



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Zeane Vieira Borges

Efeito de altas pressões na estrutura de camadas do composto nanoestruturado SnSe₂

FLORIANÓPOLIS

2019

Zeane Vieira Borges

Efeito de altas pressões na estrutura de camadas do composto nanoestruturado SnSe₂

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade
Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de
Doutor em ciência e engenharia de materiais.
Orientador: Prof. Dr. João Cardoso de Lima
Coorientador: Prof. Dr. Claudio Michel Poffo

Florianópolis

2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Borges, Zeane Vieira

Efeito de altas pressões na estrutura de camadas do composto nanoestruturado SnSe₂ / Zeane Vieira Borges ; orientador, João Cardoso de Lima, coorientador, Claudio Michel Poffo, 2019.

97 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Mecâno-Síntese. 3. Dicalcogenetos de metais de transição. 4. Altas pressões. 5. Função de Distribuição de Pares. I. de Lima, João Cardoso . II. Poffo, Claudio Michel. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Zeane Vieira Borges

Efeito de altas pressões na estrutura de camadas do composto nanoestruturado SnSe₂

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Altair Soria Pereira, Dr.
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Aloisio Nelmo Klein, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Marcio Celso Fredel, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra
Coordenador do Programa

Prof. Dr. João Cardoso de Lima
Orientador

Florianópolis, 27 de setembro de 2019.

Dedico este trabalho aos meus pais Maria Zeneide e José, com todo amor e gratidão.

AGRADECIMENTOS

Passaram-se 4 anos desde que abracei a oportunidade de cursar o Doutorado. Anos estes que foram de muito aprendizado e desafios. Expresso aqui meu reconhecimento e gratidão a todos que contribuíram nesta incrível jornada.

Primeiramente, agradeço a Deus por guiar todos os meus passos e por me fazer forte frente as dificuldades do caminho.

Aos meus orientadores João Cardoso de Lima e Claudio Michel Poffo que me acolheram e, que com muita paciência, deram todo o suporte para o desenvolvimento desta tese.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) que possibilitou a realização das medidas de difração de raios X, em condições extremas de altas pressões.

A Sra. Patrícia Bodanese Prates pela ajuda com as medidas de difração de raios X, em condições ambientes.

A Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), em especial ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PGMAT), por ter-me aceite e proporcionado condições para o desenvolvimento desta tese, bem como diversas oportunidades de participar em eventos científicos.

Aos Srs. Rogério de Campos, secretário do PGMAT, e Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, coordenador do PGMAT, por sempre estarem dispostos a ajudar-me e orientar-me nas dúvidas referentes ao doutorado.

A minha família que acreditou e apoiou-me da forma que lhe foi possível. Em especial, aos meus pais Maria Zeneide e José que, mesmo com a saudade apertando o peito, sempre me incentivaram a seguir em frente nos estudos.

As famílias Poffo e de Lima que me acolheram como filha desde que cheguei em Florianópolis. Agradeço o carinho, as palavras de incentivo, os cafés com muita conversa boa e momentos compartilhados.

A Bianca Poffo, Luiza Araújo e Tina Poffo com as quais passei a maior parte do tempo nestes últimos 4 anos. Obrigada pela parceria, amizade, companheirismo e, por todo o apoio que para mim foi de inestimável valor.

A Aichely Rodrigues, “minha gêmea postiça” e parceira de RU, e pelo companheirismo e amizade. A quem devo agradecer por apresentar-me aos amigos Amanda, Rodrigo, José, Paula, Natasha e Fabi.

As minhas queridas amigas Diana Franco e Quarem Rebelo que mesmo distante sempre se colocaram à disposição para ajudar-me.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro, sem o qual não seria possível a realização deste trabalho.

A todos que diretamente ou indiretamente contribuíram para a realização desta tese, os meus mais sinceros agradecimentos.

“No pressure. No Diamonds!”

Thomas Carlyle

RESUMO

Esta tese de doutorado aborda os estudos relativos à caracterização estrutural da fase nanoestruturada SnSe₂ produzida pelo método mecânico-síntese (MS) por difração de raios X (DRX) com aplicação *in situ* de altas pressões em uma célula de bigorna de diamante (DAC). O efeito da aplicação de altas pressões nos sítios Wyckoff $1a$ (0, 0, 0) e $2d$ (1/3, 2/3, z) ocupados pelos átomos de Sn e Se, respectivamente, foram estudadas pela análise das funções de distribuições de pares (Pair Distribution Function - PDF). Nenhuma transição estrutural foi observada para a fase SnSe₂, de simetria trigonal, até 25,8 GPa. No entanto, os difratogramas registrados em função da pressão revelaram a nucleação de uma possível nova fase SnSe₂, de simetria ortorrômbica, entre 7 GPa e 9 GPa, a qual permaneceu estável até a mais alta pressão aplicada (25,8 GPa) e após a descompressão da DAC. Os resultados obtidos para o SnSe₂, juntamente com dados da literatura sobre o efeito de altas pressões sobre o composto isotípico SnS₂, foram usados para um estudo por PDF sobre as alterações sofridas por esse tipo de estrutura sob pressão. Os resultados mostraram que a melhora na performance termoelétrica em função da pressão envolve, além da primeira esfera de coordenação (primeiros vizinhos), outras esferas de coordenação e a diminuição das distâncias intercamadas e intracamadas.

Palavras-chave: Mecânico-Síntese; Dicalcogenetos de metais de transição; Altas pressões; Função de Distribuição de Pares.

ABSTRACT

This PhD thesis reports the study about the structural characterization of the nanostructured phase SnSe₂ produced by mechanochemical synthesis method by X-ray diffraction (XRD) with in situ application of high pressures in a diamond anvil cell (DAC). The effect of applying high pressures on Wyckoff sites 1a (0, 0, 0) and 2d (1/3, 2/3, z) occupied by the Sn and Se atoms, respectively, were studied by Pair Distribution Function (PDF) analysis. No structural transition was observed for SnSe₂ phase of trigonal symmetry up to 25.8 GPa. However, XRD measurements registered in function of the high pressure showed the nucleation of a new SnSe₂ phase of orthorhombic symmetry between 7 GPa and 9 GPa. This new phase remained stable until the highest pressure reached (25.8 GPa) and after DAC decompression. The results obtained for SnSe₂, together with literature data on the effect of high pressures on the isotopic compound SnS₂, were used for a PDF study of the changes suffered by this type structure under pressure. The results show that the improvement of thermoelectric performance in function of the pressure involves, besides the first coordination shell (first neighbors), other coordination shells and the decrease of the intralayer and interlayer distances.

Keywords: Mechanochemical synthesis; Transition metal dichalcogenide; High pressure; Pair Distribution Function.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Número de publicações sobre os DMTs nos últimos 10 anos.	22
Figura 2: Tabela periódica com destaque aos metais de transição (destacados nas cores azul, vermelho, verde, roxo e azul) e elementos calcogênicos (em laranja) mais comumente associados à classe dos DMTs.	23
Figura 3: Representação tridimensional da estrutura em camadas dos DMTs (MX_2), com os átomos de metal na cor cinza e os átomos calcogênicos na cor vermelha.	23
Figura 4: Diagrama esquemático das duas estruturas politípicas mais comuns nos DMTs.	24
Figura 5: Diagrama de fases do sistema Sn-Se.	26
Figura 6: Célula convencional unitária da estrutura cristalina e modelo esquemático do arranjo estrutural referente ao $SnSe_2$	27
Figura 7: Ilustração bidimensional de um sólido nanoestruturado, na qual os círculos pretos representam a componente cristalina e os círculos brancos a componente interfacial.	28
Figura 8: Representação esquemática dos principais fatores que afetam o processo MS.	30
Figura 9: Esquema simplificado das etapas envolvidas na técnica de MS. Etapa 1) Adicionamento de pós e esferas dentro do vaso de moagem; 2) Fechamento do conjunto pós + esferas em atmosfera inerte e; 3) Montagem do cilindro no moinho.	30
Figura 10: Modelo representativo de possíveis colisões envolvidas no processo de moagem: A) Colisão envolvendo esfera + pó + parede e B) envolvendo esfera + pó + esfera.	31
Figura 11: Célula de bigornas de diamante.	33
Figura 12: Ilustração do funcionamento de uma DAC.	34
Figura 13: Alinhamento dos diamantes na DAC de forma correta (a) e incorreta (b).	35
Figura 14: Preparação da gaxeta: (a) Gaxetas; (b) Pré-impressão da gaxeta nos diamantes; (c) perfuração da gaxeta; e (d) Impressão feita pelo diamante e orifício na gaxeta.	36
Figura 15: Visão geométrica da lei de Bragg, onde as esferas na cor azul representam os átomos que compõem diferentes planos atômicos distanciados de d_{hkl}	42
Figura 16: Ilustração esquemática de um padrão de DRX.	43
Figura 17: Arranjo básico de um difratômetro de geometria convencional (reflexão).	44
Figura 18: (a) Diagrama ilustrativo de um experimento de DRX por transmissão; (b) DRX por transmissão do Hexaboreto de lantânio (LaB_6).	46
Figura 19: Gráfico ilustrativo de um Refinamento.	47
Figura 20: Curva do fator de espalhamento para o átomo de Neônio ($Z=10$) em repouso (curva contínua) e considerando as vibrações térmicas (curva pontilhada).	51

Figura 21: Comparação do ajuste para as funções pV , G e L .	51
Figura 22: Γ versus ângulo de difração.	52
Figura 23: Princípio de uma análise PDF.	56
Figura 24: Função de distribuição de pares totais $G(R)$ simulados para Ta_2O_5 ortorrômbico para diferentes valores $K_{máx}$.	58
Figura 25: (a) Moinho de alta energia; (b) Cilindro e esferas de aço inoxidável.	60
Figura 26: Padrão DRX obtido para a liga $SnSe_2$ após 1h30min de moagem juntamente com o padrão experimental (círculos abertos), simulados (linhas sólidas) e a intensidade residual.	64
Figura 27: Termograma DSC para a liga $SnSe_2$ moída por 1h30min.	65
Figura 28: Cálculo da energia correspondente à região proibida (E_g) para a amostra moída por 1h30min. O inset mostra a curva de absorbância óptica.	66
Figura 29: Amplitude e fase do sinal PAS para a amostra moída.	67
Figura 30: Amplitude do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação (círculos abertos). A linha sólida mostra a dependência do sinal; O inset mostra a Fase do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação. A linha sólida corresponde ao ajuste obtido.	67
Figura 31: Padrões DRX selecionados em função da pressão para a liga nanoestruturada $SnSe_2$.	68
Figura 32: Padrão DRX coletado em 2.8 GPa. O refinamento estrutural das fases consideradas ($SnSe_2$, SnO_2 e Gaxeta) podem ser vistas pelas curvas superiores. A curva inferior mostra a intensidade residual.	70
Figura 33: Padrão de DRX coletado em 7 GPa (círculos abertos). O refinamento estrutural das fases consideradas ($SnSe_2$, SnO_2 e Gasket) podem ser vistas pelas curvas superiores. A curva inferior mostra a intensidade residual.	70
Figura 34: Comparação entre o padrão DRX medido em 9 GPa e o padrão da fase de simetria ortorrômbica $Pnam$ cuja estrutura protótipo é o TiS_2 .	72
Figura 35: Padrão DRX coletado em 9.0 GPa juntamente com o refinamento estrutural das fases previamente indexadas $SnSe_2$ (simetria trigonal) e SnO_2 , bem como considerando a possível fase nucleada: (a) hcp-Fe e (b) $SnSe_2$ - $Pnam$. A curva inferior mostra a intensidade residual.	72
Figura 36: Dependência dos parâmetros de rede e volume normalizados listados na Tabela 2 para a fase $SnSe_2$ trigonal. Os valores de Volume normalizado para a fase SnS_2 [70] (triângulos) são também mostrados.	76
Figura 37: Dependência das distâncias d^{intra} e d^{inter} com a pressão para os compostos $SnSe_2$ e SnS_2 .	78

Figura 38: Dependência dos ângulos Sn-X-Sn (X=Sn ou S) e distâncias interatômicas Sn-X (X=Sn ou S) em função da pressão.	79
Figura 39: Dependência da pressão das coordenadas z_{Se} e z_S	80
Figura 40: Razão c/a em função da pressão para os compostos SnSe ₂ e SnS ₂	80
Figura 41: Dependência das funções parciais (a) $G_{Sn-Sn}(R)$, (b) $G_{Sn-Se}(R)$, (c) $G_{Se-Se}(R)$ em função da pressão para o SnSe ₂	82
Figura 42: Dependência das funções parciais (a) $G_{Sn-Sn}(R)$, (b) $G_{Sn-S}(R)$ e (c) $G_{S-S}(R)$ em função da pressão para o SnS ₂	83
Figura 43: Dependência das funções totais (a) $G_{SnSe_2}(R)$ e (b) $G_{SnS_2}(R)$ em função da pressão.	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Meios transmissores de pressão e limite de hidrostaticidade.	36
Tabela 2: Parâmetros de rede, volume da célula unitária, coordenada z do sítio 2d (1/3, 2/3, z) ocupado pelos átomos de Se, fração relativa de fase e fatores da qualidade dos ajustes para a fase SnSe ₂ trigonal.	74
Tabela 3: Parâmetros de rede, volume da célula unitária, coordenadas x e y do sítio 4c ocupado pelos átomos de Sn e Se para a fase SnSe ₂ ortorrômbica.	75
Tabela 4: Valores obtidos dos ajustes à equação de estado de Birch-Murnaghan para o Módulo de Bulk e módulos lineares (a e c). Os valores do estudo de Filsø et al. [70] para o SnS ₂ estão incluídos.	76
Tabela 5: Parâmetros estruturais para os primeiros vizinhos encontrados para as ligas SnX ₂ (X=Se ou S).	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2D	Materiais bidimensionais
CIF	Arquivo de informação cristalográfica
DAC	Célula de bigorna de diamante
DFT	Teoria funcional da densidade
DMTs	Dicalcogenetos de metais de transição
DRX	Difração de Raios X
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
GSAS	General Structure Analysis System
h-BN	Nitreto de Boro Hexagonal
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
INCO	International Nickel Company
LAPMA	Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados
LCM	Laboratório de Caracterização Microestrutural
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncroton
LSCM	Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais
MM	Moagem mecânica
MNs	Materiais nanoestruturados
MR	Método de Rietveld
PAS	Espectroscopia de absorção fotoacústica
PDF	Função de Distribuição de Pares
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
XDS	X-Ray Diffraction and Spectroscopy
ZT	Figura de mérito

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: Introdução	17
1.1 Objetivos.....	21
1.1.1 Objetivo Geral	21
1.1.2 Objetivos Específicos	21
1.2 Organização da Tese.....	21
CAPÍTULO 2: Revisão Bibliográfica	22
2.1 Considerações sobre os DMTs	22
2.1.1 Sistema Sn-Se	26
2.2 Materiais Nanoestruturados	28
2.2.1 Mecâno-Síntese (MS).....	29
2.3 Considerações sobre o efeito de altas pressões na matéria.....	32
2.3.1 A geração de altas pressões	33
2.3.2 Considerações termodinâmicas sobre sólidos sob pressão.....	37
2.3.3 Alguns efeitos da aplicação de altas pressões sobre a matéria condensada	39
CAPÍTULO 3: Técnicas de caracterização	42
3.1 Difração de Raios X (DRX)	42
3.1.1 DRX utilizando a geometria de reflexão θ - 2θ	42
3.1.2 DRX utilizando a geometria de transmissão	45
3.2 Método de Rietveld (MR)	47
3.3 Determinação do tamanho de cristalito e microdeformação	54
3.4 Aproximação combinando o MR e a análise da função distribuição de pares (PDF)....	55
3.4.1 Formalismo matemático do método PDF	58
CAPÍTULO 4: Materiais e Métodos	60
4.1 Síntese da amostra	60
4.2 Caracterização em condições extremas de pressão à temperatura ambiente.....	61
4.2.1 DRX sob altas pressões	61

4.2.2 Análise via PDF	62
CAPÍTULO 5: Resultados e Discussões	63
5.1 Formação do composto SnSe ₂ por MS	63
5.2 Resultados sob condições ambientes de pressão e temperatura	64
5.3 Resultados sob Altas Pressões	68
CAPÍTULO 6: Conclusões e perspectivas futuras	87
REFERÊNCIAS	88

CAPÍTULO 1: Introdução

A descoberta dos nanotubos de carbono [1] e de outras estruturas unidimensionais (1D) tem impulsionado o interesse da comunidade científica em materiais com dimensionalidade reduzida. A exemplo, destaca-se os materiais bidimensionais (2D) que, nos últimos anos, se tornaram um campo de pesquisa em rápida expansão. Materiais 1D e 2D mostram propriedades físicas interessantes, as quais apresentam um grande potencial para aplicações em diversos nichos, incluindo dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos de última geração [2].

Dentre os materiais 2D, o mais conhecido é o grafeno, o qual é uma camada extremamente fina de átomos de carbono. O isolamento e a caracterização do grafeno por esfoliação mecânica, em 2004 [3], rendeu o prêmio Nobel de Física, em 2010, aos cientistas Geim e Novoselov. Desde então, o grafeno transformou-se em uma “estrela em ascensão” no horizonte da ciência dos materiais dada suas propriedades únicas com destaque para a alta mobilidade dos portadores de carga [3], alta condutividade térmica [4], flexibilidade mecânica e transparência óptica [5]. Tais características fazem do grafeno um material promissor para futuras aplicações em membranas (purificação da água e dessalinização), dispositivos eletrônicos flexíveis, sensores (detecção de explosivos e detecção seletiva de gás), tecnologia biomédica (neutralização de células cancerígenas e bioeletrônicos), dentre tantas outras. No entanto, boa parte desta aplicabilidade é desafiada pela ausência de um *band gap*¹ (E_g) intrínseco [6].

Os progressos científicos alcançados no entendimento das propriedades físicas do grafeno permitiram o avanço e desenvolvimento de outros análogos bidimensionais. Dentre estes destacam-se os dicalcogenetos de metais de transição (DMTs), monocalcogenetos metálicos, fosforenos e o Nitreto de Boro Hexagonal (h-BN). Estes constituem uma variedade de semicondutores, em camadas 2D, que diferem do caráter semimetálico do grafeno. A similaridade estrutural destes com o grafeno decorre do fato que entre as camadas ligações secundárias do tipo *van der Waals* prevalecem, enquanto nas camadas os átomos encontram-se ligados covalentemente.

Especificamente, os DMTs representam um grupo alternativo de materiais em camadas 2D de natureza semicondutora, com alta mobilidade dos portadores de carga ($> 100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) e potencial para transformarem-se em transistores ultra-pequenos e de baixa potência e que poderão ser mais eficientes do que os transistores atuais baseados em silício. Estes transistores poderão permitir a miniaturização de novos dispositivos tecnológicos [2,7,8].

¹ Representa a energia mínima necessária para excitar um elétron da banda de valência para a banda de condução.

Frente à necessidade de obtenção de fontes de energia baseada em recursos renováveis, estudos explorando o potencial termoelétrico dos DMTs têm demonstrado resultados promissores. A eficiência de um material termoelétrico é quantificada em termos da sua figura de mérito (ZT), a qual é expressa matematicamente pela seguinte equação:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{K_t} \quad (1)$$

onde S é o coeficiente Seebeck, σ a condutividade elétrica, K_t a condutividade térmica ($K_{t\text{elétrica}} + K_{t\text{fônons}}$) e, T a temperatura. É comum a literatura nomear o termo $S^2 \sigma$ como fator de potência elétrica. Elevado fator de potência e baixa condutividade térmica são necessários para alcançar um alto valor de ZT. Quanto maior o valor de ZT, mais eficiente será o material termoelétrico. Os materiais com maior eficiência termoelétrica, como é o caso do Bi_2Te_3 e seus compostos, possuem $ZT \approx 1$ em ≈ 300 K [9].

Em 2014, um valor de ZT excepcionalmente alto de $\approx 2,6$ na temperatura 923 K foi reportado para cristais de SnSe [10]. Isto revigorou o interesse no sistema Sn-Se e na família dos calcogenetos de estanho livres de chumbo, com especial destaque aos compostos SnSe e SnSe_2 . Recentemente, Duong *et al.* [11] reportaram para filmes finos de SnSe_2 crescidos em substratos de Al_2O_3 um elevado fator de potência de $8 \mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ na temperatura de 220 K, o que o promove como um material promissor para microdispositivos termoelétricos. Ding *et al.* [12], por meio de cálculos *ab-initio*, reportaram para o SnSe_2 um valor de figura de mérito ZT ao longo da direção do eixo cristalográfico a igual a 3,6 na temperatura de 800 K. O grande desafio no âmbito dos termoelétricos está em manter este elevado valor ZT apresentado pelos materiais em temperaturas ambientes. Para isso diferentes propostas têm sido sugeridas, as quais incluem: alteração na concentração e mobilidade dos portadores de carga, variação na composição química, dopagem e o uso de materiais nanoestruturados. Outra alternativa ainda pouco explorada, mas altamente promissora, está relacionada à otimização dos parâmetros termoelétricos com o auxílio da aplicação de altas pressões hidrostáticas. Alguns estudos teóricos [13–16] preveem que a aplicação de altas pressões pode fornecer valores de ZT tão altos quanto 2 ou 3. Por exemplo, o composto equiatômico SmTe de performance termoelétrica insignificante ($ZT \approx 10^{-7}$) possui seu fator de potência e valor ZT aumentados em cerca de cinco ordens de grandeza sob uma pressão moderada de 4 GPa [17]. Daifeng Zou *et al.* [18], usando cálculos de primeiros princípios, reportaram que a performance termoelétrica das monocamadas e bicamadas do composto SnSe_2 pode ser melhorada com a aplicação de altas pressões.

Outras propriedades dos materiais podem mudar drasticamente sob altas pressões: condutores podem se tornar isolantes como é o caso do Sódio (Na) [19] e do Lítio (Li) [20], fenômenos de metalização podem ocorrer, supercondutividade pode ser induzida ou suprimida, dentre tantos outros fenômenos físicos [21]. Assim, além de melhorar a performance termoelétrica dos materiais, a pressão pode ser útil para ajustar outras propriedades que visem atender certas necessidades tecnológicas. Estudar e caracterizar a nível estrutural os materiais quando submetidos a altas pressões hidrostáticas é o ponto chave para compreensão das mudanças em suas propriedades físicas.

A diminuição das distâncias interatômicas é uma das principais consequências direta da aplicação de altas pressões na estrutura dos materiais. Com isso, átomos podem se deslocar de suas posições de equilíbrio, ligações químicas existentes podem se romper e outras criadas. Todos estes efeitos ocorrem devido ao desequilíbrio estrutural causado pela alta pressão aplicada. É comum sob estas condições a ocorrência de transições estruturais impulsionadas por pressão, visando um estado termodinâmico mais estável de menor energia. Nos DMTs, um dos principais efeitos estruturais observados quando expostos a altas pressões é a redução nas distâncias intercamadas, onde prevalecem as ligações do tipo *van der Waals*. Isto afeta diretamente a estrutura de banda eletrônica e as propriedades de transporte relacionadas.

O composto SnSe₂ é um membro da família dos DMTs e suas propriedades estruturais e físicas sob alta pressão foram recentemente investigadas teoricamente [18,22,23], enquanto investigações experimentais ainda são incipientes. Yu *et al.* [22], combinando algoritmos evolutivos e a teoria da densidade funcional (DFT, do inglês *Density Functional Theory*), sugeriram que a fase SnSe₂ de simetria trigonal (S. G. P-3m1) transforma-se em uma estrutura hexagonal (S.G. R-3m) na pressão de 5 GPa. Ainda, segundo estes autores, a nova estrutura torna-se termodinamicamente instável em ≈ 20 GPa e, posteriormente, se decompõe nas fases Sn₃Se₄ e Se. Contrariando estas previsões, Ying *et al.* [24] usando medidas de difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman, resistividade e cálculos DFT, reportaram que a estrutura da fase SnSe₂ sofre uma distorção para uma super-rede em 17 GPa. Nguyen-Cong *et al.* [23], usando cálculos DFT, relataram que a fase SnSe₂ mostrou uma transição puramente eletrônica aumentando significativamente a condutividade elétrica (metalização) em pressões acima de 8 GPa e que se torna termodinamicamente instável em pressões superiores a 18 GPa. Zhou *et al.* [25], usando medidas de transporte elétrico e DRX, reportaram que a metalização emerge acima de 15,2 GPa, seguida pelo aparecimento de supercondutividade em 18,6 GPa. Estes pesquisadores ainda reportaram que a fase trigonal SnSe₂ deve permanecer estável sem

qualquer transição estrutural ou distorção na rede até 46 GPa. Conforme observado, os trabalhos citados apresentam-se conflitantes em relação ao comportamento da fase SnSe₂ sob altas pressões. Portanto, o desenvolvimento de novas pesquisas visando à elucidação das mudanças estruturais promovidas pela aplicação de altas pressões na fase SnSe₂, bem como avaliação do papel das distâncias intercamadas e intracamadas para a melhoria dos parâmetros termoelétricos sob pressão é de fundamental importância.

Frente ao exposto acima, fica clara a importância da compreensão científica detalhada dos fenômenos físicos que envolvem a fase trigonal SnSe₂ quando submetida a altas pressões. Um estudo, sob condições ambientes, explorando a síntese da fase nanoestruturada SnSe₂ por mecânico-síntese (MS) e caracterização das suas propriedades estruturais, térmicas e ópticas foi realizado a nível de mestrado pela autora desta tese de doutorado. Os resultados obtidos foram publicados e podem ser consultados na Ref. [26]. O presente trabalho de doutorado irá abordar o estudo das propriedades estruturais do composto nanoestruturado SnSe₂ no regime de altas pressões, conforme os objetivos especificados a seguir (seção 1.1).

É importante ressaltar que ao longo dos 4 anos de doutorado, além do SnSe₂ outros materiais semicondutores foram estudados, como é o caso do SnTe e GeSb₄Te₇. Conforme especificado anteriormente, somente os resultados obtidos para a fase SnSe₂ no regime de altas pressões serão apresentados nesta tese. No entanto, todos os resultados obtidos para os outros compostos estudados foram publicados em revistas internacionais indexadas e podem ser consultados nas seguintes Refs. [26–29]. Todos estes resultados alcançados são contribuições originais e complementares para a literatura.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Investigar o efeito da aplicação de altas pressões na estrutura da fase nanoestruturada SnSe₂ produzida por MS.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Estudar o comportamento estrutural da fase SnSe₂ em função da pressão aplicada através de medidas *in situ* DRX nas chamadas células de bigorna de diamante;
- Determinar o módulo de compressibilidade volumétrico (*bulk*) e o módulo de compressibilidade linear ao longo dos eixos cristalográficos *a*, *b*, *c* (axiais) através do ajuste da equação de Birch-Murnaghan aos dados de dependência com a pressão desses parâmetros;
- Comparar as propriedades estruturais verificadas para a fase SnSe₂ com dados reportados na literatura para o composto isoestrutural SnS₂.
- Aplicar a análise de função distribuição de pares (em inglês *Pair Distribution Function* - PDF) aos resultados de DRX em função da pressão aplicada para tentar compreender o comportamento de algumas propriedades apresentadas na literatura para os compostos SnSe₂ e SnS₂.

1.2 Organização da Tese

Esta tese está organizada da seguinte forma:

Capítulo 1: Considerações gerais a respeito dos DMTs e, em especial, do composto SnSe₂ estudado nesta tese.

Capítulo 2: Apresentação de uma breve revisão bibliográfica a respeito do sistema Sn-Se estudado, materiais nanoestruturados e, algumas considerações relacionadas à geração de altas pressões.

Capítulo 3: Descrição das principais técnicas experimentais empregadas na caracterização da amostra SnSe₂.

Capítulo 4: Detalhamento dos materiais e métodos empregados nesta tese, bem como dos aspectos relacionados ao processo de síntese do composto nanoestruturado SnSe₂.

Capítulo 5: Apresentação e discussão dos resultados obtidos.

Capítulo 6: Encerramento da tese com a conclusão geral do trabalho e perspectivas futuras.

CAPÍTULO 2: Revisão Bibliográfica

2.1 Considerações sobre os DMTs

O conhecimento a respeito dos DMTs data do ano de 1923, quando a estrutura do MoS_2 foi determinada por Dickinson & Pauling [30]. Até o final dos anos 60, mais de 40 compostos desta família eram conhecidos. No entanto, foi o isolamento do grafeno, em 2004, pelos cientistas Geim e Novoselov [3] que impulsionou o desenvolvimento de novas pesquisas voltadas aos DMTs. Desde então, os DMTs tornaram-se um grupo de materiais em rápida expansão de pesquisa e a produção de artigos científicos envolvendo o tema aumentou exponencialmente nos últimos anos. Isto pode ser confirmado com a análise da figura a seguir.

