostructured p-type silicon germanium bulk alloys. **Nano Letters**, v. 8, n. 12, p. 4670–4674, 2008.

JULIEN, C. et al. Resonant raman scattering studies of  $SnS_2$  crystals. **Materials Science and Engineering: B**, v. 23, n. 2, p. 98–104, 1994.

KAWANO, Y.; CHANTANA, J.; MINEMOTO, T. Impact of growth temperature on the properties of  $SnS$  film prepared by thermal evaporation and its photovoltaic performance. **Current Applied Physics**, v. 15, n. 8, p. 897–901, 2015.

KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**. [s.l.] Grupo Gen-LTC, 2000.

KLABUNDE, K. J.; RICHARDS, R. **Nanoscale materials in chemistry**. [s.l.] Wiley Online Library, 2001. v. 1035. New York: Wiley-Interscience, 2001.

KOCH, C. C. The synthesis and structure of nanocrystalline materials produced by mechanical attrition: A review. **Nanostructured Materials**, v. 2, n. 2, p. 109–129, 1993.

KOCH, C. C. Synthesis of nanostructured materials by mechanical milling: problems and opportunities. **Nanostructured Materials**, v. 9, n. 1–8, p. 13–22, 1997.

KOK, C. M. A thermal analysis study of the interactions of curatives in the accelerated sulphur vulcanization system. **European polymer journal**, v. 21, n. 6, p. 579–582, 1985.

KUOMOTO, K.; MORI, T. Thermoelectric nanomaterials; materials design and applications. **Springer series in materials science (ISSN 0933-033X)**, v. 182, 2013.

KURU, Y. et al. Crystallite size dependence of the coefficient of thermal expansion of metals. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 24, p. 10–13, 2007.

LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. GSAS Manual (Los Alamos Natl. Lab., Los Alamos, NM). **Report LAUR**, p. 86–748, 1988.

LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. Gsas. **General Structure Analysis System. LANSCE, MS-H805, Los Alamos, New Mexico**, 1994.

LE CHATELIER, H. The action of heat on clays. **Bull Soc Franc Mineral**, v. 10, p. 204–211, 1887.

LEE, C. et al. Enhancing the thermoelectric properties of layered transition-metal dichalcogenides  $2H-MQ_2$  (M= Mo, W; Q= S, Se, Te) by layer mixing: density functional investigation. **Chemistry of Materials**, v. 25, n. 18, p. 3745–3752, 2013.

LEINEWEBER, A.; MITTEMEIJER, E. J. Diffraction line broadening due to lattice-parameter variations caused by a spatially varying scalar variable: Its orientation dependence caused by locally varying nitrogen content in  $FeN_{0.433}$ . **Journal of Applied Crystallography**, v. 37, n. 1, p. 123–135, 2004.

LI, B. et al. Transmission electron microscopy study of stacking faults and their interaction with pyramidal dislocations in deformed Mg. **Acta Materialia**, v. 58, n. 1, p. 173–179, 2010a.

LI, J.-F. et al. High-performance nanostructured thermoelectric materials. **NPG Asia Materials**, v. 2, n. 4, p. 152–158, 2010b.

LIMA, C. N. Produção e caracterização estrutural, térmica e óptica da liga semicondutora  $NiSb_2$ . 2014.

LIN, I. J.; NADIV, S. Review of the phase transformation and synthesis of inorganic solids obtained by mechanical treatment (mechanochemical reactions). **Materials Science and Engineering**, v. 39, n. 2, p. 193–209, 1979.

LIU, J. H. et al. Morphology-controlled SnS<sub>2</sub> nanostructures synthesized by refluxing method with high photocatalytic activity. **Materials Letters**, v. 161, p. 480–483, 2015.

LIU, K. et al. Synthesis and characterization of SnSe<sub>2</sub> hexagonal nanoflakes. **Materials Letters**, v. 63, n. 5, p. 512–514, 2009.

LUCAS, E. F. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. [s.l.] E-papers, 2001.

LUK'YANOVA, L. N.; KUTASOV, V. A.; KONSTANTINOV, P. P. Multicomponent n-(Bi, Sb)<sub>2</sub>(Te, Se, S)<sub>3</sub> solid solutions with different atomic substitutions in the Bi and Te sublattices. **Physics of the Solid State**, v. 50, n. 12, p. 2237–2244, 2008.

