



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

LARISSA DA SILVA MARQUES

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, TÉRMICA E EM ALTAS PRESSÕES DA
SOLUÇÃO SÓLIDA NANOESTRUTURADA $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ SINTETIZADA POR
MOAGEM MECÂNICA**

MANAUS

2019

LARISSA DA SILVA MARQUES

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, TÉRMICA E EM ALTAS PRESSÕES DA
SOLUÇÃO SÓLIDA NANOESTRUTURADA $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ SINTETIZADA POR
MOAGEM MECÂNICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) com o objetivo de obtenção do título de mestre em ciência e engenharia de materiais.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Michielon de Souza

MANAUS

2019

Ficha Catalográfica

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

M357c Marques, Larissa da Silva
Caracterização estrutural, térmica e em altas pressões da solução sólida nanoestruturada SnS_{0.5}Se_{0.5} sintetizada por moagem mecânica / Larissa da Silva Marques. 2019
70 f.: il. color; 31 cm.

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

1. mechanical alloying. 2. materiais nanoestruturados. 3. SnSSe. 4. estabilidade térmica. 5. altas pressões.. I. Souza, Sérgio Michielon de II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

Ata de Defesa Pública da Dissertação de Mestrado da aluna **LARISSA DA SILVA MARQUES**, do Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, realizada no dia 26 de fevereiro de 2019.

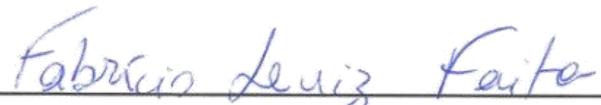
Às 10:00h do dia 26 de fevereiro de 2019 no CED – Sala de videoconferência no Campus Universitário da UFAM, foi realizada a Defesa Pública de Dissertação de Mestrado da discente **LARISSA DA SILVA MARQUES**, intitulada “*Caracterização estrutural, térmica e em altas pressões da solução sólida nanoestruturada SnS_{0,5}Se_{0,5} sintetizada por moagem mecânica*”, como parte final de seu trabalho para a obtenção de grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. A Banca Examinadora constitui-se dos seguintes professores: Prof. Dr. Sérgio Michielon de Souza (Orientador e Presidente – PPGCEM), Prof. Dr. Renato Henriques de Souza (UFAM) e Prof. Dr. Fabrício Luiz Faita (Membro Externo - UFRGS). Após a apresentação do trabalho, os examinadores fizeram as observações concernentes. Todas as sugestões da Banca Examinadora serão consideradas pela aluna ao preparar a versão final de seu trabalho escrito. Em seguida, a Banca Examinadora reuniu-se e concedeu o conceito Aprovada (aprovada/não-aprovada). Coordenação da Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, em Manaus, 26 de fevereiro de 2019.



Prof. Dr. Sérgio Michielon de Souza (Orientador e Presidente)
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM)



Prof. Dr. Renato Henriques de Souza
Universidade Federal do Amazonas - UFAM



Prof. Dr. Fabrício Luiz Faita
Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS (Membro Externo)

PARECER DE BANCA EXAMINADORA DE DISSERTAÇÃO

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

Aluna: **LARISSA DA SILVA MARQUES**
Curso: **Ciência e Engenharia de Materiais**
Orientador (a): **Prof. Dr. Sérgio Michielon de Souza**
Título do Projeto: *“Caracterização estrutural, térmica e em altas pressões da solução sólida nanoestruturada SnS_{0,5}Se_{0,5} sintetizada por moagem mecânica”*

Em sessão pública realizada no dia 26 de fevereiro de 2019, às 10:00h, no CED – Sala de Videoconferência da Universidade Federal do Amazonas, consideramos a candidata:

APROVADA	(x)
NÃO APROVADA	()

Considerações:



Prof. Dr. Sérgio Michielon de Souza (PPGCEM)



Prof. Dr. Renato Henriques de Souza (UFAM)



Prof. Dr. Fabrício Luiz Faiva (UFRGS)

Ciente da Aluna:



LARISSA DA SILVA MARQUES

Manaus (AM), 26 de fevereiro de 2019.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente ao meu orientador Prof. Dr. Sérgio Michielon de Souza, a realização desse trabalho não seria possível sem sua orientação. Agradeço profundamente seu apoio nesse trabalho, como também no progresso da minha carreira acadêmica.

Aos meus colegas de LabMat pelo companheirismo ao decorrer da construção desse trabalho.

Ao Leonardo Soares de Oliveira pelo apoio contínuo, mesmo quando nós já não dividíamos o mesmo espaço de trabalho.

A Prof^a. Dra. Angsula Ghosh pela realização dos cálculos teóricos de DFT que trouxeram maior credibilidade ao trabalho realizado.

Ao Laboratório de síntese e caracterização de nanomateriais (LSCN) pela disponibilização da infraestrutura, especialmente os técnicos Mitsuo Lopes Takeno e Wanison André Gil Pessoa Júnior.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), pela disponibilização da infraestrutura da linha XDS.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) através da concessão de bolsa de fomento.

RESUMO

A partir da moagem de alta energia dos pós elementares de alta pureza de estanho, enxofre e selênio durante uma hora, sob atmosfera inerte, foi formada a amostra composta exclusivamente da solução sólida $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ (*Pnma*) nanoestruturada. Em cinquenta horas de moagem, nas mesmas condições, foram identificadas as fases $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ (*Pnma*) e SnS (*Cmcm*). Ocorre a desestabilização da solução sólida $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ (*Pnma*) a partir de 200 °C incidentalmente promovendo oxidação e formação de outras fases do sistema. A interação entre os átomos de selênio e enxofre na solução sólida $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ (*Pnma*) levou a desordem da estrutura atômica o que causou a expansão do volume da célula unitária em condições ambiente. Em altas pressões esse efeito é desprezível no eixo correspondente ao parâmetro de rede *a*, entretanto causa disparidades na compressibilidade dos correspondentes aos eixos *b* e *c* da estrutura da solução sólida $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ (*Pnma*) levando a um comportamento próximo do isotrópico. Foi observada na solução sólida $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ a transição de fase contínua do grupo espacial *Pnma* para o *Cmcm* entre 7.9 e 10.1 GPa, a partir de 12.4 GPa somente a solução sólida $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ (*Cmcm*) se faz presente e é estável até 20 GPa. Considerando os cálculos teóricos, DFT, em comparação com os valores obtidos do refinamento Rietveld, embora o comportamento do parâmetro de rede *a* em função da pressão tenha sido virtualmente o mesmo, os parâmetros *b* e *c* não o foram. Enquanto nos cálculos de DFT o eixo mais compressível foi o correspondente ao parâmetro de rede *c* e o menos compressível o correspondente ao *b*, nos dados obtidos experimentalmente o eixo *a* foi o mais compressível pois *c* se mostrou apenas ligeiramente mais compressível que *b*. Esse fenômeno ocorre devido a eliminação de defeitos presentes, que ocorre ao mesmo tempo da transição de fase no $\text{SnS}_{1-x}\text{Se}_x$ que incidentalmente causa perda de eficiência na extinção da configuração de zigue-zague no eixo *c* reduzindo sua compressibilidade. Através do ajuste pela equação de estado Birch-Murnaghan de terceira ordem foi calculado o módulo de bulk da solução sólida a $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ nanoestruturada em 30 GPa.

Palavras-chave: mechanical alloying, materiais nanoestruturados, SnSSe , estabilidade térmica, altas pressões.

ABSTRACT

Through the high energy milling of the elemental high purity powders of tin, sulfur, and selenium for one hour, under inert atmosphere, was formed a sample composed exclusively of the nanostructured solid solution $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ (*Pnma*). In 50 hours of milling, under the same conditions, were identified two phases $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ (*Pnma*) and SnS (*Cmcm*). Occurs the destabilization of the solid solution $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ (*Pnma*) above 200 °C incidentally promoting the oxidation and formation of other phases in the system. The interaction between the atoms of selenium and sulfur in the solid solution $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ (*Pnma*) lead to disorder in the atomic structure which caused expansion in the volume of the unit cell, obtained from the Rietveld refinement of the diffraction patterns, in ambient conditions. In high pressure this effect is insignificant in the *a* axis, however causes disparities in the compressibility of the *b* and *c* axis on the $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ (*Pnma*) structure leading to an almost isotropic behavior. Was observed in the solid solution $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ a continuous phase transition from the space group *Pnma* to the *Cmcm* between 7.9 and 10.1 GPa, from 12.4 GPa onwards only the solid solution $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ (*Cmcm*) makes itself present and it's stable until 20 GPa. Considering theoretical calculation, DFT, although the behavior of the lattice parameter *a* in function of pressure was virtually the same, for the parameters *b* and *c* was not. Whilst in the DFT calculation the most compressible axis was the correspondent to the lattice parameter *c*, and the less compressible was the one correspondent to the parameter *b*, in the data obtained experimentally the axis correspondent to the lattice parameter *a* was the most compressible because *c* was only slightly more compressible than *b*. This phenomenon occurs due to the elimination of the existing defects, occurring at the same time as the phase transition in $\text{SnS}_{1-x}\text{Se}_x$ that incidentally lead to lower efficiency in the extinction of the corrugated configuration along the *c* axis reducing its compressibility. Through the fitting with the equation of state Birch-Murnaghan 3rd was calculated the bulk modulus of the nanostructured solid solution $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ in 30 GPa.

Keywords: mechanical alloying, nanostructured materials, SnSSe , thermal stability, high pressure.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Valores de ZT nas últimas décadas	19
Figura 2 - Estruturas <i>Pnma</i> e <i>Cmcm</i>	20
Figura 3 - Esquemática da Lei de Bragg	24
Figura 4 - Separação intermolecular em função da pressão para o SiH ₄	25
Figura 5 - DAC	26
Figura 6 – Esquema de medida com a DAC	27
Figura 7 – Fluorescência do rubi	35
Figura 8 – Padrão de difração da amostra SnS _{0.5} Se _{0.5} moída por 1 h.....	37
Figura 9 – Refinamento Rietveld do padrão da amostra SnS _{0.5} Se _{0.5} -1h após moagem .	38
Figura 10 – Termograma da amostra SnS _{0.5} Se _{0.5} -1h.....	40
Figura 11 – DRX da amostra SnS _{0.5} Se _{0.5} -1h e tratada termicamente	41
Figura 12 – Padrão de difração das amostras SnS _{0.5} Se _{0.5} -1h e SnS _{0.5} Se _{0.5} -50h	42
Figura 13 – Refinamento da amostra SnS _{0.5} Se _{0.5} -50h	43
Figura 14 – Termograma das amostras moídas por uma e cinquenta horas	44
Figura 15 - Refinamento das amostras de DSC.....	45
Figura 16 – Anéis de difração de 1.5-4.5 GPa	46
Figura 17 – Anéis de difração de 5-7.1 GPa	47
Figura 18 – Anéis na faixa de transição de fase.....	47
Figura 19 – Anéis de difração após a transição de fase.....	48
Figura 20 – Padrões de difração obtidos sob altas pressões integrados	49
Figura 21 – Identificação de fases.....	50
Figura 22 – Refinamentos entre 1.5 – 3GPa.....	51
Figura 23 – Refinamentos entre 3.7 – 5.7 GPa.....	52
Figura 24 – Refinamentos entre 7.1 – 12.4 GPa	52
Figura 25 – Refinamentos entre 14.4 – 20 GPa.....	53
Figura 26 – Estrutura cristalina <i>Pnma</i>	57
Figura 27 – Dados obtidos dos refinamentos das amostras de altas pressões	59
Figura 28 – Relação entre os parâmetros de rede	61
Figura 29 – EoS Birch-Murnaghan	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Pressões calculadas para cada medida de DRX	36
Tabela 2 – Valores obtidos do refinamento em condição ambiente e CIF para a fase <i>Pnma</i>	39
Tabela 3 – Fases identificadas na amostra $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -50hDSC.....	46
Tabela 4 – Dados obtidos do refinamento das medidas em altas pressões para a fase <i>Pnma</i>	55
Tabela 5 – Dados obtidos do refinamento das medidas em altas pressões da fase <i>Cmcm</i>	56

LISTA DE SIGLAS

DFT	Density functional theory
PPGCEM	Programa de Pós-graduação em ciência e engenharia de materiais
DSC	Differential scanning calorimetry
BPR	Ball to powder ratio
DAC	Diamond-anvil cell
CIF	Crystallographic Information File
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
LNLS	Laboratório nacional de luz síncrotron
CNPEM	Centro nacional de pesquisa em energia e materiais
NIST	National Institute of Standards and Technology
ODF	Modelo de esféricos harmônicos
GSAS	General Structure analysis system
EoS	Equation of state

Sumário

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVO GERAL	17
2.1 Objetivos específicos para as amostras de altas pressões	17
2.2 Objetivos específicos para as amostras em condições ambiente	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 Considerações sobre a solução sólida $\text{SnS}_{1-x}\text{Se}_x$	18
3.2 Moagem de alta energia	21
3.3 Difração de raios X	23
3.3.1 Difração sob altas pressões	25
3.2 Método de Rietveld	28
3.3 Differential scanning calorimetry (DSC)	31
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	32
4.1 Procedimento em condições ambiente	32
4.2 Procedimento em condições extremas	33
4.2.1 Determinação da pressão no interior da célula	34
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1 $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ em condições ambiente	36
5.2 $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ em altas pressões	46
5.2.1 Medidas de difração de raios X em altas pressões	46
5.2.2 Refinamento estrutural pelo método de Rietveld das medidas em altas pressões	50
5.2.3 Ajuste pela equação de estado Birch-Murnaghan dos dados de altas pressões	61
CONCLUSÕES	64
BIBLIOGRAFIA	66

1 INTRODUÇÃO

Compostos baseados em estanho, selênio e enxofre vem sendo estudados nos últimos anos por diversos autores (ASFANDIYAR et al., 2017; LOA et al., 2015; MICHIELON DE SOUZA et al., 2016; ZHAO et al., 2014), devido principalmente a aplicabilidade destes como termoelétricos. Em termoelétricos, para aumentar sua efetividade, ou seja, melhorar desempenho, é necessário favorecer a condução eletrônica e reduzir a condução térmica o que se mostra difícil já que estas duas propriedades normalmente variam em conjunto (ZHANG; ZHAO, 2015). Selênio e enxofre são calcogênios e quimicamente similares com raios atômicos próximos (diferença de 11%) (LIDE, 2005), os compostos SnSe e SnS ambos a temperatura ambiente, assumem estrutura ortorrômbica pertencendo ao grupo espacial *Pnma* e a adição do selênio ao SnS causa modificações nos parâmetros de rede da estrutura, ocupação, condutividade elétrica, band gap. Mesmo assim a estrutura *Pnma* se mantém, devido à similaridade entre os átomos, como foi visto no trabalho de Asfandiyar com variações na estequiometria para a solução sólida SnSe_{1-x}S_x para todos os valores de x (ASFANDIYAR et al., 2017).

Manipulações de estequiometria, nanometrização e dopagem são exemplos de métodos usados com o objetivo de aumentar a efetividade dos termoelétricos (ASFANDIYAR et al., 2017; ZHANG; ZHAO, 2015). Modificações na estrutura, como por exemplo indução de transições de fase, da fase *Pnma* para a *Cmcm* para o SnSe, SnS e SnS_{1-x}Se_x onde átomos de selênio ocupam posições atômicas dos de enxofre, resulta na maior efetividade do SnS_{1-x}Se_x como termoelétrico, devido à redução significativa do band gap o que aumenta a mobilidade dos portadores de carga, aumentando a condutividade eletrônica sem modificar a condutividade térmica intrinsecamente baixa desses compostos, o que também é marca do SnSe (ASFANDIYAR et al., 2017; ZHAO et al., 2014).

Pressão causa diversas alterações nas estruturas em diferentes graus, pressões de poucos GPa, até 3 GPa, causam modificações nas interações mais fracas, como as

de Van der Waals. Escalas de pressão mais altas, acima de 4 GPa, podem gerar alterações das ligações mais fortes causando, por exemplo, transição de fase ou polimorfismo (KATRUSIAK, 2008).

Loa et. al. em seu trabalho sobre o SnSe em altas pressões (LOA et al., 2015) mostrou justamente a transição de fase citada anteriormente que também se dá em altas temperaturas, 807 K (ASFANDIYAR et al., 2017; WIEDEMEIER; FRANK, 1979), entretanto o comportamento do SnSe em altas pressões está longe de ser bem determinado. Isso porque foram observadas em altas pressões outras transições de fase para esse material que não a transição do grupo espacial *Pnma* para o *Cmcm*. Foi observada para o SnSe a transição de fase do grupo espacial *Pnma* para uma estrutura monoclinica em 12,6 GPa (YAN et al., 2016). Também foi observada a transição do grupo espacial *Pnma* para uma versão distorcida do mesmo, de menor simetria (MICHIELON DE SOUZA et al., 2016). No trabalho em altas pressões para o SnSe de Ivanova et. al. ocorre a transição do grupo espacial *Pnma* para o *Cmcm*, entretanto a fase *Cmcm* persiste até 32 GPa, acima daquela relatada em outros trabalhos onde a mesma transição ocorre (IVANOVA et al., 2018). Para o SnS, que é isoestrutural ao SnSe em condições ambiente, também ocorre a transição de fase para o grupo espacial *Cmcm* a 878 K (WIEDEMEIER; FRANK, 1979). Da mesma forma que ocorre para o SnSe, para o SnS também existem incongruências a respeito do comportamento deste em altas pressões. Em estudos experimentais, em altas pressões, viu-se que o SnS transita da fase *Pnma* para uma estrutura monoclinica em 18,15 GPa (EHM et al., 2004), entretanto o SnS apresenta comportamento metálico acima de 10,3 GPa que foi atribuído a transição de fase para o grupo espacial *Cmcm* (KE et al., 2013). Em trabalhos teóricos foram propostas diferentes transições para o SnS em altas pressões. Por *density functional theory* (DFT) foi concluído que para o SnS ocorre a transição do grupo espacial *Pnma* para o *Cmcm* em 16 GPa (GASHIMZADE et al., 2015), Alptekin chegou à conclusão que essa transição deve ocorrer em 4,5 GPa (ALPTEKIN; DURANDURDU, 2010). Rajagopalan chega à conclusão que a transição que ocorre para o SnS em altas pressões é do grupo espacial *Pnma* para uma estrutura monoclinica em 17 GPa (RAJAGOPALAN; KALPANA; PRIYAMVADHA, 2006)

Dessa forma a evolução estrutural do $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ em altas pressões permite uma visão inédita do comportamento dessa solução sólida, que previamente foi extensamente estudada em condições ambiente por um integrante do Programa de Pós-graduação em ciência e engenharia de materiais (PPGCEM) (FERREIRA, 2016). Assim poderá ser determinada a transição de fase para o $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ altamente desordenado produzido por *mechanical alloying* e comparar com as transições que ocorrem para SnS e SnSe e considerar as diferentes estruturas e como elas podem influenciar no comportamento do $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ em altas pressões.

