UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

NAHUEL OLIVEIRA ARENILLAS

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ÓPTICA DA SOLUÇÃO SÓLIDA NANOESTRUTURADA $Sn(Se_{1-x}S_x)$ COM x = 0, 0,24, 0,5, 0,76 e 1 PRODUZIDA POR MECANO-SÍNTESE

Manaus - AM
2020

NAHUEL OLIVEIRA ARENILLAS

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ÓPTICA DA SOLUÇÃO SÓLIDA NANOESTRUTURADA $Sn(Se_{1-x}S_x)$ COM x = 0, 0,24, 0,5, 0,76 e 1 PRODUZIDA POR MECANO-SÍNTESE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) como quesito necessário para a obtenção do título de Mestre em Física.

Área de Concentração: Física Experimental.

Orientadora: Prof.ª Dra. Daniela Menegon Trichês
Colaboradora: Pâmela Eduarda Saraiva Barroso

Manaus - AM
Janeiro, 2020

Ficha Catalográfica

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

Arenillas, Nahuel Oliveira
A681c Caracterização estrutural e óptica da solução sólida nanoestruturada Sn(Se1-xSx) com x = 0, 0,24, 0,5, 0,76 e 1 produzida por mecano-síntese / Nahuel Oliveira Arenillas. 2020
102 f.: il. color; 31 cm.

Orientadora: Daniela Menegon Trichês
Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Materiais Termoelétricos. 2. Mecano-Síntese. 3. Difração de Raios X. 4. Método de Rietveld. 5. Espectrometria Ultra Violeta e Visível. I. Trichês, Daniela Menegon II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

MESTRANDO:	Nahuel Oliveira Arenillas
DATA:	14/01/2020
HORÁRIO:	*09:00h*
LOCAL:	*Sala 03, Bloco de Estatística*
TÍTULO:	**"Caracterização estrutural e óptica da solução sólida nanoestruturada Sn(Se1-xSx) com x=0, 0,24, 0,5, 0,76 e 1 produzida por mecano-síntese"**

BANCA EXAMINADORA:

Profa. Dra. Daniela Menegon Trichês	Presidente	- DF/UFAM
Prof. Dr. Hidembergue Ordozgoith da Frota	Membro	- DF/UFAM
Profa. Dra. Zeane Vieira Borges	Membro	- Instituto Federal Catarinense - IFC

Reuniu-se a Banca Examinadora acima descrita, nas formas e termos do Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Amazonas, para o *Exame de Defesa de Dissertação de Mestrado* sob o título *"***Caracterização estrutural e óptica da solução nanoestruturada Sn(Se1-xSx) com x=0, 0,24, 0,5, 0,76 e 1 produzida por mecano-síntese***"* do candidato **Nahuel Oliveira Arenillas**. A sessão foi aberta pela Presidente da Banca Examinadora – **Profa. Dra. Daniela Menegon Trichês**. Após a explanação do candidato, o presidente passou a palavra aos componentes da Banca Examinadora. Terminada a arguição, a Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta, tendo como resultado:

(X) **APROVADO**

( ) **APROVADO COM RESTRIÇÕES** (SESSÃO SUSPENSA) – as exigências que constam na folha de modificações devem ser atendidas em prazo fixado pela banca (não superior a 60 dias).

( ) **NÃO APROVADO**

Encerrada a sessão, o presidente informou o resultado. Nada mais havendo a tratar, foi encerrada a sessão e, para constar, eu **Daniela Menegon Trichês,** lavrei a presente ata, que assino com os membros da Banca Examinadora. Manaus, 14 de janeiro de 2020.

Profa. Dra. Daniela Menegon Trichês
Presidente

Prof. Dr. Hidembergue Ordozgoith da Frota
Membro

Profa. Dra. Zeane Vieira Borges
Membro

Zeane Vieira Borges

Prof. Dr. Sérgio Michielon de Souza
Vice-Coordenador do PPG-FIS em exercício

Prof. Dr. Sérgio Michielon de Souza
Universidade Federal do Amazonas
Departamento de Física - ICE
michielon@ufam.edu.br

Agradecimentos

Esse trabalho é fruto do esforço e colaboração de várias pessoas que de forma direta e/ou indiretamente contribuíram para que o trabalho fosse concluído com relevância e qualidade, portanto reservo esse espaço para agradecer a cada um deles.

Primeiramente gostaria de agradecer ao Programa de Pós-Graduação em Física (PPGFIS) por oferecer a oportunidade de realizar uma pesquisa científica, oferecendo um excelente ambiente de estudo, laboratórios com equipamentos satisfatórios e professores altamente qualificados como a professora Dra. Daniela Menegon Trichês pela excelente orientação, atenção, conhecimento e paciência além de ter sido coordenadora do programa PPGFIS, fazendo o possível para dar as melhores condições para todos os discentes. Aos professores Dr. Hidembergue Ordozgoith da Frota, Dr. Fidel Guerrero Zayas e Dr. Puspitapallab Chaudhiri pelo comprazimento em como interpretar alguns resultados da pesquisa referente a Espectrometria Ultra Violeta e Visível. Aos professores Dr. Edgar Aparecido Sanches e Dr. Sérgio Michielon de Souza que fizeram parte da banca de qualificação e contribuíram bastante para o desenvolvimento e enriquecimento da pesquisa. A Professora Dra. Angsula Ghosh que além de fazer parte da banca de qualificação é a atual coordenadora do programa PPGFIS, sendo responsável por contribuir no crescimento do meu trabalho e de dar as melhores condições para que todos os discentes realizem as suas pesquisas.

Aos alunos de doutorado do programa PPGFIS e amigos, Joziano Miranda e Henrique Pecinatto, que me apoiaram na realização deste trabalho e tiveram contri-

buição direta na obtenção das bandas de energia das amostras $SnSe$, $SnSe_{0.76}S_{0.24}$, $SnSe_{0.5}S_{0.5}$, $SnSe_{0.24}S_{0.76}$ e SnS a partir dos cálculos de DFT (Teoria Funcional de Densidade) utilizando o software Quantum Espresso na versão 6.4. me proporcionando um resultado muito importante: saber que as bandas de energia das amostras eram de transição indireta.

Agradecer ao Laboratório de Materiais (LabMat) da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) por ter me permitido produzir as amostras nanoestruturadas, fazer medidas de DRX, além de oferecer o espaço do laboratório para que eu realizasse a pesquisa.

Agradecer ao Laboratório de Ensaios Físico-Químicos da UFAM por ter realizado as medidas de DSC das amostras.

Agradecer ao Laboratório de Química e a Dra. Dayane Izabelita Santos Lacerda que receberam a Pâmela Eduarda e a mim para a realização das medidas de Espectrometria UV-Vis e foram bastante prestativos e atenciosos.

Agradecer ao Laboratório de Polímeros Nanoestruturados (NANOPOL) e ao Matheus Moraes Biondo por ter colaborado com as medidas e o entendimento dos resultados da Espectrometria UV-Vis.

A discente de graduação em física Pâmela Eduarda Saraiva Barroso pela parceria e amizade e por ter colaborado diretamente nos resultados da minha pesquisa. Aos alunos de mestrado e amigos do programa PPGFIS Aércio Filipe F. de Figueiredo Pereira e Roberta Lorena dos Santos Bernardino que não mediram esforços em sanar várias dúvidas que apareceram durante a pesquisa.

Agradecer a mestre e amiga Izaura Nogueira por ter colaborado na minha pesquisa, pois através de seus vídeos publicados no canal Youtube ajudaram a aprender várias ferramentas para analisar os resultados obtidos, além de ter explanado vários conceitos sobre DRX.

Aos discentes de Pós-graduação do PPGFIS Cleverton Dias, Cláudio Natalino, Luã Catique, Salomão Costa, Ozéias Picanço, entre outros colegas do programa,

por terem colaborado em várias discussões sobre os resultados, dúvidas sobre instalação e manuseio dos vários softwares que foram utilizados na dissertação.

Agradecer a minha amiga, Priscila Brelaz de Brito pela amizade nesse período, incentivando-me e auxiliando-me na tradução do resumo da dissertação.

Gostaria de agradecer aos meus pais, Catarineta de Souza Oliveira por direcionar-me, incentivar-me e dar todo o seu apoio da melhor forma possível. Esteban Carlos Arenillas que incentivou-me, deu força e também ajudou-me a escrever a dissertação. Aos meus irmãos (Murana, Ramsés e Grisel) e Pedro (Grande Amigo) pelo carinho e incentivo.

Agradecer ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq pelo apoio através da concessão de bolsa de fomento.

Resumo

Os semicondutores SnX_2 (onde $X = Se,\ S,\ Te$) têm sido muito estudados nos últimos anos devido às variedades de aplicações para dispositivos eletrônicos, ópticos e optoeletrônicos, além de serem materiais de baixa toxicidade, baixo custo, possuir estrutura em camadas e ter a possibilidade de regular o gap óptico de energia a partir da modificação da proporção de estequiometria do material. Neste cenário este trabalho produziu uma solução sólida nanoestruturada $Sn(Se_{1-x}S_x)$ para $x = 0,\ 0,24,\ 0,5,\ 0,76\ e\ 1$ utilizando a técnica Mecano-Síntese. As amostras foram investigadas utilizando as técnicas de Difração de Raios X, Método de Rietveld, Calorimetria Diferencial de Varredura e Espectrometria Ultra Violeta e Visível onde foi possível constatar que as amostras se formaram com uma estrutura ortorrômbica com microdeformação anisotrópica de $4,9$ % em média, e verificar que os picos do difratograma se deslocam para a direita à medida que substituímos gradativamente selênio por enxofre na solução. As amostras se mostraram estáveis para temperaturas de até 200 ^oC e se desintegram para temperaturas acima de 600 ^oC. Também foram observados gaps ópticos de energia diretos e indiretos que mostraram valores diferentes da literatura e podem estar ligados ao método utilizado para obter a absorção de energia em que se utilizou a água como solvente para solubilizar com a amostra. Os valores obtidos do gap óptico de energia variam de $0,67\ a\ 4,0\ eV$ para o gap indireto e $4,1\ a\ 5,4\ eV$ para o gap direto.

Palavras-Chave: Materiais Termoelétricos, Mecano-Síntese, Difração de Raios X, Método de Rietveld, Espectrometria Ultra Violeta e Visível.

Abstract

SnX_2 semiconductors (where $X = Se,\ S,\ Te$) have been extensively studied in recent years due to the variety of applications for electronic, optical and optoelectronic devices, as well as being a material of low toxicity, low cost, own layered structure and having the possibility to regulate the optical energy gap by modifying the proportion of the material stoichiometry. In this context, this study had produced a nanostructured solid solution $Sn(Se_{1-x}S_x)$ to $x = 0,\ 0,24,\ 0,5,\ 0,76\ and\ 1$ using the Mecano-Synthesis technique. The samples were investigated using X-ray Diffraction, Rietveld Method, Differential Scanning Calorimetry and Ultraviolet–visible Spectrophotometry techniques which demonstrated that samples were formed with an orthorhombic structure with anisotropic microdeformation of 4.9 % on average. It was also possible to verify that the diffractogram peaks shift to the right as we gradually replace selenium with sulfur into the solution. The samples kept stable at temperatures up to 200 ^oC and they disintegrated at temperatures above 600 ^oC. Direct and indirect energy optical gaps were also observed from samples that showed different values from the literature and may be linked to two main factors: 1) the method used to obtain the energy absorption in which water was used as a solvent to solubilize with the sample and 2) mass concentration of samples in solvent. The values gained from the optical energy gap range from $0,67\ to\ 4,0\ eV$ for indirect gap and $4,1\ to\ 5,4\ eV$ for direct gap.

Keywords: Thermoelectric Materials, Mecano-Synthesis, X-ray Diffraction, Rietveld Method, Ultra Violet and Visible Spectrometry.

Resumen

Los semiconductores SnX_2 (donde $X = Se,\ S,\ Te$) han sido muy estudiados en los últimos años debido a la variedad de aplicaciones para dispositivos electrónicos, ópticos y optoelectrónicos, además de ser materiales de baja toxicidad, bajo costo, tener una estructura en capas y ser capaz de regular el gap óptico de energía a partir de la modificacion de la proporción de estequiometría del material. En este escenario, el trabajo produjo una solución sólida nanoestructurada $Sn(Se_{1-x}S_x)$ para $x = 0,\ 0,24,\ 0,5,\ 0,76\ y\ 1$ utilizando la técnica Mecano-Síntesis. Las muestras fueron investigadas utilizando las técnicas de Difracción de Rayos X, Método de Rietveld, Calorimetría Diferencial de Barrido y Espectrometría Ultravioleta Visible donde fue posible verificar que las muestras se formaron con una estructura ortorrómbica com microdeformacíon anisotrópica de $4,9$ % de en promedio, verificándose que los picos del difractograma se dislocan hacia la derecha a medida que substituimos gradualmente el selenio por azufre en la solución. Las muestras se mantuvieron estables para temperaturas de hasta 200 ^oC y se desintegraron a temperaturas superiores a los 600 ^oC. Se observaron gaps ópticos de energía directa e indirecta de las muestras que revelan valores diferentes de la literatura y pueden estar vinculadas al método utilizado para obtener la absorción de energía en la que se utilizó el agua como solvente para solubilizar con la muestra. Los valores obtenidos del gap óptico de energía varían de $0,67\ a\ 4,0\ eV$ para el gap indirecto y $4,1\ a\ 5,4\ eV$ para el gap directo.

Palabras-Clave: Materiales Termoeléctricos, Mecano-Síntesis, Difracción de Rayos X, Método de Rietveld, Espectrometría Ultra Violeta y Visible.

Sumário

1 Introdução **20**

2 Fundamentação Teórica **23**

2.1 Materiais Nanoestruturados (MN) 23

2.2 Materiais Termoelétricos 25

2.3 Mecano-Síntese (MS) 26

2.4 Estado da Arte 28

2.4.1 Sistema $\mathbf{Sn - Se - S}$ 28

2.5 Difração de Raios X (DRX) 30

2.6 Método de Rietveld 31

2.7 Tamanho de Cristalito e Microdeformação 36

2.8 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) 38

2.9 Espectrometria Ultra Violeta e Visível (UV-VIS) 40

3 Procedimentos Experimentais **44**

3.1 Fabricação das amostras 44

3.2 Difração de Raios-X (DRX) 46
3.3 DSC 47
3.4 Espectrometria (UV-Vis) 47

4 Resultados **50**

4.1 Difração de Raios X - DRX e Método de Rietveld - MR 50
4.1.1 **SnSe** - 1h 50
4.1.2 $\mathbf{SnSe_{0.76}S_{0.24}}$ - 2h 55
4.1.3 $\mathbf{SnSe_{0.5}S_{0.5}}$ - 1h 60
4.1.4 $\mathbf{SnSe_{0.24}S_{0.76}}$ - 1h 65
4.1.5 **SnS** - 15h 69
4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC 74
4.2.1 **SnSe** - 1h 74
4.2.2 $\mathbf{SnSe_{0.76}S_{0.24}}$ - 2h 75
4.2.3 $\mathbf{SnSe_{0.5}S_{0.5}}$ - 1h 76
4.2.4 $\mathbf{SnSe_{0.24}S_{0.76}}$ - 1h 78
4.2.5 **SnS** - 15h 79
4.3 Espectrometria Ultra Violeta e Visível - UV-VIS 80
4.3.1 **SnSe** - 1h 80
4.3.2 $\mathbf{SnSe_{0.76}S_{0.24}}$ - 2h 82
4.3.3 $\mathbf{SnSe_{0.5}S_{0.5}}$ - 1h 84
4.3.4 $\mathbf{SnSe_{0.24}S_{0.76}}$ - 1h 85

4.3.5 **SnS** - 15h 87

5 Conclusão **92**

6 Perspectivas Futuras **94**

Referências Bibliográficas **94**

Lista de Figuras

2.1 Representação esquemática de um material nanoestruturado mostrando a parte cristalina com círculos escuros e a região de interface com círculos brancos. 24

2.2 (a) Vaso de moagem com frasco, tampa e junta de vedação e (b) parte interna do moinho vibratório. 27

2.3 Representação da célula unitária da amostra $SnSe$ moída por uma hora mostrando as camadas lamelares. Os planos azuis horizontais representam o plano (001) e o plano na vertical representa o plano (100). 29

2.4 Difração de raios x por um cristal. 31

2.5 Modelo de uma célula DSC. 38

2.6 Processo de absorção de uma amostra. 40

2.7 Processo de absorção de uma amostra. 41

2.8 Processo de absorção do fóton para transições verticais e transições indiretas pela absorção da energia de fônons. 42

3.1 Moinho vibratório Spex SamplePrep, modelo 8000 Mixer/Mill. . . . 45

3.2 Parte Interna do Difratômetro de Raios X. 46

4.1 Identificação de fase da amostra $SnSe$ moída por 1 hora. O cif identificado foi $SnSe - 244267$. 51

4.2 Refinamento da amostra $SnSe$ moída por 1 hora. 52

4.3 Gráfico de FWHM em função do ângulo de difração (2θ) da amostra $SnSe$ moída por 1 hora. 52

4.4 Representação bidimensional e tridimensional do mapa de deformação da amostra SnSe moída por 1 hora. A figura (a) representa tridimensionalmente a deformação da amostra. A figura (b) representa a deformação da amostra ao longo dos eixos x e y. A figura (c) representa a deformação da amostra ao longo dos eixos x e z. A figura (d) representa a deformação da amostra ao longo dos eixos y e z. 54

4.5 Comparação dos difratogramas da amostra $SnSe_{0.76}S_{0.24}$ moída por 1 hora e 2 horas. 55

4.6 Comparação dos elementos puros Sn, Se e S com o padrão experimental. 56

4.7 Refinamento da amostra $SnSe_{0.76}S_{0.24}$ moída por 2 horas e a célula unitária indicando o plano (111). 57

4.8 Gráfico da largura a meia altura em função do ângulo de difração (2θ) da amostra $SnSe_{0.76}S_{0.24}$ moída por 2 horas. 57

4.9 Representação bidimensional e tridimensional do mapa de deformação da amostra $SnSe_{0.76}S_{0.24}$ moída por 2 horas. A figura (a) representa tridimensionalmente a deformação da amostra. A figura (b) representa a deformação da amostra ao longo dos eixos x e y. A figura (c) representa a deformação da amostra ao longo dos eixos x e z. A figura (d) representa a deformação da amostra ao longo dos eixos y e z. 59

4.10 Identificação de fase da amostra $SnSe_{0.5}S_{0.5}$ moída por 1 hora. O CIF teórico 57165. 61

4.11 Refinamento da amostra $SnSe_{0.5}S_{0.5}$ moída por 1 hora e a célula unitária indicando o plano (111). 61

4.12 Gráfico da largura a meia altura em função do ângulo de difração (2θ) da amostra $SnSe_{0.5}S_{0.5}$ moída por 1 hora. 62

4.13 Representação tridimensional do mapa de deformação da amostra $SnSe_{0.5}S_{0.5}$ moída por 1 hora. A figura (a) representa tridimensionalmente a deformação da amostra. A figura (b) representa a deformação da amostra ao longo dos eixos x e y. A figura (c) representa a deformação da amostra ao longo dos eixos x e z. A figura (d) representa a deformação da amostra ao longo dos eixos y e z. . . 64

4.14 Identificação de fase da amostra $SnSe_{0.24}S_{0.76}$ moída por 1 hora. O cartão ICSD utilizado para comparação é o CIF 57165. 66

4.15 Refinamento da amostra $SnSe_{0.24}S_{0.76}$ moída por 1 hora e a célula unitária indicando o plano (111). 66

4.16 Gráfico da FWHM em função do ângulo de difração (2θ) da amostra $SnSe_{0.24}S_{0.76}$ moída por 1 hora. 67

4.17 Representação tridimensional do mapa de deformação da amostra $SnSe_{0.24}S_{0.76}$ moída por 1 hora. A figura (a) representa tridimensionalmente a deformação da amostra. A figura (b) representa a deformação da amostra ao longo dos eixos x e y. A figura (c) representa a deformação da amostra ao longo dos eixos x e z. A figura (d) representa a deformação da amostra ao longo dos eixos y e z. . . 68

4.18 Identificação de fase da amostra SnS moída por 15 horas. Os cifs identificados foram $SnS - 24376$, $SnO_2 - 9163$ e $Sn_2S_3 - 15338$. . . 69

4.19 Refinamento do padrão DRX referente a amostra SnS moída por 15 horas e a célula unitária indicando o plano (111). 70

4.20 Gráficos da FWHM em função do ângulo de difração (2θ) das fases da amostra SnS moída por 15 horas (a) SnS e (b) SnO_2. 71

4.21 Representação tridimensional do mapa de deformação da amostra SnS moída por 15 horas. A figura (a) representa tridimensionalmente a deformação da amostra. A figura (b) representa a deformação da amostra ao longo dos eixos x e y. A figura (c) representa a deformação da amostra ao longo dos eixos x e z. A figura (d) representa a deformação da amostra ao longo dos eixos y e z. 73

4.22 (a) Curva de DSC; (b) identificação das fases indexadas para a amostra $SnSe$ moída por 1 hora depois do DSC. 74

4.23 (a) Curva de DSC; (b) identificação das fases indexadas para a amostra $SnSe_{0.76}S_{0.24}$ moída por 2 horas depois do DSC. 76

4.24 (a) Curva de DSC; (b) identificação das fases indexadas para a amostra $SnSe_{0.5}S_{0.5}$ moída por 1 hora depois do DSC. 77

4.25 (a) Curva de DSC; (b) identificação das fases indexadas para a amostra $SnSe_{0.24}S_{0.76}$ moída por 1 hora depois do DSC. 79

4.26 (a) Curva de DSC; (b) identificação das fases indexadas para a amostra SnS moída por 15 horas depois do DSC. 80

4.27 Gráfico da absorbância em função do comprimento de onda λ da amostra $SnSe$ moída por 1 hora. 81

4.28 Gráfico da Energia de Gap utilizando o método proposto por Tauc da amostra $SnSe$ moída por 1 hora do (a) Gap Direto; (b) Gap Indireto. 82

4.29 Gráfico absorbância em função do comprimento de onda λ da amostra $SnSe_{0.76}S_{0.24}$ moída por 2 horas. 83

4.30 Gráfico da Energia de Gap utilizando o método proposto por Tauc da amostra $SnSe_{0.76}S_{0.24}$ moída por 2 horas do (a) Gap Direto; (b) Gap Indireto. 83

4.31 Gráfico absorbância em função do comprimento de onda λ da amostra $SnSe_{0.5}S_{0.5}$ moída por 1 hora. 84

4.32 Gráfico da Energia de Gap utilizando o método proposto por Tauc da amostra $SnSe_{0.5}S_{0.5}$ moída por 1 hora do (a) Gap Direto; (b) Gap Indireto. 85

4.33 Gráfico absorbância em função do comprimento de onda λ da amostra $SnSe_{0.24}S_{0.76}$ moída por 1 hora. 86

4.34 Gráfico da Energia de Gap utilizando o método proposto por Tauc da amostra $SnSe_{0.24}S_{0.76}$ moída por 1 hora do (a) Gap Direto; (b) Gap Indireto. 86

4.35 Gráfico absorbância em função do comprimento de onda λ da amostra SnS moída por 15 horas. 87

4.36 Gráfico da Energia de Gap utilizando o método proposto por Tauc da amostra SnS moída por 15 horas do (a) Gap Direto; (b) Gap Indireto. 88

Lista de Tabelas

3.1 Massa dos elementos puros das amostras na estequiometria $\mathbf{Sn(Se_{1-x}S_x)}$. 44

3.2 Massa, volume do solvente (água destilada) e concentração das amostras na estequiometria $\mathbf{Sn(Se_{1-x}S_x)}$. 48

4.1 Valores da deformação ao longo dos eixos x, y e z para as amostras $SnSe_{0.76}S_{0.24}$ moídas por uma hora e por duas horas. 60

4.2 Comparações entre os valores dos parâmetros de rede, volume da célula unitária, densidade e tamanho médio dos cristalitos da amostra $SnSe_{0.5}S_{0.5} - 1h$. 65

4.3 Parâmetros de rede, volume da célula unitária, densidade e tamanho médio dos cristalitos obtidos para as amostras $SnSe$, $SnSe_{0.76}S_{0.24}$, $SnSe_{0.5}S_{0.5}$, $SnSe_{0.24}S_{0.76}$ e SnS. 71

4.4 Comparação entre as microdeformações para os eixos x, y e z para as amostras amostras $SnSe - 1h$, $SnSe_{0.76}S_{0.24} - 2h$, $SnSe_{0.5}S_{0.5} - 1h$, $SnSe_{0.24}S_{0.76} - 1h$, $SnS - 15h$. 72

4.5 Medidas dos gaps ópticos de energia das amostras $SnSe$, $SnSe_{0.76}S_{0.24}$, $SnSe_{0.5}S_{0.5}$, $SnSe_{0.24}S_{0.76}$ e SnS obtidos neste trabalho e de vários trabalhos anteriores. 89

Capítulo 1

Introdução

Os materiais termoelétricos vêm se destacando e sendo objeto de estudo na comunidade científica por ter a propriedade de converter diretamente, energia térmica em elétrica e vice-versa oferecendo uma solução alternativa de geração de energia e refrigeração [1]. A conversão de energia térmica em energia elétrica surge de um efeito físico descoberto por Thomas Johann Seebeck, em 1821, batizado de ”efeito Seebeck”. Esse fenômeno físico ocorre quando, ao aplicarmos uma diferença de temperatura entre os extremos de dois materiais diferentes, ”termopar”, elétrons livres deslocam-se para a extremidade mais fria criando uma diferença de potencial. O acréscimo na diferença de temperatura desse ”termopar” provoca um acréscimo na diferença de potencial [2]. No processo inverso temos a conversão de energia elétrica em energia térmica descoberto por Jean Charles Athanase Peltier, em 1834, ao observar que numa junção de dois metais, bismuto e cobre, tornava-se mais quente quando percorrida por uma corrente elétrica num sentido e mais fria quando a corrente era percorrida no sentido contrário, levando o nome de ”efeito Peltier” [3].

