



**FORMULÁRIO PARA RELATÓRIO FINAL**

**1. Identificação do Projeto**

**Título do Projeto PIBIC/PAIC**

Estudo do semicondutor SnS nanoestruturado produzido por mecanoquímica.

**Orientador**

Daniela Menegon Trichês

**Aluno**

Etlen Neves Benezar

**2. Informações de Acesso ao Documento**

**2.1 Este documento é confidencial?**

SIM

NÃO

**2.2 Este trabalho ocasionará registro de patente?**

SIM

NÃO

**2.3 Este trabalho pode ser liberado para reprodução?**

SIM

NÃO

**2.4 Em caso de liberação parcial, quais dados podem ser liberados?  
Especifique.**

**3. Introdução**

Especialmente nos últimos anos tem crescido significativamente o interesse em relação aos estudos sobre os materiais termoelétricos, sendo que um dos motivos desse crescimento são as preocupações com conservação de energia e aquecimento global.



Materiais termoelétricos possuem aplicações estratégicas na conversão de energia térmica em elétrica por efeito Seebeck; e o efeito oposto, que podemos chamar de refrigeração eletrônica, é conhecido como efeito Peltier. Estes efeitos já são explorados tecnologicamente tanto em dispositivos científicos de alta performance (resfriamento de detectores CCD), como no aproveitamento de energia térmica de fontes variadas (carregamento elétrico de dispositivos USB). A pesquisa em materiais termoelétricos aponta para os semicondutores nanoestruturados devido às diferenças nas propriedades ópticas e elétricas que estes materiais apresentam quando comparados aos materiais na forma massiva (bulk) [1 - 6].

Notavelmente, o composto SnS nanoestruturado é um dos materiais termoelétricos que têm se destacado nesses inúmeros estudos devido ao seu vasto campo de aplicação em dispositivos optoeletrônicos, células solares, detectores no infravermelho, sistema de gravação holográfica, anodo em baterias de íon-lítio, dispositivos termoelétricos, à sua estrutura em camadas, suas propriedades termoelétricas e por ser pouco tóxico comparado a materiais similares [11 - 17].

O baixo custo e a boa disponibilidade dos materiais termoelétricos são outras razões do elevado interesse. Além disso, em relação ao SnS, a Mina do Pitinga, no Amazonas é uma jazida primária polimineral de classe mundial de estanho, nióbio e tântalo, com ocorrências econômicas de criolita e zirconita, sendo individualmente a maior produtora brasileira de cassiterita (óxido de estanho) [18].

#### **4. Justificativa**

O interesse nos estudos sobre os semicondutores nanoestruturados tem crescido nas últimas décadas devido às suas propriedades ópticas e elétricas, e ao extenso campo de aplicações das nanopartículas semicondutoras nos setores tecnológico e científico, tais como, na produção de materiais optoeletrônicos, fotoluminescentes, fotodetectores no desenvolvimento de métodos para o tratamento de câncer, fotocatalise, fotônica e entre outras aplicações.

Os materiais nanoestruturados são caracterizados em conformidade com o tamanho de grão em escala nanométrica ( $10^{-9}$ m) os quais apresentam pelo menos uma direção ou componente com dimensão menor que 100 nm. A estrutura dos materiais nanoestruturados é constituída pelos átomos da camada cristalina (formada pelos



crystalitos, que além das dimensões em nanômetros, tem mesma estrutura dos materiais macios) e pelos átomos que restam nas regiões de interface os quais compõem a componente interfacial (formada por vários tipos de defeitos). Deve-se ter muita atenção durante o processo de produção dos materiais nanoestruturados, pois as estruturas e as propriedades desses materiais dependem de como são produzidos, em razão de serem metaestáveis.

#### Estanho-Enxofre

O composto estanho-enxofre (SnS) que tem sido objeto de muitos estudos devido à sua estrutura em camadas, suas propriedades termoelétricas e por ser pouco tóxico comparado a materiais similares [1].