2 OBJETIVO GERAL

Analisar a solução sólida $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ nanoestruturada, in situ, sob efeito de altas pressões e, paralelamente, sob efeito de moagem de alta energia em condições ambiente afim de revelar possíveis transições de fase, evolução estrutural e o papel da desordem na solução sólida.

2.1 Objetivos específicos para as amostras de altas pressões

- Acompanhar a evolução estrutural da solução sólida $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ nanoestruturada sob altas pressões, usando radiação síncrotron por difração de raios X;
- A partir das medidas de difração acompanhar a evolução estrutural do $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$;
- Realizar o refinamento Rietveld dos padrões integrados e obter valores confiáveis de parâmetros de rede, volume de célula unitária e coordenadas fracionais;
- Determinar o modulo de bulk do $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ por equações termodinâmicas de estado;

2.2 Objetivos específicos para as amostras em condições ambiente

- Após períodos de moagem de uma e cinquenta horas, caracterizar as amostras por difração de raios X e DSC afim de determinar a estabilidade térmica da solução sólida $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Considerações sobre a solução sólida $\text{SnS}_{1-x}\text{Se}_x$

Antes de começarmos uma discussão sobre o $\text{SnS}_{1-x}\text{Se}_x$ iniciaremos pelo entendimento do SnSe e do SnS, os quais a solução $\text{SnS}_{1-x}\text{Se}_x$ é isoestrutural.

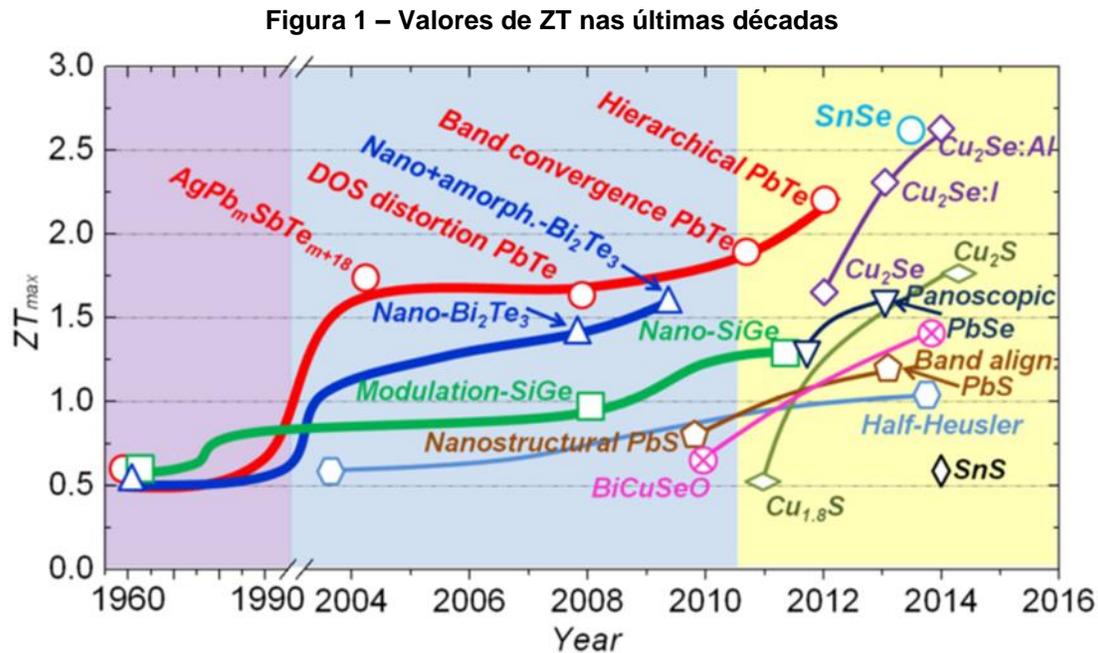
O SnSe e suas transições de fase vem sendo estudadas principalmente devido o interesse de determinar a sua viabilidade como material termoelétrico. Primeiramente o estanho, selênio e enxofre são materiais amplamente disponíveis na natureza e de baixa toxicidade, ainda mais quando em comparação com os materiais que constituem os demais termoelétricos como aqueles baseados em telúrio e chumbo (LIDE, 2005; LOA et al., 2015). Materiais termoelétricos tem a capacidade de converter calor, que de outra forma seria energia desperdiçada, em energia elétrica e vice-versa, tendo como vantagem a simplicidade do conjunto, não necessitar de combustível e serem viáveis em grande faixa de temperatura (ZHANG; ZHAO, 2015). Para determinar a efetividade de um termoelétrico utiliza-se a figura de mérito adimensional ZT, índice de qualidade, que pode ser vista na equação 1.

$$ZT = S^2 \sigma T / k \quad (1)$$

Onde S é o coeficiente de Seebeck, σ a condutividade elétrica, T a temperatura absoluta e k a condutividade térmica. Os compostos SnSe e SnS têm baixa condutividade térmica, mas também baixa condutividade elétrica o que por sua vez incentivou estudos com o objetivo de obter maiores valores de ZT, que indicam melhor desempenho. Na literatura, melhores eficiências foram alcançadas por meio de formação de solução sólida, dopagem, modificações de *band gap* ou promovendo alterações microestruturais em função da rota de síntese entre outros (ASFANDIYAR et al., 2017).

Na Figura 1 vê-se a evolução dos valores de ZT obtidos em estudos desde a década de 60, o SnSe monocristalino de ZT 2,6, medido ao longo do eixo b a 923 K, se mostrou um excelente termoelétrico devido a sua baixíssima condutividade térmica

(ZHAO et al., 2014). No trabalho de Zhao et. al. foi observado que para o SnSe na transição de fase *Pnma* para *Cmcm* o *band gap* é reduzido drasticamente, de 0,61 eV para 0,39 eV, o que é relevante para o estudo já que manipulação do *band gap* é uma forma de alterar o valor de ZT isso porque aumenta a mobilidade dos portadores de carga sem alterar a condutividade térmica, que no caso do SnSe é intrinsecamente baixa. A figura de mérito ZT para o SnS aumenta com o acréscimo de selênio a composição, onde o átomo maior de selênio substitui os de enxofre na estrutura, a 823 K, apresentando o valor máximo para estequiometria $\text{SnS}_{0,2}\text{Se}_{0,8}$ em amostras produzidas por moagem de alta energia seguida de sinterização a plasma (ASFANDIYAR et al., 2017).

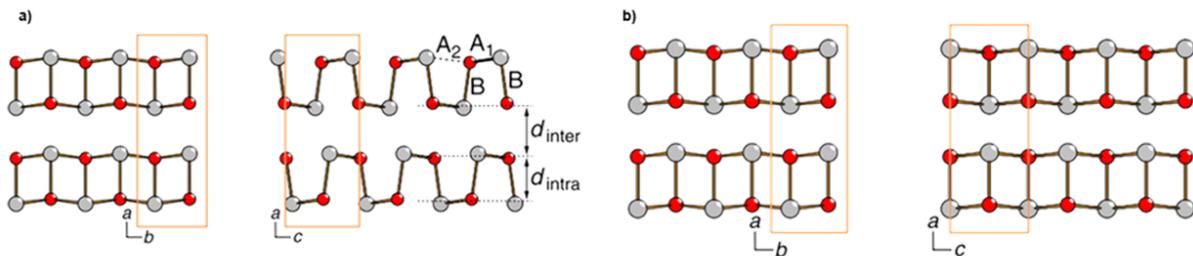


Fonte: ZHANG; ZHAO, 2015

O SnSe e SnS adotam, a temperatura ambiente, a estrutura ortorrômbica em camadas (grupo espacial *Pnma*) e transitam para o grupo espacial *Cmcm*, também de estrutura ortorrômbica, de maior simetria a altas temperaturas ou altas pressões. Em altas pressões, ou altas temperaturas 807 K (WIEDEMEIER; FRANK, 1979), o SnSe transita para o grupo espacial *Bbmm*, marcada pela ausência dos planos (0 1 1) e (2 0 1), ou seja, as coordenadas z para o estanho e selênio adotam valores de alta simetria 0 e ½

respectivamente, sendo esta uma configuração não-padrão do grupo $Cmcm$ (LOA et al., 2015). As estruturas $Pnma$, em a), e $Cmcm$, em b), podem ser vistas na Figura 2 onde os átomos em cinza são de estanho e os em vermelho de Se/S Loa et. al. (LOA et al., 2015). No eixo c , Figura 2 a), percebe-se a configuração em zigue-zague que é extinguida em altas pressões, Figura 2 b). No eixo a por sua vez é perceptível a configuração em camadas.

Figura 2 - Estruturas $Pnma$ e $Cmcm$



Fonte: Adaptado de Loa et. al.

Por meio de cálculos de DFT (*density functional theory*) foi determinado que ocorre uma mudança de módulo de bulk abrupta do cristal de SnS, em condições ambientes também pertencente ao grupo espacial $Pnma$, quando sobre pressão hidrostática em 16 GPa. Em conjunto a variação contínua do volume da célula unitária do cristal em função da pressão indicam uma transição fase de segunda ordem para a fase de grupo espacial $Cmcm$, a mesma transição que ocorre em altas temperaturas, 878 K (GASHIMZADE et al., 2015; WIEDEMEIER; FRANK, 1979).

Embora existam trabalhos que corroboram que a transição de fase em altas pressões para o SnS e SnSe é da fase $Pnma$ para a $Cmcm$, a mesma que ocorre em altas temperaturas, também existe uma gama de trabalhos onde foram observadas outras transições de fase que não essa ocorre em tais condições. No trabalho experimental de Loa et. al., para o SnSe altamente cristalino produzido por reação de estado sólido, a transição de fase observada foi a do grupo espacial $Pnma$ para o $Cmcm$ em 10,5 GPa

(LOA et al., 2015), o que é corroborado por trabalhos teóricos e experimentais sobre o SnSe (GASHIMZADE et al., 2015; KE et al., 2013). Para o SnSe policristalino, pó de alta pureza, entretanto foi observada a transição do grupo espacial *Pnma* para uma estrutura monoclinica em 12,6 GPa (YAN et al., 2016)

Para o SnS, isoestrutural ao SnSe em condições ambiente, também foram observadas diferentes transições em altas pressões. Da estrutura *Pnma* para uma monoclinica em 18.15 GPa, sendo analisado o pó de alta pureza, (EHM et al., 2004) o que é corroborado em estudo teórico independente (RAJAGOPALAN; KALPANA; PRIYAMVADHA, 2006). Entretanto teoricamente foi prevista a transição para o grupo *Cmcm* em diferentes trabalhos (ALPTEKIN; DURANDURDU, 2010; GASHIMZADE et al., 2015)

O $\text{SnS}_{1-x}\text{Se}_x$ também, em temperatura ambiente, adota estrutura ortorrômbica pertencendo ao grupo espacial *Pnma* como mostrado por Asfandiyar onde o mesmo foi obtido por moagem de alta energia (ASFANDIYAR et al., 2017). No trabalho de Asfandiyar vê-se que o acréscimo de selênio a composição promove alterações no valor de ZT e que temperaturas mais altas por sua vez se mostraram efetivas na otimização de ZT devido possivelmente a transição de para o grupo espacial de maior simetria *Cmcm* o que é corroborado por Zhao et. al. (ASFANDIYAR et al., 2017; ZHAO et al., 2014). Quando se considera as diferentes transições observadas em altas pressões para o SnSe e SnS, ainda não se sabe qual estrutura o $\text{SnS}_{1-x}\text{Se}_x$ apresenta em altas pressões.

3.2 Moagem de alta energia

Mechanical alloying/milling, ou moagem de alta energia, é um processo de estado sólido que data dos anos 60 onde partículas em pó são sujeitas a impactos de alta energia dos corpos moedores dentro de um jarro de moagem. Nesse processo as partículas de pó são soldadas a frio e fraturadas num processo contínuo (SURYANARAYANA, 2001). O termo *mechanical milling* vem sendo usado para expressar o processo onde ocorre redução do tamanho de grão através da inserção massiva de defeitos durante a moagem

que pode estar acompanhada por transformações de fase, metaestáveis ou não (EL-ESKANDARANY, 2015).

A ativação mecânica é capaz de produzir fases secundárias finamente dispersas, ampliar limites de solubilidade, refinar o tamanho de grão até a escala nanométrica, formar fases quasicristalinas, formar fases amorfas, induzir reações químicas. Dessa forma, é possível produzir materiais avançados que apresentam propriedades mecânicas, químicas e físicas acima da média (EL-ESKANDARANY, 2015; SURYANARAYANA, 2001).

De forma geral, o processo de moagem ocorre da seguinte maneira: pós elementares de alta pureza são pesados e misturados e, mantendo a estequiometria desejada, esses são inseridos no jarro de moagem juntamente com os corpos moedores. Como parâmetros do processo, é possível controlar a atmosfera de moagem com o uso de gases inertes ou vácuo com o objetivo de evitar reações indesejadas, como formação de óxidos. O tempo de moagem é aquele no qual é alcançada a homogeneidade do sistema ou formada a fase desejada sendo essa a que possui propriedades específicas desejadas (LAI; LU, 1998; SURYANARAYANA, 2001).

Durante a moagem as partículas são repetidamente esmagadas, fraturadas e soldadas. Os corpos moedores, quando se chocam, aprisionam uma pequena quantidade de partículas, em torno de 0.2 mg, a cada colisão. Com o impacto as partículas são deformadas plasticamente, criando superfícies, e as soldando. Dessa forma essas se unem e aumentam de tamanho podendo chegar a três vezes o tamanho inicial. Nesse estágio as partículas têm microestrutura em camadas constituídas dos materiais precursores, com o prosseguimento da moagem as partículas endurecem, defeitos acumulam-se e estas fraturam por fadiga ou fragmentação de pedaços frágeis. Com isso o tamanho médio das partículas diminui rapidamente, assim como os cristalitos, o que pode ser observado com o alargamento dos picos que ocorre com o processo de moagem nos padrões de difração (LAI; LU, 1998). Quando a tendência das partículas em aglomerar-se se exauri, a redução das partículas prossegue, já que a fratura prevalece até o momento em que essa se estabiliza. A partir desse momento a estrutura passa a ser refinada, tamanho de cristalito e espaço lamelar, sendo esse um processo

logarítmico. Dessa forma o tamanho inicial das partículas é irrelevante (SURYANARAYANA, 2001).

As propriedades dos pós resultantes dependem da distribuição de partículas, possível amorfização, grau de desordem, estequiometria e grau de moagem. Do que diz respeito às condições de moagem devem ser observadas tipo de moinho, sua composição e geometria, tempo de moagem, atmosfera de moagem (uso de gás inerte ou vácuo), estado dos reagentes, temperatura de moagem e BPR, “*ball to powder ratio*”, a razão entre a massa dos corpos moedores e os pós iniciais. Quanto maior for a BPR maior a quantidade de impactos e mais rapidamente as reações acontecem e o calor gerado no processo também aumenta, em moinhos vibratórios são usadas relações próximas a 5:1. Diferentes tipos de moinho operam com diferentes BPR, mas de forma similar. Os moinhos vibratório (SPEX), planetário e atritor operam com alta frequência e são empregados na síntese de diversos materiais em curto tempo em comparação aos demais moinhos (moinhos convencionais) (EL-ESKANDARANY, 2015; KOCH et al., 2007; LAI; LU, 1998).

3.3 Difração de raios X

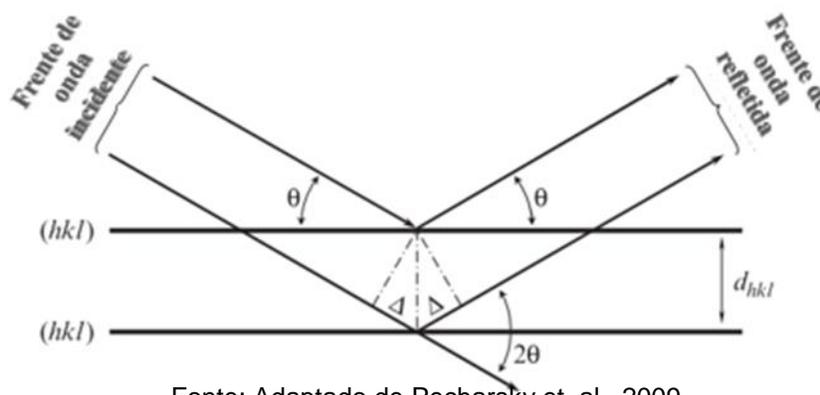
Difração é o fenômeno que ocorre pelo desvio sofrido por uma onda, ou melhor um conjunto delas, ao passar por obstáculos dispostos de forma regular, o que por sua vez pode ser visto como uma grade, sendo esses capazes de desviar as ondas e a distância entre os mesmos tem magnitude comparável ao comprimento de onda. Caso duas ondas de mesmo comprimento de onda, λ , tenham suas trajetórias desviadas por uma grade, e após o desvio a diferença de trajetória entre elas for um múltiplo inteiro do comprimento de onda, estão então em fase e se reforçam mutuamente, constituindo a interferência construtiva. Além do caso anteriormente citado outras interações ocorrem que não resultam em reforço entre ondas. As ondas podem se cancelar, quando a diferença de trajetória é de meios comprimentos de onda, ou se reforçar parcialmente o que ocorre em casos entre os extremos.

Os materiais cristalinos podem ser considerados como uma grade de difração e a relação entre ondas, raios X, e a estrutura da matéria revela informações importantes ao seu respeito como a identificação de fases presentes, determinação de parâmetros de rede, estruturas cristalinas e análise de transições de fase por exemplo. Neles os responsáveis por efetivamente desviar raios X são os elétrons dos átomos e esse desvio além de depender do arranjo atômico depende do número e distribuição dos mesmos. Os elétrons emitem radiação ao interagirem com os raios X que terão a mesma frequência e ao interagir uma com as outras, se a interação for construtiva, se torna detectável. A diferença de trajetórias entre ondas depende da posição de centros de espalhamento que as gera o que por coincidência fornece informações sobre suas posições (DE GRAEF; MCHENRY, 2007; WASEDA; MATSUBARA; SHINODA, 2011).