Os materiais termoelétricos que apresentam cristalitos de dimensões nanométricas expressam características especiais em relação às propriedades térmicas, elétricas, magnéticas e ópticas devido a redução da condutividade térmica da rede [4], [5], [6], alcançando melhores resultados na eficiência de conversão da energia termoelétrica. Obter nanoestruturas com as propriedades desejadas tornou-se um assunto de grande interesse científico devido a transcendência dessas aplicações no campo tecnológico e industrial.

Um dos processos para obter material nanoestruturado é a Síntese Mecânica, também conhecida como Mecano-Síntese (MS), cujo método consiste em reduzir o tamanho dos cristalitos através da moagem de pós elementares. Neste processo os pós são submetidos a constantes colisões com as esferas e cilindro de moagem, sendo repetidamente soldados a frio, quebrados e ressoldados.

com a repetição de soldagem a frio, quebra e ressoldagem da amostra em pó no estado sólido disposto em um moinho com esferas a alta energia, resultando na formação da liga [6].

No estudo realizado por ZHAO et al, 2014 foi reportado uma expressiva eficiência termoelétrica para monocristais de SnSe com valores de condutividade térmica inferior a $(0,4W/mK\ em\ 923\ K)$ e consequentemente valores de $ZT \approx 2,6 \pm 0,3\ e\ ZT \approx 2,3 \pm 0,3$ para 923 K ao longo das direções cristalográficas "b"e "c", respectivamente [7]. No entanto os grupos de pesquisas envolvidos no estudo deste material não conseguiram alcançar o valor reportado anteriormente. WEI et al, 2016 deduziram após uma análise cuidadosa que a densidade do material reportada por ZHAO, et al, 2014 não pode ser aferida a monocristais de SnSe totalmente densos, uma vez que a densidade das amostras da [7] são inferiores aos valores previstos teoricamente. Isto implica no fato dos valores apresentados para a figura de mérito e condutividade térmica não serem intrínsecos a monocristais de SnSe [8]. Isso motivou os pesquisadores a investigar esses materiais.

Materiais com uma estequiometria parecida têm sido investigados pelo grupo do Programa de Pós-Graduação em Física (PPGFIS) da Universidade Federal do Amazonas (UFAM), tanto experimentalmente quanto teoricamente utilizando os cálculos da teoria funcional de densidade (DFT). MICHIELON et al, 2015 investigaram as transições de fase induzidas com altas pressões na liga nanoestruturada SnSe utilizando difração de raios X (DRX) por dispersão angular em uma fonte síncroton, juntamente com os cálculos de DFT. Os resultados mostraram o surgimento de novos picos entre 4,0 e 8,2 GPa indicando a uma transição de fase. A pressão crítica para a transição de fase obtida em ambos os cálculos teóricos e experimentais foi de 4,0 GPa [9]. MITSUO et al, 2017 produziram o composto SnSe

pelas técnicas de MS e fusão. Eles observaram que o composto, quando produzida por MS tem uma forte dependência com a atmosfera e eficiência na produção de pós nanoestruturados. Por outro lado, ao sintetizar o composto SnSe pela técnica de fusão foi observado uma baixa porcentagem de defeitos em sua estrutura com tamanho médio de cristalito na ordem de micrômetros [10]. FERREIRA, 2016, no seu trabalho de dissertação, utilizou os elementos Sn, Se, S para formar a solução sólida nanoestruturada $SnSe_{0.5}S_{0.5}$ por MS e estudou a sua estrutura, morfologia, e comportamento térmico. O tempo de moagem foi de 1h e 10 h. Nesta pesquisa, foi confirmado uma única fase de simetria ortorrômbica (Grupo Espacial PNMA) lamelar com tamanho médio de cristalito de 17,8 nm e 19,6 nm referente as amostras moídas por 1h e 10 h, respectivamente. Também foi verificado uma instabilidade térmica e uma possível evaporação dos elementos Se e S a uma temperatura acima de 240 ^oC. Os trabalhos anteriores inspiraram questionamentos sobre a estrutura, morfologia, estabilidade térmica e energia de gap óptico da solução sólida SnSeS com a variação na concentração de Se e S na estequiometria $Sn(Se_{1-x}S_x)$, conforme os objetivos definidos a seguir.

Com isso este trabalho teve como objetivo geral produzir a solução sólida nanoestruturada na estequiometria $Sn(Se_{1-x}S_x)$ pela técnica de Mecano-Síntese (MS) utilizando os valores de x na proporção (0, 0,24, 0,5, 0,76 e 1). Tem como objetivo específico obter e analisar os parâmetros de rede e tamanho de cristalito da solução sólida $Sn(Se_{1-x}S_x)$ variando x na proporção (0, 0,24, 0,5, 0,76 e 1) através da técnica de difração de raios X (DRX) e método de Rietveld. Averiguar a estabilidade térmica das amostras através da técnica Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). Medir e analisar o gap das amostras utilizando a técnica de Absorbância UV-VIS.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

2.1 Materiais Nanoestruturados (MN)

Os MN podem ser monofásicos ou multifásicos com o tamanho de cristalito entre 1 e 100 nanômetros. São constituídos por uma componente cristalina, menores que 100 nanômetros, que mantém as propriedades da estrutura do material massivo, e outra interfacial, formada por diversos tipos de defeitos (regiões de interfaces, contornos de cristalitos, discordâncias, etc.) podendo corresponder até 50% do volume do material [2]. Esta classe de materiais apresenta propriedades diferentes em relação a materiais policristalinos convencionais na forma bulk, das quais pode-se destacar: resistência aumentada, alta dureza, taxas de difusão extremamente altas e menor tempo de sinterização [6].

Estudos mostram que os MN formados por MS tem uma rigidez (resistência de um corpo à deformação por uma força aplicada) 4 a 5 vezes maior que materiais formados por cristalitos maiores [12] e [13]. Dentre os principais fatores que contribuem para o aumento da rigidez dos materiais pode-se destacar o tamanho de cristalito, que tem a maior contribuição no aumento da sua rigidez e explicado pela relação Hall-Petch:

$$\sigma(ou\ H) = \sigma_o(ou\ H_o) + kd^{-1/2} \tag{2.1}$$

onde σ é o fluxo de escoamento, H é a dureza, d é o tamanho de cristalito,

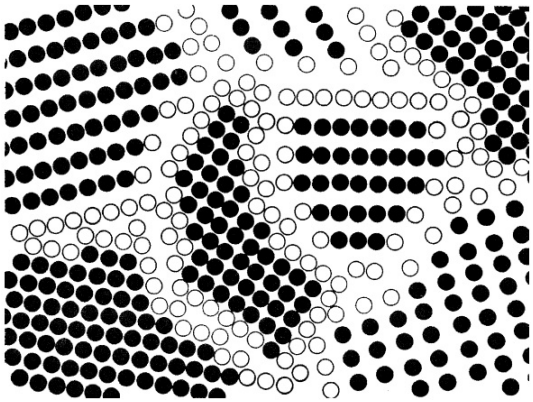


Figura 2.1: Representação esquemática de um material nanoestruturado mostrando a parte cristalina com círculos escuros e a região de interface com círculos brancos [11].

σ_o, H_o, *e* k são constantes. Essa relação explica a dependência do tamanho de cristalito com a resistência ou dureza do material. Fisicamente materiais de dimensões menores possuem mais cristalitos criando mais desordens nas orientações cristalográficas e regiões de interface resultando na dificuldade de escoamento de um cristalito para outro [6]. O segundo fator está na tensão da rede, proveniente dos defeitos introduzidos durante a moagem, como consequência do aumento da microdeformação.

Estudos [14], [15] verificaram que a temperatura de transição da fragilidade de ductibilidade (DBTT) dos MN, que mede a capacidade do material de ser deformado sem se quebrar, diminui com a redução do tamanho dos cristalitos. Melhorias na ductibilidade foram observadas no estado nanocristalino somente quando os cristalitos maiores apresentam pouca ductibilidade. O comportamento mecânico dos MN ainda precisa de um estudo mais aprofundado para melhor entendimento e produção de materiais dúcteis dos compostos intermetálicos e cerâmicos [6].

2.2 Materiais Termoelétricos

A grandeza que expressa a eficiência dos materiais termoelétricos é a figura de mérito (ZT) que é definida pela relação 2.2:

$$ZT = \frac{S^2 T \delta}{\kappa} \tag{2.2}$$

onde S é o coeficiente de Seebeck, T é a diferença de temperatura de entrada e saída do material [16], δ é a condutividade elétrica e κ é a condutividade térmica [2]. Materiais termoelétricos com valores de $ZT < 1$ são 30% inferiores ao limite de Carnot [17] e para $ZT > 1$ são materiais com potência para o mercado [18]. Uma das informações que tiramos da equação 2.2 é o fato de que os materiais termoelétricos são mais eficientes quando têm uma boa condutividade elétrica e uma baixa condutividade térmica. A temperatura média T é colocada na equação para tornar a grandeza adimensional [19].

A figura de mérito é afetada também pelos portadores de carga (η_p). Quando aumentamos os portadores de carga aumentam tanto κ quanto δ, porém à medida que aumentamos η_p, aumenta significativamente a condutividade térmica eletrônica (κ_{el}) mas não a condutividade térmica da rede (κ_{pl}), onde $\kappa = \kappa_{el} + \kappa_{pl}$. Portanto quando aumentamos η_p a razão entre δ e κ aumenta.

Por ouro lado, a medida que aumentamos η_p a energia de Fermi (ϵ_f) e a energia média da mobilidade dos portadores aumentam sendo que ϵ_f aumenta mais rapidamente fazendo S diminuir com o aumento de η_p. Isso mostra a dificuldade de otimizar η_p para obter um aumento de ZT [20]. Os valores de η_p para os materiais semicondutores variam entre 10^{14} e 10^{21} portadores/cm^3 [21].

Na busca de melhores resultados termoelétricos, materiais semicondutores nanoestruturados tem sido estudados [22]. Estes estudos relatam que valores de ZT de uma liga de SnSe policristalinos são menores do que em monocristais devido às fracas propriedades de transporte elétrico [23]. Os MN apresentam características especiais em relação às propriedades térmicas, elétricas, magnéticas, ópticas e es-

truturais e tem obtido melhores resultados na eficiência de conversão termoelétrica devido a redução da condutividade térmica da rede [2] uma vez que apresentam uma alta região de interface que dificulta a propagação dos fônons na rede.

2.3 Mecano-Síntese (MS)

A MS é uma técnica que consiste na produção de MN através do processo de soldagem, fratura e ressoldagem de uma mistura de partículas em uma carga de esferas moedoras altamente energéticas dentro de um vaso de moagem [4]. Essa técnica foi desenvolvida na década de sessenta por John Benjamin [24] para produzir superligas resistentes à dispersão de óxido, baseadas em níquel, para aplicações de turbinas a gás [6].

A natureza da fase formada por MS depende de vários fatores, como por exemplo: tipo de moinho, recipiente de moagem, energia aplicada, tempo de moagem, relação de massa entre as esferas e a amostra em pó, atmosfera da moagem e temperatura. O jarro de moagem é importante e precisa ser muito resistente para suportar os choques das esferas nas suas paredes internas, bem como para não contaminar a amostra com resquícios do próprio jarro [6]. O formato do jarro também é importante, pois dependendo do seu formato as esferas podem rolar em torno das paredes internas necessitando de um tempo maior que num jarro de superfície plana [6]. O jarro e as esferas utilizadas na técnica MS foram de aço inoxidável, sendo o jarro de formato cilíndrico com uma capacidade de 65 ml. A Figura [2.2(a)], apresenta o jarro de moagem utilizado para a formação da solução sólida $Sn(Se_{1-x}S_x)$ no Moinho Vibratório.



(a)



(b)

Figura 2.2: (a) Vaso de moagem com frasco, tampa e junta de vedação e (b) parte interna do moinho vibratório. Fonte: [5].

A velocidade de rotação de um moinho vibratório determina a energia cinética aplicada a amostra a ser moída. Essa energia aplicada tem certas limitações, pois acima de uma velocidade crítica as esferas se movimentam junto com o jarro fixando-se nas paredes internas dependendo do projeto do moinho [6]. Outra limitação da velocidade máxima corresponde que em velocidades altas o jarro pode assumir valores altos de temperatura podendo ser vantajoso por um lado para promover homogeneização ou liga na amostra, mas por outro desvantajoso já que o

aumento da temperatura acelera os processos de transformação e resulta na decomposição de soluções sólidas supersaturadas ou outras fases formadas durante a moagem. A figura [2.2(b)] mostra a parte interna do Moinho Vibratório utilizado para a formação das amostras.

2.4 Estado da Arte

2.4.1 Sistema Sn − Se − S

O sistema binário do tipo $Sn-X$ (onde X = Se, S, Te) tem grande importância na comunidade científica por ter grande aplicação para dispositivos eletrônicos, ópticos e optoeletrônicos (interação de fenômenos ópticos e eletrônicos) [25], além de serem materiais com baixa toxicidade, baixo custo e estrutura em camadas (caracterizando fortes ligações covalentes entre os átomos de mesma camada e ligações fracas de Van der Waals entre camadas diferentes) [26], [18]. A Fig.2.3 mostra as camadas lamelares na estrutura ortorrômbica do composto SnSe. Materiais com esta característica estrutural apresenta vários tipos de aplicações, como células solares [25], sistemas de gravações holográficas, dispositivos de infravermelho, memória de comutação, lasers e detectores de radiação [27], [28], [29].

Sob condições ambientes os compostos $SnSe$ e SnS apresentam estrutura ortorrômbica com o grupo espacial Pnma, possuindo oito átomos na célula unitária. As direções axiais a, b e c tem deformações diferentes levando a uma natureza anisotrópica. O gap de energia óptica do composto $SnSe$ pode apresentar característica de gap direto e indireto com valores iguais a $0,9\ eV$ e $1,3\ eV$, respectivamente [30]. Destaca-se que em temperaturas acimda de 800 K uma transição estrutural da fase ortorrômbica (Pnma) para (Cmcm) ocorre, acompanhada de uma redução no valor do gap [25]. Conforme citado anteriormente, a literatura já reportou para monocristais de SnSe um alto valor de ZT ressaltando seu potencial como material termoelétrico [25]. Em relação ao composto SnS, ressalta-se que este apresenta um custo mais baixo e uma alta absorção de energia óptica com um coeficiente de absorção na ordem de 10^4 e 10^5 com gap de energia próximo do silí-

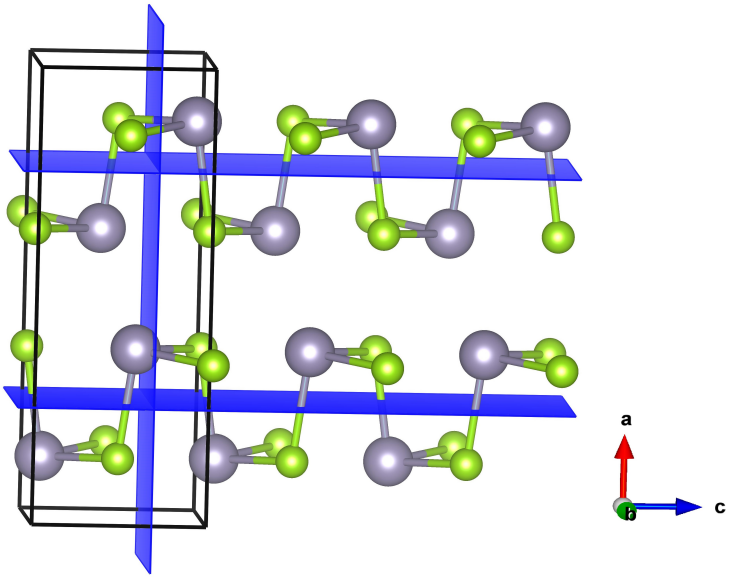


Figura 2.3: Representação da célula unitária da amostra $SnSe$ moída por uma hora mostrando as camadas lamelares. Os planos azuis horizontais representam o plano (001) e o plano na vertical representa o plano (100).

cio, 1,1 eV [31]. Porém, o composto SnS apresenta baixa mobilidade de transporte resultando em baixos valores de condutividade elétrica. Isto afeta diretamente suas propriedades termoelétricas [32], [33]. Uma tentativa de melhorar sua performance termoelétrica é através da manipulação da estrutura de banda eletrônica a partir da substituição de S por Se gradativamente e fazendo correlacionar a massa efetiva (surgem da movimentação dos elétrons através da rede e são geradas a partir de regiões de potenciais com curvaturas acentuadas) com a mobilidade dos portadores (mobilidade das cargas elétricas, elétron ou buraco) através da relação 2.3 [32].

$$\beta \propto (m^*)^{3/2}\mu \tag{2.3}$$

Onde β é o fator de qualidade de um material termoelétrico, m^* é a massa efetiva e μ é a mobilidade de portadores.

Para semicondutores com configuração $Sn - X_2$, onde X=S, Se ou Te, te-

mos a possibilidade de ajustar seu gap óptico de energia de acordo com mudanças na quantidade de S e Se. Tais compostos tem intensa absorção no espectro eletromagnético, tornando-se um material candidato para aplicações fotovoltaicas e optoeletrônicas [34], [35], [26], [36], [37]. Em um estudo recente, Melquiades et al. [37], reportaram uma solução sólida de SnSSe que a estrutura trigonal permaneceu estável após 100 h de síntese mecânica. Ainda neste estudo, a análise dos resultados de medidas de absorbância óptica revelaram cinco valores de energia de gap ópticas diretas, variando de $1,99\ eV\ a\ 4,56\ eV$. Segundo os autores, a origem dos múltiplos valores de band gap pode estar relacionada à presença de heterogeneidades esqueqiométricas presentes na amostra ou às complexidades microestruturais inerentes ao material [37]. He et al. [32], investigaram a performance termoelétrica de cristais de $SnS_{1-x}Se_x$ através de estudos da estruturas de banda eletrônica com dependência da temperatura sintetizados utilizando o método de gradiente de temperatura. Como resultado os autores ressaltam que a substituição de S por Se suaviza o espalhamento dos fônons, diminuindo a condutividade térmica e aumentando o valor de ZT, encontrando valores máximos de $ZT \sim 1,6$ para $T = 873\ K$ e $ZT \sim 1,25$ para $T = 300\ a\ 873\ K$ [32].

2.5 Difração de Raios X (DRX)

O DRX é uma técnica muito eficaz para investigar a estrutura fina da matéria, podendo revelar detalhes da ordem de 10^{-7} mm. Ela foi descoberta em 1912 quando aprimoravam a técnica de incidência de raios X para estudar a estrutura interna de objetos opacos como filmes finos (revestimentos de pequena espessura numa faixa de 10 nm a 10 μm) e o corpo humano. Quando incidiram um feixe de raios X num cristal, observaram um padrão de interferência [38]. A Difração é o fenômeno de espalhamento entre duas ou mais ondas pela sua relação de fase. Após a incidência de um feixe de raios X sobre uma amostra ocorre o espalhamento dos raios X pelos planos atômicos de um cristal, a contribuição dos raios X para o feixe espalhado em mesma fase resulta em picos mais intensos num coletor [39]. O padrão de interferência somente é observada quando o comprimento de onda é

da mesma ordem das distâncias interatômicas do material [13].

A condição para que o fenômeno de DRX seja observado é que a distância interplanar seja da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda incidente na amostra em estudo e é expressa pela lei de Bragg 2.4:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \tag{2.4}$$

onde n é um número inteiro chamado de ordem de difração e é igual ao número de comprimentos de onda na diferença de caminho entre os raios espalhados pelos planos adjacentes, d é a distância interplanar para o conjunto de planos hkl, índice de Miller, da estrutura cristalina e θ é o ângulo de incidência dos raios X onde pode ser observado na figura 2.4 [38]. Com essa equação conseguimos determinar as distâncias interplanares e assim os planos que causam a difração.

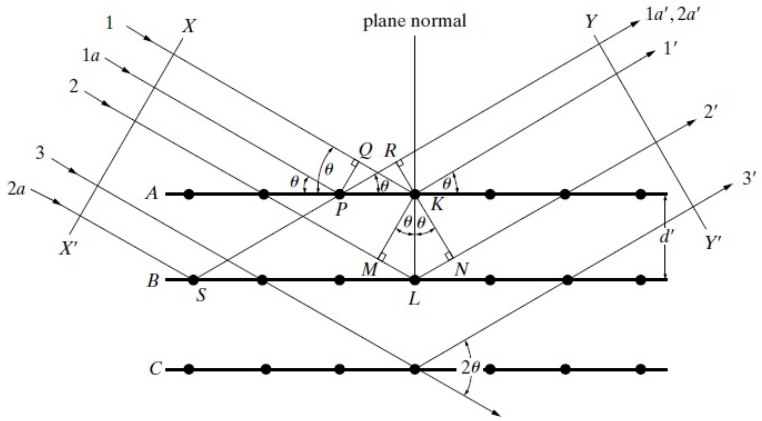


Figura 2.4: Difração de raios x por um cristal. Fonte: [38].

2.6 Método de Rietveld

O Método de Rietveld (MR) tem por finalidade ajustar um padrão de difração teórico a um difratograma medido experimentalmente, conseguindo assim informações sobre a estrutura do cristal e informações analíticas do material [38]. Esse

método foi desenvolvido por Hugo M. Rietveld para refinamento de estruturas cristalinas a partir de difração de nêutrons [40].

O ajuste entre o padrão de difração teórico e o experimental é realizado pelo método dos mínimos quadrados das diferenças entre as intensidades de difração calculadas e observadas expressa pela equação 2.5:

$$S_y = \sum_i \omega_i (y_{obs.} - y_{calc.})^2 \tag{2.5}$$

onde w_i é o peso de cada intensidade dado por $w_i = 1/y_i$, $y_{obs.}$ é a intensidade observada na i-ésima interação e $y_{calc.}$ é a intensidade calculada na i-ésima interação.

O cálculo para a intensidade dos picos $y_{calc.}$ de uma fase no difratograma é dado pela expressão 2.6:

$$y_{calc.} = \phi_{RSi} S \sum_k J_k Lp_k |F_k|^2 \Omega_{ki} a_{ki} P_k + y_{bi} \tag{2.6}$$

onde ϕ_{RSi} é a correção da rugosidade superficial devido as variações do relevo que pode ser da superfície da amostra; S é o fator de escala que ajusta a intensidade em relação à altura dos picos; Ω_{ki} é a função do perfil das reflexões de Bragg responsável por ajustar o formato do pico de difração; a_{ki} é a função de assimetria na i-ésima interação; Lp_k representa o fator de Lorentz e fator de polarização que corrige a divergência do feixe de raios X incidente, monocromatização parcial e corrige a polarização causada pela passagem dos raios X na amostra [41]; $|F_k|$ é o fator de estrutura para k-ésima reflexão de Bragg que fornece a razão da amplitude entre radiação espalhada pelo plano (hkl) de uma célula unitária e a radiação espalhada por um único elétron nas mesmas condições; P_k é a função de orientação preferencial; e y_{bi} é a intensidade da radiação de fundo para a i-ésima interação [42].

Na presença de mais de uma fase, deve ser adicionado mais um somatório à equação 2.6 devido a possível superposição de picos na intensidade de um ponto causando uma contribuição a mais. Logo, a expressão para o cálculo da intensidade dos picos pode ser dada por:

$$y_{calc.} = \phi_{RSi} \sum_{l} S_l \sum_{k} J_{kl} L p_{kl} |F_{kl}|^2 \Omega_{kli} a_{kli} P_{kl} + y_{bi} \tag{2.7}$$

O termo ϕ_{RSi} não participa do somatório considerando que os cristalitos de todas as fases estão distribuídas de forma aleatória, sendo uma característica apenas da amostra e não de cada fase [42].