O composto SnS é um semicondutor que pertence ao grupo IV–VI com um gap direto de 1,32 eV ou um gap indireto de 1-1,3 eV dependente das condições de preparação. Esta característica desse material semicondutor dá um destaque no seu potencial para utilizá-lo na aplicação em dispositivos optoeletrônicos, fotocondutores, células solares, detectores no infravermelho, sistema de gravação holográfica, materiais fotovoltaicos com eficiência de conversão elevada, anodo em baterias de íon-lítio, sensores de semicondutores comerciais médios em meio ambiente monitoramento industrial, biomédica e dispositivos termoelétricos. [11 - 16]

#### Materiais Termoelétricos

Os materiais termoelétricos têm potencialidade para produzir uma série inteiramente nova de produtos, capazes de transformar e utilizar o calor desperdiçado na produção de energia elétrica, em que os dispositivos termoelétricos por efeito Seebeck ou podem produzir efeito oposto, que consiste em produzir uma diferença de temperatura pela passagem d corrente elétrica gerando assim a refrigeração eletrônica, chamado de efeito Peltier.

Os dispositivos fabricados com materiais termoelétricos apresentam inúmeras vantagens quando comparados com materiais tradicionais, tais como são dispositivos silenciosos, podem ser produzidos de tamanhos bem reduzidos e além que não prejudicam o meio ambiente. [17]

#### Síntese Mecanoquímica

Atualmente existe vários métodos para produção de materiais nanoestruturados, como o processo de sol-gel, método hidrotérmico, condensação em fase gasosa, método de microondas, pirólise de pulverização, precipitação, síntese sonoquímica e a técnica de



mecanoquímica. O processo que está sendo utilizado neste trabalho para obter o SnS nanoestruturado é a síntese mecanoquímica (MQ), onde a moagem mecânica de alta energia (*Mechanical Alloying* - MA) é combinada com a reação química devido à presença de um agente controlador de processo (ACP). [15]

O processo de moagem ocorre por meio de um moinho, no qual o pó da amostra é inserido em um recipiente contendo esferas de aço, que através de força mecânica colidem com as paredes internas do recipiente gerando rupturas e deformações na estrutura do material. Esse tipo de processo resulta na formação de cristalitos nanométricos. A síntese mecanoquímica se destaca pelo custo comparativamente baixo e sua simplicidade. E conforme com o ponto de vista em relação a sustentabilidade, a MQ pode substituir solventes perigosos na indústria por solventes inofensivos, ditos verdes. Além que a síntese pode conduzir a resultados inesperados nas propriedades estruturais, apontando grande potencial científico [10]. Neste sentido, nesse trabalho está sendo utilizado um moinho do tipo vibratório (modelo SPEX 8000) e pretende-se analisar a síntese mecanoquímica do semicondutor termoelétrico SnS. [10,15].

## **5. Objetivos**

- 1) Preparar SnS nanoestruturado por meio de mecanoquímica, usando uma atmosfera inerte de argônio (ACP).
- 2) Medir os padrões de difração de raios x (DRX) do composto formado em função do tempo de moagem para acompanhar diminuição do tamanho de cristalito da amostra. Esta medida faz uso de equipamentos usuais de difratometria, utilizando o equipamento disponível no Departamento de Geociências da UFAM.
- 3) Determinar o tamanho de cristalito do SnS em cada tempo de moagem a partir das medidas de DRX.

## **6. Metodologia**

### **6.1 Produção do SnS**

A partir da síntese mecanoquímica foi preparado o composto SnS seguindo os seguintes passos: pós de estanho e enxofre de alta pureza foram pesados segundo a estequiometria SnS na balança de alta precisão SHIMADZU. A mistura das duas



substâncias foi colocada junto com cinco esferas de aço de 4,72 g cada, em um cilindro, também de aço. A razão entre a massa das esferas e dos pós (BPR) foi 8:1. O recipiente foi fechado com atmosfera de argônio e colocado para moer em um moinho vibratório de alta energia SPEX (modelo 8000) por 30 minutos. Após esse tempo, uma pequena quantidade de amostra foi retirada e caracterizada através de uma medida de DRX. Em seguida a amostra retirada retornou ao recipiente e foi submetida à moagem por mais 300 minutos, e novamente foi retirada para medida de DRX. Esse procedimento se repetiu até 600 minutos de moagem. A balança de alta precisão SHIMADZU, moinho vibratório de alta energia SPEX (modelo 8000) são equipamentos existente no Laboratório de Materiais (LabMat) do Departamento de Física da UFAM e as medidas de DRX foram realizadas num difratômetro Shimadzu existente no Departamento de Geociências da UFAM.