Para entendermos a difração em um cristal consideremos dois planos de átomos separados por uma distância d_{hkl} , onde hkl são os índices de Miller que identificam o plano em questão, neles são incididos raios X monocromáticos e coerentes de comprimento de onda λ com um ângulo teta. Dois feixes incidindo sobre esses dois planos sendo espalhados por dois átomos, diretamente abaixo um do outro, fazem caminhos óticos distinto se a diferença entre esses caminhos for um múltiplo inteiro do comprimento de onda satisfaz-se a lei de Bragg vista abaixo, equação 2. Na Figura 3 temos a esquematização do exemplo citado (PECHARSKY et al., 2009).

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

Figura 3 - Esquematização da Lei de Bragg

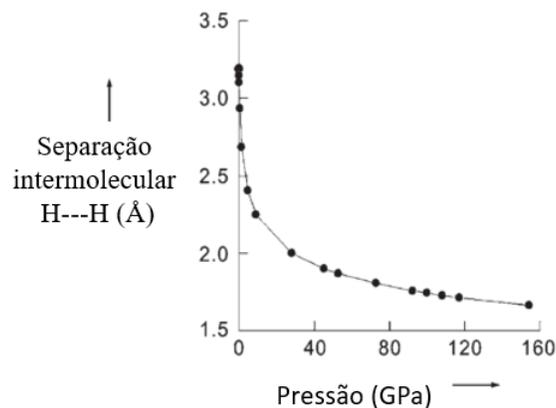


Fonte: Adaptado de Pecharsky et. al., 2009

3.3.1 Difração sob altas pressões

Da determinação de estruturas a maior parte dos estudos são realizados em condições ambiente o que abre uma gama de opções e vieses para determinação de estruturas e transformações de fase fora dessas condições, ou seja, condições extremas. Estudos em condições ambiente são mais comuns por serem de mais fácil execução como também devido à maior parte dos materiais serem aplicados em tais condições. A pressão, assim como o calor, é responsável por promover transições de fase, reações, polimorfismo entre outros eventos. Sob pressões relativamente baixas, de poucos GPa, acontecem modificações nas interações mais fracas, de Van der Waals, a compressão de volume pode chegar a até 80% em pressões entre 2 e 3 GPa e quanto maior for a pressão mais profundamente as modificações estruturais acontecem (KATRUSIAK, 2008). Esse fato pode ser observado para as ligações do hidrogênio no SiH_4 (silano) onde a aproximação é abrupta inicialmente e se estabiliza para maiores valores de pressão, a partir 10 GPa visto na Figura 4, mostrando que espaços separados por forças de Van der Waals são mais facilmente comprimidos (GROCHALA et al., 2007).

Figura 4 - Separação intermolecular em função da pressão para o SiH_4



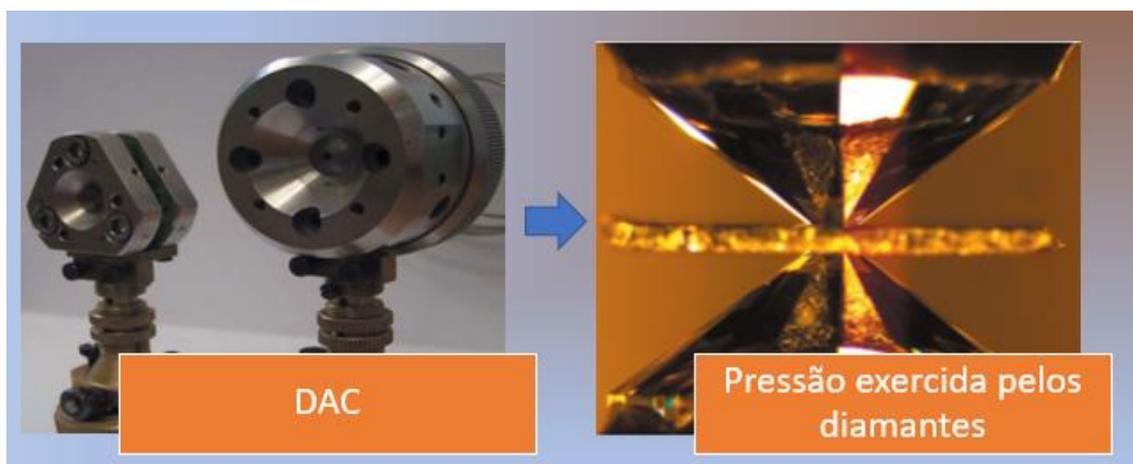
Fonte: Adaptado de GROCHALA et al., 2007

Trabalhos onde estruturas são estudadas em altas pressões são minoritários e com resultados de difícil predição. Altas pressões podem induzir supercondutividade ou alterá-la e induzir caráter metálico (KATRUSIAK, 2008).

Dificuldades técnicas para realizar estudos em alta pressão por muito tempo frearam essa área de pesquisa até a criação da DAC (*Diamond - anvil cell*) em 1958. A DAC é um dispositivo, vista na Figura 5, com o qual é possível exercer altas pressões de forma conveniente podendo ser aplicadas em linhas de radiação síncrotron e de nêutrons. A criação das DAC em conjunto com o aperfeiçoamento de técnicas de difração permitiu realizar simultaneamente medidas de condutividade elétrica, magnetismo, Raman, IR, absorção de raios X e espectroscopia Mössbauer (KATRUSIAK, 2008).

A parte principal da DAC é o diamante, este é ideal pois é um material de alta dureza e de baixa absorção de raios X de pequeno comprimento de onda, transparência excelente para radiação visível, transparência para o UV e IR. Para difração de raios X a DAC é equipada com pedras de $\frac{1}{4}$ quilate perfeitas onde são montadas em discos de aço de pequenas dimensões. Estas podem ser facilmente montadas na ponta do goniômetro como visto na Figura 6.

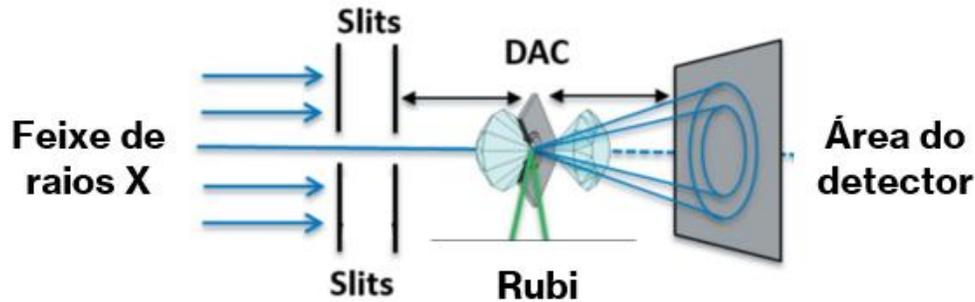
Figura 5 - DAC



Fonte: Adaptado de KATRUSIAK, 2008; DUFFY, 2014

O tamanho da câmara que deverá conter a amostra é a metade ou menos do tamanho do *culet* (faceta do diamante) que é responsável por exercer a pressão na *gasket* (gaxeta) (KATRUSIAK, 2008).

Figura 6 – Esquema de medida com a DAC



Fonte: Adaptado de Lima, 2016

A DAC permite uma janela de espalhamento, em graus, quanto menor esta for, maior deverá ser a energia do feixe para que consigam ser detectados o maior número de ângulos de Bragg. Difração com a DAC pode ser realizada em monocristais ou amostras em pó. Em linhas de radiação síncrotron, raios X intensos podem ser colimados em poucos micrometros reduzindo o risco de o feixe atravessar a gaxeta. A intensidade do feixe permite experimentos rápidos e com uso de pouca quantidade de amostra onde pode-se variar a pressão, temperatura com uso de pequenos comprimentos de onda (KATRUSIAK, 2008; LIMA et al., 2016).

Dos métodos estes podem ser divididos em monocromático e policromático, *angle-dispersive*, onde o modo transmissão é o mais comum e exige maior fluxo de fótons que uma linha síncrotron dispõe, e *energy-dispersive*, de monocristal e policristal. Monocristais são de difícil produção e podem ser destruídos em transições de fase enquanto amostras em pó podem apresentar orientação preferencial, na compressão, e recristalização. O uso da DAC no modo transmissão nas medidas de difração consiste do feixe penetrando a câmara atravessando o diamante, interagindo com a amostra e

saindo pelo diamante oposto. O processo em que a pressão é gerada no interior na DAC consiste em inundar a câmara que contem a amostra com fluido e apertando ambos com as facetas do diamante e deformando a gaxeta. É feita uma pré-identificação na gaxeta na DAC onde posteriormente é feito o furo e por último o conjunto é remontado (KATRUSIAK, 2008; LIMA et al., 2016).

A determinação da pressão dentro da câmara é difícil, já que a distribuição de forças considerando a deformação plástica e elástica dos constituintes da DAC é complexa, entretanto com as técnicas de fluorescência o processo se tornou mais simples. Nesse processo um pequeno chip de calibração é inserido na DAC e a banda característica de fluorescência do material, normalmente rubi, é medida pela equação de estado do mesmo. Dessa forma a pressão pode ser determinada de forma confiável em medidas *in situ* dentro da DAC. Rubis esféricos são excelentes marcadores e em comparação ao rubi não-uniforme tem vantagens tais quais: é facilmente distinguível no conjunto experimental e isotrópico (CHERVIN; CANNY; MANCINELLI, 2003).

Os padrões de difração obtidos podem ser registrados por um detector CCD (*charge-coupled device*). As imagens posteriormente são integradas assim tem-se a intensidade em função do ângulo de difração (KATRUSIAK, 2008; LIMA et al., 2016).

3.2 Método de Rietveld

A partir do modelamento de padrões de difração é possível a melhor determinação de posição atômica e parâmetros de rede. O método Rietveld consiste em comparar um padrão de difração simulado com o padrão experimental criando assim a oportunidade de obter a partir deles informações detalhadas da estrutura policristalina estudada (YOUNG, 1993).

O objetivo do refinamento é a obtenção do maior número de informações possíveis do padrão medido, nele é usado o refinamento dos mínimos quadrados até que o melhor ajuste seja obtido entre o padrão experimental e o padrão calculado. Podem ser

modelados efeitos óticos da difração, fatores instrumentais, parâmetros de rede e outros parâmetros que se deseja modelar. Dessa forma pode ser realizar análise quantitativa de fase, ajuste de parâmetro de rede, determinação de tamanho de cristalito, posição e ocupação atômica e deformações (YOUNG, 1993).

Para realizar o refinamento são necessárias medidas precisas das intensidades em função do grau de difração (intensidade por passo), um modelo inicial próximo ao da estrutura do cristal, informações instrumentais e um modelo que descreva a forma, largura e erros sistemáticos nas posições dos picos de difração. No refinamento podem ser ajustados parâmetros estruturais: parâmetros de rede, posição atômica, fatores de ocupação, parâmetro de vibração térmica e fator de escala e parâmetros não-estruturais como parâmetro de largura a meia altura (FWHM), assimetria, ângulo de difração 2θ , orientação preferencial e coeficientes de radiação de fundo.

Na equação 3 vemos a soma que se deseja reduzir no refinamento.

$$\sum_i w_i (y_{C,i} - y_{O,i})^2 \quad (3)$$

Na equação y indica as intensidades e C e O indicam valores calculados e observados respectivamente. w_i é o “peso” sendo:

$$w_i = 1/\sigma^2 [y_{O,i}] \quad (4)$$

Na equação 4 $\sigma[y_{O,i}]$ é o desvio padrão. Mesmo existindo indicativos numéricos da qualidade do refinamento esses não são taxativos, sendo assim a análise gráfica é a melhor forma de atribuir melhor modelagem (TOBY, 2006). Ainda assim os indicativos numéricos são uteis. Esses são valores de R, sendo eles R_{wp} e R_{exp} (ou R_e sendo esse o valor esperado considerando o melhor ajuste possível) podem ser vistos na equação 5 e 6, onde N é o número de pontos.

$$R_{wp}^2 = \sum_i w_i (y_{C,i} - y_{O,i})^2 / \sum_i w_i (y_{O,i})^2 \quad (5)$$

$$R_{exp}^2 = N / \sum_i w_i (y_{O,i})^2 \quad (6)$$

A razão entre R_{wp} e R_{exp} é chamado de valor χ^2 esse indica quão bem ajustado é o padrão simulado em relação aos dados medidos devendo ser o mais próximo possível, isso ocorre quando o modelo é ideal e o desvio padrão estão corretos (TOBY, 2006; YOUNG, 1993).

Os indicativos mais relevantes que determinam a qualidade do ajuste são: alinhamento entre o padrão simulado e os dados observados e o sentido químico da estrutura final obtida. Alinhamento entre os gráficos do padrão simulado e o padrão medido (MCCUSKER et al., 1999).

A equação usualmente aplicada a modelagem de picos é a pseudo-Voigt Thompson – Cox – Hasting modificada, equação 7, resultado da convolução das funções de Gauss e Lorentz. Antes da igualdade temos a descrição da função, eta é o coeficiente de mistura das porções Lorentziana e Gaussianas, L corresponde a Lorentziana e G a Gaussiana respectivamente (PAIVA-SANTOS; ANDRADE, 2001).

$$pV - TCHZ = \eta L + (1 - \eta)G \quad (7)$$

Onde η , eta, varia entre 1 e 0 pode ser descrito tal qual na equação 8. Quanto mais próximo de 1, mais o perfil se aproxima do Gaussiano e quanto mais próximo de 0 mais esse se aproxima do perfil Lorentziano.

$$\eta = 1,36603(\Gamma_L/\Gamma) - 0,47719(\Gamma_L/\Gamma)^2 + 0,1116(\Gamma_L/\Gamma)^3 \quad (8)$$

Na equação 8 Γ_G e Γ_L representam as componentes Gaussianas e Lorentzianas, respectivamente, de FWHM.

Onde FWHM, Γ , é dada por:

$$\Gamma = (\Gamma_G^5 + 2,69269\Gamma_G^4\Gamma_L + 2,42843\Gamma_G^3\Gamma_L^2 + 4,47163\Gamma_G^2\Gamma_L^3 + 0,078242\Gamma_G\Gamma_L^4 + \Gamma_L^5)^{1/5} \quad (9)$$

Onde as componentes de Gauss e Lorentz são respectivamente:

$$\Gamma_G = \left\{ [U + (1 - \eta)^2 d_{hkl}^4 \Gamma_S^2(hkl)] \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + P / \cos^2 \theta \right\}^{1/2} \quad (10)$$

$$\Gamma_L = \eta d_{hkl}^2 \Gamma_S(hkl) \tan \theta + X + X_e \cos \varphi / \cos \theta \quad (11)$$

Termos que variam com tangente de teta estão relacionadas com microdeformação, aqueles que variam com o cosseno do ângulo teta estão relacionados com o tamanho de cristalito, d_{hkl} é a distância entre os planos, θ o semi-ângulo de Bragg. Os parâmetros U, V e W são instrumentais onde V e W correspondem ao alargamento e U a deformação. Phi é o ângulo entre um vetor de reflexão e o respectivo eixo de alargamento. O parâmetro P e o termo X e $X_e \cos\varphi$ descrevem o alargamento Gaussiano e Lorentziano, respectivamente. P e X correspondem ao alargamento isotrópico decorrente do tamanho de cristalito enquanto X_e corresponde ao anisotrópico. $\Gamma_{S(hkl)}$ corresponde ao alargamento anisotrópico causado por deformação na rede do cristal, termos que variam com hkl dependem da simetria do cristal (MICHIELON DE SOUZA et al., 2016).

3.3 Differential scanning calorimetry (DSC)

DSC é uma análise térmica, que pode ser classificada em dois modos: de fluxo de calor ou de compensação de potência. No modo fluxo de calor a amostra e a referência são postas em porta amostras similares, cadinhos de alumínio por exemplo, sobre bases condutoras. Termopares são acoplados as bases, a informação obtida passa por um transdutor e posteriormente um amplificador de sinal e por fim um computador registra o resultado. No registro da informação os eventos exotérmicos são registrados como picos “positivos” e os endotérmicos como “negativos”. Nessa configuração a obtenção de informação é mais lenta (BROWN, 2004).

No modo por compensação de potência o objetivo é manter a referência e a amostra na mesma temperatura ao longo do programa de temperatura controlado. As diferenças entre a o suprimento independente de potência é registrada em comparação a temperatura programada. O sinal é tratado de forma análoga ao do modo fluxo de calor relatado anteriormente. No registro da informação os eventos endotérmicos são registrados como picos “positivos” e os exotérmicos como “negativos”(BROWN, 2004).

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para facilitar compreensão o procedimento experimental adotado, este terá a descrição dividida em duas seções: uma para os procedimentos experimentais em condições ambiente e outra para descrever os procedimentos em condições extremas, altas pressões.

4.1 Procedimento em condições ambiente

Primeiramente a solução sólida de composição nominal $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ foi produzida por moagem de alta energia. A estequiometria para a solução sólida $\text{SnS}_{1-x}\text{Se}_x$, com $x = 0.5$ foi estabelecida afim de promover o maior nível de desordem, maior entropia.

No procedimento foram utilizados pós de alta pureza dos elementos Sn, Se, e S, com teores de pureza de 99,995%, 99,999% e 99,999%, respectivamente. Estes foram, após devidamente pesados para obter a estequiometria necessária, submetidos a moagem mecânica por uma e cinquenta horas sem abertura do jarro. A BPR adotada para ambos ciclos de moagem foi de 5:1. Foram usados corpos moedores de aço. A atmosfera de moagem foi controlada, o jarro de moagem cerrado com gás inerte, argônio, com o auxílio de uma *glovebox* (bolsa plástica) com o objetivo de prevenir contaminação.

As duas amostras, moídas por uma e cinquenta horas, foram caracterizadas prontamente por difração de raios X (DRX). A amostra moída por uma hora consistiu em uma única fase $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$, sem presença de contaminantes ou precursores não reagidos. Essa fase foi identificada pelo CIF (*Crystallographic Information File*, arquivo que comporta informações que descrevem estruturas de materiais cristalinos como, por exemplo grupo espacial, parâmetros de rede e simetria), cartão ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) (FLUCK, 1996) #57165 (LIU; CHANG, 1992). Foi calculado o tamanho de cristalito como sendo de aproximadamente 12 nm para a amostra de uma

hora, pela equação 9 presente no manual do GSAS (LARSON; VON DREELE, 2004) em etapas prévias a esse trabalho (FERREIRA, 2016).

A amostra moída por uma hora foi tratada termicamente em um forno elétrico tubular horizontal de quartzo (modelo FT 1200/H-1z), por uma hora a 400 °C em atmosfera de argônio.

Foram realizadas análises térmicas, DSC, nas amostras moídas por uma e cinquenta horas. As medidas foram realizadas em atmosfera de nitrogênio, a taxa de aquecimento adotada foi de 10 °C/min até 580 °C (modelo DSC-60A). As amostras, após a medida de DSC, foram submetidas a medidas de DRX. Todas as medidas de raios X em condições ambiente foram realizadas no difratômetro PANalytical modelo Empyrean, radiação cobre ($\lambda=1,5406\text{\AA}$), potência de 40kV e 30mA de amperagem.

