

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

**CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS BINÁRIAS
NANOESTRUTURADAS DOS SISTEMAS Zn-Sb, Ge-Sb, Al-Sb E
Co-Sb PRODUZIDAS POR SÍNTESE MECÂNICA**

Daniela Menegon Trichês

Tese apresentada como parte integrante dos requisitos necessários para obtenção do título de doutor junto ao Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.

Orientador: Prof. Dr. João Cardoso de Lima

Florianópolis, 2009.

Catálogo na fonte pela Biblioteca
Universitária da Universidade Federal de Santa Catarina

T823 Triches, Daniela Menegon

Caracterização de ligas binárias nanoestruturadas dos sistemas Zn-Sb, Ge-Sb, Al-Sb e Co-Sb produzidas por síntese mecânica

[tese] / Daniela Menegon Trichês ; orientador, João Cardoso de Lima. -Florianópolis, SC: 2009.

112 f.: il., grafs., tabs.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciência e Engenharia dos Materiais. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica.

Inclui bibliografia

1. Engenharia mecânica. 2. Nanoestrutura - Materiais. 3. Semicondutores. I. Lima, João Cardoso de. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. III. Título.

CDU 620.1

**CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS BINÁRIAS
NANOESTRUTURADAS DOS SISTEMAS Zn-Sb, Ge-Sb, Al-Sb
E Co-Sb PRODUZIDAS POR SÍNTESE MECÂNICA**

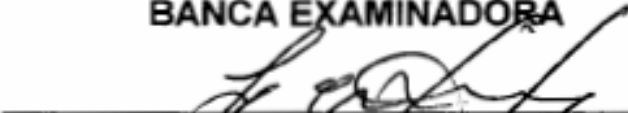
Daniela Menegon Trichês

Esta tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, na área de concentração em Metais e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.

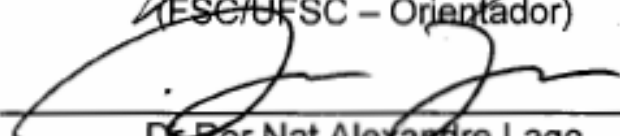


Dr. Sc. Carlos Augusto Silva de Oliveira
Coordenador do curso

BANCA EXAMINADORA



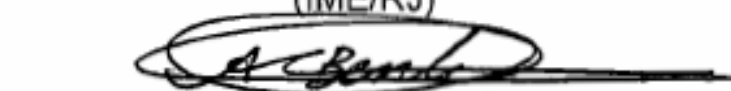
Prof. Dr. João Cardoso de Lima
(FSC/UFSC – Orientador)



Dr. Rer. Nat. Alexandre Lago
(EMC/UFSC)



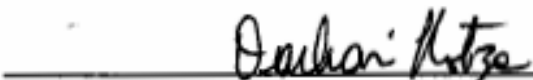
Prof. Dr. Ronaldo Sérgio de Biasi
(IME/RJ)



Prof. Dr. Antônio Carlos Bento
(IEM/PR)



Dr. Ing. Paulo Antônio Pereira Wendhausen
(EMC/UFSC)



Dr. Ing. Dachamir Hotza
(EQA/UFSC)

**Ao meu pai, Ranolfo Trichês *in memoriam*, um homem
incrivelmente criativo que sempre me incentivou na busca pelo
conhecimento.**

Agradecimentos

Não conquistamos nada sozinhos. Sempre precisamos de outras pessoas para alcançar os nossos objetivos. Eis que chegou o momento de agradecer a todos que viabilizaram essa conquista direta e indiretamente.

Desejo expressar agradecimentos especiais primeiramente ao meu orientador, Prof. Dr. João Cardoso de Lima, que sempre acreditou no meu potencial, pela oportunidade oferecida, pelos conhecimentos transmitidos com entusiasmo e principalmente pelo bom convívio nestes anos de trabalho. Hoje, além de um grande mestre, considero-o um grande amigo.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pelo apoio financeiro, sem o qual não seria possível a realização deste trabalho.

Ao Programa Alβan, programa de bolsas de alto nível da União Européia para América Latina, bolsa nº E06D100249BR, que possibilitou meu estágio na Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, Paris – França.

Ao Prof. Dr. Alain Polian pela orientação e ensinamentos nas medidas em altas pressões.

Ao meu amigo e companheiro de doutorado Sérgio Michielon de Souza pelas discussões e sugestões que enriqueceram este trabalho.

À amiga Sulesi, uma grande mulher, pelas lições de vida e pela conduta correta que me inspiram em ser uma pessoa melhor.

À minha mãe Paula e meu irmão André pelo companheirismo, compreensão e afeto.

Aos amigos Luizinho, Pedrinho, Mariazinha, Jupira, Vó Ermínia e Vó Maria, Rei, Maria Quitéria, Tiriri e Rosita pelos conselhos e apoio nos momentos mais difíceis.

E como sem amor nada faz sentido, agradeço aos meus grandes amores Pedro e Sérgio simplesmente por existirem em minha vida.

“Dans la vie rien n'est à craindre, tout est à comprendre.”
Marie Curie

Resumo

A síntese de materiais nanoestruturados bem como o estudo de suas propriedades físicas tem gerado enorme interesse do ponto de vista científico devido a uma série de novas aplicações tecnológicas que estes materiais possibilitam. Os trabalhos dessa tese de doutoramento produziram por Síntese Mecânica semicondutores nanoestruturados com potencial termoelétrico dos sistemas Zn-Sb e Co-Sb, ligas do sistema Al-Sb e soluções sólidas do sistema Ge-Sb. As propriedades físicas destes materiais em condições ambientes e, em alguns casos sob altas pressões, foram estudadas pelas seguintes técnicas experimentais: difração de raios x e refinamento estrutural usando o método de Rietveld, espectroscopia fotoacústica, calorimetria diferencial de varredura, fluorescência de raios x com energia dispersiva, espectroscopia Raman e absorção de raios x em altas pressões usando células de diamante.

Os materiais nanoestruturados produzidos e apresentados nessa tese apresentaram diferenças nas suas propriedades físicas com relação àquelas das ligas de mesma composição química produzidas por outras técnicas, tanto em condições ambientes quanto em altas pressões. A influência da componente interfacial nas propriedades físicas dos materiais nanoestruturados foi avaliada e foram observadas importantes mudanças nas condutividades térmicas das ligas ZnSb, AlSb e CoSb₃. No caso das soluções sólidas foi observado um aumento no limite de solubilidade. Nas medidas sob altas pressões, a componente interfacial mostrou grande influência nas transições de fase induzidas por pressão, especialmente aquelas do ZnSb.

Palavras-chave:

Síntese Mecânica, Materiais Nanoestruturados, Semicondutores.

Abstract

Synthesis and study of nanostructured materials have generated great interest by the scientific point of view due to several new possibilities of technological applications. In this Doctoral thesis, nanostructured semiconductors with thermoelectric potential of Zn-Sb and Co-Sb systems, alloys of Al-Sb system and solid solutions of Ge-Sb system were produced. The physical properties at ambient and, in some cases at high pressure conditions, were studied by the following experimental techniques: x-ray diffraction and structural refinements using Rietveld method, photoacoustic spectroscopy, differential scanning calorimetry, energy dispersive x-ray fluorescence, Raman and absorption x-ray spectroscopies at high pressures with diamond anvil cell.

The nanostructured materials produced and presented in this thesis showed differences in their physical properties as compared to alloys of equal chemical composition produced by other techniques, both at ambient and high-pressure conditions. The influence of interfacial component in the physical properties of the nanostructured materials was evaluated and it was observed important changes in the thermal conductivity of the ZnSb, AlSb and CoSb₃ alloys. In the case of the solid solutions, it was observed an increasing in the limit of solubility. In the high pressure tests, the interfacial component showed huge influence on the pressure-induced phase transitions, especially for ZnSb.

Keywords:

Mechanical Alloying, Nanostructured Materials, Semiconductors.

Lista de Figuras

- Fig.1.1. Seção reta esquemática de um material nanoestruturado (modelo de esferas duras). Os diferentes espaçamentos interatômicos nos contornos de grão A e B estão indicados pelas setas [7]. 4
- Fig. 1.2. Par termoelétrico construído com semicondutores de tipo P e N. O calor faz com que os elétrons (-) e os 'buracos' (+) se desloquem para a junção fria [12]...... 5
- Fig. 2.1 – Dinâmica de relaxação/esfriamento dos portadores quentes em semicondutores. ΔE_e é a diferença de energia entre a banda de condução e a energia do elétron foto gerado, e ΔE_b é a diferença de energia entre a banda de valência e o buraco foto gerado. 10
- Fig.2.2 – Esquemas dos mecanismos de espalhamento Raman Stokes e Anti-Stokes. 16
- Fig.2.3 – Regiões em uma borda de absorção de raios x: preborda, XANES e EXAFS. 20
- Fig.2.4 – Um processo de espalhamento múltiplo (a) dará surgimento às finas estruturas em 10 – 50 eV após a borda (XANES), enquanto que um processo de espalhamento simples (b) dará surgimento às finas estruturas em 50 – 1000 eV após a borda de absorção (EXAFS). 20
- Fig. 2.5: Espectro de absorção (a) de um átomo isolado A e (b) de uma molécula diatômica AB. 21
- Fig.2.6 - Esquema ilustrativo do princípio de funcionamento da câmara de bigornas de diamantes (DAC). 25
- Fig.2.7 - (a) Foto de uma MDAC aberta. (b) Desenho de uma MDAC. ... 26
- Fig.2.8 - (a) Diagrama esquemático da pressurização da membrana: (A) tanque de He (pressão máxima 20 MPa); (B) válvula isolante; (C) válvula de liberação; (D) válvulas micrométricas duplas; (E) medidor de pressão; (F) display digital; (G) recipiente com líquido para controlar vazamento de He; (H) MDAC. (b) Foto do sistema pronto para iniciar as medidas. 27
- Fig. 2.9 – Impressão feita pelo diamante (d) e orifício na junta (j) que servirá de porta-amostra: culassa do diamante ($A \approx 400 \mu\text{m}$), diâmetro do orifício ($B = 50$ a $200 \mu\text{m}$), espessura da junta dentro do orifício ($e \approx 40 \mu\text{m}$). 28
- Fig. 3.1 – Padrões XRD medidos para a mistura $\text{Zn}_{57}\text{Sb}_{43}$ após 10, 20 e 30 h de moagem. Padrões XRD da base de dados ICSD (em cinza) para: Zn_4Sb_3 (curva a), Zn (curva b) e ZnSb (curva c). 31
- Fig.3.2 – Padrões XRD experimentais (em preto) e ajustados (em vermelho) para as amostras moídas por 10, 20 e 30 h. 33
- Fig.3.3 – (a) Amplitude do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação (círculos abertos). A linha sólida mostra a dependência do sinal; (b) Fase do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação

| | |
|--|-----------|
| <i>para a amostra ZnSb moída por 10 h (círculos abertos). A linha sólida corresponde ao ajuste à Eq.2.5.....</i> | <i>35</i> |
| <i>Fig.3.4 – (a) Amplitude do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação (quadrados abertos). A linha sólida mostra a dependência do sinal; (b) Fase do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação para a amostra ZnSb moída por 30 h (quadrados abertos). A linha sólida corresponde ao ajuste à Eq. 2.5.....</i> | <i>37</i> |
| <i>Fig.3.5 – (a) Amplitude do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação (símbolos abertos). A linha sólida mostra a dependência do sinal; (b) Fase do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação para a amostra ZnSb moída por 20 h (símbolos abertos). A linha sólida corresponde ao ajuste à Eq. 2.5.....</i> | <i>38</i> |
| <i>Fig.3.6 – Espectros Raman da amostra nanoestruturada ZnSb em função da pressão. As curvas em cinza representam os espectros Raman durante a diminuição da pressão.</i> | <i>40</i> |
| <i>Fig.3.7– Deslocamento Raman da amostra ZnSb em função do aumento da pressão. Símbolos representam as medidas experimentais e as linhas sólidas representam os ajustes polinomiais (Eq.3.1).....</i> | <i>41</i> |
| <i>Fig.3.8 – Largura de linha dos modos Raman da fase ZnSb nanoestruturada em função da pressão.</i> | <i>43</i> |
| <i>Fig.3.9 – Região XANES do espectro XAS da amostra ZnSb nanoestruturada.</i> | <i>44</i> |
| <i>Fig.3.10 – Funções de distribuição radial em função da pressão para a amostra ZnSb.</i> | <i>45</i> |
| <i>Fig.3.11 – Funções EXAFS filtradas $\chi(k)$ experimentais (círculos abertos) e ajustadas (linhas cheias) em função da pressão para a amostra ZnSb.</i> | <i>46</i> |
| <i>Fig.3.12 – Variação nas distâncias inter-atômicas dos primeiros vizinhos Zn-Sb (triângulos) e Zn-Zn (círculos) na amostra ZnSb em função da pressão. A linha sólida é apenas um guia para os olhos.</i> | <i>47</i> |
| <i>Fig.3.13 – Variação do fator Debye-Waller para as distâncias Zn-Sb (triângulos) e Zn-Zn (círculos) em função da pressão na amostra nanoestruturada ZnSb.....</i> | <i>48</i> |
| <i>Fig.4.1 – Diagramas de fases no equilíbrio dos sistemas Ge-Sb.....</i> | <i>50</i> |
| <i>Fig.4.2 – Padrão XRD da solução sólida $Ge_{34}Sb_{66}$ após 30 horas de moagem e mistura antes da moagem.</i> | <i>52</i> |
| <i>Fig.4.3 – Padrão XRD da solução sólida $Ge_{51}Sb_{49}$ após 30 horas de moagem e mistura antes da moagem.</i> | <i>52</i> |
| <i>Fig.4.4 – Padrão XRD da solução sólida $Ge_{67}Sb_{33}$ após 30 horas de moagem e mistura antes da moagem.</i> | <i>53</i> |
| <i>Fig.4.5 – Padrão XRD da solução sólida $Ge_{97}Sb_3$ após 30 horas de moagem e mistura antes da moagem.</i> | <i>53</i> |

| | |
|---|----|
| <i>Fig.4.6 – Padrão XRD das soluções sólidas do sistema Ge-Sb.</i> | 54 |
| <i>Fig.4.7 – Ajuste dos padrões XRD da mistura $Ge_{34}Sb_{66}$.</i> | 55 |
| <i>Fig.4.8 – Ajuste dos padrões XRD da mistura $Ge_{51}Sb_{49}$.</i> | 55 |
| <i>Fig.4.9 – Ajuste dos padrões XRD da mistura $Ge_{67}Sb_{33}$.</i> | 56 |
| <i>Fig.4.10 – Ajuste dos padrões XRD da mistura $Ge_{97}Sb_3$.</i> | 56 |
| <i>Fig.4.11 – Célula convencional do Antimônio [76].</i> | 59 |
| <i>Fig.4.12 – Amplitude do sinal fotoacústico para o antimônio puro.</i> | 60 |
| <i>Fig.4.13 – Fase do sinal fotoacústico para o antimônio puro. A linha sólida corresponde ao ajuste à Eq.2.4.</i> | 60 |
| <i>Fig.4.14 – Amplitude do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação para as soluções sólidas $Ge_{34}Sb_{66}$ e $Ge_{51}Sb_{49}$. A linha sólida mostra a dependência do sinal.</i> | 61 |
| <i>Fig.4.15 – Amplitude do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação para as soluções sólidas $Ge_{67}Sb_{33}$ e $Ge_{97}Sb_3$. A linha sólida mostra a dependência do sinal.</i> | 62 |
| <i>Fig.4.16 – Fase do sinal fotoacústico para as soluções sólidas $Ge_{34}Sb_{66}$ e $Ge_{51}Sb_{49}$ e ajustes à Eq.2.4 (linha sólida).</i> | 62 |
| <i>Fig.4.17 – Fase do sinal fotoacústico para as soluções sólidas $Ge_{67}Sb_{33}$ e $Ge_{97}Sb_3$ e ajustes à Eq.2.4 (linha sólida).</i> | 63 |
| <i>Fig.4.18 – Espectros Raman da amostra $Ge_{34}Sb_{66}$ em função do aumento da pressão. O detalhe em zoom e a seta indicam possíveis espalhamentos Raman de segunda ordem do antimônio. As regiões A e B em destaque são mostradas em zoom na Fig.4.19.</i> | 67 |
| <i>Fig.4.19 – Regiões A e B destacadas da Fig.4.18. (A) Modos Raman do Ge nanocristalino; (B) Modos Raman da fase de alta pressão Sb II.</i> | 68 |
| <i>Fig.4.20 – Espectros Raman da amostra $Ge_{34}Sb_{66}$ em função da diminuição da pressão.</i> | 70 |
| <i>Fig.4.21 - Deslocamentos dos modos Raman da amostra $Ge_{34}Sb_{66}$ em função da pressão e dados da literatura para os deslocamentos Raman do germânio e das fases A_7 e Sb II do antimônio. As linhas cheias representam os ajustes polinomiais. A linha tracejada indica a região de transição da fase A_7 para a fase Sb II no antimônio.</i> | 71 |
| <i>Fig. 5.1 – Diagrama de fases do sistema AlSb.</i> | 72 |
| <i>Fig.5.2 – Padrão de difração de raios x para a amostra AlSb (em preto) e o padrão disponível na base de dados ICSD nº 44325 (em cinza). Seta indica Sb não reagido.</i> | 76 |
| <i>Fig.5.3 – Padrão de difração de raios x para a amostra AlSb e o padrão ajustado pelo método Rietveld.</i> | 77 |
| <i>Fig. 5.4 – Amplitude do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação. A linha sólida mostra a dependência do sinal.</i> | 78 |
| <i>Fig. 5.5 – Fase do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação para a amostra AlSb. A linha sólida corresponde ao ajuste à Eq. 2.4.</i> | 79 |

| | |
|--|----|
| Fig.5.6 – DAC antes do carregamento com Ne. | 80 |
| Fig.5.7 – DAC após carregamento com Ne. A região P é o pequeno pedaço de amostra à direita e a região F é a região mais escura do pedaço maior à esquerda. | 80 |
| Fig.5.8 – Espectros Raman da região F em função do aumento da pressão. | 81 |
| Fig.5.9 – Espectros Raman da região P em função do aumento da pressão. | 82 |
| Fig.5.10 – (a) Espectros Raman da amostra AlSb na região F e (b) região P em função da diminuição da pressão. | 84 |
| Fig.6.1 – Diagramas de fases no equilíbrio do sistema Co-Sb. | 87 |
| Fig.6.2 – Descrições alternativas da estrutura skutterudite (M em vermelho, X em azul e vazios em ciano) [115]. À esquerda, esquema cristalográfico enfatizando os octaedros formados pelos átomos X, tendo um átomo M no centro de cada octaedro; à direita, representação alternativa, onde a rede cúbica simples de M forma 8 sub-células, onde 6 são ocupadas por anéis de X e 2 são vazias. As conexões entre átomos M não representam ligações. | 88 |
| Fig.6.3 – Ajuste pelo método Rietveld dos padrões XRD para a liga CoSb ₃ . Picos marcados (*) pertencem à fase CoSb ₂ | 90 |
| Fig.6.4 – Curva DSC para a liga CoSb ₃ como-moída. | 91 |
| Fig.6.5 – Ajuste pelo método Rietveld dos padrões XRD para a liga CoSb ₃ após tratamento térmico. Picos marcados (*) pertencem à fase CoSb ₂ | 92 |
| Fig.6.6 – Amplitude do sinal fotoacústico para CoSb ₃ como moída. | 93 |
| Fig.6.7 – Fase do sinal fotoacústico para CoSb ₃ como moída. | 94 |
| Fig. 6.8 – Amplitude do sinal fotoacústico para amostra CoSb ₃ tratada termicamente com espessura 400 μm | 95 |
| Fig.6.9 – Fase do sinal fotoacústico para amostra CoSb ₃ tratada termicamente com espessura 400 μm e ajuste à Eq. 2.5 (linha cheia). | 95 |
| Fig. 6.10 – Amplitude do sinal fotoacústico para amostra CoSb ₃ tratada termicamente com espessura 530 μm | 96 |
| Fig.6.11 – Fase do sinal fotoacústico para amostra CoSb ₃ tratada termicamente com espessura 530 μm | 96 |

Lista de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 3.1 – Composições relativas, parâmetros de rede refinados, tamanho médio de cristalito (d) e microdeformações (σ_p) para as amostras moídas por 10, 20 e 30 h. Os valores de parâmetro de rede entre parênteses correspondem àqueles fornecidos pela base de dados ICSD para as fases Zn ₄ Sb ₃ e ZnSb. | 33 |
|--|----|

| | |
|---|----|
| <i>Tabela 4.1 – Evolução do parâmetro de rede do Sb e Ge nas soluções sólidas $Ge_{34}Sb_{66}$, $Ge_{51}Sb_{49}$, $Ge_{67}Sb_{33}$, $Ge_{97}Sb_3$ após 30 h de moagem.</i> | 55 |
| <i>Tabela 4.2 – Tamanho médio de cristalito (d) e deformação (σ_p) para as composições $Ge_{34}Sb_{66}$, $Ge_{51}Sb_{49}$, $Ge_{67}Sb_{33}$, $Ge_{97}Sb_3$.</i> | 57 |
| <i>Tabela 4.3 – Valores de difusividade térmica (α_s), coeficiente de difusão (D), velocidade de recombinação dos portadores (v) e tempo de recombinação (τ) obtidos no ajuste dos dados experimentais à Eq.2.4 para as soluções sólidas $Ge_{34}Sb_{66}$, $Ge_{51}Sb_{49}$, $Ge_{67}Sb_{33}$, $Ge_{97}Sb_3$ após 30 h de moagem.</i> | 64 |
| <i>Tabela 5.1 – Resumo das condições experimentais e resultados nas tentativas de obtenção da fase única AlSb.</i> | 74 |
| <i>Tabela 5.2 – Composições relativas e parâmetros de rede refinados para a amostra AlSb. Os valores de parâmetro de rede entre parênteses correspondem àqueles dados na base de dados ICSD para as fases AlSb e Sb.</i> | 77 |
| <i>Tabela 5.3 – Modos Raman do composto Sb_2O_3 presente na amostra AlSb a 0.87 GPa e na forma bulk à pressão ambiente.</i> | 83 |
| <i>Tabela 6.1 – Parâmetros de rede para $CoSb_3$ e $CoSb_2$ antes e após tratamento térmico.</i> | 90 |