## 6.2 Determinação do Tamanho de Cristalito e Microdeformação.

A identificação das fases nucleadas formadas no material em cada tempo de moagem foi realizada com o auxílio dos bancos de dados Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) e Inorganic Crystal Structure Database (ICDS) [19, 20]. Os padrões de DRX experimentais foram ajustados e as propriedades cristalográficas (parâmetros de rede, posições atômicas, parâmetros de temperatura, fator de ocupação, etc.) foram determinadas a partir do método de Rietveld [21] através do programa GSAS [22]. O ajuste dos padrões DRX usando o método de Rietveld, além de permitir a determinação dos parâmetros cristalográficos da amostra, permite calcular o tamanho médio de cristalitos e a microdeformação considerando efeitos de tensões e deformações, isotrópicas e anisotrópicas [23] além de aberrações instrumentais. Para a determinação dos do tamanho médio de cristalitos e a microdeformação, foram utilizados dados fornecidos pelos ajuste e pelos cálculos das seguintes equações.

Tamanho médio de cristalito;

$$\langle d \rangle = \frac{18000 \cdot k \cdot \lambda}{LX \cdot \pi}$$

Microdeformação;

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

## 7. Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra a comparação entre o difratograma representativo da evolução da amostra de estanho – enxofre (SnS), o difratograma é referente a amostra do SnS de 30 minutos de tempo de moagem, juntamente com dois padrões DRX referentes ao SnS (cartão ICDS nº 41750) e do SnO<sub>2</sub> - dióxido de estanho (cartão ICDS nº 9163) existentes no banco de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICDS). [42].

A partir desse comparativo, durante o desenvolvimento deste trabalho, na amostra contendo estanho (Sn) e enxofre (S) submetida a 30 minutos de tempo de moagem, observou-se que após esse tempo de moagem formou-se completamente a liga de SnS, de modo que um dos objetivos desse estudo, o qual era a obtenção do SnS por meio da síntese mecanoquímica foi alcançado. Notou-se também que houve uma pequena oxidação da amostra, porém a oxidação foi tão pequena que durante os ajustes de Rietveld esse fator foi desconsiderado, devido que a presença desta fase gerava instabilidade durante os ajustes.

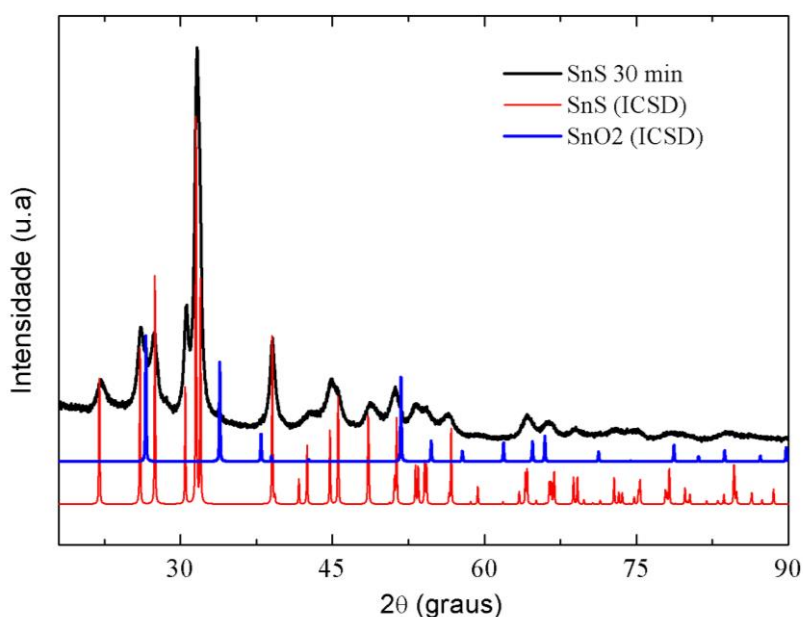


Figura 1 - Comparativo dos padrões DRX do ICDS e do difratograma da amostra de 30 minutos.