MCCORMICK, P. G. Application of mechanical alloying to chemical refining (overview). **materials Transactions, JIM**, v. 36, n. 2, p. 161–169, 1995.

MEAD, D. G.; IRWIN, J. C. Raman spectra of SnS<sub>2</sub> and SnSe<sub>2</sub>. **Solid State Communications**, v. 20, n. 9, p. 885–887, 1976.

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

MINAKSHI, M. et al. Effect of TiS<sub>2</sub> additive on LiMnPO<sub>4</sub> cathode in aqueous solutions. **Energy and Fuels**, v. 24, n. 11, p. 6193–6197, 2010.

MITTEMEIJER, E. J.; SCARDI, P. **Diffraction analysis of the microstructure of materials**. [s.l.] Springer Science & Business Media, 2013. v. 68

MOROZAN, A.; JOUSSELME, B.; PALACIN, S. Low-platinum and platinum-free catalysts for the oxygen reduction reaction at fuel cell cathodes. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 4, p. 1238, 2011.

MUNIZ, F. T. L. et al. The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction. **Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances**, v. 72, n. 3, p. 385–390, 2016.

MURTY, B. S.; RANGANATHAN, S. Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling. **International materials reviews**, v. 43, n. 3, p. 101–141, 1998.

NALWA, H. S. **Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology, Five-Volume Set.** [s.l.] Academic Press, 1999.

NOLAS, G. S.; SHARP, J.; GOLDSMID, J. **Thermoelectrics: basic principles and new materials developments.** [s.l.] Springer Science & Business Media, 2013. v. 45

OHTANI, T. et al. Synthesis of binary copper chalcogenides by mechanical alloying. **Materials Research Bulletin**, v. 30, n. 12, p. 1495–1504, 1995.

PADILHA, A. F. A. Microscopia eletrônica de transmissão. **Titular do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de materiais da EPUSP**, p. 1–12, 2013.

PAIVA-SANTOS, C. O. Aplicações do método de Rietveld. **Instituto de Química da UNESP**, 2001.

PEI, Y. et al. High thermoelectric figure of merit in PbTe alloys demonstrated in PbTe-CdTe. **Advanced Energy Materials**, v. 2, n. 6, p. 670–675, 2012.

PELTIER, J. C. **Nouvelles expériences sur la calorificité des courants électrique.** Annales de Chimie et de Physique. **Anais...**1834

PÉREZ-VICENTE, C.; JULIEN, C. Force constants and thermodynamical properties of layered SnSe  $\delta$  S  $2-\delta$  ( $0 \leq \delta \leq 2$ ). **Materials Science and Engineering: B**, v. 47, n. 2, p. 137–144, 1997.

PETER, B. **Mechanochemistry in Nanoscience and Mineral Engineering.** Springer, Berlin Heidelberg, , 2008.

POFFO, C. M. et al. Structural, thermal and optical study of nanocrystalline silicon produced by ball milling. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 41, n. 12, p. 1606–1609, 2010.

PRICE, S. W. T. et al. Chemical imaging of Fischer-Tropsch catalysts under operating conditions. **Science Advances**, v. 3, n. 3, p. e1602838, 2017.

REBELO, Q. H. F. et al. Structural and vibrational investigations on Ge<sub>34</sub>Sb<sub>66</sub> solid solutions produced by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 575, p. 80–85, 2013.

REIMER, L.; KOHL, H. **Transmission Electron Microscopy: physics of image formation.** Springer, 2008.

RIETVELD, H. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65–71, 1969.

ROWE, D. M.; SHUKLA, V. S. The effect of phonon-grain boundary scattering on the lattice thermal conductivity and thermoelectric conversion efficiency of heavily doped fine-grained, hot-pressed silicon germanium alloy. **Journal of Applied Physics**, v. 52, n. 12, p. 7421–7426, 1981.

SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. [s.l.] Unesp, 1996.

SANTOS, C. O. P. Aplicações do Método de Rietveld. **Instituto de Química, Unesp**, 2006.

SCHNEIDER, C. A.; RASBAND, W. S.; ELICEIRI, K. W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. **Nature methods**, v. 9, n. 7, p. 671–675, 2012.

SEEBECK, T. J. Ueber die magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperaturdifferenz. **Annalen der Physik**, v. 82, n. 3, p. 253–286, 1826.

SHACKELFORD, J. F. **Ciencia dos materiais**, 2008.