As funções de perfil mais usadas são baseadas em distribuições Gaussianas e Lorentzianas. Baseado nisso, é bem conhecido o fato de que o perfil dos picos de difração pode ser descrito por uma função Pseudo - Voigt (uma aproximação da função Voigt devido ao custo computacional) que usa uma combinação linear entre uma distribuição Gaussiana e uma Lorentziana. Sua descrição matemática é dada por (2.8):

$$pV - TCHZ = \eta L + (1 - \eta) G \tag{2.8}$$

onde $pV-TCHZ$ é a função Pseudo-Voigt de Thompson-Cox Hastings modificada, η é a fração lorentziana dada pela equação (2.9):

$$\eta = 1,36603q - 0,47719q^2 + 0,1116q^3 \tag{2.9}$$

em que q é uma relação entre o coeficiente Lorentziano γ e a largura de linha a meia altura Γ, conforme expressa na equação (2.10):

$$q = \gamma/\Gamma \tag{2.10}$$

A função Γ e γ são dadas pelas equações (2.11) e (2.12), respectivamente:

$$\Gamma^5 = \Gamma_G^5 + A\Gamma_G^4\gamma + B\Gamma_G^3\gamma^2 + C\Gamma_G^2\gamma^3 + D\Gamma_G\gamma^4 + \gamma^5 \tag{2.11}$$

e

$$\gamma = \frac{X + X_s \cos\phi}{\cos\theta} + \left(Y + Y_e \cos\phi + \gamma_s d^2\right) \tan\theta \tag{2.12}$$

Na equação (2.11), $A = 2,69269, B = 2,42843, C = 4,47163, D = 0,07842$ são constantes de normalização e Γ_G é a componente de Gauss (modificada por Young & Desai, 1989) da largura total a meia altura, expressa pela equação (2.13).

$$\Gamma_G = \sqrt{(8\ln 2)\sigma^2} \tag{2.13}$$

Na equação (2.12) o primeiro termo, $X + X_s$, representa o alargamento Lorentziano de Scherrer, onde X_s, é um coeficiente de anisotropia para a correção quando um conjunto de reflexões tem uma anisotropia no tamanho de cristalito diferente de outro conjunto. Este efeito ocorre quando a amostra contém falhas de empilhamento que ampliarão algumas reflexões deixando uma sub-rede com reflexões nítidas sem modificação por meio de falha de empilhamento [43]. O segundo termo, $(Y + Y_e \cos\phi + \gamma_s d^2)\tan\theta$ descreve o alargamento da deformação e também inclui um coeficiente de anisotropia, Y_e, ϕ é o ângulo entre cada reflexão do plano e o eixo de rotação principal da n-ésima ordem do grupo espacial (geralmente o

eixo c). Ainda no segundo termo da equação (2.12), γ_s é a porção atribuída ao alargamento de microdeformação descrita por uma forma semi-empírica que foi desenvolvida por STEPHENS, 1999 [44] dada pela equação (2.14).

$$\gamma_s = \eta\Gamma_s \tag{2.14}$$

Onde Γ_s é a microdeformação expressa pela equação (2.15):

$$\Gamma_s^2 = \sum_{HKL} S_{HKL} h^H k^K l^L, H + K + L = 4 \tag{2.15}$$

Para o caso de uma estrutura ortorrômbica, a expressão da microdeformação é dada por:

$$\Gamma_s^2 = S_{400}h^4 + S_{040}k^4 + S_{004}l^4 + 3(S_{220}h^2k^2 + S_{202}h^2l^2 + S_{022}k^2l^2) \tag{2.16}$$

Na expressão (2.13), σ^2 é a variância Gaussiana dos picos dada pela equação (2.15):

$$\sigma^2 = \left((U + \sigma_s^2 d^4)\tan^2\theta + V\tan\theta + W + P/\cos^2\theta\right) \tag{2.17}$$

Na equação (2.17) o termo σ_s representa a contribuição Gaussiana do alargamento e é expressa pela equação (2.18). O termo d representa a distância entre os planos da rede, θ é o ângulo de Bragg e os termos U, V e W são os coeficientes descritos por CAGLIOTTI et al,1958 [45], P é o coeficiente de Scherrer para o

alargamento Gaussiano.

$$\sigma_s = (1 - \eta)\Gamma_s \tag{2.18}$$

Na equação (2.8) as funções Lorentziana (L) e Gaussiana (G) são dadas pelas expressões:

$$L = \frac{\Gamma}{2\pi} \frac{1}{[(\Gamma/2)^2 + t^2]} \tag{2.19}$$

e

$$G = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[\frac{-(\triangle T - t)^2}{2\sigma^2}\right] \tag{2.20}$$

O termo $\triangle T$ representa a diferença entre a posição de reflexão e o ponto de perfil (T).

2.7 Tamanho de Cristalito e Microdeformação

Através do MR é possível obter informações para calcular o tamanho de cristalito (D) e as microdeformações (ε) que são dadas pelas equações:

$$D = \frac{0,91\lambda}{\beta_L \cos\theta} \tag{2.21}$$

$$\varepsilon = \frac{\beta_G}{4\tan\theta} \tag{2.22}$$

Onde β_G e β_L são as convoluções das componentes Gaussiana e Lorentziana, respectivamente. A equação (2.21) é utilizada apenas para amostras com deformação isotrópica [43]. O método utilizado para o cálculo dessas convoluções é o *single-line* e as equações são dadas por:

$$\beta_G = \frac{\pi\Gamma}{2}\left(\frac{\pi(1-0,74417\eta-0,24781\eta^2-0,00810\eta^3)}{\ln 2}\right)^{1/2} \quad (2.23)$$

$$\beta_L = \frac{\pi\Gamma}{2}\left(\pi(0,74417\eta-0,19289\eta^2+0,07783\eta^3)\right) \quad (2.24)$$

onde os termos η e Γ foram definidos na seção (2.6).

O cálculo da microdeformação da rede também pode ser descrita por uma superfície no espaço recíproco na qual a distância radial de origem é dado por:

$$S_s(hkl) = \left(\frac{\pi d^2}{18000}\sqrt{\sum_{HKL} S_{HKL}h^H k^K l^L}\right) 100\% \quad (2.25)$$

Onde a função é apropriada para a simetria de Laue [43]. A equação (2.25) é utilizada quando a deformação da amostra for anisotrópica [43]. O software utilizado para aplicação desse método foi o GSAS (Sistema de Análise de Estrutura Geral) + EXPGUI (interface gráfica para utilização do GSAS) por ser um software gratuito e bem acessível [43], [46], [18].

2.8 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica utilizada para acompanhar os efeitos de calor associados com as mudanças físicas e/ou químicas de uma dada amotra em estudo. Transições de fase, reações de desidratação, de dissociação, de decomposição, de óxido-redução são algumas das alterações que podem ser acompanhadas por DSC. A técnica de DSC consiste em medir a diferença entre a energia fornecida à substância e a um material de referência em função da temperatura, através de um pulso elétrico gerado por termopares. A Fig.[2.5] ilustra o esquema simplificado de uma célula DSC.

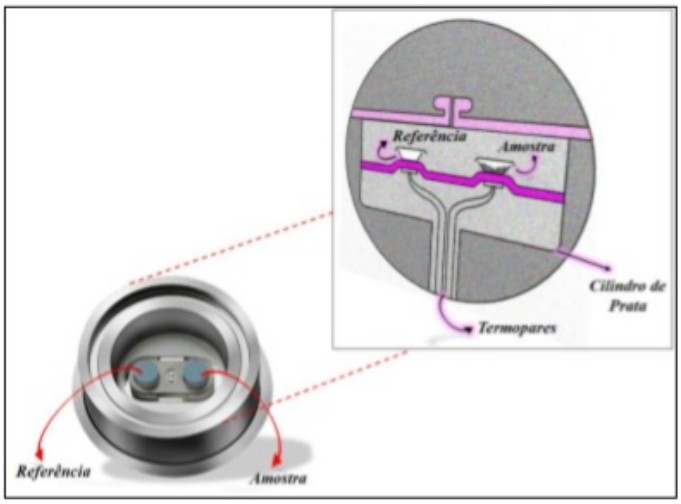


Figura 2.5: Modelo de uma célula DSC. Fonte: Zeane Borges [27].

As temperaturas da substância e do material de referência são controlados para que tenham a mesma temperatura no processo. Watson e Colab [47] foram os primeiros a utilizar esse método para descrever a técnica instrumental desenvolvida em 1963. O processo utilizado baseava-se em manter a amostra e um material de referência à mesma temperatura com a inserção de energia elétrica a uma razão linear. A curva obtida é o fluxo de calor (taxa de energia térmica transferida de uma determinada superfície dada em $mcal/s$) em função da temperatura. Para uma curva DSC, o pico no sentido ascendente se refere a um processo exotérmico,

quando a substância aquecida libera energia térmica. Enquanto que um pico no sentido descendente se refere a um processo endotérmico, quando a substância aquecida absorve energia térmica [48].

A razão de aquecimento para um maior ou menor efeito depende da natureza da amostra e do suporte. Foi observado que os picos das reações endotérmicas apresentam melhor resolução quando obtidos por suportes feitos de materiais com baixas condutividades térmicas. Como as reações endotérmicas se iniciam na interface da amostra com a parede da cavidade do suporte, para um suporte metálico, o calor é rapidamente transferido do metal para a amostra a uma temperatura mais baixa, assim mascarando o início da reação por compensar o efeito endotérmico antes que ele possa atingir a junção termopar [48].

As vantagens dessa técnica são:

- Rapidez nas determinações.
- Pouca massa de amostra, fazendo com que haja uma distribuição de temperatura uniforme e diminua o tempo de resposta do equipamento.
- A amostra pode ser sólida ou líquida.
- Aplicável a processo de resfriamento e medidas sob alta pressão.
- Estuda diferentes tipos de reações químicas [48].

As desvantagens dessa técnica são:

- Precisão e exatidão relativamente baixas (5 % - 10 % em muitos casos).
- Não permitem determinar com precisão a entalpia de reações sobrepostas.
- Inexatidão na determinação da área do pico devido à mudança de linha base durante a transição ou reação.

2.9 Espectrometria Ultra Violeta e Visível (UV-VIS)

A espectrometria UV-Vis é uma técnica utilizada para a determinação quantitativa e qualitativa de compostos orgânicos e inorgânicos contendo grupos absorventes. O processo consiste na incidência de radiações como a visível (comprimento de onda de 380 a 780 nm) e a ultravioleta (1 a 380 nm) sobre uma amostra, fazendo com que elétrons da camada mais externa ou dos elétrons de ligação sofram transições pela absorção da energia quantizada. A absorção de energia leva a transição do estado de menor energia para um estado de maior energia. Ao retornar ao seu estado fundamental ocorre a emissão de radiação. A Figura 2.6 ilustra o processo de absorção e os vários níveis de energia que os elétrons podem ocupar.

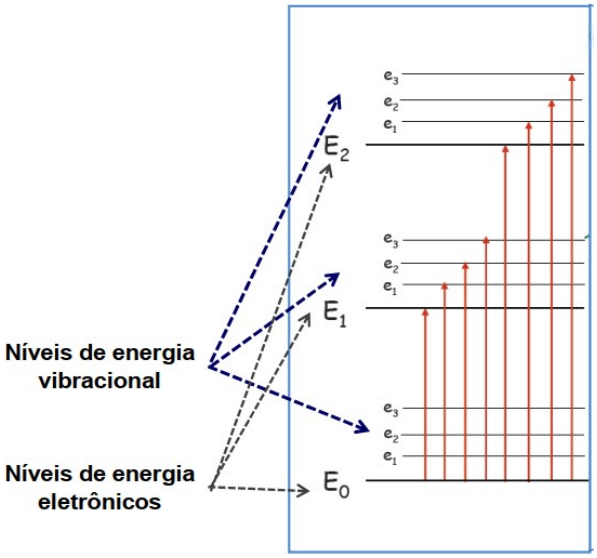


Figura 2.6: Níveis de energia eletrônicos e vibracionais [49].

Na maioria das moléculas, os orbitais de menor energia são ocupados, correspondendo às ligações σ. Os orbitais π tem um nível de energia um pouco mais alto, e os orbitais não ligantes (η) tem uma energia mais alta ainda. Os orbitais antiligantes (desocupados) (π^* e σ^*) são os de maior energia [50].

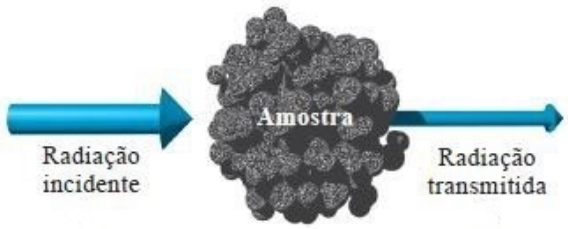


Figura 2.7: Processo de absorção de uma amostra [51].

A equação que determina a quantidade de luz absorvida pela amostra é fundamentada pela lei de Lambert-Beer:

$$I = I_0 e^{-\alpha b} \tag{2.26}$$

Onde I é a radiação transmitida e I_0 é a radiação incidente. A Fig.2.7 representa a incidência e a transmissão da radiação na amostra.

$$\ln(I_0/I) = \ln(e^{-\alpha b}) = \varepsilon bc = A \tag{2.27}$$

Fazendo uma mudança de base logarítmica, temos:

$$\alpha = \frac{\log(I_0/I)}{b \log(e)} \tag{2.28}$$

$$\alpha = \frac{(2,3026)\log(I_0/I)}{b} \tag{2.29}$$

Onde $\ln(10) = 2,3026$, A representa a absorbância, α é o coeficiente de absorção, I_0 é a intensidade de luz incidindo na amostra e I é a intensidade de luz saindo da cela da amostra. A absortividade molar (ε) é uma grandeza característica da espécie absorvente e depende do comprimento de onda da radiação incidente, unidade de medida dada em $Lmol^{-1}cm^{-1}$, b representa a distância percorrida pelo

feixe através da amostra e é dada em cm e c é a concentração da espécie absorvente dada em $molL^{-1}$ [52].

Uma teoria proposta por Hall, Bardeen e Blatt verificou o coeficiente de absorção óptica com os parâmetros fundamentais da estrutura de banda. Foram previstos dois processos: no primeiro a absorção do fóton, com vetor k, leva o elétron para outro nível sendo conservado no próprio sistema (transições verticais). O limiar de baixa energia para a absorção ocorre na energia do fóton correspondente à separação mínima de energia, medida verticalmente em um gráfico de zona reduzida entre a banda de valência e a de condução. No segundo processo, indireto, o vetor k não é conservado dentro do sistema eletrônico e sim é obtida pela emissão ou absorção da energia de fônons. Essa representação pode ser visto na Fig.2.8.

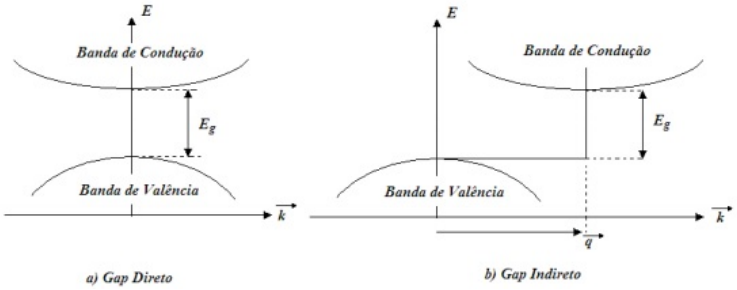


Figura 2.8: Processo de absorção do fóton para transições verticais e transições indiretas pela absorção da energia de fônons. Fonte: [53].

O processo é representado como uma transição diagonal em um gráfico de zona reduzida. A energia limiar para as transições indiretas corresponde à separação mínima de energia, sem restrição entre a banda de valência e condução menos a energia de um fônon com vetor k exigido. Se os dois limiares estiverem bem separados, pode-se ver uma separação do espectro de absorção em duas regiões. uma em que o processo de absorção é dominado por transições diretas e outra para transições indiretas [54].

Uma maneira de obter a energia de gap através das medidas de absorção é utilizar o método de Tauc proposto em 1966 [55] dado pela Equação 2.30:

$$\alpha(\nu)h\nu = B(h\nu - E_{opt.})^m \tag{2.30}$$

Onde $h\nu$ é a energia do fóton, $E_{opt.}$ é a energia de gap, B é uma constante determinada pela extensão dos estados de maior energia da banda de valência com os estados de menor energia da banda de condução e m é um número que caracteriza o tipo de mecanismo de absorção óptica associado com a transição de elétrons da banda de valência para a banda de condução. Onde m assume os seguintes valores: $m = 1/2$ para transições indiretas permitidas, $m = 2$ para transições diretas permitidas, $m = 1/3$ para transições indiretas proibidas e $m = 2/3$ para transições diretas proibidas.

Capítulo 3

Procedimentos Experimentais

3.1 Fabricação das amostras

Foram produzidas as amostras, $SnSe$, $SnSe_{0.76}S_{0.24}$, $SnSe_{0.5}S_{0.5}$ e $SnSe_{0.24}S_{0.76}$ utilizando os elementos químicos em pó do estanho Sn (Alfa Aesar, pureza 99,995%), selênio Se (Alfa Aesar, pureza 99,999%) e enxofre S (Alfa, Aesar, pureza 99,999%). A massa de cada elemento das amostras produzidas são apresentadas na tabela [3.1]. As massas dos elementos foram medidas em uma balança SHIMADZU de modelo (AUW220D) com precisão de 10^{-5} g. Foram utilizadas cinco esferas de aço para as colisões com a amostra. O valor total das esferas foi de $22,917$ g.

Tabela 3.1: Massa dos elementos puros das amostras na estequiometria $\mathbf{Sn(Se_{1-x}S_x)}$.

Amostra	SnSe		$Sn(Se_{0.76}S_{0.24})$			$Sn(Se_{0.5}S_{0.5})$			$Sn(Se_{0.24}S_{0.76})$		
Massa (g)	2,000		2,000			2,000			2,000		
Elementos Puros	Sn	Se	Sn	Se	S	Sn	Se	S	Sn	Se	S
Massa (g)	1,202	0,799	1,274	0,644	0,083	1,362	0,454	0,185	1,465	0,237	0,301

A técnica de MS foi utilizada para formar a solução sólida. O tipo de moinho utilizado foi o moinho vibratório Spex SamplePrep, modelo 8000 Mixer/Mill que é usado geralmente para a formação de ligas nanoestruturadas (Ver Fig[3.1]). O moinho vibratório utilizado movimenta o jarro em forma de oito com frequência de 1446 rpm para uma amplitude de 5 cm fazendo com que as esferas alcancem uma velocidade de até 5 m/s. A velocidade imprimida nas esferas produz uma grande energia de impacto devido a área de contatos ser pequena entre elas e a amostra

em pó [5].



Figura 3.1: Moinho vibratório Spex SamplePrep, modelo 8000 Mixer/Mill. Fonte: [4].

As amostras $SnSe$, $SnSe_{0.5}S_{0.5}$ e $SnSe_{0.24}S_{0.76}$ foram moídas durante 1 hora enquanto a amostra $SnSe_{0.76}S_{0.24}$ foi moída durante 2 horas, sendo o jarro aberto no intervalo de 1 hora para verificação da formação da nova fase por DRX. A amostra SnS (moída por 15 horas) também foi estudada nesse trabalho, tal amostra foi produzida no ano de 2014 pelo Dr. Sergio Michielon.

A amostra e as esferas foram adicionadas no jarro de moagem, sob atmosfera de argônio (efeito de retardar a oxidação da amostra). Posteriormente, o processo de moagem foi iniciado e ocorreu conforme discriminado anteriormente. O jarro foi aberto no intervalo de 1h para verificar a formação da solução sólida através da técnica de DRX.

3.2 Difração de Raios-X (DRX)

O modelo de difratômetro utilizado foi o Empyrean da Panalytical, com configuração de etapa giratória de transmissão-reflexão, operando com radiação $Cu{-}K_{\alpha_1}$ ($\lambda = 1,541\mathring{A}$), $Cu{-}K_{\alpha_2}$ ($\lambda = 1,544\mathring{A}$)) e $Cu{-}K_{\beta}$ ($\lambda = 1,392\mathring{A}$)), Tensão de 40 KV e corrente de 40 mA. Na incidência de raios X o equipamento possui um espelho HD Bragg-Brentano, cuja função é filtrar parte do espectro contínuo e característico K_{β}, um Soller de 0,02 rad com função de polarizar o feixe de raios X, fendas com objetivo de limitar a passagem e divergência dos raios X e uma máscara fixa de 20 mm, que tem a função de formar uma sombra por onde os raios X incidem na amostra. Para os feixes de raios X difratados o equipamento possui uma fenda de 9,1 mm com função de limitar a divergência dos feixes difratados, um Soller de 0,04 rad e um detector de alta resolução com tecnologia CERN de modelo PIXcel3D-Medipix3 1x1 detector. Na Figura [3.2], observa-se a estrutura da parte interna do difratômetro de raios X do Laboratório de Materiais - LabMat utilizado para a realização das medidas.

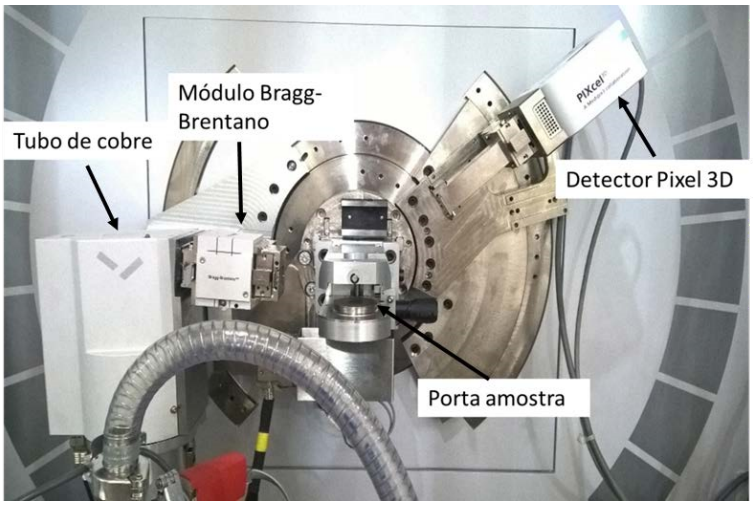


Figura 3.2: Parte Interna do Difratômetro de Raios X. Fonte: [18].

As medidas foram coletadas no intervalo 2θ *de* 10^o à $2\theta = 100^o$ com passo mínimo de 0.0001^o.

O software GSAS foi utilizado para o refinamento da amostra. O cartão Inorganic Crystal Structure Database-ICSD utilizado para o refinamento das amostras foi o CIF $SnSe$ 244267. Para as amostras $SnSe_{0.76}S_{0.24}$, $SnSe_{0.5}S_{0.5}$ e $SnSe_{0.24}S_{0.76}$ foi adicionado o átomo de S na aba "Adding atoms to phase"no programa GSAS e ajustando-o para as posições atômicas do Se. Os átomos Se e S dividem a mesma posição de Wickoff, de tal forma que podem existir ligações do tipo Sn-S e/ou Sn-Se dentro da célula unitária, o parâmetro ocupacional foi para 2 átomos com a proporção utilizada na estequiometria. Para a amostra SnS foram utilizados os cartões ICSD SnS 24376 e SnO_2 9163.

3.3 DSC

As medidas foram realizadas em uma célula DSC modelo SDT Q600 da Ta Instrument do laboratório de Ensaios Físico-Químicos/FT/UFAM. Todas as amostras foram aferidas com aproximadamente 10 mg. A taxa de aquecimento foi de $10°C/min$ até a temperatura final de $600°C$. O fluxo de gás nitrogênio (30 ml/min) foi utilizado para prevenir um aumento ou queda de pressão parcial, permitindo a obtenção de melhores dados e facilitando a sua análise. O cadinho (vaso de material resistente ao fogo) utilizado para colocar as amostras foi o de alumina (empregado para materiais inorgânicos) de 90 microlitros sem tampa. Esse material do cadinho deve permanecer inerte aos eventos térmicos durante o programa de aquecimento, sem reagir com o termopar.

3.4 Espectrometria (UV-Vis)

As medidas de espectrometria UV-Vis das amostras foram realizadas no laboratório de Química. Para isso as amostras foram misturadas com o solvente (água) manualmente em um béquer e o aparelho Thermo Scientific Genesys 10s UV-Vis foi utilizado para realizar as medidas com passos de 1 nm. O comprimento de onda utilizado foi de 190 a 1100 nm. Uma cubeta de quartzo com 1 cm de largura foi

utilizada para diluir a amostra na água destilada.

O cálculo para a concentração molar (c) foi feita a partir da equação (3.1), onde m representa a massa da amostra diluída em água, M é a massa molar e V é o volume do solvente.

$$c = \frac{m}{M \times V} \tag{3.1}$$

O valor da concentração molar é utilizado para calcular o gap óptico de energia pelo método de Tauc [55].

A tabela [3.2] apresenta os valores do volume do solvente, assim como as massas e e concentração das amostras diluídas.

Tabela 3.2: Massa, volume do solvente (água destilada) e concentração das amostras na estequiometria $\mathbf{Sn(Se_{1-x}S_x)}$.