A Figura 2 ilustra os padrões DRX representativos da evolução estrutural da amostra de estanho - enxofre nos diferentes tempos de moagem. Sendo que a amostra foi moída até 600 minutos com primeiro intervalo de 0 a 30 minutos, segundo intervalo até 300 minutos (5 horas) e o terceiro intervalo até 600 minutos (10 horas). Com a ajuda da análise da Figura 1, verificou-se que ao longo do processo de moagem, ocorreu a formação total da liga de SnS nos primeiros 30 minutos de tempos de moagem, no

entanto a amostra foi submetida até 600 minutos a mais de tempo de moagem para que fosse observado se iria ocorrer mudanças estruturais da amostra. Percebe-se, a partir da Figura 2, na amostra que durante os intervalos de 30 a 300 minutos e de 300 a 600 minutos de tempo de moagem, não ocorreu o surgimento de picos com outros elementos e nem o desaparecimento de picos de SnS na amostra. Observou-se também, que mesmo submetendo a amostra a mais tempo de moagem, depois que a liga de SnS já estava formada, a amostra continuou estável.

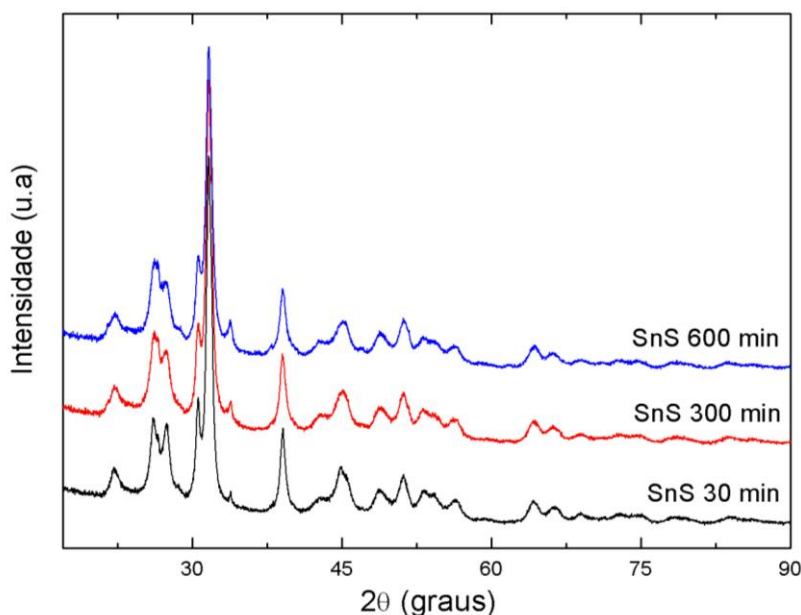


Figura 2 - Evolução da amostra de SnS nos diferentes tempos de moagem.

A Figura 3 mostra o comportamento do tamanho médio de cristalino ( $\langle d \rangle$ ) da liga de estanho – enxofre e a tabela 1 apresenta os valores do  $\langle d \rangle$  em relação ao tempo de moagem.

Observa-se que a amostra, que inicialmente o tamanho médio de cristalito diminuiu com do tempo de moagem, resultado das colisões entre o material e as esferas metálicas dentro do cilindro durante o processo. A diminuição do  $\langle d \rangle$  durante o intervalo de tempo de moagem de 30 a 300 minutos é significativamente perceptível, ao contrário do que ocorre no intervalo de 300 a 600 minutos que se observa um crescimento do  $\langle d \rangle$ . Este aumento no tamanho médio de cristalito pode ser atribuído ao fato de que o estanho é dúctil. Então apesar das severas deformações plásticas durante a moagem, o tamanho de cristalito aumenta devido a um processo de deformação/restauração.