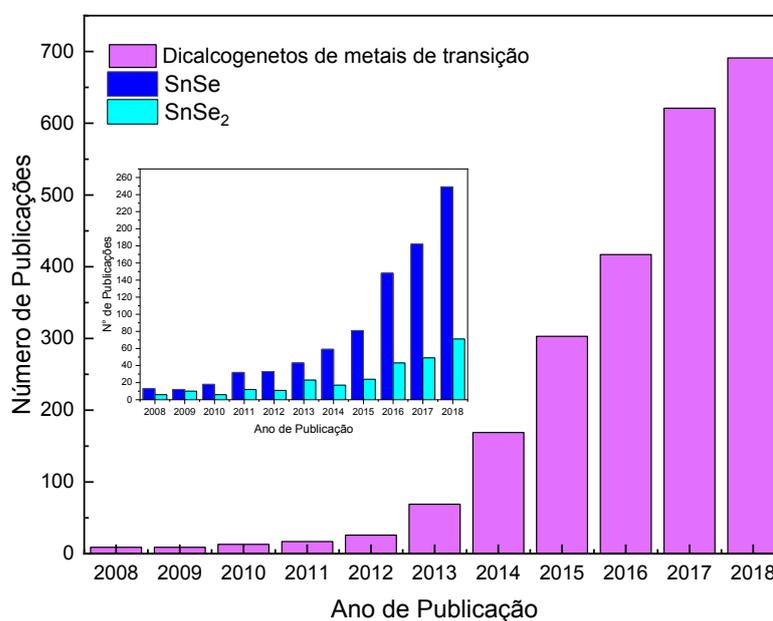


Figura 1: Número de publicações sobre os DMTs nos últimos 10 anos.
Fonte: Web of Science.

Dentre os principais representantes da família dos DMTs destacam-se: MoSe_2 , MoS_2 , WSe_2 e WS_2 , sendo estes os mais estudados. Diferentemente do grafeno, estes são semicondutores e possuem um enorme potencial para aplicações em dispositivos optoeletrônicos, tais como células solares, foto-detecores, diodos emissores de luz e foto-transistores.

A configuração estrutural apresentada pelos DMTs torna-se também atraente para aplicações como supercapacitores e baterias. Dada a grande relação superfície-volume, a literatura reporta que esta classe de materiais pode ser útil na geração de sensores com baixo consumo de energia [31,32]. A utilização como lubrificantes industriais vem sendo bastante explorada, sendo justificado pela possibilidade de cisalhamento das camadas paralelamente ao

plano basal. Vislumbra-se ainda a potencialidade dos DMTs no campo biomédico, especialmente no tratamento de doenças como o câncer [33].

De maneira geral, os DMTs são denotados pela fórmula química MX_2 , em que M representa um metal de transição tipicamente dos grupos IVB (Ti, Zr, Hf), VB (V, Nb, Ta), VIB (Mo, W) e X um elemento calcogênio do grupo VIA (S, Se, Te) [34]. Em condições ambiente, esta classe de materiais cristaliza-se na estrutura protótipo do tipo Iodeto de Cádmio, CdI_2 , com o grupo espacial (S. G.) P-3m1, número 164, com os átomos M ocupando o sítio Wyckoff 1a (0, 0, 0) e os átomos X ocupando o sítio 2d (1/3, 2/3, z) com coordenada z variável. Na tabela periódica apresentada a seguir, os principais metais de transição e elementos calcogênios da classe dos DMTs estão em destaque.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo

Figura 2: Tabela periódica com destaque aos metais de transição (destacados nas cores azul, vermelho, verde, roxo e azul) e elementos calcogênicos (em laranja) mais comumente associados à classe dos DMTs. Fonte: <https://t.ly/MAkO6>.

A estrutura apresentada na literatura para os DMTs é uma estrutura do tipo “sanduíche”, na qual planos de átomos M encontram-se acoplados entre dois planos de átomos X. De forma representativa, o modelo estrutural apresentado para os DMTs é mostrado na Figura 3.

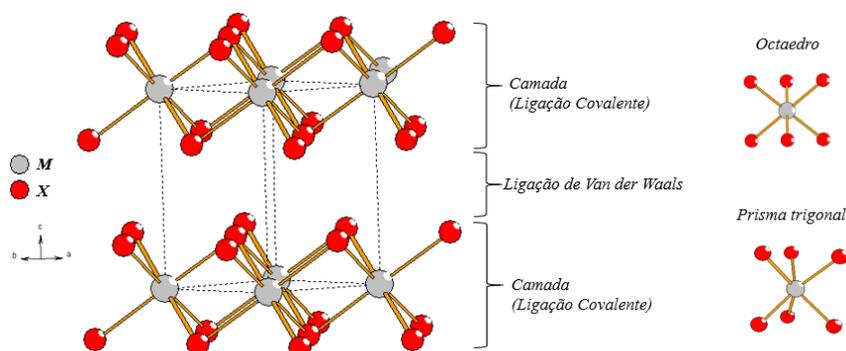


Figura 3: Representação tridimensional da estrutura em camadas dos DMTs (MX_2), com os átomos de metal na cor cinza e os átomos calcogênicos na cor vermelha.

Fonte: Autora.

Nesta configuração, o arranjo vertical X-M-X das intracamadas formado ao longo do eixo cristalográfico c é considerado como uma única camada. Dentro de cada camada os átomos encontram-se ligados covalentemente, enquanto que nas intercadas ($X \cdots X$) as ligações do tipo *van der Waals* prevalecem. Desta forma, pode-se dizer que existem fortes interações intracamadas e fracas interações intercadas. Isto induz uma alta anisotropia estrutural nos DMTs. As ligações do tipo *van der Waals* predominantes nas intercadas representa a principal similaridade estrutural dos DMTs com o grafite. Este tipo de configuração estrutural vem sendo bastante estudada visando a possibilidade de se criar heteroestruturas que poderão executar diversas funções (mecânicas, eletrônicas ou ópticas) simultaneamente. A Figura 3 indica também que o átomo de metal de transição (M) encontra-se ligado a seis átomos calcogênicos (X), podendo formar tanto uma coordenação prismática trigonal quanto um octaédro, ou seja, dependendo da combinação dos elementos um dos dois modos de coordenação é termodinamicamente mais estável.

Um aspecto relevante que merece destaque está nas diferentes sequências de empilhamento que as camadas podem assumir, o que dá origem aos chamados politipismos. Tal fenômeno é classificado como um caso especial de polimorfismo. Sua ocorrência está relacionada à forma segundo a qual as camadas individuais empilham-se ao longo do eixo cristalográfico c . A definição clássica para este fenômeno foi formulada por Verma e Krishna [35] como: “Habilidade de uma substância cristalizar-se em diferentes formas, nas quais duas dimensões da célula unitária permanecem a mesma (a e b), enquanto a terceira dimensão (c) é um múltiplo variável de uma unidade comum”.

A nomenclatura utilizada para designar os politipismos utiliza um número seguido de uma letra maiúscula, por exemplo, 2H, 4H, 18R, etc, onde o número informa quantas camadas paralelas ao plano basal (001) são necessárias para formar uma célula unitária do cristal e a letra informa o sistema cristalino a que pertence o cristal, por exemplo, H: hexagonal, T: tetragonal e R: Romboédrico. A Figura 4 mostra uma ilustração de duas estruturas politípicas.

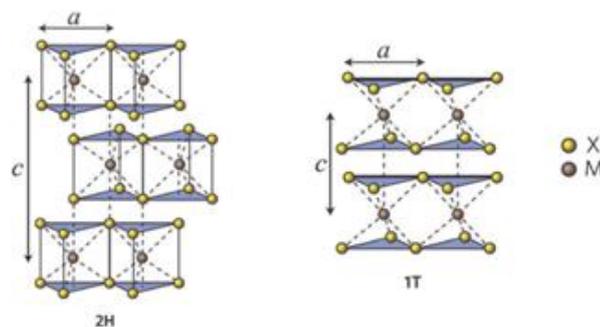


Figura 4: Diagrama esquemático das duas estruturas politípicas mais comuns nos DMTs.
Fonte: <https://t.ly/kMzA5>.

Os politipos apresentados na Figura 4 são os mais comuns para os DMTs [36]. Desta representação, verifica-se que o politipo mais simples é o 1T, no qual apenas uma camada de átomos (X-M-X) é necessária para formação da célula unitária. Por outro lado, o politipo 2H requer duas camadas por célula unitária. É comum um mesmo DMT apresentar duas ou mais formas de politipismo. Na natureza, por exemplo, na forma mineral o composto MoS₂ apresenta o politipo 2H, enquanto que quando obtido de maneira sintética a estrutura 3R é mais estável [37]. Tais sequências de empilhamento afetam as propriedades ópticas e estrutura de bandas eletrônicas destes materiais.

Nos DMTs é muito comum a formação de orientação preferencial (também chamada de textura cristalográfica), especialmente ao longo do plano basal (001). Associado a isto, o fenômeno de anisotropia torna-se proeminente. Nesse sentido, os coeficientes de transporte, particularmente a condutividade elétrica, são altamente anisotrópicos nas direções cristalográficas *a* e *c*. Devido a esse caráter anisotrópico, os materiais em camadas são uma alternativa viável na busca por novos compostos termoelétricos de alto desempenho. Isto é evidenciado no composto Bi₂Te₃ e ligas associadas, pois são atualmente os melhores materiais termoelétricos para aplicações em temperaturas em torno da temperatura ambiente. Sun *et al.* [38] destacam que as propriedades de transporte eletrônica e térmica podem ser ajustadas adequadamente por modificações independentes nas intracamadas e espaçamento intercamadas. Em adição, o acoplamento das camadas por ligações do tipo *van der Waals* na direção [001] favorece uma baixa condutividade térmica [38,39]. Estudos recentes apontam ainda que processos de dopagem química, inserção de defeitos, formação de heteroestruturas, bem como o uso de condições extremas de pressão e/ou temperatura podem aumentar ainda mais o valor ZT dos DMTs. A referência [39] traz uma excelente revisão dos avanços mais recentes no estudo das propriedades termoelétricas dos DMTs.

De acordo com o exposto acima, fica evidente a importância da compreensão científica dos fenômenos físicos que envolvem os DMTs. Conforme indica a próxima seção, dentre os DMTs, maior ênfase será dada à fase trigonal SnSe₂ do sistema Sn-Se. De forma complementar, uma vez que os compostos SnSe₂ e SnS₂ são isoestruturais, a fase trigonal SnS₂ do sistema Sn-S também será abordada visando a comparação dos resultados obtidos para o SnSe₂ em seções futuras.

2.1.1 Sistema Sn-Se

Os selenetos de estanho incluem-se dentro da fascinante classe de materiais em camadas com características semicondutoras previstas teoricamente e confirmadas experimentalmente. A Figura 5 mostra o diagrama de fases em equilíbrio do sistema Sn–Se.

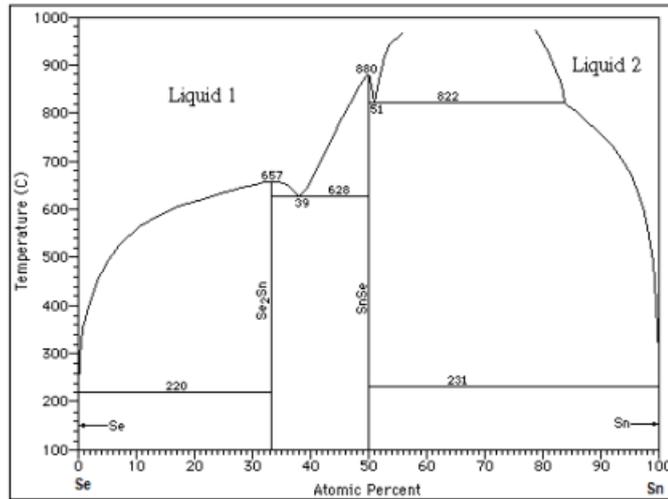


Figura 5: Diagrama de fases do sistema Sn-Se.
Fonte: Ref. [40].

Duas fases estáveis podem ser obtidas: SnSe e SnSe₂, ambas portadoras de interessantes propriedades físicas passíveis de aplicação tecnológica. Os valores de entalpia de formação para estas fases de acordo com a Ref. [41] são:



Como esses valores são próximos e negativos, em determinados casos a coexistência de ambas as fases pode ocorrer. Achimovičová *et al.* [41], por exemplo, utilizando MS obtiveram as fases SnSe ortorrômbico e SnSe₂ romboédrico após 5 minutos de moagem. Em 2014, Zhao *et al.* [10] relataram uma alta performance termoelétrica para o composto SnSe. Desde então, o interesse pelo sistema Sn-Se intensificou-se ainda mais no meio científico. Isto é confirmado pelo aumento no número de publicações envolvendo os compostos SnSe e SnSe₂ (ver *inset* Figura 1). A Figura 6 ilustra a estrutura cristalina do SnSe₂, destacando sua célula unitária e estrutura em camadas.

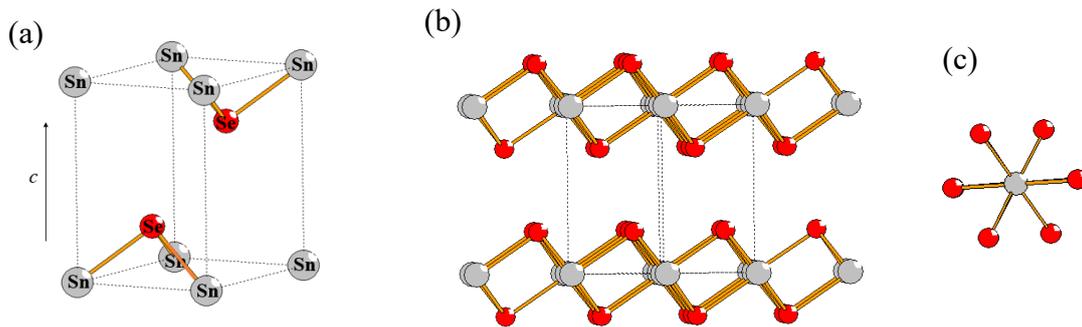


Figura 6: Célula convencional unitária da estrutura cristalina e modelo esquemático do arranjo estrutural referente ao SnSe₂.
Fonte: Autora.

Destaca-se na Figura 6 o empilhamento de unidades bidimensionais, cuja sequência Se-Sn-Se formam camadas ao longo do eixo cristalográfico c . Conforme exposto anteriormente, predominam ligações do tipo covalente nas intracamadas e ligações do tipo *van der Waals* nas intercamadas. A célula unitária contém três átomos, onde cada átomo de Sn é octaetricamente cercado por seis átomos de Se (ver Figura 6(c)).

SnSe₂ é classificado como um semiconductor do tipo N com E_g variando entre 1,0 [42] e 1,59 eV [43], sendo atrativo para o desenvolvimento de novos dispositivos optoeletrônicos e fotovoltaicos. Similarmente à ligas calcogênicas do sistema Ge-Sb-Te, SnSe₂ pode mudar de forma rápida e reversível do estado amorfo para o cristalino sob aquecimento a laser [44,45]. O tempo de recristalização ocorre na faixa de nanossegundos induzindo mudanças significativas na sua refletividade óptica. Este comportamento fornece um potencial excelente para próxima geração de dispositivos de armazenamento de dados.

Além disso, SnSe₂ é livre de elementos tóxicos, possui elementos abundantes na crosta terrestre, sendo mais barato que ligas como PbTe e PbSe [46]. Estas são características importantíssimas para aplicações ecológicas e em grande escala. Frente à necessidade de obtenção de fontes de energia baseada em recursos renováveis, estudos explorando o potencial termoelétrico da liga SnSe₂ têm demonstrado resultados promissores. Ding *et al.* [12], por exemplo, reportaram por meio de cálculos *ab-initio* para SnSe₂ um valor de ZT ao longo da direção cristalográfica a igual a 3,6 na temperatura de 800 K. Este valor é comparável e, por vezes, superior ao apresentado por alguns materiais termoelétricos conhecidos e industrialmente utilizados ($\text{Bi}_2\text{Te}_3 = 1,30$, $\text{Sb}_2\text{Te}_3 = 0,90$ e $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3 = 2,4$). Diferentes propostas têm sido sugeridas para manter o elevado valor de ZT em temperaturas ambientes como, por exemplo, a utilização de materiais nanoestruturados e aplicação de altas pressões. As referências [47] e [48] explanam em profundidade estas questões. A obtenção de elevados

valores ZT bem acima de 1 e próximo à temperatura ambiente seria um avanço notável e permitiria o uso comercial muito mais amplo de materiais termoelétricos em uma variedade de aplicações, incluindo refrigeração de microprocessadores.

2.2 Materiais Nanoestruturados

Materiais sólidos podem ser classificados em dois grupos, a saber: 1) materiais cristalinos, que possuem uma ordem atômica de longo alcance e, 2) materiais amorfos, que possuem apenas ordem atômica de curto alcance (primeiros vizinhos). Em meados da década de 80, H. Gleiter [49] sugeriu uma nova classe de materiais denominada de materiais nanoestruturados (MNs).

Materiais com tamanhos de cristalito da ordem de 1 a 100 nm são normalmente denominados nanoestruturados [50]. Em relação ao mesmo material na forma massiva (cristalitos > 100 nm), esta classe de materiais tem área superficial menor e maior energia superficial e, portanto, podem ser mais reativos. MNs situam-se na faixa de escala na qual os chamados efeitos quânticos governam o seu comportamento e propriedades. Conseqüentemente, os MNs exibem propriedades que são significativamente diferentes em relação ao mesmo material na forma massiva.

Os MNs são estruturalmente formados por duas componentes básicas: uma cristalina, composta por cristalitos de dimensões < 100 nm, e outra interfacial, formada por uma grande quantidade de centros de defeitos (regiões de interfaces, contornos de cristalitos, discordâncias, etc.). A Figura 7 mostra uma representação esquemática bidimensional das componentes cristalina e interfacial.

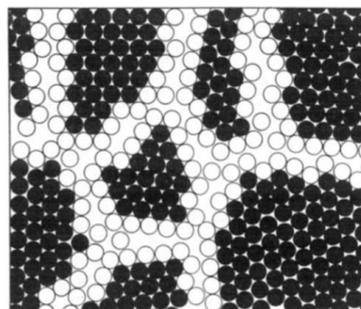


Figura 7: Ilustração bidimensional de um sólido nanoestruturado, na qual os círculos pretos representam a componente cristalina e os círculos brancos a componente interfacial.

Fonte: <https://t.ly/60JLz>.

Na Figura 7, os cristalitos representados pelos arranjos hexagonais de átomos (círculos pretos) com diferentes orientações cristalográficas representam a componente cristalina. Já a componente interfacial trata-se das regiões de interface e contornos de grãos (círculos brancos).

Nesta, prevalecem os centros de defeitos (contornos de grãos, contornos de interfaces, discordâncias, etc.) com reduzida densidade atômica e espaçamento interatômico desviando em relação à região cristalina. Assim, é razoável admitir que todos os MNs possuem uma característica estrutural em comum: a coexistência de uma larga fração volumétrica de centros de defeitos circundando regiões cristalinas que conservam a mesma estrutura desses mesmos materiais na forma massiva. O número de átomos nas componentes cristalina e interfacial está fortemente relacionado ao método de síntese empregado.

A interpretação física da componente interfacial é um tema delicado e ainda em aberto. Um modelo teórico a descreve como uma solução sólida de átomos [51] e, outro a descreve como similar a um gás de átomos [52]. Por outro lado, a possibilidade de controlar a fração volumétrica de componente interfacial é uma alternativa para gerar MNs com propriedades físicas desejadas, visando aplicações tecnológicas específicas. Com relação a pesquisas aplicadas, ressaltam-se estudos envolvendo MNs semicondutores, termoelétricos, magnetocalóricos, cerâmicas avançadas e nanocompósitos, revestimento para blindagem contra radiações eletromagnéticas [53], desenvolvimento de fármacos para combate ao câncer [54], fabricação de próteses ortodônticas e ósseas [55], sensores para detecção de gases [56], armazenamento de energia [57], etc.

No âmbito dos materiais termoelétricos, ressalta-se que os MNs oferecem uma oportunidade de otimizar o valor de ZT . Segundo Li *et al.* [47], devido ao confinamento quântico, sistemas nanoestruturados possuem uma densidade de estado eletrônico aumentada e como consequência o coeficiente de Seebeck pode ser melhorado. A literatura [58] reporta ainda que a redução da condutividade térmica nos MNs está intimamente associada a mecanismos de dispersão de fônons pelos defeitos atômicos e contornos de grão.

Tem sido bastante documentado na literatura a formação de MNs por diferentes rotas de síntese, tais como: vapor (deposição química de fase gasosa), líquida (sol-gel, eletrodeposição...) e sólida (MS). Dentre estas, destaca-se a técnica MS que desde a década de 1960 vem sendo empregada não somente para a fabricação de MNs como também na produção de ligas em condições fora do equilíbrio termodinâmico (ligas amorfas, soluções sólidas, fases de altas pressões e/ou temperaturas). Desta forma, a próxima seção dedica-se a essa técnica.

2.2.1 Mecano-Síntese (MS)

A rota de síntese MS foi desenvolvida por John Benjamin, em 1966, na *The International Nickel Company* (INCO), surgindo como resultado de uma longa pesquisa que

visava a produção de superligas de níquel para aplicações em turbinas a gás [50,59]. Atualmente, MS é conhecida por produzir uma variedade de materiais comercialmente úteis e cientificamente interessantes, que são difíceis ou impossíveis de serem obtidos por técnicas convencionais.

Além da eficiência na produção de materiais com características diferenciadas, MS destaca-se por possuir baixo custo operacional, simplicidade de processamento, possibilidade de produção em larga escala e é considerada ambientalmente segura, por não utilizar solventes inflamáveis, tóxicos ou cancerígenos. Entre as principais desvantagens deste método pode-se citar: *i*) a contaminação por metais provenientes do ambiente de moagem (esferas e cilindro de aço inoxidável) e, *ii*) oxidação devido à exposição do pó ao ar atmosférico durante o processo de síntese.

Assim, apesar da MS mostrar-se como uma rota de síntese simples, o que ocorre durante processo de síntese depende de vários fatores, conforme pontuado no diagrama esquemático a seguir.

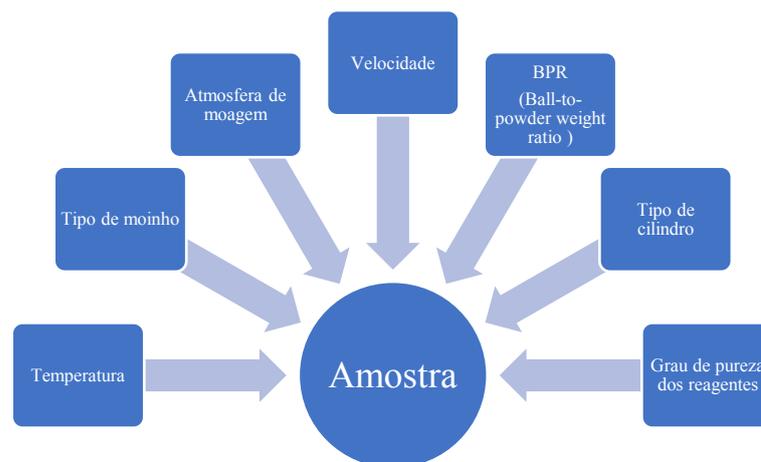


Figura 8: Representação esquemática dos principais fatores que afetam o processo MS.
Fonte: Autora.

A Figura 9 resume as etapas de produção envolvidas na técnica MS.



Figura 9: Esquema simplificado das etapas envolvidas na técnica de MS. Etapa 1) Adicionamento de pós e esferas dentro do vaso de moagem; 2) Fechamento do conjunto pós + esferas em atmosfera inerte e; 3) Montagem do cilindro no moinho.

Fonte: Autora.

Conforme visualizado na Figura 9, o princípio básico de funcionamento da técnica consiste na moagem mecânica de elementos químicos, na forma de pós, em um cilindro de aço inoxidável, juntamente com esferas maciças também de aço inoxidável. O conjunto é lacrado em atmosfera inerte sendo, posteriormente, montado em um moinho de alta energia.

A Figura 10 mostra um esquema representativo de possíveis colisões dos pós sob moagem, nas quais as partículas são esmagadas, soldadas a frio, fraturadas e soldadas novamente, devido ao contato das repetidas colisões dos pós nas paredes do cilindro e esferas.

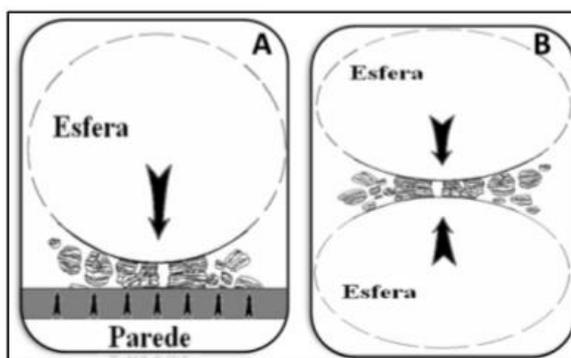


Figura 10: Modelo representativo de possíveis colisões envolvidas no processo de moagem: A) Colisão envolvendo esfera + pó + parede e B) envolvendo esfera + pó + esfera.

Fonte: <https://t.ly/vRjLg>.

O processo de síntese de MNs por MS pode ser dividido em 4 estágios distintos, conforme descrito a seguir.

I – Estágio inicial: Nesse estágio, as forças de impacto causam cisalhamento nas partículas dos pós, resultando na formação de defeitos (início da formação da componente interfacial). Defeitos armazenam energia e, portanto, um aumento da energia livre de Gibbs dos elementos químicos ocorre. As deformações plásticas das partículas dos pós sob moagem fazem com que as partículas assumam um formato achatado. Além disso, nesse estágio inicial uma redução apreciável do tamanho de partículas pode ser constatada.

II – Segundo Estágio: Nesse segundo estágio, as partículas são soldadas a frio e novamente quebradas favorecendo a formação de um pó muito fino. Quando este estágio é alcançado, uma análise por microscopia eletrônica de varredura mostra a formação de um pó compósito, enquanto que análises por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução e DRX mostram que esses materiais são formados por cristalitos de dimensões nanométricas, separados por regiões interfaciais.

III – Terceiro Estágio: Nesta fase ocorre um equilíbrio entre os processos de fratura e de soldagem a frio. Observa-se também que as partículas alcançam um tamanho fixo. Entretanto, a quantidade de defeitos aumenta até a energia livre de Gibbs alcançar uma saturação.

IV – Quarto Estágio: É bem conhecido que a natureza sempre procura estados físicos de menor energia, isto é, com menor energia livre de Gibbs. Assim, na busca por este equilíbrio de energia, ao aumentar ainda mais o tempo de moagem uma reação de estado sólido é observada, que resulta na formação de novas substâncias (compostos) ou mudanças de fases cristalográficas.

2.3 Considerações sobre o efeito de altas pressões na matéria

Convencionalmente, consideram-se altas pressões valores acima de 1 GPa. O estudo do efeito da aplicação de altas pressões na matéria é um campo de enorme relevância tanto por seu interesse científico quanto por suas aplicações industriais e tecnológicas [60]. Conforme se verá adiante, muitos materiais sofrem fascinantes mudanças nas suas propriedades físicas quando submetidos a condições extremas de pressão. Tais mudanças podem ser abordadas de duas maneiras complementares: experimentalmente e teoricamente. Em ambos os casos, o objeto básico de estudo é o comportamento estrutural e eletrônico de um dado material quando uma pressão é aplicada.

Percy Bridgman foi quem impulsionou o desenvolvimento experimental da física de altas pressões e, por seus esforços, recebeu o Prêmio Nobel em 1946 [60]. Inicialmente, os mais interessados no assunto foram os geocientistas e astrofísicos, pois a maior parte da matéria da Terra e do sistema solar encontra-se exposta a uma variada faixa de pressão [21]. Na realidade, a pressão é provavelmente a variável termodinâmica com a maior amplitude no universo. Para se ter uma ideia, a pressão no centro de uma estrela de nêutrons é de aproximadamente 10^{26} GPa e no espaço intergaláctico 10^{-36} GPa. Comparativamente, a pressão na superfície da terra é de apenas 10^{-4} GPa, aumentando à taxa de 1 GPa/30 km até o seu núcleo onde a pressão é aproximadamente 350 GPa [61]. Estes dados ressaltam a importância do desenvolvimento de pesquisas no campo de altas pressões não somente para uma compreensão mais profunda do núcleo terrestre, mas do próprio universo.

Diante disso, a utilização de altas pressões tem se caracterizado como uma poderosa ferramenta de estudo nas mais diversas áreas do conhecimento. Dentro da grande área de ciência dos materiais, experimentos envolvendo altas pressões têm contribuído para elucidar o comportamento da matéria a nível estrutural e eletrônico.

2.3.1 A geração de altas pressões

Ao longo dos anos diferentes técnicas foram desenvolvidas para o estudo de materiais no regime de altas pressões. A primeira estratégia que se tem conhecimento trata-se da chamada câmara pistão-cilindro. De forma simplificada, o funcionamento deste dispositivo consiste na compressão uniaxial de uma amostra confinada em um cilindro posicionado entre dois pistões que avançam um contra o outro para gerar o aumento da pressão na amostra em análise. Experimentos deste tipo permitem amostras da ordem de algumas dezenas de milímetros cúbicos [62]. Essa metodologia é empregada na síntese de materiais, inclusive a nível industrial, e na sinterização de materiais refratários. Ensaio deste tipo limitam-se à geração de no máximo alguns gigapascals. Isto é ditado pela limitação não somente da resistência dos materiais disponíveis, mas também pelo fato de que a geometria utilizada em experimentos deste tipo não permite uma sustentação adequada dos pistões ao longo de toda a sua extensão, o que faz com que rompam por cisalhamento.