SIEGEL, R. W. Nanostructured materials-mind over matter. **Nanostructured Materials**, v. 3, n. 1–6, p. 1–18, 1993.

SIEGEL, R. W.; HU, E. **Nanostructure Science and Technology: R & D Status and Trends in Nanoparticles, Nanostructured Materials and Nanodevices**. [s.l.] Springer Science & Business Media, 1999.

SMITH, A. J.; MEEK, P. E.; LIANG, W. Y. Raman scattering studies of SnS<sub>2</sub> and SnSe<sub>2</sub>. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 1321, n. 10, p. 1321, 1977.

SMITH, H. I. 100 years of x rays: Impact on micro-and nanofabrication. **Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena**, v. 13, n. 6, p. 2323–2328, 1995.

SMITH, W. F.; HASHEMI, J. **Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais; 5 a Edição** McGraw-Hill Companies: Porto Alegre, , 2010.

SNYDER, G. J.; TOBERER, E. S. Complex thermoelectric materials. **Nature materials**, v. 7, n. 2, p. 105–114, 2008.

SOLEIMANIAN, V. et al. Characterization of crystallite size, dislocation characteristics and stacking faults in nanostructured mechanically alloyed Cu-Fe system using an advanced X-ray diffraction analysis method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 590, p.

565–571, 2014.

SOUZA, S. M. Caracterização estrutural, térmica e óptica da liga semicondutora  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  e da liga intermetálica  $\text{Co}_x\text{Nb}_{1-x}$  amorfa produzida por mechanical alloying. p. 111, 2006.

STEPHENS, P. W. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, n. 2, p. 281–289, 1999.

STOKES, A. R.; WILSON, A. J. C. **A method of calculating the integral breadths of Debye-Scherrer lines: generalization to non-cubic crystals**. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. **Anais...**Cambridge University Press, 1944

SUN, Y.; XIA, Y. Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles. **Science (Washington, DC, United States)**, v. 298, n. 5601, p. 2176–2179, 2002.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in materials science**, v. 46, n. 1, p. 1–184, 2001.

SURYANARAYANA, C.; NORTON, M. G. **X-ray diffraction: a practical approach**. [s.l.] Springer Science & Business Media, 2013.

TAKIMI, A. S. Obtenção de superligas NiCrAlY nanoestruturais por moagem de alta energia e sua aplicação por aspensão térmica hipersônica (Hvof). **Dissertação De Mestrado**, 2004.

TELKES, M. The efficiency of thermoelectric generators. I. **Journal of Applied Physics**, v. 18, n. 12, p. 1116–1127, 1947.

THOMPSON, P.; COX, D. E.; HASTINGS, J. B. Rietveld Refinement of Debye-Scherrer Synchrotron X-ray Data from A1203. **Journal of Applied Crystallography**, v. 20, n. 2, p. 79–83, 1987.

TJONG, S. C.; CHEN, H. Nanocrystalline materials and coatings. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 45, n. 1–2, p. 1–88, 2004.

TOBY, B. H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? **Powder Diffraction**, v. 21, n. 1, p. 67–70, 2006.

TRIPATHI, M. N.; BHANDARI, C. M. High-temperature thermoelectric performance of Si – Ge alloys. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 15, p. 5359, 2003.

TRITT, T. M. *Science's*. v. 283, n. February, p. 4–5, 1999.

TROVARELLI, A. et al. Nanophase fluorite-structured  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  catalysts prepared

by high-energy mechanical milling. **Journal of Catalysis**, v. 169, n. 2, p. 490–502, 1997.

TSUZUKI, T.; MCCORMICK, P. G. Mechanochemical synthesis of nanoparticles. **Journal of materials science**, v. 39, n. 16, p. 5143–5146, 2004.

UR, S.; NASH, P.; KIM, I. Mechanical alloying and thermoelectric properties of  $Zn_4Sb_3$ . v. 8, p. 3553–3558, 2003.

VEDERNIKOV, M. V; IORDANISHVILI, E. K. **AF Ioffe and origin of modern semiconductor thermoelectric energy conversion**. Thermoelectrics, 1998. Proceedings ICT 98. XVII International Conference on. **Anais...IEEE**, 1998

VENKATASUBRAMANIAN, R. et al. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. **Nature**, v. 413, n. 6856, p. 597–602, 2001.