Lista de símbolos

- T - temperatura
- S - Coeficiente de Seebeck
- ZT - Figura de mérito
- κ - condutividade térmica
- δ - condutividade elétrica
- ζ - alargamento dos picos no espectro de difração de raios x
- λ - comprimento de onda dos raios x
- σ_p - microdeformação no cristal
- d - tamanho médio dos cristalitos
- λ - comprimento de onda da radiação incidente
- β - coeficiente de absorção óptica
- E_g - energia do gap
- μ_β - comprimento de absorção óptico
- k - constante de Boltzmann
- α_s - difusividade térmica
- Φ_{ph} - fase do sinal fotoacústico
- f - frequência de modulação no experimento fotoacústico
- f_c - frequência de corte

τ - tempo de recombinação dos portadores
 D - coeficiente de difusão dos portadores
 v - velocidade de recombinação dos portadores
 τ - tempo de relaxação dos portadores
 l_s - espessura da amostra no experimento fotoacústico
 μ_s - comprimento de difusão térmica
 \mathbf{P} - vetor momento de dipolo elétrico induzido
 \mathbf{E} - vetor campo elétrico da radiação incidente
 ϵ - polarizabilidade da molécula
 ν - frequência do modo de vibração de uma molécula
 ν_0 - frequência da radiação incidente no espalhamento Raman
 $\mu(E)$ - coeficiente de absorção de raios x
 μ_0 - background atômico
 E_0 - energia da borda de absorção de raios x
 $\chi(k)$ - função EXAFS
 k - módulo vetor de onda do fotoelétron criado no processo de fotoabsorção
 ψ - defasagem da onda produzida no processo de retroespalhamento
 $\delta(k)$ - defasagem devida ao átomo absorvedor
 ϕ_i - defasagem devida ao átomo vizinho
 $\lambda(k)$ - livre caminho médio do fotoelétron
 $f_i(k)$ - amplitude (ou performance) de retroespalhamento do fotoelétron
 $\Delta\sigma^2$ - variação média quadrática da posição relativa entre o átomo absorvedor e o átomo retroespalhador
 ρ - densidade
 C_p - calor específico
 ω - frequência dos modos Raman
 γ_0 - parâmetro de Grüneisen
 B_0 - módulo de bulk
 ω_0 - frequência dos modos Raman à pressão zero

| | |
|---|-------------|
| Sumário | |
| <i>Agradecimentos</i> | <i>v</i> |
| <i>Resumo</i> | <i>v</i> |
| <i>Abstract</i> | <i>vi</i> |
| <i>Lista de Figuras</i> | <i>vii</i> |
| <i>Lista de Tabelas</i> | <i>x</i> |
| <i>Lista de símbolos</i> | <i>xi</i> |
| <i>Sumário</i> | <i>xiii</i> |
| <i>Introdução</i> | <i>1</i> |
| CAPÍTULO 1 - POTENCIALIDADE TECNOLÓGICA DOS MATERIAIS NANOESTRUTURADOS E TERMOELÉTRICOS | 3 |
| 1.1. Materiais nanoestruturados (MN) | 3 |
| 1.1.1. Efeito de altas pressões em materiais cristalinos e nanoestruturados | 4 |
| 1.2. Materiais termoelétricos | 5 |
| 1.3. O processo de Síntese Mecânica (SM) | 6 |
| CAPÍTULO 2 - RESUMO DOS FUNDAMENTOS TEÓRICOS DAS PRINCIPAIS TÉCNICAS USADAS PARA A CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS INVESTIGADAS | 8 |
| 2.1. Difração de raios x (XRD) e o método de Rietveld | 8 |
| 2.2. Espectroscopia fotoacústica (PAS) | 9 |
| 2.3. Espectroscopia Raman (RS) | 14 |
| 2.4. Espectroscopia de absorção de raios x (XAS) | 18 |
| 2.4.1 - Princípio Básico | 18 |
| 2.4.2 – A fórmula EXAFS..... | 21 |
| 2.5. Medidas em altas pressões usando células de bigornas de diamante | 24 |

| | |
|---|------------|
| CAPÍTULO 3 - SISTEMA Zn-Sb | 28 |
| 3.1 – Considerações iniciais..... | 28 |
| 3.2 – Procedimento experimental..... | 30 |
| 3.3 – Análise dos padrões de difração de raios x (XRD)..... | 31 |
| 3.4 – Medidas de espectroscopia fotoacústica (PAS)..... | 34 |
| 3.5 – Medidas de espectroscopia Raman sob pressão..... | 38 |
| 3.6 – Medidas de absorção de raios x (XAS) sob pressão..... | 43 |
| CAPÍTULO 4 - SISTEMA Ge-Sb | 49 |
| 4.1 – Considerações iniciais..... | 49 |
| 4.2 – Procedimento experimental..... | 50 |
| 4.3 – Análise dos padrões de difração de raios x (XRD)..... | 52 |
| 4.4 – Medidas de espectroscopia fotoacústica (PAS)..... | 60 |
| 4.5 – Medidas de espectroscopia Raman sob pressão da mistura Ge ₃₄ Sb ₆₆ | 65 |
| CAPÍTULO 5 - SISTEMA Al-Sb | 72 |
| 5.1 – Considerações iniciais..... | 72 |
| 5.2 – Procedimento experimental..... | 73 |
| 5.3 – Análise dos padrões de difração de raios x (XRD)..... | 76 |
| 5.4 – Medidas de espectroscopia fotoacústica (PAS)..... | 78 |
| 5.5 – Medidas de espectroscopia Raman sob pressão..... | 80 |
| CAPÍTULO 6 - SISTEMA Co-Sb | 86 |
| 6.1 – Considerações iniciais..... | 86 |
| 6.2 – Procedimento experimental..... | 89 |
| 6.3 – Análise dos padrões de difração de raios x (XRD)..... | 90 |
| 6.4 – Medidas de espectroscopia fotoacústica (PAS)..... | 92 |
| CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES GERAIS | 97 |
| Perspectivas | 100 |
| Referências bibliográficas | 100 |

Introdução

Quando se fala em eficiência energética, é fácil constatar que a maioria da energia dos combustíveis hoje utilizados se perde na forma de calor: dos motores de automóveis às caldeiras industriais, passando pelos chips de computador, apenas uma parte da energia utilizada é realmente transformada em trabalho - a maior parte é dissipada na forma de calor.

Os materiais termoelétricos têm potencial para gerar uma gama inteiramente nova de produtos, capazes de transformar o calor desperdiçado em eletricidade aproveitável. A geração de energia usando materiais termoelétricos tem grande confiabilidade, não requer manutenção constante e nem produz barulho [1]. Por isso, é de suma importância o desenvolvimento de materiais termoelétricos de alto desempenho para geração de energia a partir de diversas fontes de desperdício de calor [2].

O desempenho de um material termoelétrico pode ser aprimorado se sua condutividade térmica for reduzida sem degradar suas propriedades elétricas. Foi reportado que materiais que possuem tamanho de cristalito reduzido podem ter a eficiência de conversão termoelétrica melhorada devido à diminuição da condutividade térmica da rede [3]. Materiais que possuem cristalitos de dimensões nanométricas estão sendo amplamente investigados devido ao grande potencial para novas aplicações tecnológicas bem como pelo interesse científico. Estes materiais são chamados nanoestruturados [4].

Do ponto de vista estrutural, os materiais nanoestruturados são descritos por modelos que consideram a existência de, basicamente, duas componentes distintas: uma cristalina que preserva as características estruturais dos cristais na forma volumétrica (*bulk*), com cristalitos de dimensões de alguns nanômetros, e outra composta por centros de defeitos, tais como contornos de grãos, contornos interfaciais, discordâncias, etc., a qual é chamada de interfacial.

Os materiais nanoestruturados podem ser preparados por diversos processos, tais como, solidificação rápida, deposição de plasma, deposição por feixe molecular epitaxial, sputtering, entre outros. Um método de fabricação muito eficiente é a Síntese Mecânica (SM), usualmente conhecida como *mechanical alloying* (MA) [5]. A SM se baseia na redução do tamanho de grãos de amostras policristalinas para uns poucos nanômetros, através de severas deformações mecânicas usando moinho de esferas de alta energia. As repetidas colisões das esferas com as partículas do material geram um pó compósito, onde

ocorre a reação de estado sólido. A técnica SM além de sintetizar fases nanocristalinas, permite também a obtenção de fases amorfas, soluções sólidas estáveis e metaestáveis e ainda aumentar o limite de solubilidade destas soluções.

O objetivo desta tese é produzir e caracterizar semicondutores nanoestruturados dos sistemas Zn-Sb, Ge-Sb, Al-Sb e Co-Sb, usando a técnica SM, bem como estudar os efeitos do tamanho reduzido dos grãos (nanômetros) e a desordem química/estrutural (introduzidas pela moagem) nas propriedades físicas destes materiais.

As principais técnicas experimentais usadas nesta tese no estudo da estrutura e das propriedades físicas dos materiais aqui produzidos foram: (i) difração de raios x (XRD) para o acompanhamento da evolução das ligas em função do tempo de moagem; (ii) refinamento dos parâmetros estruturais pelo método Rietveld; (iii) espectroscopia fotoacústica (PAS) para determinação das propriedades térmicas. Ainda foram realizados estudos em condições extremas de pressão: absorção de raios x (XANES e EXAFS) e espalhamento Raman (RS) visando investigar possíveis desvios na ordem química de curto alcance e nas propriedades vibracionais (ópticas).

Os assuntos abordados nesta tese de doutoramento são apresentados em sete capítulos. No Capítulo 1 é apresentada uma fundamentação básica de materiais nanoestruturados, materiais termoelétricos e o processo de síntese mecânica. No Capítulo 2 são apresentadas as principais técnicas experimentais empregadas na caracterização das ligas produzidas. Os Capítulos 3, 4, 5 e 6 são dedicados aos sistemas Zn-Sb, Ge-Sb, Al-Sb e Co-Sb, respectivamente. O Capítulo 7 é dedicado às conclusões e perspectivas.

CAPÍTULO 1

POTENCIALIDADE TECNOLÓGICA DOS MATERIAIS NANOESTRUTURADOS E TERMOELÉTRICOS

1.1. *Materiais nanoestruturados (MN)*

O estudo de métodos alternativos de produção e caracterização de materiais nanoestruturados tem sido um dos temas mais atraentes da pesquisa fundamental e tecnológica nos últimos anos, devido às possibilidades de melhoria das diversas propriedades que os materiais nanoestruturados podem ter em comparação aos materiais obtidos por processos convencionais.

Os MN preferidos para aplicações industriais são aqueles que podem ser sintetizados em baixas temperaturas devido ao custo e processados em diferentes formas e maneiras, dando um bom desempenho de produção e permitindo que se trabalhe o material a temperatura ambiente.

Os MN são formados por duas componentes: uma cristalina com tamanho de grão na ordem de nanômetros, tipicamente menores que 100 nm [6] e que preserva a estrutura do material massivo (*bulk*); e outra interfacial formada pelos átomos das regiões de interface e de contorno de grão [7]. Esta componente interfacial pode corresponder a até 50% do volume do material o que pode alterar significativamente as propriedades físicas e químicas quando comparadas às dos materiais cristalinos convencionais. No entanto, pelo fato dos materiais nanoestruturados serem metaestáveis, suas estruturas e propriedades dependem do modo de preparação, variação do tempo, temperatura e pressão.

Na componente interfacial existe uma distribuição de distâncias interatômicas onde não existe distância preferencial entre vizinhos e em virtude disso pode-se dizer que essa região representa uma estrutura de estado sólido sem ordem de longo ou curto-alcance [8]. A interpretação física desta componente é um tema delicado e em aberto. Supõe-se que muitos arranjos atômicos possuam uma estrutura em duas dimensões com periodicidade e espaçamento interatômicos que diferem de contorno para contorno [7]. Esses defeitos provocam deslocamentos atômicos, causando alterações significativas na densidade atômica e na coordenação atômica nas regiões circundando esses defeitos. Para regiões contendo contornos de grãos, é observada uma redução de 15 a 30% na densidade, o que significa quase uma ordem de grandeza menor do que a diferença entre as densidades observadas para os estados

cristalino e vítreo para a maioria dos materiais. Existem ainda evidências teóricas e experimentais [9] que a estrutura atômica destas regiões é constituída por um arranjo periódico bidimensional de átomos que não podem ser descritos como uma fina camada de átomos tendo uma estrutura do tipo vítrea. O que se pode dizer, é que a estrutura atômica na região formada por centros de defeitos é um arranjo de átomos que tem sua energia minimizada no campo de potencial gerado pelos cristais adjacentes, tendo por consequência que a estrutura de contornos de grãos depende da orientação relativa destes cristais. A orientação dos grãos não somente determina a forma dos contornos de interface como também os espaçamentos interatômicos nos contornos de grãos, como estão mostrados na Figura 1.1 para os contornos A e B.

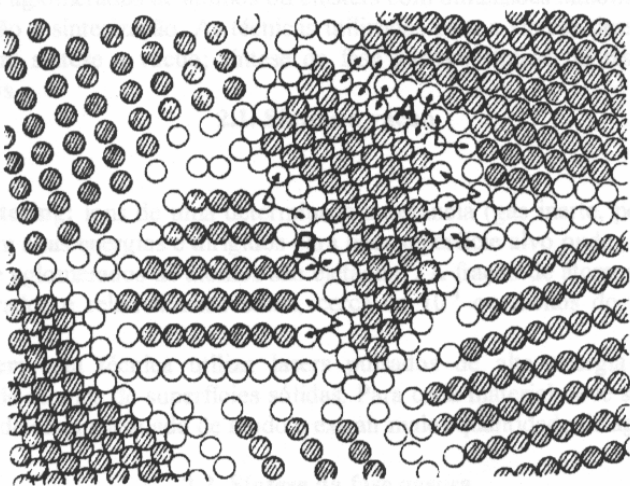


Fig.1.1. Seção reta esquemática de um material nanoestruturado (modelo de esferas duras). Os diferentes espaçamentos interatômicos nos contornos de grão A e B estão indicados pelas setas [7].

A idéia básica dos materiais nanoestruturados é gerar uma nova classe de sólidos desordenados obtidos pela introdução de uma alta densidade de centros de defeitos, de tal modo que o número de átomos ou moléculas situados nos centros de defeitos seja similar ao número de átomos na rede cristalina. Uma estrutura similar não pode ser gerada em sólidos desordenados termicamente, tais como os vidros. A manipulação da componente interfacial apresenta-se como uma alternativa para gerar novos sólidos com estruturas e propriedades desejadas para aplicações específicas.

1.1.1. Efeito de altas pressões em materiais cristalinos e nanoestruturados

A exposição de materiais sólidos a variações de pressão hidrostática é um dos meios experimentais de propor e comprovar formas de potenciais interatômicos em função da distância. A validação de teorias e modelos é feita através de diferentes tipos de experimentos,

em particular, através da determinação da pressão necessária para promover mudanças de fases estruturais em sólidos e da descrição da variação de volume em função da pressão aplicada, o que conduz ao estabelecimento de uma equação de estado. Alta pressão tem sido aplicada com sucesso para validar pseudopotenciais usados na modelagem dos diferentes tipos de estruturas de bandas encontradas em materiais semicondutores [10]. Além disso, alta pressão foi usada para investigar os potenciais interatômicos sugeridos na literatura para as fases líquidas do Ge [11].

Atualmente, grandes esforços experimentais vêm sendo feitos para determinar corretamente as pressões de transição e as equações de estado, visando discriminar teorias de cálculo *ab initio* ou fornecer uma boa parametrização para modelos semiempíricos. Para tornar possível a previsão das pressões de transições de fase, a estrutura das fases envolvida tem que ser conhecida. Além disso, como metaestabilidade de fases é um evento comum, o estudo da transição reversa é necessário para delimitar, no caso de histereses, o domínio de pressão onde a transição termodinâmica acontece.

1.2. Materiais termoelétricos

Materiais termoelétricos podem converter diretamente calor em energia elétrica através do efeito Seebeck. Este efeito se manifesta quando se unem dois fragmentos de substâncias semicondutoras de tipos **P** e **N**. Ao se fornecer calor para uma junção (junção quente), tanto os elétrons livres como os buracos se deslocam para a junção fria devido a uma diferença de temperatura (Fig. 1.2). Desta maneira se origina um terminal positivo e outro negativo, necessários para formar uma fonte de energia elétrica. Quanto maior for a diferença de temperatura maior será a diferença de potencial (d.d.p) originada.

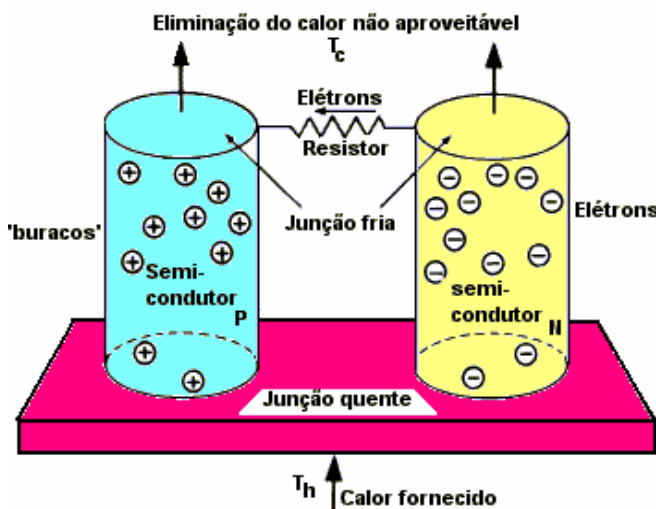


Fig. 1.2. Par termoelétrico construído com semicondutores de tipo P e N. O calor faz com que os elétrons (-) e os 'buracos' (+) se desloquem para a junção fria [12].

A eficiência dos materiais termoelétricos é comumente caracterizada pela figura de mérito que é expressa pela relação

$$ZT = \frac{S^2 T \delta}{\kappa} \quad \text{Eq. 1.1}$$

onde S é o coeficiente de Seebeck, T é a temperatura, δ é a condutividade elétrica e κ é a condutividade térmica. O termo ZT é adimensional e para uso prático deve ser maior que a unidade.

De maneira prática, para melhorar a eficiência dos materiais termoelétricos, procura-se aumentar a condutividade elétrica e diminuir a condutividade térmica. A diminuição da condutividade térmica pode ocorrer de diversas maneiras, como por exemplo, através da introdução de defeitos na rede cristalina, aumento da componente interfacial e tensões [13], tornando o modo de preparação e a composição química fatores determinantes na eficiência desses materiais. Para aumentar a condutividade elétrica dos semicondutores deve-se aumentar a quantidade de portadores que podem se mover. É possível fazer isso de duas maneiras independentes: ou aumenta-se o número de elétrons na banda de condução, ou o número de buracos na banda de valência. Isso pode ser obtido pelo processo de dopagem, ou seja, pela inserção de impurezas (elementos de natureza diferente do semicondutor a ser dopado) na estrutura do semicondutor.

1.3. O processo de Síntese Mecânica (SM)

Do ponto de vista termodinâmico, um cristal perfeito (um sólido livre de defeitos estruturais fora do equilíbrio) é o sólido que apresenta a menor energia livre de Gibbs e suas propriedades físicas são bem determinadas. Porém, na natureza é difícil encontrar cristais livre de defeitos. Estes somente são sintetizados em laboratórios sob condições extremamente controladas. É conhecido que as propriedades físicas de cristais possuindo defeitos apresentam desvios em relação às medidas para os cristais perfeitos. Esses desvios são maiores quanto maior for a concentração de defeitos. Uma variação também é verificada na energia livre de Gibbs, pois sabemos que centros de defeitos armazenam energia em sólidos.

A técnica de síntese mecânica e suas variantes partem da moagem mecânica de um mono pó ou de uma mistura de dois ou mais pós ou de um composto. Assim, ocorre a geração de centros de defeitos e, portanto, ocorre um armazenamento de energia nos centros de defeitos gerados. Esse fato tem como consequência uma variação

positiva (aumento) na energia livre de Gibbs da(s) substância(s) que esta(ão) sob moagem. Desta forma o processo SM é classificado como do tipo “up Hill”. É bem conhecido que a natureza procura estados físicos com a menor variação da energia livre de Gibbs. Assim, as substâncias sob moagem mecânica podem ser transformadas em novas substâncias ou mudarem de fases cristalográficas visando alcançar esses estados de menor energia. É claro que essas mudanças envolvem determinados mecanismos físicos, como por exemplo, difusão atômica através de contornos de grãos. Os mecanismos físicos envolvidos no processo SM ainda não são completamente entendidos.

A formação de ligas através do uso da técnica SM consiste em submeter à moagem mecânica uma mistura formada por dois ou mais elementos químicos, todos na forma policristalina. Essa mistura é encerrada em um recipiente (no caso dos estudos desta tese foi utilizado um cilindro de aço inoxidável) junto com esferas (também de aço inoxidável), sob uma atmosfera específica (Argônio). O conjunto foi montado em um moinho de bolas de alta energia (no presente caso, tipo SPEX-8000).

Durante a moagem, as forças de impacto causam cisalhamento nas partículas dos pós, resultando na redução do tamanho das partículas, geração de centros de defeitos e variação positiva na energia livre de Gibbs desses elementos. Neste trabalho, foi usado um sistema de ventilação para manter a temperatura do cilindro de aço inoxidável próximo à temperatura ambiente. Assim, acreditamos que as variações na energia livre de Gibbs sejam conseqüências das reduções do tamanho de partículas e da introdução de centros de defeitos nas partículas. Do ponto de vista estrutural, agora cada pó constituindo a mistura é metaestável e pode ser visto como sendo formado por duas componentes: uma cristalina que é sua estrutura cristalográfica original e outra formada pelos centros de defeitos, a qual é chamada de componente interfacial.