O limite de pressão estática acessível experimentalmente foi ampliado com o desenvolvimento das células de bigorna de diamante (DAC, do inglês *diamond anvil cell*). A mesma geometria das DACs foi utilizada anteriormente por Bridgman para o desenvolvimento do que ficou conhecido como Bigornas de Bridgman, usando outros materiais para confecção das bigornas. Isso permitiu a obtenção de pressões superiores às obtidas em dispositivos do tipo pistão-cilindro. Esses limites de pressão foram estendidos com o uso de diamantes para compressão de amostras de tamanhos reduzidos. Recentes avanços mostram ser possível atingir pressões mais altas que as encontradas no centro da terra [63]. Isto conferiu a este dispositivo o título de mais versátil e popular na geração de condições extremas. Sua origem remonta a década de 50 e desde então têm impulsionado a área de altas pressões. A figura a seguir ilustra uma DAC.

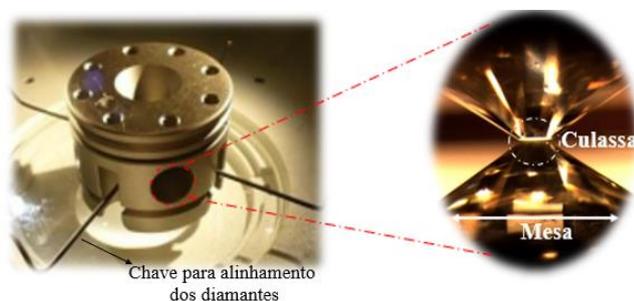


Figura 11: Célula de bigornas de diamante.
Fonte: Autora.

Tal como o próprio nome sugere, verifica-se na Figura 11 que o “coração” da DAC é construído de diamante, o material mais duro conhecido pelo homem. Este tem suas

extremidades lapidadas (culassa) paralelamente à base (mesa), até um diâmetro de cerca de 500 µm. Os diamantes, além de servirem como bigornas para a geração de altas pressões, fornecem o acesso óptico à amostra. Assim, diversas técnicas de caracterização podem ser implementadas para utilização em conjunto com a DAC. Dessa forma, atualmente é possível realizar uma série de medidas (elétricas, magnéticas, ópticas, DRX, dentre outras) com aplicação *in situ* de pressão e/ou temperatura. Uma excelente revisão das técnicas experimentais implementadas em conjunto com a DAC pode ser encontrado na Ref. [60].

Para se atingir altas pressões nas DAC é necessário se valer do princípio físico de que quanto menor a área de atuação maior será a pressão aplicada ($P = F/A$). Isso justifica o fato de que apenas décimos de miligramas de amostra são necessários para a realização de experimentos com a DAC. As principais limitações no uso da DAC para realização de experimentos envolvendo condições extremas estão associadas as dificuldades experimentais de focalização do feixe de raios X, a reduzida quantidade de amostra e a pequena área da ponta dos diamantes. Atualmente, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, SP) feixes tão pequenos quanto 0.1 mm permitem a realização de experimentos de até, no máximo, 80 GPa. Na futura fonte de luz síncrotron chamada Sirius (Campinas, SP) que está em fase de implementação, será possível atingir feixes tão pequenos quanto 80 nm. Isto possibilitará a realização de experimentos a pressões tão altas quanto os desenvolvimentos na técnica de células de diamante permitirem [64].

No ano de 2018, as DAC completaram 60 anos de evolução como dispositivo de aplicação de pressão. Este contínuo e dinâmico processo de aperfeiçoamento permitiu a superação de certas limitações e o desenvolvimento desta técnica no que tange três aspectos principais: *i*) utilização de gaxetas metálicas entre as bigornas; *ii*) introdução de meios transmissores de pressão e; *iii*) uso da fluorescência do rubi para a medida da pressão no interior da DAC. De forma ilustrativa a Figura 12 apresenta uma versão simplificada do esquema de funcionamento de uma DAC.

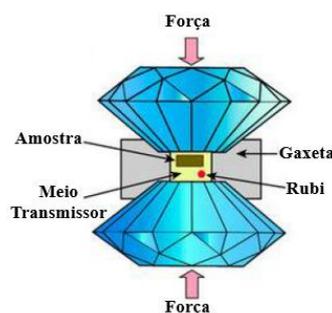


Figura 12: Ilustração do funcionamento de uma DAC.
Fonte: <https://www.nature.com/articles/ncomms8312>. (Adaptado)

Nesta configuração, devido a pequena área de superfície da amostra é possível gerar pressões extremamente altas na câmara da amostra usando forças menores quando comparado com a câmara pistão-cilindro. Teoricamente, o princípio básico de funcionamento da DAC é de fácil compreensão: determinada quantidade de amostra é posicionada entre as faces planas e paralelas dos diamantes e a pressão é empregada quando uma força empurra as duas bigornas opostas juntas. No entanto, conforme se verá a seguir, a maioria das experiências é consideravelmente sofisticada.

Para realização de medidas *in situ* usando a DAC, a preparação da célula é primordial. Destaca-se nessa etapa inicial o processo de alinhamento dos diamantes, cuja função principal juntamente com o meio transmissor de pressão é garantir que a pressão aplicada na amostra seja uniforme. Em caso de desalinhamento dos diamantes pode ocorrer a quebra dos mesmos. Para isso, o paralelismo da culassa dos diamantes é verificada mediante a observação sob luz branca. Na Figura 13 é possível conferir um contraste entre dois extremos de alinhamento.

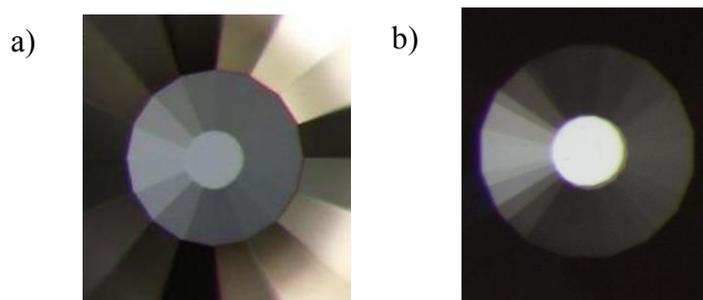


Figura 13: Alinhamento dos diamantes na DAC de forma correta (a) e incorreta (b).
Fonte: <https://t.ly/pnYLb>.

Normalmente, um dos diamantes é fixo a uma base cilíndrica e o outro a uma base móvel, a qual permite girar o diamante segundo um eixo que não seja vertical. Desta forma, o paralelismo entre suas faces é verificado. Este processo de alinhamento é realizado com o auxílio de parafusos de fixação lateral ou pequenas chaves para ajustes (ver Figura 11). Ao atingir o perfeito paralelismo da culassa dos diamantes, algo parecido com a Figura 13 (a) é observado e pode-se considerar o alinhamento finalizado. Qualquer configuração diferente desta resultará no desalinhamento dos diamantes como exposto na Figura 13 (b).

Para gerar pressões hidrostáticas nas DAC, a amostra é acondicionada em um orifício perfurado em um fino pedaço de metal chamado de gaxeta². Assim, após o processo de alinhamento, a gaxeta é primeiramente pré-indentada entre os diamantes. Este procedimento aumenta a resistência do material da gaxeta, permite que as dimensões da câmara sejam

² lâmina circular constituída de aço inoxidável, rênio ou outros materiais.

ajustadas (espessura da folha) e melhora a vedação da câmara nos estágios iniciais da geração de pressão [21]. No centro da gaxeta um pequeno orifício circular é aberto. Esta perfuração atuará como uma espécie de porta-amostra tanto para a amostra como para o meio transmissor de pressão. Adicionalmente, fornecerá uma sustentação lateral aos diamantes. A Figura 14 resume as etapas envolvidas no processo de preparação da gaxeta.

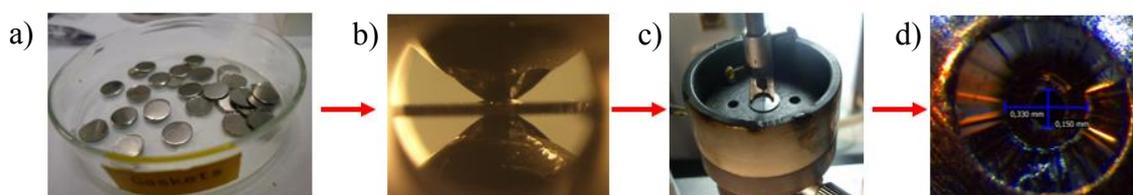


Figura 14: Preparação da gaxeta: (a) Gaxetas; (b) Pré-impressão da gaxeta nos diamantes; (c) perfuração da gaxeta; e (d) Impressão feita pelo diamante e orifício na gaxeta.

Fonte: Autora.

Para finalizar a preparação da gaxeta, esta é fixada sobre um dos diamantes, considerando a mesma orientação da pré-indentação. Com isso, a amostra pode ser acondicionada no orifício aberto anteriormente. Junto com a amostra um pequeno cristal de rubi (Al_2O_3 dopado com Cr^{3+}) é inserido no orifício da gaxeta para auxiliar a medição da pressão no interior da DAC. Este método foi inicialmente proposto por Forman *et al.* [65], ao identificar que o espectro de fluorescência do rubi varia linearmente com a pressão aplicada. Esta técnica de calibração da pressão fornece também um meio de verificar as condições de hidrostaticidade dentro da célula, pois a largura dos picos de fluorescência do rubi aumenta consideravelmente à medida que a célula encontra-se sujeita a tensões deviatóricas³ [62]. Desta forma, ressalta-se que para uma calibração confiável, é vital que o conjunto (rubi+amostra) esteja em um meio de pressão hidrostática.

Assim, finalmente a DAC pode ser inundada com um meio transmissor de pressão adequado. A tabela a seguir apresenta alguns dos principais meios transmissores e o respectivo regime de hidrostaticidade.

Tabela 1: Meios transmissores de pressão e limite de hidrostaticidade.

Meio transmissor	Limite de Hidrostaticidade (GPa)
Óleo de Silicone	0,9
Metanol-Etanol 4:1	9,8
Argônio	1,9
Neônio	15
Hélio	40

Fonte: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/42/7/075413/meta>.

³ Tensões que atuam em uma direção definida no espaço e, portanto, de maneira não-isotrópica.

Conforme observa-se na Tabela 1, os meios transmissores são fluidos na forma líquida (silicone e metano-etanol, por exemplo) ou gasosa (Ar, Ne, He e outros). Cada limite de hidrostática indicado revela que sob altas pressões os meios transmissores podem solidificar e conduzir a condições não hidrostáticas. Portanto, visando garantir condições hidrostáticas de aplicação de pressão durante a realização de experimentos envolvendo o uso das DAC, a escolha do fluido adequado é de fundamental importância.

Ao que se tem registros, no Brasil o Professor Dr. João Alziro Jornada foi um dos pioneiros no desenvolvimento de pesquisas envolvendo altas pressões, criando na década de 1980 o primeiro grupo voltado para o estudo de materiais submetidos a condições extremas: o Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA, Instituto de Física, UFRGS). A inauguração da primeira fonte de luz síncrotron brasileira (LNLS), em 1997, e comissionamento da linha XDS (do inglês *X-Ray Diffraction and Spectroscopy*), em 2013, impulsionou ainda mais as pesquisas na área de altas pressões. Atualmente, segundo o diretório dos grupos de pesquisa no Brasil Lattes [66], existem um total de 22 registros de grupos atuantes na área distribuídos pelas universidades brasileiras. Dentre estes grupos, destaca-se a nível local o Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais (LSCM) sob coordenação do Professor Dr. João Cardoso de Lima que há mais de uma década vêm empregando grande esforço visando entender como os aspectos estruturais dos materiais (estrutura cristalina, variação de fração volumétrica de componente cristalina/interfacial, tamanho de cristalitos, transições eletrônicas, etc.) evoluem com a pressão, bem como a correta determinação das pressões de transição de fase e equações de estado para os MNs estudados. Destas pesquisas, cinco teses de doutorado foram concluídas e mais de uma dezena de artigos foram publicados em revistas indexadas internacionais.

2.3.2 Considerações termodinâmicas sobre sólidos sob pressão

A energia livre de Gibbs nos fornece uma boa referência do que ocorre em um material quando submetido a pressão sem variação de número de moles e à temperatura constante. A variação de energia de Gibbs pode ser escrita como:

$$dG = VdP - SdT \quad (4)$$

onde:

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \quad (5)$$

Como o volume é uma grandeza positiva, a energia livre aumenta com o aumento da pressão. Como o volume diminui com a pressão em condição de equilíbrio estável:

$$\frac{\partial V}{\partial P} = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \quad (6)$$

segue que a segunda derivada de G em relação a P deve ser negativa. Logo a variação de G para um dado material, em uma única fase, submetido a um aumento de pressão hidrostática, em um processo isotérmico, deve ser crescente e suave até um determinado valor. Energia acima deste valor, pode ser a energia de ativação necessária para vencer a barreira cinética para promover uma transição de fase. Vale a pena ressaltar que a estrutura de defeitos diminui a densidade do material, e pode ser interpretado como um efeito de pressão negativa (aumento no volume). Isto sugere que um material com essa característica, quando comprimido e em curso de uma transição de fase, deverá primeiramente atingir a energia livre de Gibbs relacionada aos defeitos.

2.3.2.1 Equações de Estado

Uma equação de estado caracteriza o estado termodinâmico da matéria sob um dado conjunto de condições físicas (temperatura, pressão e volume), sendo capaz de descrever o seu comportamento e refletir informações a respeito da sua estabilidade.

Recentemente, devido ao rápido avanço computacional e aperfeiçoamento das técnicas experimentais envolvendo altas pressões, o interesse pelas equações de estado foi renovado. Delas provêm importantes informações dos materiais quando submetidos a altas pressões. Especialmente, desde que Rose e colaboradores [67] propuseram que existe uma equação universal de estado válida para os metais, uma quantidade considerável de equações foram propostas. Dentre elas podemos citar as duas mais usuais: Birch-Murnaghan e Rydberg [68].

A equação de estado de Birch-Murnaghan (EOS-BM) decorre da teoria de deformações não infinitesimais da energia de deformações de um sólido à temperatura constante [69], conhecida como tensões Eulerianas. Birch a obteve expandindo a energia U em série de Taylor, utilizando como parâmetro da expansão a deformação linear ε , definida como:

$$\varepsilon \equiv \frac{1}{2} \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{2}{3}} - 1 \right] \quad (7)$$

Tomando-se a expansão até terceira ordem e considerando que $U(\varepsilon = 0) = 0$ e usando que

$$P = - \left\{ \frac{\partial U}{\partial V} \right\}_T \quad (8)$$

a EOS-BM [68] assume a forma:

$$P = \frac{3}{2}B_0 \left[\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\frac{7}{3}} - \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\frac{5}{3}} \right] \left[1 + \frac{3}{4}(B'_0 - 4) \left(\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\frac{2}{3}} - 1 \right) \right] \quad (9)$$

onde B_0 e B'_0 são os valores à pressão ambiente do módulo de compressibilidade ou módulo *bulk* e sua respectiva derivada primeira. Para obter os valores de B_0 e B'_0 , a equação 9 é ajustada aos dados experimentais de (V/V_0) versus P (GPa).

2.3.3 Alguns efeitos da aplicação de altas pressões sobre a matéria condensada

A variação energética provocada pela compressão da matéria, dentro dos limites da técnica atualmente disponível, é da mesma ordem da energia de ligação química [62]. Assim, quando um material massivo é submetido a um experimento de altas pressões, no regime hidrostático, o encurtamento nos comprimentos das ligações químicas e redução nos valores dos parâmetros de rede ocorrem. O resultado é a diminuição do volume, das distâncias interatômicas, com conseqüente aumento da densidade e variação na estrutura eletrônica do material. O encurtamento nos comprimentos das ligações químicas e dos parâmetros de rede podem promover importante contribuição da parte repulsiva do potencial, sendo mais significativa em materiais com estruturas de camadas como Bi_2Te_3 , SnSe_2 , dentre outros. Do ponto de vista termodinâmico, em relação as condições de temperatura e pressão atmosférica ambiente, ocorre um aumento na variação da energia livre de Gibbs deixando o material com maior instabilidade estrutural. Continuando com o aumento da pressão, o valor da energia livre de Gibbs alcança um valor significativo e a estrutura uma instabilidade energética importante que pode promover uma transição de fase estrutural (de primeira ordem) ou eletrônica (de segunda ordem) visando diminuir a energia livre de Gibbs.

Por outro lado, quando o valor da pressão aplicada é maior do que o valor da pressão correspondente ao limite superior do meio hidrostático usado, ocorre a perda da hidrostaticidade e novos fenômenos podem ocorrer, como o surgimento de tensão uniaxial ou deviatória dando origem à pressão uniaxial. Associados a estes novos fenômenos podem surgir centros de defeitos como macla, discordância, ligações químicas defeituosas, etc. Em adição, considerável quantidade de energia pode ser armazenada nestes centros de defeitos e que irá contribuir para aumentar na variação da energia livre de Gibbs do material. À medida que a pressão aplicada continua a ser aumentada, a desordem química torna-se cada vez maior e transições estruturais, amorfização, transições eletrônicas (metalização e supercondutividade) podem ocorrer. Estudar e caracterizar estes fenômenos é um interessante nicho de pesquisa.

Dentro deste contexto, o efeito da aplicação de altas pressões tem sido estudado pela possibilidade de ajuste na relação estrutura-propriedades. Filsø *et al.* [70], combinando medidas de DRX e cálculos DFT, investigaram o comportamento do composto SnS₂ até 20 GPa. Neste estudo, nenhuma transição de fase foi observada, mas uma tendência a metalização em 33 GPa foi prevista. Zhou *et al.* [71], utilizando cálculos *ab initio* e medidas de transporte elétrico, estudaram o comportamento da fase ReS₂ sob altas pressões. Uma transição isoestrutural em 0,1 GPa (Triclínica-3R ($P\bar{1}$) → Triclínica-1T ($P\bar{1}$)) e outra transição para uma estrutura Tetragonal ($I41/amd$) em 90 GPa foram previstas. A fase triclínica-1T sofre uma metalização em 70 GPa e a fase tetragonal revelou-se supercondutora.

No que tange aos compostos nanoestruturados produzidos pelo método MS, cujas estruturas são formadas por cristalitos < 100 nm (componente cristalina) circundados por centros de defeitos (componente interfacial) como esquematizado na Figura 7, quando estes são submetidos a um experimento envolvendo altas pressões a componente interfacial é a primeira a ser afetada. As altas pressões iniciais promovem o encurtamento das distâncias interatômicas presentes nos centros de defeitos que circundam os cristalitos, e causam a eliminação parcial de centros de defeitos e, conseqüentemente, liberação da energia armazenada nos mesmos. Em adição, os centros de defeitos localizados nos contornos de grãos mais próximos da componente cristalina são também eliminados e os átomos são incorporados a componente cristalina, promovendo um aumento no tamanho médio dos cristalitos e melhoria na cristalinidade. A energia liberada juntamente com a energia mecânica fornecida pelo efeito da pressão na DAC, se tornará a força motriz para a incorporação dos átomos e crescimento dos cristalitos. Uma consequência observada é que o valor da pressão em que ocorrerá a primeira transição de fase será ligeiramente maior do que aquela observada para o mesmo material na forma massiva.

Resultados reportados por Trichês *et al.* [72] e Poffo *et al.* [73] reforçam estas observações. Na forma massiva, o composto ZnSb apresenta uma transição de fase a partir da fase ortorrômbica para uma fase hexagonal compacta em ≈ 7 GPa, Trichês *et al.* [72] reportaram para a liga nanoestruturada ZnSb que a mesma transformação ocorre entre 11,0 e 14,6 GPa. Poffo *et al.* [73] observaram para a fase nanoestruturada FeSb₂ uma melhora na cristalinidade com respectivo aumento da fase FeSb₂ e tamanho dos cristalitos em 0,7 GPa.

A aplicação de altas pressões pode ser muito útil também no campo dos termoelétricos. Segundo Ovsyannikov e Shchennikov [48], isto é justificado pela forte influência desta variável termodinâmica na estrutura de banda eletrônica e, em particular, na energia de *band gap* (E_g) dos materiais submetidos a altas pressões. Destaca-se ainda que o coeficiente Seebeck e a

condutividade elétrica (σ) são grandezas fortemente dependentes da estrutura de banda eletrônica e, portanto, uma variação nas propriedades termoelétricas é de se esperar. Em outro trabalho, Ovsyannikov *et al.* [74] reportaram um aumento no fator de potência para as ligas Bi_2Te_3 , $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ ($x=0,4, 0,5, 0,6$) e $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.73}\text{Se}_{0.27}$ na faixa de pressão 2–4 GPa. Recentemente, uma série de trabalhos teóricos e experimentais [18,38,75,76] tem sugerido uma melhora na performance termoelétrica dos DMTs quando expostos ao regime de altas pressões. Nesse caso, a otimização do desempenho termoelétrico pode ser alcançada pela possibilidade de ajuste das propriedades eletrônicas e térmicas com a pressão.

Em se tratando dos DMTs, muitas investigações têm apontado para a dinâmica estrutural das camadas sob compressão. Hazen e Finger [77], usando medidas de DRX investigaram o efeito da pressão no composto SnS_2 até 3 GPa. Estes pesquisadores reportaram que as ligações S-S entre camadas adjacentes (intercamadas) são dez vezes mais compressivas do que as ligações S-S e Sn-S existentes dentro das camadas (intracamadas). Knorr *et al.* [78], usando medidas de DRX por dispersão angular até 10 GPa, observaram para o SnS_2 que a taxa de compressibilidade ao longo do eixo cristalográfico c é uma ordem de magnitude maior que ao longo do eixo cristalográfico a . Bhatt *et al.* [79] investigaram a estabilidade estrutural dos compostos SnSe_2 e SnS_2 usando medidas de espectroscopia Raman na faixa de pressão 0-20 GPa e de baixa temperatura 300-80 K. De acordo com estes pesquisadores, o modo ativo Raman A_{1g} está relacionado principalmente com as vibrações intracamadas e o coeficiente de pressão linear do composto SnS_2 ($\omega = 314,1 \text{ cm}^{-1}$) é maior do que para o composto SnSe_2 ($\omega = 184,2 \text{ cm}^{-1}$). Estes pesquisadores concluíram que as ligações intracamadas são mais covalentes no composto SnS_2 do que no SnSe_2 .

CAPÍTULO 3: Técnicas de caracterização

3.1 Difração de Raios X (DRX)

Atualmente, DRX é uma das principais técnicas de caracterização estrutural de materiais cristalinos, semicristalinos e amorfos, com inúmeras aplicações nas mais variadas áreas do conhecimento. As aplicações incluem identificação de fases cristalinas, distinção entre estados cristalinos e amorfos, identificação de soluções sólidas, análise estrutural, análise qualitativa e quantitativa de fases, isomorfismo, polimorfismo, medidas de parâmetros de rede, orientação preferencial, acompanhamento de soluções de estado sólido e estudos *in situ* de materiais em condições de temperatura e pressão. Neste trabalho de doutorado, a técnica de DRX foi utilizada em duas geometrias diferentes: reflexão e transmissão.

3.1.1 DRX utilizando a geometria de reflexão θ - 2θ

A teoria básica que define o estudo de materiais cristalinos por DRX baseia-se no fato de que as distribuições espaciais dos elétrons nos átomos definem diferentes planos atômicos, os quais espalham os raios X (visto como ondas) causando interferência construtiva e destrutiva, o que é observado no padrão de DRX como máximos e mínimos. No entanto, o fenômeno de difração ocorre somente quando o comprimento de onda (λ) das ondas eletromagnéticas é da mesma magnitude que a distância dos centros espalhadores.

Uma melhor compreensão da ocorrência dos máximos de difração e das condições necessárias para o processo de difração por um sólido cristalino pode ser alcançada a partir do entendimento da Lei de Bragg, a qual foi formulada pelos físicos William Henry Bragg e William Lawrence Bragg. A Figura 15 apresenta uma ilustração da visão geométrica desta lei.

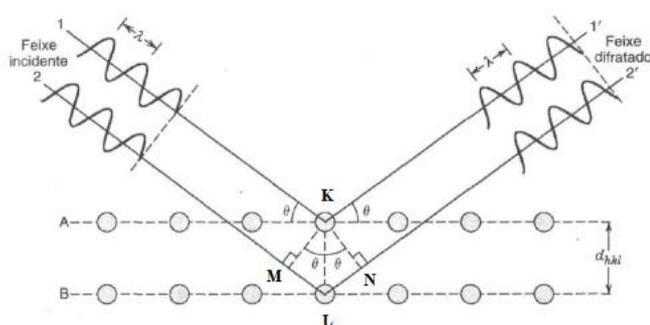


Figura 15: Visão geométrica da lei de Bragg, onde as esferas na cor azul representam os átomos que compõem diferentes planos atômicos distanciados de d_{hkl} .

Fonte: Livro Callister (Adaptado).

Analisando a Figura 15, observa-se que ao incidir feixes de raios X sobre uma amostra cristalina segundo um ângulo θ , estes são difratados sob o mesmo ângulo de incidência. É

notório na figura também que o caminho ótico percorrido pelo feixe 1 (refletido pelo plano cristalográfico A) é menor do que o do feixe 2 (refletido pelo plano cristalográfico B). Isto resulta em uma diferença de percurso dada por $ML + LN$ e gera uma diferença de fase $\Delta\varphi$ que pode ser escrita em termos da seguinte equação:

$$\Delta\varphi = 2\pi \frac{ML + LN}{\lambda} \quad (10)$$

Para um cristal perfeito haverá interferência construtiva sempre que $\Delta\varphi = 2\pi, 4\pi, 6\pi, 2\pi n$ (n é um número inteiro), ou seja, sempre que $ML + LN = n\lambda$, e para os casos onde $\Delta\varphi \neq 2\pi n$ haverá interferência destrutiva.

Além disso, realizando algumas considerações geométricas na Figura 15 é fácil perceber que

$$ML + LN = 2d_{hkl} \text{sen}\theta, \quad (11)$$

de maneira que

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}\theta \quad (12)$$

onde n é um número inteiro, λ o comprimento de onda, d_{hkl} a distância interplanar e, θ o ângulo de difração. A equação 12 é a equação de Bragg e indica que o padrão de difração de um cristal mostrará picos somente para valores de θ dados por:

$$\theta = \text{arc sen} \frac{n\lambda}{2d} \quad (13)$$

No entanto, diferentemente de um cristal perfeito, o padrão DRX de cristais reais apresenta interferência construtiva até mesmo em posições θ ligeiramente diferentes do ângulo de Bragg, atribuindo aos picos de difração uma largura de linha à meia altura Γ . Um padrão de difração característico é mostrado a seguir.

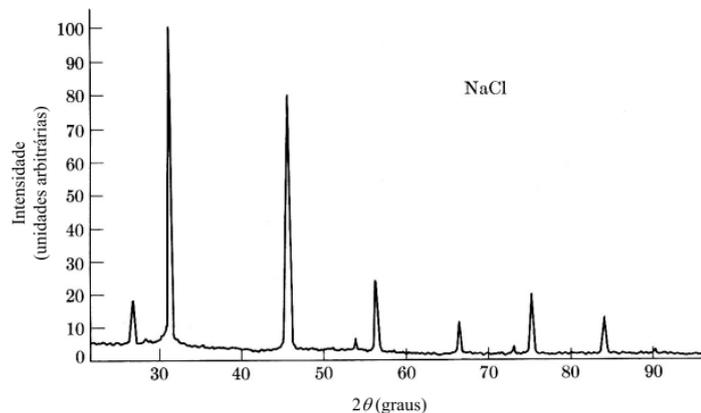


Figura 16: Ilustração esquemática de um padrão de DRX.
Fonte: Livro Principles and Applications of Powder Diffraction (Adaptado)

Padrões DRX como o mostrado na Figura 16 são obtidos a partir de equipamentos conhecidos como difratômetros. Estes equipamentos são responsáveis por registrar os ângulos

nos quais o fenômeno de difração ocorre. O difratômetro com configuração mais simples conhecido é o de geometria convencional (reflexão) e está esquematicamente ilustrado na Figura 17.

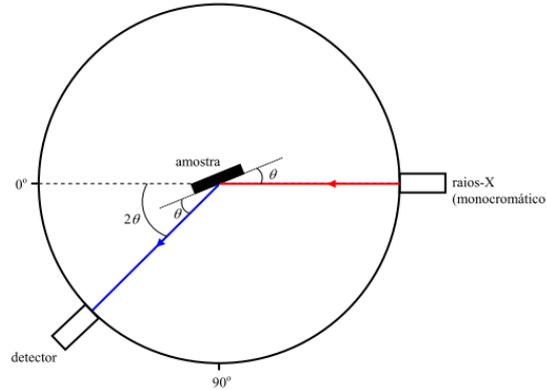


Figura 17: Arranjo básico de um difratômetro de geometria convencional (reflexão).
Fonte: <https://t.ly/ePN2b> (Adaptado).

Para a realização de medidas DRX a amostra gira em um ângulo θ no eixo do goniômetro, enquanto o detector percorre um ângulo 2θ . Na medida em que o detector se move a uma velocidade angular constante e que a condição de Bragg é satisfeita, o padrão DRX é construído a partir do registro da intensidade do feixe difratado em função do ângulo de difração. Sabendo-se o valor de λ e o ângulo de difração (2θ) de cada pico, o valor de d pode ser calculado via lei de Bragg. Para um cristal cúbico, o parâmetro de rede pode ser calculado utilizando a relação:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (14)$$

onde h , k e l são os índices de Miller e a é o parâmetro de rede. Combinando a lei de Bragg com a equação 14 temos:

$$\frac{\sin^2\theta}{h^2 + k^2 + l^2} = \frac{\lambda^2}{4a^2} = \text{constante} \quad (15)$$

Assim, os índices hkl de cada pico presente no padrão DRX podem ser determinados. Para sistemas cristalográficos diferentes da simetria cúbica as equações (14) e (15) são diferentes e mais complexas. Estas equações estão descritas no Apêndice 1 da Ref. [80]

De forma simplificada, pode-se dizer que qualquer experimento de difração é uma transformada de Fourier do espaço direto para o espaço recíproco. Os detectores registram as intensidades $I(hkl)$, que são diretamente proporcionais ao quadrado do fator de estrutura $F(hkl)$, o qual será discutido posteriormente na seção 3.2.5.