4.2 Procedimento em condições extremas

A amostra de $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$, obtida em uma hora de moagem, foi caracterizada por difração de raios X sob altas pressões no modo transmissão usando a infraestrutura do LNLS localizada no CNPEN em Campinas, São Paulo. As condições experimentais da linha XDS foram: o meio transmissor de pressão usado foi hélio, o material constituinte da gaxeta utilizada foi aço inox 316, comprimento de onda de 0,6199 Å, o diâmetro do furo da gaxeta foi de 150 µm, a dimensão do culet (faceta do diamante) usado foi de 350 µm e o tempo de exposição ao feixe foi de 300 segundos (LIMA et al., 2016).

A amostra padrão usada na calibração dos elementos óticos da linha foi o hexaboreto de lantânio (LaB_6), padrão NIST 660b, e da integração do padrão do mesmo foi criado o arquivo instrumental para o refinamento dos padrões obtidos. Para determinar a pressão de forma precisa foi usado rubi esférico a partir dos deslocamentos dos picos de fluorescência do mesmo, como mostrado por Chervin (BARNETT; BLOCK; PIERMARINI, 1973; CHERVIN; CANNY; MANCINELLI, 2003). Foi feito o ajuste do pico determinado sua posição, ajuste Lorentziano, a posição ajustada foi usada na equação

de estado do rubi assim determinou-se a pressão no momento da medida. Nessa pesquisa foram realizadas dezesseis medidas entre 1,5 e 20 GPa.

Os padrões bidimensionais obtidos por difração foram tratados e integrados no software FIT2D (HAMMERSLEY et al., 1996). Os padrões experimentais unidimensionais, 2θ x intensidade, obtidos foram refinados no software GSAS (LARSON; VON DREELE, 2004). Para os refinamentos foi considerada a presença de orientação preferencial, através do modelo de esféricos harmônicos (ODF) em simetria cilíndrica de ordem 4 até 12,4 GPa. Os picos foram modelados com a função de perfil pseudo-Voigt tipo quatro do software GSAS que leva em consideração o modelo anisotrópico de Stephens (STEPHENS, 1999). Para o ajuste do background foi usada a função de Chebyshev, 6ª ordem.

A partir dos parâmetros obtidos dos refinamentos pôde-se determinar o módulo de bulk, sua derivada e volume inicial do $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ através do EosFit (GONZALEZ-PLATAS et al., 2016), pela equação de estado Birch-murnaghan (BIRCH, 1947) de terceira ordem.

4.2.1 Determinação da pressão no interior da célula

A pressão hidrostática aplicada é determinada pela variação do pico de fluorescência do rubi o qual possui uma equação de estado bem definida. Na Figura 7 pode ser visto o deslocamento dos picos em função da pressão aplicada. O espectro medido mostra que os picos em sua maioria, chamados R1 e R2 (na Figura 7 R1 mais a direita), são bem definidos demonstrando a quase-hidrostaticidade obtida no processo de medida. A partir de 15,93 GPa, como é visto na Figura 7 R1 e R2, não mais as linhas se mostram “agudas”, ou bem definidas, o que configura um estado de tensão não-uniforme como indicado por Syassen (TAYLOR; SYASSEN, 2008). O meio transmissor de pressão usado foi o hélio. Hélio é o melhor meio transmissor de pressão disponível, mesmo no estado sólido (em 300 K a partir de 12,1 GPa) a hidrostaticidade é mantida até 40 GPa (KLOTZ et al., 2009). Dessa forma a mudança de R1 e R2 é atribuída a preparação de

amostra, supõe-se que foi colocada uma quantidade demasiada de amostra fazendo com que os elementos do conjunto experimental exercessem pressão sobre o rubi ao invés de exclusivamente o meio transmissor de pressão sobre o conjunto experimental. A posição do pico do rubi se desloca para direita, pressão maior, e o pico não se apresenta tão bem resolvido devido ao afastamento da hidrostaticidade (MAO; XU; BELL, 1986). O alargamento do pico, especialmente em 20 GPa, pode ser creditado a deformação da gaxeta.

Os picos de fluorescência do rubi foram tratados com o ajuste Lorentziano das curvas. Através da equação de estado do rubi, equação 13 onde B assume o valor de 7,665, valor para um regime quase-hidroestático, e $\Delta\lambda$ a variação da posição do pico do rubi, foram calculadas as pressões dentro da DAC nos momentos da medida. Na Tabela 1 temos essas informações catalogadas.

$$P = 1904/B \left[\left(1 + \Delta\lambda/694,24 \right)^B - 1 \right] \quad (13)$$

A pressão para cada medida de difração pode ser vista na Tabela 1, a partir de agora essas serão identificadas pela pressão calculada para o momento de medida. Para maior parte das medidas de difração foi realizada uma medida de fluorescência no início e fim de cada medida de difração, dessa forma foi tirada a média das duas pressões.

Figura 7 – Fluorescência do rubi

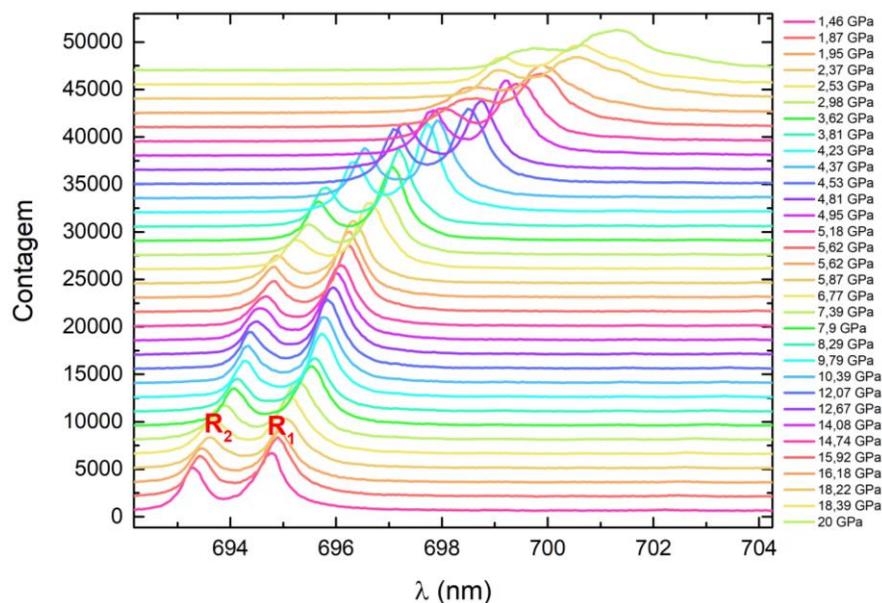


Tabela 1 – Pressões calculadas para cada medida de DRX

Medida	Pressão (GPa)
1	1,5
2	1,9
3	2,4
4	3
5	3,7
6	4,5
7	5
8	5,7
9	7,1
10	7,9
11	10,1
12	12,4
13	14,4
14	16
15	18,3
16	20

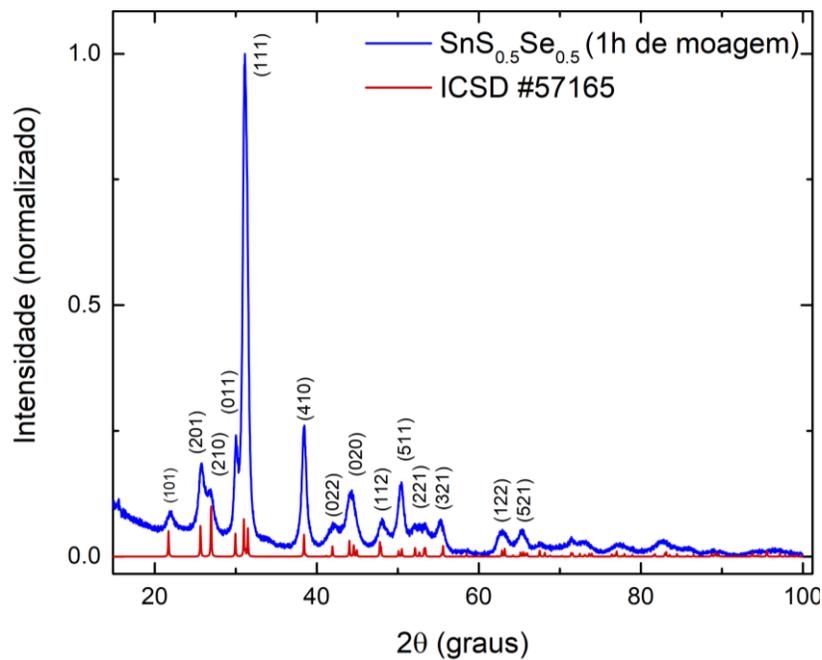
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SnS_{0.5}Se_{0.5} em condições ambiente

Sabendo-se que as amostras são compostas de Sn, Se, S e seus possíveis óxidos, a partir dos padrões de difração pôde-se identificar as fases que compõem as mesmas e determinar CIF's adequados para realizar o refinamento Rietveld. O arquivo cristalográfico correspondente ao SnS_{0.5}Se_{0.5}, que possui estrutura *Pnma*, ortorrômbica do tipo GeS, ICSD (FLUCK, 1996) #57165 (LIU; CHANG, 1992) foi satisfatório na solução

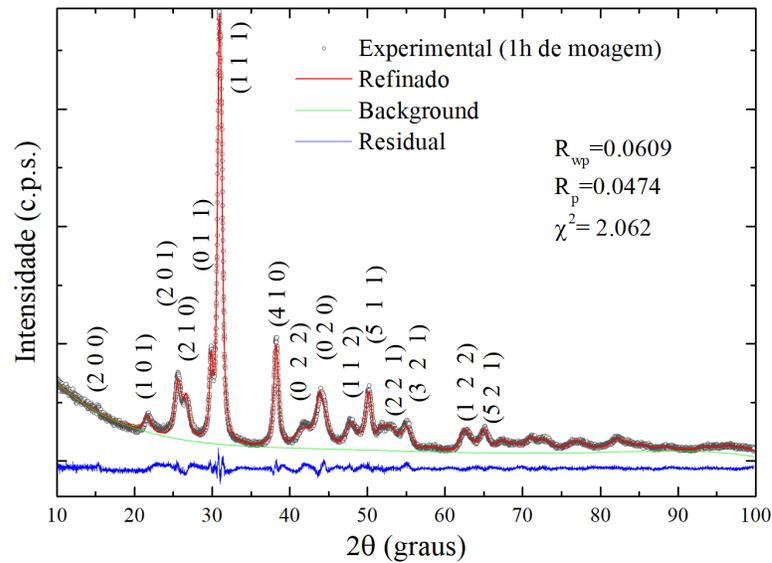
da estrutura da amostra obtida da moagem por uma hora, doravante chamada $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -1h. Pode-se observar na Figura 8, o padrão de difração obtido da medida realizada em condição ambiente da amostra $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -1h, linha sólida em azul, todos os picos foram identificados como pertencentes a fase *Pnma* através do CIF, em vermelho.

Figura 8 – Padrão de difração da amostra $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ moída por 1 h



Na Figura 9 pode ser observado o refinamento da amostra $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -1h. Os círculos em preto são os dados experimentais, a linha sólida em vermelho é o perfil simulado, a linha sólida verde é o background e a linha sólida azul é a curva residual. No refinamento foram considerados efeitos de textura, orientação preferencial decorrente da estrutura em camadas, foram refinadas também as coordenadas atômicas. Através da observação dos indicadores de qualidade do refinamento e da inspeção visual do refinamento, com atenção a linha correspondente ao residual, é possível perceber que foi obtido um bom acordo entre o padrão experimental e o perfil simulado.

Figura 9 – Refinamento Rietveld do padrão da amostra $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -1h após moagem



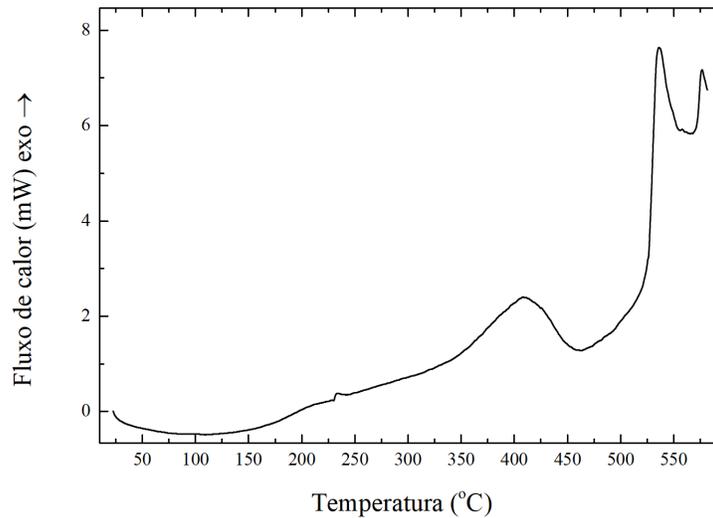
Na Tabela 2 podem ser vistos os valores obtidos do refinamento e do CIF usado. Os valores de parâmetro de rede obtidos no refinamento não diferiram demasiadamente dos valores apresentados no CIF #57165 (LIU; CHANG, 1992). A maior diferença, próximo de 1%, pode ser observada no parâmetro de rede a , correspondente ao eixo onde as camadas são ligadas por ligações secundárias. Os valores de parâmetro de rede obtidos para amostra produzida foram similares aos apresentados para amostra de mesma estequiometria, produzida por moagem mecânica seguida por sinterização a plasma em estudo por Asfandiyar (ASFANDIYAR et al., 2017).

Tabela 2 – Valores obtidos do refinamento em condição ambiente e CIF para a fase *Pnma*

Amostra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Átomo	x	z	R _{wp} (%)	R _p (%)	χ ²
ICSD cartão	11.346	4.062	4.382	201.96	Sn	0.119	0.113	-	-	-
#57165	(5)	(5)	(5)		Se/S	0.147	0.522			
SnS _{0.5} Se _{0.5} -1h	11.462	4.103 (6)	4.359	204.97	Sn	0.12508	0.0849	6.09	4.74	2.062
	(2)		(3)	(6)		(10)	3 (21)			
					Se/S	0.12301	0.4876			
						(27)	(4)			
SnS _{0.5} Se _{0.5} -50h	11.3981	4.0729	4.3299	201.01	Sn	0.12500	0.0876	7.78	6.07	2.939
	(19)	(10)	(12)	(9)		(30)	(4)			
					Se/S	0.1322	0.5000			
						(7)	(7)			
SnS _{0.5} Se _{0.5} -1h	11.3908	4.0994	4.3553	203.37	Sn	0.1258	0.1025	12.53	8.59	3.662
DSC	(19)	(8)	(12)	(10)		(9)	(15)			
					Se/S	0.1333	0.5004			
						(19)	(28)			
SnS _{0.5} Se _{0.5} -50h	11.3794	4.0975	4.3544	203.03	Sn	0.1243	0.0944	10.31	7.47	2.715
DSC	(12)	(5)	(7)	(6)		(5)	(8)			
					Se/S	0.1295	0.5027			
						(12)	(15)			

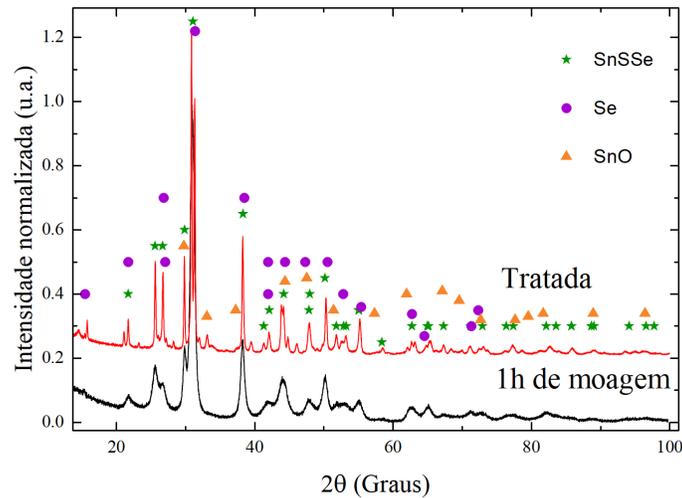
A medida de DSC da amostra moída por uma hora pode ser vista na Figura 10, amostra a partir daqui sendo referida por SnS_{0.5}Se_{0.5}-1hDSC. Pelo termograma pode-se observar a transição de fase do grupo espacial *Pnma* para o *Cmcm* em 537°C, já amplamente relatada na literatura (VON SCHNERING; WIEDEMEIER, 1981). Vê-se também que a amostra continuamente libera energia a partir de aproximadamente 200 °C até o pico exotérmico em cerca de 400 °C. Assim sendo, foi realizado tratamento térmico na amostra a 400 °C, garantindo que a transição de fase não ocorra.

Figura 10 – Termograma da amostra SnS_{0.5}Se_{0.5}-1h



Na Figura 11 pode-se observar o difratograma da amostra tratada termicamente a 400 °C, linha sólida em vermelho, em comparação com a amostra SnS_{0.5}Se_{0.5}-1h, linha sólida em preto. Vê-se que novos picos surgiram quando comparamos os dois padrões, foi feita a identificação das fases presentes na amostra tratada termicamente através da análise do padrão de difração. As fases nucleadas foram Se (ICSD#86375), SnO (ICSD#41954) (MORENO, 2015), e SO₃ (ICSD#24723) (WESTRIX, 1954), obtidos através da base de dados do ICSD (FLUCK, 1996). Através do termograma, Figura 10, determinou-se que o selênio identificado no padrão de difração da amostra tratada termicamente, Figura 11, não se trata do pó elementar não reagido porque não se faz presente o pico endotérmico correspondente a temperatura de fusão do selênio, 217 °C. Também não foram observados picos exotérmicos de cristalização observados no selênio amorfizado, 86 e 111 °C relatados na literatura (LIMA; GRANDI; BIASI, 2001).