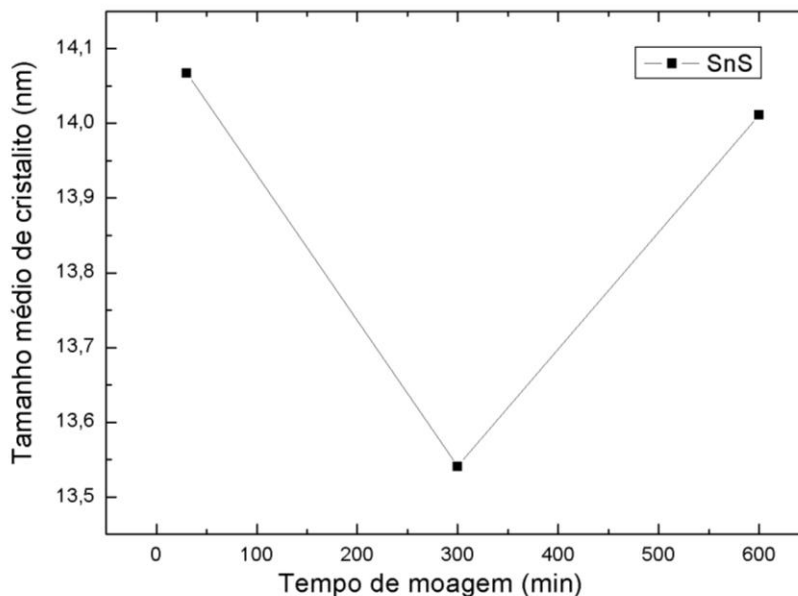


Figura 3 - Representação do tamanho médio de cristalito do SnS em relação ao tempo de moagem.

Tempo de Moagem	Material	Tamanho Médio de Cristalito
30 minutos	SnS	14,0671 nm
300 minutos	SnS	13,0511 nm
600 minutos	SnS	14,0111 nm

Tabela 1 - Valores do tamanho médio de cristalito do SnS em relação do tempo de moagem.

A análise das larguras médias à meia altura (FWHM) dos picos em todos os tempos de moagem, indica um comportamento anisotrópico nas larguras. Por isso, para a obtenção da microdeformação foi usado o modelo de Stephens implementado no pacote GSAS. As Figuras 4, 5 e 6 demonstram o comportamento da microdeformação ( $\Gamma_s$ ) da amostra de SnS nos diferentes tempos de moagem em relação às posições dos principais picos da amostra. Percebe-se nas três ilustrações da amostra, que ocorrem oscilações entre os valores do percentual da microdeformação nos diferentes tempos de moagem. Esse fato corrobora nossa hipótese sobre o aumento no tamanho médio de cristalito devido a um processo de deformação/restauração. Em outras palavras, a energia originada nas colisões é suficiente para deformar e restaurar a estrutura ao mesmo tempo.



No entanto mesmo assim a partir dos valores iniciais e finais da microdeformação em relação a posição dos picos de SnS apresentados nas tabelas 1 e 2, notamos que a microdeformação da estrutura da liga de SnS tem a predisposição de aumentar em função dos tempos de moagem.

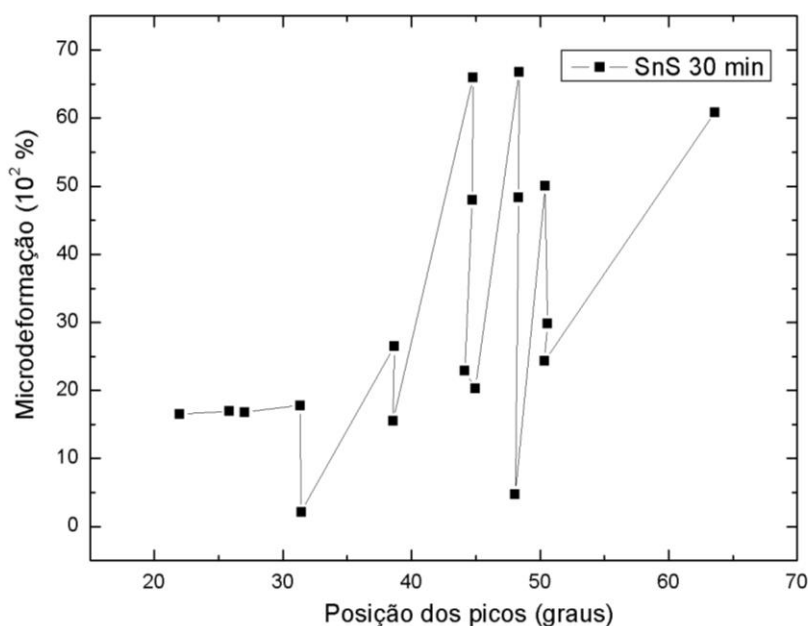


Figura 4 - Ilustração da microdeformação do SnS em relação a posição dos picos da amostra de 30 minutos de tempo de moagem.