É observado que aumentando o tempo de moagem as partículas alcançam um tamanho fixo, porém o armazenamento de energia continua até alcançar uma saturação, ou seja, ocorre a estabilização dos dois fenômenos [14]. Quando esse estágio é alcançado, uma análise por microscopia eletrônica de varredura (SEM - *scanning electron microscopy*) mostra a formação de um pó compósito, enquanto que uma análise por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) e difração de raios x mostra que essas partículas são formadas por cristalitos, de dimensões nanométrica, separados por regiões interfaciais. As componentes cristalinas e interfaciais desse pó

compósito são formadas pelas misturas das componentes cristalinas e interfaciais dos pós que compõe a mistura. Aumentando ainda mais o tempo de moagem ocorre uma reação de estado sólido, resultando em uma nova substância (liga). Para ligas com calor de mistura negativo, a formação dessa nova substância tem sido explicada através do mecanismo de reação interdifusiva dos componentes da mistura durante o processo de moagem [15]. Baseando na observação experimental das características do pó compósito, de Lima e colaboradores [16] desenvolveram um modelo termodinâmico assumindo que a nucleação e crescimento de novas fases ocorrem na componente interfacial do pó compósito.

CAPÍTULO 2

RESUMO DOS FUNDAMENTOS TEÓRICOS DAS PRINCIPAIS TÉCNICAS USADAS PARA A CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS INVESTIGADAS

2.1. Difração de raios x (XRD) e o método de Rietveld

A teoria básica que define o estudo de materiais cristalinos por difração de raios x baseia-se no fato de que as distribuições espaciais dos elétrons no material, definem diferentes planos atômicos. Estes planos espalham os raios x (visto como ondas) causando interferência construtiva e destrutiva, as quais se manifestam no padrão de difração de raios x como máximos e mínimos [17]. A partir dos espectros de difração de raios x e do modelo estrutural do material, faz-se o refinamento da estrutura através do método Rietveld [18], o qual fornece os parâmetros de rede refinados, densidade e percentual de fases presentes. O tamanho médio dos cristalitos e as deformações na componente interfacial de materiais nanoestruturados podem ser calculados usando a relação de Williamson-Hall [19]

$$\left(\frac{\zeta \cos \theta}{A\lambda} \right)^2 = \frac{1}{d^2} + \sigma_p^2 \left(\frac{\sin \theta}{A\lambda} \right)^2, \quad \text{Eq. 2.1}$$

onde ζ é o efeito total de alargamento, θ é o ângulo de difração, λ é o comprimento de onda dos raios x, A é uma constante, d é o tamanho médio dos cristalitos e σ_p é a microdeformação no cristal. Uma linearização gráfica desta relação conduz aos valores de d e σ_p para as

redes em questão. Vale salientar que a fórmula de Scherrer

$$d = 0.91\lambda / \zeta \cos \theta \quad \text{Eq. 2.2}$$

é uma particularização da Eq. 2.1, a qual desconsidera a microdeformação ($\sigma_p=0$) nos cristais. É interessante ressaltar que o alargamento dos picos causado pela microdeformação é mais importante que se pode imaginar, porém, a dificuldade de separar corretamente sua contribuição dos outros fatores causadores de alargamento, como o tamanho de cristalito e a largura de linha (resolução) instrumental, faz com que seu tratamento seja negligenciado em grande parte dos estudos envolvendo determinação estrutural por difração de raios x [20].

2.2. Espectroscopia fotoacústica (PAS)

Quando radiação modulada monocromática, com comprimento de onda λ e intensidade I_0 , incide sobre uma amostra semicondutora que possui coeficiente de absorção óptica $\beta(\lambda)$ (cm^{-1}), dentro de uma célula fotoacústica, a absorção segue a lei de Beer-Lambert $I = I_0 [\exp(-\beta(\lambda)x)]$, onde x é a distância variando de $x=0$ (superfície da amostra) até l_s (espessura da amostra). A radiação modulada é quase totalmente absorvida a uma distância $\mu_\beta = 1/\beta(\lambda)$ (cm), a partir da superfície, onde μ_β é o comprimento de absorção óptico. Neste comprimento, a luz absorvida é convertida em calor periódico (ondas térmicas ou fônons) por processos de desexcitação. Para fótons com energia menor do que o gap (E_g) da amostra, as ondas térmicas são os modos de vibração da rede que se propagam através da amostra [21]. Para fótons com energia maior do que E_g ocorrem processos de fotoexcitação e elétrons são injetados dentro da banda de condução e cargas positivas, chamadas buracos, são deixados na banda de valência. A Figura 2.1 esquematiza o processo.

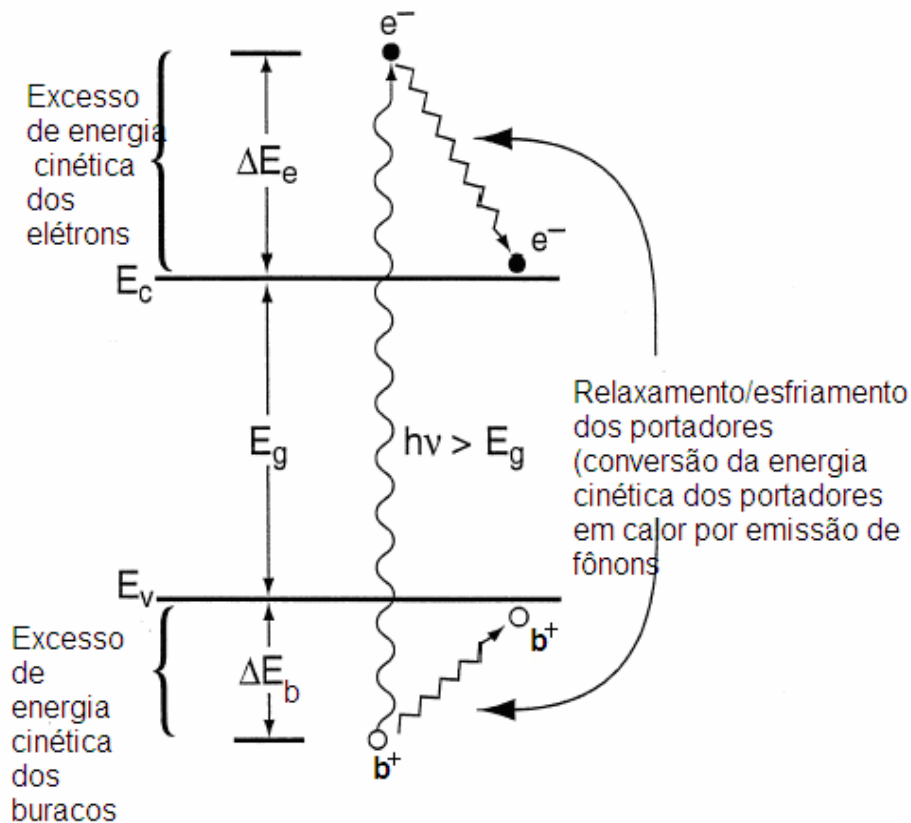


Fig. 2.1 – Dinâmica de relaxação/esfriamento dos portadores quentes em semicondutores. ΔE_e é a diferença de energia entre a banda de condução e a energia do elétron foto gerado, e ΔE_b é a diferença de energia entre a banda de valência e o buraco foto gerado.

Os excessos de energia dos portadores (elétrons e buracos) aparecem nas cargas dos mesmos como energia cinética; tais portadores produzidos pela absorção de fótons com energia maior que E_g estão fora do equilíbrio, cada um com excesso de energia cinética inicial de pelo menos kT (k é a constante de Boltzmann e T a temperatura) acima das bandas de condução e valência, então ambas temperaturas iniciais dos portadores estão sempre acima da temperatura da rede; estes portadores são chamados de portadores quentes (*hot carriers*). No primeiro passo para o equilíbrio térmico, os elétrons e buracos interagem separadamente entre si através de colisões elétron-elétron e buraco-buraco formando duas distribuições de temperaturas que refletem as distribuições de energia cinética nas respectivas cargas dos portadores. Este estágio da relaxação ocorre rapidamente (<100 fs) [22] e é frequentemente chamado de termalização dos portadores, ou seja, formação de uma distribuição térmica descrita pela estatística de Boltzmann.

Após as populações separadas de elétrons e buracos entrarem em equilíbrio entre si, elas ainda não estão em equilíbrio com a rede do semiconductor, este seria o próximo passo em direção ao equilíbrio. A temperatura da rede do semiconductor é determinada pelo equilíbrio de suas vibrações de rede quantizadas (fônons) com a vizinhança. A temperatura da rede é a temperatura ambiente e é mais baixa do que as temperaturas iniciais dos portadores quentes. O equilíbrio dos portadores quentes com a rede é alcançado através de interações portadores-fônons (emissão de fônons através de espalhamentos elétrons-elétrons e buracos-buracos), onde o excesso de energia cinética dos portadores é transferido aos fônons. A emissão dos fônons resulta em esfriamento dos portadores e aquecimento da rede até que as temperaturas da rede e dos portadores sejam iguais. Nesse caso, os elétrons terão energia kT do fundo da banda de condução e buracos energia kT do topo da banda de valência. Este processo é chamado esfriamento de portadores (*carrier cooling*). Num experimento fotoacústico, o processo completo apresentado acima é chamado termalização instantânea intrabanda não-radiante. A contribuição deste processo na amplitude do sinal fotoacústico mostra uma dependência da frequência de modulação do tipo $(1/f) \exp(-af^{1/2})$, enquanto que a fase do sinal fotoacústico é dada pela expressão:

$$\Phi_{ph} = \frac{\pi}{2} - af^{1/2} \quad \text{Eq. 2.3}$$

com $a = l_s (\pi/\alpha_s)^{1/2}$ onde l_s é a espessura da amostra e α_s a difusividade térmica.

No estágio final da relaxação do sistema, os elétrons e buracos podem recombinar, radiativamente ou não, para produzir as populações de elétrons e buracos q existiam antes da fotoexcitação. Num experimento fotoacústico são detectados somente processos não-radiativos, ditos processos eletrônicos:

- Recombinação não radiante no volume: este processo é devido ao excesso de recombinações de pares elétrons-buracos após difundirem uma distância $(D\tau)^{1/2}$, onde D é o coeficiente de difusão dos portadores, e τ é o tempo de recombinação. A contribuição deste processo na amplitude do sinal fotoacústico mostra uma dependência da frequência de modulação do tipo $f^{-1.5}$, enquanto que a fase do sinal fotoacústico é dada pela expressão [23 – 25]

$$\Phi_{ph} = \frac{\pi}{2} + \tan^{-1} \left[\frac{(bD/v)(\omega\tau_{eff} + 1)}{(bD/v)(1 - \omega\tau_{eff}) - 1 - (\omega\tau_{eff})^2} \right] \quad \text{Eq. 2.4}$$

onde $\tau_{eff} = \tau(D/\alpha_s - 1)$, e $b = l_s(\pi f/\alpha_s)^{1/2}$. D é o coeficiente de difusão, v é a velocidade de recombinação dos portadores na superfície, $\omega = 2\pi f$, e τ é o tempo de relaxação.

- Recombinação não-radiante na superfície: a contribuição deste processo na amplitude do sinal fotoacústico mostra uma dependência da frequência de modulação do tipo $f^{-1.0}$, e a fase do sinal fotoacústico é também dada pela equação 2.4.

No experimento fotoacústico ainda é possível identificar o processo de flexão termoelástica, o qual é essencialmente devido ao gradiente de temperatura dentro da amostra e normal ao lado de maior dimensão da amostra [26]. Esta contribuição mostra uma dependência da frequência de modulação do tipo $f^{-1.0}$. A fase é dada pela expressão [27]

$$\Phi_{ph} = \phi_0 + \tan^{-1} \left[\frac{1}{a\sqrt{f} - 1} \right] \quad \text{Eq. 2.5}$$

com $a = l_s(\pi/\alpha_s)^{1/2}$.

É importante salientar que todas essas equações são válidas somente para uma amostra semicondutora termicamente espessa e opticamente opaca, ou seja, $\mu_s \ll l_s$ e $\mu_s < \mu_\beta$, onde μ_s é o comprimento de difusão térmica e é definido por $\mu_s = (\alpha_s/\pi f)^{1/2}$, onde f é a frequência modulada. Na amostra, μ_s é a distância na qual as ondas térmicas têm sua amplitude atenuada de um fator $1/e$ ($\approx 37\%$) da amplitude original. Após a onda viajar $5\mu_s$ ou $6\mu_s$, ela é completamente atenuada [28].

Os parâmetros μ_β , μ_s e l_s são importantes em medidas fotoacústicas. A razão μ_β/μ_s dá o número de comprimentos de difusão térmicos contidos em um comprimento de absorção óptica. Como μ_s varia inversamente proporcional a f , o valor da razão μ_β/μ_s aumenta com o aumento de f . Então, para valores grandes de μ_s (baixa frequência de modulação) somente uns poucos valores de μ_s estão compreendidos no valor de μ_β e, conseqüentemente, a atenuação das ondas térmicas será pequena. Portanto, um fluxo periódico intenso de calor emanará da superfície da amostra para a câmara fotoacústica. Para frequências maiores, esta razão diminui, ou seja, mais valores de μ_s estarão

compreendidos no valor de μ_β e a atenuação das ondas térmicas será maior, então um fluxo periódico mais fraco de calor emanará da superfície da amostra para a câmara fotoacústica. De acordo com o modelo de Rosencwaig and Gerso [21], o fluxo periódico de calor q emana da amostra causa um movimento oscilatório de uma fina camada de gás próxima à superfície da amostra, e é este movimento da camada de gás que produz o sinal fotoacústico. A uma distância de μ_g para uma célula fotoacústica aberta (OPC, de open photoacoustic cell) a variação periódica de temperatura no gás é completamente amortecida. Aqui, $\mu_g = (2\alpha_g / 2\pi f)^{1/2}$ é o comprimento de difusão térmica do gás (normalmente o ar).

A ordem geralmente relatada dos vários mecanismos de difusão térmica no regime termicamente espesso de um semicondutor é que o processo de termalização instantânea vem primeiro, seguido pelo processo de recombinação não-radiante no volume e finalmente o mecanismo de recombinação não-radiante na superfície. Isto significa que a componente de termalização instantânea dominará os outros dois mecanismos em baixas frequências de modulação, enquanto que para altas frequências dominarão os mecanismos eletrônicos. Isso pode ser explicado pelo seguinte raciocínio: para baixas frequências de modulação, a razão μ_β / μ_s é pequena, as ondas térmicas são pouco atenuadas, fazendo com que o mecanismo de termalização instantânea seja dominante em baixas frequências. Com o aumento da frequência, a razão μ_β / μ_s também aumenta, as ondas térmicas são mais atenuadas, reduzindo a contribuição do processo de termalização instantânea para o sinal fotoacústico e permitindo que os processos de recombinação elétron-buraco sejam detectados. O processo de recombinação não-radiante no volume é dominante em frequências de modulação menores do que o processo de recombinação não-radiante na superfície, pois como a razão é menor para o primeiro processo, ocorre um número maior de recombinação elétron-buraco nos primeiros comprimentos de difusão térmica no interior da amostra (*bulk*). Com o aumento da frequência de modulação, μ_s diminui então um maior número de recombinações elétrons-buracos ocorrerá na superfície da amostra. A análise da dependência da amplitude do sinal fotoacústico com a frequência de modulação permite distinguir a contribuição de cada um desses processos.

É interessante observar que a fase do sinal fotoacústico possui pontos de descontinuidade devido à dependência com a tangente como

pode ser visto nas equações 2.4 e 2.5. Essas discontinuidades são dadas pela relação [29]

$$f = (2n + 1)^2 \frac{\pi^2}{4} f_c \quad \text{Eq. 2.6}$$

onde n é um número inteiro e $n = 0$ define a primeira discontinuidade. Assim, estes pontos de discontinuidade estão intimamente relacionados com a frequência de corte. A frequência de corte f_c é dada pela relação:

$$f_c = \frac{\alpha_s}{(\pi l_s^2)} \quad \text{Eq. 2.7}$$

então, usando estas relações, a difusividade térmica α_s pode ser calculada.

Na prática, a contribuição de cada processo para a variação da pressão na célula fotoacústica pode ser facilmente encontrada com o seguinte procedimento: (i) nos gráficos $\log \text{Sinal} \times f^{1/2}$ e Φ_{ph} (em radianos) $\times f^{1/2}$, se a inclinação da reta, no intervalo de baixa frequência de modulação, for a mesma em ambos, então identificamos o processo de termalização instantânea intrabanda não-radiante. O valor da inclinação “ a ” é usado na equação $a = l_s (\pi / \alpha_s)^{1/2}$ para obtenção da difusividade térmica α_s ; (ii) no gráfico $\log \text{Sinal} \times \log f$, a inclinação da reta, em intervalos de alta frequência, apontam para contribuição dos processos recombinação não-radiante no volume e na superfície. Neste caso, α_s , D , v e τ são obtidos através do ajuste da curva Φ_{ph} (em radianos) $\times f$ com a Eq.2.4, no intervalo de frequência apropriado. Este procedimento pode ser facilmente realizado usando o software Origin [30].

2.3. Espectroscopia Raman (RS)

Quando luz é espalhada por uma molécula, a maioria dos fótons é espalhada elasticamente. Os fótons espalhados têm mesma energia, portanto mesma frequência e comprimento de onda que os fótons incidentes. Contudo, uma pequena fração de luz (aproximadamente 1 em 10^7 fótons) é espalhada com frequência diferente, que pode ser maior ou menor que a da luz incidente. Este espalhamento inelástico é conhecido como Efeito Raman.

A diferença em energia entre o fóton incidente e o fóton espalhado é igual à energia de uma vibração da molécula espalhadora.

Um gráfico da intensidade da luz espalhada versus a diferença de energia é um espectro Raman.

O efeito Raman surge quando a radiação incidente em uma molécula interage com o dipolo elétrico da mesma. Nesse caso, o momento de dipolo da molécula pode ser gerado ou modificado pelo campo elétrico da radiação. Classicamente, quanto maior o campo, maior o momento de dipolo, segundo a expressão [31]:

$$\mathbf{P} = \varepsilon \mathbf{E} \quad \text{Eq. 2.8}$$

onde \mathbf{P} é o vetor momento de dipolo elétrico induzido, \mathbf{E} é o vetor campo elétrico da radiação incidente e ε é a polarizabilidade da molécula e mede a disposição da molécula a ter momento de dipolo. Em geral, a polarizabilidade depende da coordenada generalizada q de um determinado modo normal de vibração. Portanto, a polarizabilidade ε pode ser descrita por um desenvolvimento em série de Taylor da coordenada q , ou seja,

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \left(\frac{d\varepsilon}{dq} \right)_0 q + \dots \quad \text{Eq. 2.9}$$

Supondo que a coordenada q e o campo \mathbf{E} sejam descritos por:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu t) \quad \text{e} \quad \mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

onde ν é a frequência do modo de vibração e ν_0 a frequência da radiação incidente, o momento de dipolo induzido será:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{d\varepsilon}{dq} \right)_0 q_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu t) \quad \text{Eq. 2.10}$$

Os termos de ordem maior podem ser desprezados se considerarmos pequenas oscilações. Usando a igualdade trigonométrica $2\cos(a)\cos(b) = \cos(a+b) + \cos(a-b)$, temos:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\varepsilon}{dq} \right)_0 q_0 \mathbf{E}_0 \{ \cos 2\pi[(\nu_0 + \nu)t] + \cos 2\pi[(\nu_0 - \nu)t] \} \quad \text{Eq. 2.11}$$

O primeiro termo contém somente a frequência da radiação incidente que corresponde ao espalhamento elástico (espalhamento Rayleigh). No segundo termo aparecem as frequências que dão origem ao espalhamento Raman (espalhamento inelástico), sendo $(\nu_0 - \nu)$ a componente do espalhamento Raman Stokes e a componente de frequência $(\nu_0 + \nu)$ correspondente ao espalhamento Raman anti-Stokes.

Para que os dois últimos termos tenham contribuição, ou seja, para que aconteça o espalhamento Raman é necessário que $\left(\frac{d\varepsilon}{dq} \right)_0 \neq 0$,

em outras palavras, é necessário que a polarizabilidade da molécula

espalhadora varie com o pequeno deslocamento da coordenada q em torno da posição de equilíbrio. No espectro Raman, teremos então, simetricamente em relação ao pico de espalhamento elástico, picos com frequências mais baixas, espalhamento Raman Stokes, e picos com frequências mais altas, espalhamento Raman anti-Stokes. As distâncias destes picos ao pico de espalhamento elástico correspondem às frequências dos modos normais de vibração do material.

Os mecanismos de espalhamento podem ser representados pelos esquemas da Fig. 2.2.

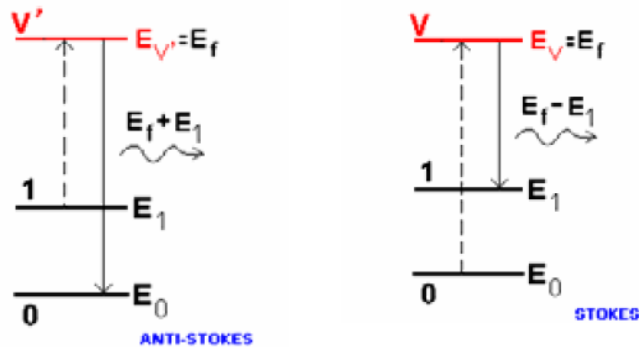


Fig.2.2 – Esquemas dos mecanismos de espalhamento Raman Stokes e Anti-Stokes.