3.1.2 DRX utilizando a geometria de transmissão

Experimentos de difração de raios X usando um feixe monocromático de raios X fixo podem ser realizados com a superfície da amostra fixada no eixo do goniômetro do difratômetro paralelamente ($\theta = 0^\circ$) ou perpendicularmente ($\theta = 90^\circ$) em relação ao feixe fixo. Estas geometrias são conhecidas como reflexão e transmissão, respectivamente. A geometria de reflexão é amplamente usada para amostras policristalinas e padrões de difração são registrados na forma θ (posição da amostra) *versus* 2θ (intensidade difratada). Devido ao seu amplo uso ser bem documentada nos livros técnicos, ela não será discutida aqui. No caso de amostra monocristal, a técnica original do cientista Max von Laue desenvolvida no início do século passado (câmara de Laue) está bem documentada nos livros técnicos ainda é usada e, portanto, não será discutida aqui. O uso da geometria de transmissão apresenta maiores dificuldades. Após a amostra está perpendicular ($\theta = 90^\circ$) em relação ao feixe fixo, *devemos renomear este eixo para $\theta = 0^\circ$* . Se uma fotomultiplicadora é usada como detector ou um detector do estado sólido Si:Li, padrão de difração na forma $\theta \times 2\theta$ (intensidade difratada) pode ser medido diretamente. Há quase duas décadas, surgiu o detector bidimensional chamado de “image plate”. O aparecimento deste dispositivo permitiu a realização de novos experimentos como, por exemplo, o estudo de materiais sob pressão usando uma DAC. A Figura 18 (a) mostra um esquema da configuração deste experimento. Observa-se nesta figura que os feixes de raios X atingindo a amostra policristalina na geometria de transmissão são difratados pelos planos atômicos cristalinos e a interferências construtivas dos feixes difratados formam cones de luz (também chamados de anéis de Debye-Scherrer) sobre um o detector image plate 2D. O ângulo de espalhamento está relacionado com a distância d da amostra ao detector e o raio r do anel pela relação:

$$\tan 2\theta = \frac{r}{d} \quad (16)$$

Também, ocorreu o aparecimento de dispositivo eletrônico capaz de fazer a leitura do detector image plate 2D e transformar os anéis de Debye-Scherrer para um padrão na forma $\theta \times 2\theta$ (intensidade difratada), como mostra a Figura 18 (b).

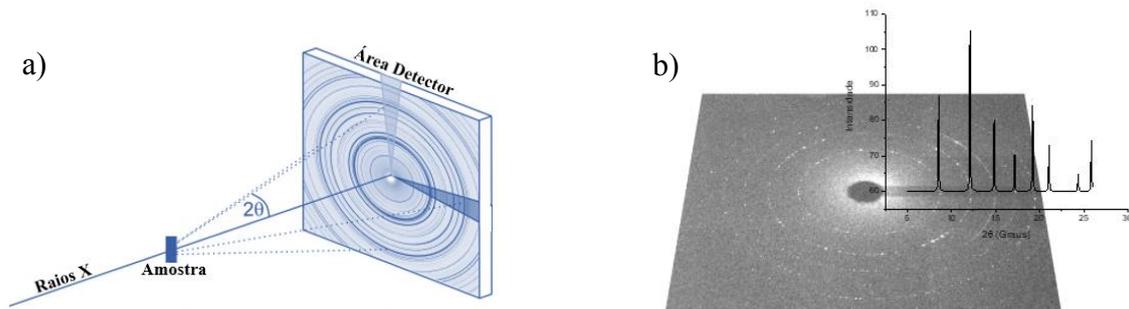


Figura 18: (a) Diagrama ilustrativo de um experimento de DRX por transmissão; (b) DRX por transmissão do Hexaboreto de lantânio (LaB_6).
 Fonte: <https://t.ly/z67Kw>. (Adaptado)

Na Figura 18 (b), pode ser visualizado um típico padrão de difração por transmissão registrado pelo detector image plate 2D e sua transformação para a forma $\theta \times 2\theta$ (intensidade difratada). Os anéis concêntricos contínuos correspondem à interferência construtiva do feixe difratado pela amostra em análise. Conforme observa-se nessa figura, os experimentos registram os anéis de Debye-Scherrer como uma imagem em pixel. Tal imagem, em geral no formato *tiff*, pode ser convertida para um padrão convencional de intensidade *versus* 2θ através da integração azimutal dos anéis. Este procedimento é realizado por meio da utilização de softwares como o programa *Fit2d* [81]. Entretanto, antes da integração, minucioso trabalho de retirada de contribuições espúrias deve ser realizado, evitando assim a observação de picos sem significado físico.

Por fim, é importante ressaltar que a geometria das condições experimentais é muitas vezes um fator limitante, capaz de agregar erros sistemáticos aos resultados. Por exemplo, um detector nunca fica exatamente perpendicular ao feixe, assim como não é possível medir a distância exata entre a amostra e o detector. Visando contornar tais erros, o sistema é calibrado com uma amostra padrão cujos picos são bem conhecidos, e as correções de ordem geométrica são baseadas no fato de que um anel de Debye deve ser estatisticamente perfeito. Outra limitação encontra-se na combinação de experimentos envolvendo DRX por transmissão e as DAC, pois a janela de acesso óptico restringe a faixa angular (2θ) na qual os padrões DRX são medidos a algumas dezenas de graus (em geral, valor máximo de $2\theta \approx 30^\circ$) [82]. Esta limitação dificulta a visualização do efeito da aplicação de alta pressão sobre a estrutura em estudo, bem como aumenta as dificuldades na determinação de novas fases emergentes devido ao pequeno número de picos de difração registrados. Visando vencer esta limitação, valores de altas energias ou pequenos comprimentos de onda, $E(\text{eV}) \times \lambda(\text{\AA}) \approx 12400$, para o feixe monocromático de raios X é usado para que tenhamos o maior número de linhas de difração no intervalo angular permitido por uma DAC, como será mostrado nesta tese.

3.2 Método de Rietveld (MR)

O MR, criado na década de 60 por Hugo Rietveld [83], é mundialmente utilizado para determinar e refinar estruturas cristalinas de materiais, a partir de padrões DRX obtidos de materiais policristalinos. A ideia básica do refinamento por meio do MR consiste em refinar um difratograma DRX medido (experimental) usando o método dos mínimos quadrados. Para isto, se usa os dados cristalográficos de uma estrutura cristalina similar (também chamada de estrutura protótipa) a estrutura da substância cujo difratograma DRX foi medido. Em geral, todos os dados cristalográficos da estrutura cristalina protótipa estão disponíveis nos Bancos de Dados Cristalográficos, através de arquivos códigos (também chamados de CIF⁴-*Crystallographic Information File*). O MR consiste em refinar dados cristalográficos como parâmetros de rede, posições atômicas, etc. da estrutura cristalina protótipa de forma que o difratograma calculado se aproxime o melhor possível do difratograma experimental. A figura a seguir representa uma ilustração de um refinamento Rietveld.

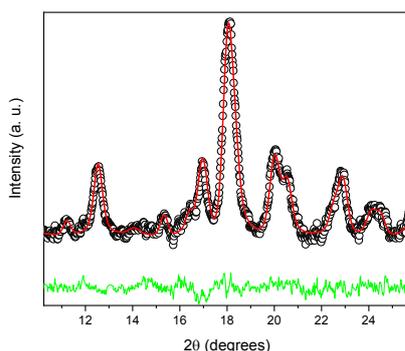


Figura 19: Gráfico ilustrativo de um Refinamento.
Fonte: Autora.

O gráfico apresentado na Figura 19 indica o difratograma experimental (círculos brancos), o difratograma calculado (curva vermelha) e a diferença entre eles (curva verde). O ajuste é considerado de boa qualidade quando o difratograma calculado é idêntico ao difratograma experimental. Esse processo de convergência é acompanhado através de alguns índices calculados ao final de cada ciclo de refinamento, os quais fornecem um subsídio sobre dar prosseguimento, parar ou finalizar o refinamento. Esses índices são o wR_p , R_p e o χ^2 . Ao término do refinamento, as seguintes informações podem ser obtidas: parâmetros de rede, densidade, percentual de fases, tamanho de cristalito, microdeformação, orientação preferencial, etc.

⁴ Arquivo com formato de texto padrão promulgado pela União Internacional de Cristalografia para representar informações cristalográficas.

No entanto, alguns requisitos de cunho teórico e experimental são necessários para utilização deste método de maneira satisfatória, como: geometria do difratômetro, qualidade do alinhamento do instrumento, calibração, radiação adequada, preparação apropriada da amostra, etc. Todos estes fatores contribuem para a obtenção de dados de boa qualidade. Além disso, um bom conhecimento de cristalografia é essencial para aplicação do método.

Atualmente, existe uma série de programas computacionais tais como TOPAS, DBWS, GSAS, MAUD, SHELXL e FULLPROF baseados no MR para a realização de refinamento de estruturas cristalinas. Os softwares são utilizados apenas para realizar os cálculos requeridos pelo método.

Do ponto de vista matemático, MR minimiza a função S_y .

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (17)$$

onde y_i é a intensidade observada para o i -ésimo ponto, y_{ci} é a intensidade calculada no i -ésimo ponto e w_i o fator peso ($w_i = \frac{1}{y_i}$).

O algoritmo de Rietveld utiliza a seguinte equação para o cálculo da intensidade y_{ci} :

$$y_{ci} = \phi_{rsi} \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_{h\phi} J_{h\phi} Lp_{h\phi} |F_{h\phi}|^2 G_{h\phi i} a_{h\phi i} P_{h\phi} + y_{bi}, \quad (18)$$

onde ϕ_{rsi} é a correção da rugosidade superficial, S_{ϕ} é o fator de escala, $J_{h\phi}$ é a multiplicidade da reflexão h , $Lp_{h\phi}$ é o fator de Lorentz e de polarização, $F_{h\phi}$ é o fator de estrutura, $G_{h\phi i}$ e $a_{h\phi i}$ são respectivamente os valores da função perfil e da função assimetria, $P_{h\phi}$ é a função orientação preferencial e y_{bi} a contagem da radiação de fundo calculada ou background, a qual é simulada usando polinômios de Chebyshev de n -termos ($n=1,2,3,\dots,36$).

3.2.1 Rugosidade superficial (ϕ_{rsi})

A rugosidade superficial (ϕ_{rsi}) deve ser tratada como uma característica da amostra, e não da(s) fase(s) [84]. Isto evidencia que o processo de preparação da amostra para um experimento DRX é de fundamental importância. De forma idealizada, espera-se que a amostra tenha uma superfície plana. Assim, toda radiação que chegar à superfície da amostra será espalhada segundo o mesmo ângulo de incidência. Entretanto, na prática a amostra pode conter pequenas irregularidades. O efeito destas irregularidades é a redução da intensidade espalhada e varia com $\text{sen } \theta$ de acordo com a expressão:

$$I = C e^{-D/\text{sen}\theta}, \quad (19)$$

onde D e C são variáveis ajustáveis. A influência nas intensidades é maior em altos ângulos [82,83]. Se desprezarmos a função ϕ_{rsi} nos refinamentos, o deslocamento atômico convergirá para um valor muito baixo (ou até mesmo negativo).

3.2.2 Fator de escala (S_ϕ)

O fator de escala (S_ϕ) é responsável por ajustar a intensidade calculada à altura dos picos do difratograma experimental. Em geral, existem dois tipos de fatores de escala: o geral (que considera as reflexões de todas as fases presentes na amostra) e o das fases individuais (que considera as reflexões de cada fase de forma isolada). Este último pode ser usado para análise quantitativa das fases, onde a fração de cada fase é dada pela equação:

$$W_p = \frac{S_p(ZMV)_p}{\sum_{i=1}^N S_i(ZMV)_i}, \quad (20)$$

onde W é a fração relativa da fase p em uma mistura de N fases, e S , Z , M e V são, respectivamente, o fator de escala, número de fórmulas por célula unitária, massa por fórmula (em unidades de massa atômica) e o volume de célula unitária (em \AA^3) [86]. Para este cálculo, os programas de refinamento assumem que a soma das frações relativas de todas as fases usadas no ajuste deve ser igual a 100%.

3.2.3 Multiplicidade ($J_{h\phi}$)

Feixes refletidos por diversos planos reticulares podem se superpor em um único pico de difração. Tal comportamento é representado pelo fator de multiplicidade e é dependente somente da simetria do cristal. Em síntese, este parâmetro explica o fato de que alguns picos de difração são o produto de múltiplos planos equivalentes difratando na mesma posição 2θ . Por exemplo, utilizando a relação expressa na equação 14 para uma simetria cúbica, verifica-se que os planos cristalográficos (001), (100) e (010) apresentarão o mesmo valor de d . Da lei de Bragg torna-se evidente que com radiação monocromática todos estes planos refletirão no mesmo ângulo θ . Em um dado refinamento, informações associadas a multiplicidade são obtidas a partir dos arquivos CIF.

3.2.4 Fator de Lorentz e de polarização ($Lp_{h\phi}$)

A radiação característica de um tubo de raios X é polarizada circularmente. Assim, o difratograma deve ser corrigido por um fator de polarização. A quantidade de polarização depende do ângulo de Bragg e é dada por:

$$p = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta) \quad (21)$$

Tem-se que: *i*) se o feixe de raios X incidente não for monocromatizado por um cristal ele não será estritamente monocromático; *ii*) O feixe de raios X incidente não é estritamente paralelo, mas ligeiramente divergente. Essas características, juntamente com algum movimento conferido ao cristal, contribuem para uma maior oportunidade de reflexão do plano em virtude de sua orientação ou do tempo em que ele permanece em posição de reflexão [87]. Para um difratômetro operando segundo a geometria θ - 2θ este fator é calculado por:

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta \sin \theta} = \operatorname{cosec} 2\theta \operatorname{cosec} \theta \quad (22)$$

No caso da radiação sincrotron, o feixe monocromático está polarizado no plano horizontal. Conforme ressaltado anteriormente na seção 3.1.2, os dados difratados são registrados na forma de anéis de Debye, cuja conversão e leitura para a forma 2θ x intensidade é realizada através do software Fit2D. O processo de correção de polarização, seja para radiação circularmente ou horizontalmente polarizada está implementada e disponível neste software. Assim, nesta tese este software foi usado para fazer a correção de polarização do feixe de raios X monocromático polarizado horizontalmente.

3.2.5 Fator de estrutura

O Fator de estrutura ($F_{h\phi}$) é o somatório das ondas espalhadas pelo conjunto de átomos contidos na célula unitária em um ângulo (mais precisamente de acordo com um vetor de espalhamento, $\Delta k = G$, onde G é um vetor do espaço recíproco) que corresponde ao máximo hkl , associado à família de planos (hkl). É dado por:

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (23)$$

com f_j o fator de forma ou espalhamento atômico do j -ésimo átomo formando a base da célula unitária, hkl os índices de Miller, N o número total de átomos da base da célula unitária e xyz as posições atômicas dos átomos da base da célula unitária. A indexação de uma linha de difração a um plano atômico (hkl) ocorre quando $F_{h\phi} \neq 0$. O fator de forma atômico f_j é usado para descrever a “eficiência” de espalhamento pelos elétrons de um determinado átomo em uma dada direção. É definido matematicamente como:

$$f_j = f_{j0} e^{-B_j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2}, \quad (24)$$

onde B_j é o parâmetro de vibração isotrópica do j -ésimo átomo. O fator f_j para um átomo em repouso (f_{j0}) varia com $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ como mostrado na figura abaixo.

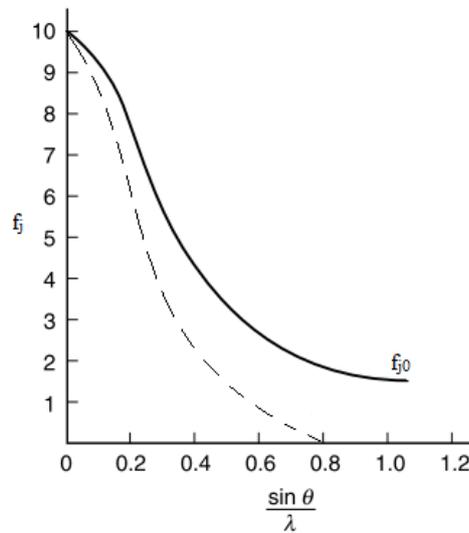


Figura 20: Curva do fator de espalhamento para o átomo de Neônio ($Z=10$) em repouso (curva contínua) e considerando as vibrações térmicas (curva pontilhada).

Fonte: Livro Principles and Applications of Powder Diffraction (Adaptado).

Destaca-se desta figura que para $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 0$ o valor de f_j é igual ao número atômico Z do j -ésimo átomo da base. No entanto, conforme a razão aumenta as ondas espalhadas pelos elétrons individuais tornam-se cada vez mais defasadas e f_j reduz rapidamente.

3.2.6 Função de perfil ($G_{h\phi i}$)

A função perfil é a responsável por ajustar o formato dos picos de difração durante o refinamento. A partir deste ajuste pode-se ter acesso a informações como tamanho de cristalito e microdeformação. As funções de perfil mais usadas são baseadas em distribuições Gaussianas e Lorentzianas. Por exemplo, é bem conhecido o fato de que o perfil dos picos de difração pode ser descrito por uma função Pseudo-Voigt (pV), que é uma combinação linear de funções Gaussianas (G) e Lorentzianas (L) com a mesma largura a meia altura (Γ). Para elucidar esta afirmação, a Figura 21 mostra o ajuste das funções pV , G e L a um pico de difração.

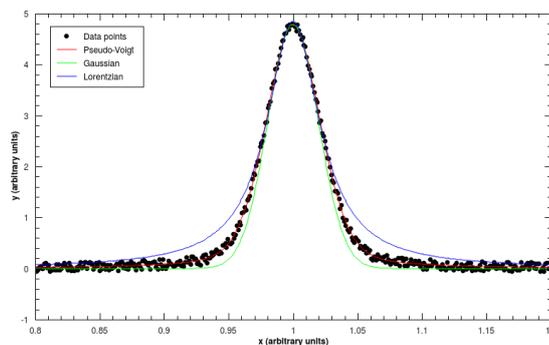


Figura 21: Comparação do ajuste para as funções pV , G e L .

Fonte: <https://is.gd/nKwqjh>

A partir da análise da Figura 21, fica evidente que dentre as funções citadas a pV é a que melhor descreve o perfil do pico. Esta função está implementada no programa GSAS e tem sido usada com sucesso em muitos refinamentos, incluindo os realizados nesta tese. Sua descrição matemática é dada por:

$$pV = \eta \left(\frac{\sqrt{C_1}}{\pi\Gamma} \left[\frac{1+C_1(2\Delta\theta_{ih})^2}{\Gamma^2} \right]^{-1} \right) + (1 - \eta) \left(\sqrt{\frac{C_0}{\pi\Gamma^2}} e^{\left[\frac{C_0(2\Delta\theta_{ih})^2}{\Gamma^2} \right]} \right) \quad (25)$$

onde $0.327 \leq \eta \leq 1$ é um parâmetro refinável usado para especificar a contribuição da componente Lorentziana, $2\Delta\theta_{ih}$ é a distância em graus (2θ) da posição do pico de Bragg até o i -ésimo ponto onde a contagem está sendo calculada, $C_0=4\ln 2$ e $C_1=4$ são constantes devido a normalização das áreas das linhas de difração a unidade. A Figura 22 mostra que Γ varia com 2θ .

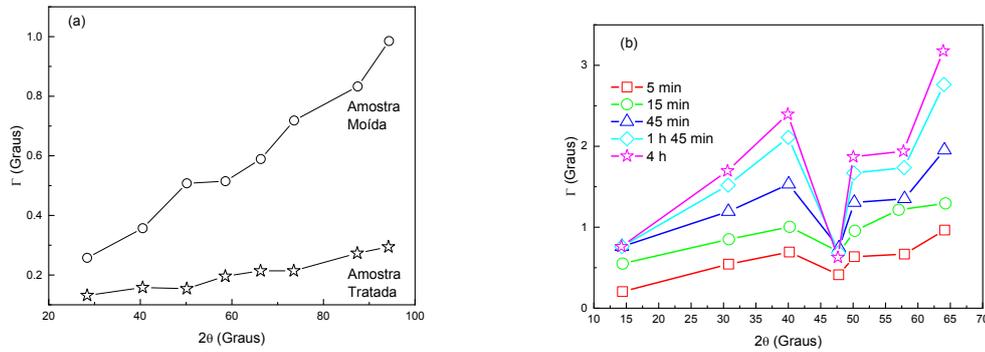


Figura 22: Γ versus ângulo de difração.
Fonte: Autora.

Se o valor de Γ varia de forma monotônica com o ângulo de difração (Figura 22 (a)) o alargamento é denominado de isotrópico, por outro lado, se Γ ora aumenta e/ou ora diminui (Figura 22(b)) com o aumento do ângulo temos um comportamento anisotrópico. Ambos comportamentos são associados às características físicas da amostra. Na função pV , Γ é descrito pela equação:

$$\Gamma^2 = Utg^2\theta + Vtg\theta + W \quad (26)$$

onde U , V e W são parâmetros refináveis.

3.2.7 Função de assimetria ($a_{h\phi i}$)

Essa função leva em consideração a assimetria do pico devido a aberrações instrumentais e características físicas da amostra, e é dada por:

$$a = 1 - \frac{A(2\Delta\theta_i - 2\Delta\theta_k)^2}{tg\theta_k} \quad (27)$$

onde A é o parâmetro refinável.

3.2.8 Orientação preferencial ($P_{h\phi}$)

De forma idealizada, em um experimento DRX espera-se que os cristalitos de uma dada amostra em análise encontrem-se randomicamente orientados no porta-amostra. Tal fato é verdadeiro para amostras com cristalitos esféricos. Todavia, é muito comum os cristalitos diferirem deste formato, apresentando tendência a se orientarem preferencialmente ao longo de determinados planos. Os DMTs, por exemplo, mostram forte orientação preferencial em planos como o (001) devido ao fraco acoplamento das intercadas via forças de *van de Waals*, sendo estas facilmente clivadas paralelamente aos planos basais. Assim, a intensidade medida para este plano pode ser significativamente maior que a intensidade calculada. Em casos extremos de orientação preferencial, o pico de difração teoricamente mais intenso pode não ser observado, por não ter a oportunidade de difratar.

Segundo Young [86], as primeiras funções aplicadas para correção da orientação preferencial foram:

$$P_k = e^{(-G_1\alpha_k^2)} \quad (28)$$

$$P_k = G_2 + (1 - G_2)e^{(-G_1\alpha_k^2)} \quad (29)$$

onde G_1 e G_2 são parâmetros refináveis e α_k é o ângulo de orientação. A função incorporada atualmente em muitos softwares de refinamentos é a de March-Dollase:

$$P_k = \left(G_1^2 \cos^2 \alpha + \left(\frac{1}{G_1} \right) \sin^2 \alpha \right)^{-3/2} \quad (30)$$

em que α é o ângulo entre o plano (hkl) de interesse e o plano de orientação preferencial conhecida. Outra forma de corrigir os efeitos da orientação preferencial utiliza os esféricos harmônicos, e não será discutida aqui.

3.2.9 Radiação de fundo (y_{bi})

A radiação de fundo provém de variadas contribuições, como: fases amorfas, fluorescência, ruído do detector, espalhamento dos raios X no ar, espalhamento incoerente, etc. Uma forma de se modelar a radiação de fundo consiste na interpolação linear entre pontos. No entanto, este tratamento envolve a interferência humana. Visando evitar este tipo de tratamento, o uso de funções empíricas (como polinômios de alta ordem) foram implementadas ao método de Rietveld. No programa GSAS uma das funções implementadas para a radiação de fundo utiliza os polinômios de Chebyshev que se estende até o trigésimo sexto grau.

3.3 Determinação do tamanho de cristalito e microdeformação

No MR a forma das linhas de difração pode ser analisada através de várias funções, tais como Gaussiana, Lorentziana, Voigt e pseudo-Voigt. Esta última é uma soma ponderada das funções Gaussiana e Lorentziana, porém ambas funções tem a mesma FWHM (Γ). A componente Gaussiana está relacionada com a microdeformação da célula unitária (σ), enquanto a componente Lorentziana com o tamanho de cristalito (D) na direção perpendicular a cada linha de difração. Este tamanho de cristalito é denominado “aparente”. Todas essas funções estão disponíveis no programa GSAS e, nesta tese a função pseudo-Voigt foi usada. Entretanto, para se calcular D e σ é necessário subtrair o alargamento instrumental e isto é feito medindo-se um difratograma de uma amostra padrão de alta qualidade, reconhecida por laboratório de padronização. O programa GSAS sempre necessita, além dos dados a serem refinados, um difratograma de uma amostra padrão para subtração da contribuição instrumental de Γ .

O tamanho de cristalito aparente e a microdeformação podem ser calculados usando as seguintes equações:

$$D = \frac{0.91\lambda}{\beta_L \cos\theta} \quad (31)$$

$$\sigma = \frac{\beta_G}{4 \tan \theta}, \quad (32)$$

onde θ é o ângulo de difração, λ o comprimento de onda, β_L e β_G são as larguras integrais⁵ L e G do pico de difração. Estas larguras integrais relacionam-se a Γ das componentes normalizadas Lorentziana (Γ_L) e Gaussiana (Γ_G) pelas expressões:

$$\beta_L = \frac{\pi}{2} \Gamma_L \quad (33)$$

$$\beta_G = \frac{\Gamma_G}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \quad (34)$$

Conforme mencionado na seção 3.2.6, a função pV é uma combinação de funções L e G com mesma Γ . Assim, a relação entre Γ_L , Γ_G , Γ e η são dadas pelas expressões:

$$\Gamma_G = (1 - 0.74417 \eta - 0.24781 \eta^2 - 0.00810 \eta^3)^{1/2} \Gamma = c_1 \Gamma \quad (35)$$

$$\Gamma_L = (0.72928 \eta + 0.19289 \eta^2 - 0.07783 \eta^3)^{1/2} \Gamma = c_2 \Gamma \quad (36)$$

É importante ressaltar que os valores de Γ e η são obtidos diretamente do refinamento Rietveld.

O tamanho médio dos cristalitos e a microdeformação média podem ser calculados usando o conhecido plot de Williamson-Hall, o qual têm sido empregado em alguns artigos,

⁵ área do pico dividido pela sua contagem máxima

conforme pode ser conferido nas Refs. [27,28,86]. A seguir, este método é descrito para uma função pseudo-Voigt. Usando as equações 35 e 36, as equações 33 e 34 podem ser reescritas da seguinte forma:

$$\beta_L = c_2 c_4 \Gamma \quad (37)$$

$$\beta_G = c_1 c_3 \Gamma, \quad (38)$$

onde $c_3 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}}$, $c_4 = \frac{\pi}{2}$ e $\beta_L + \beta_G = (c_1 c_3 + c_2 c_4) \Gamma$. A relação entre D e σ é obtida pela expressão:

$$\frac{0.91\lambda}{D \cos \theta} + 4 \sigma \operatorname{tg} \theta = (c_1 c_3 + c_2 c_4) \Gamma \quad (39)$$

ou

$$\Gamma \cos \theta = \frac{0.91\lambda}{D(c_1 c_3 + c_2 c_4)} + \frac{4 \sigma}{(c_1 c_3 + c_2 c_4)} \operatorname{sen} \theta \quad (40)$$

A expressão (40) é a equação padrão para uma linha reta ($y=a+bx$). Desta forma, ao traçarmos o gráfico “ $\Gamma \cos \theta$ versus $\operatorname{sen} \theta$ ”, conhecido como plot de Williamson-Hall, para as várias linhas de difração (hkl), os valores para o tamanho médio dos cristalitos e a microdeformação média são calculados. Esta abordagem já foi empregada em alguns artigos, conforme pode ser conferido nas Refs. [27,28,86].

3.4 Aproximação combinando o MR e a análise da função distribuição de pares (PDF)

As informações estruturais extraídas da análise de um difratograma DRX via aplicação do MR fornecem uma descrição da estrutura média global, descritas pelos parâmetros de rede ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$), coordenadas atômicas (sítios), ocupação dos átomos nestes sítios, etc. Esses difratogramas são coletados no espaço recíproco ($K=4\pi \operatorname{sen} \theta / \lambda$). De forma complementar, a análise PDF permite revelar detalhes da estrutura real (distâncias interatômicas e número de coordenações) que são indisponíveis na análise cristalográfica convencional. Assim, a combinação do MR e PDF constitui-se como uma poderosa ferramenta no estudo estrutural dos materiais, especialmente com os recentes avanços no âmbito de medidas experimentais, modelagem computacional e acesso à fonte de luz síncrotron (LNLS e Sirius).