Amostra	$SnSe$	$Sn(Se_{0.76}S_{0.24})$	$Sn(Se_{0.5}S_{0.5})$	$Sn(Se_{0.24}S_{0.76})$	SnS
Massa (g)	0,0153	0,0052	0,006	0,0103	0,0042
Massa Molar (g/mol)	197,67	186,414	174,22	162,026	150,77
Massa (mol)	7,740E-05	2,789E-05	3,443E-05	6,357E-05	2,786E-05
Água Destilada (L)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Concentração (mol/L)	0,007740173	0,00278949	0,003443921	0,006357004	0,0027857

Para o tratamento e análise dos dados UV-Vis obtidos, inicialmente os valores do comprimento de onda foi convertido em energia (eV) através da equação:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \tag{3.2}$$

onde h é a constante de Planck com valor $h = 4,13566743 \times 10^{-6}\ eV.s$, c é a velocidade da luz com valor $c = 2,99792458 \times 10^{8}\ m/s$ e λ é o comprimento de onda adquirido nos dados do UV-Vis.

Capítulo 4

Resultados

4.1 Difração de Raios X - DRX e Método de Rietveld - MR

4.1.1 SnSe - 1h

As análises de fase qualitativa e quantitativa são, basicamente, as duas principais formas de identificar as fases de uma amostra. A complexidade em encontrar o padrão certo surge da resolução de medidas analisados e os localizados em um banco de dados, e de ambiguidades que são intrínsecos à comparação de difratogramas. Assim, a identificação de fases pode ser realizada visualmente ou usando pesquisas automáticas em softwares adequados [13]. Nesta dissertação de mestrado, o processo de identificação de fase foi realizada através do procedimento de comparação entre o padrão teórico adquirido na base de dados Inorganic Crystal Struture Database (ICSD) e os dados de DRX obtidos. Na Fig.[4.1] abaixo encontra-se a identificação de fase da amostra SnSe-1h.

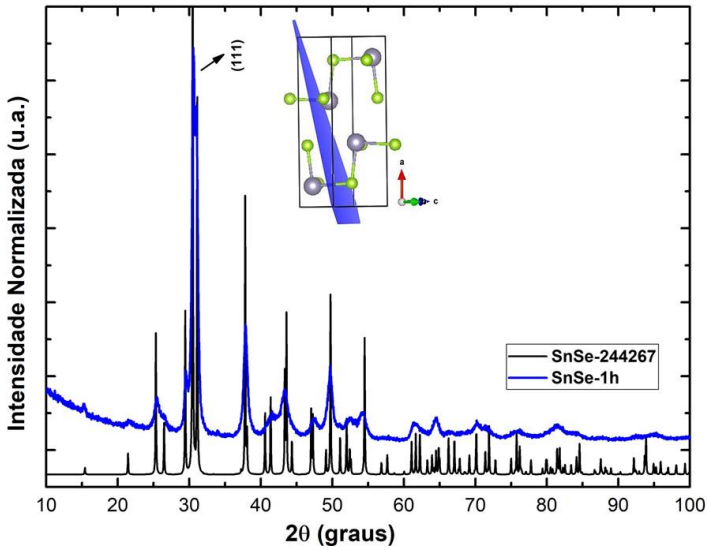


Figura 4.1: Identificação de fase da amostra $SnSe$ moída por 1 hora. O cif identificado foi $SnSe - 244267$.

Na Fig.[4.1] foi identificado apenas a fase SnSe de estrutura ortorrômbica (grupo espacial Pnma, código ICSD n^o 244267). O pico mais intenso, situado no ângulo $2\theta = 30,39^o$ e associado ao plano (111) (destacado no inset da Fig.[4.1]), indica que o mesmo apresentou o maior número de reflexões. O tratamento dos dados foi feito através do MR utilizando o software GSAS para o refinamento do padrão difratométrico.

A Fig.[4.2] apresenta o refinamento do padrão DRX associado a amostra SnSe-1h. Os valores dos índices foram $R_{wp} = 6,7\%$, $RF^2 = 2,5\%$ e $\chi^2 = 1,63$. O tamanho médio de cristalito obtido foi de 14,86 nm. A linha em azul apresenta a diferença entre o padrão experimental e o padrão teórico, a observação de pouco ruído reforça a confiabilidade dos resultados encontrados. É observado que a amostra possui orientação preferencial, a amostra tem uma tendência de empilhamento em uma direção, plano (100). Foi utilizado no refinamento a 12^a ordem dos esféricos harmônicos com índice de textura de $J = 1,24$. Se uma amostra tem o índice de textura $J = 1$ a textura do material é aleatória, caso contrário $J > 1$ o material não tem uma textura aleatória [56].

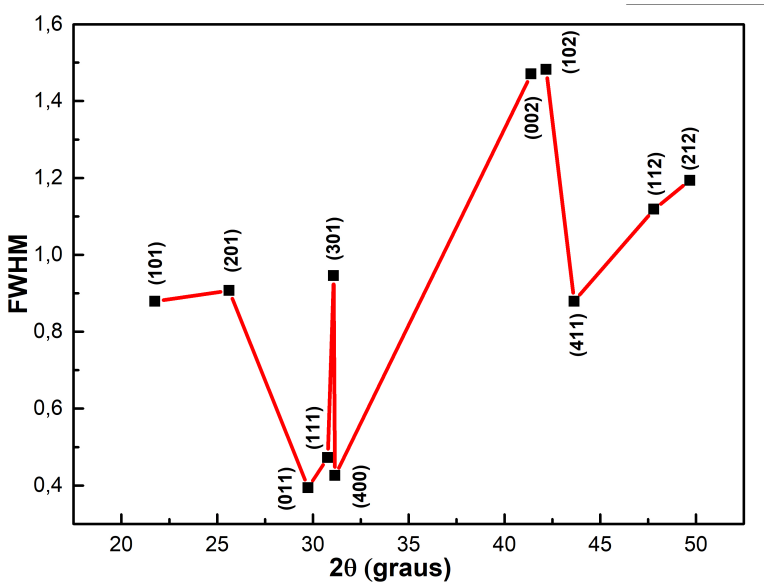


Figura 4.2: Refinamento da amostra $SnSe$ moída por 1 hora.

Através do refinamento foi possível obter as larguras a meia altura (FWHM) dos picos de difração.

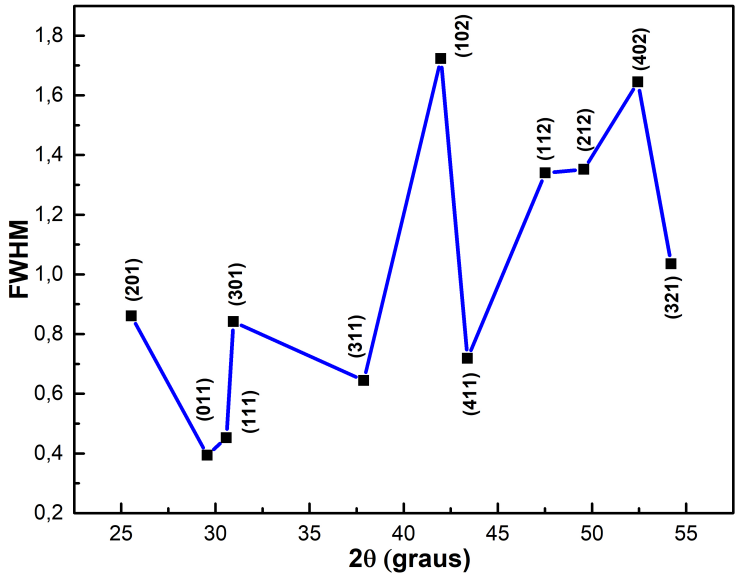


Figura 4.3: Gráfico de FWHM em função do ângulo de difração (2θ) da amostra $SnSe$ moída por 1 hora.

A partir da Fig.[4.3] é possível identificar que FWHM dos picos não segue uma ordem crescente a medida que (2θ) aumenta. Essa análise nos diz que a amostra tem uma deformação anisotrópica, ou seja, a deformação da fase não é uniforme. Isso pode ser o resultado de vários fatores, como imperfeições na rede cristalina (defeitos de pontuais, linhas ou planares), falhas de empilhamento e pelo fato da estrutura apresentar estrutura em camadas [9].

Com base na Fig.[4.4] é possível verificar a microdeformação ao longo dos planos (hkl) em função do ângulo (2θ) para a superfície em duas dimensões (2D) e três dimensões (3D). As unidades das microdeformações nos eixos x, y e z são dadas em % onde $10^4 = 1\%$ [57], [5], [4].

Na Fig.[4.4(a)] é apresentado a deformação em 3D e visualmente verifica-se que a maior deformação encontra-se ao longo do eixo z, indicando que a família de planos nessa direção sofre a maior deformação. Os planos (002) e (004) representam planos no eixo z com valor de deformação de $Sz(00c) = 6,7\%$. Para os planos a longo do eixo x, como por exemplo o (200), (400) e (600), os valores das deformações são de $2,85\%$. A deformação calculada para os planos presentes ao longo do eixo y, como o (020) e (040), foi de $4,6\%$. Similarmente aos resultados obtidos neste trabalho, em um estudo realizado por Mitsuo et.al. em 2018 para a solução sólida $SnSe$ sintetizada por MS após uma hora de moagem, uma maior deformação no eixo z, plano (002), com valor da microdeformação $Sz(002) = 0,76\%$ foi reportado. Também foram registrados as deformações no eixo x com valor $Sx(400) = 0,18\%$ e no eixo y com valor $Sy(020) = 0,39\%$ [4]. Esses valores apresentam resultados semelhantes, mas com intensidades diferentes aos obtidos neste trabalho. GONZALEZ et al, 2016 encontrou evidências experimentais de que as ligações Sn-Se são fortes dentro dos planos xy, mas tem ligações fracas ao longo do eixo z, sugerindo que este último poderia ser devido a interações de van der Waals (interação que resulta da atração coulombiana entre a extremidade positiva de um dipolo e a região negativa de um dipolo adjacente) [58].

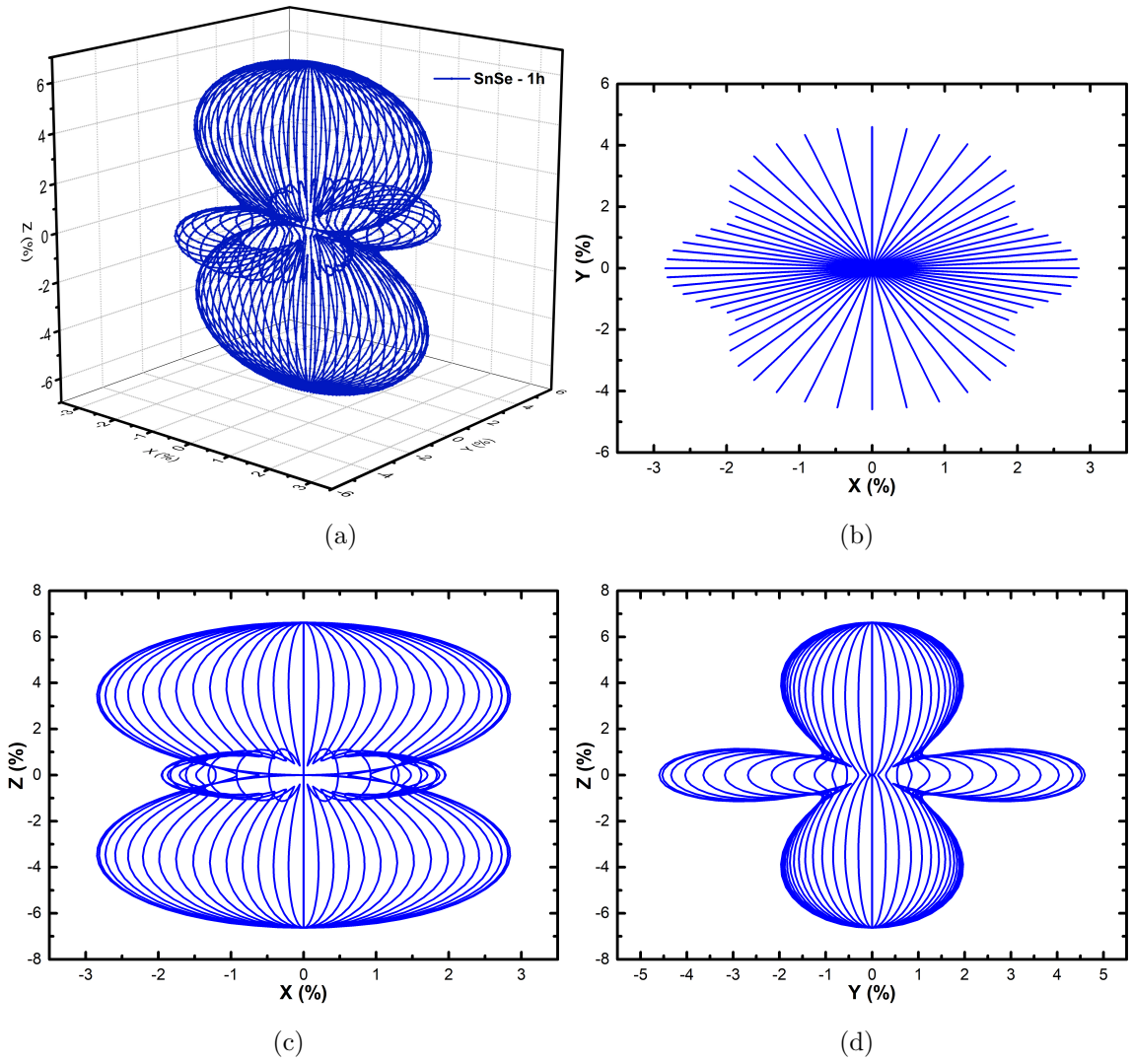


Figura 4.4: Representação bidimensional e tridimensional do mapa de deformação da amostra SnSe moída por 1 hora. A figura (a) representa tridimensionalmente a deformação da amostra. A figura (b) representa a deformação da amostra ao longo dos eixos x e y. A figura (c) representa a deformação da amostra ao longo dos eixos x e z. A figura (d) representa a deformação da amostra ao longo dos eixos y e z.

4.1.2 $SnSe_{0.76}S_{0.24}$ - 2h

A primeira amostra produzida neste trabalho foi a $SnSe_{0.76}S_{0.24}$ moída por 2 horas com intervalo no tempo de 1 hora para confirmação da nova fase $SnSe_{0.76}S_{0.24}$ para as medidas de DRX. Após a comparação, verificou-se que a solução sólida $SnSe_{0.76}S_{0.24}$ de estrutura ortorrômbica e grupo espacial Pnma forma-se com apenas 1 hora. Na figura 4.5 conferimos que as medidas de DRX para as duas amostras são quase idênticas. Também foram comparadas as medidas de DRX dos elementos puros Sn, Se e S com as medidas da amostra em estudo. Na Fig. [4.6] são observados novos picos formados para os ângulos 35^o e 50^o, também é observado que os picos referentes ao elemento S não são mais visíveis no padrão DRX, indicando a presença de uma nova fase. O alargamento dos picos indica que houve diminuição do tamanho dos cristalitos onde é observado no inset da Fig.[4.6].

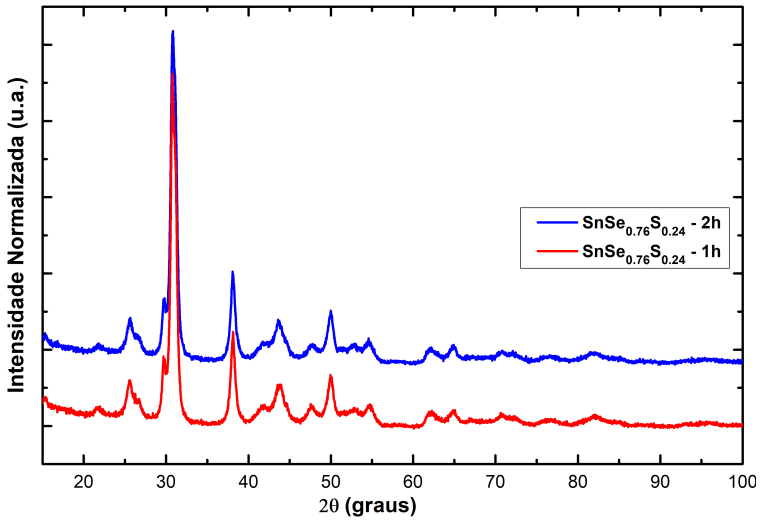


Figura 4.5: Comparação dos difratogramas da amostra $SnSe_{0.76}S_{0.24}$ moída por 1 hora e 2 horas.

Também é possível identificar que o pico localizado em $2\theta = 30,62^o$ referente ao plano (111), é o mais intenso em ambos padrões DRX, com apenas um pequeno deslocamento de $2\theta = 0,23^o$ para a direita, uma vez que o raio atômico do S é menor

que o do Se, mais um argumento para a formação da solução sólida $SnSe_{0.76}S_{0.24}$.

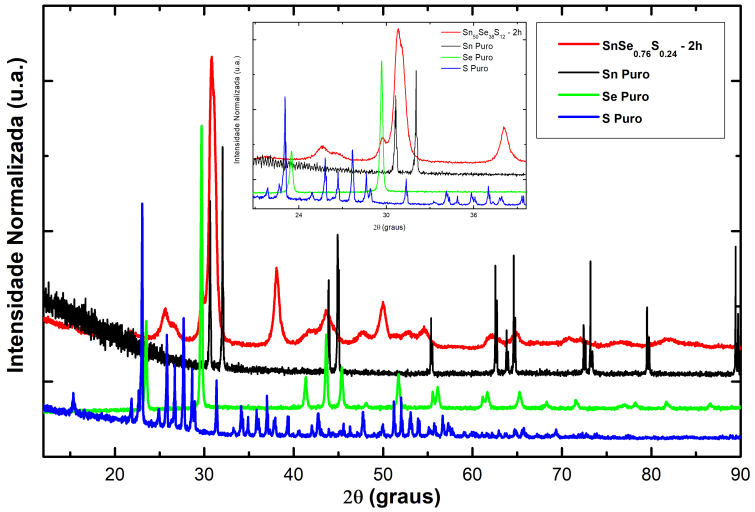


Figura 4.6: Comparação dos elementos puros Sn, Se e S com o padrão experimental.

A qualidade do refinamento para a amostra $SnSe_{0.76}S_{0.24}$ moída por 2 horas foi acompanhado pelos índices R_{wp}, RF^2 e χ^2, cujo os valores obtidos foram $8,75\%$, $4,2\%$ e $2,33\%$ respectivamente.

Conforme pode ser observado na Figura 4.7, através da linha residual, temos um bom indicativo da boa confiabilidade dos resultados. Através do refinamento foram obtidos os parâmetros de rede, volume de célula unitária e densidade da amostra, os quais podem ser conferidos na tabela [4.3]. Os valores da FWHM foram obtidos para os picos mais intensos e bem ajustados a partir do refinamento, conforme mostra a Fig.[4.8]. Através dessa figura verifica-se que a amostra tem deformação anisotrópica. O valor calculado para o tamanho médio dos cristalitos para a amostra $SnSe_{0.76}S_{0.24}$, moída por 2 horas, foi igual a $D = 13,71$ nm.

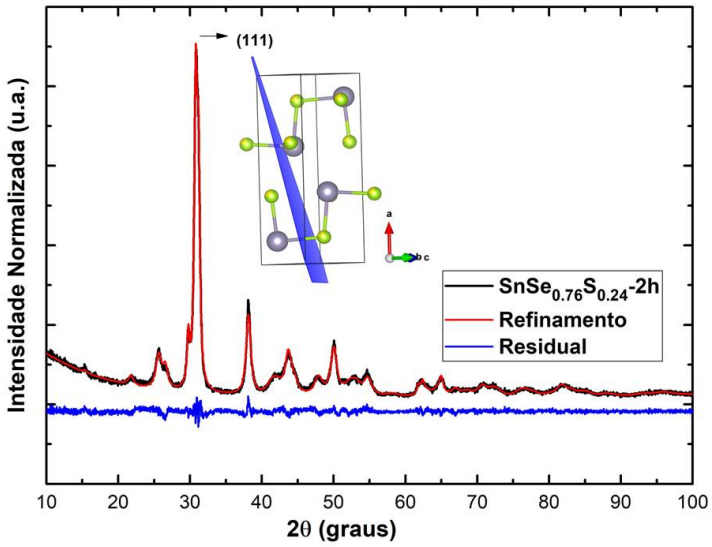


Figura 4.7: Refinamento da amostra $SnSe_{0.76}S_{0.24}$ moída por 2 horas e a célula unitária indicando o plano (111).

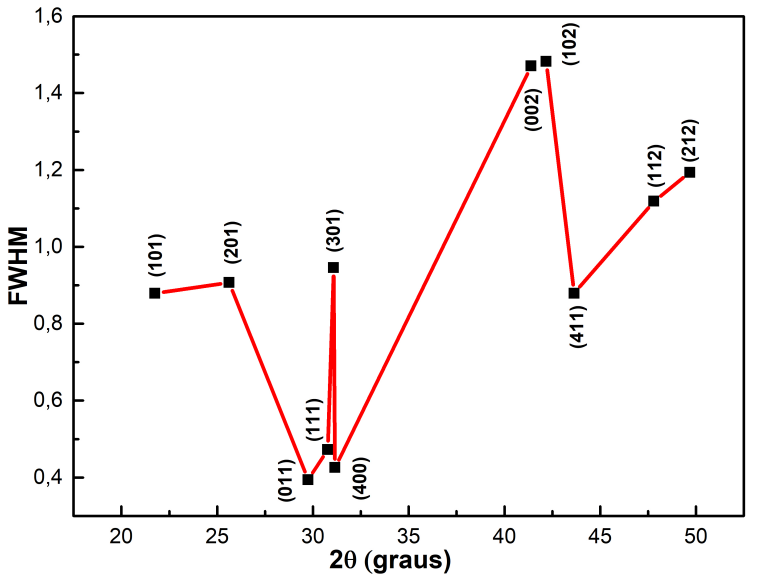


Figura 4.8: Gráfico da largura a meia altura em função do ângulo de difração (2θ) da amostra $SnSe_{0.76}S_{0.24}$ moída por 2 horas.

A análise da microdeformação foi feita com base na Fig.[4.9]. Analisando a

Fig.[4.9(a)] é possível verificar que a maior deformação se dá ao longo do eixo z, onde se encontram os planos (002) e (004), tal como obtido anteriormente para a amostra $SnSe-1h$. As Figuras (b), (c) e (d) mostram a intensidade da deformação ao longo de cada eixo, com valores de $S_x = 2,95\%$, $S_y = 4,81\%$ e $S_z = 6,25\%$. Os valores obtidos para a deformação ao longo dos eixos x e y são parecidos com aqueles obtidos para a amostra SnSe-1h apontando que nesses eixos as interações são mais fortes que ao longo do eixo z.

