

# CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ÓPTICA DO SISTEMA SEMICONDUTOR Sn-Se SINTETIZADO POR REAÇÃO DE ESTADO SÓLIDO

Gleison A. da Silva<sup>1,\*</sup>, Sérgio M. de Souza<sup>2</sup>, Daniela M. Trichês<sup>2</sup>

1. Estudante de IC da Universidade Federal do Amazonas - UFAM; \*g.adrianodasilva@gmail.com

2. Pesquisador(a) do Depto. de Física, UFAM, Manaus/AM

Palavras Chave: seleneto de estanho, difração de raios X, espectroscopia Raman.

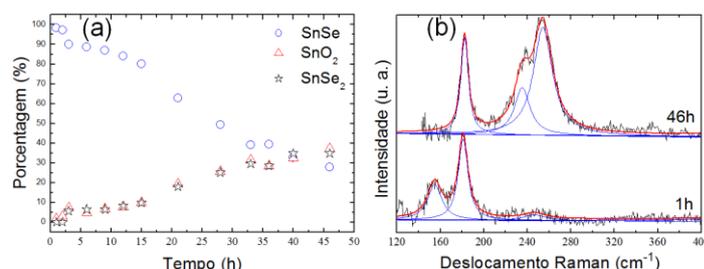
## Introdução

Policristalinos semicondutores IV-VI do sistema Sn-Se, são considerados uma fascinante classe de materiais na área de Ciência dos Materiais devido a suas estruturas em camadas semicondutoras e suas propriedades físicas diferenciadas como transições de fases estruturais devido a influência da temperatura e pressão e suas aplicações, tais como: alternativa aos materiais carbonáceos anódicos usado em baterias secundárias de lítio-íon, pois possuem diversas vantagens em desempenho de armazenamento de energia devido ao aumento do número de sítios eletroquimicamente ativos; e alternativa a geração de energia a partir do calor residual, pois possuem um elevado fator de potência e uma baixa condutividade térmica. Neste trabalho, ao discutir a formação de um material de interesse científico e tecnológico por rota metaestável, objetiva-se apresentar um estudo das propriedades físicas do sistema Sn-Se sintetizado por reação de estado sólido.

## Resultados e Discussão

Um composto multifásico foi obtido a partir dos seus precursores iniciais Sn e Se em 46h de processo de síntese no estado sólido. A evolução estrutural foi seguida da análise de padrões de difração de raios X usando radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.541838 \text{ \AA}$ ), onde foi observado a nucleação de uma fase estrutural ortorrômbica SnSe (S.G. Pnma) em poucos minutos de processo de síntese. Com o aumento do tempo de reação, verificou-se uma fase estrutural hexagonal SnSe<sub>2</sub> (S.G. P-3m1), um dióxido de estrutura tetragonal do tipo rutilo SnO<sub>2</sub> (S.G. P42/mnm) e também alterações sequenciais no empilhamento de planos destas estruturas. Este tipo de falha e/ou defeito pode ser entendido neste material do sistema Sn-Se, uma vez que estruturas de cristal de calcogenetos metálicos tipo-CdI<sub>2</sub>, que podem ter tanto geometria octaédrica ou prismática trigonal, em conjunto com a plasticidade da força van der Waals que permitem diferentes padrões de empilhamento para as camadas sucessivas, dá origem a polimorfismos no metal. De acordo com Palosz et al. [1], os mais comuns são polítipos 2H e 18R. Todo o processo de transformação das fases estruturais do material pode ser entendido, uma vez que as reações são termodinamicamente possível por causa dos valores negativos da variação de entalpia da fase ortorrômbica ( $\Delta H_{298}^0 = -88.7 \text{ kJ/mol}$ ) e hexagonal ( $\Delta H_{298}^0 = -121 \text{ kJ/mol}$ ) [2]. Com a simulação estrutural Rietveld, usando o General Structural Analysis Software (GSAS), a porcentagem relativa do material em 40h de processo de síntese apresentou uma proporção de 33,3% para cada fase estrutural (figura 1a). Pela análise de linha única, o tamanho de cristalito aparente foi obtido usando a fórmula de Scherrer  $D = 0.9\lambda/\beta\text{Lcos}(\theta)$ . Onde  $\theta$  é o ângulo de difração,  $\lambda$  é o comprimento de onda de raios X e  $\beta\text{L}$  é as

larguras integrais Lorentzianas da linha de difração. Foi obtido os valores  $D = (14,4 \pm 0,1)$ ,  $(11,0 \pm 0,1)$  e  $(18,7 \pm 0,1)$  nm para as fases SnSe, SnSe<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>, respectivamente. A figura 1b mostra os modos vibracionais por excitação Raman da amostra 1h e 46h. A fim de distinguir cada pico utilizou-se o menor número de Lorentzianas possíveis. Assim, permitiu atribuir os picos 153, 185 e 244  $\text{cm}^{-1}$  de modos A<sub>g</sub>, A<sub>g1</sub> e E<sub>u</sub> (TO), as fases estruturais ortorrômbica-SnSe, hexagonal-SnSe<sub>2</sub> e tetragonal-SnO<sub>2</sub>. Como o SnSe<sub>2</sub> pode solidificar, de acordo com a temperatura em polítipos com simetria diferentes, então as diferentes formas do SnSe<sub>2</sub> implicam em diferentes modos vibracionais moleculares [3].



**Figura 1.** (a) Porcentagem relativa de fases estruturais versus tempo de reação do material; (b) Modos Raman ativos ajustados utilizando função Lorentziana.

## Conclusões

Os resultados obtidos durante a realização deste trabalho mostraram a eficiência da reação de estado sólido na obtenção da amostra do sistema Sn-Se. No que tange o estudo sistemático da evolução estrutural dos padrões de difração de raios X do material, foi observado a nucleação da fase ortorrômbica SnSe, da fase hexagonal SnSe<sub>2</sub> e da fase tetragonal SnO<sub>2</sub> em pouco tempo de síntese. Em 40h de reação, a proporção de cada fase do material foi de 33,3%. O método de linha única foi aplicada para obter o tamanho de cristalito aparente. O espalhamento Raman permitiu atribuir os modos A<sub>g</sub>, A<sub>g1</sub> e E<sub>u</sub> (TO) as fases estruturais SnSe, SnSe<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>.

## Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio do CNPq.

[1] PAŁOSZ, B.; SALJE, E. Lattice parameters and spontaneous strain in AX<sub>2</sub> polytypes: CdI<sub>2</sub>, PbI<sub>2</sub> SnS<sub>2</sub> and SnSe<sub>2</sub>. *Journal of applied crystallography*, v. 22, n. 6, p. 622-623, 1989.

[2] ACHIMOVIČOVÁ, Marcela et al. Characterization of tin selenides synthesized by high-energy milling. *Acta Montanistica Slovaca*, v. 16, n. 2, p. 123, 2011.

[3] SMITH, A. J.; MEEK, P. E.; LIANG, W. Y. Raman scattering studies of SnS<sub>2</sub> and SnSe<sub>2</sub>. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 10, n. 8, p. 1321, 1977.