Em termos gerais, pode-se dizer que a análise PDF fornece a probabilidade de encontrar um átomo a uma distância R de algum átomo referência. Como exemplo, a ilustração a seguir relaciona a função probabilidade de formação de pares atômicos total $G(R)$ com as respectivas distâncias associadas a três esferas de coordenação.

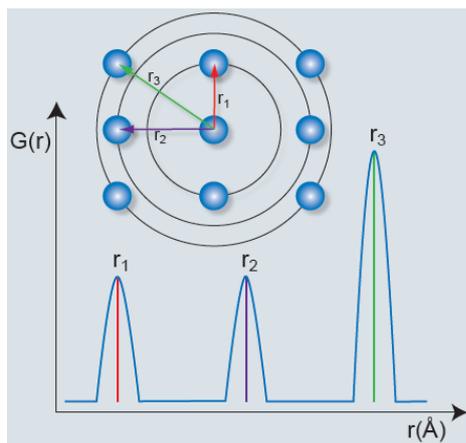


Figura 23: Princípio de uma análise PDF.
 Fonte: <https://is.gd/3Uuc0Z>.

A análise PDF fornecerá para cada correlação de átomos a distância ($r_1, r_2, r_3, \dots, r_n$) em relação a origem, podendo também ser considerado como uma distribuição ponderada de comprimentos de ligações. As funções PDF podem ser determinadas experimentalmente por medidas de difração usando raios X, elétrons ou nêutrons. Com isso, é possível acessar informações do espaço real (número de coordenação, distância em relação à origem, comportamento das esferas e/ou subesferas de coordenação, etc.) através da transformada de Fourier dos dados de difração. No entanto, o aspecto mais importante deste tipo de análise está em correlacionar as possíveis mudanças observadas nas funções PDF geradas com alterações nas propriedades dos materiais.

Este é um método consagrado no campo dos materiais amorfos [87–89] e, recentemente, tem emergido como uma ferramenta poderosa e única para o estudo de materiais cristalinos e nanoestruturados [29,90–92]. Recentemente, uma abordagem foi desenvolvida em nosso laboratório para usar a análise PDF a partir dos códigos CIFs de materiais cristalinos disponíveis nos bancos de dados. Apesar do extraordinário progresso no desenvolvimento das DACs, permitindo que várias dezenas de GPa sejam alcançadas, elas ainda têm uma janela limitada de algumas dezenas (dois ou três) de graus, impondo uma restrição na faixa angular (2θ) na qual os difratogramas são medidos. Essa limitação dificulta a visualização do efeito da alta pressão sobre a estrutura estudada, bem como aumenta as dificuldades na determinação de novas fases da estrutura de alta pressão emergentes devido ao pequeno número de linhas de difração registradas. Esta abordagem tem se mostrado útil para estudar os efeitos de altas pressões nas estruturas cristalinas, uma vez que após o refinamento Rietveld é gerado um novo código CIF para o material em estudo nas condições de temperatura e pressão usada.

Quando materiais cristalinos são submetidos a alta temperatura e/ou alta pressão, o conhecimento dos fatores parciais de estrutura $S_{ij}(K)$ e/ou das funções parciais de correlação de

pares $G_{ij}(R)$ pode ser muito útil para analisar os efeitos desses dois parâmetros sobre a estrutura e, conseqüentemente, suas propriedades físicas. Além disso, o conhecimento de $S_{ij}(K)$ e/ou $G_{ij}(R)$ pode ajudar a entender como as possíveis transformações de fase começam.

Do ponto de vista de análise PDF, a estrutura de materiais líquidos, amorfos e cristalinos com N componentes é descrito por $N(N+1)/2$ funções parciais de correlação de pares $G_{ij}(R)$, que são obtidas a partir da transformação de Fourier do mesmo número de fatores de estrutura parciais $S_{ij}(K)$. O fator de estrutura total $S(K)$, o qual é uma soma ponderada de $S_{ij}(K)$, pode ser derivado de experimento DRX e / ou difração de nêutrons. Aqui, $K = 4\pi\sin\theta / \lambda$ é o momento transferido, λ é o comprimento de onda e θ é o ângulo de difração.

Abaixo estão descritas as etapas necessárias para se obter os fatores $G_{ij}(R)$ e $S_{ij}(K)$ para materiais cristalinos.

- 1) A partir dos difratogramas medidos se determina a estrutura (grupo espacial, parâmetros da rede e, coordenadas atômicas de átomos nas posições de Wickoff) usando o MR;
- 2) Os dados obtidos na primeira etapa são usados como "dados de entrada" em um software cristalográfico, por exemplo, Crystal Office 98[®] (empresa Atomic Softek – Canadá). Usando a opção “output + coordenadas + estrutura de camada” a estrutura de camada ao redor de um átomo específico “i” colocado na origem é obtida. A partir dessa estrutura de camadas, os números de coordenação N_{ij} e as distâncias interatômicas R_{ij} de todos os outros átomos em relação ao átomo específico "i" são obtidas. Se a estrutura possui o mesmo átomo específico ocupando diferentes posições de Wyckoff, é necessário obter a estrutura de camada correspondente a cada posição de Wyckoff. Isso é feito colocando cada átomo na origem.
- 3) Para simular um fator $S_{ij}(K)$ correspondente a cada estrutura de camada, os números de coordenação N_{ij} e as distâncias interatômicas R_{ij} são usados na expressão descrita abaixo.

$$S_{ij}(K) = 1 + \sum_{N_{ij}, R_{ij}} \left(N_{ij} \sum_{K_i} \frac{\sin(R_{ij} K_{ij})}{R_{ij} K_{ij}} \right) \quad (41)$$

A resolução espacial da análise PDF é limitada pelo máximo valor possível de K ($K_{máx}$) alcançado no experimento. Esta resolução é dada pela seguinte expressão $\Delta R = 3.8 / K_{máx}$. Assim, por exemplo, fontes convencionais (cobre e molibdênio) e fontes síncrotron, cujos valores de $K_{máx}$ iguais a 4, 8, 16, 30 e 60 Å^{-1} podem ser alcançados, assumem as seguintes resoluções: $\Delta R = 0,95 \text{ Å}$, $0,475 \text{ Å}$, $0,253 \text{ Å}$, $0,127 \text{ Å}$ e $0,063 \text{ Å}$, respectivamente. Para ilustrar a importância e influência de ΔR em uma análise PDF, a Figura 24 mostra as funções probabilidade de formação de pares atômicos total $G(R)$ simuladas para o composto Ta_2O_5 utilizando os diferentes valores de $K_{máx}$ citados anteriormente.

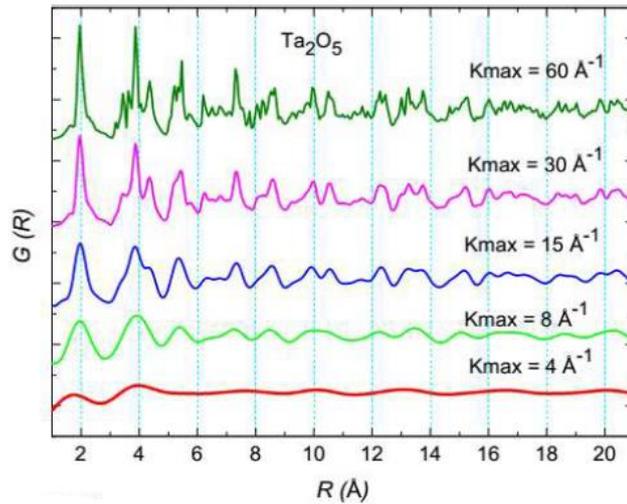


Figura 24: Função de distribuição de pares totais $G(R)$ simulados para Ta_2O_5 ortorrômbico para diferentes valores $K_{máx}$.

Fonte: <https://arxiv.org/abs/1803.02479>.

Através da Figura 24 pode-se observar que as funções $G(R)$ simuladas para os valores de $K_{máx}$ iguais a 4 e 8 Å^{-1} possuem baixa resolução. Por outro lado, à medida que $K_{máx}$ aumenta a resolução alcançada é melhor e as esferas de coordenação mostram-se formadas por diversas subsferas.

3.4.1 Formalismo matemático do método PDF

Na análise PDF a estrutura dos materiais formados por N elementos químicos é descrita por $N(N + 1)/2$ funções que descrevem as correlações atômicas de cada componente. Assim, pode-se dizer que a estrutura de uma liga binária é descrita por três funções de correlação de pares $G_{ij}(R)$, as quais são a transformada de Fourier seno de três fatores de estrutura parciais $S_{ij}(K)$ ou $S_{ii}(K)$, $S_{ij}(K)$ e $S_{jj}(K)$. O fator de estrutura total $S(K)$ é a soma ponderada dos três fatores $S_{ij}(K)$ e, é obtido a partir da intensidade espalhada por átomo (I_a), corrigida por efeitos de reabsorção, polarização e espalhamento difuso, através da seguinte expressão:

$$S(K) = \frac{I_a(K) - |\langle f^2(K) \rangle - \langle f(K) \rangle|^2}{\langle f(K) \rangle^2} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n W_{ij}(K) S_{ij}(K) \quad (42)$$

onde $K = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}$ é o momento transferido pelo fóton incidente e $W_{ij}(K)$, $\langle f^2(k) \rangle$ e $\langle f(K) \rangle^2$ são dados por:

$$W_{ij}(K) = \frac{c_i c_j f_i(K) f_j(K)}{\langle f(K) \rangle^2} \quad (43)$$

$$\langle f^2(K) \rangle = \sum_i c_i f_i^2(K) \quad (44)$$

$$\langle f(K) \rangle^2 = [\sum_i c_i f_i^2(K)]^2. \quad (45)$$

Aqui, c_i é a concentração e $f_i(K) = f_0(K) + f'(E) + if''(E)$ é o fator de espalhamento atômico do componente do tipo i em unidades de elétrons.

As funções reduzidas de correlação de pares atômicos total $\gamma(R)$ e parcial $\gamma_{ij}(R)$ estão relacionadas com $S(K)$ e $S_{ij}(K)$ através de transformada de Fourier seno e são escritas como

$$\gamma(R) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} K[S(K) - 1] \text{sen}(KR) dK \quad (46)$$

$$\gamma_{ij}(R) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} K[S_{ij}(K) - 1] \text{sen}(KR) dK \quad (47)$$

As funções probabilidade de formação de pares atômicos total $G(R)$ e parcial $G_{ij}(R)$ estão relacionadas com $\gamma(R)$ e $\gamma_{ij}(R)$ através das expressões:

$$\gamma(R) = 4\pi\rho_0R[G(R) - 1] \quad (48)$$

$$\gamma_{ij}(R) = 4\pi\rho_0R[G_{ij}(R) - 1] \quad (49)$$

sendo ρ_0 a densidade média de átomos da amostra em átomos/Å³. Considerando o máximo das esferas de coordenação (picos) nas funções $\gamma_{ij}(R)$ ou $G_{ij}(R)$, as distâncias interatômicas médias para os primeiros, segundos, terceiros, etc. vizinhos são obtidas.

As funções distribuição radial total $RDF(R)$ e parcial $RDF_{ij}(R)$ estão relacionadas com $G(R)$ e $G_{ij}(R)$ através das expressões

$$RDF(R) = 4\pi\rho_0R^2G(R) \quad (50)$$

$$RDF_{ij}(R) = 4\pi\rho_0c_jR^2G_{ij}(R) \quad (51)$$

A integral dos picos presentes nas funções $RDF_{ij}(R)$ representa o número de coordenação (N_{ij}), isto é, o número de átomos do tipo j em torno de um átomo i tomado como origem.

CAPÍTULO 4: Materiais e Métodos

4.1 Síntese da amostra

O processo de síntese da amostra SnSe₂ foi realizado no laboratório LSCM da UFSC através da rota de síntese MS discutida anteriormente na seção 2.2.1. Para isso, inicialmente pós de alta pureza dos elementos Sn (Alfa Aesar – 99,8%) e Se (Alfa Aesar – 99,999%) na composição nominal Sn₃₄Se₆₆ foram lacrados em cilindros de aço inoxidável, selados em atmosfera de Argônio e submetidos a um processo de homogeneização por 10 minutos em um moinho SPEX 8000M. Após homogeneização, o cilindro foi aberto e foram adicionadas esferas de aço inoxidável, utilizando uma relação entre a massa das esferas e a massa da mistura (BPR) de 5:1. O sistema cilindro, reagentes e esferas foram novamente selados em atmosfera inerte, acoplados ao moinho e submetidos ao processo de moagem. A figura a seguir mostra o moinho de alta energia, o cilindro e algumas esferas de aço inoxidável utilizados neste trabalho.

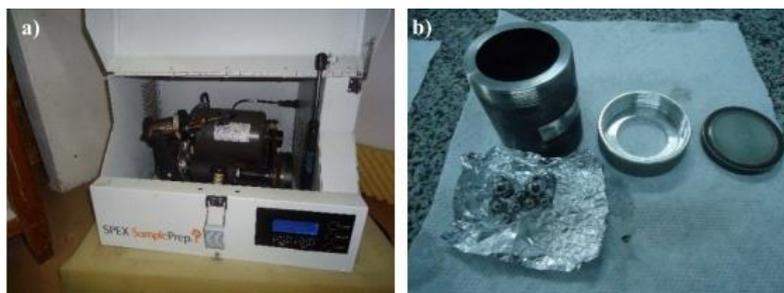


Figura 25: (a) Moinho de alta energia; (b) Cilindro e esferas de aço inoxidável.
Fonte: Autora.

Para manter a temperatura próxima à temperatura ambiente durante a moagem, um sistema de ventilação foi usado. A evolução de formação da fase SnSe₂ em função do tempo de moagem foi acompanhada através de medidas DRX, usando um difratômetro Philips X-pert operando com radiação K_{α} do Cu ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) do Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC. Para realização das medidas DRX as amostras foram alojadas em um porta-amostra de acrílico e submetidas à incidência de um feixe de raios X (geometria de reflexão ou θ - 2θ). Os difratogramas DRX medidos foram submetidos à identificação das fases cristalinas através de comparações com padrões DRX disponibilizados no banco de dados ICSD [94]. Após 1h30min de moagem, identificou-se a formação da fase SnSe₂ e o processo de moagem foi interrompido. Cada padrão DRX foi refinado pelo MR [83] através do pacote computacional GSAS (*General Structure Analysis System*) [85]. A amostra SnSe₂ sintetizada foi submetida a medidas DRX em condições extremas de pressão conforme descrito a seguir.

4.2 Caracterização em condições extremas de pressão à temperatura ambiente

4.2.1 DRX sob altas pressões

Medidas DRX *in situ* até 25,8 GPa foram realizadas no LNLS através de aprovação do projeto N° 20160775 para acesso à linha de luz XDS. Esta estação foi projetada para produzir um feixe de alto fluxo de fótons monocromáticos com energia entre 5 e 30 keV. Para este estudo, a energia de 20 keV ($\lambda = 0,6199 \text{ \AA}$) foi selecionada.

Os experimentos foram realizados em uma DAC à membrana com abertura angular 2θ de 22° . Conforme descrito na seção 2.3.1, para montagem da DAC primeiramente a gaxeta de aço inoxidável foi pré-indentada entre os diamantes. Utilizando um sistema arco voltaico com tensão de 10.000 V e 10 mA de corrente um orifício foi aberto na gaxeta nas seguintes dimensões: 150 μm de diâmetro e 65 μm de espessura. Em seguida, um sistema de ultrassom+acetona foi usado para limpar a gaxeta, a qual foi posicionada na DAC com o auxílio de um microscópio.

Posteriormente, uma fração da amostra foi introduzida no orifício da gaxeta juntamente com um pequeno cristal de rubi para o monitoramento da pressão no interior da DAC através de medidas *in situ* da sua fluorescência. Subsequentemente, ocorreu o fechamento da DAC com uma mistura de metanol-etanol na razão de 4:1 que foi utilizado como meio transmissor de pressão.

A DAC foi então montada na estação XDS com uma distância de aproximadamente de 292 mm em relação ao detector Dectris Pilatus 300K responsável por gravar a imagem de difração. Um tempo de exposição ao feixe de 10 minutos foi utilizado em cada padrão medido. Ressalta-se ainda que uma amostra padrão do Hexaborreto de lantânio (LaB_6) foi utilizada para calibrar o sistema, através de uma medida usando a DAC.

As imagens de difração bidimensionais coletadas foram integradas azimutalmente e convertidas para padrões do tipo intensidade *versus* 2θ por meio do programa *Fit2d* [81], o qual é um software gratuito e permite muitas operações para análise dos dados coletados. Após esse processo de conversão, os padrões foram submetidos a identificação das fases e refinamento Rietveld. O perfil dos picos de difração foram ajustados com auxílio da função Pseudo-Voigt (Função tipo 4 implementada no GSAS). As informações obtidas dos refinamentos (parâmetros de rede e coordenadas atômicas) foram utilizadas como dados de *input* para geração das funções PDF.

4.2.2 Análise via PDF

O acompanhamento da evolução das medidas DRX em função da pressão em conjunto com o MR permitiu determinar a estrutura cristalina com acesso ao grupo espacial, parâmetros de rede e coordenadas atômicas dos átomos (novo código CIF referente a pressão usada). Estes dados estruturais foram utilizados no software Crystal Office 98® [95] para geração da “estrutura de camadas” em torno de um átomo “*i*” específico colocado na origem (esses átomos são aqueles especificados nas posições Wyckoff do cartão ICSD). Para isso as ferramentas do software Crystal Office 98® “*output+coordinates+shell structure*” foram utilizadas. Com isso, obteve-se acesso a um arquivo contendo as coordenadas atômicas (x,y,z), os números de coordenação N_{ij} e as distâncias interatômicas R_{ij} de todos os outros átomos em relação ao átomo “*i*” colocado na origem. Este procedimento forneceu as funções $G_{ij}(R)$ diretamente. Esse processo foi repetido para os demais átomos ocupantes de cada posição Wyckoff especificada no cartão ICSD. A fim de se obter uma visualização mais direta dos efeitos de altas pressões na estrutura, códigos computacionais, em linguagem FORTRAN, descrevendo as expressões dadas na seção 3.4.1 foram elaborados pelo professor Dr. João Cardoso de Lima. Os números de coordenação N_{ij} e as distâncias interatômicas R_{ij} obtidos anteriormente em cada pressão usada foram usados para a obtenção das funções $S_{ij}(K)$ e $S(K)$, equações (41) e (42). As funções $\gamma_{ij}(R)$, $G_{ij}(R)$, $\gamma(R)$ e $G(R)$ foram obtidas através da operação Transformada de Fourier seno das funções $S_{ij}(K)$ e $S(K)$. Um exemplo deste processo de visualização é mostrado na referência [93].

CAPÍTULO 5: Resultados e Discussões

5.1 Formação do composto SnSe₂ por MS

Vamos entender agora alguns mecanismos físicos responsáveis pela formação do composto SnSe₂ via MS, a qual pode ser considerada como uma técnica onde pressões moderadas são empregadas. Os módulos *bulk* e de cisalhamento do Sn ($B_0 = 58$ GPa, $G = 18$ GPa) é maior que o do Se ($B_0 = 8,3$ GPa, $G = 3,7$ GPa) [96]. Assim, a energia necessária para causar deformação plástica na célula unitária do Sn é maior que a energia necessária para causar deformação plástica na célula unitária do Se. Além de promover a deformação plástica das células unitárias de ambos elementos químicos sobre moagem, MS promove a formação de ligações químicas defeituosas, caracterizadas por mudanças de ângulo e comprimento bem como outros tipos de defeitos (vacâncias, deslocamentos, etc.) que irão formar a componente interfacial da mistura. Esta desordem química e a componente interfacial armazena uma quantidade considerável de energia. À medida que o tempo de moagem é aumentado, a desordem química tanto nas partículas de Sn quanto nas de Se também aumenta. No entanto, devido ao fato da deformação plástica ser menor nas partículas de Sn, a formação de pescoços⁶ nestas partículas pode ocorrer [97]. A energia é armazenada em ambas as partículas: partículas de Sn e partículas de Sn com pescoços. A eliminação dos centros de defeitos libera a energia armazenada, e a soma destas energias com a da energia fornecida pelas esferas tornam-se a força motriz para promover a difusão de partículas de Sn para a estrutura do Se deformado plasticamente. Isto provoca a formação de uma estrutura compósita, com uma componente interfacial onde irá ocorrer a reação de estado sólido [98]. A difusão ocorre sob pressões moderadas e em áreas limitadas (aquelas que estão em contato com as esferas), o que restringe o número de graus de liberdade das partículas de Sn com pescoços, átomos de Sn e Se. Assim, a concentração local de partículas de Sn com pescoços, átomos de Sn e Se dentro da estrutura do Se deformado plasticamente pode variar. À medida que o tempo de moagem é aumentado, átomos de Se são empurrados para as partículas remanescentes de Sn e partículas de Sn com pescoços, formando uma solução sólida Sn_{1-x}Se_x bem como fases nanocristalinas e/ou amorfas. Naturalmente, fases Sn_{1-x}Se_x com diferentes composições podem ser formadas. Além disso, os elementos Sn e Se podem também permanecer no estado não reagido.

⁶ Fenômeno de redução da área da seção transversal ou empescoçamento, que antecede a fratura nos materiais dúcteis como o Sn

5.2 Resultados sob condições ambientes de pressão e temperatura

Os resultados em condições ambientes de pressão e temperatura para a liga SnSe₂ foram publicados e podem ser consultados na Ref. [26]. Assim, nesta seção apenas o resumo dos resultados reportados nesta referência serão listados para facilitar a compreensão dos resultados que serão apresentados na seção seguinte.

A Figura 26 mostra o padrão DRX obtido para a amostra SnSe₂ após 1h30min de moagem em condições de temperatura e pressão ambiente.

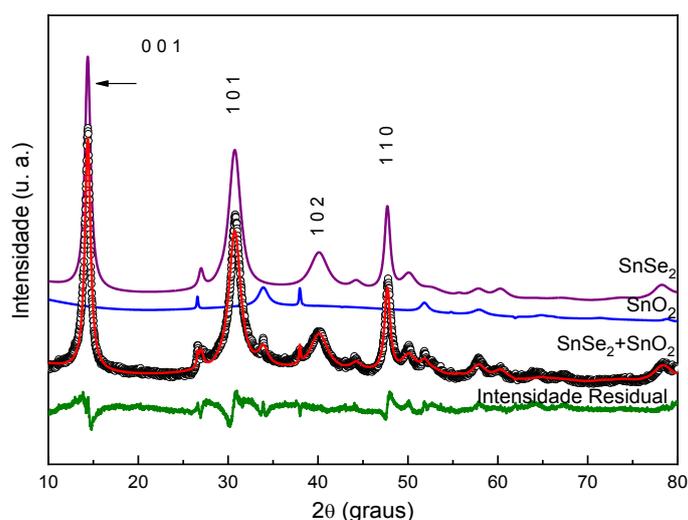


Figura 26: Padrão DRX obtido para a liga SnSe₂ após 1h30min de moagem juntamente com o padrão experimental (círculos abertos), simulados (linhas sólidas) e a intensidade residual.

Fonte: Autora.

O padrão DRX é similar com a fase SnSe₂, de simetria trigonal (ICSD nº 43594). Este padrão experimental apresenta também picos de baixa intensidade associados à fase SnO₂ tetragonal (ICSD nº 16635) localizados em $2\theta = 26,7^\circ, 33,9^\circ, 37,9^\circ$ e $51,7^\circ$. As informações estruturais para as fases SnSe₂ e SnO₂ fornecidas no ICSD foram utilizadas como dados de *input* para a realização do refinamento Rietveld do padrão experimental. A Figura 26 mostra o melhor ajuste alcançado, onde os seguintes parâmetros foram obtidos: $a = b = 3,8110 \text{ \AA}$, $c = 6,1370 \text{ \AA}$ para a fase SnSe₂ e $a = b = 4,7353 \text{ \AA}$, $c = 3,1831 \text{ \AA}$ para a fase SnO₂. A quantificação das frações volumétricas estimadas para as fases SnSe₂ e SnO₂ foram 93% e 7%, respectivamente. O pico identificado com o índice de Miller (001) foi utilizado para estimar o tamanho aparente dos cristalitos (D) perpendicular a este plano e microdeformação (σ). Desta análise obtivemos os seguintes valores: $D = 73 \text{ \AA}$ e $\sigma = 0,63\%$ para a fase SnSe₂. O valor de D obtido indica o caráter nanoestruturado da fase SnSe₂. Utilizando a abordagem descrita nas referências [99] e [100] no padrão DRX apresentado na Figura 26, a fração volumétrica de

componente cristalina e interfacial foram estimadas e os valores obtidos foram $\approx 20\%$ de componente cristalina e 80% de componente interfacial.

A Figura 27 mostra o termograma DSC medido para a amostra como moída.

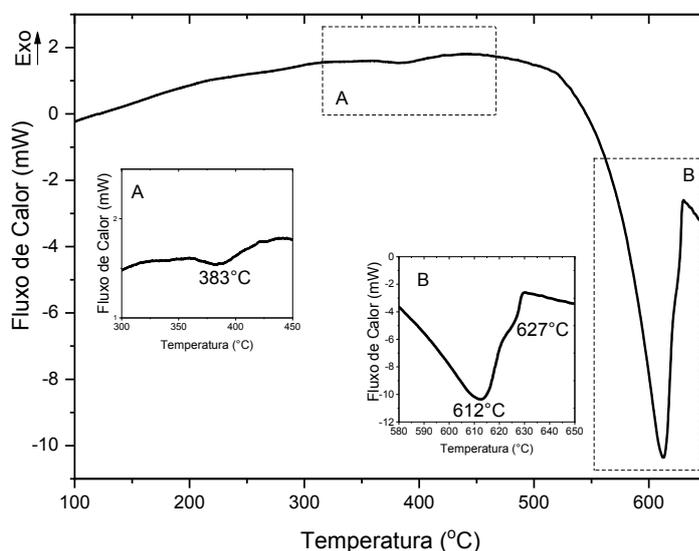


Figura 27: Termograma DSC para a liga SnSe₂ moída por 1h30min.
Fonte: Autora.

Os *insets* **A** e **B** visualizados na Figura 27 correspondem a ampliações das regiões tracejadas. A larga banda exotérmica entre 100 e 520 °C foi atribuída a eventos relacionados a relaxamento estrutural (eliminação de defeitos e tensões), crescimento dos cristalitos e difusão dos átomos de Sn e Se localizados na componente interfacial para a superfície e/ou interior dos cristalitos. Isto parece ser corroborado pela grande fração volumétrica da componente interfacial (80%). O *inset* **A** mostra um pequeno pico endotérmico localizado em 383 °C, o qual foi atribuído a fusão da fase minoritária SeO₃ [40], cujo ponto de fusão é 394 °C, e que devido a pequena quantidade não foi observada no padrão DRX. O *inset* **B** mostra dois picos endotérmicos localizados em 612 e 627 °C com variação de entalpia de 123,42 J/g. Este comportamento observado no *inset* **B** pode ser atribuído às seguintes hipóteses: 1) processo de fusão em duas etapas da fase SnSe₂ ou; 2) um dos picos endotérmicos pode estar associado a ligeira alteração estequiométrica local de uma nova fase enquanto o outro pode ser devido à fusão da fase nanoestruturada SnSe₂.

O valor correspondente a energia de *gap* óptico (E_g) foi obtido a partir da aplicação da análise de McLean descrita na Ref. [101] ao espectro de absorvância mostrado no *inset* da Figura 28. O gráfico de $(\text{Absorbância ou Abs} \times hv)^2$ versus (hv) , referente a transições

permitidas diretas ($n=2$), está mostrado na Figura a seguir e, o valor obtido do melhor ajuste foi $E_g= 1,02$ eV.

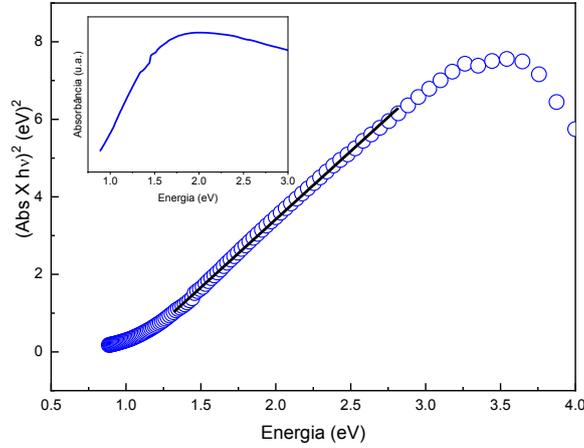


Figura 28: Cálculo da energia correspondente à região proibida (E_g) para a amostra moída por 1h30min. O *inset* mostra a curva de absorbância óptica.
Fonte: Autora.

É importante comparar este valor obtido com outros reportados na literatura. Achimovičová *et al.* [41] reportaram uma transição permitida direta com um valor de $E_g= 1,25$ eV para o SnSe₂ obtido após 100 min de moagem, enquanto Martinez-Escobar *et al.* [102] reportaram para filmes finos de SnSe₂ produzidos pela técnica de *spray pirólise* um valor $E_g= 1,59$ eV. O valor obtido neste trabalho é relativamente menor que os valores reportados nas Refs. [41] e [102]. Tal diferença deve estar associada às diferentes técnicas utilizadas para produzir as amostras.

