

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APOIO A PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE APOIO A PESQUISA**

**PRODUÇÃO DA LIGA NANOESTRUTURADA SnSe₂ POR
SÍNTESE MECÂNICA E DETERMINAÇÃO DE SUAS
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS**

Bolsista: Thiago Pulcinelli Orlandi Nogueira

**MANAUS
2013/2014**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APOIO À PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE APOIO À PESQUISA

RELATÓRIO FINAL
PIB-E/0004/2013
PRODUÇÃO DA LIGA NANOESTRUTURADA SnSe_2 POR SÍNTESE
MECÂNICA E DETERMINAÇÃO DE SUAS PROPRIEDADES
ESTRUTURAIS

Bolsista: Thiago Pulcinelli Orlandi Nogueira, CNPq
Orientadora: Prof^a. Dr^a. Daniela Menegon Trichês

MANAUS
2013/2014

Todos os direitos deste relatório são reservados à Universidade Federal do Amazonas, ao Núcleo de Estudo e Pesquisa em Ciência da Informação e aos seus autores. Parte deste relatório só poderá ser reproduzida para fins acadêmicos ou científicos.

Esta pesquisa, financiada pelo Conselho Nacional de Pesquisa – CNPq, através do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica da Universidade Federal do Amazonas, foi desenvolvida pelo Núcleo de Estudo e Pesquisa em Ciência da Informação e se caracteriza como sub projeto do projeto de pesquisa Bibliotecas Digitais.

Resumo

Este trabalho visa a obtenção da liga semicondutor nanoestruturada SnSe₂ através da técnica de síntese mecânica (SM) e em seguida utilizar técnicas como: difração de raios-X para monitoramento da sua evolução estrutural; método de Rietveld para o refinamento de sua estrutura cristalina para obter parâmetros como tamanho de seus cristalites pós-moagem; calorimetria diferencial de varredura (DSC) para compreender seu comportamento térmico.

Sumário

Resumo.....	4
Introdução.....	7
Revisão Bibliográfica.....	8-9
Metodologia.....	10
Resultados e discussão.....	11-15
Conclusão.....	16
Referências.....	17-18

Lista de figuras

Figura 2.1 Seção reta esquemática de um material nanoestruturado.....	8
Figura 4.1: Padrão da evolução estrutural do SnSe ₂	11
Figura 4.2: Padrão de difração de raios-x após 5 minutos de moagem.....	12
Figura 4.3: Porcentagem de fase da amostra moída ao longo das 4 horas de moagem.....	13
Figura 4.4: tamanho de cristalito médio versus tempo de moagem.....	14
Figura 4.5: micro-deformação versus tempo de moagem.....	14

1. Introdução

A nanotecnologia tornou-se, há um certo tempo, uma singularidade da sociedade industrial. Por conta dela, podemos hoje caminhar conectados com o planeta Terra apenas com um dispositivo móvel de chamadas. Por conseguinte, o cidadão brasileiro não se encontra à margem destes avanços da sociedade tecnológica, pois o Brasil está fomentando pesquisas nessa área promissora. Tomando isto como verdade, este projeto visa a obtenção da liga semicondutora SnSe₂ nanoestruturada.

Esse material de rede hexagonal do tipo CdI₂ é caracterizado por uma forte ligação bidimensional M-X-M (calcogênio-metal-calcogênio) em camadas, as quais são ligadas por forças de Van der Waals e portadora de propriedades anisotrópicas [1]. Este composto, por ser de camadas, tem um forte potencial para ser empregado em baterias de íons de lítio, pois estes podem ser inseridos e estocados entre as camadas do composto com fraca interação [2]. Além disso, ele pode ser utilizado em sistemas de gravação halográfica e dispositivos de mudança de memória [3], como também é um forte candidato para aplicações em células solares por conta da sua banda de gap estar entre 1.0 e 2.0 eV [4]. Logo, esse composto é amplamente estudado [4] por conta de tais propriedades, aplicações e por seus reagentes serem de custo baixo [5].