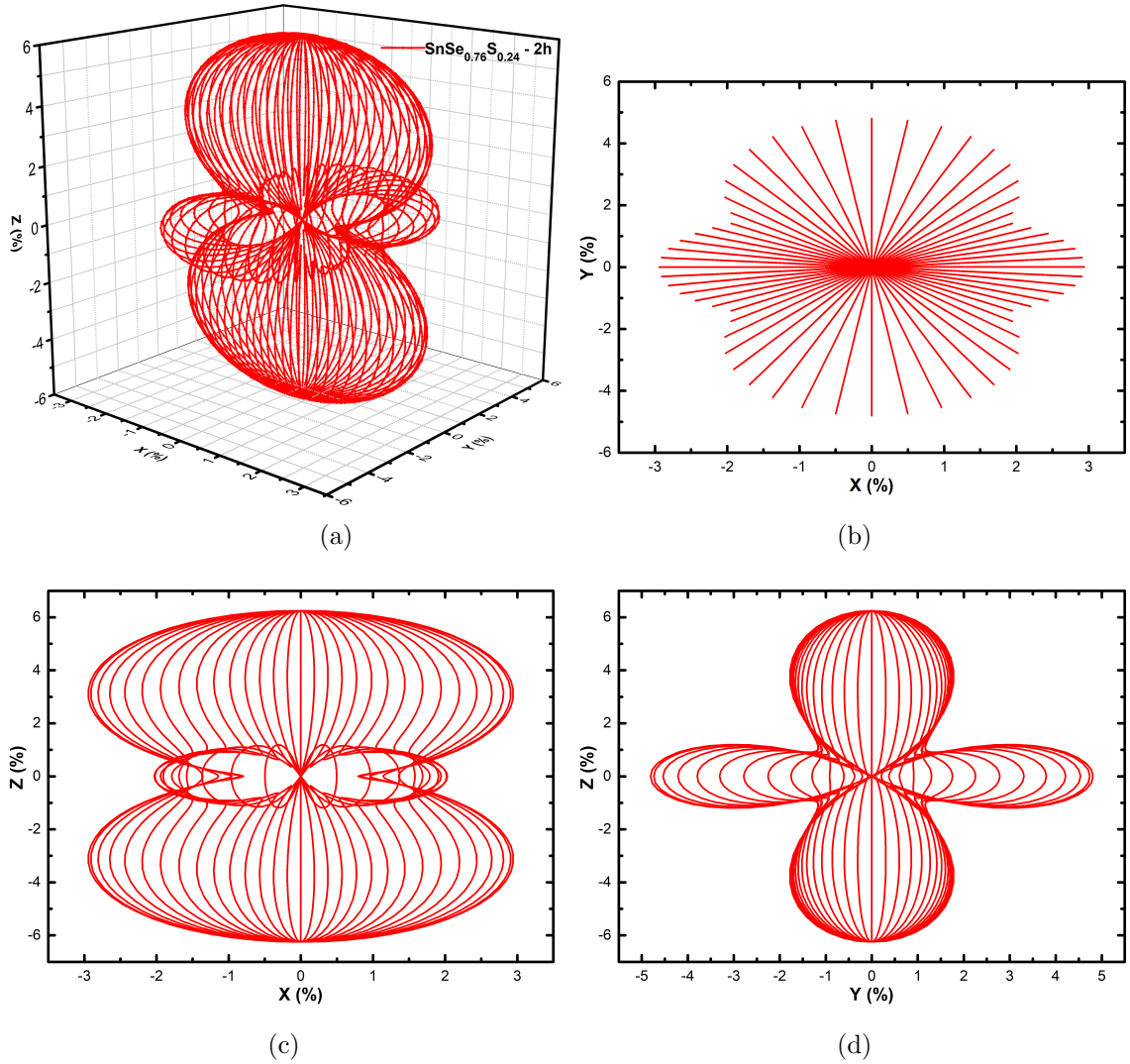


Figura 4.9: Representação bidimensional e tridimensional do mapa de deformação da amostra $SnSe_{0.76}S_{0.24}$ moída por 2 horas. A figura (a) representa tridimensionalmente a deformação da amostra. A figura (b) representa a deformação da amostra ao longo dos eixos x e y. A figura (c) representa a deformação da amostra ao longo dos eixos x e z. A figura (d) representa a deformação da amostra ao longo dos eixos y e z.

Ainda analisando a deformação, foi possível comparar a amostra $SnSe_{0.76}S_{0.24}$ moída por 2 horas com aquela moída por uma hora. Os resultados mostram que a

deformação nos eixos x, y e z aumentaram com o tempo de moagem. Este resultado já era esperado, uma vez que com um maior tempo de moagem mais defeitos podem ser inseridos na rede cristalina. A Tab.[4.1] mostra uma comparação dos valores de deformação obtidos para as amostras $SnSe_{0.76}S_{0.24}$ nos dois tempos de moagem especificados anteriormente.

Tabela 4.1: Valores da deformação ao longo dos eixos x, y e z para as amostras $SnSe_{0.76}S_{0.24}$ moídas por uma hora e por duas horas.

$\mathbf{SnSe_{0.76}S_{0.24}}$			
Tempo	**Sx(%)**	**Sy(%)**	**Sz(%)**
1 hora	2,90	4,70	6,20
2 horas	2,95	4,81	6,25

4.1.3 $\mathbf{SnSe_{0.5}S_{0.5}}$ - 1h

A identificação de fase da amostra $SnSe_{0.5}S_{0.5}$ moída por 1 hora foi feita comparando o padrão experimental com o CIF teórico 57165 associado a fase Sn_2SeS de simetria ortorrômbica (Grupo Espacial Pnma, n^o 62). A Figura 4.10mostra que todos os picos teóricos estão bem alinhados com os do padrão experimental, garantindo a formação da nova fase. O pico mais intenso associado ao plano (111) coincide com o pico mais intenso das amostras $SnSe - 1h$ e $SnSe_{0.76}S_{0.24} - 2h$, e está situada em $2\theta = 31,04^o$, um pouco deslocado para a direita em comparação com as amostras anteriores. A partir da identificação da nova fase, foi preferível utilizar o mesmo cartão teórico que foi utilizado para refinar as outras amostras.

A Figura [4.11] mostra o melhor ajuste alcançado. O refinamento foi acompanhado pelos índices $R_{wp} = 8,1\%$, $RF^2 = 5,7\%$ e $\chi^2 = 1,55$ estes valores indicam uma qualidade satisfatória entre o padraão experimental e o simulado por MR. Os parâmetros de rede, volume da célula unitária, densidade da amostra, bem como o valor calculado para o tamanho médio dos cristalitos podem ser consultados na tabela [4.2]. Nesta tabela, uma comparação com os valores reportados por FERREIRA (2016) [5] e MARQUES (2019) [59] também podem ser visualizados.

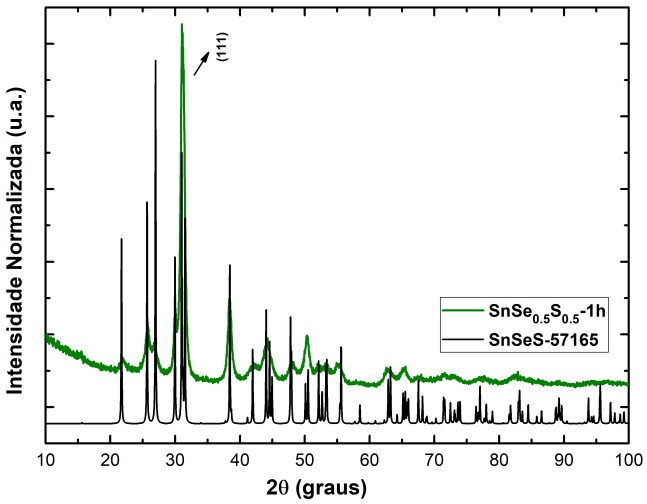


Figura 4.10: Identificação de fase da amostra $SnSe_{0.5}S_{0.5}$ moída por 1 hora. O CIF teórico 57165.

Fig.[4.12].

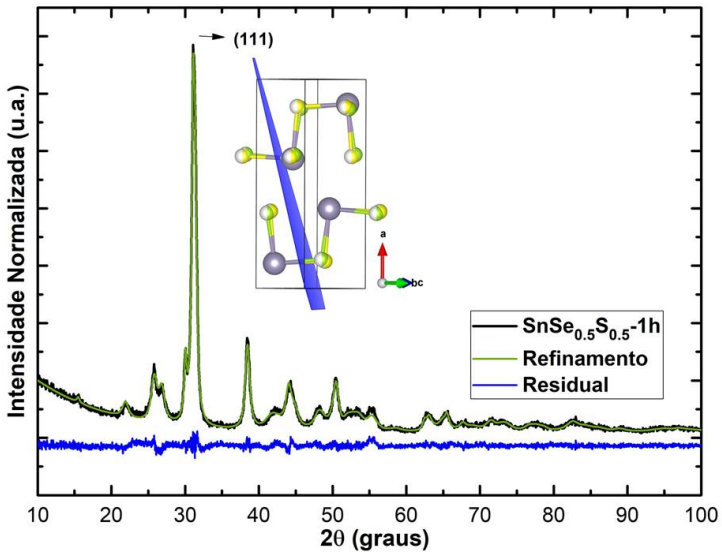


Figura 4.11: Refinamento da amostra $SnSe_{0.5}S_{0.5}$ moída por 1 hora e a célula unitária indicando o plano (111).

É perceptível que os valores dos parâmetros de rede, volume da célula unitária

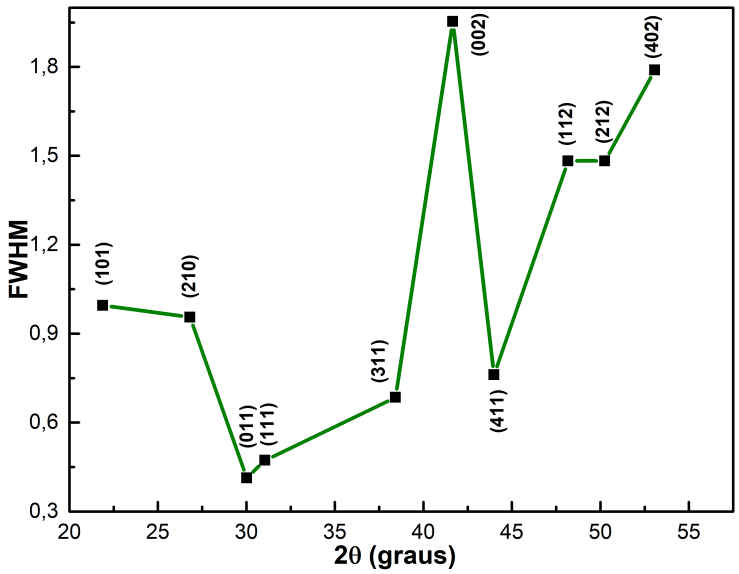


Figura 4.12: Gráfico da largura a meia altura em função do ângulo de difração (2θ) da amostra $SnSe_{0.5}S_{0.5}$ moída por 1 hora.

e densidade são bem parecidos. Em relação ao tamanho médio dos cristalitos, verifica-se que o valor obtido neste trabalho ($D = 13,2\ nm$) e aquele reportado por MARQUES [59] ($D = 12\ nm$) são menores que o valor obtido por FERREIRA [5] ($D = 17,8\ nm$). Esta disparidade nos valores de D pode estar atrelado a diversos fatores como: preparação das amostras, métodos utilizados para o cálculo do tamanho dos cristalitos e qualidade dos refinamentos.

A análise da microdeformação foi fundamentada na figuras [4.12] e [4.13]. Conforme pode-se observar na Fig.[4.12], um comportamento anisotrópico da FWHM em função do ângulo torna-se evidente. Analisando a figura 4.13(a) verifica-se que a maior deformação se dá ao longo do eixo z, resultado idêntico aqueles reportados anteriormente para as outras amostras. A partir das figuras 4.13(b), 4.13(c) e 4.13(d) pode-se identificar quantitativamente a intensidade da deformação ao longo de cada eixo. Os valores obtidos foram $S_x = 3,0\%$, $S_y = 5,5\%$ e $S_z = 7,4\%$. Estes valores indicam uma tendência média de aumento da intensidade da deformação anisotrópica a medida que o selênio é substituído pelo enxofre na solução sólida. Um dos fatores diretos para o aumento da deformação está na energia aplicada.

FERREIRA, 2016 reportou um valor de deformação de $2,0\%$ ao longo do eixo x e $4,0\%$ ao longo dos eixos y e z para uma amostra de estequiometria $SnSe_{0.5}S_{0.5}$ [5]. Os valores distintos podem estar relacionados a diversidade de variáveis no processo de produção desta solução sólida como, por exemplo, equipamentos utilizados para a síntese, quantidade ou diâmetro das esferas utilizadas para a formação das amostras, qualidade do refinamento, escolhas de picos para a análise da deformação, entre outros fatores.

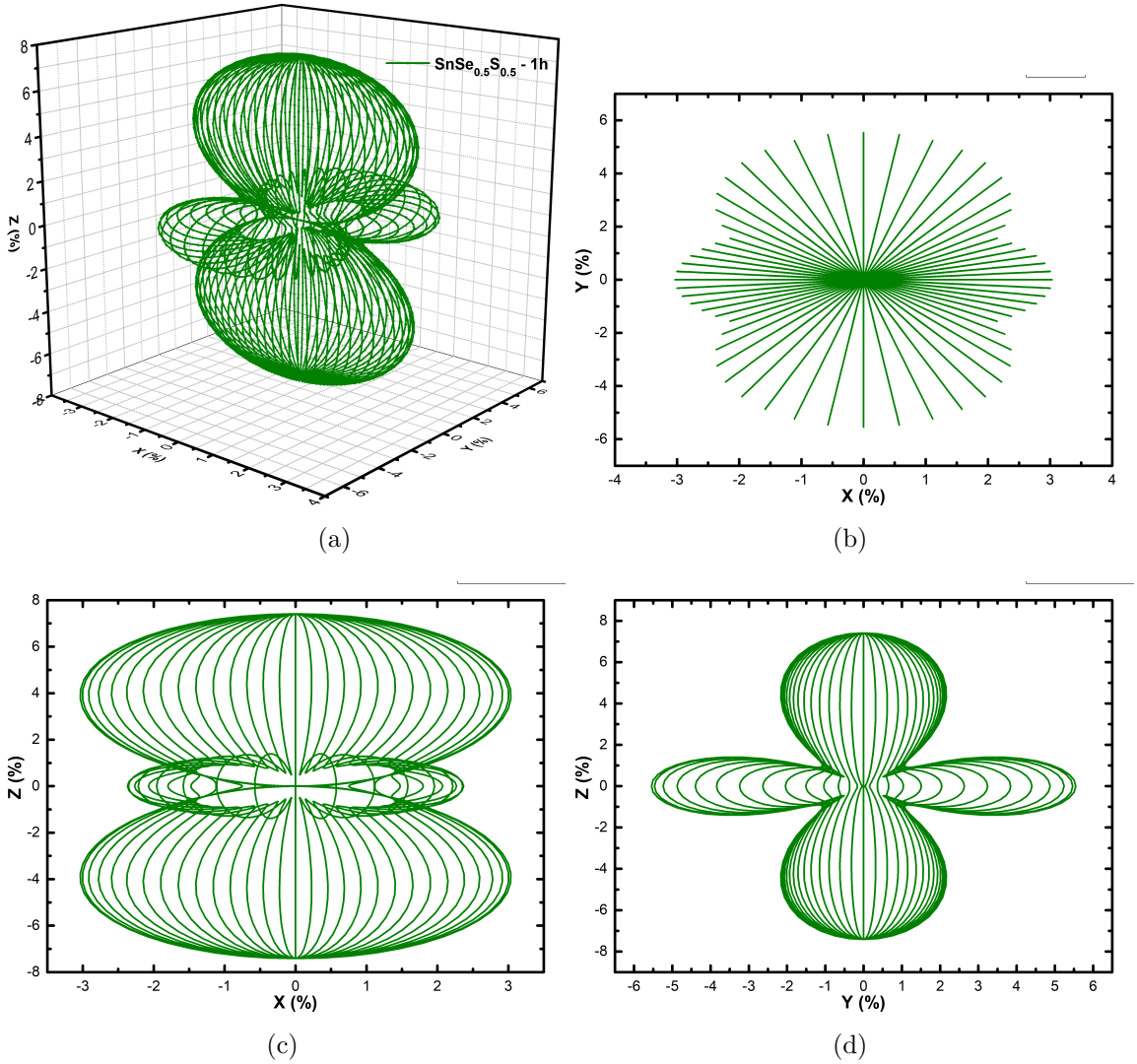


Figura 4.13: Representação tridimensional do mapa de deformação da amostra $SnSe_{0.5}S_{0.5}$ moída por 1 hora. A figura (a) representa tridimensionalmente a deformação da amostra. A figura (b) representa a deformação da amostra ao longo dos eixos x e y. A figura (c) representa a deformação da amostra ao longo dos eixos x e z. A figura (d) representa a deformação da amostra ao longo dos eixos y e z.

Tabela 4.2: Comparações entre os valores dos parâmetros de rede, volume da célula unitária, densidade e tamanho médio dos cristalitos da amostra $SnSe_{0.5}S_{0.5} - 1h$.

Amostra	$\mathbf{SnSe_{0.5}S_{0.5}}$ Neste trabalho	$\mathbf{SnSe_{0.5}S_{0.5}}$ Ref. [5]	$\mathbf{SnSe_{0.5}S_{0.5}}$ Ref. [59]
Cela Unitária	**Ortorrômbica**		
a($\AA$)	11,42	11,43	11,46
b($\AA$)	4,09	4,09	4,10
c($\AA$)	4,34	4,35	4,36
Volume ($\AA$)	203,10	203,20	204,97
Densidade (g/cm^2)	5,70	5,70	-
D (nm)	13,20	17,80	12

4.1.4 $\mathbf{SnSe_{0.24}S_{0.76}}$ - 1h

A identificação de fase da amostra $SnSe_{0.24}S_{0.76}$ foi feita através da comparação das medidas de DRX com a fase Sn_2SeS de estrutura ortorrômbica (grupo espacial Pnma, código ICSD n_0 57165). De acordo com a Fig.[4.14], é possível verificar que os picos teóricos estão de acordo e alinhados com o padrão experimental. Verifica-se nesta figura ainda que o pico mais intenso correspondente ao plano (111), situado na posição $2\theta = 31,31^o$,encontra-se deslocado ainda mais para maiores valores 2θ em comparação aos difratogramas estudados anteriormente. O refinamento do difratograma apresentado na Figura 4.14 foi realizado utilizando o cartão ICSD 244267 e encontra-se mostrado na Figura 4.15, onde uma excelente concordância entre o padrão simulado (curva roxa) e experimental (curva preta) pode ser observado. Os valores obtidos para os índices $R_{wp} = 8,3\%$, $RF^2 = 5,4\%$ e $\chi^2 = 1,6$, reforça a alta qualidade alcançada no refinamento.

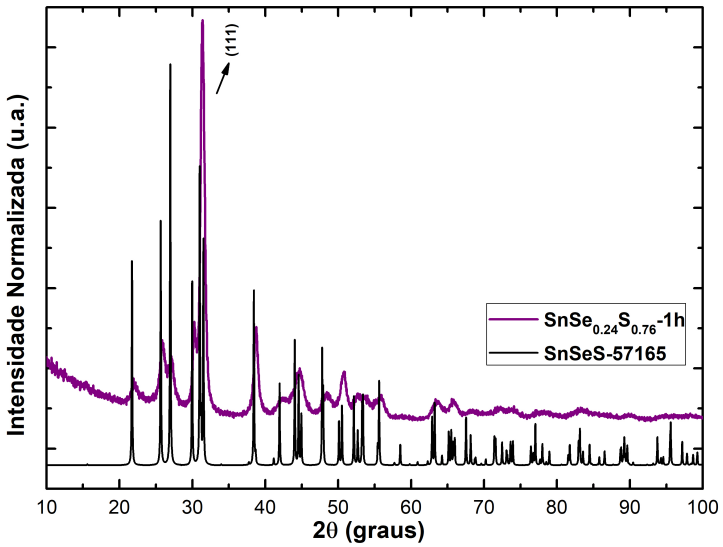


Figura 4.14: Identificação de fase da amostra $SnSe_{0.24}S_{0.76}$ moída por 1 hora. O cartão ICSD utilizado para comparação é o CIF 57165.

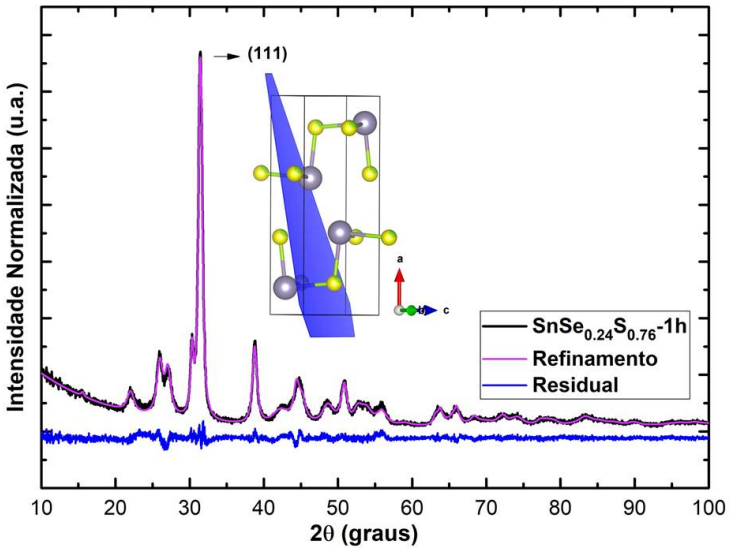


Figura 4.15: Refinamento da amostra $SnSe_{0.24}S_{0.76}$ moída por 1 hora e a célula unitária indicando o plano (111).

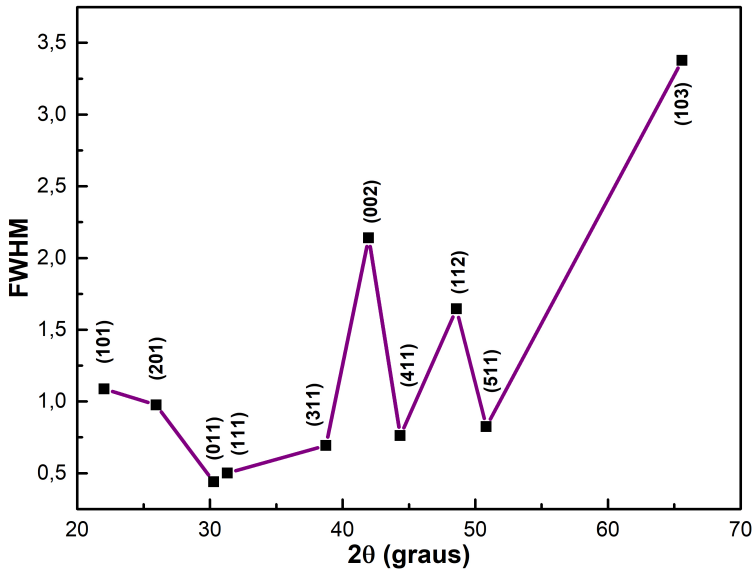


Figura 4.16: Gráfico da FWHM em função do ângulo de difração (2θ) da amostra $SnSe_{0.24}S_{0.76}$ moída por 1 hora.

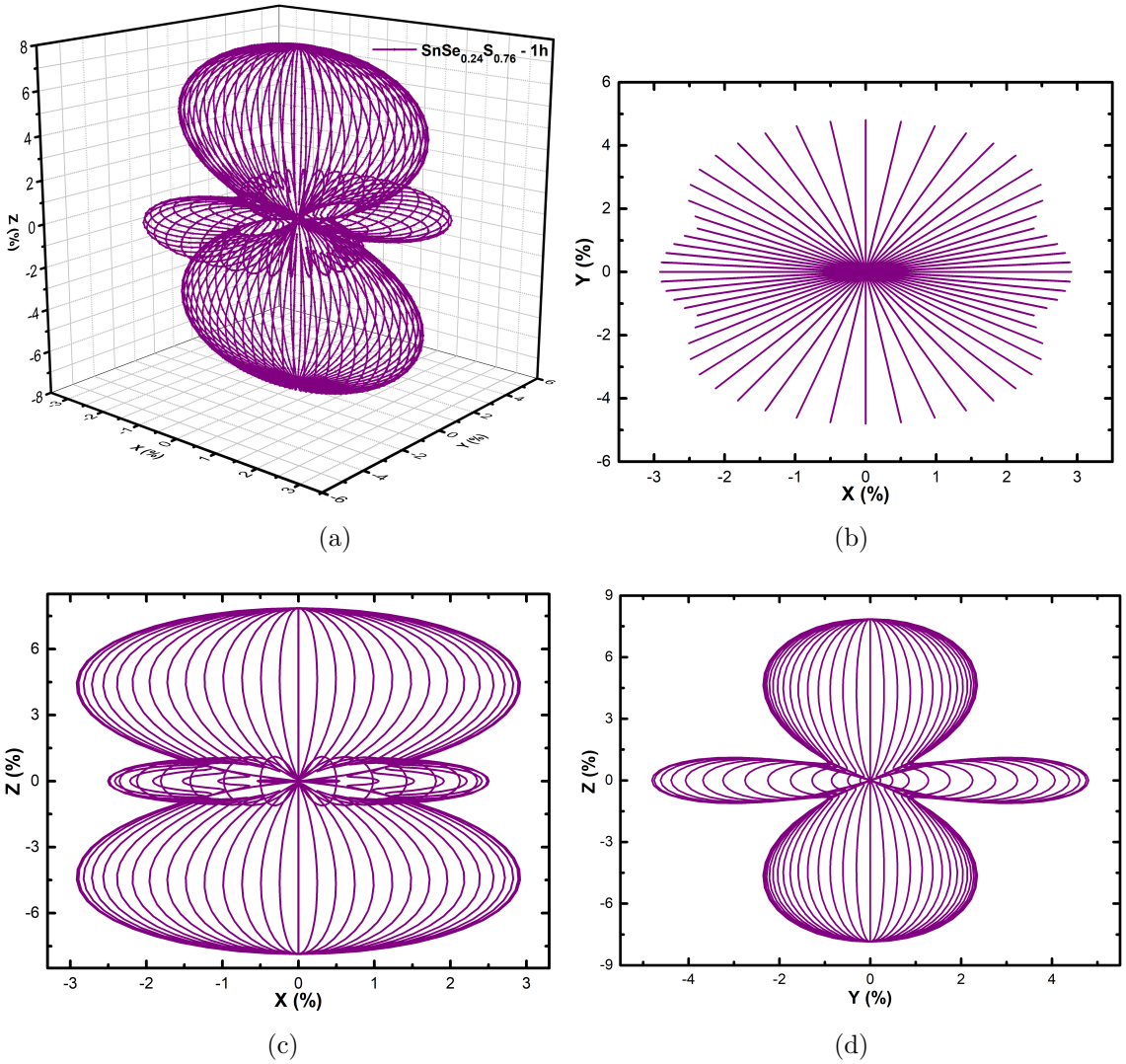


Figura 4.17: Representação tridimensional do mapa de deformação da amostra $SnSe_{0.24}S_{0.76}$ moída por 1 hora. A figura (a) representa tridimensionalmente a deformação da amostra. A figura (b) representa a deformação da amostra ao longo dos eixos x e y. A figura (c) representa a deformação da amostra ao longo dos eixos x e z. A figura (d) representa a deformação da amostra ao longo dos eixos y e z.