WAN, C. et al. Flexible n-type thermoelectric materials by organic intercalation of layered transition metal dichalcogenide  $TiS_2$ . **Nature Materials**, v. 14, n. 6, p. 622–627, 2015.

WANG, C. Raman scattering , far infrared spectrum and photoluminescence of  $SnS_2$  nanocrystallites. **Chemical Physics Letters**, v. 357, n. May, p. 371–375, 2002.

WANG, H. et al. The criteria for beneficial disorder in thermoelectric solid solutions. **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 12, p. 1586–1596, 2013.

WANG, J. Z. et al. Nickel sulfide cathode in combination with an ionic liquid-based electrolyte for rechargeable lithium batteries. **Solid State Ionics**, v. 179, n. 40, p. 2379–2382, 2008.

WANG, Q. et al. Facile synthesis and superior supercapacitor performances of three-dimensional cobalt sulfide hierarchitectures. **CrystEngComm**, v. 13, n. 23, p. 6960, 2011.

WANG, Y. et al. Interfacial thermal resistance and thermal conductivity in nanograined  $SrTiO_3$ . **Applied Physics Express**, v. 3, n. 3, p. 4–7, 2010.

WICKRAMARATNE, D.; ZAHID, F.; LAKE, R. K. Electronic and thermoelectric properties of few-layer transition metal dichalcogenides. **Journal of Chemical Physics**, v. 140, n. 12, 2014.

WIETING, T. J.; VERBLE, J. L. Infrared and Raman Studies of Long-Wavelength Optical Phonons in Hexagonal  $MoS_2$ . **Physical Review B**, v. 3, n. 12, p. 4286, 1971.

WILSON, J. A.; YOFFE, A. D. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties. **Advances in Physics**,

v. 18, n. 73, p. 193–335, 1969.

WU, Y. et al. Synthesis and Photovoltaic Application of Copper ( I ) Sulfide Nanocrystals. **Nano Letters**, v. 8, n. 8, p. 2551–2555, 2008.

WYPYCH, F.; ADAD, L. B.; GROTHE, M. C. Síntese e caracterização dos nanocompósitos  $K_{0,1}(PEO)_xMoS_2$  ( $x = 0,5; 1,2$ ). **Quimica Nova**, v. 21, n. 6, p. 687–692, 1998.

XIAO, Y. et al. Enhanced thermoelectric figure of merit in p-type  $Bi_{0,48}Sb_{1,52}Te_3$  alloy with  $WSe_2$  addition. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 22, p. 8512, 2014.

YADAV, T. P. et al. Studies on the formation and stability of nano-crystalline  $Al_{50}Cu_{28}Fe_{22}$  alloy synthesized through high-energy ball milling. **Materials Science and Engineering: A**, v. 393, n. 1, p. 366–373, 2005.

YAN, X. et al. Experimental studies on anisotropic thermoelectric properties and structures of n-type  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ . **Nano Letters**, v. 10, n. 9, p. 3373–3378, 2010.

YOUNG, R. A. The Rietveld method: Oxford University Press. **New York**, 1993.

YUN, W. S. et al. Thickness and strain effects on electronic structures of transition metal dichalcogenides:  $2H-MX_2$  semiconductors ( $M = Mo, W; X = S, Se, Te$ ). **Physical Review B**, v. 85, n. 3, p. 33305, 2012.

ZAITSEV, V. K. et al. Highly effective  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  thermoelectrics. **Physical Review B**, v. 74, n. 4, p. 45207, 2006.

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

ZHANG, Q. et al. High figures of merit and natural nanostructures in  $Mg_2Si_{0,4}Sn_{0,6}$  based thermoelectric materials. **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 10, 2008.

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, L.-D. et al. Ultrahigh power factor and thermoelectric performance in hole-doped single-crystal SnSe. **Science**, v. 351, n. 6269, p. 141–144, 2016.

ZHONG, W. H.; SUN, C. Q.; LI, S. Size effect on the magnetism of nanocrystalline Ni films at ambient temperature. **Solid State Communications**, v. 130, n. 9, p. 603–606, 2004.

ZHU, T. et al. Arrays of ultrafine CuS nanoneedles supported on a CNT backbone for application in supercapacitors. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p. 7851–7855, 2012.

ZLATIC, V.; HEWSON, A. **New materials for thermoelectric applications: theory and experiment**. [s.l: s.n.].