Assim sendo, isso é um conglomerado de informações, pelas quais, consolidamos nossa motivação para produzir esse composto e o caracterizar estruturalmente.

2. Revisão Bibliográfica

- Materiais Nanoestruturados (MN):

Os MN são todos aqueles materiais que possuem, estruturalmente, duas componentes: uma cristalina (ordem química de longo alcance) e outra interfacial. Esta última possui uma ordem diferente daquelas presentes nos materiais cristalinos e amorfos [6]. Ela é formada pelos átomos que restam nas regiões de interface ou do contorno de grãos [7]. Enquanto a outra, é como o próprio nome sugere, ela é cristalina ou bem arrumada sem caos. Assim sendo para ser um MN, o cristalito ou grão do material deve ter dimensão menor do que 100 nm [8]. Portanto, um MN segue o esquema estrutural apresentado a seguir:

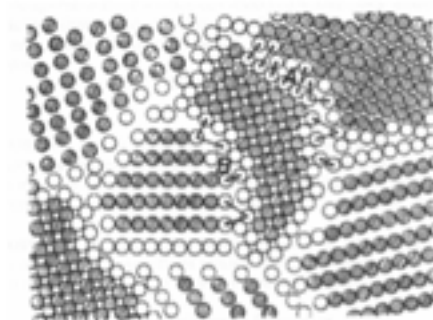


Figura 2.1: seção reta esquemática de um material nanoestruturado (modelo de esferas duras). Os diferentes espaçamentos interatômicos nos contornos de grão A e B estão indicados pelas setas.

- Síntese Mecânica (SM):

Como técnica de produção de amostras apresentamos a SM, ou do inglês “*mechanical alloying*”. Ela permite sintetizar fases nanocristalinas, amorfas, soluções sólidas estáveis e metaestáveis [9]. Em linhas gerais, a SM baseia-se na moagem mecânica de um mono-pó ou de uma mistura de pós (amostras) de um composto misturados em um vaso de moagem juntamente com uma quantidade específica de esferas de aço inoxidável sob uma atmosfera inerte e acoplado em um moinho de alta energia. Do ponto de vista físico, pode-se dizer que a SM é um processo de geração de materiais, através da qual ocorrem reações químicas no estado

sólido e faz-se uso da energia liberada de choques mecânicos envolvendo as esferas de aço, as partículas dos elementos presentes na mistura e as paredes internas do cilindro. Por conta desses choques, o material começa a adquirir centros de defeitos, os quais possuem inúmeras qualidades estruturais que se diferenciam cada um em uma característica elétrica, magnética, plástica, semicondutora e entre outras de acordo com a natureza do material.

- Difração de raios-X (DRX):

Para caracterização estrutural do material faz-se uso da DRX, uma maneira poderosa de estudar a estrutura da matéria condensada, devido a interação entre a radiação eletromagnética com a estrutura que tem tamanho comparável ao comprimento de onda da radiação transmitida. Assim sendo, podemos determinar posições atômicas, identificação de fases, identificação de soluções sólidas, tamanho de cristalito, tensões, falha de empilhamento, parâmetros de rede, orientação preferencial, anisotropia ou isotropia dos materiais e outros parâmetros estruturais.

- Método de Rietveld (MR):

Em seguida, após a análise da difração, faz-se um refinamento da cada padrão de DRX através do MR. Este crucial para o desenvolvimento deste trabalho, pois através desse método nos é permitido determinar a porcentagem de fase, tamanho de cristalito, deformação da amostra, parâmetros de rede e etc. Através de inúmeras funções incorporadas à plataforma GSAS (programa computacional), a qual faz uso do padrão de DRX e modela seus picos para retirar informações citadas anteriormente.