A difusividade térmica para o SnSe₂ na forma cristalina foi estimada usando a expressão $K_t = \alpha \rho C_p$, onde K_t , ρ , C_p e α representam a condutividade térmica, densidade, calor específico e difusividade térmica, respectivamente. Os valores de ρ e C_p foram obtidos no banco de dados TAPP [40] o qual fornece os valores para $\rho=5202$ kg m⁻³ e $C_p= 258$ J kg⁻¹ K⁻¹. Busch *et al.* [103] produziram monocristal de SnSe₂ pelo método de Bridgman e realizaram medidas de K_t em função da temperatura (T). Para T= 300K o valor obtido para K_t foi igual a 7,29 W/mK. Utilizando estes valores na relação acima obtivemos $\alpha=0,054$ cm² s⁻¹. Visando encontrar o valor de α da amostra SnSe₂ sintetizada para comparação com o resultado estimado, medidas PAS foram coletadas entre 10 e 270 Hz. Para encontrar a contribuição de cada processo para o sinal fotoacústico o procedimento descrito na Ref. [104] foi utilizado.

A Figura 29 mostra o sinal e a fase fotoacústicos plotados na forma $\ln(S)$ versus \sqrt{f} e Φ_{ph} versus \sqrt{f} (com Φ_{ph} em radianos) para a amostra moída. Entre 25 e 32 Hz é observado

uma região com inclinações semelhantes, indicando que o mecanismo de termalização intrabanda não radioativa (difusão térmica) é a principal contribuição para a amplitude e fase do sinal PAS na região mencionada.

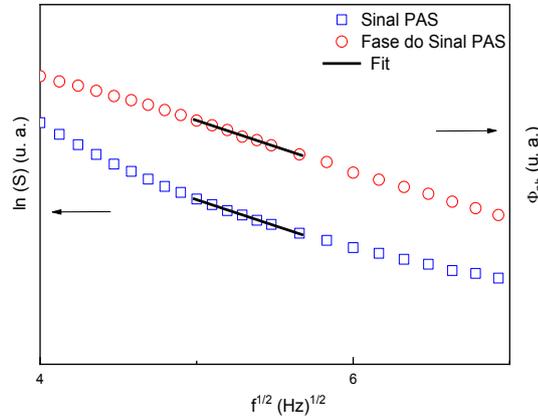


Figura 29: Amplitude e fase do sinal PAS para a amostra moída.
Fonte: Autora.

Neste intervalo de frequência de modulação, a inclinação da amplitude e da fase são iguais a 0,2886. Usando a expressão $a = l_s \sqrt{\pi/\alpha}$, onde α , l_s e a correspondem a difusividade térmica, espessura da amostra e coeficiente angular da reta ajustada aos dados experimentais na faixa de frequências de modulação mostrada na figura acima, respectivamente. O valor da difusividade térmica calculado foi igual a 0,031 cm²/s. O *inset* da Figura 30 mostra a amplitude do sinal PAS, onde é possível verificar uma dependência com a frequência de modulação igual a $a \approx f^{-0,91}$.

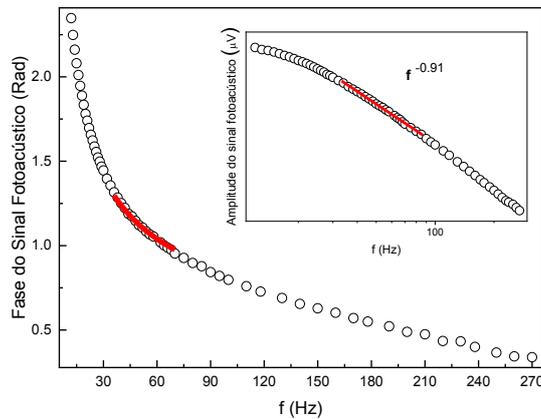


Figura 30: Amplitude do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação (círculos abertos). A linha sólida mostra a dependência do sinal; O *inset* mostra a Fase do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação. A linha sólida corresponde ao ajuste obtido.

Fonte: Autora.

O fato da dependência de f ser próximo de f^{-1} pode caracterizar os mecanismos de recombinação não radioativa na superfície, flexão termoelástica ou dilatação térmica [105]. Destes apenas o mecanismo de flexão termoelástica foi ajustado com sucesso na faixa de frequência de modulação 36 a 70 Hz. O ajuste encontra-se mostrado na Figura 30. O valor de difusividade térmica obtido foi $0,031 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Este valor é aproximadamente duas vezes menor que o estimado para o SnSe₂ na forma *bulk*, o que pode ser justificado pela alta fração volumétrica de componente interfacial ($\approx 80\%$) e pequeno tamanho médio dos cristalitos (73 Å) da fase SnSe₂. Estas características aumentam a taxa de espalhamento de fônons acarretando em uma diminuição no valor da difusividade térmica. Um tratamento térmico realizado na amostra moída (não mostrado aqui) aumentou o valor da difusividade térmica para $0,056 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, resultado este que é igual ao valor calculado para o cristal quase livre de defeitos (*bulk*). Este aumento pode ser atribuído à eliminação de defeitos, aumento do diâmetro médio dos cristalitos, aumento do grau de cristalinidade da amostra (fração volumétrica da componente cristalina $\approx 67\%$) e substancial redução da fração volumétrica da componente interfacial para $\approx 33\%$.

5.3 Resultados sob Altas Pressões

Os padrões DRX coletados *in situ* para a amostra SnSe₂ foram medidos para pressões de até 25,8 GPa. A Figura 31 mostra alguns padrões DRX selecionados em função da pressão para a liga nanoestruturada SnSe₂.

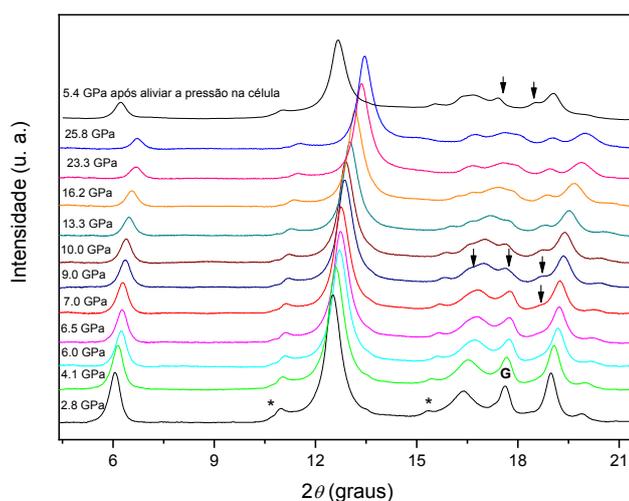


Figura 31: Padrões DRX selecionados em função da pressão para a liga nanoestruturada SnSe₂.
Fonte: Autora.

Nesta figura pode-se observar que para a pressão 2,8 GPa, o difratograma medido mostra os picos de difração correspondentes a fase trigonal SnSe₂ vistos no difratograma mostrados na Figura 26 (condição ambiente), ratificando a boa calibração experimental. Estes picos são observados até a pressão de 25,8 GPa, demonstrando a boa estabilidade estrutural desta fase, pelo menos, até a pressão máxima atingida e em temperatura ambiente. O difratograma também mostra que os picos referentes à fase óxido SnO₂ (identificado por asteriscos) têm suas intensidades diminuídas à medida que a pressão se torna maior, mostrando sua instabilidade com o aumento da pressão. Para esta fase, observamos que o pico de difração localizado em $2\theta \approx 38^\circ$ na Fig. 26 e em $2\theta \approx 13,5^\circ$ na Fig. 31 têm sua intensidade bastante reduzida, tornando-se um leve ombro. Isto provavelmente se deve ao fato de que a quantidade de amostra usada na DAC é muito pequena e/ou a distribuição não uniforme da fase SnO₂ na matriz SnSe₂. Também é observado um pico de difração associado à gaxeta, o qual está identificado pela letra G. A presença deste pico é vista até 7 GPa, desaparecendo para pressões maiores provavelmente devido ao alargamento do orifício da mesma. Em 7 GPa, na posição $2\theta = 18,68^\circ$ (indicado por seta) nota-se o surgimento de uma assimetria em torno do pico da fase SnSe₂ localizado em $19,24^\circ$. Uma análise cuidadosa evidencia que é o início do surgimento de um novo pico de difração, o qual torna-se mais definido em 9 GPa (ver setas). Nesta mesma pressão dois novos picos surgem e estão localizados nas posições $2\theta = 16,50^\circ$ e $18,73^\circ$. Estes três novos picos foram observados até a máxima pressão atingida e, deslocam-se para maiores valores de 2θ em função do aumento da pressão. No intuito de avaliar a reversibilidade destes picos, a pressão na célula foi parcialmente aliviada até 5,4 GPa e um padrão DRX medido. Este padrão DRX está mostrado no topo da Figura 31, de onde pode-se ver que os novos picos foram retidos no regime de descompressão. A inspeção dos padrões DRX mostra que devido a diminuição nos parâmetros de rede (diminuição do volume da célula unitária) todos os picos de difração deslocam-se para maiores valores de 2θ . Nota-se também que com o aumento da pressão as intensidades dos picos reduzem, enquanto suas larguras à meia altura (Γ) aumentam.

A Figura 32 mostra o refinamento do padrão DRX medido na pressão de 2,8 GPa e respectiva identificação das fases presentes: SnSe₂ (ICSD n° 43594), SnO₂ (ICSD n°16635) e ICSD n° 64795 referente a gaxeta ($2\theta = 17,63^\circ$). Uma boa concordância entre o padrão experimental e o simulado por MR é observada. É interessante notar que o pico de difração localizado em $2\theta \approx 13,6^\circ$ ($2\theta \approx 38^\circ$ na Fig. 26) no difratograma simulado para a SnO₂ não é

visto. Isto provavelmente é devido a pequena quantidade de amostra usada na DAC e/ou a dispersão não homogênea da fase SnO_2 na matriz trigonal SnSe_2 .

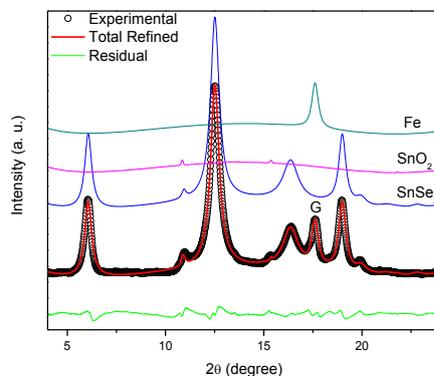


Figura 32: Padrão DRX coletado em 2.8 GPa. O refinamento estrutural das fases consideradas (SnSe_2 , SnO_2 e Gaxeta) podem ser vistas pelas curvas superiores. A curva inferior mostra a intensidade residual.
Fonte: Autora.

A Figura 33 mostra o refinamento do padrão DRX medido em 7 GPa, onde um bom acordo entre os padrões experimental e simulado pode ser observado. No entanto, usando somente os cartões ICSD citados anteriormente para as fases SnSe_2 , SnO_2 e gaxeta, o pico emergente em $2\theta = 18,60^\circ$ não foi reproduzido. Isto fica mais evidente ao observarmos o *inset* da Figura 33.

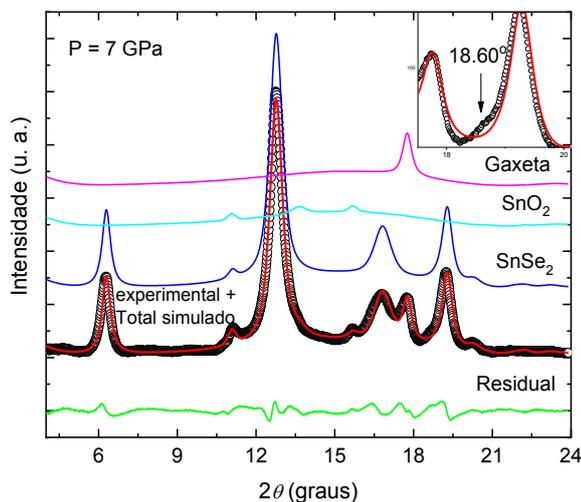


Figura 33: Padrão de DRX coletado em 7 GPa (círculos abertos). O refinamento estrutural das fases consideradas (SnSe_2 , SnO_2 e Gasket) podem ser vistas pelas curvas superiores. A curva inferior mostra a intensidade residual.
Fonte: Autora.

Nesta figura podemos observar que o pico de difração localizado em $2\theta \approx 13,6^\circ$ ($2\theta \approx 38^\circ$ na Fig. 26) correspondente a fase SnO_2 , o qual não era visto no difratograma simulado em 2,8 GP é visto em 7 GPa. Isto provavelmente é devido ao fato de que, com o aumento da pressão

na DAC, a amostra se tornou mais compacta e mais homogênea permitindo que as partículas da fase SnO₂ dispersas na matriz trigonal SnSe₂ fossem mais acessíveis ao feixe de raios X.

Como mencionado anteriormente, para pressões acima de 7 GPa até a máxima pressão aplicada, novos picos de difração são observados e permaneceram mesmo após a liberação parcial da pressão até 5,4 GPa. Várias hipóteses foram consideradas visando a indexação dos picos emergentes. O politipismo sugerido por Palosz e Salje [106] foi analisado e nenhum acordo foi encontrado. Vasta pesquisa nas bases de dados cristalográficos (ICSD, Crystallography Open Database, Cambridge Structural Database System, etc.) foi realizada na tentativa de atribuir os picos emergentes a novas fases envolvendo os elementos Sn e Se ou seus óxidos, mas novamente nenhum acordo foi encontrado. Os compostos SnSe₂ e TiS₂ são isoestruturais. Yu *et al.* [107], usando cálculos *ab initio*, reportaram que a fase trigonal do composto TiS₂ sofre uma transição em 16,2 GPa para uma fase ortorrômbica (S.G. *Pnam*, N° 62). A possibilidade desta fase ortorrômbica ter nucleado em 7 GPa foi considerada. Para isso, os dados estruturais da fase ortorrômbica TiS₂ listados na Ref. [107] foram tomados como dados iniciais. Assim, usando relações cristalográficas adequadas, os picos localizados em $2\theta = 16,50^\circ$, $17,60^\circ$ e $18,73^\circ$ foram indexados aos planos (121), (211) e (031), respectivamente. A Figura 34 compara visualmente o padrão medido em 9 GPa com a fase SnSe₂ de simetria ortorrômbica *Pnam* (ICSD n° 174490), cuja a estrutura protótipo é o TiS₂. A gaxeta usada para registro dos padrões de difração XRD em função da pressão aplicada é de aço inox, cuja estrutura é do tipo α -Fe. Assim, baseado na transformação de fase do α -Fe para a fase hcp-Fe (grupo espacial P6₃/mmc (164), uma transformação de fase similar da gaxeta foi considerada. Takahashi *et al.* [108], usando difração de raios x, investigaram a transição de fase do α -Fe \rightarrow hcp-Fe e de ligas Fe-Ni, no regime de compressão isotérmica, para pressões até 300 Kilobars (30 GPa) à temperatura ambiente. Estes pesquisadores relataram que em 8,3 GPa começa a transformação de fase do α -Fe para a fase hcp-Fe (grupo espacial P6₃/mmc (164); estrutura protótipo do magnésio (ICSD-76145); posição Wickoff 2c (1/3, 2/3, 1/4)), a qual é completada em 15,2 GPa. Em 8,3 GPa, os valores dos parâmetros de rede, razão *c/a*, densidade e menor distância $R_{\text{Fe-Fe}}$ para hcp-Fe, são: $a = b = 2,487 \text{ \AA}$, $c = 3,995 \text{ \AA}$, $c/a = 1,607$, $\rho = 8,664 \text{ g/cm}^3$ e $R_{\text{Fe-Fe}} = 2,46 \text{ \AA}$. A simulação da fase hcp-Fe também está mostrada na Figura 34.

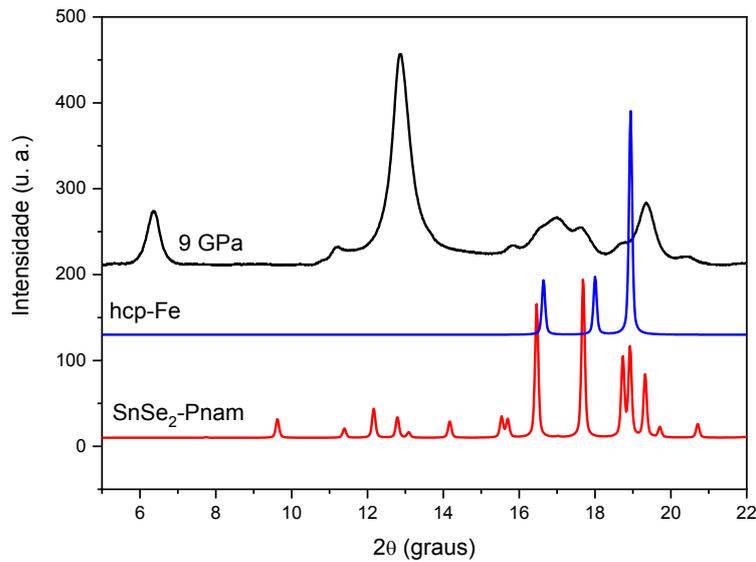


Figura 34: Comparação entre o padrão DRX medido em 9 GPa e o padrão da fase de simetria ortorrômbica *Pnam* cuja estrutura protótipo é o TiS_2 .
Fonte: Autora.

Os refinamentos do padrão DRX medido em 9 GPa, levando em conta a possível nucleação e crescimento de uma fase ortorrômbica SnSe_2 de alta pressão e a transformação de fase da gaxeta (do tipo $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \text{hcp-Fe}$) foram realizados e os resultados estão mostrados nas Figuras 35 (a) e (b).

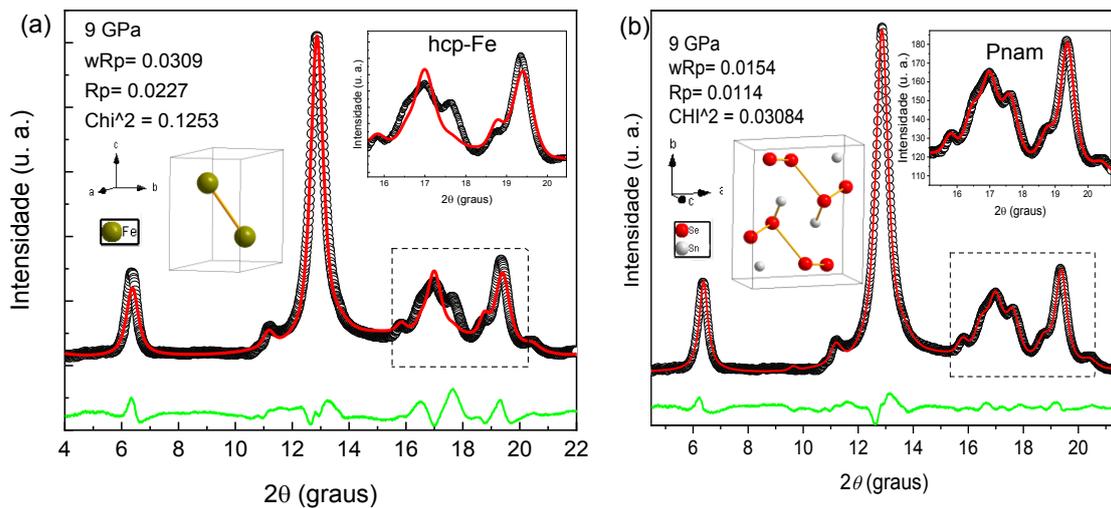


Figura 35: Padrão DRX coletado em 9.0 GPa juntamente com o refinamento estrutural das fases previamente indexadas SnSe_2 (simetria trigonal) e SnO_2 , bem como considerando a possível fase nucleada: (a) hcp-Fe e (b) $\text{SnSe}_2\text{-Pnam}$. A curva inferior mostra a intensidade residual.
Fonte: Autora.

Destas figuras é observado que os menores valores para os parâmetros de qualidade dos ajustes são obtidos considerando a possível nucleação e crescimento da fase ortorrômbica SnSe_2 - $Pnam$. O princípio da impenetrabilidade atômica deve ser respeitado, i.e., a menor distância interatômica não deve ser menor do que a soma dos raios atômicos dos átomos envolvidos (para o átomo de Sn os valores dos raios atômico, covalente e Van der Waals são 1,45 Å, 1,39 Å e 2,17 Å, enquanto para o átomo de Se estes valores são 1,03 Å, 1,20 Å e 1,90 Å). Assim, para os primeiros vizinhos, as menores distancias podem ser $R_{\text{Sn-Se}} = 2,48$ Å, 2,59 Å e 4,07 Å. As distâncias obtidas para os pares atômicos dos primeiros vizinhos Sn-Sn, Se-Se e Sn-Se foram: $R_{\text{Sn-Sn}} = 2,990$ Å, 3,209 Å e 3,658 Å; $R_{\text{Se-Se}} = 2,977$ Å, 2,990 Å e 3,775 Å; $R_{\text{Se}_2\text{-Se}_2} = 2,617$ Å, 2,990 Å e 3,333 Å; $R_{\text{Se}_1\text{-Se}_2} = 2,296$ Å, 2,634 Å e 2,765 Å; $R_{\text{Sn-Se}_1} = 2,066$ Å, 2,304 Å e 2,356 Å e; $R_{\text{Sn-Se}_2} = 2,426$ Å, 2,430 Å e 2,613 Å. A densidade calculada ρ (g/cm^3) = $1.66052 \times Z (=4) \times MW (=276,61) / V (=130,509 \text{ \AA}^3)$ é de $\rho = 14,08 \text{ g}/\text{cm}^3$. Este valor é o dobro da densidade do composto TiS_2 ($\rho = 7,40 \text{ g}/\text{cm}^3$) uma vez que a razão $MW/V = 194,42/174,824 = 1,11$ para este composto e $MW/V = 276,61/130,509 = 2,12$ para SnSe_2 a 9 GPa. Baseado no melhor ajuste e no princípio da interpenetrabilidade atômica, todos os padrões DRX registrados para pressões superiores a 9 GPa e aquele obtido no regime de descompressão foram refinados considerando além das fases anteriores a fase SnSe_2 - $Pnam$ de simetria ortorrômbica.

As informações cristalográficas obtidas para as fases SnSe_2 trigonal e ortorrômbica estão sumarizados nas Tabela 2 e 3, respectivamente. A Tabela 2 mostra uma diminuição de aproximadamente 35% na fração de volume relativo da fase SnSe_2 trigonal entre 7 e 10 GPa e será discutida posteriormente.

Tabela 2: Parâmetros de rede, volume da célula unitária, coordenada z do sítio 2d ($1/3, 2/3, z$) ocupado pelos átomos de Se, fração relativa de fase e fatores da qualidade dos ajustes para a fase SnSe₂ trigonal.

Pressão (GPa)	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	z (Se)	Fração relativa de fase (%)	R_{wp} (%)	R_p (%)
0,0(1)	3,811(1)	6,13(7)	77,19(1)	0,25	93,00	5,81	4,7
2,8(1)	3,757(2)	5,6(4)	71,69(3)	0,250(7)	99,03	3,44	2,43
3,6(1)	3,745(1)	5,81(3)	70,61(6)	0,251(1)	92,59	3,37	2,66
4,1(1)	3,739(5)	5,77(7)	69,96(3)	0,251(2)	92,31	3,57	2,76
5,1(1)	3,723(6)	5,71(9)	68,67(4)	0,251(5)	93,80	4,28	3,48
5,6(1)	3,719(4)	5,70(4)	68,33(2)	0,251(7)	93,80	4,33	3,51
6,0(1)	3,714(6)	5,68(7)	67,95(7)	0,251(8)	93,85	3,28	2,67
6,5(1)	3,707(9)	5,66(3)	67,43(1)	0,251(8)	95,26	2,26	1,78
7,0(1)	3,702(9)	5,65(1)	67,09(7)	0,252(1)	95,47	3,47	2,74
9,0(1)	3,680(6)	5,57(4)	65,39(9)	0,252(3)	65,83	1,50	1,13
9,4(1)	3,676(2)	5,56(2)	65,09(3)	0,252(4)	61,27	0,97	0,74
10,0 (1)	3,671(1)	5,55(2)	64,79(4)	0,252(5)	61,90	1,84	1,13
10,5(1)	3,667(6)	5,53(1)	64,43(6)	0,252(0)	70,08	0,67	0,5
13,3(1)	3,640(9)	5,46(1)	62,69(7)	0,251(9)	72,23	0,60	0,43
14,3(1)	3,630(3)	5,43(9)	62,08(8)	0,251(9)	73,72	1,68	1,31
16,2(1)	3,613(6)	5,38(4)	60,88(5)	0,253(1)	58,77	2,01	1,56
18,4(1)	3,600(2)	5,35(4)	60,10(1)	0,253(4)	58,96	1,53	1,22
23,3(1)	3,565(3)	5,26(1)	57,90(7)	0,255(9)	66,22	2,47	1,83
25,8(1)	3,542(1)	5,23(1)	56,84(3)	0,255(9)	56,46	2,74	2,08
Descompressão							
5,4	3,738(3)	5,65(6)	68,41(4)	0,254(7)	81,83	1,27	0,94

Tabela 3: Parâmetros de rede, volume da célula unitária, coordenadas x e y do sítio 4c ocupado pelos átomos de Sn e Se para a fase SnSe₂ ortorrômbica.

Pressão (GPa)	<i>a</i> (Å) <i>b</i> (Å) <i>c</i> (Å)	V (Å ³)	Sn(4 <i>c</i>) (<i>x</i> , <i>y</i> , 1/4)	Se1(4 <i>c</i>) (<i>x</i> , <i>y</i> , 1/4)	Se2(4 <i>c</i>) (<i>x</i> , <i>y</i> , 3/4)
9,0(1)	5,89(9)	130,6(4)	0,20(3)	0,31(3)	0,02(1)
	7,38(2)		0,10(4)	0,40(8)	0,35(6)
	2,99(7)		0,250	0,250	0,750
9,4(1)	5,89(5)	130,4(1)	0,20(2)	0,31(5)	0,01(6)
	7,38(1)		0,10(3)	0,40(6)	0,35(5)
	2,99(7)		0,250	0,250	0,750
10,0(1)	5,89(1)	130,0(6)	0,20(2)	0,31(5)	0,01(6)
	7,37(6)		0,10(3)	0,40(5)	0,35(5)
	2,99(2)		0,250	0,250	0,750
10,5(1)	5,88(8)	129,8(5)	0,20(2)	0,31(5)	0,01(6)
	7,37(4)		0,10(3)	0,40(3)	0,35(3)
	2,99(0)		0,250	0,250	0,750
13,3(1)	5,87(6)	128,9(4)	0,20(1)	0,31(6)	0,01(7)
	7,36(2)		0,10(2)	0,40(1)	0,35(3)
	2,98(0)		0,250	0,250	0,750
14,3(1)	5,87(2)	128,6(2)	0,01(7)	0,31(6)	0,01(7)
	7,35(8)		0,35(3)	0,39(8)	0,35(3)
	2,97(6)		0,250	0,250	0,750
16,2(1)	5,86(6)	128,0(9)	0,19(5)	0,32(5)	0,02(1)
	7,35(2)		0,10(4)	0,39(4)	0,35(6)
	2,96(9)		0,250	0,250	0,750
18,4(1)	5,85(9)	127,5(4)	0,19(7)	0,33(0)	0,03(4)
	7,34(6)		0,10(0)	0,39(7)	0,35(3)
	2,96(3)		0,250	0,250	0,750
23,3(1)	5,84(9)	126,7(2)	0,19(7)	0,34(2)	0,04(9)
	7,33(6)		0,09(7)	0,40(1)	0,35(0)
	2,95(3)		0,250	0,250	0,750
25,8(1)	5,82(7)	124,9(4)	0,19(9)	0,35(0)	0,05(7)
	7,31(5)		0,09(4)	0,40(3)	0,34(9)
	2,93(1)		0,250	0,250	0,750
Descompressão 5,4	6,00(9)	135,3(5)	0,203(8)	0,328(6)	0,005(1)
	7,49(2)		0,107(1)	0,391(8)	0,324(8)
	3,00(6)		0,250	0,250	0,750

A Figura 36 mostra a dependência dos parâmetros de rede normalizados em relação aos parâmetros de rede e volume nas condições de temperatura e pressão ambientes a/a_0 , c/c_0 e volume V/V_0 em função da pressão para a fase SnSe₂ trigonal entre 0 e 10 GPa (intervalo hidrostático para o meio transmissor de pressão usado). A figura também mostra os valores de V/V_0 reportados na Ref. [70] para a fase SnS₂ trigonal (triângulos).

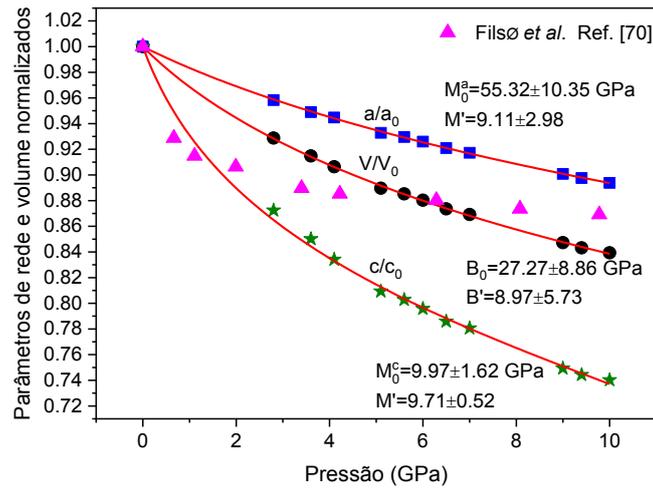


Figura 36: Dependência dos parâmetros de rede e volume normalizados listados na Tabela 2 para a fase SnSe₂ trigonal. Os valores de Volume normalizado para a fase SnS₂ [70] (triângulos) são também mostrados. Fonte: Autora.