Na Fig. 2.2, seja E_f o nível de energia do fóton incidente, E_0 o nível de energia da molécula em seu estado fundamental (quando hipoteticamente está parada, sem vibrar), E_1 o nível de energia da molécula quando está vibrando em um de seus modos normais e E_v o nível máxima energia que a molécula poderia atingir após ser excitada pelo fóton. Para que ocorra o espalhamento Raman, é preciso que o fóton incidente tenha uma energia muito maior que a energia do modo normal, ou seja, $E_f \gg E_1$. Ao incidir sobre a molécula, o fóton pode excitá-la a um estado virtual cuja energia E_v é muito maior que a energia E_1 do modo normal de vibração. A molécula pode, por exemplo, voltar ao estado fundamental de energia E_0 , re-emitindo um fóton com a mesma energia do fóton incidente, em uma direção que pode ser diferente da direção do fóton incidente. Para todos os efeitos, o fóton incidente foi simplesmente espalhado, sem perder nada de sua energia inicial. Esse é o espalhamento Rayleigh. No espalhamento Raman Stokes, a molécula não retorna ao estado fundamental. Depois de decair, ela fica no estado vibracional de energia E_1 . Nesse caso, o fóton que é espalhado terá sua energia diminuída para $E_f - E_1$. Então, o fóton incidente depois de ser espalhado gera um fônon óptico e passa a possuir uma frequência menor do que a do fóton incidente. No espalhamento Raman anti-Stokes, a molécula já está vibrando com

energia E_1 , quando o fóton incide sobre ela, levando-a a uma energia bem mais alta $E_{V'}$. Desse estado V' a molécula decai, só que agora para o estado fundamental (0). No processo, um fóton de energia $E_f + E_1$ é emitido. Então, o fóton espalhado passa a possuir uma frequência maior do que a do fóton incidente. Este esquema é útil para visualizar o espalhamento Raman, mostrando que além dos estados inicial e final da molécula também comparece o estado intermediário.

O modelo clássico fornece um bom resultado para as frequências do espectro Raman. O mesmo não pode ser dito para a relação de intensidades dos espalhamentos Raman Stokes e anti-Stokes, que classicamente deveriam ter mesma intensidade. Porém, observa-se que as linhas referentes ao espalhamento Stokes são mais intensas do que a anti-Stokes. A população dos estados excitados segue a distribuição de Boltzmann, então, em uma amostra a temperatura ambiente, o número de moléculas que estão no estado fundamental é muito maior que o de moléculas já excitadas termicamente. Portanto, o número de processos do tipo Stokes é maior que o número de processos anti-Stokes, então os picos anti-Stokes têm menor intensidade.

A frequência dos modos de vibração Raman (Stokes e anti-Stokes) está diretamente relacionada às forças restauradoras e, portanto aos potenciais interatômicos, ou seja, a frequência dos modos vibracionais medidos fornece indicações sobre as forças interatômicas envolvidas em uma dada vibração. Uma vez que o vetor de onda da luz incidente é muito pequeno quando comparado às dimensões da zona de Brillouin, a luz irá interagir somente com modos na primeira zona de Brillouin. O número de modos observados depende do número de átomos na célula unitária e da simetria do cristal. É possível prever quais modos de vibração serão ativados pela incidência de um feixe de radiação sobre uma amostra orientada. As relações de simetria representadas por um tensor Raman e as polarizações da radiação incidente e espalhada denominam-se regras de seleção e permitem deduzir os resultados experimentais.

As análises dos espectros Raman experimentais permitem identificar modos vibracionais de fases cristalinas e identificar material não reagido ou presença de óxidos. Além disso, qualquer efeito que altere o espaçamento de rede (expansão ou contração devido às tensões e/ou tratamentos térmicos) resultará em mudanças nas frequências onde os modos Raman ocorrem [32].

2.4. Espectroscopia de absorção de raios x (XAS)

2.4.1 - Princípio Básico

Quando um feixe de fótons de raios x com energia $E = h\nu$ atravessa um material com espessura x , a intensidade do raio incidente, I_0 , decresce de uma quantidade que é dependente das características de absorção do material sendo irradiado. Para uma trajetória da radiação através do material cujo comprimento é dx , o decréscimo dI é dado por $dI = -\mu(E)I dx$, onde $\mu(E)$ é o coeficiente de absorção de raios x. Integrando a equação sobre a espessura total x , obtem-se a Lei de Beer-Lambert, já mencionada anteriormente,

$$I_t = I_0 e^{-\mu(E)x} \quad \text{Eq. 2.12}$$

onde I_t é a intensidade do feixe transmitido.

O processo básico de XAS consiste na excitação de elétrons localizados nos níveis mais próximos do caroço (K ou L, no caso de raios x) do átomo absorvedor (isto é, o átomo que absorve a energia dos elétrons de raios x) através da absorção de raios x.

O espectro XAS, ilustrado na Figura 2.3, pode ser descrito dividindo-o em três regiões principais:

1 - região de pré-borda (*pre-edge*): refere-se a transições eletrônicas com absorção de energia menor que a energia de ligação, as quais ocorrem apenas quando o átomo absorvedor possui estados desocupados ou parcialmente desocupados. Tais transições têm poucas probabilidades e, portanto, produzem somente pequenas oscilações no espectro de absorção. A posição exata do pico depende de detalhes de estado de oxidação, sítio de simetria e da natureza da ligação;

2 - borda de absorção (*edge*): região caracterizada pelo aumento abrupto da absorção quando a energia absorvida é suficiente para retirar elétrons do átomo absorvedor. Quando os elétrons ligados ao cerne do átomo fotoabsorvedor pertencem à camada 1s, a borda é chamada de borda-K, e para o caso da camada 2p a correspondente borda é chamada de borda-L.

3 - transições para o estado do contínuo: correspondem a absorção de energias maiores que a energia de ligação, ocorrendo transições para o estado do contínuo, não localizados no átomo absorvedor e o excesso de energia é carregado pelo fotoelétron na forma de energia cinética. Esta região é subdividida em:

3.1 - Região XANES (X-ray absorption near edge structure): está compreendida na faixa de até 50 eV acima da borda de absorção, a

qual apresenta variações estreitas e intensas da absorção. A análise teórica do espectro XANES envolve a solução da equação de Schrödinger para um intervalo de baixa energia, no qual a interação do elétron com o átomo é muito forte. Mais especificamente, o elétron é ejetado para um estado a apenas algumas dezenas de eV acima da energia de Fermi, com energia cinética baixa e livre caminho médio grande, favorecendo processos de espalhamentos múltiplos (MS) inelásticos do fotoelétron (Fig.2.4a). Portanto, a interação de muitos corpos, espalhamentos múltiplos, distorção da função de onda do estado excitado pelo campo de Coulomb etc, são efeitos de grande importância nas características do espectro XANES [33]. Devido a estes efeitos, e principalmente, ao espalhamento inelástico do elétron excitado e ao tempo de vida finito do buraco do caroço, somente um grupo (cluster) de tamanho finito é relevante para determinar o estado final da onda do fotoelétron. As mudanças ao redor da distribuição de carga de um dado átomo em ambientes químicos diferentes podem alterar as energias dos níveis do caroço, produzindo mudanças na borda de absorção que se destacam nesta região do espectro [34]. Assim, o espectro fornece informações sobre o arranjo espacial dos átomos da vizinhança do átomo absorvedor, seu estado de oxidação, a densidade de estados desocupados do átomo absorvedor etc. A teoria de XANES ainda não é completamente quantitativa devido à consideração do espalhamento múltiplo do fotoelétron [33]. Embora o espectro XANES seja objeto de muitas investigações, não existe um completo entendimento.

3.2 - região EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure): compreende a absorção de energia que ocorre na faixa de 50 a 1000 eV acima da borda de absorção, apresentando oscilações mais suaves na absorção. No espectro EXAFS, considera-se o envolvimento de apenas dois átomos, um absorvedor e outro retroespalhador (Fig. 2.4b), ocorrendo o chamado espalhamento simples, sendo possível obter informações a respeito da distância e do número de vizinhos ao redor do átomo central. Nesta região, o livre caminho médio do fotoelétron é curto e os espalhamentos múltiplos se tornam improváveis. Uma vez que o regime EXAFS é dominado pelo espalhamento simples, a informação que o mesmo contém é puramente geométrica e mais facilmente extraída que as contidas nos espectros XANES.

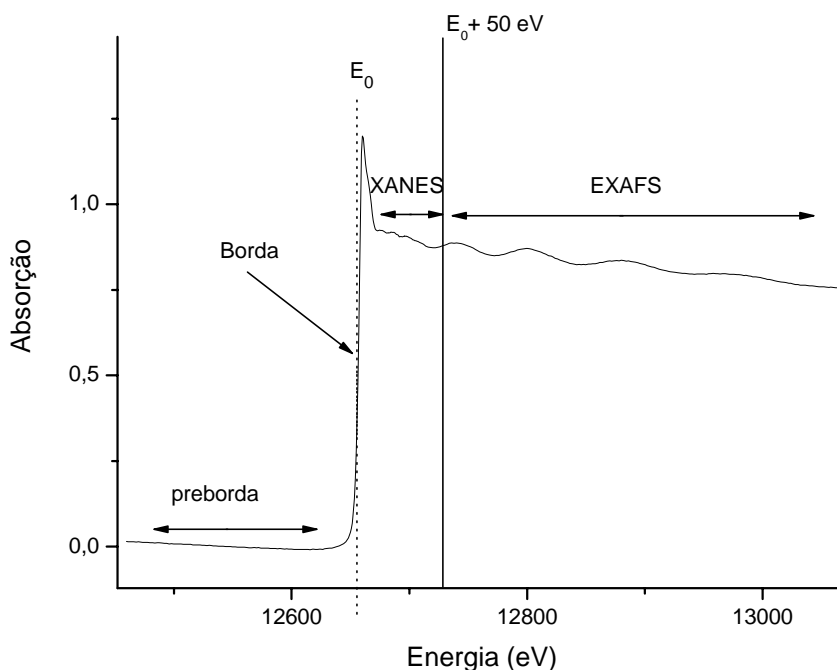


Fig.2.3 – Regiões em uma borda de absorção de raios x: preborda, XANES e EXAFS.

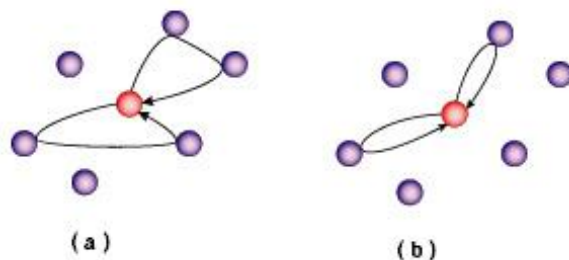


Fig.2.4 – Um processo de espalhamento múltiplo (a) dará surgimento às finas estruturas em 10 – 50 eV após a borda (XANES), enquanto que um processo de espalhamento simples (b) dará surgimento às finas estruturas em 50 – 1000 eV após a borda de absorção (EXAFS).

Basicamente, o processo físico que envolve as oscilações de absorção na região de EXAFS é a interferência entre a onda emitida pelo átomo emissor e a onda retroespalhada pelo átomo vizinho. Se o átomo absorvedor não possui nenhum vizinho suficientemente próximo, o espectro de absorção terá um aumento abrupto na borda de absorção e, acima da borda, uma queda suave como ilustrado na Figura 2.5a.

As modulações no coeficiente de absorção surgem ao considerarmos uma molécula diatômica AB (Figura 2.5b). O fotoelétron emitido por A é suficientemente rápido para ser tratado como um elétron livre e sua função de onda pode ser considerada como uma onda quase plana. Quando atinge o potencial do átomo vizinho B, a onda é espalhada em todas as direções com uma amplitude $f(k)$, a qual depende da direção e da energia cinética do elétron. A onda retroespalhada retorna ao átomo absorvedor A com uma diferença de fase total dada pelo caminho óptico percorrido até B (ida e volta), mais uma diferença de fase causada por atravessar duas vezes o potencial do átomo central A.

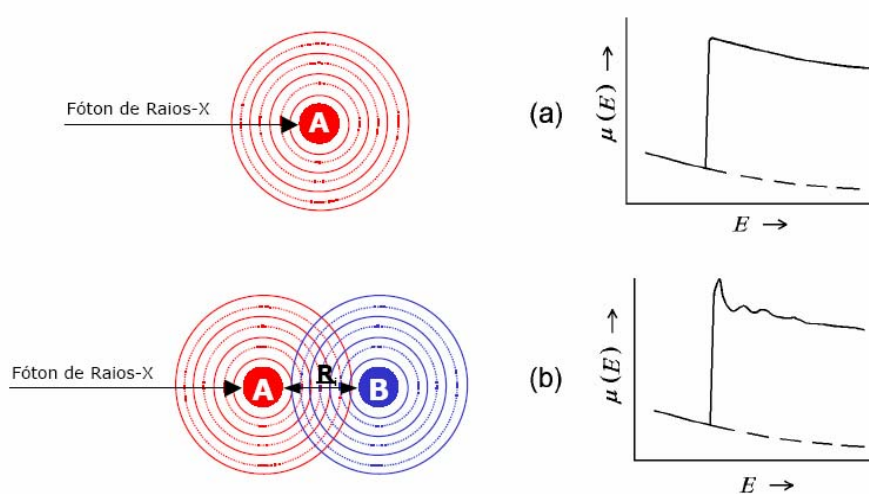


Fig. 2.5: Espectro de absorção (a) de um átomo isolado A e (b) de uma molécula diatômica AB.

Dessa forma, as oscilações observadas no espectro de absorção resultam da interferência entre a onda emitida e a onda retroespalhada, medida na posição do átomo absorvedor: os picos correspondem à onda retroespalhada em fase com a parte que deixa o átomo absorvedor (interferência construtiva), enquanto que os vales aparecem quando as duas estão fora de fase (interferência destrutiva). A amplitude de cada oscilação depende do número de coordenação (número de átomos vizinhos) e do poder de espalhamento do átomo vizinho, bem como do seu tipo de ligação e da distância ao átomo absorvedor.

2.4.2 – A fórmula EXAFS

O coeficiente de absorção acima da borda de absorção é definido como

$$\mu_{total} = \mu_0 + \chi\Delta\mu_0 \quad \text{Eq. 2.13}$$

com μ_0 representando o background atômico (curva suave ilustrada na Figura 2.5a); $\Delta\mu_0$ sendo a mudança no coeficiente de absorção μ_{total} na energia da borda E_0 e χ formando a parte oscilatória da absorção total, que é a função EXAFS. A função χ é a soma de ondas individuais devido a diferentes tipos de átomo da vizinhança ou diferentes distâncias do mesmo tipo de vizinhos. A validade da teoria da ordem a curto alcance de Kroning foi implementada por Sayers *et al.* [35] que desenvolveram a parametrização quantitativa de EXAFS, que se tornou padrão para muitos trabalhos correntes, e como resultado obtiveram a equação [34]:

$$\chi(k) = \sum_{i=1}^{esferas} N_i \frac{S_0^2 f_i(k)}{kR_i^2} e^{-2R_i/\lambda(k)} e^{-2\Delta\sigma_i^2 k} \text{sen}(2kR_i + \psi) \quad \text{Eq. 2.14}$$

onde,

i : índice referente a cada esfera de coordenação do átomo estudado;

k : módulo vetor de onda do fotoelétron criado no processo de fotoabsorção dado por: $k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - E_0)}$, sendo m a massa do elétron e

\hbar a constante de Planck. O valor E_0 corresponde à energia da borda de absorção e E é a energia do fotoelétron incidente ($\hbar\nu$);

$\chi(k)$: coeficiente de absorção normalizado;

R_i : distância entre o átomo i e o átomo absorvedor;

ψ : defasagem total produzida no processo de retroespalhamento: $\psi = 2\delta(k) + \phi_i$, sendo $\delta(k)$ a defasagem devida ao átomo absorvedor e ϕ_i a defasagem devida ao átomo vizinho.

N_i : número de átomos do tipo i a uma distância R_i do átomo absorvedor (número de coordenação);

S_0^2 : fator de redução da amplitude devido a efeitos de correlação eletrônica;

$\lambda(k)$: livre caminho médio do fotoelétron;

$f_i(k)$: amplitude (ou performance) de retroespalhamento do fotoelétron pelo átomo vizinho i ;

$e^{-2\Delta\sigma_i^2 k}$: fator de Debye Waller;

Nessa expressão distinguem-se dois grupos de parâmetros: os estruturais N_i , R_i e σ_i e os atômicos λ , $f_i(k)$, $\delta(k)$ e ϕ_i . A dependência da estrutura oscilatória com a distância interatômica e a energia está refletida no termo $\text{sen}(2kR_i)$. Uma maior contribuição à fase total ($2\delta(k)$)

+ ϕ_i) é dada pela mudança de fase $\delta(k)$ pelo átomo absorvedor, uma vez que o fotoelétron “sente” o potencial criado por este átomo duas vezes. O decaimento da onda devido ao livre caminho médio ou tempo de vida finito (incluído o tempo de vida do buraco do caroço) do fotoelétron é expresso no termo $e^{-2Ri/\lambda(k)}$. Este fator é fortemente responsável pelo curto alcance (da ordem de Å) no material sondado nos experimentos EXAFS. A contribuição das ondas de interferência refletidas depende do tipo e do número de átomos vizinhos através da amplitude de retroespalhamento $f(k)$ que se reflete intensamente na magnitude do sinal EXAFS. No fator Debye-Waller, $\Delta\sigma^2$ é a variação média quadrática da posição relativa entre o átomo absorvedor e o átomo retroespalhador. Essa variação pode ser estática (desordem estrutural) ou dinâmica (vibrações térmicas): $\Delta\sigma_{\text{total}}^2 = \Delta\sigma_{\text{desordem térmica}}^2 + \Delta\sigma_{\text{desordem estrutural}}^2$. Outros fatores, como o fator de onda esférica $\frac{1}{kR_i^2}$ e o termo de

livre caminho médio, são secundários, mas importantes para a análise quantitativa da amplitude EXAFS.

As oscilações EXAFS consistem de diferentes frequências que correspondem às diferentes distâncias de cada camada de átomos próximas ao átomo absorvedor (camada de coordenação). Isto conduz ao uso de transformadas de Fourier para a análise. De forma a obter as distâncias e os números de coordenação, faz-se necessário possuir valores precisos da amplitude de espalhamento e diferenças de fases. Além disso, uma vez que estes fatores de espalhamento dependem do número atômico do átomo vizinho, EXAFS é também sensível às espécies atômicas vizinhas ao absorvedor.

Existem critérios bem estabelecidos para a análise e simulação do espectro de EXAFS que são reportados em vários livros e artigos [34-38]. O sinal EXAFS simulado é obtido usando a Eq. 2.14, onde a amplitude e a defasagem total da onda retroespalhada associada ao fotoelétron emitido são obtidos por cálculos *ab initio* usando o modelo de ondas esféricas e programas apropriados. Existem muitos pacotes computacionais que permitem realizar a análise de dados EXAFS baseada em cálculos teóricos. O Pacote utilizado nesta tese é baseado no programa IFEFFIT [39] e é composto pelos programas ATHENA, que realiza o processamento dos dados de absorção, e ARTEMIS [40], que realiza a análise dos dados usando padrões teóricos.

Uma vez que EXAFS é uma pequena parte da absorção total, ela requer uma medida razoavelmente precisa de $\mu(E)$, e erros nas medidas podem degradar ou mesmo destruir a análise de EXAFS.

Felizmente, atualmente não é difícil conseguir medidas razoáveis. A fonte de raios x tipicamente utilizada é síncrotron, o que fornece um amplo intervalo de comprimentos de onda de raios x, e um monocromador de silício usa as difrações de Bragg para selecionar uma energia em particular.

O método clássico para obtenção do espectro de absorção é a medição do coeficiente de absorção passo a passo, para cada energia através de movimentos de rotação do monocromador. Um outro método foi proposto inicialmente por Matsuchita [41]: o uso de um cristal curvo o qual dispersa o feixe de raios x e permite a medida de todo espectro de absorção ao mesmo tempo. As principais vantagens do método dispersivo são: rapidez na aquisição do espectro (da ordem de 10 ms); grande estabilidade devido à ausência de qualquer movimento mecânico; e redução da área de focalização possibilitando o estudo de amostras extremamente pequenas (fundamental para o estudo de altíssimas pressões > 60 GPa). Além disso, o ganho de intensidade/fluxo de luz é da ordem de 50x [20]. A desvantagem deste método é que ele não permite o estudo de elementos altamente diluídos nas amostras. Neste caso, usa-se a montagem do EXAFS clássico pela emissão fluorescente (emissão fotoelétrica).

2.5. Medidas em altas pressões usando células de bigornas de diamante

A pesquisa em altas pressões é muito dependente das técnicas utilizadas e cada avanço nestas técnicas resultou em uma expansão fenomenal no conhecimento acerca do comportamento da matéria em altas pressões. A célula de bigornas de diamante ou DAC (do inglês *diamant anvil cell*) é o mais poderoso dispositivo de alta pressão que ajuda físicos, químicos, engenheiros e geocientistas a descobrirem novos estados da matéria e entenderam a física fundamental dos fenômenos de alta pressão [42]. O uso da DAC permite alcançar pressões de até de uma centena de GPa em condições hidrostáticas [43]. Para atingir pressões altas como esta é necessário se valer do fato de que quanto menor a área de atuação, menor será a força empreendida ($p = \frac{F}{A}$). Por isso, o uso da DAC diminuiu consideravelmente a quantidade de amostra utilizada, sendo esta da ordem de microgramas. Consequentemente, uma das grandes realizações da física de altas pressões foi, justamente, o desenvolvimento e a implementação de uma série de técnicas analíticas para utilização em conjunto com a DAC. Dessa forma, apesar da reduzida quantidade de amostra, hoje é possível

realizar, *in situ*, com a DAC, uma série de medidas espectroscópicas (espectroscopia Raman, Brillouin e absorção no infravermelho), medidas elétricas (resistividade e efeito Hall), magnéticas (com câmaras especialmente confeccionadas com ligas de Cu-Be), ressonância magnética nuclear, difração de raios X por dispersão em energia e dispersão angular, viscosidade, entre outras.