A partir do refinamento apresentado na Fig.[4.15], foi possível obter os valores refinados para os parâmetros de rede, volume da célula unitária, densidade e tamanho médio dos cristalitos. Esses valores são apresentados na tabela [4.3].

Conforme pode ser verificado na Figura 4.16, a qual apresenta o gráfico da FWHM em função do ângulo de difração, a amostra possui deformação anisotrópica.

4.1.5 SnS - 15h

O padrão DRX obtido para a amostra $SnS-15h$ foi submetido ao processo de identificação de fases a partir da comparação das medidas de DRX com os seguintes CIFs teóricos: $SnS-(CIF:24376)$, $SnO_2-(CIF:9163)$ e $Sn_2S_3-(CIF:15338)$,, conforme mostra a Fig.[4.18]. O pico mais intenso observado referente ao plano (111), situado na posição $2\theta = 31,69^{o}$, continua a deslocar-se para maiores valores de 2θ em comparação com os difratogramas apresentados anteriormente. Isso indica que esse plano teve maior quantidade de reflexões dos raios X incidentes.

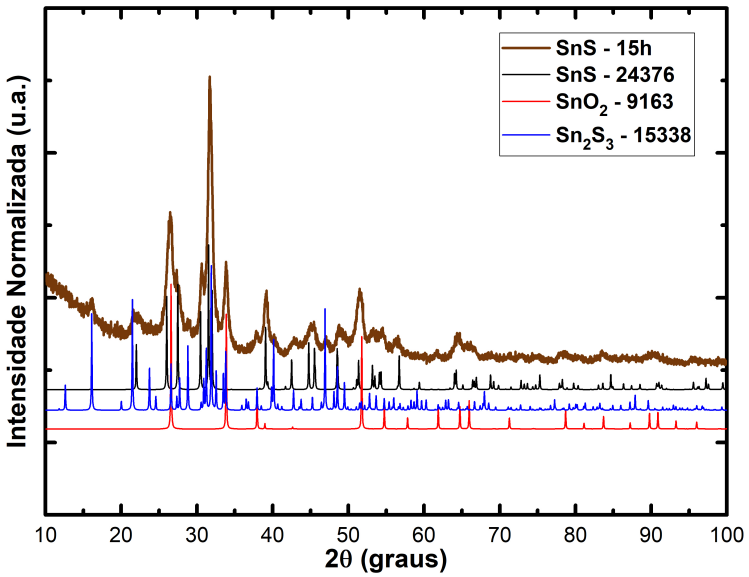


Figura 4.18: Identificação de fase da amostra SnS moída por 15 horas. Os cifs identificados foram $SnS-24376$, SnO_2-9163 e $Sn_2S_3-15338$.

O refinamento para a amostra SnS moída por 15 horas foi realizada a partir dos cartões ICSD $SnS-24376$ e SnO_2-9163. A fase Sn_2S_3 (CIF n^o 15338) indexada não foi adicionada neste refinamento devido ao aumento na dificuldade dos ajustes estruturais. Destaca-se ainda que neste refinamento a 8^a ordem dos

esféricos harmônicos foi utilizada com o índice de textura não homogênea igual a $J = 1,15$. A qualidade do refinamento pode ser verificado na Figura 4.19, para o qual os seguintes índices foram obtidos: $R_{wp} = 8,7\%$, $RF^2 = 6,5\%$ e $\chi^2 = 1,7$.

Conforme mostra a Figura 4.20, as duas fases indexadas ao padrão da amostra SnS-15 h apresentaram microdeformação anisotrópica.

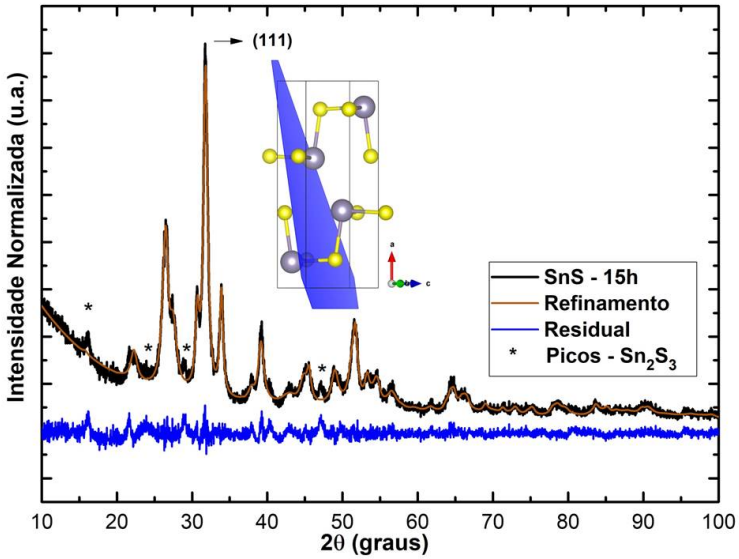
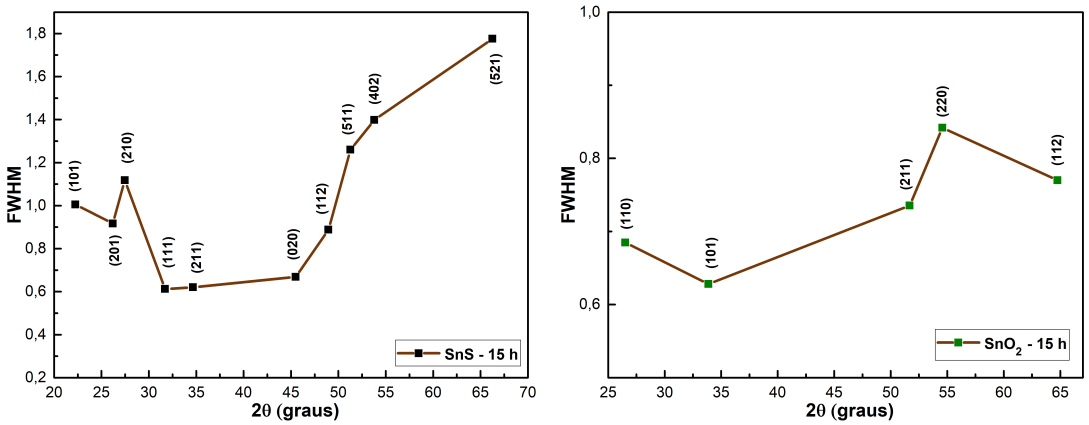


Figura 4.19: Refinamento do padrão DRX referente a amostra SnS moída por 15 horas e a célula unitária indicando o plano (111).

A partir do refinamento foi possível obter os valores refinados para os parâmetros de rede, volume, densidade e tamanho dos cristalitos, os quais são apresentados na Tab.[4.3]. Desta tabela verifica-se que o valor do tamanho médio dos cristalitos foi menor que aqueles calculados para as amostras com menores tempos de moagem. Isto está associado ao aumento no tempo de moagem.

Tabela 4.3: Parâmetros de rede, volume da célula unitária, densidade e tamanho médio dos cristalitos obtidos para as amostras $SnSe$, $SnSe_{0.76}S_{0.24}$, $SnSe_{0.5}S_{0.5}$, $SnSe_{0.24}S_{0.76}$ e SnS.

Amostra	**SnSe**	**$SnSe_{0.76}S_{0.24}$**	**$SnSe_{0.5}S_{0.5}$**	**$SnSe_{0.24}S_{0.76}$**	**SnS**
Cela Unitária	ORTORRÔMBICA				
a($\AA$)	11,604(4)	11,544(3)	11,419(4)	11,349(4)	11,322(3)
b($\AA$)	4,201(4)	4,160(4)	4,095(4)	4,052(4)	4,016(3)
c($\AA$)	4,412(4)	4,387(3)	4,343(4)	4,313(4)	4,313(3)
Volume ($\AA$)	215,051(2)	210,708(2)	203,063(2)	198,323(2)	196,09(1)
Densidade (g/cm^2)	6,105(2)	5,876(1)	5,698(3)	5,426	5,106
D (nm)	14,86	13,71	13,16	13,25	10,23



(a) (b)

Figura 4.20: Gráficos da FWHM em função do ângulo de difração (2θ) das fases da amostra SnS moída por 15 horas (a) SnS e (b) SnO_2.

A microdeformação ao longo dos eixos x, y e z foram obtidas a partir da Fig.[4.21]. Nesta figura é possível verificar qualitativamente que os valores das microdeformações ao longo dos eixos y e z são aproximadamente iguais. Por outro lado, em relação ao eixo x um valor relativamente menor pode ser constatado

indicando uma pequena anisotropia na microdeformação (ver Figura 4.20(a)), onde o FWHM apresenta irregularidades apenas para pequenos ângulos. A Tab.[4.4] apresenta os valores obtidos para as comparações das microdeformações ao longo dos eixos x, y e z para as amostras estudadas neste trabalho. É possível observar que a microdeformação anisotrópica aumenta à medida que substitui-se Se por S, desconsiderando os valores da amostra SnS pois foi formada em outras condições e não é uma solução sólida.

Tabela 4.4: Comparação entre as microdeformações para os eixos x, y e z para as amostras amostras $SnSe-1h$, $SnSe_{0.76}S_{0.24}-2h$, $SnSe_{0.5}S_{0.5}-1h$, $SnSe_{0.24}S_{0.76}-1h$, $SnS-15h$.

Microdeformação			
Amostras 1h	**Sx(%)**	**Sy(%)**	**Sz(%)**
$SnSe$	2,9	4,6	6,7
$SnSe_{0.76}S_{0.24}$	2,9	4,7	6,2
$SnSe_{0.5}S_{0.5}$	3,0	5,5	7,4
$SnSe_{0.24}S_{0.76}$	4,5	4,8	7,9
SnS	3,1	4,7	4,7

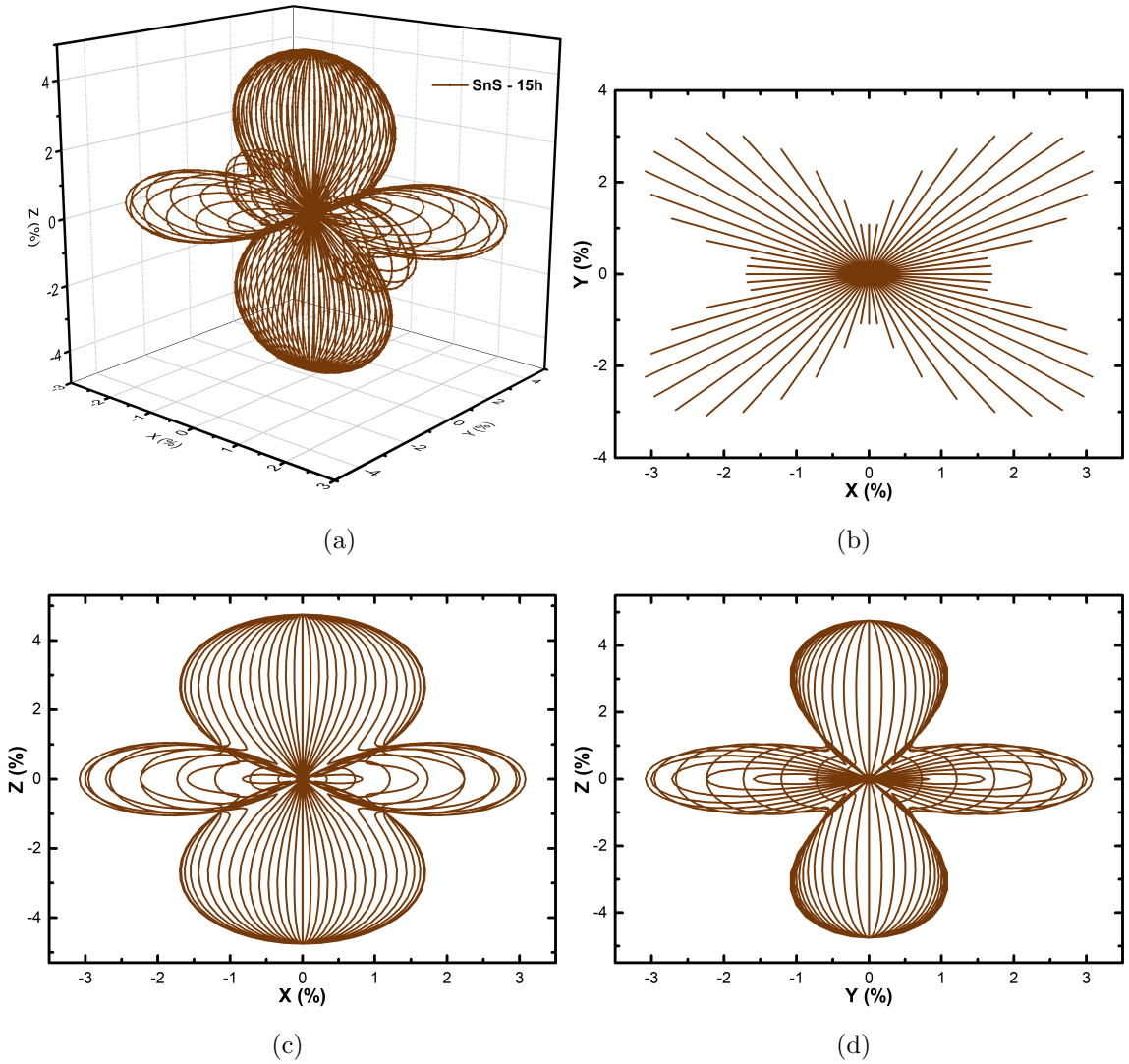
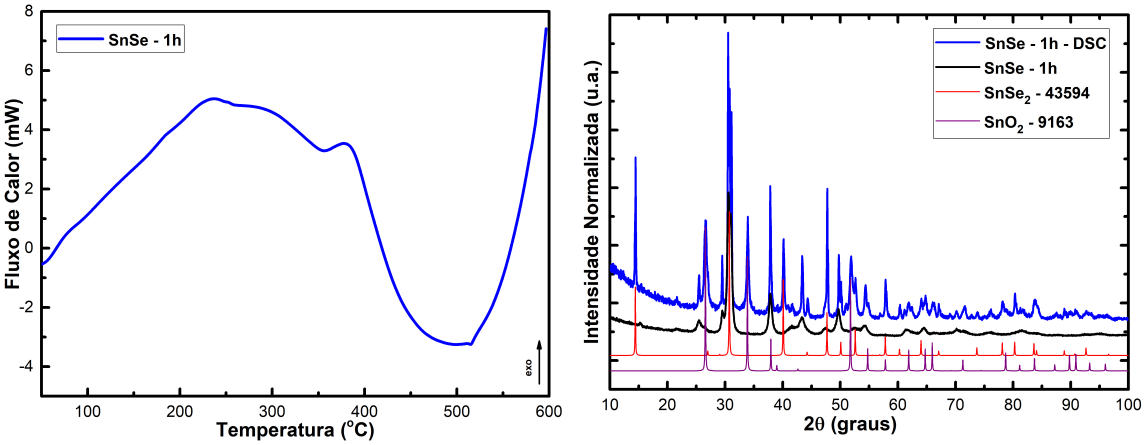


Figura 4.21: Representação tridimensional do mapa de deformação da amostra SnS moída por 15 horas. A figura (a) representa tridimensionalmente a deformação da amostra. A figura (b) representa a deformação da amostra ao longo dos eixos x e y. A figura (c) representa a deformação da amostra ao longo dos eixos x e z. A figura (d) representa a deformação da amostra ao longo dos eixos y e z.

4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

4.2.1 SnSe - 1h

O comportamento térmico em função da temperatura da amostra SnSe-1h foi realizado através das medidas de DSC. A figura 4.22(a) mostra o termograma obtido para esta amostra na faixa de temperatura de 20 a 600^oC.



(a) (b)

Figura 4.22: (a) Curva de DSC; (b) identificação das fases indexadas para a amostra $SnSe$ moída por 1 hora depois do DSC.

Analisando termograma, observa-se a predominância de eventos exotérmicos na faixa de temperatura entre 20 a 500 ^oC. O primeiro evento ocorre entre 20 a 220 ^oC e pode estar associado a relaxação estrutural dos defeitos e tensões, crescimento dos cristalitos e difusão dos átomos de Sn e Se localizados na componente interfacial para o interior dos cristalitos. Outros dois eventos exotérmicos são observados entre os intervalos de temperaturas 220 ^oC a 254 ^oC e 355^oC a 389 ^oC, ambos podem ser associados a nucleação de novas fases na amostra em estudo. Essas novas fases foram identificadas através de novas medidas de DRX após a análise de DSC. A Fig.[4.22(b)] apresenta as novas fases identificadas, em comparação aos difratogramas da amostra antes e após a realização da medida DSC. Conforme mostra a figura, as fases indexadas foram: SnO_2 (ICSD-9163) e

$SnSe_2$ (ICSD-43594). O pico após a temperatura de 500 ^oC pode estar relacionado a transição de fase em alta temperatura da estrutura $SnSe$ de Pnma para Cmcm [4].

Estes resultados foram comparados aqueles reportados por Mitsuo et al. (2018) para o composto SnSe, os quais associaram dois processos exotérmicos localizados nas temperaturas de 240^oC e 390^oC a nucleação das fases SnO_2 e $SnSe_2$, respectivamente [10]. Esses resultados estão de acordo com os encontrados no referente trabalho.

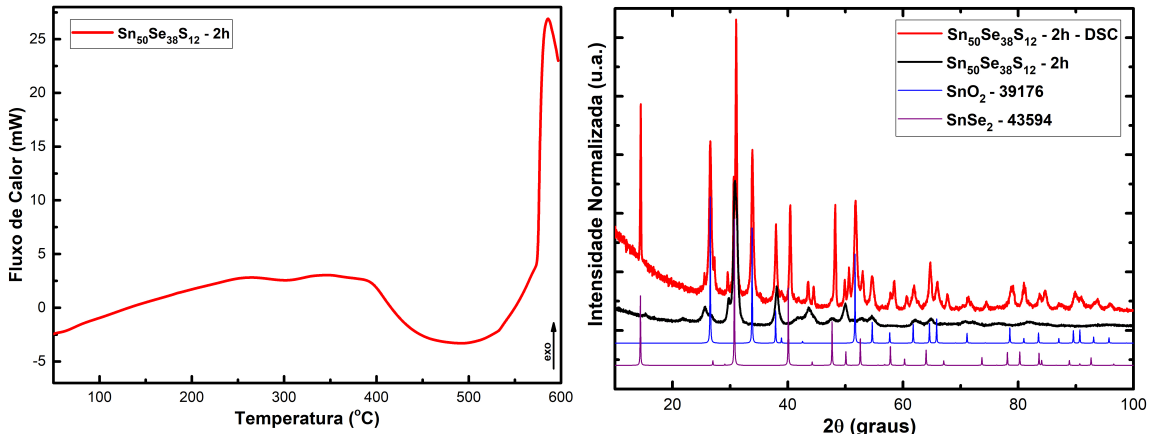
Ainda analisando a Fig.[4.22(a)] é possível verificar uma forte absorção de energia térmica no intervalo de temperatura que vai de 400^oC a 500^oC. Conforme se verá adiante, este evento pode estar associado a transições de segunda ordem, indicando um comportamento magnético da amostra devido a defeitos na rede. Um trabalho feito por Faita et. al. (2014) utilizando a fase de ZnS (zinco e enxofre) nanocristalina produzidas pela mistura de pó ZnS por MS encontraram um comportamento magnético e verificaram que esse comportamento é alterado a medida que se varia a densidade de vacâncias estruturais [60].

4.2.2 $SnSe_{0.76}S_{0.24}$ - 2h

A amostra $SnSe_{0.76}S_{0.24}$ - 2h também foi submetida a análise DSC, conforme mostra a figura 4.23(a). Assim como no termograma da amostra SnSe - 1h, é observado uma relaxação estrutural na faixa de temperatura entre 20 e 260^oC.

Entre o intervalo de temperatura 240^oC e 390^oC, bem como na temperatura de 586^o é possível notar a predominância de duas pequenas reações exotérmicas. Estes eventos podem estar ligadas a nucleações de novas fases.

Assim, uma nova medida de DRX foi realizada na amostra $SnSe_{0.76}S_{0.24}$ - 2h depois do processo de DSC. Conforme mostra a Fig.[4.23(b)], foi possível identificar a presença de novos picos de difração no difratograma da amostra após medida DSC. Estes novos picos foram indexados às seguintes fases: SnO_2 (ICSD-39176), $SnSe_2$ (ISCD-43594) e $SnSe$ (ICSD-50544).



(a) (b)

Figura 4.23: (a) Curva de DSC; (b) identificação das fases indexadas para a amostra $SnSe_{0.76}S_{0.24}$ moída por 2 horas depois do DSC.

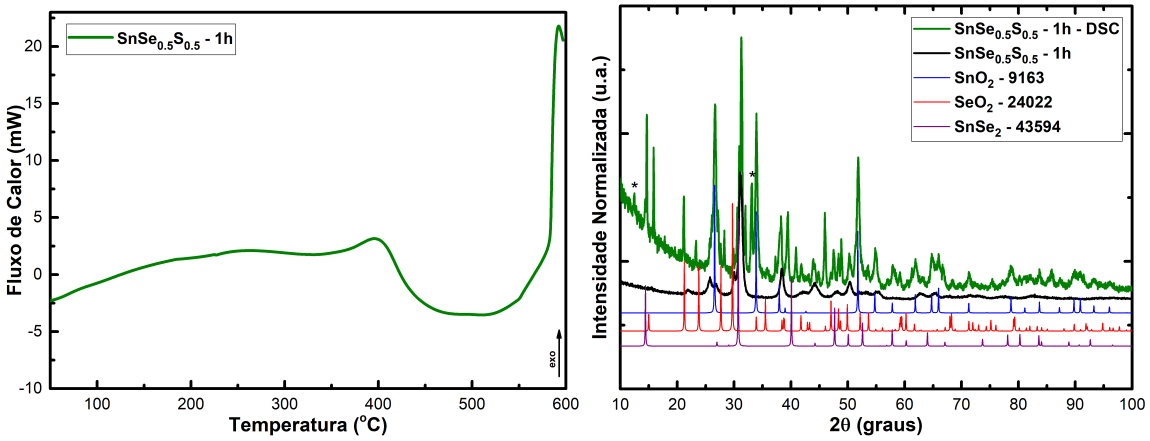
Assim como no termograma da amostra SnSe - 1h, é possível verificar uma forte absorção de energia térmica no intervalo de temperatura entre 390^oC e 490^oC. Essa amostra, especificamente, foi analisada por Fabrício Faita (Professor da Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRGS) utilizando medidas de Magnetômetro de Amostra Vibrante-VSM confirmando a presença do comportamento magnético. Essa magnetização pode ser devido aos defeitos e/ou vacâncias presentes na rede cristalina, conforme citado anteriormente.

4.2.3 $SnSe_{0.5}S_{0.5}$ - 1h

A Figura 4.24(a) mostra o termograma obtido para a amostra $SnSe_{0.5}S_{0.5}$ - 1h, o qual é bem parecido com o termograma para a amostra $SnSe_{0.76}S_{0.24} - 2h$. Esta figura mostra a presença de uma larga banda exotérmica no intervalo de temperatura de 20 a 260^oC provavelmente associado ao processo de relaxamento estrutural dos defeitos. Nas temperaturas de 397 e 592^oC é possível observar ainda a presença de dois picos exotérmicos, ambos referentes a nucleação de novas fases. É perceptível também, assim como nos termogramas anteriores, a presença de uma forte absorção de energia na faixa de temperatura de 400 a 500^oC indicando um

possível comportamento magnético devido a defeitos e vacâncias na rede.

Para fazer a identificação das novas fases foi realizado uma medida de DRX na amostra $SnSe_{0.5}S_{0.5}$ - 1h após a obtenção do termograma do DSC. Nesta análise foram identificados picos de difração das fases SnO_2 (ICSD - 9163), $SnSe_2$ (ICSD - 43594) e SeO_2 (ICSD - 24022), conforme mostra a Fig.[4.24(b)]. Os asteriscos presentes na figura indicam a presença de picos de fases que ainda não foram indexadas. Ferreira (2016) [5], também estudou uma amostra $SnSe_{0.5}S_{0.5}$ por medidas DSC e DRX, onde seis novas fases foram identificadas. Destas, apenas as fases $SnSe_{0.5}S_{0.5}$ e SnO_2 foram identificadas em ambos os trabalhos. Isto pode estar relacionado a vários fatores como, por exemplo, condições experimentais das medidas DSC realizadas (o que inclui equipamento utilizado, heterogeneidades das amostras estudadas e etc.) e características específicas de cada amostra (neste trabalho o comportamento magnético foi observado, já no trabalho de Ferreira este comportamento é ausente).