3. Metodologia

Foi submetida à moagem uma mistura de Sn (Alfa Aesar 99.9%) e Se (Alfa Aesar 99.9%) sob a razão de massas das esferas (diâmetro = 10 mm) e reagentes 5:1 (BPR). Tal amostra fora selada num vaso de moagem sob atmosfera inerte, predominantemente de gás argônio, e em seguida acoplada num moinho de alta energia SPEX Mixer/mill 8000. A amostra fora moída por quatro horas, entretanto, com pausas para realizar difrações de raios-X com 5 minutos, 15 minutos, 45 minutos, 1 hora e 45 minutos e 4 horas de moagem com o objetivo de estudar a evolução estrutural e refinar seus parâmetros estruturais.

Posteriormente, uma medida de calorimetria diferencial de varredura (DSC) fora feito após 15 minutos de moagem e 45 minutos para entendermos o comportamento térmico da mesma. Como também, os padrões de DRX foram refinados para estudar as propriedades estruturais dela, assim como quantificar as fases presentes.

4. Resultados e Discussão

- Análise DRX:

Após a moagem de alta energia por 4 horas com pausas como explicitado na metodologia (seção 3) para realizarmos difrações de raios-X e entender a evolução estrutural, pudemos montar o seguinte gráfico para análise:

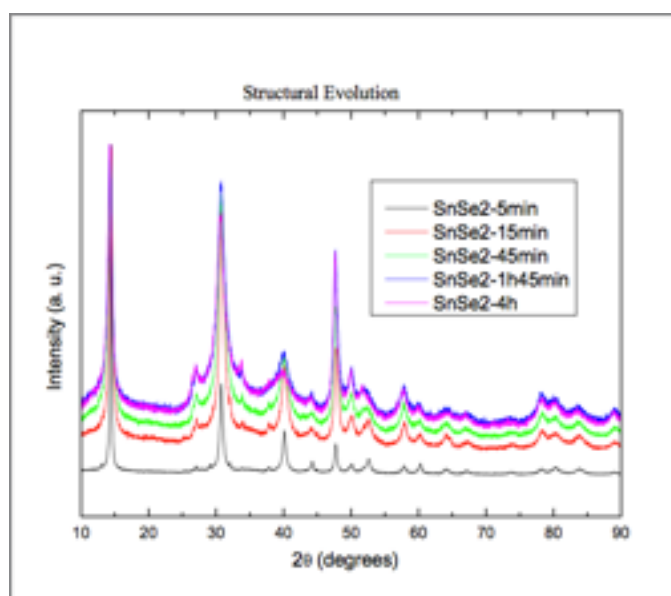


Figura 4.1: padrão da evolução estrutural do SnSe₂.

É perceptível o início do processo de nanometrização da amostra devido à moagem de alta energia, pois os picos mais intensos estão se alargando durante o processo [10, 11]. Por conseguinte, a componente interfacial também se torna aparente com o aumento do ruído e da linha de base entre os picos mais intensos. Além disto, podemos dizer que esta liga se forma com apenas 5 minutos de moagem, pois já surgem picos correspondentes às fases de SnSe₂ nucleadas na amostra. Tal análise, deve-se ao seguinte gráfico:

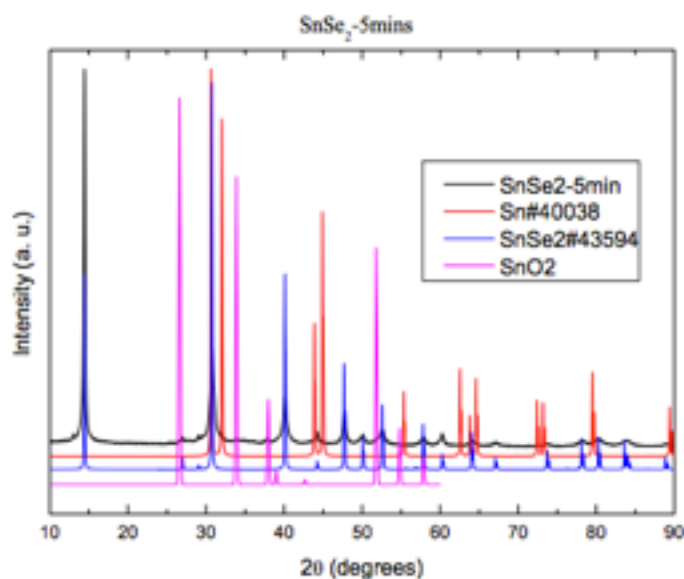


Figura 4.2: padrão de difração de raios-X após 5 minutos de moagem.

Analisando o gráfico do SnSe_2 após 5 minutos de moagem retratado acima, podemos identificar o surgimento das fases de SnSe_2 representados pela curva em azul, enquanto existe pouca presença do estanho (Sn) puro na amostra. Entretanto, percebemos o surgimento de uma fase de dióxido de estanho (SnO_2) provavelmente oriundo de uma contaminação no processo de criação da atmosfera predominantemente de gás argônio, pela qual é intuitivo pensarmos que houve permanência de algumas moléculas de oxigênio no vaso de moagem e assim sendo como a moagem de alta energia deixa o material altamente reativo parte do estanho livre na amostra deve ter reagido com o oxigênio presente no vaso e nucleando a fase SnO_2 .

Os padrões de DRX foram refinados utilizando o programa computacional GSAS através do MR com o objetivo de quantificar as fases nucleadas e seus parâmetros estruturais.

Observando o comportamento da amostra nos diferentes tempos de moagem, percebe-se o alargamento dos picos mais intensos e um aumento considerável do nível de ruído. Portanto, é reportado na literatura [10, 11] que a largura dos picos é inversamente proporcional ao tamanho de cristalito e também às micro-deformações

da célula unitária. Logo, o aumento considerável do nível de ruído e da largura dos picos constituem uma forma de interferência no tamanho de cristalito e no número de micro-deformações produzidas na célula unitária ao longo do processo de moagem de alta energia.

Por conseguinte, através do refinamento pudemos estimar a porcentagem de fases nucleadas ao longo da moagem observado no gráfico a seguir:

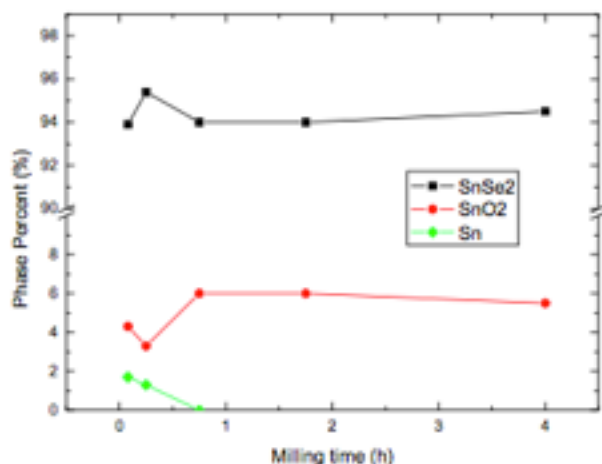


Figura 4.3: porcentagem de fase da amostra moída ao longo das 4 horas de moagem.

Percebe-se, primeiramente, nos primeiros 15 minutos de moagem que as fases Sn-puro e SnO₂ na amostra decrescem enquanto a fase SnSe₂ tem sua porcentagem crescente provavelmente por conta da redução da fase Sn-puro, isto é, os átomos de Sn serviram para nucleação da fase SnSe₂. Entretanto, após 45 minutos, notamos o desaparecimento da fase Sn-puro, mas o decrescimento da fase SnSe₂ ao ponto que a fase SnO₂ cresce. É interessante o comportamento inversamente proporcional das fases SnSe₂ e SnO₂, ou seja, enquanto uma cresce a outra decresce. Portanto, é estimável que após mais horas de moagem a fase SnSe₂ tenda a crescer mais e a fase SnO₂ decresça, devido o comportamento observado em quatro horas de moagem.