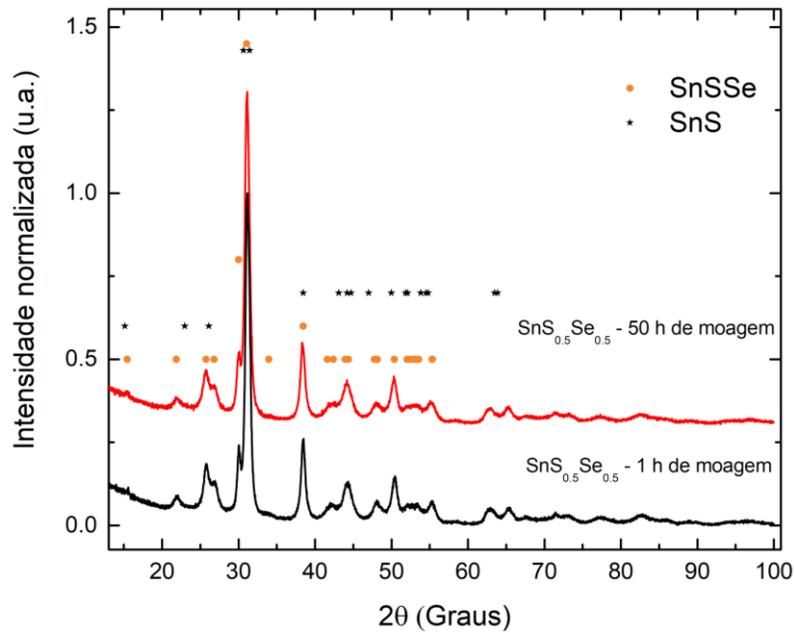
Figura 11 – DRX da amostra $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -1h e tratada termicamente



Assim sendo os átomos de selênio estavam dispersos em solução sólida previamente ao tratamento térmico, dessa forma o fenômeno exotérmico prévio a transição de fase *Pnma-Cmcm* consiste na desestabilização da solução sólida seguida da oxidação de Sn e S. A presença do oxigênio pode ser atribuída a sua permanência nos reagentes previamente a moagem.

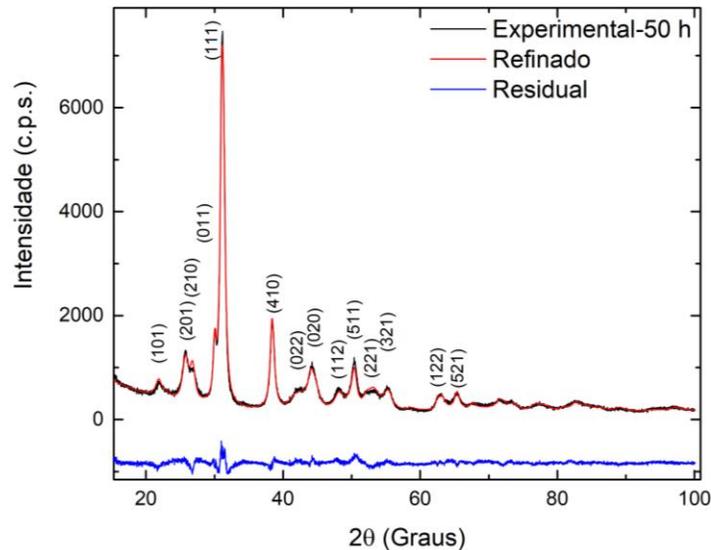
Na Figura 12 vê-se o padrão de difração da amostra moída por cinquenta horas, referida por $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -50h, em comparação a medida da amostra $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -1h e a identificação das fases presentes. Durante o refinamento foi percebido que além da fase $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ *Pnma* também está presente a fase composta por SnS, pertence ao grupo espacial *Cmcm*, identificada pelo CIF #100672 (VON SCHNERING; WIEDEMEIER, 1981) na amostra $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -50h. Como era esperado ocorreu a redução dos parâmetros de rede da amostra $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -50h em comparação com a amostra $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -1h, como visto na Tabela 2. O tamanho de cristalito calculado para amostra $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -50h foi de aproximadamente 7 nm para as fases $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ *Pnma* e a fase SnS *Cmcm*.

Figura 12 – Padrão de difração das amostras $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -1h e $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -50h



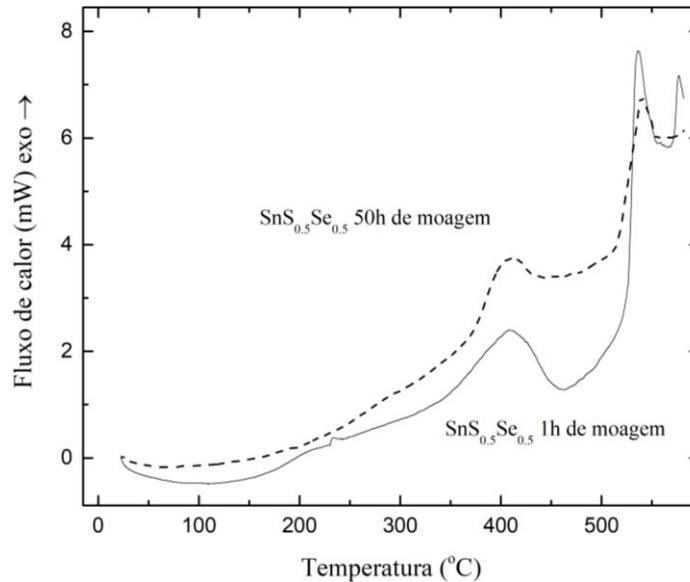
Na Figura 13 vê-se o refinamento da amostra $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -50h, os picos da fase *Pnma* estão indexados. A fase majoritária é a $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$, aproximadamente 90%w, o restante sendo atribuído a fase composta por SnS. Como pode ser visto na Figura 13 o refinamento foi satisfatório, evidenciado pela concordância entre o padrão experimental e o calculado. A qualidade do refinamento também pode ser atestada pelos indicadores de qualidade que podem ser consultados na Tabela 2. Os valores de parâmetro de rede e coordenada atômica, na Tabela 2, dizem respeito apenas à fase $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ pertencente ao grupo espacial *Pnma*.

Figura 13 – Refinamento da amostra $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -50h



Na Figura 14 vê-se o termograma da amostra $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -1h em comparação com o termograma da amostra $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -50h, pode ser visto que são similares. A linha tracejada corresponde ao termograma da amostra $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -50h, a linha sólida corresponde ao termograma da amostra $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -1h. A diferença nas curvas vem das diferentes massas das amostras, 10.080 mg para amostra $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -1h e 14.570 mg para a amostra $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -50h, isso devido a efeitos de perda de eficiência de transporte de calor e o caráter auto isolante de massas maiores de amostra. Dessa forma faz-se uma análise similar ao do termograma da amostra $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -1h, não foram apresentados picos respectivos ao selênio também na amostra $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -50h. Vê-se também que a amostra continuamente libera energia a partir de aproximadamente 200 °C até o pico exotérmico em 410 °C de forma similar a amostra $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -1h, o que é atribuído a desestabilização da solução sólida. Também é perceptível a transição de fase do grupo espacial $Pnma$ para o $Cmcm$ em 539°C para amostra $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -50h.

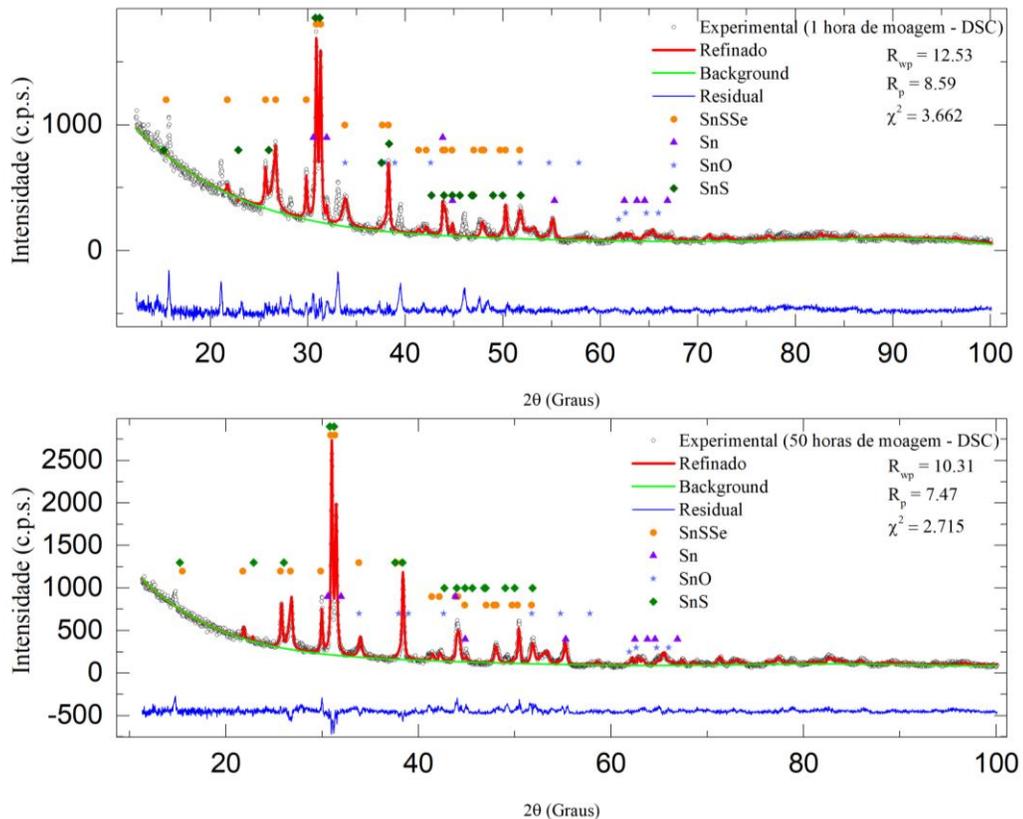
Figura 14 – Termograma das amostras moídas por uma e cinquenta horas



As amostras de DSC foram posteriormente submetidas a análise de difração de raios X, Figura 15. Os valores obtidos do refinamento e indicadores de qualidade podem ser consultados na Tabela 2. Primeiramente vê-se que o volume da célula unitária das amostras de DSC moídas por uma e cinquenta horas são similares, sendo doravante referidas por SnS_{0.5}Se_{0.5}-1hDSC e SnS_{0.5}Se_{0.5}-50hDSC respectivamente. Com relação a estabilidade da fase *Pnma* após DSC, ela está presente em 65% na amostra SnS_{0.5}Se_{0.5}-1hDSC e em 85% na amostra SnS_{0.5}Se_{0.5}-50hDSC. Através da análise da Figura 15, vê-se que a estrutura foi melhor resolvida para a amostra SnS_{0.5}Se_{0.5}-50hDSC, foram usados os mesmos CIF'S para ambos refinamentos e com estes não foi possível indexar todos os picos da amostra SnS_{0.5}Se_{0.5}-1hDSC. Assim sendo, mais fases foram nucleadas no ensaio de DSC para amostra moída por menos tempo, indicando que as energias para as formações das fases eram similares. Dessa forma a presença da fase SnS formada na moagem possivelmente coibiu a formação de outras fases do sistema. Quando se compara os parâmetros de rede da fase SnS_{0.5}Se_{0.5} na amostra SnS_{0.5}Se_{0.5}-1hDSC e na amostra SnS_{0.5}Se_{0.5}-50hDSC, percebe-se que a diferença entre os parâmetros de rede

é de no máximo 0.6%, para o parâmetro de rede a , e menor que 0.1% para b e c . Para as amostras $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -50h e $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -50hDSC, a variação de parâmetros de rede é mais significativa, devido ao maior tempo de moagem o que levou a menor volume da célula unitária da amostra $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -50h.

Figura 15 - Refinamento das amostras de DSC



Das fases identificadas, vistas na Figura 15, a fase $Pnma$ do $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ é majoritária nas duas amostras. As demais fases identificadas nas amostras $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -1hDSC e $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -50hDSC foram Sn #40037 (SWANSON; TATGE, 1966), SnO_2 #84576 (BOLZAN et al., 1997) e SnS #100672 (VON SCHNERING; WIEDEMEIER, 1981), podem ser verificadas na Tabela 3. Foram obtidos refinamentos satisfatórios para os dois padrões, o que pode ser verificado pela análise visual, linha sólida em azul, e pelos indicadores de qualidade do refinamento.

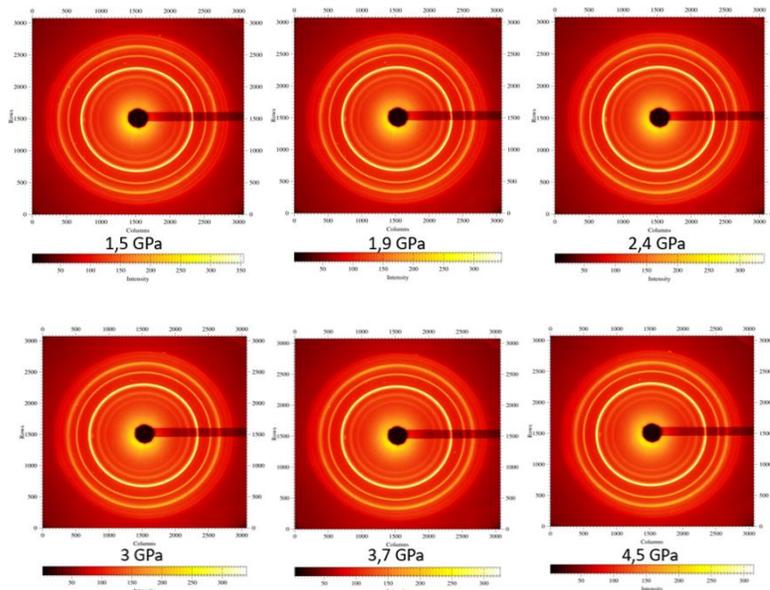
Tabela 3 – Fases identificadas na amostra SnS_{0.5}Se_{0.5}-50hDSC

Fase	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>v</i> (Å ³)	%peso	Grupo espacial
SnS _{0.5} Se _{0.5}	11.3908(19)	4.0994(8)	4.3553(12)	203.37(10)	64.67	<i>Pnma</i>
Sn	5.8277(19)	5.8277	3.1817(15)	108.06(7)	2.06	<i>I 41/amd</i>
SnO ₂	4.7322(19)	4.7322	3.1843(19)	71.31(6)	28.42	<i>P 42/mnm</i>
SnS	4.109(4)	11.578(7)	4.2259(34)	201.02(16)	4.85	<i>Cmcm</i>

5.2 SnS_{0.5}Se_{0.5} em altas pressões

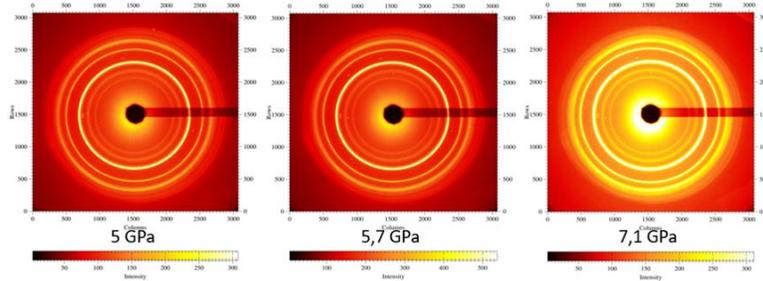
5.2.1 Medidas de difração de raios X em altas pressões

As medidas de difração de raios X sob altas pressões do SnS_{0.5}Se_{0.5} nanoestruturado, amostra SnS_{0.5}Se_{0.5}-1h, podem ser vistas na Figura 16.

Figura 16 – Anéis de difração de 1.5-4.5 GPa

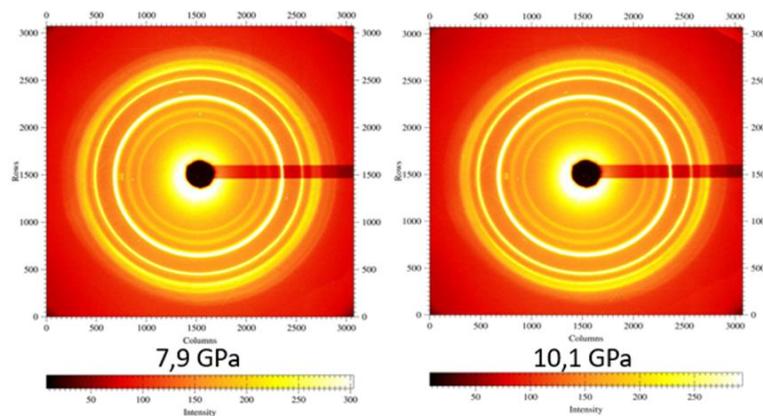
Na Figura 17 temos os demais padrões de difração anteriores a transição de fase, a determinação da faixa de pressão da transição de fase será elucidada adiante.

Figura 17 – Anéis de difração de 5-7.1 GPa



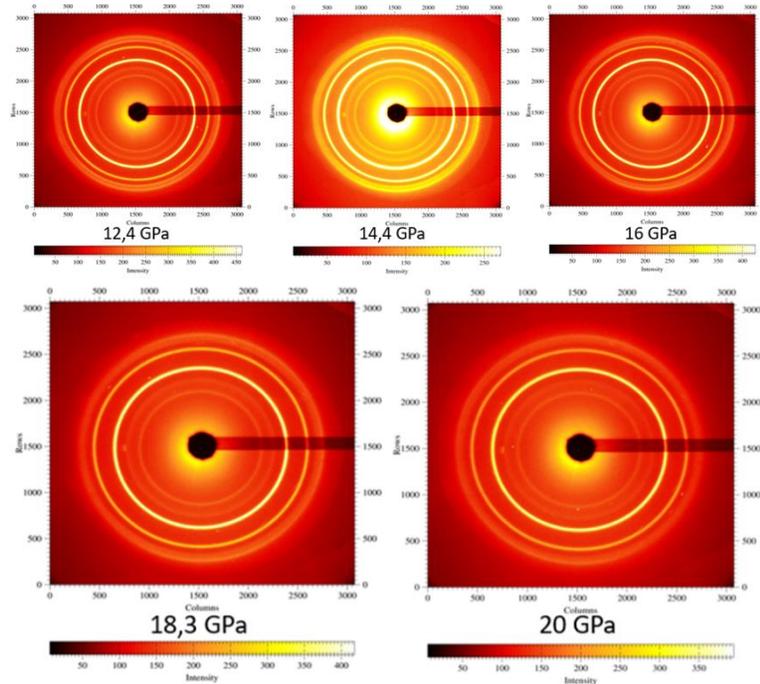
Na Figura 18 tem-se os padrões onde ocorre a transição de fase. Os círculos nos padrões correspondem aos planos de difração, a diferente coloração dos padrões se deve simplesmente a uma diferença de contraste.