Por tratar-se do material mais duro conhecido, o diamante é uma excelente escolha para as bigornas, em substituição ao aço ou mesmo metal duro, utilizados nos sistemas geradores de altas pressões de grande volume. A escolha do tipo de diamante a ser usado na DAC depende da técnica experimental a que ela se destina [44].

Os diamantes, na forma “brilhante”, têm sua extremidade lapidada paralelamente à base, até um diâmetro de cerca de 400 μm (culassa). O paralelismo das faces opostas dos dois diamantes é verificado, após assentamento dos diamantes na DAC, mediante a observação, sob luz branca, das franjas de interferência. Um dos diamantes é fixo a uma base cilíndrica, cuja posição horizontal pode ser ajustada mediante três parafusos de fixação lateral. O outro diamante, por sua vez, é montado sobre um hemisfério móvel, o pistão, o que permite que se ajuste o paralelismo entre as faces opostas dos dois diamantes. O princípio básico da DAC está ilustrado na Figura 2.6.

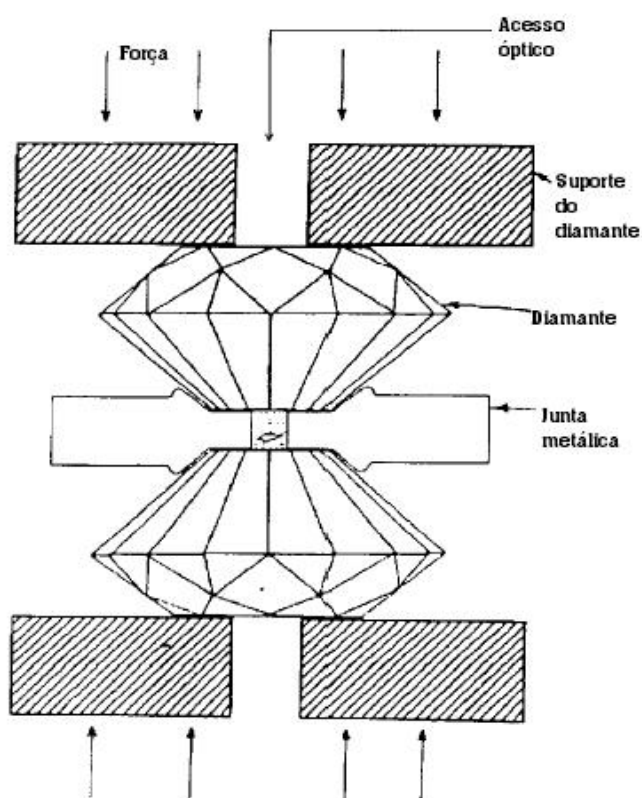


Fig.2.6 - Esquema ilustrativo do princípio de funcionamento da câmara de bigornas de diamantes (DAC).

Uma amostra colocada entre duas bigornas de diamantes opostas de faces planas e paralelas é sujeita à pressão quando uma força empurra as duas bigornas uma contra a outra. Na maioria das DAC's existentes, a força é gerada e transmitida por um sistema mecânico, o que desloca um pouco a amostra quando a pressão é modificada, e não permite um controle sensível na variação da pressão aplicada. Nesta tese foi utilizada uma célula de bigornas de diamantes à membrana ou MDAC (*membrane diamond anvil cell*), ilustrada na Figura 2.7.

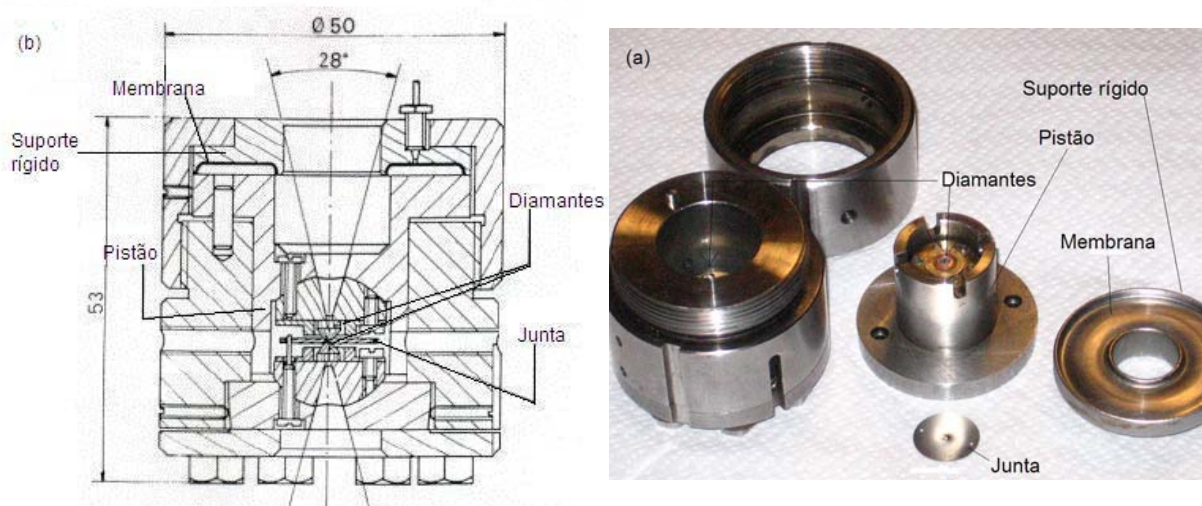


Fig.2.7 - (a) Foto de uma MDAC aberta. (b) Desenho de uma MDAC.

Na MDAC a força nos diamantes é gerada ao inflar a membrana com gás He. A membrana é um anel feito de CuBe ou aço inoxidável moldado e soldado no suporte rígido. A membrana tem uma área efetiva de cerca de 10 cm^2 , a qual fornece um fator multiplicador de cerca de 4000, se considerarmos um diamante com diâmetro de 0.5 mm. Para uma pressão de 10 MPa na membrana, a pressão na amostra é 40 GPa [45].

A pressurização da membrana é feita através de um tubo capilar de aço inoxidável anexado ao suporte rígido com uma conexão bicônica que pode ser desconectada [42], como mostra a Fig. 2.8.

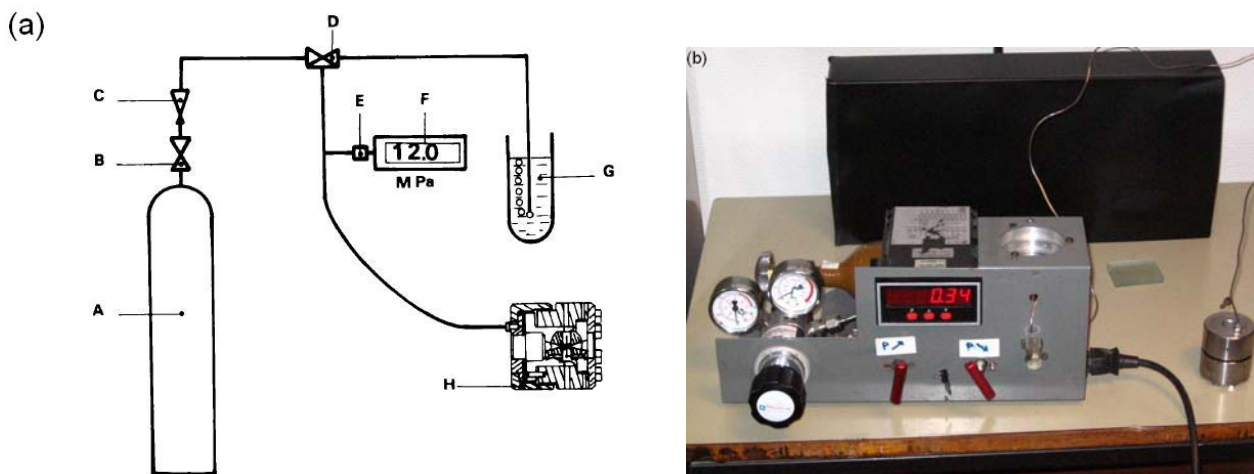


Fig.2.8 - (a) Diagrama esquemático da pressurização da membrana: (A) tanque de He (pressão máxima 20 MPa); (B) válvula isolante; (C) válvula de liberação; (D) válvulas micrométricas duplas; (E) medidor de pressão; (F) display digital; (G) recipiente com líquido para controlar vazamento de He; (H) MDAC. (b) Foto do sistema pronto para iniciar as medidas.

As duas principais vantagens no uso da membrana para gerar pressão na célula são [46]:

1. A força é simetricamente aplicada no pistão, o que ajuda a manter o alinhamento da célula e o paralelismo dos diamantes sob pressão.
2. Esta força pode ser variada continuamente e suavemente mudando a pressão do gás na membrana.

Com a introdução das células de bigornas de diamantes, três desenvolvimentos posteriores da técnica de altas pressões merecem destaque:

1. a utilização de juntas metálicas entre as bigornas de diamantes;
2. a introdução de meios transmissores de pressão e,
3. a técnica de fluorescência do rubi para a medida da pressão no interior da DAC.

Para gerar pressões hidrostáticas nas DAC's, a amostra deve ser acondicionada em um orifício feito em uma junta (lâmina circular de aço inoxidável ou CuBe com cerca de 200 μm de espessura). A junta é primeiramente pré-impressa entre os dois diamantes (Figura 2.9). No centro desta impressão é aberto um orifício circular, com diâmetro que varia de 50 a 200 μm . Em seguida, a junta é colocada sobre um dos

diamantes, observando-se a mesma orientação na qual ela foi pré-impressa.

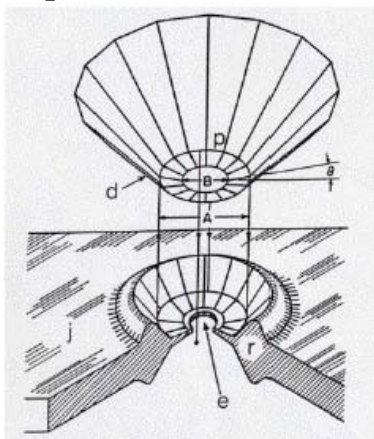


Fig. 2.9 – Impressão feita pelo diamante (d) e orifício na junta (j) que servirá de porta-amostra: culassa do diamante ($A \approx 400 \mu\text{m}$), diâmetro do orifício ($B = 50$ a $200 \mu\text{m}$), espessura da junta dentro do orifício ($e \approx 40 \mu\text{m}$).

Junto com a amostra, um pequeno cristal de rubi é posto no orifício da junta metálica. Seu espectro de fluorescência servirá para a medida de pressão no interior da DAC. A DAC é fechada e inundada com um meio transmissor de pressão, o que garante que a pressão aplicada seja hidrostática. Os meios de transmissão podem ser líquidos: óleo silicone, mistura metanol-etanol-água (16:3:1); ou gasosos: Ar, Ne, Xe, He, H, etc. Os líquidos possuem restrições para pressões superiores a 14 GPa, pois passam por transições de fase. Os meios gasosos são mais versáteis e permitem chegar até uma centena de GPa em condições hidrostáticas [43]. Para verificação do fechamento da célula é observada a redução do diâmetro do furo na junta.

Em medidas de XAS, a amostra deve preencher todo o porta amostra com espessura uniforme (dependendo das dimensões físicas do feixe de raios x) e o rubi deve ser colocado, se possível, fora do eixo de incidência do feixe de raios x. Nas medidas de espectroscopia Raman, a amostra não precisa ter espessura uniforme, nem preencher todo o volume do porta amostra, porém o rubi deve ser colocado o mais próximo possível da amostra.

CAPÍTULO 3

SISTEMA Zn-Sb

3.1 – Considerações iniciais

Entre os materiais termoelétricos mais eficientes entre 150 e 400 °C estão os compostos Zn_4Sb_3 e ZnSb [47]. A 400 °C a liga Zn_4Sb_3 tem a maior figura de mérito, $ZT \sim 1,3$, dentre os materiais binários

termoelétricos conhecidos [48]. Devido à sua importância tecnológica, esforços têm sido feitos para obtenção da fase pura Zn_4Sb_3 nanoestruturada por mecano síntese. Ur *et al.* [49] partindo de misturas estequiométricas de Zn_4Sb_3 usando um moinho atritor Szegavari, obtiveram uma mistura das fases Zn_4Sb_3 e $ZnSb$ em tempos de moagem entre 4 e 48 horas. As amostras como-móidas foram comprimidas a 673 K e 70GPa por 2 h sob atmosfera de Ar, mas uma amostra com fase única não foi alcançada. De maneira a compensar uma possível perda de Zn durante o processo de moagem, misturas ricas em Zn foram preparadas contendo um excesso de 2,3 a 11,7 at.% Zn e combinando mecano síntese e processo de consolidação a quente, uma amostra de Zn_4Sb_3 quase pura foi obtida, no entanto a mesma apresentou resíduos de Zn. Izard *et al.* [50] iniciando com três misturas binárias com composição $Zn_{1-x}Sb_x$ ($x = 0.43, 0.433$ e 0.435) e usando um moinho planetário (Fritsch pulverisette P7) obtiveram após 16h de moagem produtos finais contendo Zn_4Sb_3 , $ZnSb$, Sb e Zn. Aizawa *et al.* [51], usando *bulk mechanical alloying* (BMA), também não obtiveram a fase única Zn_4Sb_3 em suas amostras. Durante o processo BMA, eles observaram primeiramente a formação da fase Zn_4Sb_3 . Esta reação foi retardada e substituída pela reação de estado sólido do $ZnSb$. As fases presentes no produto final foram $ZnSb$ ou uma mistura de $ZnSb$ e Zn_4Sb_3 com traços de Zn. Considerando que muitos defeitos e tensões na rede são impostos ao material na técnica BMA, assim como na SM, eles atribuíram esta reação à instabilidade estrutural da fase Zn_4Sb_3 originada pelos defeitos e tensões mecanicamente induzidos.

Por outro lado, a fase bulk $ZnSb$ tem sido pouco estudada e não foi encontrado nada reportado sobre a fase nanoestruturada. Face aos interessantes resultados obtidos nas medidas de fotoacústica para a fase $ZnSb$ nanoestruturada, como serão mostrados adiante, a mesma foi estudada também sob pressão em medidas de Espectroscopia Raman e Absorção de Raios x, estudo esse ainda não reportado na literatura nem mesmo para a fase na forma *bulk*.

O composto $ZnSb$ tem uma estrutura ortorrômbica $Pbca$ e grupo pontual D_{2h}^{15} e tem como protótipo o composto $CdSb$. Degtyareva *et al.* [52] investigaram a estabilidade estrutural das fases ortorrômbicas $ZnSb$ e $CdSb$ na forma *bulk* usando difração de raios x sob pressão e observaram uma transição para uma fase hexagonal simples a 7 GPa para ambos compostos. Smirnov *et al.* [53] investigaram as propriedades ópticas à pressão e temperatura ambientes do composto $Cd_xZn_{1-x}Sb$ ($x = 0, 0.12, 0.92, 1$) usando espectroscopia Raman e Infravermelho.

3.2 – *Procedimento experimental*

Os pós altamente puros dos elementos zinco (Alfa Aesar, 99,999 %) e antimônio (Alfa Aesar, 99,999 %) foram misturados na composição nominal $Zn_{57}Sb_{43}$ e lacrados em um cilindro de aço inoxidável, sob uma atmosfera de Ar, juntamente com algumas esferas maciças também de aço inoxidável. A relação entre a massa das esferas para a massa total da mistura dos pós (BPR) foi de 5:1. O cilindro foi então montado em um moinho de alta energia do tipo Spex Mixer/Mill modelo 8000. Um sistema de ventilação foi usado para manter a temperatura próxima à temperatura ambiente. As mudanças estruturais foram acompanhadas parando o processo de moagem e analisando o pó moído através de medidas de difração de raios x, em um difractômetro Rigaku, modelo Miniflex, usando a radiação $k\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

Medidas de espectroscopia fotoacústica (PAS) foram realizadas em uma célula fotoacústica aberta (OPC) montada no Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais (LSCM). A montagem consiste em uma lâmpada halógena de quartzo-tungstênio (QTH) de 250 W alimentada por uma fonte Bentham 605. O feixe luminoso passa através de uma lente d'água para eliminar o espectro infra-vermelho, sendo em seguida modulado por um chopper Perkin–Elmer modelo 197 e focado sobre a amostra por um conjunto de lentes. As amostras foram preparadas numa prensa, sob mesma pressão, na forma de pastilhas circulares com 10 mm de diâmetro com as seguintes espessuras: 520 (amostra 10 h), 470 (amostra 20 h) e 530 μm (amostra 30 h). As amostras foram colocadas diretamente em frente do microfone e periodicamente iluminadas para gerar os efeitos fotoacústicos. O intervalo de frequência modulada foi de 10 a 270 Hz de forma a alcançar o regime termicamente espesso.

Medidas de espalhamento Raman foram realizadas na amostra ZnSb moída 30 h usando uma célula de bigorna de diamantes à membrana. As pontas de atuação dos diamantes possuíam 400 μm de diâmetro. O meio transmissor de pressão usado nas medidas foi gás néon, carregado a alta pressão (160 MPa) por um método opticamente monitorado [43]. A junta de aço inox foi pré-imprensa entre os dois diamantes e no centro desta impressão foi aberto um orifício circular, com diâmetro de 200 μm . A junta foi colocada em cima do diamante e uma amostra de aproximadamente 50x60x20 μm foi colocada no centro do orifício, na superfície do diamante. A pressão no interior na célula foi medida usando o espectro de fluorescência de uma esfera de rubi [54]

posicionada próximo à amostra e a precisão foi de 0,1 GPa. Em todas as medidas Raman foi utilizado laser de Ar^+ (514,5 nm) com foco de 5 μm e potência de 100 mW na entrada da célula. Estas medidas foram realizadas em geometria de retro-espalhamento e à temperatura ambiente usando espectrômetro triplo Raman Jobin-Yvon T64000 acoplado a um detector CCD resfriado a nitrogênio líquido. O tempo de aquisição foi 1800 segundos. As frequências Raman foram determinadas fazendo um ajuste dos picos usando curvas lorentzianas e a precisão foi menor do de 1 cm^{-1} .

As medidas de absorção de raios x foram realizadas em modo dispersivo na linha ODE do síncrotron SOLEIL na borda do Zn (9.659 keV) para a amostra ZnSb moída 30h. As pontas de atuação dos diamantes possuíam 400 μm de diâmetro. Uma junta de aço inox foi pré-impressa e foi aberto um orifício circular, com diâmetro de 150 μm . O meio transmissor de pressão usado nas medidas foi uma mistura de metanol/etanol/água (16:3:1). Os picos de difração de Bragg do diamante foram removidos da região espectral de interesse através da mudança de orientação da célula em relação ao feixe de raios x. O tratamento posterior dos dados foi realizado usando o pacote iFEFFit [39].

3.3 – Análise dos padrões de difração de raios x (XRD)

A Fig.3.1 mostra os padrões de difração de raios x para a mistura $\text{Zn}_{57}\text{Sb}_{43}$ moída 10, 20 e 30 h.

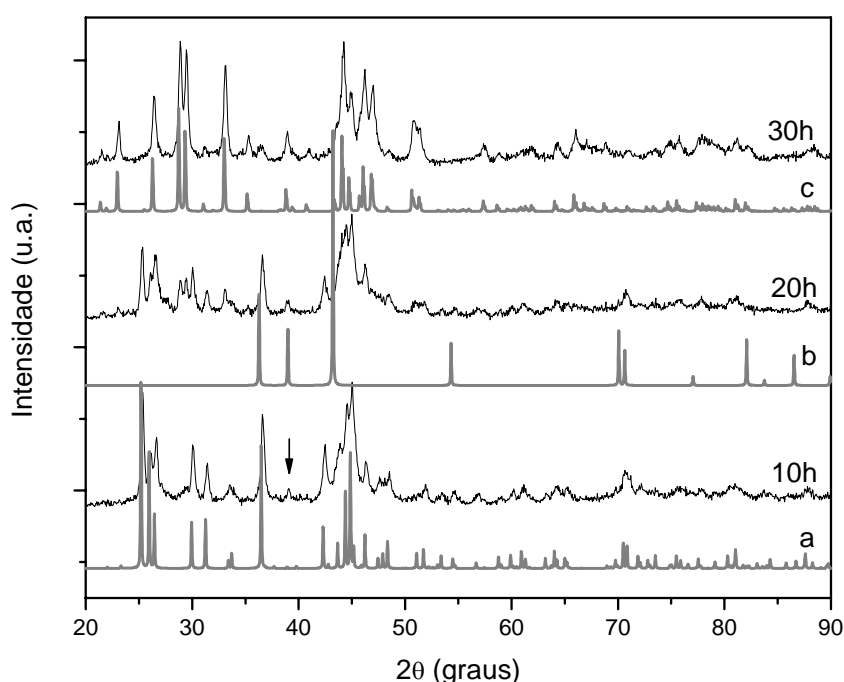


Fig. 3.1 – Padrões XRD medidos para a mistura $\text{Zn}_{57}\text{Sb}_{43}$ após 10, 20 e 30 h de moagem. Padrões XRD da base de dados ICSD (em cinza) para: Zn_4Sb_3 (curva a), Zn (curva b) e ZnSb (curva c).

O padrão correspondente a 10 h de moagem é concordante com aquele presente na base de dados ICSD [55] para a fase romboédrica Zn_4Sb_3 (ICSD código 42506), curva (a) na Fig.3.1. O padrão experimental também mostra um pico de baixa intensidade (marcado com uma seta) localizado em $2\theta = 39^\circ$, o qual não pertence à fase Zn_4Sb_3 . Este pico foi indexado à linha de difração (100) do Zn puro como pode ser visto no padrão XRD existente na base de dados ICSD para o elemento Zn (ICSD código 64990), curva (b) na Fig.3.1.