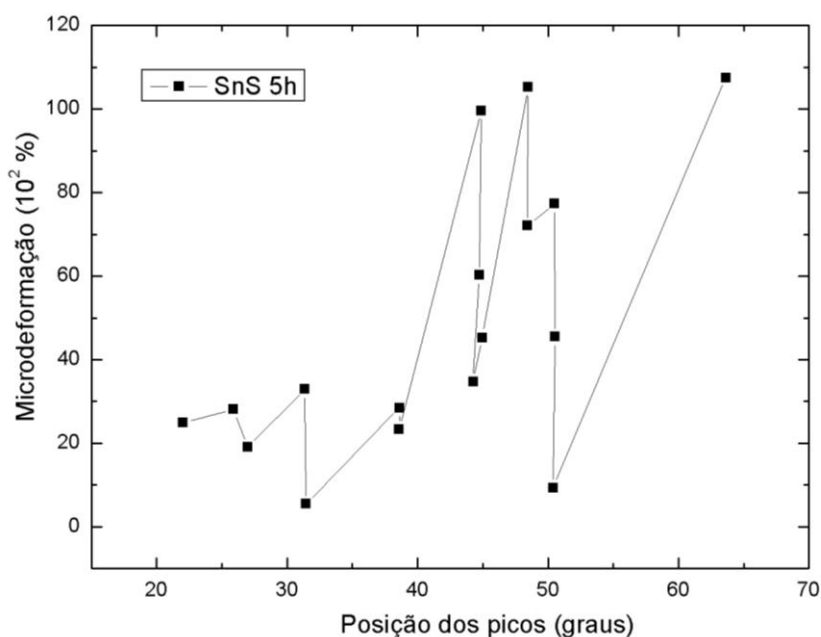


Figura 5 - Ilustração da microdeformação do SnS em relação a posição dos picos da amostra de 300 minutos de tempo de moagem.

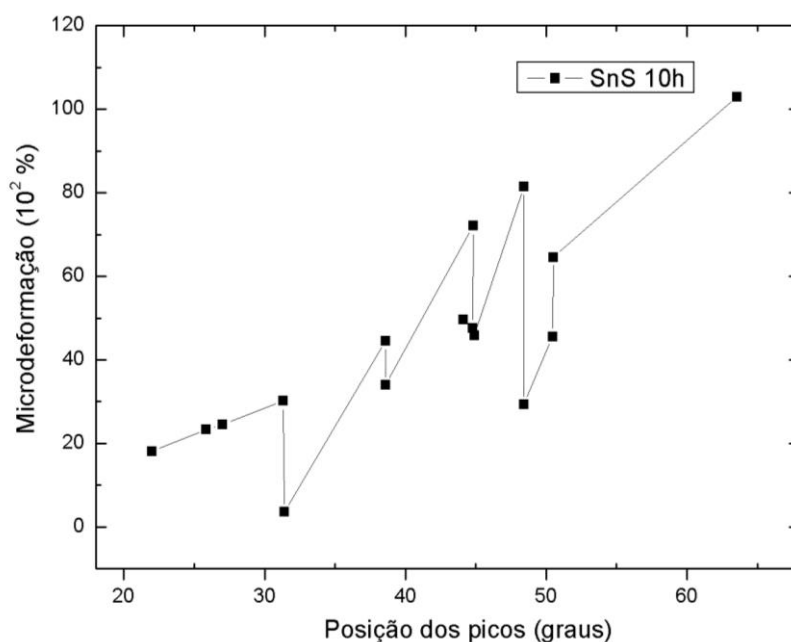


Figura 6 - Ilustração da microdeformação do SnS em relação a posição dos picos da amostra de 600 minutos de tempo de moagem.

Tempo de Moagem (minutos)	Material	Posição (graus)	Microdeformação (10 <sup>-2</sup> %)	Plano hkl
30	SnS	21,954443	16,48592717	101
300	SnS	22,0025902	24,91682119	101
600	SnS	21,9813232	18,02466186	101

Tabela 2 - Valores da microdeformação referente ao pico 101.

Tempo de Moagem (minutos)	Material	Posição (graus)	Microdeformação ( $10^{-2}$ %)	Plano hkl
30	SnS	63,5724983	60,8240079	512
300	SnS	63,6182137	107,5121795	512
600	SnS	63,5662155	103,0092884	512

Tabela 3 - Valores da microdeformação referente ao pico 512.

## 8. Conclusões

Neste estudo verificou-se que a síntese mecanoquímica demonstra ser um método de custo baixo e grande eficiência para a obtenção de SnS nanoestruturado.