(a) (b)

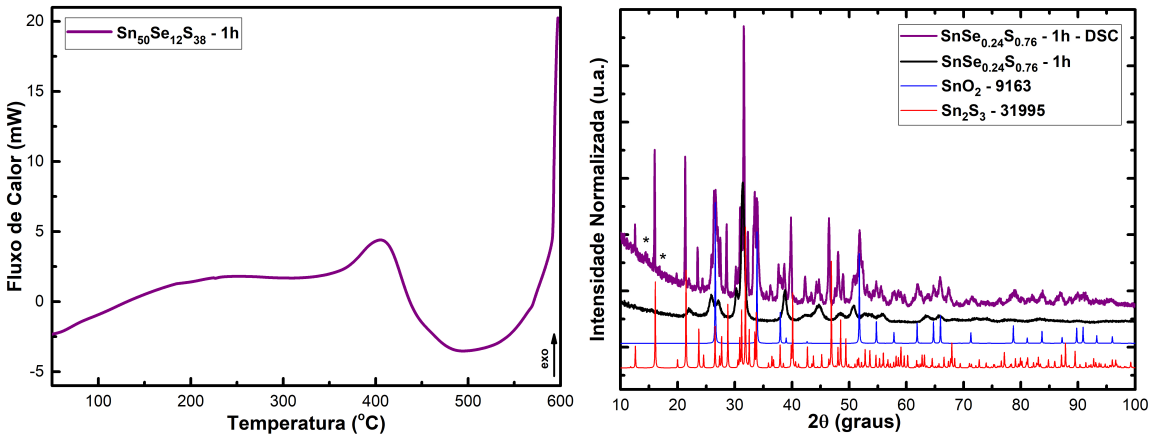
Figura 4.24: (a) Curva de DSC; (b) identificação das fases indexadas para a amostra $SnSe_{0.5}S_{0.5}$ moída por 1 hora depois do DSC.

4.2.4 $\mathbf{SnSe_{0.24}S_{0.76}}$ - 1h

A figura 4.25(a) mostra o termograma DSC da amostra $SnSe_{0.24}S_{0.76}$ - 1h, o qual é semelhante aqueles apresentados anteriormente para as amostras $SnSe_{0.76}S_{0.24}$ e $SnSe_{0.5}S_{0.5}$. Um pequeno pico na temperatura de 24^oC é observado e pode estar relacionada com a parte instrumental do equipamento, pois a amostra ainda estava numa temperatura ambiente. É possível notar uma liberação de energia térmica relacionada ao relaxamento estrutural na faixa de temperatura de 50^oC a 250^oC, bem como um pico exotérmico localizado em 405^oC indicando a nucleação de uma nova fase. No termograma DSC da amostra $SnSe_{0.24}S_{0.76}$ verifica-se uma grande liberação de energia térmica na faixa de temperatura de 500^oC a 600^oC e pode estar relacionado a um pico exotérmico, onde são observados nas amostras $SnSe_{0.76}S_{0.24}$ e $SnSe_{0.5}S_{0.5}$.

Após a realização da medida DSC, a amostra $SnSe_{0.24}S_{0.76}$ - 1h foi submetida a uma nova medida de DRX. Na Fig.[4.25(b)] é possível acompanhar a identificação das fases indexadas e a não identificação de dois picos, representados por asteriscos, referente a alguma outra fase. Conforme mostra a figura, as fases nucleadas foram:SnO_2 (ICSD -9163) e Sn_2S_3 (ICSD - 31995).

No termograma da amostra $SnSe_{0.24}S_{0.76}$ (Fig. 4.25(a)), também há um possível comportamento magnético devido a uma grande absorção de energia térmica no intervalo de temperatura $426 - 490^oC$.



(a) (b)

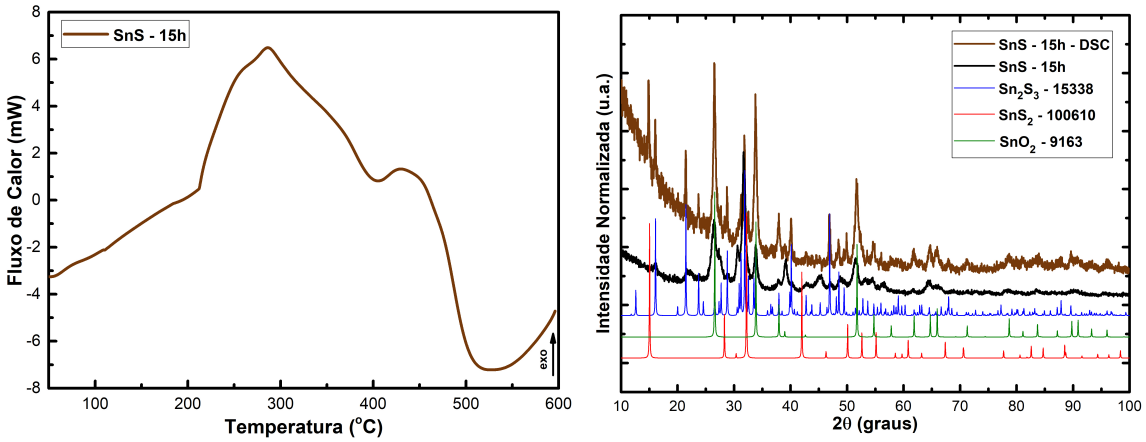
Figura 4.25: (a) Curva de DSC; (b) identificação das fases indexadas para a amostra $SnSe_{0.24}S_{0.76}$ moída por 1 hora depois do DSC.

4.2.5 SnS - 15h

A Fig.4.26(a) mostra o termograma DSC obtido para a amostra SnS-15h. É possível notar uma liberação de energia térmica relacionada ao relaxamento estrutural na faixa de temperatura de 50^oC a 200^oC, bem como um grande pico exotérmico localizado entre $200 - 400^oC$ indicando a nucleação de uma nova fase. A partir de novas medidas de DRX após as medidas de DSC foi possível identificar essas novas fases. A Fig.[4.26(b)] apresenta a identificação das fases a partir das comparações entre o DRX da amostra SnS - 15h após o processo de DSC, a amostra antes do processo de DSC e os CIFs SnO_2 (ICSD-9163) e Sn_2S_3 (ICSD-15338). O difratograma da amostra SnS-15 (Figura 4.26(b)) após a análise DSC apresentou a coexistência das seguintes fases: SnS (CIF EXPERIMENTAL) , SnO_2 (ICSD-9163), e Sn_2S_3 (ICSD-15338) e SnS_2 (ICSD-100610), portanto o largo pico exotérmico deve-se a nucleação da fase SnS_2 que não havia antes das medidas de DSC.

A amostra SnS moída 15 horas apresentou uma grande absorção de energia térmica no intervalo de temperatura $455 - 526^oC$ indicando um possível compor-

tamento magnético.



(a) (b)

Figura 4.26: (a) Curva de DSC; (b) identificação das fases indexadas para a amostra SnS moída por 15 horas depois do DSC.

4.3 Espectrometria Ultra Violeta e Visível - UV-VIS

4.3.1 SnSe - 1h

O cálculo do gap de energia foi realizado através de medidas da espectroscopia na região do ultravioleta (UV), faixa de comprimento de onda de 100 a 400 nm, e luz visível (Vis), faixa de comprimento de onda de 400 a 780 nm. As medidas de absorbâncias coletadas no laboratório de Química da UFAM foram de 190 a 1100 nm. A figura 4.27 apresenta o gráfico da absorbância versus comprimento de onda do UV-Vis obtido para a amostra SnSe-1h.

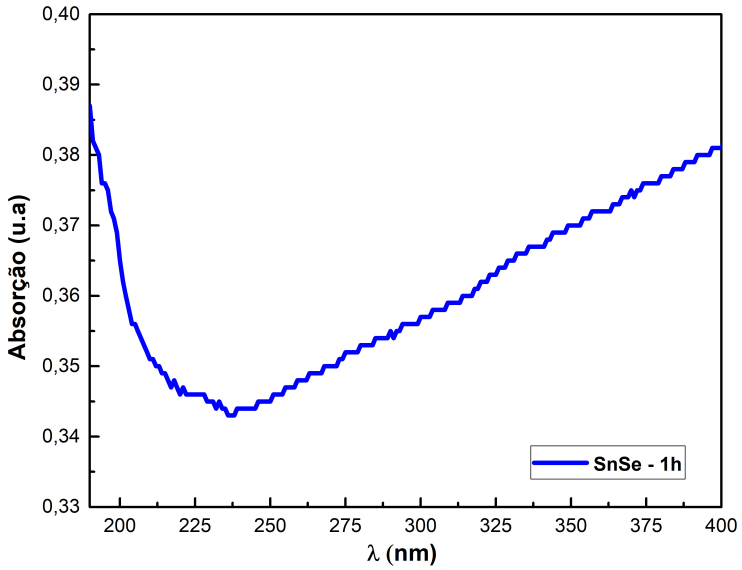
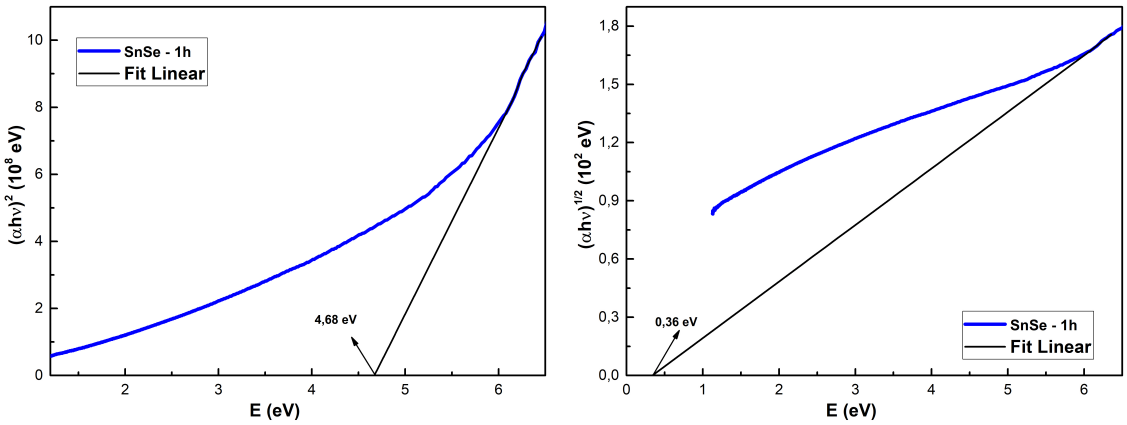


Figura 4.27: Gráfico da absorbância em função do comprimento de onda λ da amostra $SnSe$ moída por 1 hora.

É possível observar uma absorção na região de 190 nm a 225 nm. Também nota-se que o gráfico mostrou muito ruído, principalmente na faixa de comprimento de onda entre 225 e 400 nm, o que pode ser associado a pouca solubilidade da amostra com o solvente. Utilizando cálculos DFT, os valores do gap de energia teóricos foram obtidas mostrando que a energia de gap óptica é indireta com o valor de 0,3681 eV.

Adotando o resultado dos cálculos de DFT, foi utilizado o valor de $m = 2$ e feito o gráfico $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus $(h\nu)$. O valor do gap de energia foi obtido extrapolando a reta linear da curva $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus $(h\nu)$ para o valor zero da ordenada. A Fig.[4.28] mostra o ajuste obtido para o valor da energia de gap direto e indireto para a amostra SnSe-1h, cujo valores encontrados foram iguais a $E_{G.dir.} = 4,68$ eV e $E_{G.ind.} = 0,36$ eV, respectivamente. Destes resultados pode-se inferir que o valor obtido para o gap de energia indireto é análogo ao calculado teoricamente por DFT.



(a) Gap direto (b) Gap indireto

Figura 4.28: Gráfico da Energia de Gap utilizando o método proposto por Tauc da amostra $SnSe$ moída por 1 hora do (a) Gap Direto; (b) Gap Indireto.

4.3.2 $SnSe_{0.76}S_{0.24}$ - 2h

A partir das medidas de espectrometria UV-Vis foi possível obter o espectro de absorbância mostrado na figura [4.29] para a amostra $SnSe_{0.76}S_{0.24}$ - 2h. Nota-se uma absorção que se inicia em 260 nm com valor máximo em 210 nm. Foram obtidos dois valores de energia de gap direto e gap indireto. Os valores para o gap direto foram de $E_{G.dir.1} = 5,2$ eV e $E_{G.dir.2} = 4,5$ eV, enquanto os valores da energia de gap indireto foram de $E_{G.ind.1} = 3,1$ eV e $E_{G.ind.2} = 2,4$ eV. Esses dois valores de gaps direto e indireto podem estar associados a microestrutura multicamada presente na amostra [37]. Os ajustes são mostrados na figura 4.30.

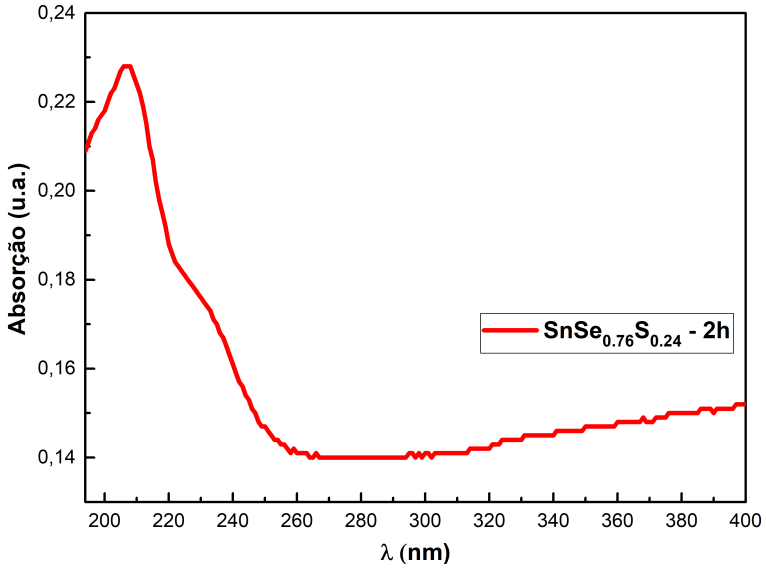
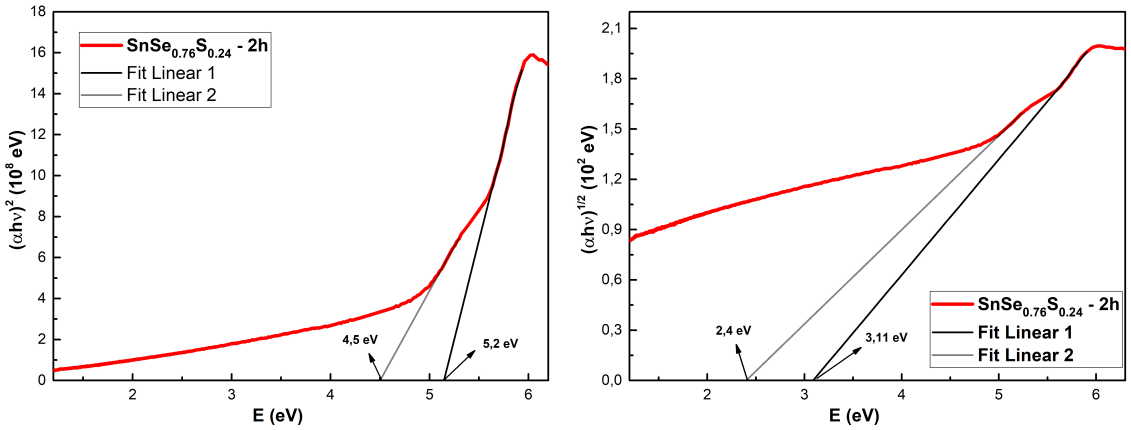


Figura 4.29: Gráfico absorbância em função do comprimento de onda λ da amostra $SnSe_{0.76}S_{0.24}$ moída por 2 horas.



(a) Gap direto (b) Gap indireto

Figura 4.30: Gráfico da Energia de Gap utilizando o método proposto por Tauc da amostra $SnSe_{0.76}S_{0.24}$ moída por 2 horas do (a) Gap Direto; (b) Gap Indireto.

4.3.3 $SnSe_{0.5}S_{0.5}$ - 1h

A medida de espectrometria UV-Vis para a amostra $SnSe_{0.5}S_{0.5}$ - 1h pode ser observada na Fig.[4.31], onde um pico de absorção máximo encontra-se localizado em $\lambda = 208\ nm$. O pequeno desnível localizado em $\lambda = 225\ nm$ pode estar associado a uma sobreposição de picos. Ruídos são observados na faixa de 260 nm e 300 nm, indicando que a amostra não solubilizou totalmente com o solvente. Conforme mostra os ajustes na Fig.[4.32], os valores das energias de gap direto e indireto foram $E_{G.dir.1} = 5,3$ eV, $E_{G.dir.2} = 4,7$ eV, $E_{G.ind.1} = 4,0$ eV e $E_{G.ind.2} = 3,4$ eV. No intuito de analisar os resultados obtidos para a amostra $SnSe_{0.5}S_{0.5}$ - 1h, cálculos de DFT foram realizados utilizando o software Quantum Espresso na versão 6.4. O resultado encontrado foi de gap de energia indireto com o valor de 0,6774 eV, o qual é inferior aos valores obtidos experimentalmente. Isto pode estar associado a concentração solubilizada no solvente. É observado que a medida em que o selênio é substituído pelo enxofre, na rede cristalina, os valores de energia de gap aumentam.

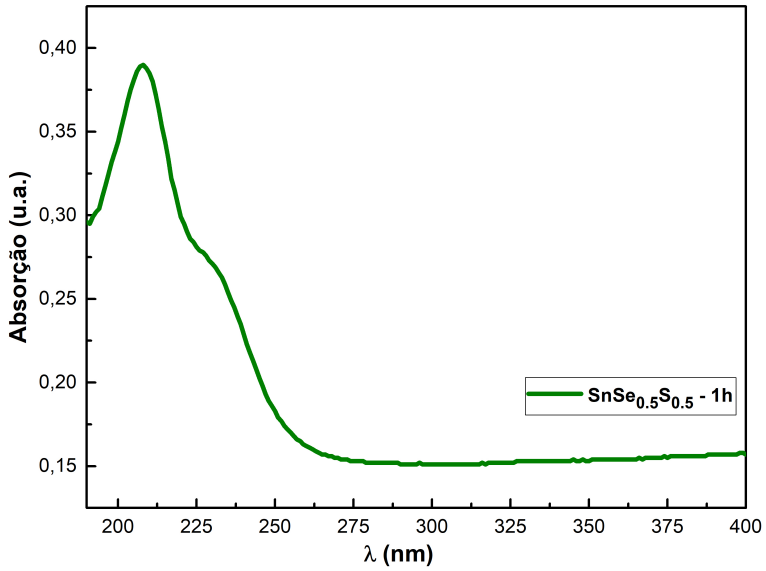
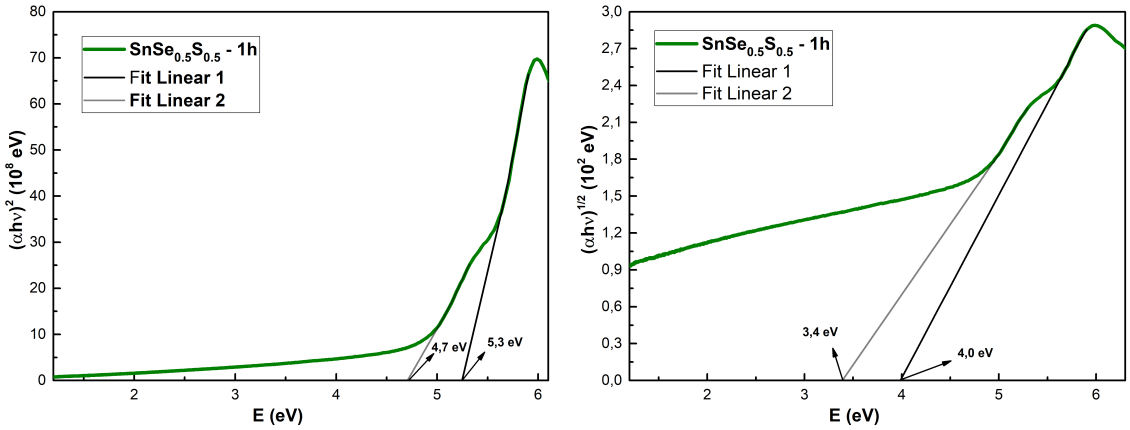


Figura 4.31: Gráfico absorbância em função do comprimento de onda λ da amostra $SnSe_{0.5}S_{0.5}$ moída por 1 hora.



(a) Gap direto (b) Gap indireto

Figura 4.32: Gráfico da Energia de Gap utilizando o método proposto por Tauc da amostra $SnSe_{0.5}S_{0.5}$ moída por 1 hora do (a) Gap Direto; (b) Gap Indireto.

4.3.4 $SnSe_{0.24}S_{0.76}$ - 1h

As medidas de UV-Vis para a amostra $SnSe_{0.24}S_{0.76}$ - 1h pode ser visualizada na Fig.4.33. É perceptível nesta figura um alto nível de ruído, o que indica que a amosta não conseguiu solubilizar com o solvente para o volume de 10 ml. Este fato interfere diretamente na confiabilidade dos valores obtidos para energia de gap. Na Fig.4.33 observa-se ainda uma pequena absorção entre $190 - 208\ nm$. Os valores da energia de gap direto e indireto obtidos a partir do método de Tauc foram $E_{G.dir.} = 4,1$ eV e $E_{G.ind.} = 0,67$ eV, respectivamente. Os ajustes realizados para a obtenção destes valores podem ser visualizados na 4.34. O valor do gap indireto está em bom acordo com o valor calculado por DFT que forneceu um valor igual a $E_{G.ind.} = 0,723$ eV.

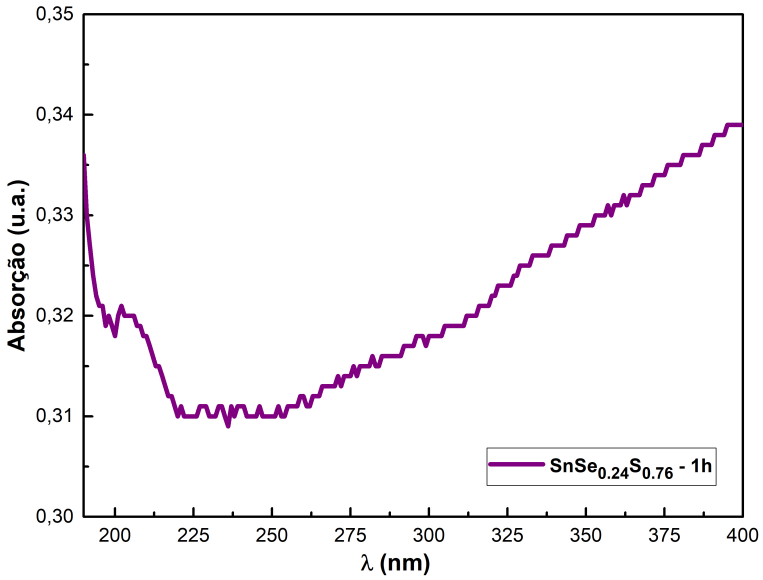
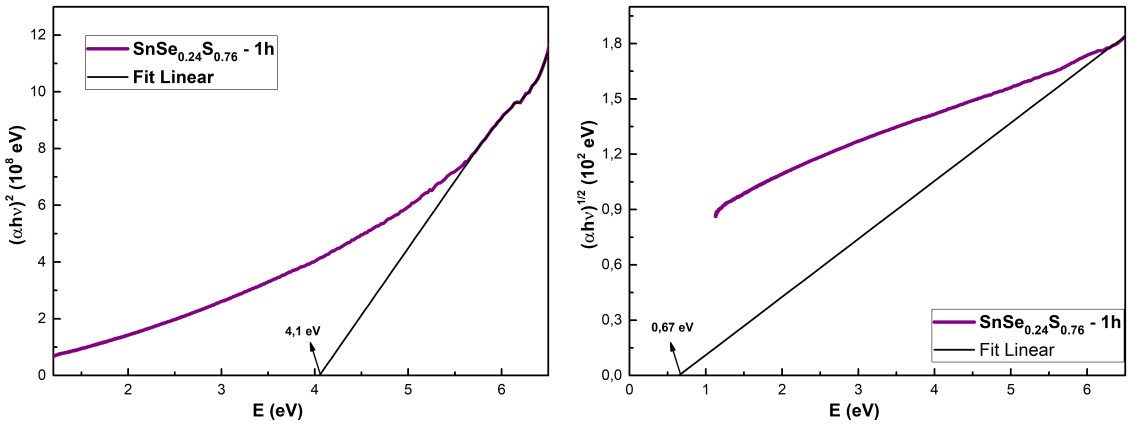


Figura 4.33: Gráfico absorbância em função do comprimento de onda λ da amostra $SnSe_{0.24}S_{0.76}$ moída por 1 hora.