Com o aumento do tempo de moagem para 20 h, o padrão XRD muda consideravelmente, sugerindo a nucleação de uma ou mais novas fases. A comparação entre o padrão XRD medido em 20 h de moagem com aqueles correspondentes às fases ZnSb (ICSD code 43265), curva (c) na Fig.3.1, e Zn_4Sb_3 mostra um excelente acordo. Aumentando o tempo de moagem para 30 h, o padrão XRD mostra somente a fase ortorrômbica ZnSb e o elemento Zn. Em suma, os resultados aqui reportados mostram que para tempos de moagem maiores que 10 h, uma alta concentração de defeitos é introduzida na rede da fase romboédrica Zn_4Sb_3 , deixando-a estruturalmente instável. Esta instabilidade promove sua decomposição gradual nas fases ZnSb e Zn. Em 30 h de moagem, a fase Zn_4Sb_3 desaparece completamente. A literatura reporta a decomposição da fase Zn_4Sb_3 em ZnSb e Zn em altas temperaturas devido à relativamente baixa estabilidade deste composto [49]. Além disso, também foi reportado que a introdução de defeitos e tensões torna a fase Zn_4Sb_3 estruturalmente instável [51]. Estes resultados ao encontro aos obtidos neste trabalho.

O padrão XRD mostrado na Fig.3.1 foi ajustado usando o procedimento de refinamento estrutural de Rietveld (software DBWS-9807). Os modelos estruturais para as fases Zn_4Sb_3 (grupo espacial R-3cH), ZnSb (grupo espacial pbca) e Zn (grupo espacial p63/mmc) foram tomados dos códigos ICSD mencionados acima. Os melhores ajustes estão mostrados na Fig.3.1.2 e os parâmetros estruturais refinados, bem como os percentuais relativos de fases, estão listados na Tabela 3.1.

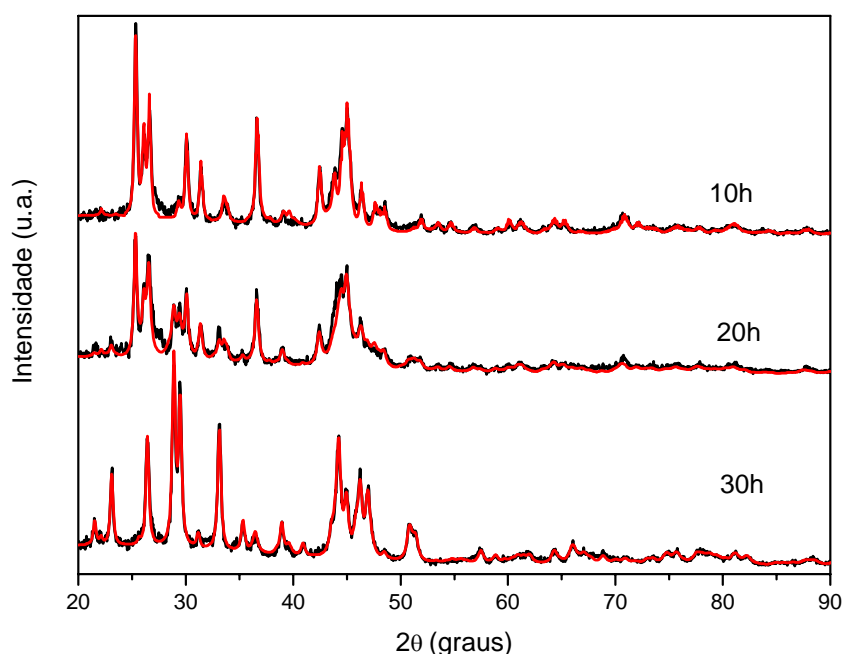


Fig.3.2 – Padrões XRD experimentais (em preto) e ajustados (em vermelho) para as amostras moídas por 10, 20 e 30 h.

Tabela 3.1 – Composições relativas, parâmetros de rede refinados, tamanho médio de cristalito (d) e microdeformações (σ_p) para as amostras moídas por 10, 20 e 30 h. Os valores de parâmetro de rede entre parênteses correspondem àqueles fornecidos pela base de dados ICSD para as fases Zn_4Sb_3 e $ZnSb$.

| Tempo de moagem | Composição | Parâmetros de rede refinados (Å) | d (nm) | σ_p (%) |
|-----------------|----------------------------------|--|----------|----------------|
| 10 h | Zn_4Sb_3 – 88 % Zn – 12 % | $a = b = 12,221$ (12,233), $c = 12,440$ (12,428) para Zn_4Sb_3 | 64 | 0,5 |
| 20 h | Zn_4Sb_3 – 64 % ZnSb – 36 % | $a = b = 12,310$, $c = 12,482$ para Zn_4Sb_3 $a = 6,237$, $b = 7,781$, $c =$ 8,121 para ZnSb | 53 | 1,9 |
| 30 h | ZnSb – 75 % Zn – 25 % | $a = 6,211$ (6,201), $b =$ 7,743 (7,741), $c = 8,089$ (8,099) para ZnSb | 27 | 1,6 |

Todos os picos mostrados nos padrões experimentais são alargados e é bem conhecido que a largura a meia altura das linhas de difração é inversamente proporcional à dimensão média dos cristalitos. Esses alargamentos sugerem que as fases apresentam uma estrutura nanométrica. O tamanho médio dos cristalitos pode ser estimado a partir do padrão XRD levando em consideração o alargamento das linhas causado tanto pelo tamanho de cristalito reduzido como pelas deformações/tensões através da relação de Williamson-Hall (Eq. 2.1) [19]. Os valores de d e σ_p para as amostras em questão estão mostrados na Tabela 3.1.

3.4 – Medidas de espectroscopia fotoacústica (PAS)

Uma vez que os valores para difusividade térmica das ligas Zn_4Sb_3 e $ZnSb$ não foram encontradas na literatura, esses valores foram estimados usando a equação $\kappa = \rho C_p \alpha_s$, onde κ é a condutividade térmica, ρ é a densidade, C_p o calor específico e α_s é a difusividade térmica. Os valores de C_p e ρ são dados no programa TAPP [56] e na base de dados JCPDS [57]: $\rho = 6492 \text{ kg/m}^3$ e $C_p = 334 \text{ J/kg.K}$ para a fase Zn_4Sb_3 ; $\rho = 6800 \text{ kg/m}^3$ e $C_p = 266 \text{ J/kg.K}$ para a fase $ZnSb$. De acordo com Zhang *et al.* [58], os valores de κ para as fases Zn_4Sb_3 e $ZnSb$ são $\kappa = 0,97 \text{ W/mK}$ e $\kappa = 2,3 \text{ W/mK}$, respectivamente. Usando esses valores para ambas as fases, obtem-se $\alpha_s = 0,0045 \text{ cm}^2/\text{s}$ para a fase Zn_4Sb_3 e $\alpha_s = 0,013 \text{ cm}^2/\text{s}$ para a fase $ZnSb$. Uma comparação entre esses valores mostra que a difusividade térmica da fase $ZnSb$ é uma ordem de grandeza maior que a da fase Zn_4Sb_3 . A difusividade térmica do elemento Zn também foi calculada usando κ , ρ and C_p dados na tabela periódica *on line* PTOE [59] e o valor calculado foi $0,416 \text{ cm}^2/\text{s}$.

A Fig.3.3 mostra a amplitude (curva a) e a fase (curva b) do sinal fotoacústico para a amostra moída 10 h. A fim de encontrar a contribuição de cada processo para o sinal fotoacústico, foi utilizado o procedimento já descrito no Capítulo 2 seção 2.2. Entre 24 e 110 Hz, observa-se que a amplitude do sinal tem uma dependência com a frequência de modulação do tipo $f^{-0.73}$, a qual é próxima de $f^{-1.0}$, característica de recombinação de pares elétrons-buracos na superfície, flexão termoelástica.

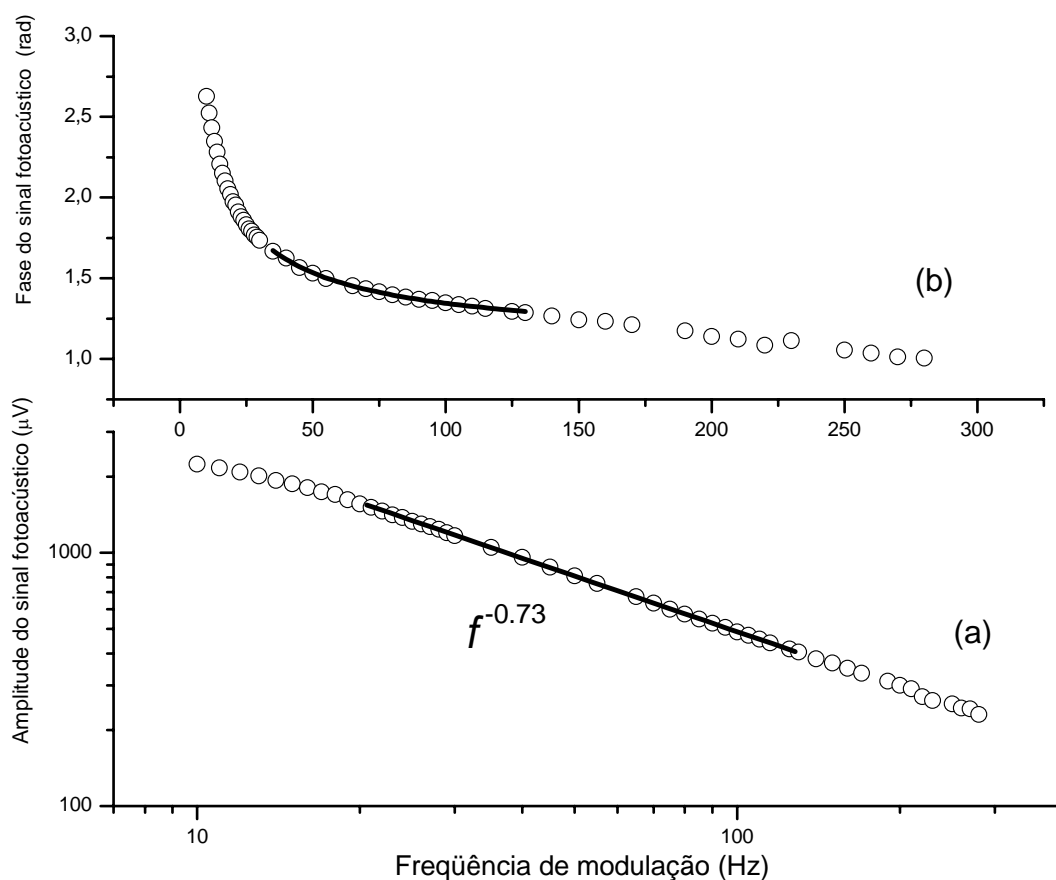


Fig.3.3 – (a) Amplitude do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação (círculos abertos). A linha sólida mostra a dependência do sinal; (b) Fase do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação para a amostra ZnSb moída por 10 h (círculos abertos). A linha sólida corresponde ao ajuste à Eq.2.5.

A fim de estimar um valor para a difusividade térmica da amostra moída, consideramos as quantidades relativas para as fases Zn_4Sb_3 (88%) e Zn (12%) obtidas no refinamento Rietveld e o valor calculado foi $\alpha_s = 0,054 \text{ cm}^2/\text{s}$. Este valor foi usado sem sucesso para o processo de recombinação de pares elétrons-buracos na superfície no intervalo correspondente à linha reta mostrada na Fig.3.1.3(a). Por outro lado, a expressão teórica para a fase correspondente ao processo de flexão termoelástica (Eq.2.5), foi ajustada com sucesso nessa região. O melhor ajuste, mostrado na Fig.3.3(b), foi obtido para um valor de difusividade térmica de $\alpha_s = 0,056 \text{ cm}^2/\text{s}$. É interessante notar que o valor calculado anteriormente para a mistura é muito próximo do valor medido para a liga. Esta proximidade sugere que a difusividade térmica

desta amostra, pode ser descrita como uma média ponderada das difusividades de cada fase presente na amostra. Comportamento similar foi observado em um estudo anterior do sistema Co-P [60].

A Fig.3.4 mostra a amplitude (curva a) e a fase (curva b) do sinal fotoacústico para a amostra moída 30 h. Entre 26 e 110 Hz, observa-se que a amplitude do sinal tem uma dependência com a frequência de modulação do tipo $f^{-1.0}$, como mostrado na Fig.3.1.4(a), característica dos mecanismos de transferência de calor já mencionados acima. Da mesma forma que anteriormente, um valor de difusividade térmica para esta amostra foi estimado considerando as quantidades relativas de fases, nesse caso Zn (25 %) e ZnSb (75 %). O valor estimado foi $\alpha_s = 0,1137 \text{ cm}^2/\text{s}$. Novamente, este valor não se ajustou ao processo de recombinação de pares elétrons-buracos na superfície, mas se ajustou com sucesso ao processo de flexão termoelástica. O melhor ajuste, mostrado na Fig.3.4(b), foi obtido para um valor de difusividade térmica $\alpha_s = 0,1079 \text{ cm}^2/\text{s}$, sendo este levemente diferente daquele calculado. Assumindo que $\alpha_s = 0,1079 \text{ cm}^2/\text{s}$ é uma soma ponderada das difusividades das fases presentes na amostra, a difusividade térmica da fase nanoestruturada ZnSb foi obtida, $\alpha_s = 0,005 \text{ m}^2/\text{s}$. Este valor é uma ordem de magnitude menor do aquele calculado para a fase ZnSb *bulk* ($\alpha_s = 0.013 \text{ cm}^2/\text{s}$) e similar àquele calculado para a fase Zn₄Sb₃. Considerando $\alpha_s = 0,005 \text{ cm}^2/\text{s}$, $\rho = 6800 \text{ kg/m}^3$ and $C_p = 266 \text{ J/kg.K}$ para a fase ZnSb, uma condutividade térmica de 0,9 W/mK foi calculada e este valor é quase três vezes menor do aquele reportado para fase ZnSb *bulk*, 2,3 W/mK [58,61]. Este resultado parece corroborar a sugestão, encontrada na literatura, de que a condutividade térmica é menor em materiais com tamanho de cristalitos nanométricos [3], pois o espalhamento de fônons, responsáveis pela condução do calor no material, é maior em materiais com tamanho de cristalito reduzido.

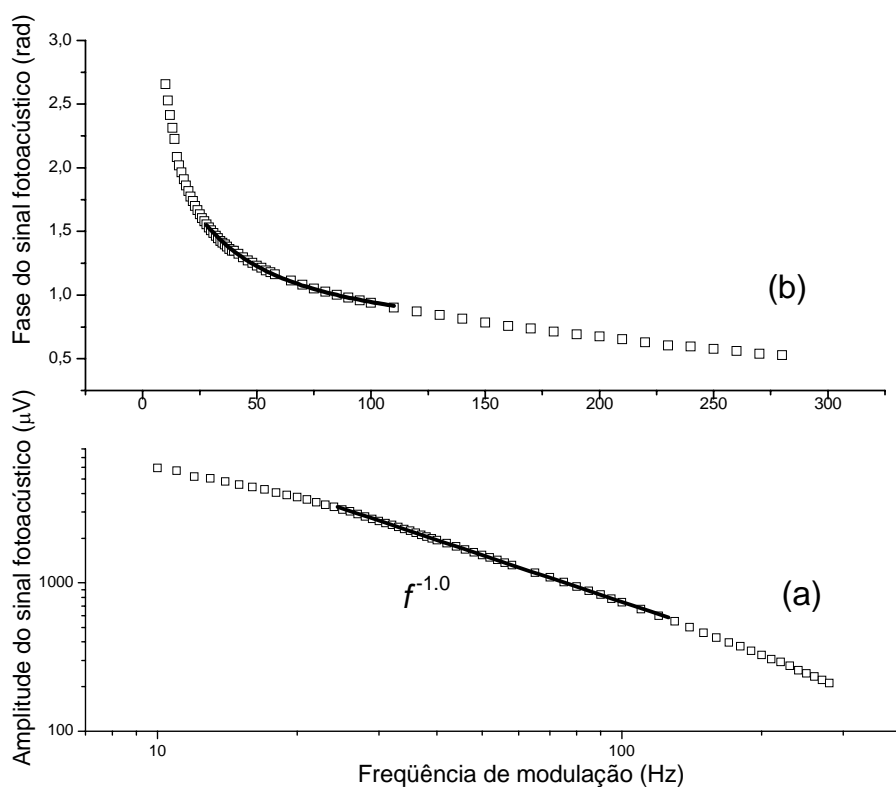


Fig.3.4 – (a) Amplitude do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação (quadrados abertos). A linha sólida mostra a dependência do sinal; (b) Fase do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação para a amostra ZnSb moída por 30 h (quadrados abertos). A linha sólida corresponde ao ajuste à Eq. 2.5.

A Fig.3.5 mostra a amplitude (curva a) e a fase (curva b) do sinal fotoacústico para a amostra moída 20 h. Entre 35 e 110 Hz, observa-se que a amplitude do sinal tem uma dependência com a frequência de modulação do tipo $f^{-0,98}$, como mostrado na Fig.3.1.5(a). Similarmente às medidas fotoacústicas para as amostras moídas por 10 e 30 h, a fase do sinal fotoacústico neste intervalo de frequência de modulação foi bem ajustada à expressão correspondente ao mecanismo de flexão termoelástica. Um excelente ajuste foi alcançado para um valor de difusividade térmica $\alpha_s = 0,0963 \text{ cm}^2/\text{s}$, como mostra a Fig.3.1.5(b). Devido ao fato de que para este tempo de moagem a fase Zn₄Sb₃ está desaparecendo e a fase ZnSb crescendo, a quantidade relativa de Zn nesta amostra é difícil de quantificar. Portanto, o valor de $\alpha_s = 0,0963 \text{ cm}^2/\text{s}$ é de complicada interpretação. Contudo, o padrão XRD foi muito bem simulado considerando somente as fases Zn₄Sb₃ e ZnSb, como mostra a Fig.3.2.

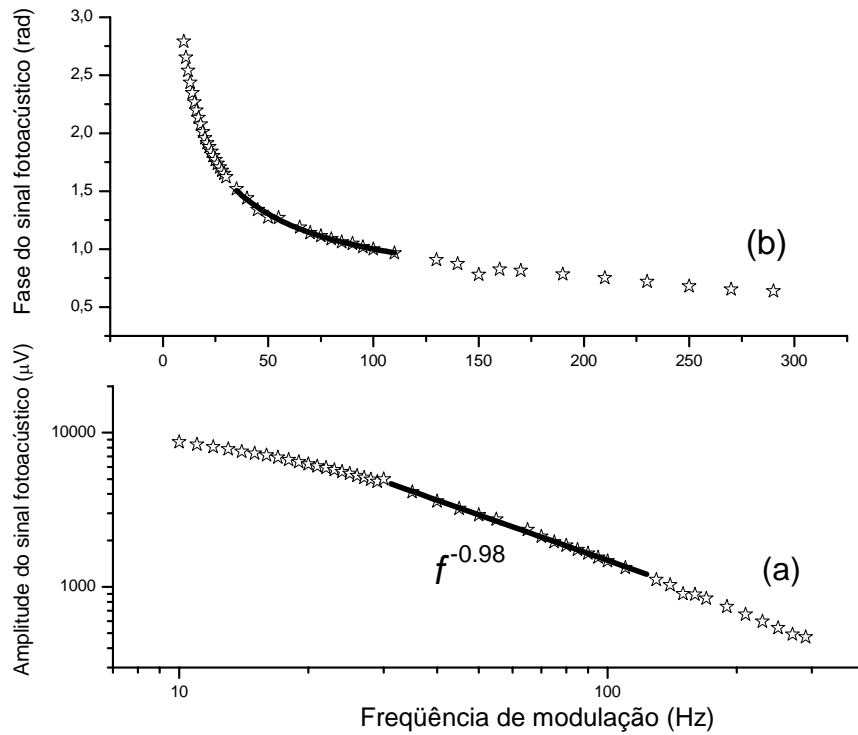


Fig.3.5 – (a) Amplitude do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação (símbolos abertos). A linha sólida mostra a dependência do sinal; (b) Fase do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação para a amostra ZnSb moída por 20 h (símbolos abertos). A linha sólida corresponde ao ajuste à Eq. 2.5.

De acordo com Tripathi e Bhandari [62], a razão $\sqrt{E_g} / \kappa$, onde E_g é a energia do gap em eV e κ é a condutividade térmica em W/mK, pode ser usada como um valor inicial na avaliação de materiais termoelétricos e concorda razoavelmente com o valor de ZT para estes materiais. Para a fase ZnSb, $E_g = 0.6$ eV [61] e considerando $\kappa_{ZnSb} = 0,9$ W/m.K, obtem-se um valor de 0,86 para esta razão. Este valor é similar àqueles reportados para os melhores materiais termoelétricos [61, 62].

3.5 – Medidas de espectroscopia Raman sob pressão

A célula unitária da fase ZnSb contém 16 átomos (8 Zn e 8 Sb) ocupando o sítio 8c da estrutura ortorrômbica Pbca (grupo pontual D_{2h}^{15}) com parâmetros de rede $a = 6,201$ Å, $b = 7,741$ Å e $c = 8,099$ Å. Smirnov *et al.* [53] observaram 14 modos Raman ativos dos 24 permitidos em quatro representações irredutíveis ($6A_g + 6B_{1g} + 6B_{2g} + 6B_{3g}$) para esta fase à pressão e temperatura ambientes: A_g (173, 107,

82, 61, 53 e 37.5 cm^{-1}); B_{1g} (178, 66 e 53 cm^{-1}); B_{2g} (179, 107 e 53 cm^{-1}) e B_{3g} (175 e 52 cm^{-1}). Houde *et al.* [63] observaram 22 modos Raman ativos para o composto CdSb, o qual é o protótipo da estrutura ortorrômbica Pbca: A_g (45, 59, 63, 153, 171 e 174 cm^{-1}); B_{1g} (51, 62, 71, 109 e 145 cm^{-1}); B_{2g} (57, 106, 116, 136 e 161 cm^{-1}) e B_{3g} (49, 61, 70, 128, 154 e 171 cm^{-1}).