Desta figura pode-se observar que as curvas a/a_0 , c/c_0 e V/V_0 diminuem continuamente com o aumento da pressão. Uma comparação entre os volumes normalizados V/V_0 para as fases SnSe₂ e SnS₂ aponta para diferentes comportamentos. Utilizando o software *EoSFit* [109], os valores $(a/a_0)^3$, $(c/c_0)^3$ e $(V/V_0)^3$ em função da pressão para a fase SnSe₂, mostrados na Figura 36, foram ajustados à EOS-BM [110]. O mesmo procedimento foi aplicado aos dados reportados por Filso *et al.* [70] para a fase SnS₂. Assim, o módulo de *bulk* e módulos lineares ao longo dos eixos a e c foram calculados para estes compostos isoestruturais. Os resultados obtidos podem ser consultados na Tabela 4.

Tabela 4: Valores obtidos dos ajustes à equação de estado de Birch-Murnaghan para o Módulo de Bulk e módulos lineares (a e c). Os valores do estudo de Filso *et al.* [70] para o SnS₂ estão incluídos.

	SnSe ₂ (Este trabalho)	SnS ₂ (Ref. [70])
V_0 (Å ³)	77,19	67,83
B_0 (GPa)	27,27 ± 8,86	28,20
B'	8,97 ± 5,73	9,50
M_0^a (GPa)	55,32 ± 10,35	95,84 ± 21,03
M'_a	9,11 ± 2,98	6,19 ± 4,39
M_0^c (GPa)	9,97 ± 1,62	7,98 ± 1,60
M'_c	9,71 ± 0,52	9,73 ± 0,46

Os valores referentes a B_0 e B' obtidos para os compostos SnSe₂ e SnS₂ concordam muito bem. Por outro lado, os valores de M_0^a e M_0^c divergem entre si. Os resultados obtidos para o SnSe₂, apontam que a energia necessária para causar deformação ao longo do eixo a é cerca de ≈ 6 vezes maior que ao longo do eixo c . Para o SnS₂, esta mesma energia ao longo do eixo a se torna ≈ 12 vezes maior se comparado ao eixo c . Podemos inferir ainda que a energia necessária para causar deformação ao longo do eixo a no SnS₂ é 42% maior do que ao longo do eixo a do SnSe₂. Em contrapartida, ao longo do eixo c a energia necessária para introduzir deformação no SnS₂ é cerca de 20% menor do que no SnSe₂. Uma vez que as taxas de compressibilidades são inversamente proporcionais aos módulos lineares, uma comparação destes resultados com os valores expostos anteriormente para β_0^a e β_0^c mostram excelente acordo.

As taxas de compressibilidades individuais dos parâmetros de rede para a fase SnSe₂ trigonal foram calculadas através da relação:

$$\beta_0^i = -\left(\frac{1}{i_0}\right)\left(\frac{\partial i}{\partial P}\right)_T \quad (52)$$

onde $i_0 = a_0, b_0, c_0$ são os parâmetros de rede nas condições de temperatura e pressão ambientes. Os resultados encontrados foram: $\beta_0^a = 0,00393 \text{ GPa}^{-1}$ e $\beta_0^c = 0,01647 \text{ GPa}^{-1}$. Estes valores indicam que a contração da célula unitária é altamente anisotrópica, sendo o eixo $c \approx 4$ vezes mais compressivo que o eixo a . Isto está em acordo com o comportamento das curvas observadas na Figura 36 e diretamente relacionado às interações de van der Waals entre as camadas perpendiculares ao longo do eixo c . Usando os dados reportados por Filsø *et al.* [70] as seguintes taxas de compressibilidades foram calculados para o composto SnS₂: $\beta_0^a = 0,00329 \text{ GPa}^{-1}$ e $\beta_0^c = 0,01849 \text{ GPa}^{-1}$, onde a taxa de compressibilidade ao longo do eixo c é cerca de ≈ 5.6 vezes maior que ao longo do eixo a . Uma comparação entre estas taxas de compressibilidades indica que o eixo a da fase SnSe₂ é 16% mais compressível do que o da fase SnS₂, enquanto o eixo c da fase SnS₂ é 11% mais compressível que o da fase SnSe₂. Bhatt *et al.* [79] investigaram os compostos SnSe₂ e SnS₂ usando espectroscopia Raman em função da pressão. Esses pesquisadores reportaram que o modo Raman ativo A_{1g} dessas fases está associado aos átomos de Sn localizados no centro de inversão, que devem permanecer estacionários enquanto os dois átomos calcogênios S e Se vibram em oposição. Também que o modo Raman ativo A_{1g} está principalmente relacionado à vibração intracamada. Eles concluíram que o coeficiente de pressão do modo A_{1g} é maior em SnS₂ do que em SnSe₂, indicando que as ligações intracamadas são mais covalentes na fase SnS₂. Isto está em bom

acordo com os resultados mostrados anteriormente, cuja taxa de compressibilidade ao longo do eixo a é relativamente menor na fase SnS₂ se comparado a fase SnSe₂.

O efeito da aplicação de altas pressões nas distâncias intercamadas (d^{inter}) e intracamadas (d^{intra}) nas fases SnSe₂ e SnS₂ foi investigado. Filsø *et al.* [70] estudaram a dependência da pressão de d^{intra} S-S e d^{inter} S-S ao longo do eixo c usando as seguintes expressões: $d^{intra}=2cz$ e $d^{inter}=c(1-2z)$, onde c é o parâmetro de rede e z a coordenada atômica do sítio $2d$ ocupada pelos átomos de S. Essas expressões foram assumidas nesta tese e os resultados para SnSe₂, juntamente aqueles obtidos para SnS₂, são mostrados na Figura 37.

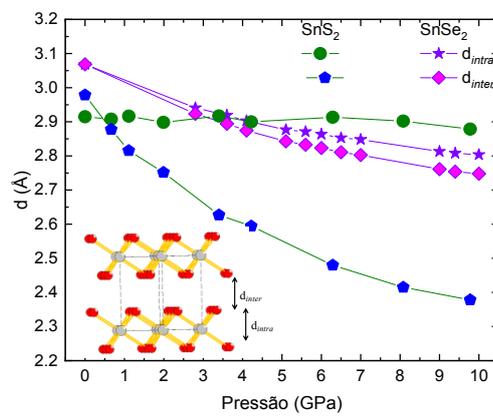


Figura 37: Dependência das distâncias d^{intra} e d^{inter} com a pressão para os compostos SnSe₂ e SnS₂.
Fonte: Autora.

A Figura 37 mostra que para a fase SnSe₂ o aumento da pressão promove uma diminuição contínua das distâncias d^{intra} e d^{inter} , enquanto que para a fase SnS₂ d^{intra} permanece aproximadamente constante e d^{inter} diminui continuamente. No intuito de quantificar esse comportamento, as taxas de compressibilidades d^{intra} e d^{inter} $\xi_0^i = -(1/d_0^i)(\partial d_i/\partial P)_{P=0}$ ($i = d^{intra}, d^{inter}$) foram calculadas assumindo que a sua dependência com a pressão pode ser ajustada usando um polinômio de segunda ordem no intervalo hidrostático. Para o SnSe₂, os valores $\xi_0^{inter}=0,0191 \text{ GPa}^{-1}$ e $\xi_0^{intra}= 0,0162 \text{ GPa}^{-1}$ foram obtidos. Estes valores mostram que a taxa de compressibilidade é relativamente maior para d^{inter} do que para d^{intra} . Para SnS₂, os valores $\xi_0^{inter}= 0,0373 \text{ GPa}^{-1}$ e $\xi_0^{intra}= -0,0007 \text{ GPa}^{-1}$ foram obtidos. Uma comparação entre os valores de ξ_0^{inter} para SnSe₂ e SnS₂ mostra que a taxa de compressibilidade d^{inter} é $\sim 2,3$ vezes maior na fase SnS₂ do que na fase SnSe₂, corroborando que para causar deformação ao longo do eixo c , a energia é menor em SnS₂ do que em SnSe₂.

A influência da pressão nos ângulos Sn-Se-Sn e nas distâncias interatômicas Sn-Se das intracamadas foi também investigada. Estes foram calculados usando os dados listados na Tabela 2, os quais foram usados como dados de entrada no software Crystal office 98® [95].

Os resultados estão mostrados na Figura 38. Para fins comparativos, nesta mesma figura também estão incluídos os valores dos ângulos Sn-S-Sn e das distâncias interatômicas Sn-S reportados por Filsø *et al.* [70] para a fase SnS₂. A célula unitária apresentada no *inset* da Figura 38 indica o ângulo considerado.

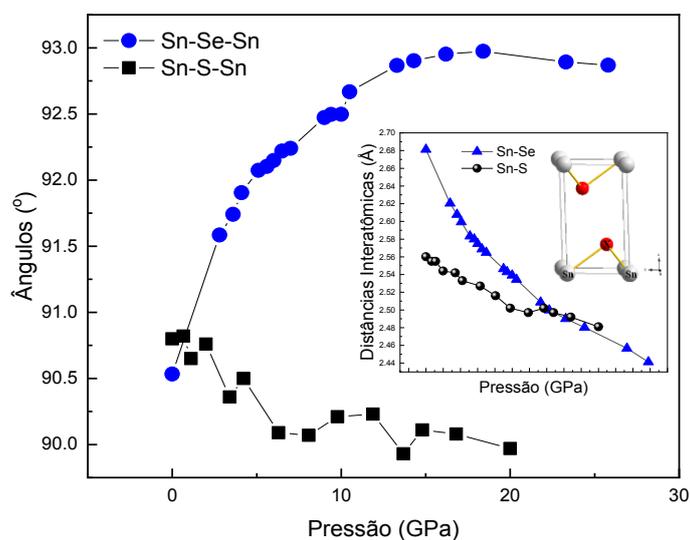


Figura 38: Dependência dos ângulos Sn-X-Sn (X=Sn ou S) e distâncias interatômicas Sn-X (X=Sn ou S) em função da pressão.
Fonte: Autora.

Observa-se na Figura 38 que com o aumento da pressão, a distância Sn-Se diminui continuamente e o ângulo Sn-Se-Sn aumenta até 18.4 GPa e depois diminui suavemente. Destaca-se ainda uma instabilidade em 10 GPa, provavelmente associada ao meio hidrostático. Para o SnS₂, a distância Sn-S observada em relação a SnSe₂ é menor e diminui continuamente. Em relação ao ângulo Sn-S-Sn, um comportamento oposto ao observado para o SnSe₂ é verificado. No intuito de compreender este comportamento angular anômalo, a influência da pressão na coordenada z destas duas fases isoestruturais foi estudado. A Figura 39 mostra as curvas obtidas para z_{Se} em função da pressão e para z_S usando dados reportados por Filsø *et al.* [70].

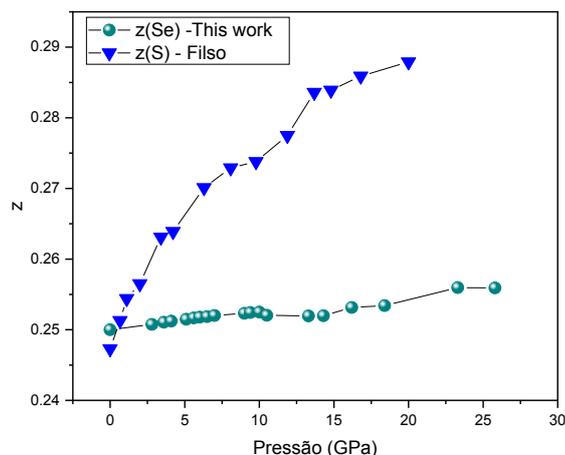


Figura 39: Dependência da pressão das coordenadas z_{Se} e z_S .
Fonte: Autora.

Conforme observado na Figura 39, as curvas z_{Se} e z_S apresentam comportamentos distintos. A coordenada atômica z_{Se} permanece quase constante na faixa de pressão estudada, enquanto z_S aumenta consideravelmente com a pressão. Uma importante correlação destes resultados com a espessura das camadas (d^{intra}) pode ser realizado. A maior compressibilidade observada para a espessura das camadas (d^{intra}) do $SnSe_2$ possui uma conexão direta com o fato da coordenada z_{Se} permanecer aproximadamente constante a medida que o ângulo formado entre os átomos Sn-Se-Sn torna-se cada vez maior e os parâmetros de rede diminuem. No caso do SnS_2 , d^{intra} permanece quase constante como resultado do equilíbrio entre o aumento da coordenada z_S , diminuição angular entre os átomos Sn-S-Sn e redução dos parâmetros de rede.

A dependência da razão c/a para os compostos $SnSe_2$ e SnS_2 também foi estudada. Os resultados podem ser conferidos na Figura 40.

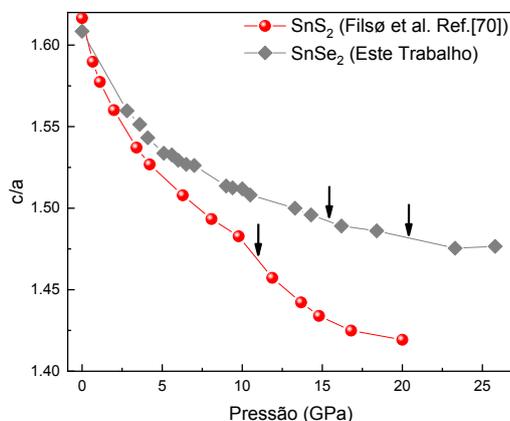


Figura 40: Razão c/a em função da pressão para os compostos $SnSe_2$ e SnS_2 .
Fonte: Autora.

Na Figura 40, duas pequenas descontinuidades (indicado por setas) podem ser observadas na curva c/a para o composto SnSe₂. A primeira iniciando-se em 15,2 GPa e a segunda em 18,6 GPa. Em pressões próximas a estas, Zhou *et al.* [25] reportaram dois eventos: uma metalização seguida pelo aparecimento de uma transição supercondutora. Portanto, as pequenas descontinuidades observadas para a razão c/a do SnSe₂ podem ser atribuídas as alterações no comportamento elétrico do regime semicondutor-metálico e a transição supercondutora, respectivamente. No caso do SnS₂, somente uma descontinuidade foi observada iniciando-se em 10 GPa. Assim, é possível que transições de segunda ordem também sejam observadas próximas a esta pressão para o composto SnS₂. Javed *et al.* [111] reportaram para o composto SnS₂ um aumento na condutividade elétrica e diminuição no *band gap* em ≈ 10 GPa, o que sugere uma mudança elétrica do comportamento semicondutor para metálico neste intervalo de pressão.

Conforme mencionado anteriormente, entre 7 e 10 GPa uma redução de 35% na fração relativa da fase SnSe₂ foi observado. Sabendo que a desordem química é um dos mecanismos responsáveis pelo processo de decomposição de ligas sob pressão e/ou temperatura, a influência desse mecanismo na decomposição da fase trigonal SnSe₂ foi investigado. Para isso o parâmetro de Cowley-Warren (α^{CW}) que fornece um valor da ordem química na primeira esfera de coordenação foi calculado. Este parâmetro é dado pela seguinte equação:

$$\alpha_{Sn-Se}^{CW} = 1 - \frac{N_{Sn-Se}}{c_{Se}[c_{Se}(N_{Sn-Sn} + N_{Sn-Se}) + c_{Sn}(N_{Se-Sn} + N_{Se-Se})]} \quad (53)$$

onde c_i representa a concentração e N_{ij} o número de coordenação. A literatura reporta que α^{CW} é zero para uma distribuição randômica de átomos, negativo quando há preferência para formação de pares heteropolares e positivo se pares homopolares são preferidos. Nesta tese, os valores de N_{ij} foram obtidos com o auxílio do software Crystal office® [95] e estão listados na Tabela 5.

Tabela 5: Parâmetros estruturais para os primeiros vizinhos encontrados para as ligas SnX₂ (X=Se ou S).

	Sn-Sn (Å)	Sn-X (Å)	X-Sn (Å)	X-X (Å)
SnSe ₂	6 em 3,811	6 em 2,682	3 em 2,682	12 em 3,793
SnS ₂ (Ref. [70])	6 em 3,646	6 em 2,56	3 em 2,56	12 em 3,634

A relação $c_i N_{ij} = c_j N_{ji}$ foi usada. Usando os valores da Tabela 5 na equação 53, o valor de $\alpha^{CW} = 0,31$ foi obtido tanto para o SnSe₂ quanto para o SnS₂, sugerindo que existe uma preferência para a formação de pares homopolares ou clusters na primeira esfera de coordenação. Isto indica que sob pressão a parte repulsiva do campo cristalino desenvolve um papel importante na estabilidade estrutural destes compostos.

A abordagem combinando o MR e a análise PDF foi aplicada aos dados estruturais listados na Tabela 2 para o SnSe₂, bem como aos dados reportados por Filsø *et al.* [70] para o SnS₂. Esta análise ofereceu a possibilidade de acompanhar o efeito da aplicação de altas pressões nas funções $G_{ij}(R)$ visando determinar quais pares são mais afetados. A dependência das funções parciais $G_{ij}(R)$ e totais $G(R)$ em função da pressão para os compostos SnSe₂ e SnS₂ estão mostrados nas Figuras 41 e 42, respectivamente. Nestas mesmas figuras encontram-se indicadas as correlações de pares mais afetadas.

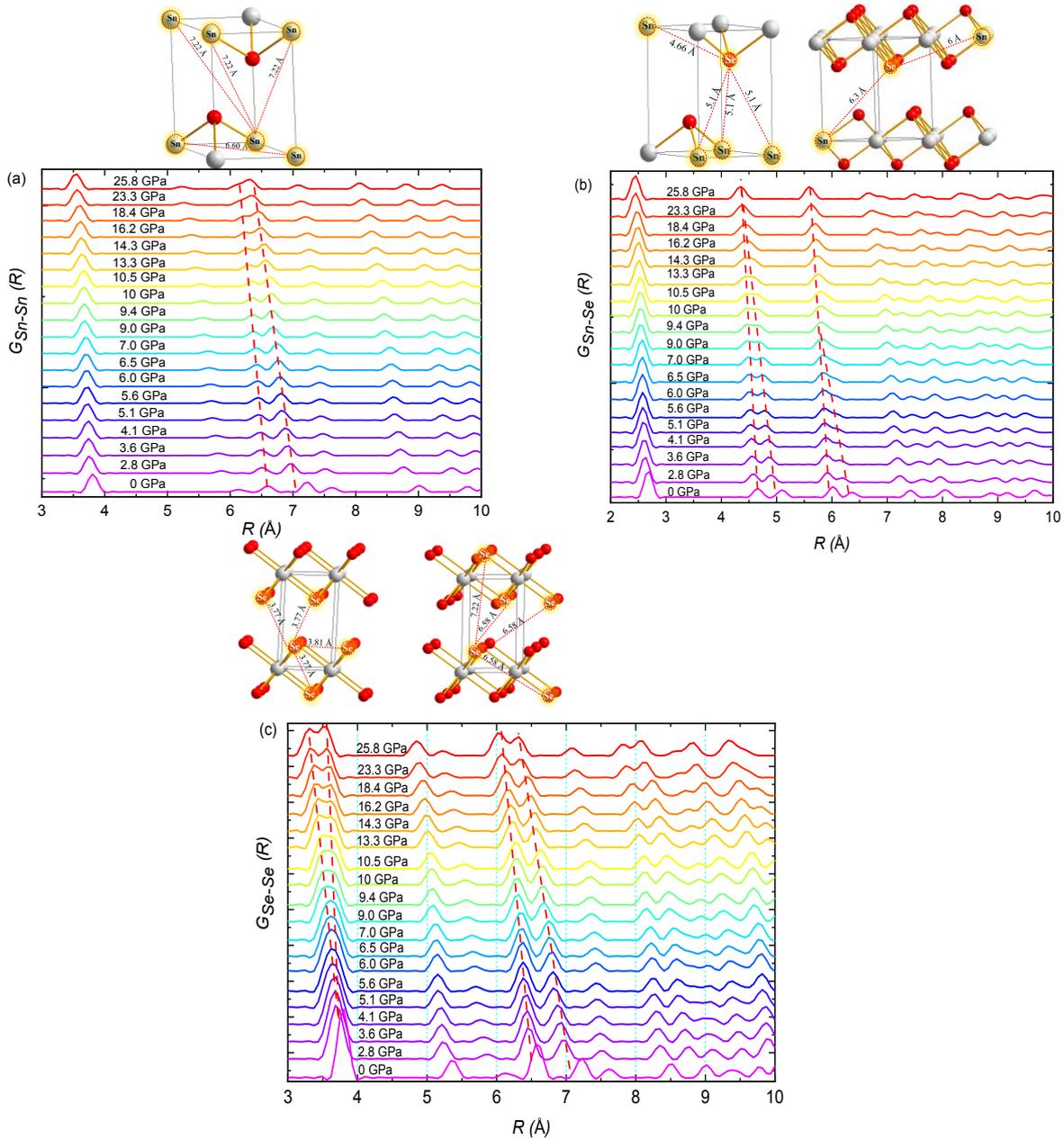


Figura 41: Dependência das funções parciais (a) $G_{\text{Sn-Sn}}(R)$, (b) $G_{\text{Sn-Se}}(R)$, (c) $G_{\text{Se-Se}}(R)$ em função da pressão para o SnSe₂.

Fonte: Autora.

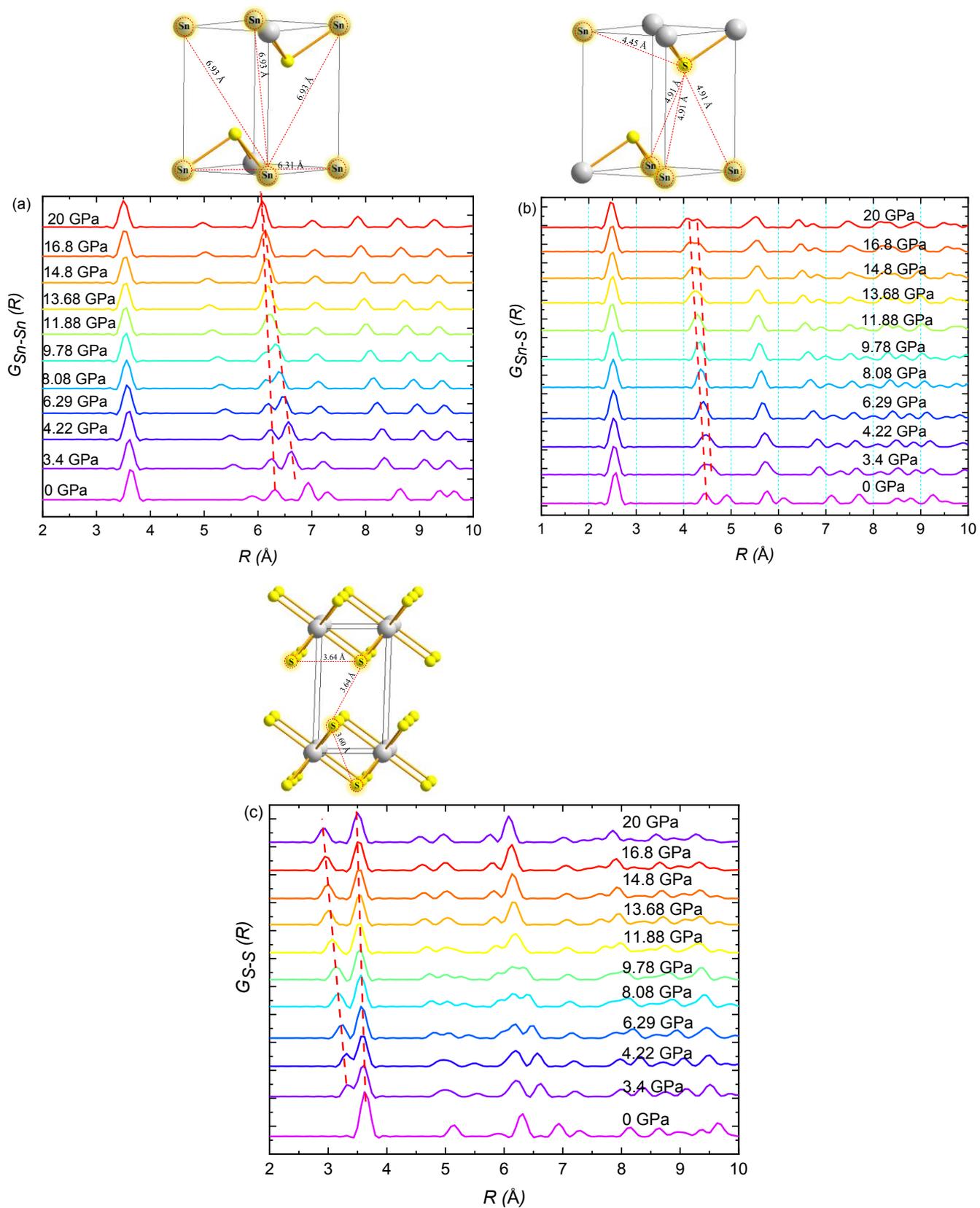


Figura 42: Dependência das funções parciais (a) $G_{\text{Sn-Sn}}(R)$, (b) $G_{\text{Sn-S}}(R)$ e (c) $G_{\text{S-S}}(R)$ em função da pressão para o SnS₂.

Fonte: Autora.

Para o SnSe₂, a função $G_{\text{Sn-Sn}}(R)$ [Figura 41 (a)] mostra que a esfera de coordenação localizada entre 6 e 7 Å é formada por duas subcamadas com tendência à sobreposição à medida que a pressão aumenta. Entre 10,5 e 18,4 GPa estas subcamadas estão parcialmente sobrepostas, enquanto para maiores pressões observa-se uma sobreposição total. Um comportamento análogo é observado para a função $G_{\text{Sn-Se}}(R)$ [Figura 41 (b)], onde as duas subcamadas que formam a segunda ($R= 4 - 5,5$ Å) e terceira ($R= 6$ Å) esfera de coordenação mostram-se totalmente sobrepostas em pressões maiores que 10 GPa. A função $G_{\text{Se-Se}}(R)$ [Figura 41 (c)] apresenta para a primeira esfera de coordenação ($R=3,7$ Å) uma tendência de separação das subcamadas, especialmente para pressões superiores a 10,5 GPa. Para as esferas de coordenação localizadas em $R > 3,7$ Å, as subcamadas são parcialmente sobrepostas até a mais alta pressão aplicada.

Para o SnS₂, a função $G_{\text{Sn-Sn}}(R)$ [Figura 42 (a)] mostra que a esfera de coordenação localizada entre 6 e 7 Å é formada por duas subcamadas com tendência a sobreposição a medida que a pressão aumenta. Entre 10,5 e 18,4 GPa estas subcamadas estão parcialmente sobrepostas, enquanto para maiores pressões observa-se uma sobreposição total. Um comportamento análogo é observado para a função $G_{\text{Sn-S}}(R)$ [Figura 42 (b)], onde as duas subcamadas que formam a segunda ($R= 4 - 5,5$ Å) e terceira ($R=6$ Å) esferas de coordenação mostram-se totalmente sobrepostas em pressões maiores que 10 GPa. A função $G_{\text{S-S}}(R)$ [Figura 42 (c)] apresenta na primeira esfera de coordenação ($R=3,7$ Å) uma tendência de separação das subcamadas, especialmente para pressões superiores a 10,5 GPa. Para as esferas de coordenação localizadas em $R > 3,7$ Å, as subcamadas são parcialmente sobrepostas até a mais alta pressão aplicada. Como consequência de todas as alterações nas funções parciais $G_{ij}(R)$ descritas anteriormente, as funções totais $G_{\text{SnSe}_2}(R)$ e $G_{\text{SnS}_2}(R)$ mostradas na Figura 43, respectivamente, exibem diferentes comportamentos para as esferas de coordenação.

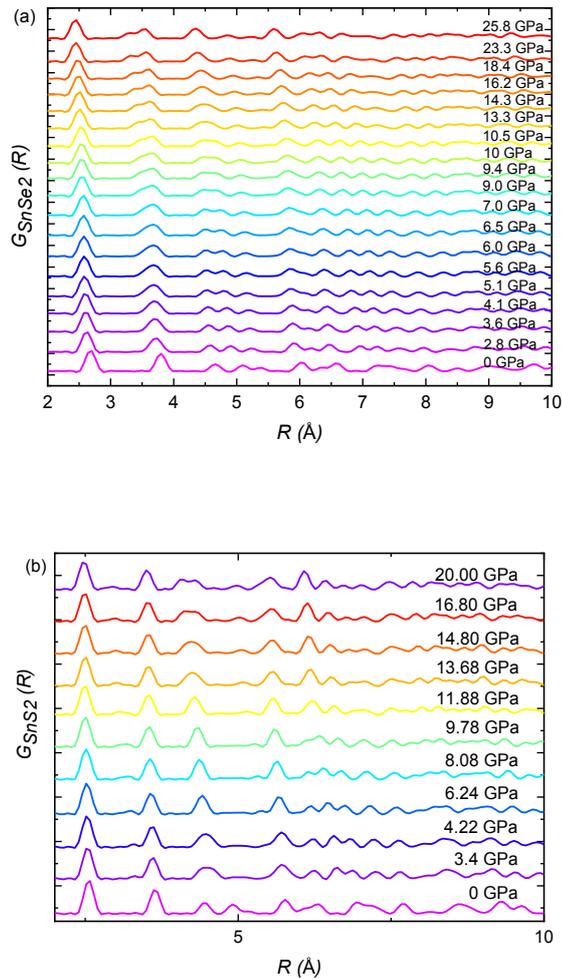


Figura 43: Dependência das funções totais (a) $G_{\text{SnSe}_2}(R)$ e (b) $G_{\text{SnS}_2}(R)$ em função da pressão.
Fonte: Autora.