Figura 18 – Anéis na faixa de transição de fase



Na Figura 19 tem-se os padrões após a transição de fase até 20 GPa

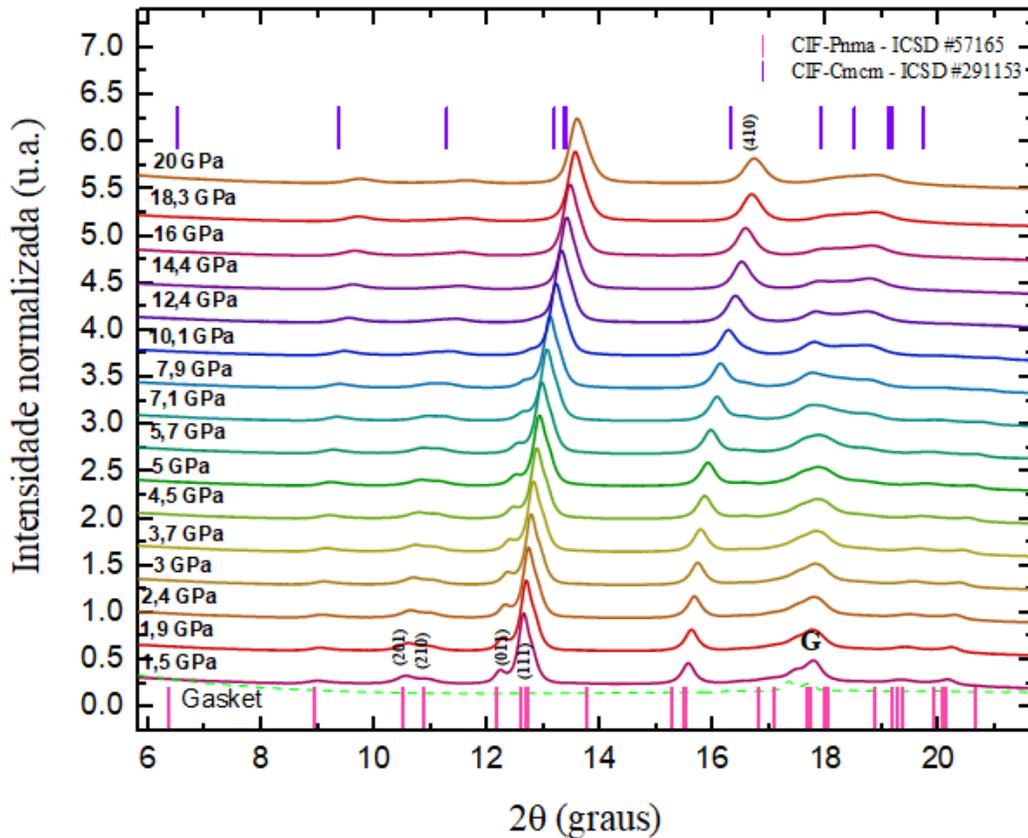
Figura 19 – Anéis de difração após a transição de fase



Com o auxílio do software FIT2D (HAMMERSLEY et al., 1996) os padrões bidimensionais foram tratados, retiradas as reflexões do diamante e rubi, e integrados em padrões intensidade em função do ângulo de difração. Na Figura 20 temos os padrões dos anéis tratados integrados indicados com suas respectivas pressões, em verde tem-se a linha pontilhada correspondente ao background. Sabendo-se que a amostra é composta de Sn, Se, S e seus possíveis óxidos a partir dos padrões de difração pôde-se identificar as fases que compõem a amostra e determinar um CIF adequado para realizar o refinamento, de forma análoga aos padrões medidos em condições ambiente. O arquivo cristalográfico correspondente ao $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ possui estrutura *Pnma*, ortorrômbica do tipo GeS baseado no CIF #57165 (LIU; CHANG, 1992), criado a partir dos dados obtidos do refinamento da amostra $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -1h e se mostrou adequado na identificação dos todos os picos estruturais nos estágios iniciais de pressão, de 1.5 até 10.1 GPa. Na Figura 20 vê-se que os picos se deslocam para a direita em função da pressão devido a redução dos parâmetros de rede. O aumento da distância relativa entre os picos correspondentes aos planos (1 1 1) e (4 1 0) com o aumento da pressão, indicados na Figura 20, são

consistentes com os efeitos do defeito de empilhamento em padrões de difração de raios X (DRITS; TCHOUBAR, 1990).

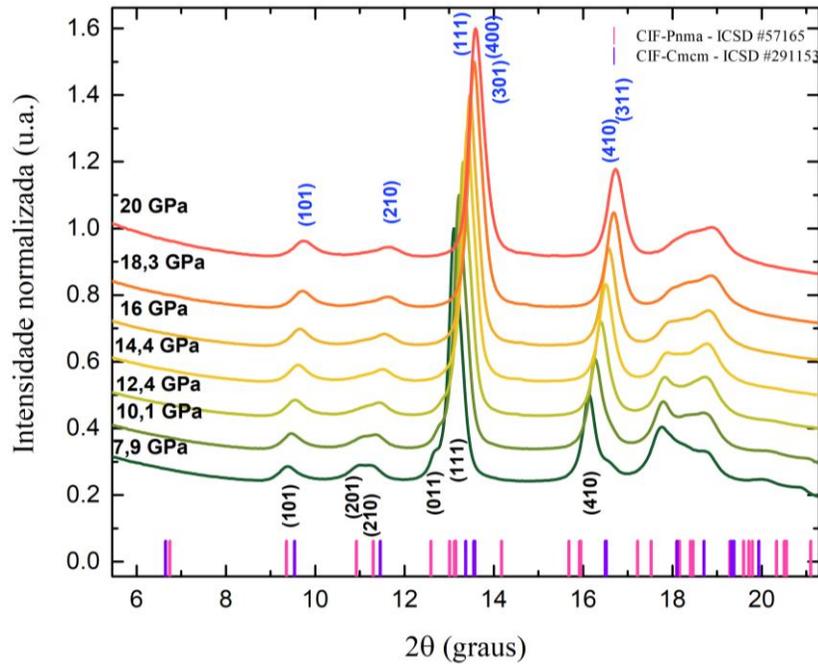
Figura 20 – Padrões de difração obtidos sob altas pressões integrados



A partir de 7,9 GPa inicia-se a transição de fase, perceptível na Figura 21, da fase *Pnma* (em rosa) para *Cmcm* (em violeta) mais simétrica. Na Figura 21 os picos referentes a fase *Pnma* então indicados em preto e os picos referentes a fase *Cmcm* em azul. Os picos correspondentes aos planos (1 1 1) e (0 1 1), indicados na Figura 21, tem suas distâncias interplanares convergindo para o mesmo valor. O mesmo ocorre para os planos (2 0 1) e (2 1 0), ocorrendo assim a simetrização da estrutura, marca da transição de fase do grupo espacial *Pnma* para o *Cmcm*. O CIF da fase *Cmcm* foi obtido do banco de dados do ICSD (FLUCK, 1996) para o SnSe número do cartão #291153 (LOA et al., 2015), este foi editado de forma que selênio e enxofre ocupassem o mesmo sitio de Wyckoff com fator de ocupação igual a 0.5. De 10,1 GPa a 20 GPa a fase *Cmcm* se

mantêm como pode ser visto na Figura 21, já que os padrões a partir de 10.1 não diferem, salvo pelo deslocamento dos picos para direita previamente comentado.

Figura 21 – Identificação de fases



5.2.2 Refinamento estrutural pelo método de Rietveld das medidas em altas pressões

Ao iniciar o refinamento Rietveld, foi percebido que nos difratogramas haviam contribuições não estruturais ao composto $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$. No caso, o pico de Bragg em 17,3 e 17,5 graus na Figura 20, indicado pela letra “G”. Este pico foi identificado como sendo correspondente ao aço constituinte da gaxeta perceptível no background, a linha sólida em verde, percebe-se que os picos são correspondentes. Dessa forma para realização dos refinamentos esse pico foi ignorado e não contribui para a determinação dos parâmetros de rede das fases envolvidas. A partir dos padrões de difração e dos arquivos cristalográficos propostos foi possível realizar o refinamento Rietveld.

Na Figura 22 tem-se os refinamentos dos padrões de 1,5, 1,9, 2,4 e 3 GPa, através da análise gráfica pode se observar que os refinamentos foram adequados. O mesmo

pode ser dito dos refinamentos para na Figura 23 que mostra os refinamentos de 3,7 a 5,7 GPa. Na Figura 24 tem-se os refinamentos dos padrões entre 7,1 e 12,4 GPa. Na Figura 25 tem-se os refinamentos entre 14,4 e 20 GPa. A linha sólida em vermelho corresponde ao padrão calculado, os círculos em preto ao padrão experimental, a linha sólida verde corresponde ao background e a linha sólida azul corresponde ao residual do refinamento. Até 10.1 GPa o CIF usado para o refinamento foi o correspondente a fase *Pnma*, a partir de 12.4 GPa somente com o CIF *Cmcm* foi possível realizar o refinamento.

Figura 22 – Refinamentos entre 1.5 – 3GPa

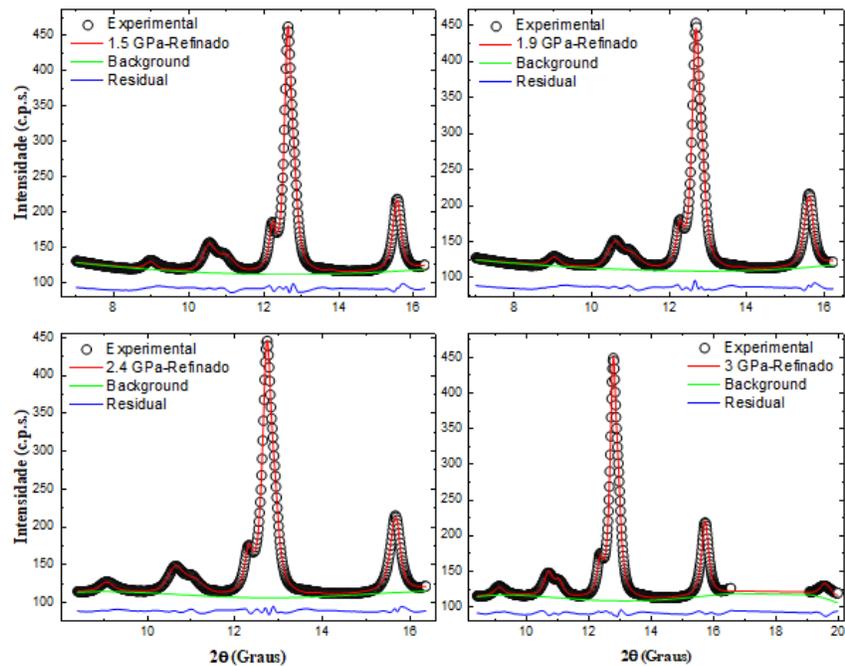


Figura 23 – Refinamentos entre 3.7 – 5.7 GPa

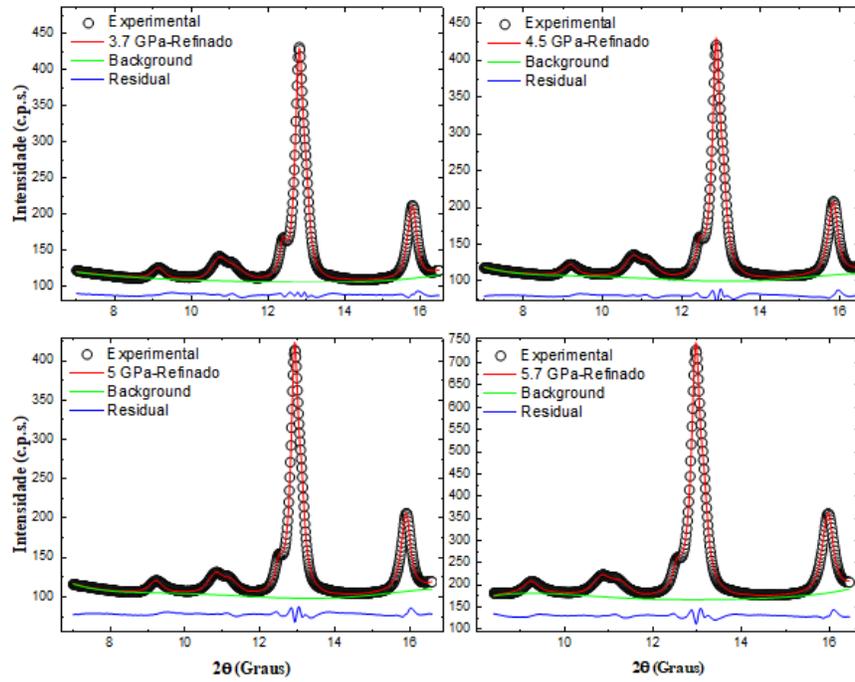


Figura 24 – Refinamentos entre 7.1 – 12.4 GPa

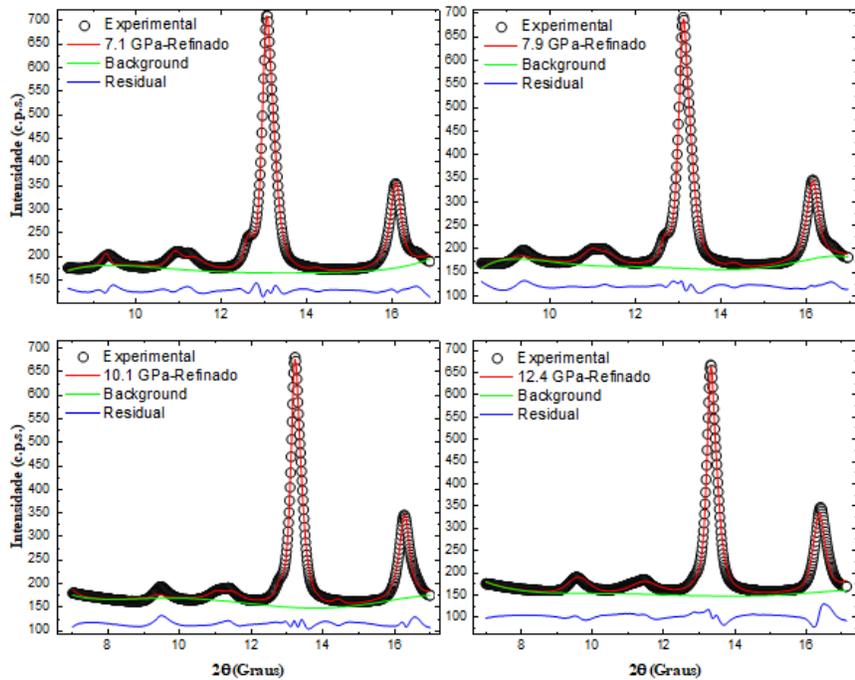
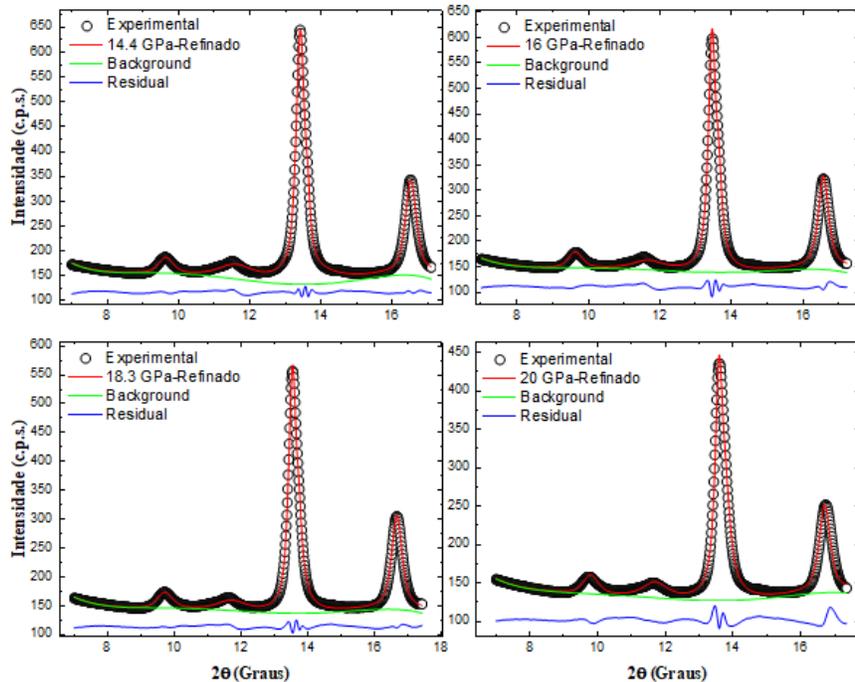


Figura 25 – Refinamentos entre 14.4 – 20 GPa



Os dados obtidos no refinamento foram apresentados de forma concisa na Tabela 4 para os refinamentos até 10,1 GPa, referentes a fase *Pnma*. Nela encontram-se os valores de parâmetro de rede, volume da célula unitária, coordenadas atômicas e os indicadores de qualidade do refinamento assim como os dados em condição ambiente e aqueles do CIF utilizado para o refinamento. Na Tabela 5 tem-se os dados obtidos dos refinamentos entre 12,4 e 20 GPa, tabela análoga a Tabela 4, da fase *Cmcm*. A partir de 12,4 GPa não mais o refinamento converge com o uso do CIF empregado no refinamento dos padrões de grupo espacial *Pnma* o que corrobora a suposição de que a partir desse ponto somente $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ pertencente ao grupo espacial *Cmcm* está presente, ou, se presente a fase *Pnma* não o faz em quantidade apreciável, o que está de acordo com os padrões de difração. No trabalho de Loa et. al. a pressão em que essa mesma transição de fase termina, para o SnSe , foi 11 GPa e para o SnS a transição ocorre em 16 GPa (GASHIMZADE et al., 2015; LOA et al., 2015)

Do comportamento do χ^2 , é importante destacar que a partir da medida de 5.7 GPa em diante o feixe estava em sua máxima intensidade que decresce com a continuidade das medidas, o que é facilmente observado antes e depois desse ponto. Os valores de χ^2 para todos os refinamentos foram menores que a unidade. No caso dessas medidas especificamente R_{wp} , R_p e χ^2 assumem valores mais próximos dos ideais com o aumento da intensidade do feixe que por sua vez se converte em maior intensidade dos padrões de difração e esse efeito se mostrou, nesse caso, o fenômeno que rege o comportamento desses indicadores de qualidade do refinamento. Independentemente desses indicadores, quando analisa-se os refinamentos dos padrões de difração na Figura 22, Figura 23, Figura 24 e Figura 25 percebe-se que a curva ajustada, linhas em vermelho, concordaram satisfatoriamente com o padrão experimental, círculos em preto, para todos os refinamentos. O valor inferior a unidade para o χ^2 é decorrente da baixa intensidade do feixe dos padrões de difração o que faz com que estes concorram com o background.