A Fig.3.6 mostra o espectro Raman em função da pressão para a amostra moída 30 h, cuja fase majoritária é a fase ortorrômbica ZnSb, portanto doravante esta amostra será referida simplesmente como ZnSb. À pressão ambiente, o espectro Raman foi medido fora da DAC e mostra quatro picos: três de baixa intensidade centrados em torno de 40, 47 e 54 cm^{-1} e outro intenso, largo e assimétrico centrado em 173 cm^{-1} . Este espectro Raman foi comparado com aquele reportado por Smirnov *et al.* [53] e de acordo com estes pesquisadores, os picos centrados em torno de 40 e 173 cm^{-1} são modos A_g . Este último pico foi bem ajustado usando duas lorentzianas centradas em $173,5$ e $178,3 \text{ cm}^{-1}$, sugerindo que este pico seja formado pelos modos A_g e B_{1g} ($178,3 \text{ cm}^{-1}$). É difícil associar o pico centrado em 53 cm^{-1} a um modo Raman ativo porque ele está presente em todas as quatro representações reportadas por Smirnov *et al.* [53]. Dificuldade similar é encontrada para associar o pico centrado em cerca de 47 cm^{-1} porque ele está presente nas representações A_g e B_{3g} reportadas por Houde *et al.* [63]. Estes pesquisadores atribuíram o modo B_{3g} a um grupo de quatro átomos de Cd (Zn, no presente caso) vibrando em fase como o grupo de quatro átomos Sb mais próximos, enquanto que o modo A_g corresponde à vibração em antifase de outros dois grupos distintos de átomos, cada um contendo somente átomos de Cd (Zn) e Sb.

Com o aumento da pressão até 10 GPa, o pico Raman centrado em 53 cm^{-1} torna-se mais intenso, estreito e desloca-se para números de onda mais baixos. Similarmente, os picos Raman correspondentes aos modos A_g e B_{1g} tornam-se bem definidos, separados e deslocam-se para valores maiores de número de onda. Para pressões maiores que 10 GPa, a intensidade de todos os picos Raman diminui e eles desaparecem completamente em 13,5 GPa. O comportamento destes picos sugere uma transição gradual da fase ortorrômbica ZnSb nanoestruturada em pressões entre 10 e 13,5 GPa, e que a nova fase nucleada permanece estável até 20,6 GPa e não apresenta picos Raman. Com a diminuição da pressão, os picos Raman não reaparecem (curvas cinza no topo da Fig.3.6), indicando que a fase de alta pressão é retida.

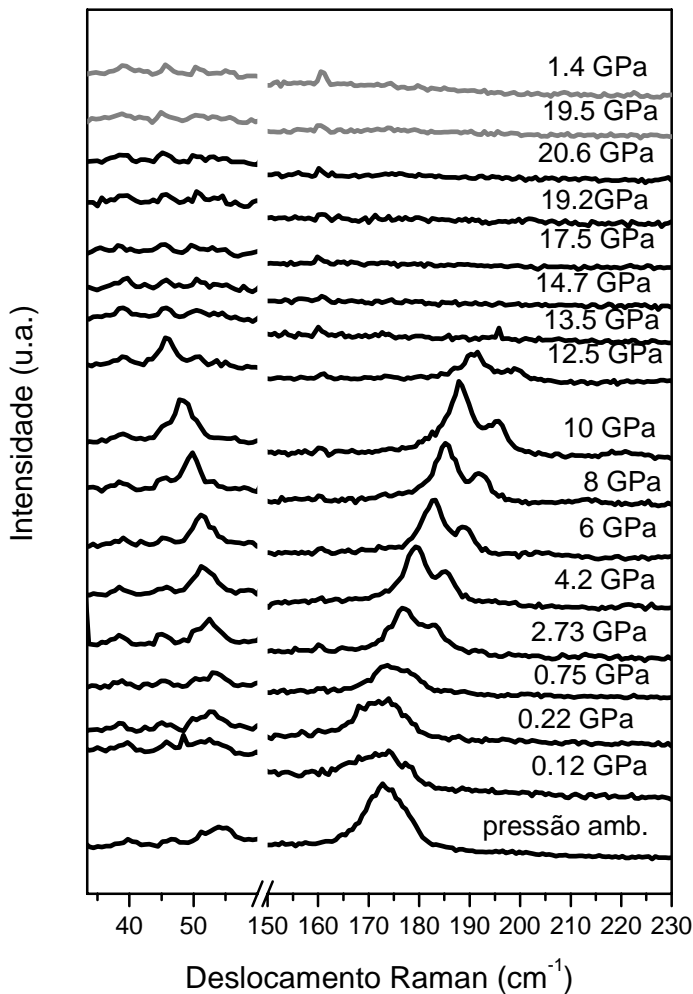


Fig.3.6 – Espectros Raman da amostra nanoestruturada ZnSb em função da pressão. As curvas em cinza representam os espectros Raman durante a diminuição da pressão.

Degtyareva *et al.* [52] estudaram os efeitos de altas pressões no composto ZnSb na forma *bulk* usando difração de raios x. Em 7 GPa, verificaram a transição da fase ortorrômbica ZnSb para uma fase hexagonal simples (hP1) mais uma pequena quantidade de Zn. Esta fase hP1 se mostrou estável durante a relaxação da pressão. Após remoção total da pressão, a liga tornou-se amorfa. Eles sugeriram que a fase de alta pressão hP1 possui um comportamento metálico.

As diferentes pressões de transição de fase observadas por Degtyareva (7 GPa) e neste trabalho (entre 10 e 13.5 GPa) podem ser explicadas pelo fato de que a amostra aqui usada é nanoestruturada. Com o aumento da pressão, o primeiro efeito no material nanoestruturado é uma redução da componente interfacial, causando uma parcial eliminação dos centros de defeitos. Átomos localizados próximos às fronteiras entre as componentes cristalina e interfacial podem ser incorporados à componente cristalina. Outros tipos de defeitos, tais como microtensões presentes na componente cristalina,

também podem ser eliminados. Todos estes mecanismos físicos melhoram a cristalinidade da fase nanométrica tornando-a energeticamente mais estável. Estes processos refletem-se no aumento e no estreitamento dos picos Raman observados na Fig.3.6 até 10 GPa. Para pressões superiores, a componente interfacial quase desaparece e a estrutura ortorrômbica se desestabiliza. Os materiais na forma bulk já apresentam uma estabilidade estrutural devido à presença de poucos centros de defeitos e à ausência de grãos nanométricos. Então, o efeito do aumento da pressão nestes materiais é a criação de centros de defeitos, causando então instabilidade estrutural conduzindo à transição de fase. Como consequência destes mecanismos físicos, os valores da pressão correspondente à transição de fase no composto ZnSb na forma bulk [52] e na forma nanoestruturada são diferentes, sendo este valor maior para o último.

De forma a visualizar todas as mudanças induzidas pela pressão nos espectros Raman da amostra ZnSb nanoestruturada, foi realizado um procedimento de ajuste dos picos à funções lorentzianas e as corretas posições e larguras dos picos foram obtidas. A Fig.3.7 mostra o deslocamento das linhas Raman com o aumento da pressão. Observa-se claramente que os modos A_g e B_{1g} deslocam-se para números de onda maiores, comportamento comum para a maioria dos modos vibracionais e são chamados modos duros (*hard modes*). Já o pico Raman em 53 cm^{-1} desloca-se para números de onda menores. Modos Raman com este comportamento são ditos macios (*soft modes*), por isso este modo será denominado *sm*.

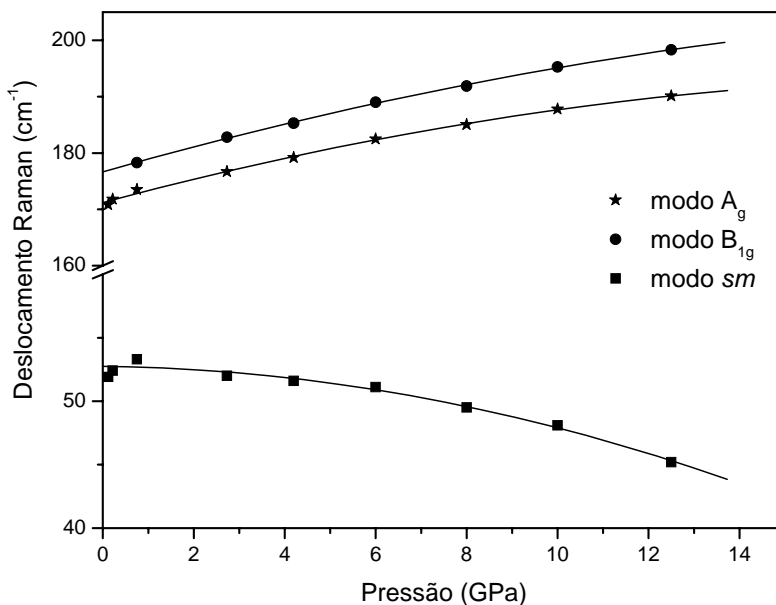


Fig.3.7–
Deslocamento Raman da amostra ZnSb em função do aumento da pressão. Símbolos representam as medidas experimentais e as linhas sólidas representam os ajustes polinomiais (Eq.3.1).

comportamento dos modos Raman com o aumento da pressão pode ser descrito por uma usual combinação de um termo linear e um quadrático. A partir dos melhores ajustes polinomiais para os modos A_g , B_{1g} e sm , os seguintes polinômios foram obtidos:

$$\omega_{A_g}(P) = 171,55 + 2,09P - 0,05P^2$$

$$\omega_{B_{1g}}(P) = 176,91 + 2,22P - 0,04P^2 \quad \text{Eqs. 3.1}$$

$$\omega_{sm}(P) = 52,75 - 0,04P - 0,04P^2$$

onde ω é dado em cm^{-1} e a pressão em GPa.

O parâmetro de Grüneisen (γ_0) descreve a alteração nas frequências de vibração da rede cristalina (fônons) com a variação da pressão. Os parâmetros de Grüneisen dos modos à pressão zero são determinados usando a equação [64,65]

$$\gamma_0 = \frac{B_0}{\omega_0} \left(\frac{\partial \omega}{\partial P} \right)_{P=0} \quad \text{Eq.3.2}$$

onde B_0 é o módulo de bulk e ω_0 é a frequência à pressão zero. Uma vez que o valor de B_0 para a fase ZnSb não foi encontrado na literatura, este foi estimado usando uma soma ponderada dos valores de B_0 dos elementos Zn (59,8 GPa) e Sb (38,3 GPa) [66]. O valor calculado foi 49,05 GPa. De maneira a validar o uso de um valor ponderado de B_0 para a fase ZnSb, o valor ponderado de B_0 para a fase Zn_4Sb_3 (50.5 GPa) foi calculado, o qual é igual ao reportado por Ur et al. [67] para esta fase. Como as composições das fases ZnSb e Zn_4Sb_3 são próximas, é razoável acreditar que esta aproximação não invalidará os resultados. Então, usando os valores de B_0 e ω_0 na Eq.3.2, os valores de γ_0 para os modos A_g , B_{1g} e sm são 0.59, 0.61 e -0.04 , respectivamente.

A Fig.3.8 mostra o comportamento das larguras dos picos Raman com o aumento da pressão. De acordo com Lucazeau [68], o alargamento das linhas Raman está associado com a criação de defeitos, algumas vezes levando até a amorfização. Na Fig.3.8 inicialmente observa-se um estreitamento das linhas Raman, sendo esta redução mais acentuada para os modos A_g e B_{1g} . Para pressões mais altas, as larguras de linhas permanecem inalteradas até 12,5 GPa. Este comportamento sugere que com o aumento da pressão ocorre eliminação de defeitos, melhorando a estabilidade da fase ZnSb. A redução das larguras das

linhas com o aumento da pressão parece corroborar a hipótese que a fase ortorrômbica ZnSb na forma nanoestruturada possui uma maior estabilidade estrutural.

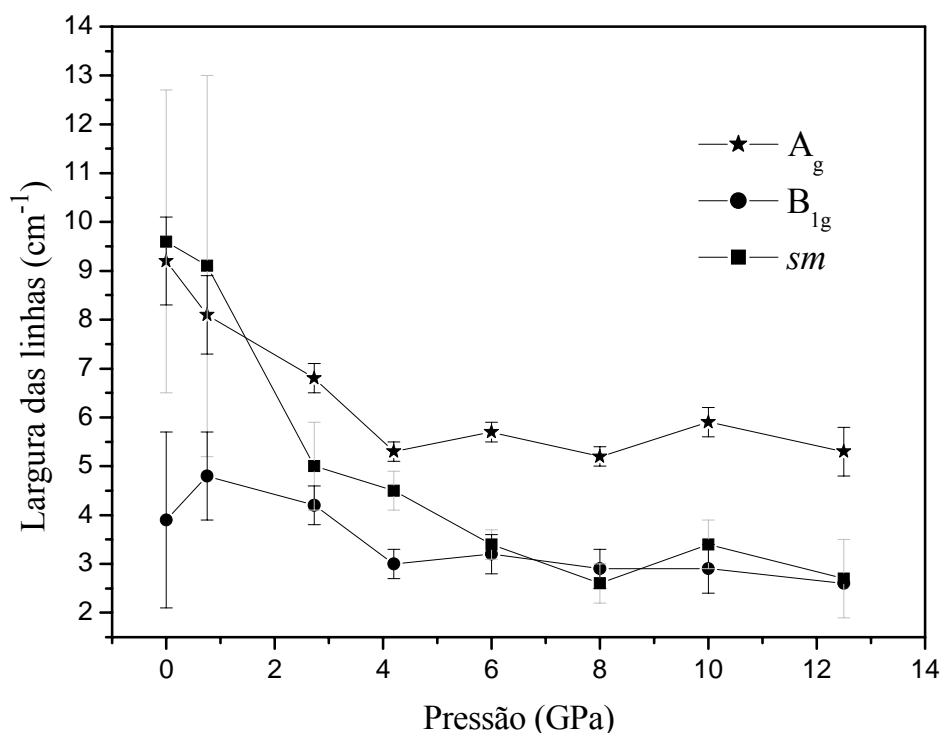


Fig.3.8 – Largura de linha dos modos Raman da fase ZnSb nanoestruturada em função da pressão.

3.6 – Medidas de absorção de raios x (XAS) sob pressão

Os espectros XAS foram tomados em função do aumento e da relaxação da pressão. Mas devido a problemas técnicos, os espectros tomados durante a relaxação foram descartados. Também devido a esses problemas técnicos (estas medidas foram as primeiras da linha ODE) todos os espectros foram considerados somente até 9941 eV, fato que dá uma baixa resolução na função de distribuição radial de $\Delta r \approx 0.62 \text{ \AA}$.

A Fig.3.9 mostra a região XANES do espectro de absorção de raios x da amostra ZnSb. Com o aumento da pressão, os espectros XANES não mostram mudanças significativas até 7 GPa. Entre 11 e 14.6 GPa observam-se sensíveis diferenças entre os espectros, indicando uma transição de fase neste intervalo de pressão. Essas diferenças corroboram as mudanças observadas nos espectros Raman neste mesmo

intervalo de pressão. Para pressões mais altas, o espectro XANES permanece inalterado, sugerindo que a fase de alta pressão (hP1) é estável até 27 GPa, pressão máxima alcançada nesse estudo.

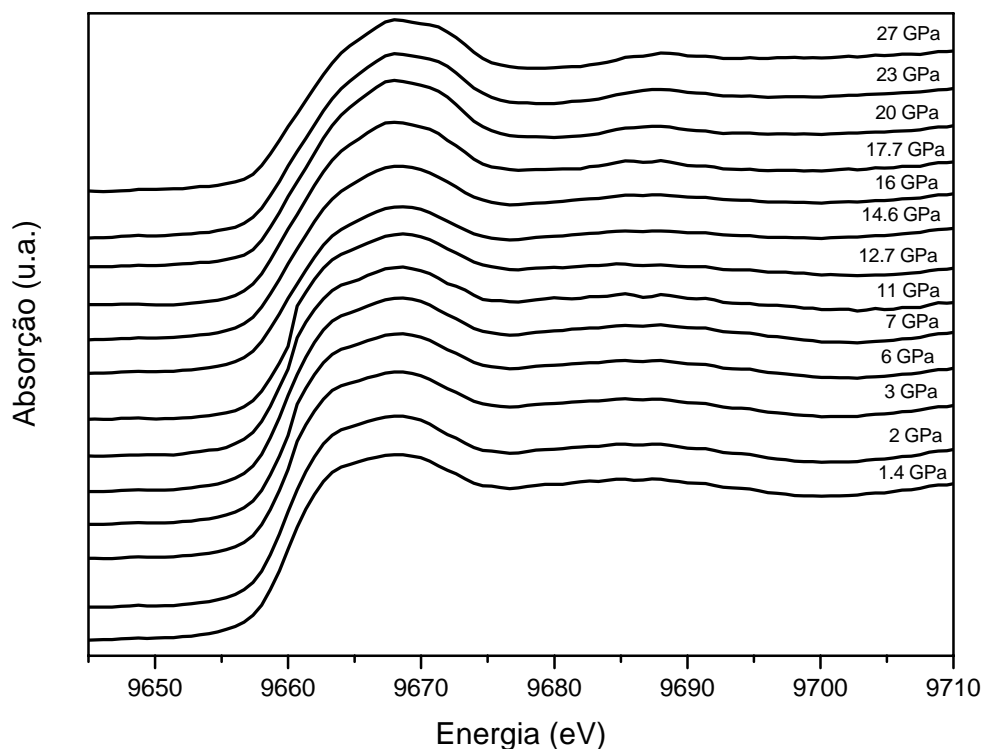


Fig.3.9 – Região XANES do espectro XAS da amostra ZnSb nanoestruturada.

Com o tratamento de dados da região EXAFS, através das transformadas de Fourier da mesma, os efeitos da pressão sobre as propriedades estruturais da fase ZnSb ficam mais evidentes. A Fig.3.10 mostra as funções de distribuição radial em função da pressão. Observa-se o deslocamento do pico principal para distâncias menores com aumento da pressão.

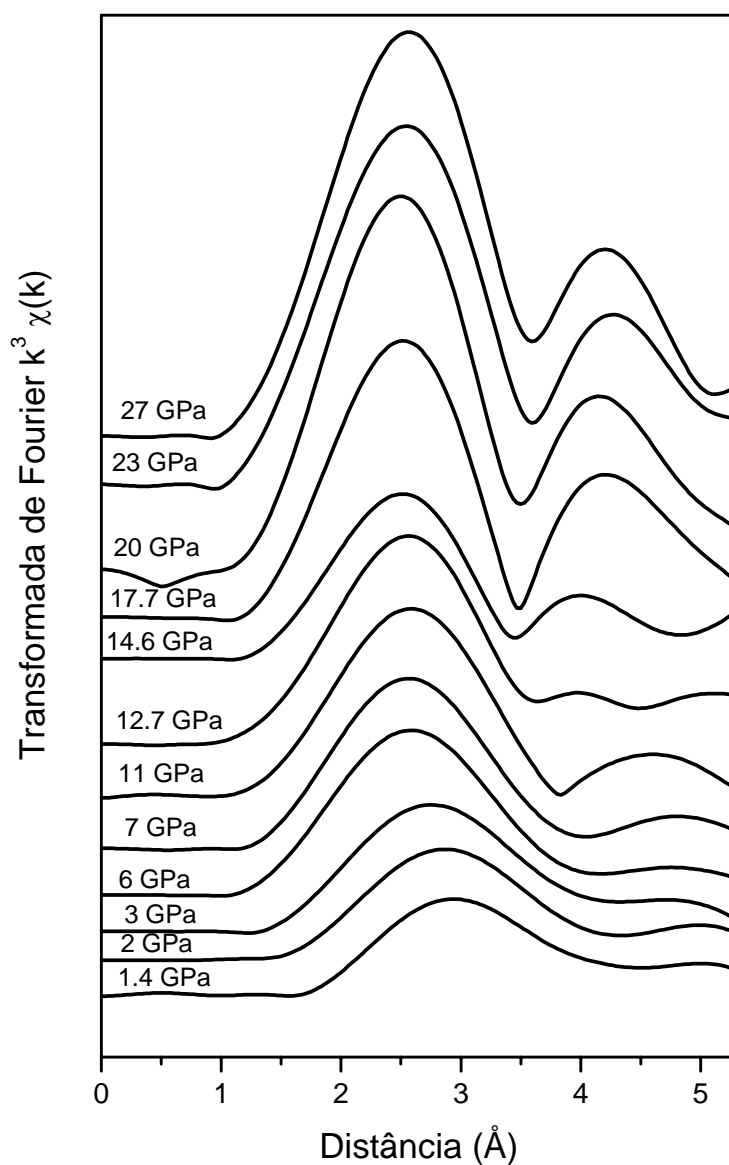


Fig.3.10 – Funções de distribuição radial em função da pressão para a amostra ZnSb.

A Fig.3.11 mostra os sinais EXAFS $\chi(k)$ filtrados em função da pressão (círculos abertos). Eles foram obtidos através da transformada de Fourier inversa, porém agora selecionando somente a contribuição da primeira camada de coordenação.