Estes resultados sugerem que os compostos SnSe_2 e SnS_2 devem apresentar comportamentos distintos sob altas pressões. É interessante relacionar as alterações observadas nas funções parciais $G_{ij}(R)$ e totais $G(R)$ com a estrutura eletrônica e propriedades de transporte dos compostos SnSe_2 e SnS_2 em função da pressão. Assim, é possível avaliar o papel das interações atômicas das intercamadas e intracamadas para a melhoria dos parâmetros termoelétricos como o aumento da pressão.

Javed *et al.* [111], usando cálculos *ab initio* e o modelo semiclássico de Boltzmann, investigaram as propriedades termoelétricas do composto SnS_2 a pressão ambiente (0 GPa), 10 GPa e 20 GPa combinadas com as temperaturas de 300 K, 500 K e 800 K. Em 0 GPa, uma forte anisotropia na condutividade elétrica σ foi reportada com maior valor ao longo do eixo cristalográfico a do que ao longo do eixo cristalográfico c ($\sigma_a > \sigma_c$). De acordo com os autores, a aplicação de altas pressões além da diminuição dos parâmetros de rede provocou mudanças

na estrutura eletrônica, diminuição no *band gap* e nas distâncias S-S e Sn-S. Em 10 GPa e para todas as temperaturas um aumento na condutividade elétrica é verificado e a forte anisotropia observada em 0 GPa torna-se ausente ($\sigma_a \approx \sigma_c$) com o fator de potência termoelétrica quase isotrópico. Isso sugere uma mudança elétrica do comportamento semicondutor para metálico no intervalo de 0 a 10 GPa. Em 20 GPa e para todas as temperaturas, a condutividade elétrica σ mostra uma anisotropia diferente da observada em 0 GPa, uma vez que σ ao longo do eixo cristalográfico *a* é menor do que ao longo do eixo cristalográfico *c* ($\sigma_a < \sigma_c$). Um comportamento semelhante foi observado para o fator de potência termoelétrica, assim como um aumento em seu valor. Em 20 GPa e 800 K, o aumento no fator de potência conduziu a valores de $1 < ZT < 2,5$.

Zhou *et al.* [18], usando cálculo de primeiros princípios e a teoria semiclássica de Boltzmann, investigaram a estrutura eletrônica e as propriedades termoelétricas das monocamadas e bicamadas do composto SnSe₂ a pressão ambiente (0 GPa), 10 GPa e 20 GPa à temperatura ambiente. Segundo esses pesquisadores, para as monocamadas do SnSe₂, a estrutura eletrônica sob pressão é controlada pela dependência dos parâmetros de rede com a pressão. Para as bicamadas, a estrutura eletrônica sob pressão é dominada por interações intracamadas e intercadas. Ainda segundo os autores, a condutividade elétrica e o fator de potência termoelétrica podem ser melhorados pela aplicação de pressão externa.

As funções parciais $G_{ij}(R)$ (Figuras 41 e 42) e totais $G(R)$ (Figura 43) mostram que as transformações nas propriedades elétricas sem transições de fase estruturais envolvem, além dos primeiros vizinhos, outras esferas de coordenação e diferentes pares atômicos. Com base nesses resultados, pode-se inferir que a diminuição nas distâncias intercadas e intracamadas em função da pressão são de fundamental importância para a melhora na performance termoelétrica dos compostos SnS₂ e SnSe₂ relatado nas Refs. [18] e [109].

CAPÍTULO 6: Conclusões e perspectivas futuras

Nesta tese o comportamento estrutural da fase nanoestruturada SnSe₂ foi estudada no regime de altas pressões por medidas de DRX com aplicação *in situ* de pressão em uma DAC. Além disso, a análise PDF foi aplicada aos dados obtidos para compreensão da sua estabilidade estrutural e melhora nas propriedades termoelétricas em função da pressão. Entre 7 e 9 GPa, observamos a nucleação de uma nova fase SnSe₂ compatível com uma estrutura ortorrômbica (S. G. Pnam, N° 62) de caráter irreversível. Entretanto, devido ao pequeno número de linhas de difração disponível para se tirar uma conclusão definitiva, são necessários estudos adicionais visando medir padrões de difração DRX contendo um maior número de linhas de difração para pressões superiores a 9 GPa. O módulo de *bulk* ($27,27 \pm 8,86$) GPa e sua derivada ($8,97 \pm 5,73$), bem como os módulos lineares ao longo dos eixos cristalográfico *a* ($55,32 \pm 10,35$) GPa e *c* ($9,97 \pm 1,62$) GPa para a fase SnSe₂ foram também estimados. Os resultados obtidos mostram que a energia necessária para causar deformação ao longo do eixo cristalográfico *a* é cerca de ≈ 6 vezes maior que ao longo do eixo cristalográfico *c*.

A análise PDF aplicada a fase SnSe₂ e aos dados da literatura para o seu composto isoestrutural SnS₂, indica que os efeitos de altas pressões nestes compostos são distintos e, conseqüentemente, suas propriedades de altas pressões provavelmente são diferentes. Desta análise pode-se inferir ainda que a melhora na performance termoelétrica em função da pressão reportada na literatura para estes compostos envolve além dos primeiros vizinhos outras esferas de coordenação e respectiva diminuição nas distâncias intercamadas e intracamadas.

A decomposição parcial da fase trigonal SnSe₂ apresenta indícios de que a sua estabilidade estrutural foi afetada. Assim, a realização de novos estudos envolvendo pressões superiores a 25,8 GPa e com variação de temperatura poderá revelar uma instabilidade estrutural ainda não observada experimentalmente na literatura para este composto.

Sendo assim, nesta tese, a combinação da técnica de caracterização DRX em conjunto com o MR e análise PDF provou-se ser uma poderosa ferramenta para acessar informações estruturais de compostos quando submetidos a condições extremas de pressão e/ou temperatura. No âmbito da ciência e engenharia de materiais, isso é de extrema importância e apresenta-se como possibilidade para uma compreensão mais aprofundada não somente da evolução estrutural dos materiais em função da pressão como das propriedades emergentes nessas condições.

REFERÊNCIAS

- [1] S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon,” *Nature*, vol. 354, no. 6348, pp. 56–58, Nov. 1991.
- [2] W. Choi, N. Choudhary, G. H. Han, J. Park, D. Akinwande, and Y. H. Lee, “Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications,” *Mater. Today*, vol. 20, no. 3, pp. 116–130, Apr. 2017.
- [3] K. S. Novoselov *et al.*, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films,” *Source Sci. New Ser. Gene Expr. Genes Action*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.
- [4] A. A. Balandin *et al.*, “Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene,” *Nano Lett.*, vol. 8, no. 3, pp. 902–907, Mar. 2008.
- [5] S. Bae *et al.*, “Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 8, pp. 574–578, Aug. 2010.
- [6] “Chalcogenides fill the gap,” *Nat. Mater.*, vol. 13, no. 12, pp. 1073–1073, Dec. 2014.
- [7] A. V. Kolobov and J. Tominaga, *Chalcogenides: Metastability and Phase Change Phenomena*, vol. 164. 2012.
- [8] S. M. Kwon *et al.*, “High-performance and scalable metal-chalcogenide semiconductors and devices via chalco-gel routes,” *Sci. Adv.*, vol. 4, no. 4, p. eaap9104, Apr. 2018.
- [9] H. Mamur, M. R. A. Bhuiyan, F. Korkmaz, and M. Nil, “A review on bismuth telluride (Bi₂Te₃) nanostructure for thermoelectric applications,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, no. October, pp. 4159–4169, 2018.
- [10] L. D. Zhao *et al.*, “Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals,” *Nature*, vol. 508, no. 7496, pp. 373–377, 2014.
- [11] A. T. Duong *et al.*, “High thermoelectric power factor in SnSe₂ thin film grown on Al₂O₃ substrate,” *Mater. Res. Express*, vol. 6, no. 6, p. 066420, Mar. 2019.
- [12] Y. Ding, B. Xiao, G. Tang, and J. Hong, “Transport properties and high thermopower of SnSe₂: A full ab-initio investigation,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 1, pp. 225–236, 2017.
- [13] A. Gaul, Q. Peng, D. J. Singh, G. Ramanath, and T. Borca-Tasciuc, “Pressure-induced insulator-to-metal transitions for enhancing thermoelectric power factor in bismuth telluride-based alloys,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, no. 20, pp. 12784–12793, 2017.
- [14] G. Yang, H. Cui, D. Ma, and C. He, “The elastic and thermoelectric properties of the

- Zintl compound $\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Sb}_6$ under high pressure,” *J. Appl. Phys.*, vol. 116, no. 22, p. 223709, Dec. 2014.
- [15] S. Hao, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, and C. Wolverton, “Research Update: Prediction of high figure of merit plateau in SnS and solid solution of (Pb,Sn)S,” *APL Mater.*, vol. 4, no. 10, p. 104505, 2016.
- [16] S. Hao, F. Shi, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, and C. Wolverton, “Computational Prediction of High Thermoelectric Performance in Hole Doped Layered GeSe,” *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 9, pp. 3218–3226, May 2016.
- [17] O. B. Tsiok, L. G. Khvostantsev, I. A. Smirnov, and A. V. Golubkov, “Electron and Lattice Stages in the Valence Transition in SmTe under a High Hydrostatic Pressure,” *J. Exp. Theor. Phys.*, vol. 100, no. 4, p. 752, 2005.
- [18] D. Zou, C. Yu, Y. Li, Y. Ou, and Y. Gao, “Pressure-induced enhancement in the thermoelectric properties of monolayer and bilayer SnSe₂,” *R. Soc. Open Sci.*, vol. 5, no. 3, p. 171827, Mar. 2018.
- [19] Y. Ma *et al.*, “Transparent dense sodium,” *Nature*, vol. 458, no. 7235, pp. 182–185, 2009.
- [20] T. Matsuoka and K. Shimizu, “Direct observation of a pressure-induced metal-to-semiconductor transition in lithium,” *Nature*, vol. 458, no. 7235, pp. 186–189, 2009.
- [21] A. Katrusiak, “High-pressure crystallography,” *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.*, vol. 64, no. 1, pp. 135–148, Jan. 2008.
- [22] H. Yu, W. Lao, L. Wang, K. Li, and Y. Chen, “Pressure-Stabilized Tin Selenide Phase with an Unexpected Stoichiometry and a Predicted Superconducting State at Low Temperatures,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 118, no. 13, pp. 1–5, 2017.
- [23] K. Nguyen-Cong, J. M. Gonzalez, B. A. Steele, and I. I. Oleynik, “Tin-Selenium Compounds at Ambient and High Pressures,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 32, pp. 18274–18281, 2018.
- [24] J. Ying, H. Paudyal, C. Heil, X.-J. Chen, V. V. Struzhkin, and E. R. Margine, “Unusual Pressure-Induced Periodic Lattice Distortion in SnSe₂,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 121, no. 2, p. 027003, Jul. 2018.
- [25] Y. Zhou *et al.*, “Pressure-Induced Metallization and Robust Superconductivity in Pristine 1T-SnSe₂,” *Adv. Electron. Mater.*, vol. 4, no. 8, pp. 1–7, 2018.
- [26] Z. V. Borges *et al.*, “Study of structural, optical and thermal properties of nanostructured SnSe₂ prepared by mechanical alloying,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 169, pp. 47–54, 2016.
- [27] Z. V. Borges, C. M. Poffo, J. C. de Lima, S. M. de Souza, D. M. Trichês, and R. S. de

- Biasi, “Structural, Thermal, Optical, and Photoacoustic Study of Mechanically Alloyed Nanocrystalline SnTe,” *Mater. Res.*, vol. 21, no. 4, 2018.
- [28] C. M. Poffo, J. C. de Lima, S. M. Souza, D. M. Trichês, Z. V. Borges, and R. S. de Biasi, “Synthesis and properties of nanostructured GeSb₄Te₇ prepared by mechanical alloying,” *J. Mater. Sci.*, vol. 53, no. 19, pp. 13451–13463, Oct. 2018.
- [29] Z. V. Borges, C. M. Poffo, J. C. de Lima, S. M. Souza, D. M. Trichês, and R. S. de Biasi, “High-pressure angle-dispersive X-ray diffraction study of mechanically alloyed SnSe₂,” *J. Appl. Phys.*, vol. 124, no. 21, p. 215901, Dec. 2018.
- [30] R. G. Dickinson and L. Pauling, “The crystal structure of molybdenite,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 45, no. 6, pp. 1466–1471, 1923.
- [31] J. Lee *et al.*, “Two-dimensional layered MoS₂ biosensors enable highly sensitive detection of biomolecules,” *Sci. Rep.*, vol. 4, pp. 1–7, 2014.
- [32] N. Perea-López *et al.*, “CVD-grown monolayered MoS₂ as an effective photosensor operating at low-voltage,” *2D Mater.*, vol. 1, no. 1, 2014.
- [33] H. Chen, T. Liu, Z. Su, L. Shang, and G. Wei, “2D transition metal dichalcogenide nanosheets for photo/thermo-based tumor imaging and therapy,” *Nanoscale Horizons*, vol. 3, no. 2, pp. 74–89, 2018.
- [34] M. Chhowalla, Z. Liu, and H. Zhang, “Two-dimensional transition metal dichalcogenide (TMD) nanosheets,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 9, pp. 2584–2586, 2015.
- [35] A. R. Verma, P. Krishna, and H. M. Otte, “Polymorphism and Polytypism in Crystals,” *Phys. Today*, vol. 20, no. 3, pp. 111–115, 1967.
- [36] B. Pałosz, “Reasons for polytypism of crystals of the type MX₂ II. Clasification of faults and structural series of polytypes; Conditions of polytypic growth of CdI₂, PbI₂, CdBr₂, SnS₂, SnSe₂ and Ti_{1.2}S₂,” *Phys. Status Solidi*, vol. 80, no. 1, pp. 11–41, 1983.
- [37] A. V. Kolobov and J. Tominaga, *Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides*, vol. 239. Cham: Springer International Publishing, 2016.
- [38] B. Z. Sun, Z. Ma, C. He, and K. Wu, “Anisotropic thermoelectric properties of layered compounds in SnX₂ (X = S, Se): A promising thermoelectric material,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 44, pp. 29844–29853, 2015.
- [39] G. Zhang and Y. W. Zhang, “Thermoelectric properties of two-dimensional transition metal dichalcogenides,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 5, no. 31, pp. 7684–7698, 2017.
- [40] O. Hamilton, “TAPP software version 2.2,” *Wade Court ES Microw. Inc*, 1990.
- [41] M. Achimovičová, A. Rečnik, M. Fabián, and P. Baláž, “Characterization of tin selenides

- synthesized by high-energy milling,” 2011.
- [42] J. S. Narro-Rios, M. Ramachandran, D. Martínez-Escobar, and A. Sánchez-Juárez, “Ultrasonic spray pyrolysis deposition of SnSe and SnSe₂ using a single spray solution,” *J. Semicond.*, vol. 34, no. 1, 2013.
- [43] M. Achimovičová *et al.*, “Structural and morphological study of mechanochemically synthesized tin diselenide,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 16, pp. 5873–5876, 2011.
- [44] R. Y. Wang *et al.*, “Electronic and optical switching of solution-phase deposited SnSe₂ phase change memory material,” *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 11, 2011.
- [45] M. Micoulaut, W. Wełnic, and M. Wuttig, “Structure of the liquid and the crystal of the phase-change material SnSe₂: First-principles molecular dynamics,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 78, no. 22, pp. 1–8, 2008.
- [46] X. Zhou *et al.*, “Ultrathin SnSe₂ Flakes Grown by Chemical Vapor Deposition for High-Performance Photodetectors,” *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 48, pp. 8035–8041, 2015.
- [47] J. F. Li, W. S. Liu, L. D. Zhao, and M. Zhou, “High-performance nanostructured thermoelectric materials,” *NPG Asia Mater.*, vol. 2, no. 4, pp. 152–158, 2010.
- [48] S. V. Ovsyannikov and V. V. Shchennikov, “High-pressure routes in the thermoelectricity or how one can improve a performance of thermoelectrics,” *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 3, pp. 635–647, 2010.
- [49] H. Gleiter, “Nanocrystalline materials,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 33, no. 4, pp. 223–315, 1989.
- [50] C. Suryanarayana and C. C. Koch, “Nanocrystalline materials – Current research and future directions,” *Hyperfine Interact.*, vol. 130, no. 1–4, pp. 5–44, 2000.
- [51] J. C. de Lima, V. H. dos Santos, T. A. Grandi, P. C. T. D’Ajello, and A. Dmitriev, “Thermodynamic considerations about the formation of alloys by mechanical alloying,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 62, no. 13, pp. 8871–8877, 2000.
- [52] H. Gleiter, “Materials with ultrafine microstructures: Retrospectives and perspectives,” *Nanostructured Mater.*, vol. 1, pp. 1–19, 1992.
- [53] Y. Yang, M. C. Gupta, and K. L. Dudley, “Towards cost-efficient EMI shielding materials using carbon nanostructure-based nanocomposites,” *Nanotechnology*, vol. 18, no. 34, 2007.
- [54] S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, and E. Duguet, “Magnetic nanoparticle design for medical diagnosis and therapy,” *J. Mater. Chem.*, vol. 14, no. 14, p. 2161, 2004.
- [55] I. P. Lipscomb and L. D. M. Nokes, *The application of shape memory alloys in medicine.*

- 1996.
- [56] Z. H. Chen, J. S. Jie, L. B. Luo, H. Wang, C. S. Lee, and S. T. Lee, “Applications of silicon nanowires functionalized with palladium nanoparticles in hydrogen sensors,” *Nanotechnology*, vol. 18, no. 34, 2007.
- [57] A. S. Aricò, P. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, and W. van Schalkwijk, “Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices,” *Nat. Mater.*, vol. 4, no. 5, pp. 366–377, May 2005.
- [58] D. M. Rowe and V. S. Shukla, “The effect of phonon-grain boundary scattering on the lattice thermal conductivity and thermoelectric conversion efficiency of heavily doped fine-grained, hot-pressed silicon germanium alloy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 52, no. 12, pp. 7421–7426, 1981.
- [59] M. S. El-Eskandarany, *Mechanical Alloying*, vol. 13, no. 1. Elsevier, 2015.
- [60] J. M. Recio, J. M. Menendez, and A. O. la Roza, *An Introduction to High-Pressure Science and Technology*. CRC Press, 2015.
- [61] A. K. Tyagi and S. Banerjee, *Materials Under Extreme Conditions: Recent Trends And Future Prospects*, Elsevier. Estados Unidos, 2017.
- [62] C. A. Perottoni and J. A. H. Jornada, “Artigo de Revisão Física de Altas Pressões e a Câmara de Bigornas de Diamante,” *Rev. Física Apl. e Instrumentação*, vol. 17, no. 2, pp. 39–52, 2004.
- [63] N. Dubrovinskaia *et al.*, “Terapascal static pressure generation with ultrahigh yield strength nanodiamond,” *Sci. Adv.*, vol. 2, no. 7, p. e1600341, Jul. 2016.
- [64] N. M. Souza Neto and R. D. dos Reis, “Materiais sob condições extremas,” *Cienc. Cult.*, vol. 69, no. 3, pp. 37–41, Jul. 2017.
- [65] R. A. Forman, G. J. Piermarini, J. D. Barnett, and S. Block, “Pressure Measurement Made by the Utilization of Ruby Sharp-Line Luminescence,” *Science (80-.)*, vol. 176, no. 4032, pp. 284–285, Apr. 1972.
- [66] “Diretório dos grupos de pesquisa no Brasil.” [Online]. Available: <http://lattes.cnpq.br/web/dgp>.
- [67] J. H. Rose, J. R. Smith, F. Guinea, and J. Ferrante, “Universal features of the equation of state of metals,” *Phys. Rev. B*, vol. 29, no. 6, pp. 2963–2969, Mar. 1984.
- [68] B. P. Singh, “A comparison of equations of state including the generalized Rydberg EOS,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 369, pp. 111–116, 2005.
- [69] J. W. Stewart, *El mundo de la alta presión*. 1972.

- [70] M. Ø. Filsø, E. Eikeland, J. Zhang, S. R. Madsen, and B. B. Iversen, “Atomic and electronic structure transformations in SnS₂ at high pressures: a joint single crystal X-ray diffraction and DFT study,” *Dalt. Trans.*, vol. 45, no. 9, pp. 3798–3805, 2016.
- [71] D. Zhou *et al.*, “Pressure-induced metallization and superconducting phase in ReS₂,” *npj Quantum Mater.*, vol. 2, no. 1, p. 19, Dec. 2017.
- [72] D. M. Trichês *et al.*, “High-pressure phase transformation of nanometric ZnSb prepared by mechanical alloying,” *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 1, p. 013509, Jul. 2009.
- [73] C. M. Poffo *et al.*, “Structural and optical studies of FeSb₂ under high pressure,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 407, no. 24, pp. 4686–4694, Dec. 2012.
- [74] S. V Ovsyannikov *et al.*, “Enhanced power factor and high-pressure effects in (Bi,Sb)₂(Te,Se)₃ thermoelectrics,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 14, p. 143901, Apr. 2015.
- [75] K. G. Prasad, S. K. Kannam, and S. P. Sathian, “Tunable thermoelectric properties of SnS₂ under high pressure at room temperature,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 556, no. October 2018, pp. 97–102, Mar. 2019.
- [76] Y. Wu *et al.*, “Promising thermoelectric performance in van der Waals layered SnSe₂,” *Mater. Today Phys.*, vol. 3, pp. 127–136, 2017.
- [77] R. M. Hazen and L. W. Finger, “The crystal structures and compressibilities, of layer minerals at high pressure.,” *Am. Mineral.*, vol. 63, pp. 289–292, 1978.
- [78] K. Knorr, L. Ehm, M. Hytha, B. Winkler, and W. Depmeier, “The High Pressure Behaviour of SnS₂: X-Ray Powder Diffraction and Quantum Mechanical Calculations up to 10 GPa,” *Phys. status solidi*, vol. 223, no. 2, pp. 435–440, Jan. 2001.
- [79] S. V Bhatt, M. P. Deshpande, V. Sathe, and S. H. Chaki, “Effect of pressure and temperature on Raman scattering and an anharmonicity study of tin dichalcogenide single crystals,” *Solid State Commun.*, vol. 201, pp. 54–58, Jan. 2015.
- [80] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Metallurgy Series Morris Cohen, 1956.
- [81] A. P. Hammersley, “FIT2D V9. 129 Reference Manual V3. 1,” *Inter Rep ESRF98HA01*, ESRF, Grenoble, 1998.
- [82] J. C. de Lima, Z. V. Borges, C. M. Poffo, S. M. Souza, D. M. Trichês, and R. S. de Biasi, “Approach combining the Rietveld method and pairs distribution function analysis to study crystalline materials under high-pressure and/or temperature: Application to rhombohedral Bi₂Te₃ phase,” Mar. 2018.

- [83] H. M. Rietveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures," *J. Appl. Crystallogr.*, 1969.
- [84] C. de O. P. Santos, "Aplicações do Método de Rietveld," 2006. [Online]. Available: <https://is.gd/4dGGhS>. [Accessed: 03-Jun-2019].
- [85] A. C. Larson and R. B. Von Dreele, "Manual General Structure Analysis System (GSAS)," *Los Alamos Natl. Lab. Rep. LAUR 86-748*, 2004.
- [86] R. A. Young, "The Rietveld Method," *Oxford Univ. Press Inc. United States*, 1993.
- [87] H. P. Klung and L. E. Alexander, *X-ray diffraction procedures: For polycrystalline and amorphous materials*. New York: John Wiley & Sons, 1964.
- [88] A. S. Ferreira, P. R. Rovani, J. C. de Lima, and A. S. Pereira, "High-pressure study of $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}$ powder produced by mechanical alloying," *J. Appl. Phys.*, vol. 117, no. 7, p. 075901, Feb. 2015.
- [89] T. E. Faber and J. M. Ziman, "A theory of the electrical properties of liquid metals," *Philos. Mag.*, vol. 11, no. 109, pp. 153–173, Jan. 1965.
- [90] C. N. J. Wagner, "in *Liquid Metals. Chemistry and Physics*," Ed. by S. Z. Beer (*Marcel Dekker, New York, 1972*), p. 257.
- [91] J. C. de Lima *et al.*, "Structural study of an amorphous NiZr_2 alloy by anomalous wide-angle x-ray scattering and reverse Monte Carlo simulations," *Phys. Rev. B*, vol. 67, no. 9, p. 094210, Mar. 2003.
- [92] A. da S. Ferreira, P. B. Prates, C. M. Poffo, J. C. de Lima, and R. S. de Biasi, "Structural and Photoacoustic Study of $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ Prepared by Mechanical Alloying," *Mater. Res.*, vol. 20, no. 4, pp. 1072–1081, 2017.
- [93] P. R. Rovani, A. S. Ferreira, A. S. Pereira, and J. C. de Lima, "Effect of pressure on nanostructured $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$," *J. Appl. Phys.*, vol. 122, no. 3, p. 035904, 2017.
- [94] "Inorganic Crystal Structure Database – ICSD," *Gmelin-Institut für Anorganische Chemie and Fachinformationszentrum FIZ Karlsruhe*, 1995. .
- [95] "Atomic Softek. Crystal Office 98 software. Hamilton: Atomic Softek." .
- [96] "Periodic Table." [Online]. Available: <https://periodictable.com/Elements/050/data.html>.
- [97] A. R. Yavari, P. J. Desré, and T. Benameur, "Mechanically driven alloying of immiscible elements," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 68, no. 14, pp. 2235–2238, Apr. 1992.
- [98] J. C. de Lima, V. H. F. dos Santos, T. A. Grandi, P. C. T. D'Ajello, and A. Dmitriev, "Thermodynamic considerations about the formation of alloys by mechanical alloying,"

- Phys. Rev. B*, vol. 62, no. 13, pp. 8871–8877, Oct. 2000.
- [99] S. M. Souza, D. M. Trichês, J. C. de Lima, T. A. Grandi, and R. S. de Biasi, “Structural, optical and photoacoustic study of Sb₂Te₃ prepared by mechanical alloying,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 405, no. 13, pp. 2807–2814, Jul. 2010.
- [100] C. M. Poffo, J. C. de Lima, S. M. Souza, D. M. Trichês, T. A. Grandi, and R. S. de Biasi, “Structural, thermal and optical study of nanocrystalline silicon produced by ball milling,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 41, no. 12, pp. 1606–1609, Dec. 2010.
- [101] T. P. McLean, *The Absorption Edge Spectrum of Semiconductors*. New York: John Wiley & Sons; In: Gibson AF, ed. *Progress in Semiconductors*. Vol 5., 1960.
- [102] D. Martínez-Escobar, M. Ramachandran, A. Sánchez-Juárez, and J. S. Narro Rios, “Optical and electrical properties of SnSe₂ and SnSe thin films prepared by spray pyrolysis,” *Thin Solid Films*, vol. 535, pp. 390–393, May 2013.
- [103] G. Busch, C. Fröhlich, F. Hulliger, and E. Steigmeier, “Struktur, elektrische und thermoelektrische,” *Helv. Phys. Acta.*, vol. 34, pp. 359–368, 1961.
- [104] J. C. de Lima *et al.*, “Structural and thermal study of nanostructured GaSb alloy prepared by mechanical alloying,” *J. Alloys Compd.*, vol. 436, no. 1–2, pp. 13–18, 2007.
- [105] G. Rousset, F. Lepoutre, and L. Bertrand, “Influence of thermoelastic bending on photoacoustic experiments related to measurements of thermal diffusivity of metals,” *J. Appl. Phys.*, vol. 54, no. 5, pp. 2383–2391, May 1983.
- [106] B. Pałosz, E. Salje, and IUCr, “Lattice parameters and spontaneous strain in AX₂ polytypes: CdI₂, PbI₂ SnS₂ and SnSe₂,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 22, no. 6, pp. 622–623, Dec. 1989.
- [107] F. Yu, J.-X. Sun, and Y.-H. Zhou, “The high-pressure phase transition of TiS₂ from first-principles calculations,” *Solid State Sci.*, vol. 12, no. 10, pp. 1786–1790, Oct. 2010.
- [108] T. Takahashi, W. A. Bassett, and H.-K. Mao, “Isothermal compression of the alloys of iron up to 300 kilobars at room temperature: Iron-nickel alloys,” *J. Geophys. Res.*, vol. 73, no. 14, pp. 4717–4725, 1968.
- [109] R. J. Angel, M. Alvaro, and J. Gonzalez-Platas, “EosFit7c and a Fortran module (library) for equation of state calculations,” *Zeitschrift für Krist. Mater.*, vol. 229, no. 5, pp. 405–419, 2014.
- [110] F. Birch, “Finite Elastic Strain of Cubic Crystals,” *Phys. Rev.*, vol. 71, no. 11, pp. 809–824, Jun. 1947.
- [111] Y. Javed, M. A. Rafiq, and N. Ahmed, “Pressure-induced changes in the electronic

structure and enhancement of the thermoelectric performance of SnS₂: a first principles study,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 62, pp. 38834–38843, 2017.