Tabela 4 – Dados obtidos do refinamento das medidas em altas pressões para a fase *Pnma*

P (GPa)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Atom	x	z	R _{wp} (%)	R _p (%)	χ ²
ICSD cartão #57165	11.346 (5)	4.062 (5)	4.382 (5)	201.96	Sn Se/S	0.119 0.147	0.113 0.522	-	-	-
Condição ambiente	11.462 (2)	4.103 (6)	4.359 (3)	204.97 (6)	Sn Se/S	0.12508 (10) 0.12301 (27)	0.08493 (21) 0.4876 (4)	6.09	4.74	2.062
1.5	11.2362 (13)	4.0326 (13)	4.3074 (16)	195.174 (23)	Sn Se/S	0.1409 (5) 0.1119 (7)	0.0856 (4) 0.5039 (8)	1.5	1.13	0.03205
1.9	11.1931 (11)	4.0231 (12)	4.2864 (15)	193.023 (20)	Sn Se/S	0.1403 (4) 0.1103 (6)	0.0820 (4) 0.5062 (7)	1.34	1.07	0.02530
2.4	11.1480 (9)	4.0124 (10)	4.2691 (12)	190.956 (17)	Sn Se/S	0.1405 (4) 0.1095 (6)	0.08079 (34) 0.5086 (6)	1.15	0.9	0.01857
3	11.1049 (9)	3.9996 (11)	4.2515 (14)	188.827 (17)	Sn Se/S	0.1401 (4) 0.1089 (6)	0.07854 (34) 0.5103 (7)	1.1	0.85	0.01724
3.7	11.0672 (10)	3.9891 (13)	4.2333 (15)	186.892 (19)	Sn Se/S	0.1373 (4) 0.1100 (6)	0.0752 (4) 0.5081 (7)	1.2	0.95	0.01846
4.5	11.0248 (11)	3.9702 (15)	4.2146 (17)	184.476 (21)	Sn Se/S	0.1376 (4) 0.1074 (8)	0.0705 (5) 0.5058 (9)	1.39	1.08	0.02536
5	10.9850 (11)	3.9578 (15)	4.1979 (17)	182.510 (20)	Sn Se/S	0.1374 (4) 0.1067 (8)	0.0674 (5) 0.5050 (9)	1.39	1.08	0.02522
5.7	10.9510 (12)	3.9442 (14)	4.1851 (17)	180.765 (21)	Sn Se/S	0.1379 (4) 0.1039 (9)	0.0658 (5) 0.5030 (10)	1.42	1.09	0.04618
7.1	10.8937 (16)	3.9153 (15)	4.1646 (18)	177.632 (33)	Sn Se/S	0.1614 (5) 0.1000 (8)	0.0633 (7) 0.5312 (13)	1.97	1.51	0.08562
7.9	10.8368 (21)	3.9067 (32)	4.133 (4)	174.99 (5)	Sn Se/S	0.1496 (9) 0.1070 (7)	0.0779 (11) 0.4698 (24)	2.25	1.69	0.1081
10.1	10.7535 (28)	3.860 (4)	4.117 (5)	170.89 (7)	Sn Se/S	0.1543 (9) 0.1097 (6)	0.0719 (18) 0.456 (4)	2.51	1.92	0.1271

Tabela 5 – Dados obtidos do refinamento das medidas em altas pressões da fase *Cmcm*

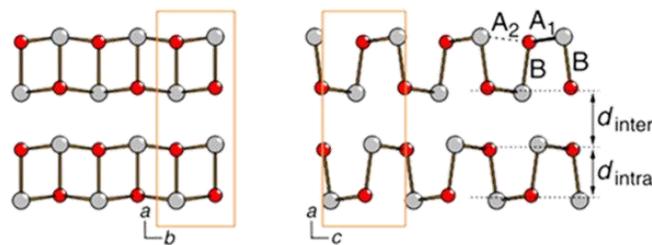
P (GPa)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Atom	x	R _{wp} (%)	R _p (%)	χ ²
ICSD cartão #291153	10.5286 (4)	3.8833 (5)	3.9697 (4)	162.3	Sn Se/S	0.1149 (10) 0.8655 (8)	-	-	-
12.4	10.6779 (30)	3.890 (5)	4.017 (6)	166.87 (5)	Sn Se/S	0.1187 (8) 0.8654 (16)	3.39	2.49	0.2262
14.4	10.5416 (17)	3.8482 (10)	4.0046 (13)	162.453 (20)	Sn Se/S	0.13124 (17) 0.8936 (5)	1.30	1.05	0.03226
16	10.4973 (24)	3.8155 (13)	4.0141 (18)	160.774 (27)	Sn Se/S	0.13127 (18) 0.8979 (7)	1.80	1.50	0.05924
18.3	10.4341 (19)	3.8008 (13)	3.9708 (17)	157.473 (22)	Sn Se/S	0.12360 (17) 0.8786 (5)	1.40	1.17	0.03479
20	10.4510 (21)	3.815 (4)	3.937 (4)	156.956 (32)	Sn Se/S	0.1237 (7) 0.8768 (16)	2.27	1.73	0.08388

Inicialmente ao realizar os refinamentos para a fase *Pnma*, até 10,1 GPa, a determinação dos parâmetros de rede para todos os padrões se mostrou difícil, isso porque estes variavam demasiadamente não parecendo obedecer a uma tendência. Em menor grau as coordenadas também tiveram tendência a se comportar de forma irregular. Esses problemas foram solucionados com a retirada do pico correspondente a gaxeta do refinamento. Na Figura 27 a) pode ser vista a evolução do volume da célula unitária do SnS_{0.5}Se_{0.5} sob pressão obtidas do refinamento Rietveld, a faixa de pressão que ocorre a transição de fase está hachurada. Percebe-se a tendência na redução do volume da célula unitária em função da pressão, principalmente após o término da transição de fase a partir de 10,1 GPa. A redução do volume da célula unitária é mais aguda até o término da transição de fase em 10.1 GPa, cerca de 16.6%, sendo aproximadamente metade disso entre 10.1 e 20 GPa. Pode-se perceber pela Figura 27 a) que a transição de fase é contínua, região realçada no gráfico. Em 20 GPa é perceptível certa descontinuidade, isso pode ser atribuído a deformação da gaxeta e consequente perda de hidrostaticidade,

como é visto na Figura 7 onde o pico de fluorescência de rubi perde a definição, dessa forma perde-se confiabilidade nos parâmetros obtidos do refinamento do padrão nessa faixa de pressão.

A redução de volume mais aguda acontece no menor regime de pressão isso ocorre devido; ao encolhimento da região onde as camadas estão ligadas por ligações de Van der Waals sendo essa região a mais facilmente violada, que corresponde ao eixo a no grupo espacial $Pnma$ e $Cmcm$ (GROCHALA et al., 2007), isso devido ao volume “vazio” associado a essa ligação, sob pressão a energia do sistema é reduzida através de um empacotamento mais eficiente (TOLBERT; ALIVISATOS, 1995). O segundo possível motivo, é a redução do parâmetro de rede c . O eixo c é o mais compressível para o SnSe, isoestrutural ao $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$. Isso porque no eixo c , na estrutura $Pnma$, os átomos estão despostos em zigue-zague, como vê-se na Figura 26, na transição de fase a distância A_2 se aproxima do valor de A_1 , a ligação Sn-Se/S ocorre, assim o parâmetro de rede c se aproxima do valor de b até o ponto crítico onde a transição para o grupo espacial $Cmcm$ é concluída.

Figura 26 – Estrutura cristalina $Pnma$

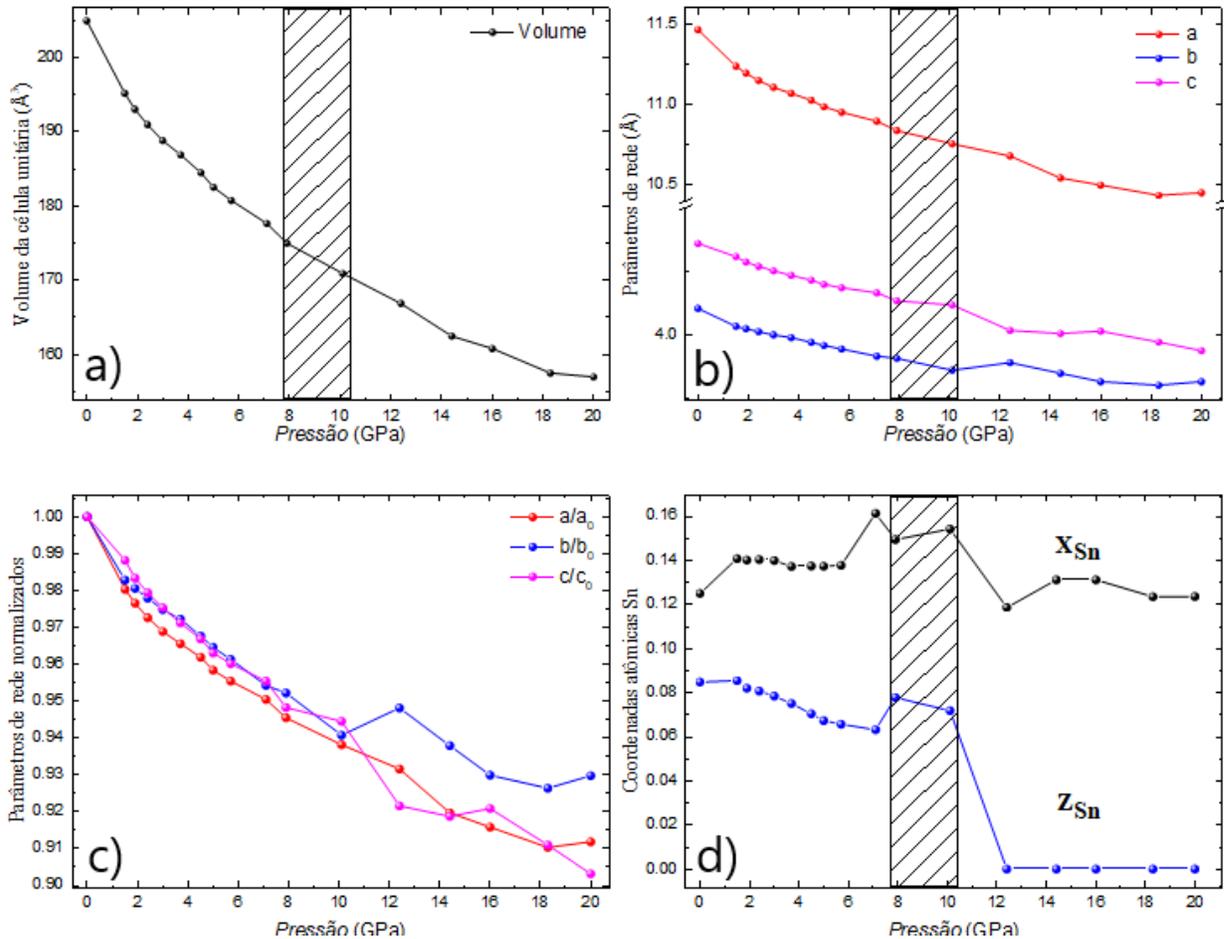


Na Figura 27 b) vê-se o comportamento dos parâmetros de rede a , b e c em função da pressão. É corroborado pelo comportamento dos parâmetros de rede em função da pressão, redução contínua, que a transição de fase é contínua. Onde os eixos a e c são os mais compressíveis, entretanto o eixo b é quase tão compressível quanto c . Na Figura 27 c) tem-se os parâmetros de rede normalizados. Percebe-se que próximo a 12 GPa os

parâmetros de rede a e c perdem a tendência de decrescer, isso é atribuído a permanência de uma pequena porcentagem da fase $Pnma$. A partir de 16 GPa os parâmetros retornam a decrescer, em 20 GPa vê-se os parâmetros de rede a e b variando para valores maiores o que pode ser creditado a perda de hidrostaticidade no momento da medida.

A transição de fase do grupo espacial $Pnma$ para o $Cmcm$ consiste na simetriação, na Figura 27 d) tem-se o comportamento das coordenadas atômicas do estanho. As coordenadas x do estanho se mantêm em torno de uma posição média até se aproximar do ponto crítico de transição de fase, na região de transição de fase ocorreu maior variação da posição, já que essa é uma região de instabilidade e de coexistência entre fases. Após a transição de fase a coordenada x do estanho novamente se mostra estável. A coordenada z do estanho tende a zero, salvo pela região de transição de fase, em comportamento similar ao da coordenada x , o que está de acordo com a simetriação do grupo espacial $Pnma$ para o $Cmcm$.

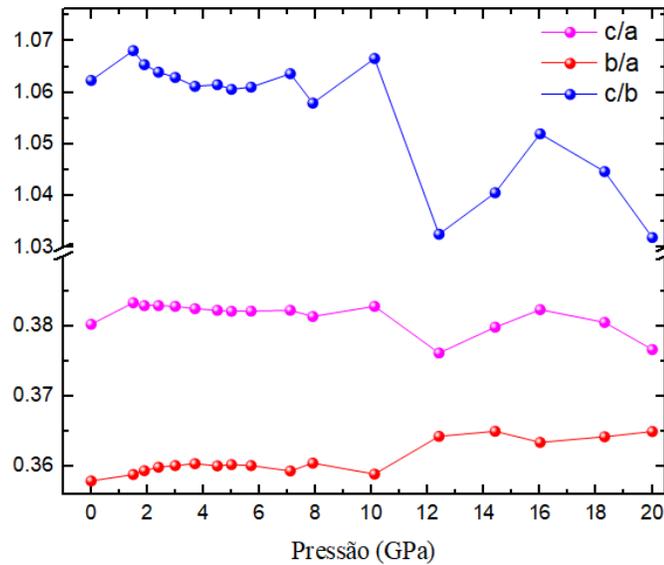
Figura 27 – Dados obtidos dos refinamentos das amostras de altas pressões



Na Figura 28 tem-se a relação c/b , vemos que a diferença entre c e b é reduzida até um ponto de pressão crítica, próximo de 12 GPa onde c/b se aproxima de 1, o eixo b tem sua compressibilidade elevada e nesse ponto c se torna menos compressível, comportamento que concorda com o trabalho de Loa et. al. para o SnSe (LOA et al., 2015), entretanto após a transição de fase o parâmetro de rede c passa novamente a ser mais compressível que o b até 16 GPa quando a relação c/b novamente decresce. Esse decréscimo não é observado para o SnSe, entretanto isso pode ser creditado a perda de confiança nos parâmetros de rede obtidos já que a hidrostaticidade não se mantém e a perda de efetividade na compactação ao longo do eixo c , que se deve possivelmente a desordem causada pela presença dos átomos de enxofre. Vê-se na Figura 28 uma região

de “estabilidade” da relação c/b , que não é observada no trabalho de Loa et. al, dessa forma c para de se aproximar de b , isso porque b se torna mais compressível com o aumento da pressão e c menos compressível na região linear do gráfico e o parâmetro de rede a , nesse intervalo de pressão é o mais compressível. Esse comportamento não persiste e o valor do parâmetro de rede c volta a se aproximar de b até o ponto crítico como esperado. No trabalho de Peters e Mcneil no qual foi realizada espectroscopia Mössbauer no SnSe sob altas pressões foi possível determinar que este é um material em camadas entre duas e três dimensões, como pode ser inferido da própria estrutura, e que abaixo de 3 GPa a densidade eletrônica do Sn aumenta e a assimetria na distribuição de carga aumenta. Adicionalmente as maiores mudanças, isomer shift, ocorrem em pressões mais baixas (a pressão máxima aplicada foi 14 GPa) o que é interpretado como o intervalo no qual ocorrem alterações nas ligações entre as camadas (ligadas por forças de Van der Waals), já que a força de ligação intracamada é muito superior à força intercamadas. Para o SnSe a força intracamada é 21 vezes superior a intercamada, enquanto para o SnS é 31 vezes superior o que explica porque menores pressões interferem com as ligações mais fracas, entre uma camada e outra, e não o fazem nas ligações mais fortes (PETERS; MCNEIL, 1990). Essa região assinalada na Figura 28 de comportamento quase linear é atribuída a essas interações entre camadas, no trabalho de Loa et. al. a amostra passou por tratamento diferente daquele adotado nesse trabalho, a amostra de Loa et. al. foi sintetizada por reação de estado sólido, prensada a frio em formato de pellet, passou por tratamento térmico, hot pressing, moída com o pistilo para finalmente ser caracterizada por difração. A amostra nesse trabalho passou por moagem de uma hora. Essa diferença de procedimento pode ser a responsável pela diferença de comportamento entre camadas. O comportamento de c/a e b/a são similares com o relatado na literatura para o SnSe (LOA et al., 2015).

Figura 28 – Relação entre os parâmetros de rede



5.2.3 Ajuste pela equação de estado Birch-Murnaghan dos dados de altas pressões

Na Figura 29 a) tem-se o volume da célula unitária variando em função da pressão em comparação com as curvas ajustadas pela equação de estado Birch-Murnaghan de terceira ordem, equação 14. Os valores de volume da célula unitária experimental, identificado pelos círculos em preto, foram aqueles obtidos no refinamento Rietveld. Em vermelho, texto e curva, tem-se o ajuste realizado para todos os valores de pressão até 18 GPa. Em verde, texto e curva, corresponde ao ajuste realizado somente da fase *Pnma*, até 7.9 GPa. Em azul, texto e curva, corresponde ao ajuste somente da fase *Cmcm*, de 7.9 até 18 GPa. Os valores de volume inicial para a curva em vermelho, todos os valores de pressão, e para a curva em verde, fase *Pnma*, foram mantidos fixos em 204.97 \AA^3 . O valor fixo de volume de célula unitária foi o obtido do refinamento Rietveld da amostra em condições ambiente, $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ obtido por uma hora de moagem. Na Figura 29 e equação 14 o volume inicial é designado por V_0 , o módulo de compressibilidade (bulk) é designado por B_0 e sua primeira derivada por B' .