(a) Gap direto (b) Gap indireto

Figura 4.34: Gráfico da Energia de Gap utilizando o método proposto por Tauc da amostra $SnSe_{0.24}S_{0.76}$ moída por 1 hora do (a) Gap Direto; (b) Gap Indireto.

4.3.5 SnS - 15h

A partir da Fig.[4.35] é possível acompanhar os dados de absorbância x comprimento de onda obtidos para a amostra SnS - 15h. Verifica-se nesta figura uma absorção crescente que começa em $\lambda = 300\ nm$ e se estende até $\lambda = 190\ nm$. Também nota-se uma variação de absorção em dois comprimentos de ondas, $\lambda = 220\ nm$ e $\lambda = 250\ nm$, que pode estar associado as energias de gap óptico das outras fases. Esse gráfico apresentou ruído apontando para a não solubilidade total da amostra com o solvente.

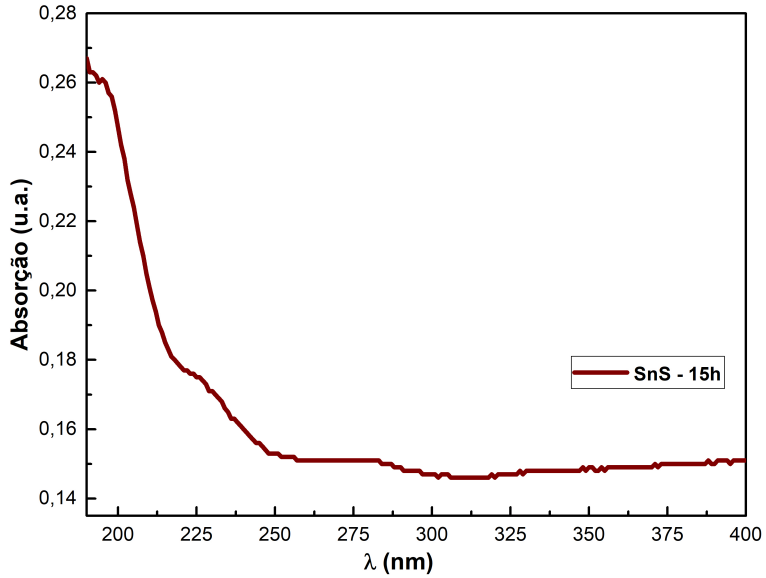
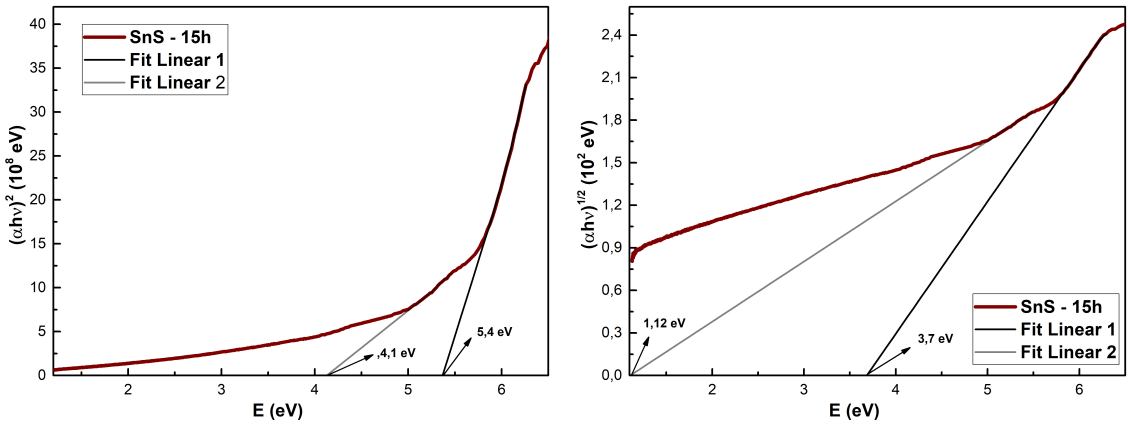


Figura 4.35: Gráfico absorbância em função do comprimento de onda λ da amostra SnS moída por 15 horas.

Aplicando o método de Tauc aos dados de absorbância, os valores da energia de gap para transições direta e indireta foram obtidos. Os ajustes são mostrados na figura 4.36 e os valores encontrados foram $E_{G.dir.1} = 5,4$ e $E_{G.dir.2} = 4,1$ eV para o gap direto bem como $E_{G.ind.1} = 3,7$ eV e $E_{G.ind.2} = 1,12$ eV para o gap indireto. Utilizando o CIF da amostra SnS - 15h, cálculos DFT foram realizados e o valor teórico de $E_{G.ind.} = 0,8449$ eV foi encontrado. Este valor teórico é inferior aos valores experimentais obtidos pelo método de Tauc. Os valores de

DFT obtidos subestima a diferença de banda, produzindo assim imprecisão dos valores [61]. Outros fatores importantes são as condições dos cristais que não são aplicadas na simulação, como dimensão, potenciais, a quantidade de átomos dos cristais (geralmente reduzida para não utilizar um enorme tempo computacional) e efeitos de contornos dos cristais.



(a) Gap direto (b) Gap indireto

Figura 4.36: Gráfico da Energia de Gap utilizando o método proposto por Tauc da amostra SnS moída por 15 horas do (a) Gap Direto; (b) Gap Indireto.

A tabela 4.5 apresenta os valores de energia de gap obtidos neste trabalho em comparação com alguns valores reportados na literatura.

Avaliando os valores da energia de gap determinados experimentalmente neste trabalho para as cinco amostras estudadas, verifica-se que aqueles obtidos para o gap direto variaram entre $4,10$ e $5,40$ eV sendo relativamente parecidos. Por outro lado, os valores encontrados para o gap indireto foram bem distintos variando entre $0,36$ e $4,0$ eV. Comparando as medidas dos gaps indiretos com aqueles determinados teoricamente por DFT é possível notar que os valores da energia de gap para as amostras $SnSe$ e $SnSe_{0.12}S_{0.76}$ são parecidos, porém essas medidas mostraram muito ruído como argumentado anteriormente nas sessões 4.3.1 e 4.3.4 (ver Fig.[4.33] e Fig.[4.27]).

Tabela 4.5: Medidas dos gaps ópticos de energia das amostras $SnSe$, $SnSe_{0.76}S_{0.24}$, $SnSe_{0.5}S_{0.5}$, $SnSe_{0.24}S_{0.76}$ e SnS obtidos neste trabalho e de vários trabalhos anteriores.

Neste Trabalho	AMOSTRA	$SnSe$	$SnSe_{0.76}S_{0.24}$	$SnSe_{0.5}S_{0.5}$	$SnSe_{0.24}S_{0.76}$	SnS
Medidas Experimentais	Gap Direto	4,68	5,20 e 4,50	5,30 e 4,70	4,10	5,40 e 4,10
	Gap Indireto	0,36	3,11 e 2,4	4,00 e 3,40	0,67	3,70 e 1,12
Neste Trabalho Medidas de DFT	Gap Indireto	0,37	0,6793	0,6774	0,7225	0,8449
Ref. [62]	Gap Direto	3,18				
	Gap Indireto	2,68				
Ref. [63]	Gap Direto	3,89				
Ref. [64]	Gap Direto	1,20				
	Gap Indireto	0,96				
Ref. [7]	Gap Indireto	0,61				
Ref. [61]	Gap Direto	0,83				
Ref. [65]	Gap Indireto					0,9 a 1,1
Ref. [66]	Gap Direto					1,38
	Gap Indireto					1,23

Em trabalhos anteriores as amostras SnSe e SnS foram estudadas. Nestes trabalhos valores distintos para os gaps ópticos de energia foram reportados. LABONI et al, 2015 produziram a amostra $SnSe$ nanoestruturada através da síntese química em uma solução aquosa de albumina de soro bovino e utilizou um espectrofotômetro de absorção para as medidas dos gaps direto e indireto obtendo os valores $3,18$ e $2,688$ eV, respectivamente [62]. Esse valor é equivalente ao encontrado para a amostra $SnSe_{0.76}S_{0.24}$ para o segundo gap indireto com valor $E_{G.ind.2} = 2,4$. ZHEN et al, 2011 estudou a amostra $SnSe$ nanoestruturada produzida através de síntese química e obteve o valor de $3,89$ eV para o gap direto [63]. QUAN, 1984 também estudou a amostra $SnSe$ em filmes finos produzida através da técnica de evaporação e as medidas ópticas foram realizadas usando um espectrofotômetro de feixe duplo onde foram obtidos os valores $1,2$ e $0,96$ eV para os gaps direto e indireto, respectivamente [64]. ZHAO et al, 2014 produziu lingotes (20 g) de $SnSe$ sintetizados através da fusão das misturas dos materiais de alta pureza Sn e Se e essa amostra depois foi triturada para a realização das medidas de refletância difusa a temperatura ambiente usando um espectrofotômetro de feixe e monocromador duplo. O valor alcançado para para o gap indireto foi de $0,61$ eV [7]. GHOSH et al, 2016 investigou a amostra $SnSe$ utilizando cálculos de DFT, para isso utilizou a técnica de MS para a formação da fase $SnSe$. Para obter os parâmetros de rede e o cif da amostra utilizou as técnicas de DRX e MR. Obteve o valor de $0,83$ eV para o gap direto através de cálculos de DFT, considerando o Pseudohybrid Hubbard Density Functional para maior precisão da energia de gap [61]. Esses trabalhos apresentados na tabela 4.5 para $SnSe$ mostram que os valores para a energia de gap mudam conforme, o método utilizado para a síntese ou a técnica utilizada para medir a absorção da amostra.

A tabela 4.5 também mostra valores de gaps para a amostra SnS. ZAINAL et al, 1996 produziu filmes finos de SnS a partir da eletrodeposição catódica em substratos de vidro/ITO (óxido de índio-estanho) e Ti (titânio) de uma solução contendo íons de $SnCl_2$ e Tiossulfato. O resultado obtido foi $0,9$ a $1,1$ eV para o gap indireto [65]. (TANUSEVSKI; POELMAN, 2003) produziram filmes finos de SnS a partir de evaporação por feixe de elétrons. A energia do gap e o tipo

de transição óptica foram determinados a partir dos espectros de transmissão com valor de $1,23\ eV$ para o gap indireto e $1,38\ eV$ para o gap direto [66]. Os valores para o gap indireto para essa amostra se aproximam do segundo valor alcançado nesse trabalho.

Capítulo 5

Conclusão

- A técnica MS utilizada para a formação da solução sólida nanoestruturada $Sn(Se_{1-x}S_x)$ para os valores de $x = 0,\ 0,24,\ 0,5,\ 0,76,\ 1$ se mostrou eficiente e de baixo custo, formando a solução sólida em apenas 1 hora.

- A partir da MS as cinco amostras formaram uma estrutura ortorrômbica (Pnma) com microdeformação anisotrópica de $4,9$ % em média.

- A partir do DRX foi possível verificar que ao substituirmos gradativamente selênio por enxofre na solução, os picos do difratograma se deslocaram para a direita, o que está de acordo com a diminuição dos parâmetros de rede. O valor máximo de deslocamento foi de $2\theta = 1,2\ ^{o}$.

- Foi possível obter os valores dos parâmetros de rede, volume da célula unitária, densidade e tamanho médio dos cristalitos a partir das medidas de DRX e o MR, utilizando o GSAS. Esses valores estão de acordo com a literatura.

- É conclusivo que, ao modificarmos a estequiometria da amostra, no sentido de substituir selênio pelo enxofre, os valores dos parâmetros de rede, assim como volume da célula unitária e densidade, diminuem.

- A partir das medidas de DRX e MR também foi possível obter o tamanho médio dos cristalitos, assim como verificar a configuração anisotrópica da microdeformação da amostra. A substituição gradativa do selênio pelo enxofre na amostra mostrou uma diminuição do tamanho médio dos cristalitos, com valor máximo para o $SnSe$ $D = 14,86\ nm$ e microdeformação anisotrópica

média de $S = 4,73$ %, e valor mínimo para o SnS $D = 10,23$ nm com $S = 4,17$ %. A maior microdeformação anisotrópica apresentada foi no eixo z com valores variando entre $4,7$ e $7,9$ %.

- Com as medidas de DSC, as amostras se mostraram estáveis para temperaturas até 200^oC, apresentando um relaxamento estrutural. A partir dessa temperatura as amostras apresentaram novas nucleações de fases e começaram a se desintegrar a uma temperatura acima de 570^oC.

- Todas as cinco amostras apresentaram indícios de comportamento magnético a partir das medidas de DSC. Foi comprovada um comportamento magnético na amostra $SnSe_{0.76}S_{0.24}$, a partir das análises de VSM. Isso é um indicativo de que as outras amostras também apresentam comportamento magnético.

- As amostras apresentaram gap óptico de energia indireto com valores variando de 0,36 eV para a amostra $SnSe$ a 4,0 eV para a amostra $SnSe_{0.5}S_{0.5}$. Os gaps ópticos de energia direto também foram obtidos com valores de 4,1 eV para a amostra $SnSe_{0.24}S_{0.76}$ a 5,4 eV para a amostra SnS. Esses valores se mostraram diferentes da literatura e podem estar associados ao método utilizado nas medidas de UV-Vis ou a concentração solubilizada com o solvente.

Capítulo 6

Perspectivas Futuras

A partir das medidas de DSC apresentadas neste trabalho as amostras apresentaram indícios de comportamento magnético, sendo confirmada para a amostra $SnSe_{0.76}S_{0.24}$. É interessante um estudo sobre o comportamento magnético para essas amostras. As medidas de UV-Vis mostraram resultados diferentes da literatura o que sugere um estudo profundo, fazendo medidas de absorção óptica a partir de pastilhas das amostras.

Referências Bibliográficas

[1] CHEN, Z.-G. et al. High-performance SnSe thermoelectric materials: Progress and future challenge. *Progress in Materials Science*, Elsevier, 2018.

[2] TRICHES, D. M. et al. Caracterização de ligas binárias nanoestruturadas dos sistemas Zn-Sb, Ge-Sb, Al-Sb e Co-Sb produzidas por síntese mecânica. Florianópolis, SC, 2009.

[3] FERNANDES, J. D. F. et al. Refrigeração utilizando pastilhas de efeito peltier. *HOLOS*, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte, v. 2, p. 25–31, 2010.

[4] TAKENO, M. L. et al. Síntese, caracterização estrutural e térmica da liga SnSe. Universidade Federal do Amazonas, 2017.

[5] FERREIRA, J. M. d. O. et al. Síntese e Caracterização da liga Sn2SSe nanoestruturada obtida por Moagem Mecânica de alta energia. Universidade Federal do Amazonas, 2016.

[6] SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. *Progress in materials science*, Elsevier, v. 46, n. 1-2, p. 1–184, 2001.

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

[8] WEI, P.-C. et al. The intrinsic thermal conductivity of SnSe. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 539, n. 7627, p. E1, 2016.

[9] SOUZA, S. Michielon de et al. Pressure-induced polymorphism in nanostructured SnSe. *Journal of Applied Crystallography*, International Union of Crystallography, v. 49, n. 1, p. 213–221, 2016.

[10] TAKENO, M. L. et al. Structural studies of the layered SnSe produced by mechanical alloying and melting technique. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 735, p. 489–495, 2018.

[11] GLEITER, H. Nanocrystalline Materials. *Progress in materials science*, Elsevier, v. 33, n. 4, p. 223–315, 1989.

[12] MORRIS, D. Mechanical behavior of nanostructured materials. *Materials Science Foundations*, Trans Tech Publications, v. 2, p. 26–84, 1998.

[13] PECHARSKY, V.; ZAVALIJ, P. *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2008.

[14] KARCH, J.; BIRRINGER, R.; GLEITER, H. Ceramics ductile at low temperature. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 330, n. 6148, p. 556, 1987.

[15] LU, L.; SUI, M.; LU, K. Superplastic extensibility of nanocrystalline copper at room temperature. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 287, n. 5457, p. 1463–1466, 2000.

[16] MOURA, J. A. d. S. Filmes nanométricos de FeN e AlN crescidos por Sputtering e aplicações do efeito Peltier. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010.

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

[18] MELQUIADES, M. d. O. et al. Caracterização estrutural, térmica e óptica da solução sólida Sn_34 Se_33 S_33 via síntese mecânica. Universidade Federal do Amazonas, 2017.

[19] HEREMANS, J. P.; DRESSELHAUS, M. S. Low-Dimensional Thermoelectricity. *Acta Physica Polonica A*, v. 108, p. 609–634, 2006.

[20] ALAM, H.; RAMAKRISHNA, S. A review on the enhancement of figure of merit from bulk to nano-thermoelectric materials. *Nano energy*, Elsevier, v. 2, n. 2, p. 190–212, 2013.

[21] WINDER, E. J.; ELLIS, A. B.; LISENSKY, G. C. Thermoelectric devices: solid-state refrigerators and electrical generators in the classroom. *Journal of chemical education*, ACS Publications, v. 73, n. 10, p. 940, 1996.

[22] HICKS, L.; DRESSELHAUS, M. S. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. *Physical Review B*, APS, v. 47, n. 19, p. 12727, 1993.

[23] LI, Z. et al. Enhanced thermoelectric properties of p-type SnS0.2Se0.8 solid solution doped with Ag. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 745, p. 172–178, 2018.

[24] BENJAMIN, J. S. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying. *Physical Review B*, Springer-Verlag, v. 1, n. 10, p. 2943–2951, 1970.

[25] SHI, W. et al. Tin selenide (SnSe): growth, properties, and applications. *Advanced Science*, Wiley Online Library, v. 5, n. 4, p. 1700602, 2018.

[26] KHAN, M. D. et al. Structural investigations of SnS 1- x Se x solid solution synthesized from chalcogeno-carboxylate complexes of organo-tin by colloidal and solvent-less routes. *Dalton Transactions*, Royal Society of Chemistry, v. 47, n. 30, p. 10025–10034, 2018.

[27] BORGES, Z. V. et al. Caracterização estrutural, térmica e óptica da liga nanoestruturada SnSe2 produzida por Mechanical alloying. Universidade Federal do Amazonas, 2015.

[28] ACHIMOVIČOVÁ, M. et al. Structural and morphological study of mechanochemically synthesized tin diselenide. *Journal of Materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 21, n. 16, p. 5873–5876, 2011.

[29] MARTÍNEZ-ESCOBAR, D. et al. Optical and electrical properties of SnSe2 and SnSe thin films prepared by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, Elsevier, v. 535, p. 390–393, 2013.

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

[31] SINSERMSUKSAKUL, P. et al. Overcoming efficiency limitations of SnS-based solar cells. *Advanced Energy Materials*, Wiley Online Library, v. 4, n. 15, p. 1400496, 2014.

[32] HE, W. et al. High thermoelectric performance in low-cost SnS0.91Se0.09 crystals. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 365, n. 6460, p. 1418–1424, 2019.

[33] TAN, Q. et al. Thermoelectrics with earth abundant elements: low thermal conductivity and high thermopower in doped SnS. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 41, p. 17302–17306, 2014.

[34] BUTT, F. K. et al. Synthesis of mid-infrared SnSe nanowires and their optoelectronic properties. *CrystEngComm*, Royal Society of Chemistry, v. 16, n. 17, p. 3470–3473, 2014.

[35] VIDAL, J. et al. Band-structure, optical properties, and defect physics of the photovoltaic semiconductor SnS. *Applied Physics Letters*, AIP, v. 100, n. 3, p. 032104, 2012.

[36] SARITHA, K. et al. Optical and electrical properties of thermally co-evaporated SnS 1-x Se x alloy films. *Materials Research Express*, IOP Publishing, 2019.

[37] MELQUÍADES, M. et al. Structural and optical properties of a mechanically alloyed thermoelectric lamellar SnSeS solid solution. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 126, n. 13, p. 135707, 2019.

[38] CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. *Elements of X-ray Diffraction*. [S.l.]: Pearson Education, 2014.

[39] EISBERG, R.; RESNICK, R. Física quântica. *Rio de Janeiro: Editora Campus*, 1979.

[40] RIETVELD, H. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica*, Wiley Online Library, v. 22, n. 1, p. 151–152, 1967.

[41] KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials. *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials, 2nd Edition, by Harold P. Klug, Leroy E. Alexander, pp. 992. ISBN 0-471-49369-4. Wiley-VCH, May 1974.*, p. 992, 1974.

[42] SANTOS, C. O. Aplicaçoes do método de Rietveld. *Instituto de Química, Unesp*, 2006.

[43] LARSON, A. C. Gsas manual. *Los Alamos Report*, 1986.

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

[45] CAGLIOTI, G.; PAOLETTI, A. t.; RICCI, F. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. *Nuclear Instruments*, Elsevier, v. 3, n. 4, p. 223–228, 1958.

[46] LARSON, A. C.; DREELE, R. B. V. Gsas. *Report lAUR*, p. 86–748, 1994.

[47] WATSON, . E. et al. A Differential Scanning Calorimeter for Quantitative Differential Thermal Analysis. *Analytical Chemistry*, ACS Publications, v. 36, n. 7, p. 1233–1238, 1964.

[48] IONASHIRO, M.; CAIRES, F. J.; GOMES, D. Giolito: fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial. *São Paulo: Giz*, v. 1, p. 80, 2005.

[49] SOUSA, R. *Aulas 5 e 6, Espectrofotometria no UV-Vis.* dia de acesso: 19 de Agosto de 2019. `http://www.ufjf.br/baccan/`.

[50] PAVIA, D. L. et al. *Introdução à espectroscopia.* [S.l.]: Cengage Learning, 2010.

[51] QUíMICA Analítica Instrumental II. Disponível em: <http://www.ufjf.br/nupis/files/2010/10/aula-5-UV-VIS.pdf>.

[52] ROCHA, F. R.; TEIXEIRA, L. S. Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrofotometria UV-VIS. *Química nova*, SciELO Brasil, v. 27, p. 807–812, 2004.

[53] SILVA, T. G. d. Caracterização óptica e morfológica de microestruturas auto-organizadas e filmes de óxido de zinco (ZnO) fabricados por pirólise com nebulizador ultrassônico. 2008.

[54] DASH, W.; NEWMAN, R. Intrinsic optical absorption in single-crystal germanium and silicon at 77 K and 300 K. *Physical review*, APS, v. 99, n. 4, p. 1151, 1955.

[55] TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *physica status solidi (b)*, Wiley Online Library, v. 15, n. 2, p. 627–637, 1966.

[56] MATTHIES, S.; WENK, H.-R.; VINEL, G. Some basic concepts of texture analysis and comparison of three methods to calculate orientation distributions from pole figures. *Journal of Applied Crystallography*, International Union of Crystallography, v. 21, n. 4, p. 285–304, 1988.

[57] REBELO, Q. et al. Structural and vibrational investigations on ge34sb66 solid solutions produced by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 575, p. 80–85, 2013.

[58] GONZÁLEZ-ROMERO, R. L.; ANTONELLI, A.; MELÉNDEZ, J. J. zT-factor enhancement in SnSe: predictions from first principles calculations. *arXiv preprint arXiv:1612.05967*, 2016.

[59] MARQUES, L. d. S. et al. Caracterização estrutural, térmica e em altas pressões da solução sólida nanoestruturada SnS0.5Se0.5 sintetizada por moagem mecânica. Universidade Federal do Amazonas, 2019.

[60] FAITA, F. et al. Structural, thermal, magnetic and optical characterization of undoped nanocrystalline ZnS prepared by solid state reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 590, p. 176–183, 2014.

[61] GHOSH, A. et al. Electrical properties of SnSe under high-pressure. *Computational Condensed Matter*, Elsevier, v. 9, p. 77–81, 2016.

[62] DAS, L.; GULERIA, A.; ADHIKARI, S. Aqueous phase one-pot green synthesis of SnSe nanosheets in a protein matrix: negligible cytotoxicity and room temperature emission in the visible region. *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 75, p. 61390–61397, 2015.

[63] LI, Z. et al. Synthesis of colloidal SnSe quantum dots by electron beam irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, Elsevier, v. 80, n. 12, p. 1333–1336, 2011.

[64] QUAN, D. T. Electrical properties and optical absorption of SnSe evaporated thin films. *physica status solidi (a)*, v. 86, n. 1.

[65] ZAINAL, Z.; HUSSEIN, M. Z.; GHAZALI, A. Cathodic electrodeposition of SnS thin films from aqueous solution. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Elsevier, v. 40, n. 4, p. 347–357, 1996.

[66] TANUSEVSKI, A. Optical and photoelectric properties of SnS thin films prepared by chemical bath deposition. *Semiconductor Science and Technology*, IOP Publishing, v. 18, n. 6, p. 501, 2003.