Para estimar o tamanho de cristalito médio e da microdeformação da amostra fez-se uso da relação de Williamson-Hall (Equação 1) tendo como base os dados de FWHM (largura meia altura) e do ângulo de difração [13].

$$\left(\frac{\beta \cdot \cos \theta}{k \cdot \lambda} \right)^2 = \frac{1}{d^2} + \sigma^2 \cdot \left(\frac{\sin \theta}{k \cdot \lambda} \right)^2 \quad (\text{Equação 1})$$

onde β é FWHM, θ é o ângulo de difração, λ é o comprimento de onda do raio-X, k é uma constante de valor igual à 0,91, d é o tamanho de cristalito médio e σ é o termo da micro-deformação do cristal.

Os valores de d e σ foram obtidos para cada tempo de moagem a partir da linearização do gráfico $\left(\frac{\beta \cdot \cos \theta}{k \cdot \lambda}\right)^2$ versus $\left(\frac{\sin \theta}{k \cdot \lambda}\right)^2$. Os resultados dessa análise encontram-se nos seguintes gráficos.

Figura 4.4: tamanho de cristalito médio versus tempo de moagem.

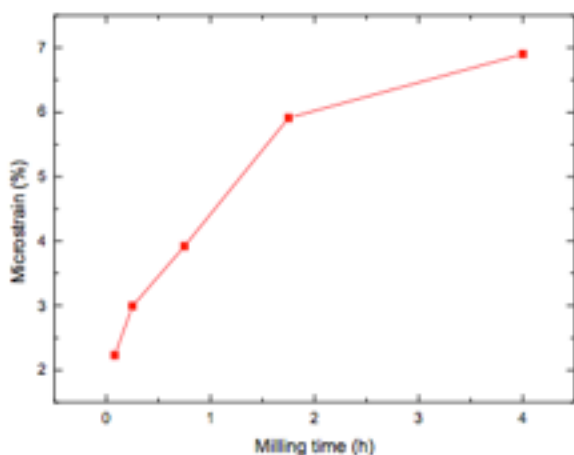
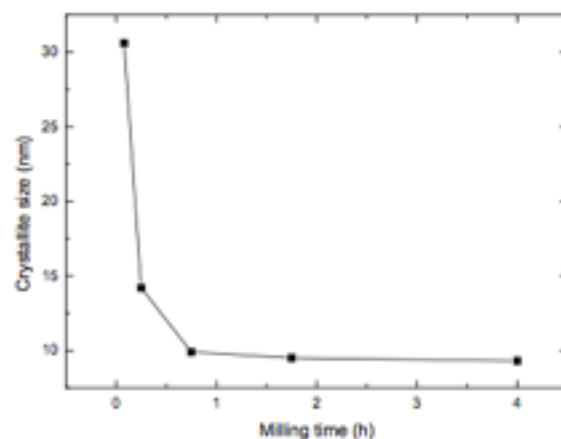


Figura 4.5: micro-deformação versus tempo de moagem.

Analisando, primeiramente a figura 4.4, observamos uma queda apreciável do tamanho de cristalito médio nos primeiros 45 minutos de moagem de 30,60 nm até 9,94 nm, isto se deve aos constantes choques que o pó (amostra) sofre no processo de moagem de alta energia, ao passo que esta queda é acompanhada por um aumento considerável também da micro-deformação observado na figura 4.5. Após 45 minutos, percebe-se uma queda do tamanho de cristalito médio a taxas muito

pequenas, tal comportamento é indicativo de que nossa amostra está atingindo seu estado estacionário, ou seja, após alcançado um balanço entre a taxa de soldagem (que tende a aumentar o tamanho das partículas) e a taxa de fratura (que tende a diminuir o tamanho das partículas). Neste estágio, existe um equilíbrio, pelo qual ao mesmo tempo que as partículas maiores tendem a reduzir de tamanho os fragmentos tendem a crescer [14]. Portanto, o tamanho de cristalito médio tende a reduzir-se até um tamanho limite estável. Por outro lado, quanto a figura 4.5, a micro-deformação tende a crescer também por conta da moagem de alta energia, a qual está introduzindo centro de defeitos na amostra, entretanto ela também tem seu limite como se deve ao tamanho de cristalito médio.