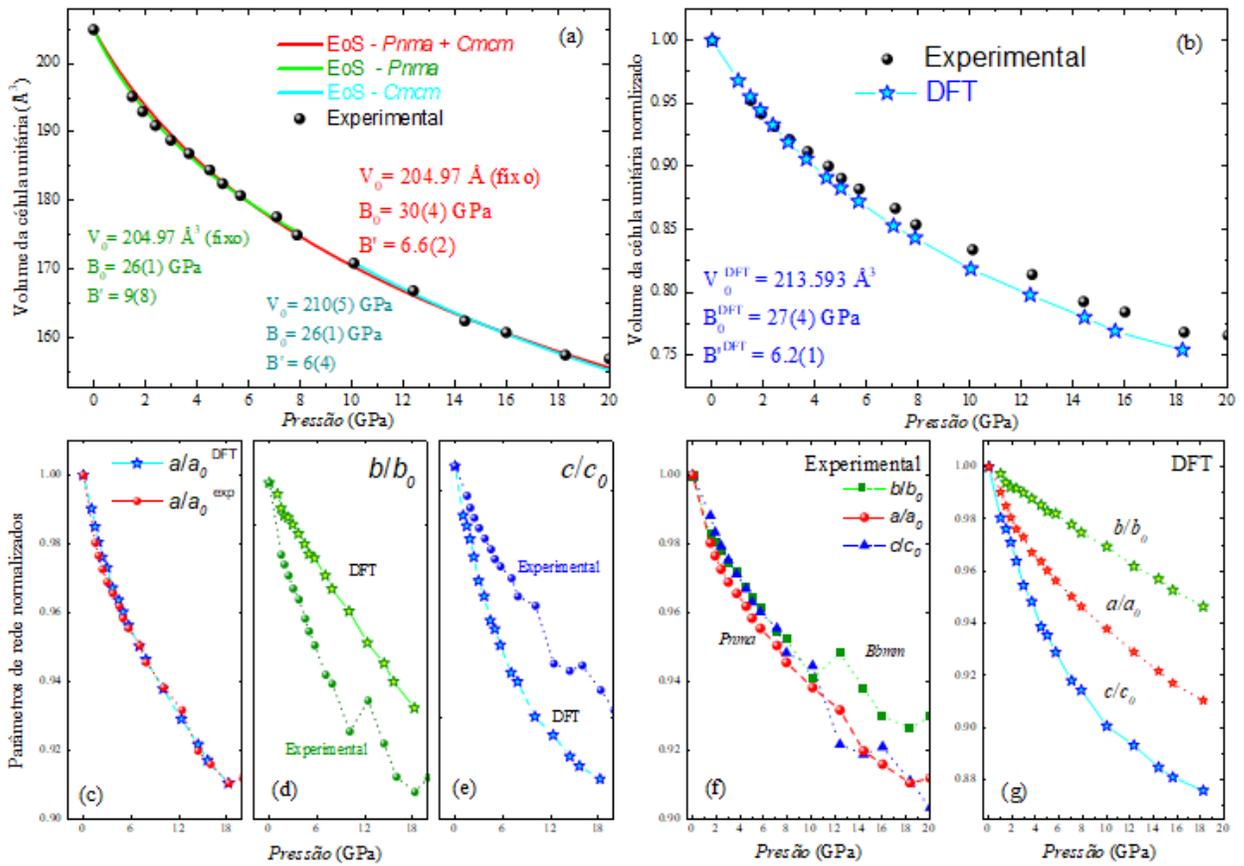
$$P = \frac{3}{2} B_0 X^5 (X^2 - 1) \left[1 + \frac{3}{4} (B' - 4)(X^2 - 1) \right] \quad (14)$$

Foram realizados três ajustes afim de entender a influência da transição de fase, o objetivo sendo determinar se ocorre grande diferença nos resultados se o ajuste fosse realizado para cada fase separadamente. Como vê-se na Figura 29 a) a diferença foi pequena e todos os ajustes satisfatórios, o que era esperado já que a transição de fase é contínua. Os valores de módulo de compressibilidade obtidos não variaram demasiadamente. Sendo 30(4) GPa para o ajuste em todos os valores de pressão e 26(1) GPa para a fase *Pnma* e *Cmcm* realizados separadamente. No artigo de Loa et. al. usando a equação de estado Davis – Gordon para o SnSe em função da pressão, este obteve o valor de módulo de bulk de 31,1 GPa, com 0,2 GPa de erro e volume inicial de 212,23 Å³ fixo, com 5% de erro. Percebe-se que os valores de modulo de bulk para o SnS_{0.5}Se_{0.5} e SnSe foram próximos. O volume inicial também não se distancia consideravelmente daquele para o SnSe ainda mais quando se leva em consideração o erro associado ao valor calculado por Loa et. al. (LOA et al., 2015).

Na Figura 29 b) tem-se a comparação entre os volumes de célula unitária obtidos experimentalmente e aqueles obtidos dos cálculos teóricos DFT é perceptível que não ocorre descontinuidade no comportamento do volume da célula unitária em ambos os casos. O volume inicial da célula unitária obtido pelos cálculos de DFT foi de 213.593 Å³, esse feito de “pressão negativa” em comparação com o valor de volume obtido em condição ambiente, ocorre devido a imiscibilidade dos átomos de S e Se em condições ambiente, ou seja, a metaestabilidade do SnSe_{1-x}S_x reportada recentemente em trabalho teórico (EKTARAWONG; ALLING, 2018). Na Figura 29 c), d) e e) tem-se os parâmetros de rede normalizados em função da pressão em comparação com os valores obtidos dos cálculos teóricos DFT. A Figura 29 f) e g) mostram a evolução dos parâmetros de rede experimentais e obtidos por DFT respectivamente. Vê-se que os valores de parâmetros de rede obtidos por DFT obedecem ao comportamento esperado do SnSe_{0.5}S_{0.5}, onde o eixo *c* é o mais compressível e o *b* o menos compressível, Figura 29 g). Em comparação com os valores obtidos do refinamento, Figura 29 f), vê-se que o comportamento da amostra é quase isotrópico sob pressão. Analisando a Figura 29 c) vê-se que o parâmetro de rede *a* obtido dos dados experimentais e cálculos de DFT tem comportamento quase

idêntico sob pressão, então experimentalmente b é quase tão compressível quanto c . Esse comportamento quase isotrópico e as discrepâncias observadas entre os dados experimentais e calculados dos eixos b e c em função da pressão podem estar relacionados a eliminação de defeitos e a maior área superficial relacionada aos materiais nanométricos ocorrendo concomitantemente a transição de fase (TRICHÊS et al., 2013). Dessa forma o eixo c , que seria o mais compressível pela ligação Sn-S/Se na transição de fase não o é, o que pode ser creditado a defeitos e desordem da solução sólida.

Figura 29 – EoS Birch-Murnaghan



CONCLUSÕES

Através da moagem dos pós elementares de alta pureza de estanho, selênio e enxofre, por uma e cinquenta horas sob atmosfera inerte, foi formada a solução sólida de interesse $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ nanoestruturada. Em uma hora de moagem somente a fase $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ (*Pnma*) foi sintetizada, amostra $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -1h. Em cinquenta horas de moagem foram formadas as fases $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ (*Pnma*) e SnS (*Cmcm*), 90%w e 10%w respectivamente, amostra $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -50h.

Através do refinamento Rietveld dos padrões de difração das amostras $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -1h e $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -50h determinou-se que a fase $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ (*Pnma*) da última tem volume de célula unitária 1.9% menor que a da amostra $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -1h. Os tamanhos de cristalito calculados para amostras $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -1h e $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -50h foram 12nm e 7nm respectivamente para a fase $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ (*Pnma*). Os valores de volume de célula unitária e parâmetros de rede para a fase $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ (*Pnma*) da amostra $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -50h foram quase idênticos a aqueles do CIF #57165 (LIU; CHANG, 1992).

Foi determinado que ocorre a desestabilização da solução sólida $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ a aproximadamente 217 °C para as amostras $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -1h e $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -50h. Assim sendo, após o tratamento térmico da amostra $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -1h a 400 °C e análises térmicas de DSC das amostras $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -1h e $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -50h foram nucleadas as fases Se, SnO e SO_3 para a amostra $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -1h tratada termicamente. As fases Sn, SnO_2 e SnS para a amostra $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -1hDSC e as fases SnO_2 e Sn para a amostra $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -50hDSC.

Foi determinada a estabilidade térmica da fase da solução sólida $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ nas amostras $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -1h e $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -50h. A amostra $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -1h que consistia exclusivamente da solução sólida $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$, após DSC consistia em 65% da solução sólida $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$. A amostra $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -50h que consistia em 90% da solução sólida $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$, após DSC, consistia em 85% da solução sólida $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$. Dessa forma a solução sólida de interesse $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ se mostrou mais estável termicamente na amostra $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -50h, o que pode ser creditado a presença da fase SnS. Após a análise

térmica, a diferença de volume de célula unitária da fase $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ (*Pnma*) nas amostras $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -1hDSC e $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -50hDSC foi extremamente pequena, de 0.16%.

Foi determinado que a solução sólida $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ transita continuamente de fase do grupo espacial *Pnma* para o *Cmcm* da entre 7.9 e 10.1 GPa. A transição é evidenciada pela simetrização da estrutura onde a distância interplanar dos planos (1 1 1) e (0 1 1) e dos planos (2 0 1) e (2 1 0) convergem para o mesmo valor. O aumento da distância relativa entre os picos correspondentes aos planos (1 1 1) e (4 1 0) com o aumento da pressão é consistente com os efeitos do defeito de empilhamento.

A maior redução do volume de célula unitária da solução sólida $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ ocorre em menores faixas de pressão, entre aproximadamente 0 GPa e 7.9 GP, que culmina na transição de fase. O comportamento do volume da célula unitária em função da pressão foi consistente com os mesmos calculados (DFT), salvo pelo volume inicial da célula unitária que está relacionado com a imiscibilidade da solução sólida em condições ambiente causada pelas interações dos átomos de selênio e enxofre. Os parâmetros de rede em função da pressão exercida determinados experimentalmente e por DFT puderam ser comparados. O parâmetro de rede *a* em função da pressão teve acordo entre o valor experimental e calculado, entretanto os parâmetros de rede *b* e *c* se comportaram de forma diferente. Enquanto pelos cálculos de DFT o eixo mais compressível seria o correspondente ao parâmetro de rede *c*, nos dados obtidos experimentalmente o eixo correspondente ao parâmetro de rede *b* se mostrou quase tão compressível quanto o *c*, o que não concorda com os dados de DFT onde o eixo correspondente ao parâmetro de rede *c* se mostrou mais compressível o que concorda com estudos para o SnSe altas pressões. Fatores a serem considerados são os defeitos presentes, a maior área superficial da amostra nanométrica e a desordem causada pela interação entre os átomos de estanho e enxofre pode ter tornado o eixo correspondente ao parâmetro de rede *c* menos compressível. Outro fator é a desordem causada pela interação dos átomos de selênio e enxofre o que pode ter reduzido a compressibilidade no eixo *c*, já que esta depende das ligações Sn-Se e Sn-S. O módulo de bulk calculado através da equação de estado Birch-Murnaghan de terceira ordem para a solução sólida $\text{SnS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ nanoestruturada foi de aproximadamente 30 GPa, consistente com os dados obtidos para o SnSe.

BIBLIOGRAFIA

ALPTEKIN, S.; DURANDURDU, M. Formation of a Cmc₂m phase in SnS at high pressure; an ab initio constant pressure study. **Solid State Communications**, v. 150, n. 17–18, p. 870–874, 2010.

ASFANDIYAR et al. Thermoelectric SnS and SnS-SnSe solid solutions prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering: Anisotropic thermoelectric properties. **Scientific Reports**, v. 7, n. January, p. 43262, 2017.

BARNETT, J. D.; BLOCK, S.; PIERMARINI, G. J. An optical fluorescence system for quantitative pressure measurement in the diamond-anvil cell. **Review of Scientific Instruments**, v. 44, n. 1, p. 1–9, 1973.

BIRCH, F. Finite Elastic Strain of Cubic Crystals. **Physical Review**, v. 71, n. 11, p. 809–824, 1 jun. 1947.

BOLZAN, A. A. et al. Structural Studies of Rutile-Type Metal Dioxides. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science**, v. 53, n. 3, p. 373–380, 1997.

BROWN, M. E. (ED.). **Introduction to Thermal Analysis**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004. v. 1

CHERVIN, J. C.; CANNY, B.; MANCINELLI, M. Erratum: “ruby-spheres as pressure gauge for optically transparent high pressure cells”. **High Pressure Research**, v. 23, n. 4, p. 493–493, dez. 2003.

DE GRAEF, M.; MCHENRY, M. **Structure of materials: An introduction to crystallography, diffraction, and symmetry**. New York: Cambridge University Press, 2007.

DRITS, V. A.; TCHOUBAR, C. **X-Ray Diffraction by Disordered Lamellar Structures**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1990.

EHM, L. et al. Pressure-induced structural phase transition in the IV–VI semiconductor SnS. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 16, n. 21, p. 3545–3554, 2 jun. 2004.

EKTARAWONG, A.; ALLING, B. Stability of SnSe $1-x$ S x solid solutions revealed by first-principles cluster expansion. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 30, n. 29, p. 29LT01, 2018.

EL-ESKANDARANY, M. S. **Mechanical Alloying: Nanotechnology, Materials Science and Powder Metallurgy**. [s.l.: s.n.].

FERREIRA, J. M. DE O. **Síntese e Caracterização da liga Sn₂SSe nanoestruturada obtida por Moagem Mecânica de Alta Energia Síntese e Caracterização da liga Sn₂SSe nanoestruturada obtida por Moagem Mecânica de Alta Energia**. [s.l.] Universidade Federal do Amazonas - UFAM, 2016.

FLUCK, E. Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) and Standardized Data and Crystal Chemical Characterization of Inorganic Structure Types (TYPIX)-Two Tools for Inorganic Chemists and Crystallographers. **Journal of research of the National Institute of Standards and Technology**, v. 101, n. 3, p. 217–220, 1996.

GASHIMZADE, F. M. et al. Second Order Phase Transition in a SnS Orthorhombic Crystal. v. 57, n. 2, p. 378–380, 2015.

GONZALEZ-PLATAS, J. et al. EosFit7-GUI: a new graphical user interface for equation of state calculations, analyses and teaching. **Journal of Applied Crystallography**, v. 49, n. 4, p. 1377–1382, 1 ago. 2016.

GROCHALA, W. et al. The chemical imagination at work in very tight places. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 46, n. 20, p. 3620–3642, 2007.

HAMMERSLEY, A. P. et al. Two-dimensional detector software: From real detector to idealised image or two-theta scan. **High Pressure Research**, v. 14, n. 4–6, p. 235–248, jan. 1996.

IVANOVA, A. G. et al. Structural Phase Transitions and the Equation of State in SnSe at High Pressures up to 2 Mbar. v. 108, n. 6, p. 435–439, 2018.

KATRUSIAK, A. High-pressure crystallography. **Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography**, v. 64, n. 1, p. 135–148, 1 jan. 2008.

KE, F. et al. High-pressure electrical-transport properties of SnS: Experimental and theoretical approaches. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 12, p. 6033–6038, 2013.

KLOTZ, S. et al. Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, n. 7, 2009.

KOCH, C. et al. **Structural Nanocrystalline Materials**. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.

LAI, M.; LU, L. Mechanical alloying. p. 279–300, 1998.

LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. **General Structure Analysis System (GSAS)** Los Alamos Los Alamos National Laboratory Report LAUR, , 2004.

LIDE, D. R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005**. Boca Raton: CRC Press, 2005.

LIMA, J. C. DE; GRANDI, T. A.; BIASI, R. S. DE. Influence of aging on the thermal and structural properties of amorphous selenium prepared by ball milling. v. 286, p. 93–98, 2001.

LIMA, F. A. et al. XDS: A flexible beamline for X-ray diffraction and spectroscopy at the Brazilian synchrotron. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 23, n. 6, p. 1538–1549, 2016.

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

LOA, I. et al. Structural changes in thermoelectric SnSe at high pressures. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 27, n. 7, p. 072202, 2015.

MAO, H. K.; XU, J.; BELL, P. M. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. **Journal of Geophysical Research**, v. 91, n. B5, p. 4673, 1986.

MCCUSKER, L. B. et al. Rietveld refinement guidelines. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, n. 1, p. 36–50, 1999.

MICHIELON DE SOUZA, S. et al. Pressure-induced polymorphism in nanostructured SnSe. **Journal of Applied Crystallography**, v. 49, n. 1, p. 213–221, 1 fev. 2016.

MORENO, M. S. Mössbauer study of SnO lattice dynamics. n. January, 2015.

PAIVA-SANTOS, C. O.; ANDRADE, A. V. C. MÉTODO DE RIETVELD: CONTRIBUIÇÕES NÃO ESTRUTURAIS. 2001.

PECHARSKY, V. K. et al. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials**. Boston, MA: Springer US, 2009. v. 940

PETERS, M. J.; MCNEIL, L. E. High-pressure Mössbauer study of SnSe. **Physical Review B**, v. 41, n. 9, p. 5893–5897, 1990.

RAJAGOPALAN, M.; KALPANA, G.; PRIYAMVADHA, V. Pressure induced structural phase transition in SnS - An ab initio study. **Bulletin of Materials Science**, v. 29, n. 1, p. 25–28, 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.

SURYANARAYANA, C. **Mechanical Alloying and Milling Mechanical Engineering**. [s.l: s.n.]. v. 46

SWANSON, H. E.; TATGE, E. **Standard X-ray Diffraction Powder Patterns**. [s.l: s.n.].

TAYLOR, P.; SYASSEN, K. High Pressure Research : An Ruby under pressure. n. April 2013, p. 37–41, 2008.

TOBY, B. H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? **Powder Diffraction**, v. 21, n. 01, p. 67–70, 2006.

TOLBERT, S. H.; ALIVISATOS, A. P. HIGH-PRESSURE STRUCTURAL TRANSFORMATIONS IN SEMICONDUCTOR NANOCRYSTALS. **Annu. Rev. Phys. Chem**, v. 46, p. 595–626, 1995.

TRICHÊS, D. M. et al. High-pressure phase transformation of nanometric ZnSb prepared by mechanical alloying High-pressure phase transformation of nanometric ZnSb prepared by. v. 013509, n. 2009, 2013.

VON SCHNERING, H. G.; WIEDEMEIER, H. The high temperature structure of β -SnS and β -SnSe and the B16-to-B33 type A-transition path. **Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures**, v. 156, n. 1–2, p. 143–150, 1981.

WASEDA, Y.; MATSUBARA, E.; SHINODA, K. **X-Ray Diffraction Crystallography**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011.

WESTRIX, B. Y. R. Acta Cryst. (1954). 7, 764 The Crystal Structure of the Asbestos-Like. p. 764–767, 1954.

WIEDEMEIER, H.; FRANK, J. The thermal expansion and high temperature transformation of SnS and SnSe*. **Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials**, v. 149, n. 1–2, p. 17–29, 1979.

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

YOUNG, R. **The Rietveld Method** by RA Young, Oxford University Press, Oxford, 1993. Disponível em:
<<http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:The+Rietveld+Method#1>>

ZHANG, X.; ZHAO, L. D. Thermoelectric materials: Energy conversion between heat and electricity. **Journal of Materiomics**, v. 1, n. 2, p. 92–105, 2015.

ZHAO, L.-D. et al. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals. **Nature**, v. 508, n. 7496, p. 373–377, 2014.