A análise das medidas de DRX mostra a presença de pequena quantidade de óxido de estanho. No entanto, devido às instabilidades nos ajustes Rietveld, esse contaminante não foi considerado nas análises.

O cálculo do tamanho médio de cristalito mostra uma diminuição inicial de 30 a 300 min de moagem. No entanto, de 300 a 600 minutos se observa um crescimento do  $\langle d \rangle$ . Este aumento no tamanho médio de cristalito pode ser atribuído ao fato de que o estanho é dúctil. Então apesar das severas deformações plásticas durante a moagem, o tamanho de cristalito possivelmente aumenta devido a um processo de deformação/restauração.

A análise das larguras dos picos indicou um comportamento anisotrópico, o que nos levou a considerar este fato no cálculo da microdeformação no método de Rietveld. A flutuação nos valores de microdeformação em função do tempo de moagem corrobora a hipótese de deformação/restauração.

## 9. Referências

- [1] S. Sohila, M. Rajalakshmi, Chanchal Ghosh, A.K. Arora, C. Muthamizhchelvan, **Optical and Raman scattering studies on SnS nanoparticles**, J. Alloys Comp. 509 (2011) 5843–5847.
- [2] H. Zhu, D. Yang, H. Zhang, Mater. Lett. 60 (2006) 2686–2689.
- [3] S. Biswas, S. Kar, S. Chaudhuri, Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 9259–9266.
- [4] S.K. Panda, S. Gorai, S. Chaudhuri, Mater. Sci. Eng. B 129 (2006) 265–269.



- [5] H. Peng, Li Jiang, J. Huang, G. Li, J. Nanopart. Res. 9 (2007) 1163–1165.
- [6] D.S. Koktysh, J.R. McBride, S.J. Rosenthal, Nanoscale Res. Lett. 2 (2007) 144–148.
- [7] Di Chen, G. Shen, K. Tang, S. Lei, H. Zheng, Y. Qian, J. Cryst. Growth 260 (2004) 469–474.
- [8] Y. Liu, D. Hou, G. Wang, Chem. Phys. Lett. 379 (2003) 67–73.
- [9] P. Balaz, T. Ohtani, Z. Bastl, E. Boldizarova, Journal of Solid State Chemistry 144 (1999) 1–[10] T. Friščić, I. Halasz, P. J. Beldon, Ana M. Belenguer, F. A. Simon, A. J. Kimber, V. Honkimäki and R.E. Dinnebier, Nature Chemistry 5 (2013) 66–73
- [11] N. Koteleswara Reddy, Y.B. Hahn, J. Appl. Phys. 101 (2007) 093522–093528.
- [12] K.T. Ramakrishna Reddy, P. Purandhara Reddy, P.K. Datta, R.W. Miles, Thin Solid Films 403 (2002) 116–119.
- [13] P. Pramanik, P.K. Basu, S. Biswas, Thin Solid Films 150 (1987) 269–276.
- [14] M. Radot, Rev. Phys. Appl. 18 (1977) 345–351.
- [15] G. Valiukonis, D.A. Guseinova, G. Krivaite, A. Sileica, Phys. Status Solidi B 135 (1990) 299–307.
- [16] D. Parker, D. J. Singh, J. Appl. Phys. 108 (2010) 083712.
- [17] M.S. Toprak, C. Stiewe, D. Platzek, S. Williams, L. Bertini, E. Müller, C. Gatti, Y. Zhang, M. Rowe, M. Muhammed, Adv. Fuct. Mater. 14 (2004) 1189.
- [18] J. M. Gonçalves de Lima - Relatório Técnico 27 - Perfil da Mineração do Estanho – Contrato N<sup>o</sup>48000.003007-17: **Desenvolvimento de Estudos Para Elaboração do Plano Duodecenal (2010 - 2030) de Geologia, Mineração e Transformação Mineral Ministério de Minas e Energia - MME - Secretaria De Geologia, Mineração e Transformação Mineral-SGM.**
- [19] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), Philadelphia (2000).
- [20] ICSD – Inorganic Crystal Structure Database (Gmchin-Institut fur Anorganische Chemie und Fachinformationszentrum FIZ, Karlsruhe, 1995).
- [21] H.M. Rietveld, J. Appl. Crystallogr. 2 (1969) 65.
- [22] A. C. Larson and R.B.Von Dreele, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86 (2004) 748.