5. Conclusão

A utilização da técnica de síntese mecânica através de um moinho de alta energia para a produção da liga SnSe₂ demonstrou ser um procedimento simples e eficiente para sua formação.

Através das análises de DRX, identificou-se a formação da fase nanocristalina SnSe₂-hexagonal com apenas 5 minutos de moagem. Foi observado também a coexistência da fase Sn-puro nos primeiros 15 minutos de moagem, assim como após 4 horas ainda há a presença da fase SnO₂-tetragonal.

Observou-se, após 4 horas de moagem, através da figura 4.8 que a concentração de SnSe₂-hexagonal tende a crescer, enquanto a fase SnO₂-tetragonal decresce. Entretanto, a respeito disto mais horas de moagens devem ser realizadas para constatar tal estimativa.

Para melhor entendimento da evolução estrutural e do comportamento térmico na amostra, novas análises devem ser feitas para complementar o estudo.

6. Referências

- [1] E. Trifonova, I. Y. Yanchev, P. Manou, K. Kambas, A. N. Anagnostopoulos; J. Mater. Sci. 31 (1996) 3647-3649
- [2] Jaewon Choi, Jaewon Jin, Il Gu Jung, Jung Min Kim, Hae Jin Kim and Seung Uk Son; Chem. Commun. 47 (2011) 5241-5243
- [3] Marcela Achimovičová, Aleksander Rečnik, Martin Fabián and Peter Baláž; Acta Montanistica Slovaca 16 (2011) 123-127
- [4] Jorge Sergio Narro-Rios, Manoj Ramachandran, Dalia Martínez-Escobar, and Aarón Sánchez-Juárez, J. Semicond. 34 (2013) 1
- [5] D. Martínez-Escobar, Manoj Ramachandran, A. Sánchez-Juárez, Jorge Sergio Narro Rios, Thin Solid Films 535 (2013) 390-393
- [6] X. Zhu, R. Birringer, U. Herr, H. Gleiter, Phys. Rev. B 35 (1987) 90
- [7] H. Gleiter, Progr. Mater. Sci. 33 (1989) 223.
- [8] H. Gleiter, Nanostructure Materials: Basic Concepts and Microstructure, **Acta mater.** 48 (2000) 1.
- [9] GLEITER, H. Nanocrystalline Materials, **Prog. Mat. Sci.**, v. 33, p. 223-315, 1989.
- [8] C. Suryanarayana, Prog. Mater. Sci. 46 (2001) 1.
- [10] B. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, USA: Addison-Wesley Publishing Company, 1978.
- [11] S. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling," Progress in Materials Science, pp. 1-184, 2001.

[12] Q. Rebelo, “Estudo das Propriedades Estruturais e Óticas da Solução Sólida Ge₃₄Sb₆₆ Nanoestruturada Produzida por Mecano-Síntese,” Universidade Federal do Amazonas, Manaus-AM, 2012.

[13] S. Souza, “Caracterização Estrutural, Térmica e Óptica da Liga Semicondutora Ga₂Se₃ e da Liga Intermetálica CoxNb_{1-x} amorfa produzidas por Mechanical Alloying,” Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

[14] A. Takimi, “Obtenção de Superligas NiCrAlY Nanoestruturadas por Moagem de Alta Energia e sua Aplicação por Aspersão Térmica Hipersônica (HVOF),” Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