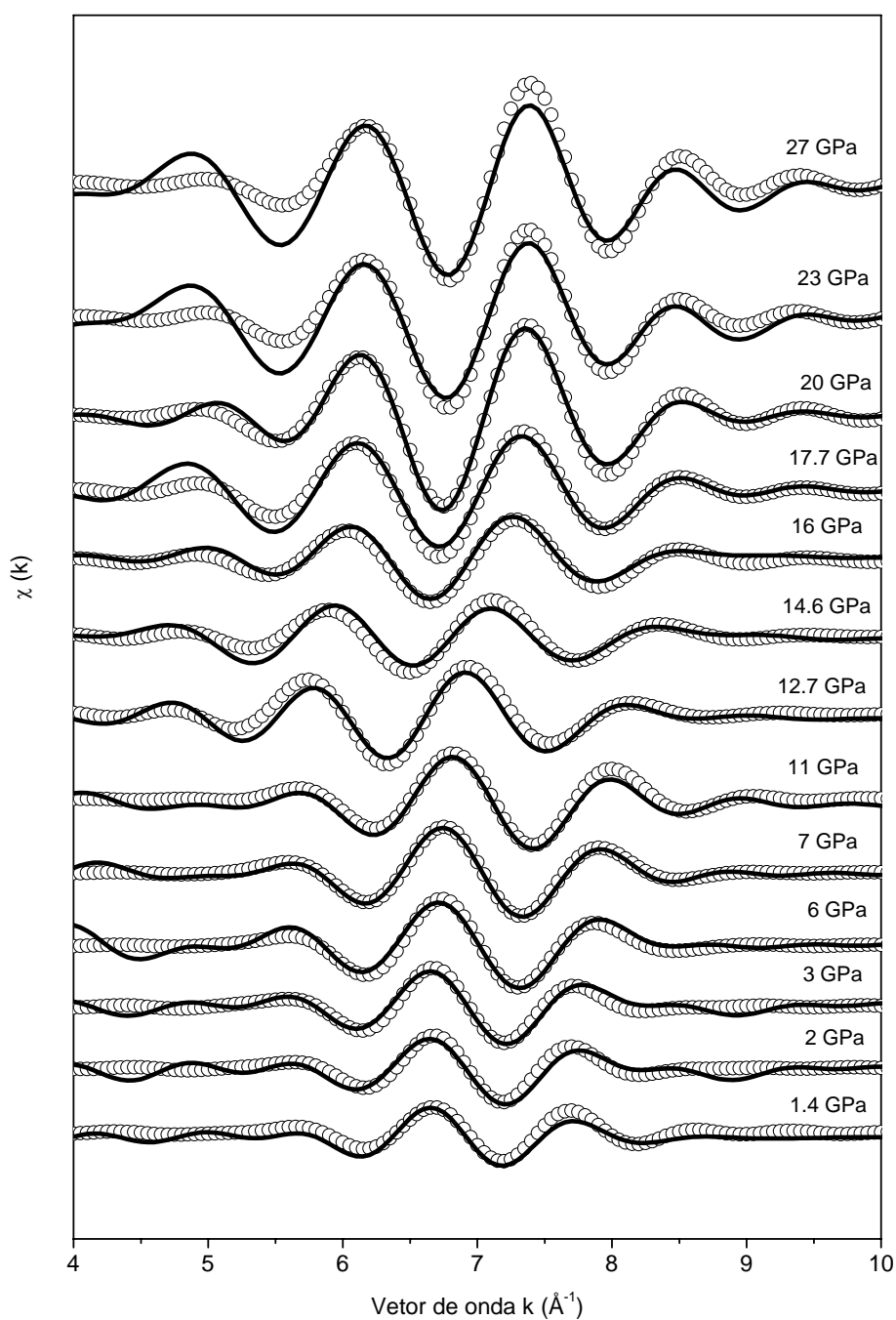


Fig.3.11 – Funções EXAFS filtradas $\chi(k)$ experimentais (círculos abertos) e ajustadas (linhas cheias) em função da pressão para a amostra ZnSb.

Na Fig.3.11 observa-se que até 11 GPa os espectros EXAFS filtrados possuem formato similar, mas as oscilações deslocam-se para valores maiores de k com o aumento da pressão. Entre 12,7 e 14,6 GPa, a oscilação localizada em torno de $5,6 \text{ \AA}^{-1}$ aumenta enquanto que a

localizada próxima a 8 \AA^{-1} diminui. Estas mudanças estão associadas à transformação da fase ortorrômbica ZnSb para a fase hexagonal simples hP1, como indicaram as medidas Raman e as análises da região XANES. Para pressões acima de 14,6 e até 27 GPa, os espectros EXAFS são similares. Usando a fase e a amplitude para a estrutura ortorrômbica do composto ZnSb obtidas a partir das informações do banco de dados ICSD [55], código 43265, os espectros EXAFS medidos até 11 GPa foram simulados. Para a fase de alta pressão (hP1) do composto ZnSb, a literatura não fornece as coordenadas atômicas necessárias para obtenção das fases e amplitudes do modelo. Então, de maneira a simular os espectros EXAFS para esta fase, de 12,7 a 27 GPa, considerou-se os parâmetros de rede dados por Degtyareva et al. [52] ($a = b = 3,0250 \text{ \AA}$ e $c = 2,740 \text{ \AA}$) e as coordenadas atômicas do composto CdSb [69]. Devido à baixa qualidade dos dados experimentais, somente duas esferas de coordenação foram usadas, uma Zn-Sb e outra Zn-Zn, e o número de coordenação ($N=6$ para ambas esferas de coordenação) permaneceu fixo durante os ajustes. Os melhores ajustes estão mostrados na Fig.3.11 (círculos abertos) e pode-se notar um razoável acordo entre os espectros experimentais e simulados.

A Fig.3.12 mostra a variação nas distâncias interatômicas dos primeiros vizinhos Zn-Sb (triângulos) e Zn-Zn (círculos). Para pressões até 7 GPa, ambas distâncias, Zn-Sb e Zn-Zn, decrescem suavemente, enquanto que no intervalo de pressão concernente à transformação da fase ortorrômbica para hP1 (11 a 14.6 GPa) as distâncias mudam abruptamente. Após a transição de fase para a fase hP1 estar completa, as distâncias interatômicas permanecem quase constantes.

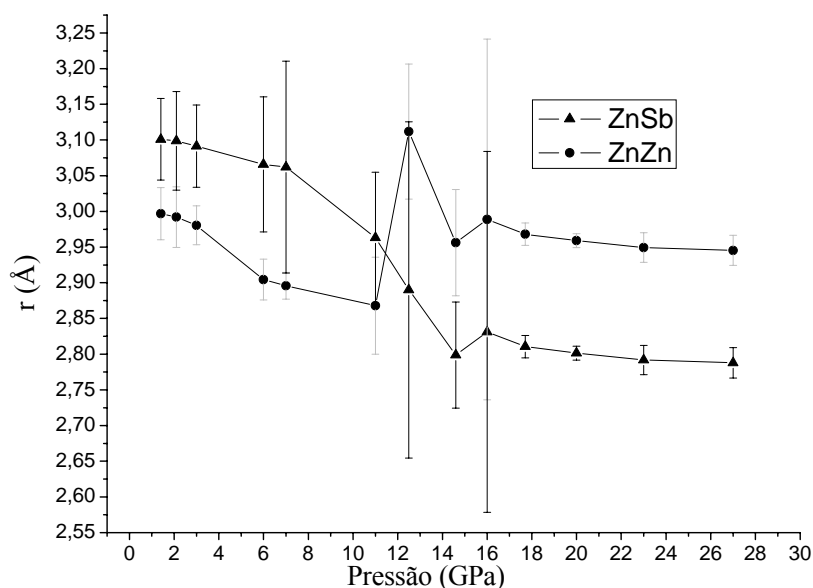


Fig.3.12 – Variação nas distâncias interatômicas dos primeiros vizinhos Zn-Sb (triângulos) e Zn-Zn (círculos) na amostra ZnSb em função da pressão. A linha sólida é apenas um guia para os olhos.

O modelo estrutural para a fase ortorrômbica da liga ZnSb *bulk* (código 43265 do ICSD) fornece uma distância inter-atômica média de 2,80 Å para os primeiros vizinhos tipo Zn-Zn e uma distância média de 2,74 Å para vizinhos Zn-Sb. O fato de a amostra ser composta por núcleos cristalinos cercados por uma componente interfacial resulta em um aumento das distâncias médias Zn-Zn e Zn-Sb. Com o aumento da pressão até 11 GPa, onde inicia a transição de fase, as distâncias inter-atômicas obtidas dos ajustes tendem para os valores da fase na forma *bulk*, fato que parece corroborar a hipótese da eliminação parcial dos centros de defeitos através do aumento da pressão bem como o aumento da estabilidade estrutural antes da transição de fase.

A Fig.3.13 mostra os fatores Debye-Waller $\Delta\sigma^2$ obtidos dos ajustes EXAFS para as distâncias Zn-Sb (triângulos) e Zn-Zn (círculos) em função da pressão. Para pressões até 11 GPa, $\Delta\sigma^2$ diminui suavemente para ambas distâncias, Zn-Sb e Zn-Zn, enquanto que no intervalo de pressões associado à transformação da fase ortorrômbica para hP1, ele muda bruscamente. Depois de completada a transição para a fase hP1, este fator permanece quase constante. O comportamento deste parâmetro com o aumento da pressão indica uma redução na desordem dinâmica, parecendo corroborar a hipótese de eliminação parcial dos centros de defeitos através do aumento da pressão tendo como consequência uma melhora da estabilidade estrutural antes da transição de fase.

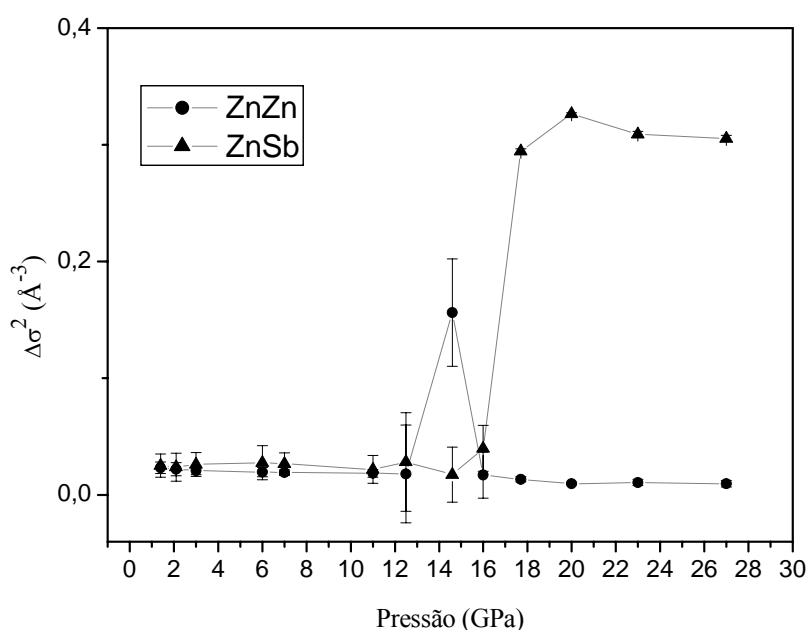


Fig.3.13 – Variação do fator Debye-Waller para as distâncias Zn-Sb (triângulos) e Zn-Zn (círculos) em função da pressão na amostra nanoestruturada ZnSb.

CAPÍTULO 4 SISTEMA Ge-Sb

4.1 – Considerações iniciais

De acordo com o diagrama de fases em equilíbrio Ge-Sb [54] mostrado na Fig.4.1, esse sistema não apresenta a formação de ligas estáveis, apesar da base de dados cristalográficos JCPDS (cartão No. 37-0970) reportar a formação de um composto $\text{Ge}_{40}\text{Sb}_{60}$ [55]. A solubilidade do germânio no antimônio é até 2,5 at.% em condições normais. Em condições específicas (tratamento térmico a 813 K por 4 meses e resfriamento rápido), a solubilidade do antimônio no germânio é até 2,4 at. % [70]. Para outras composições, esses elementos são imiscíveis. Outros estudos mostram a formação de fases amorfas, em composições ricas em antimônio [71, 72].

O critério empírico de Hume-Rothery sugere que dois elementos químicos podem formar uma série contínua de soluções sólidas se (i) a diferença entre seus diâmetros atômicos for $< 15\%$, (ii) eles tiverem mesma estrutura cristalina, (iii) suas valências forem iguais, e (iv) a diferença nas suas eletronegatividades for pequena. Portanto, é interessante mencionar aqui estes dados para os átomos de Ge e Sb em seus estados fundamentais. A estrutura cristalina do Ge é cúbica de face centrada e a do Sb é romboédrica; seus raios atômicos são 0.123 e 0.182 nm; suas eletronegatividades são 2.0, 1.8 e 1.8, 1.9; e suas valências +2 e +3, respectivamente [73]. Estes dados mostram que somente alguns dos critérios de Hume-Rothery são satisfeitos, logo, a formação de uma série contínua de soluções sólidas para este sistema não é esperada.

Esse sistema tem sido alvo de extensiva pesquisa desde a década de 80 por apresentar transição de fase ultra-rápida induzida por laser [71]. Ele tem sido usado como matriz para a produção de ligas ternárias usando Te, as quais apresenta um potencial para aplicações em dispositivos ópticos para armazenamento de dados [74]. Já o germânio com grau intrínseco (puro) e extrínseco (dopado) tem sido usado na indústria de semicondutores há várias décadas como material base para a produção de chips eletrônicos. O antimônio é também largamente usado na indústria de semicondutores, na produção de diodos e detectores infravermelhos.

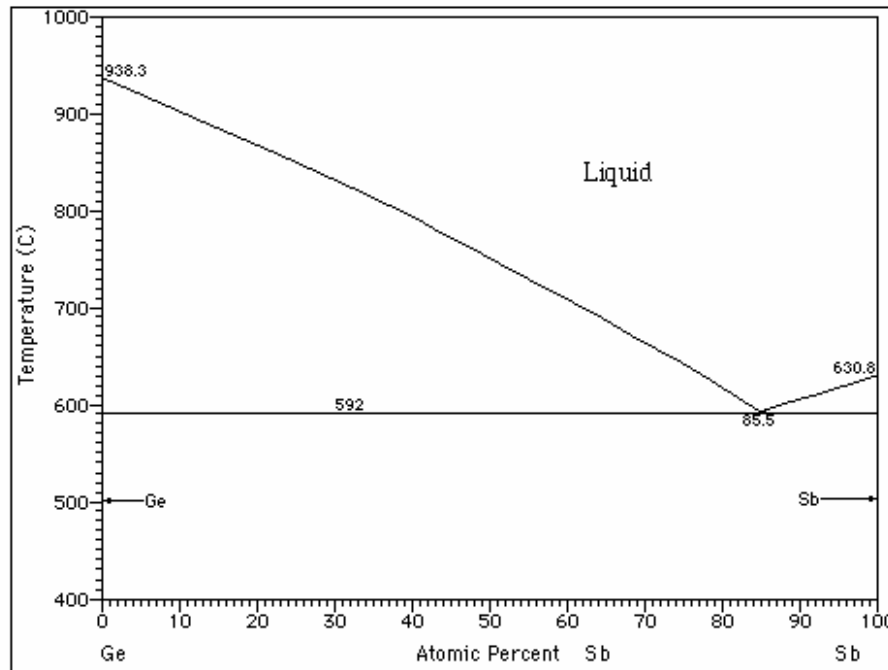


Fig.4.1 – Diagramas de fases no equilíbrio dos sistemas Ge-Sb.

4.2 – Procedimento experimental

Os pós altamente puros dos elementos germânio (Alfa Aesar, 99,999 %) e antimônio (Alfa Aesar, 99,999 %) foram misturados nas composições nominais $\text{Ge}_x\text{Sb}_{1-x}$ ($x = 30, 50, 60, 95$) e lacrados em um cilindro de aço inoxidável, sob uma atmosfera de Ar, juntamente com algumas esferas maciças também de aço inoxidável. A relação entre a massa das esferas para a massa total das misturas dos pós (BPR) foi 7.4:1 para todas as composições. O cilindro foi então montado em um moinho de alta energia do tipo Spex Mixer/Mill modelo 8000. Um sistema de ventilação foi usado para manter a temperatura próxima à temperatura ambiente. As mudanças estruturais foram acompanhadas parando o processo de moagem e analisando o pó moído através de medidas de difração de raios x, em um difractômetro Rigaku, modelo Miniflex, usando a radiação $k\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). O tempo de moagem para todas as misturas foi 30 horas, após o qual não foi observada nenhuma mudança estrutural.

Uma análise por energia dispersiva de raios x (EDX) dos pós como moídos realizadas em um microscópio eletrônico de varredura Philips mostrou as seguintes composições: 34 at. % Ge e 66 at. % Sb para a mistura $\text{Ge}_{30}\text{Sb}_{70}$; 51 at. % Ge e 49 at. % Sb para a mistura $\text{Ge}_{50}\text{Sb}_{50}$; 67 at. % Ge e 33 at. % Sb para a mistura $\text{Ge}_{60}\text{Sb}_{40}$, e 97 at. % Ge e 3 at. % Sb para a mistura $\text{Ge}_{95}\text{Sb}_5$. Uma contaminação por Fe

(menos de 2 at. %) foi observada nas duas últimas soluções sólidas e não foi considerada nas análises subseqüentes. Portanto, o produto final da moagem será considerado como sendo $\text{Ge}_{34}\text{Sb}_{66}$, $\text{Ge}_{51}\text{Sb}_{49}$, $\text{Ge}_{67}\text{Sb}_{33}$ e $\text{Ge}_{97}\text{Sb}_3$.

Medidas de espectroscopia fotoacústica (PAS) foram realizadas em uma célula fotoacústica aberta (OPC) montada no Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais (LSCM). A montagem consiste em uma lâmpada halógena de quartzo-tungstênio (QTH) de 250 W alimentada por uma fonte Bentham 605. O feixe luminoso passa através de uma lente d'água para eliminar o espectro infra-vermelho, sendo em seguida modulado por um chopper Perkin-Elmer modelo 197 e focado sobre a amostra por um conjunto de lentes. As amostras foram preparadas numa prensa, sob mesma pressão, na forma de pastilhas circulares com 10 mm de diâmetro com as seguintes espessuras: 540 μm (antimônio puro), 430 μm ($\text{Ge}_{34}\text{Sb}_{66}$), 515 μm ($\text{Ge}_{51}\text{Sb}_{49}$), 460 μm ($\text{Ge}_{67}\text{Sb}_{33}$), 470 μm ($\text{Ge}_{97}\text{Sb}_3$). As amostras foram colocadas diretamente em frente do microfone e periodicamente iluminadas para gerar os efeitos fotoacústicos. O intervalo de frequência modulada foi de 10 a 270 Hz de forma a alcançar o regime termicamente espesso.

Medidas de espalhamento Raman foram realizadas somente na amostra $\text{Ge}_{34}\text{Sb}_{66}$ usando uma célula de bigorna de diamantes à membrana. As pontas de atuação dos diamantes possuíam 400 μm de diâmetro. O meio transmissor de pressão usado nas medidas foi gás néon, carregado a alta pressão (160 MPa) por um método opticamente monitorado [43]. A junta de aço inox foi pré-imprensa entre os dois diamantes e no centro desta impressão foi aberto um orifício circular, com diâmetro de 200 μm . A junta foi colocada em cima do diamante e uma amostra de aproximadamente 50x60x20 μm foi colocada no centro do orifício, na superfície do diamante. A pressão no interior na célula foi medida usando o espectro de fluorescência de uma esfera de rubi [54] posicionada próximo à amostra e a precisão foi de 0,1 GPa. Em todas as medidas Raman foi utilizado laser de Ar^+ (514,5 nm) com foco de 5 μm e potência de 100 mW na entrada da célula. Estas medidas foram realizadas em geometria de retro-espalhamento e à temperatura ambiente usando espectrômetro triplo Raman Jobin-Yvon T64000 acoplado a um detector CCD resfriado a nitrogênio líquido. O tempo de aquisição foi 1800 segundos. As frequências Raman foram determinadas fazendo um ajuste dos picos usando curvas lorentzianas e a precisão foi menor do de 1 cm^{-1} .

4.3 – Análise dos padrões de difração de raios x (XRD)

As Figs. 4.2 a 4.5 mostram os padrões XRD para as soluções sólidas $\text{Ge}_x\text{Sb}_{1-x}$ ($x = 34, 51, 67$ e 97 at. %), respectivamente. Nestas figuras também são mostrados os padrões das misturas dos elementos puros Ge e Sb antes da moagem. A Fig. 4.6 mostra os padrões das quatro soluções sólidas para melhor comparação.

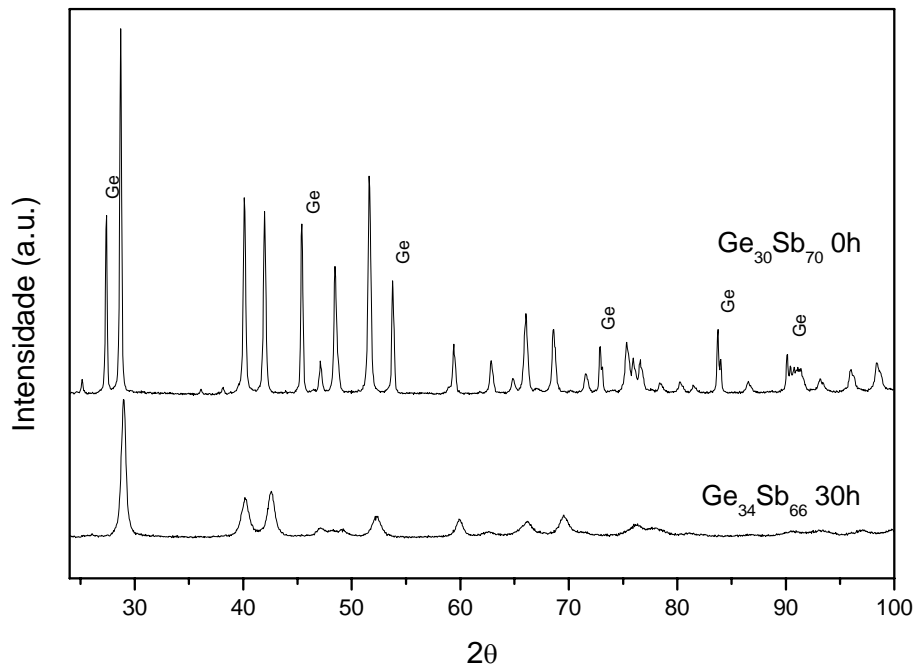


Fig.4.2 – Padrão XRD da solução sólida $\text{Ge}_{34}\text{Sb}_{66}$ após 30 horas de moagem e mistura antes da moagem.

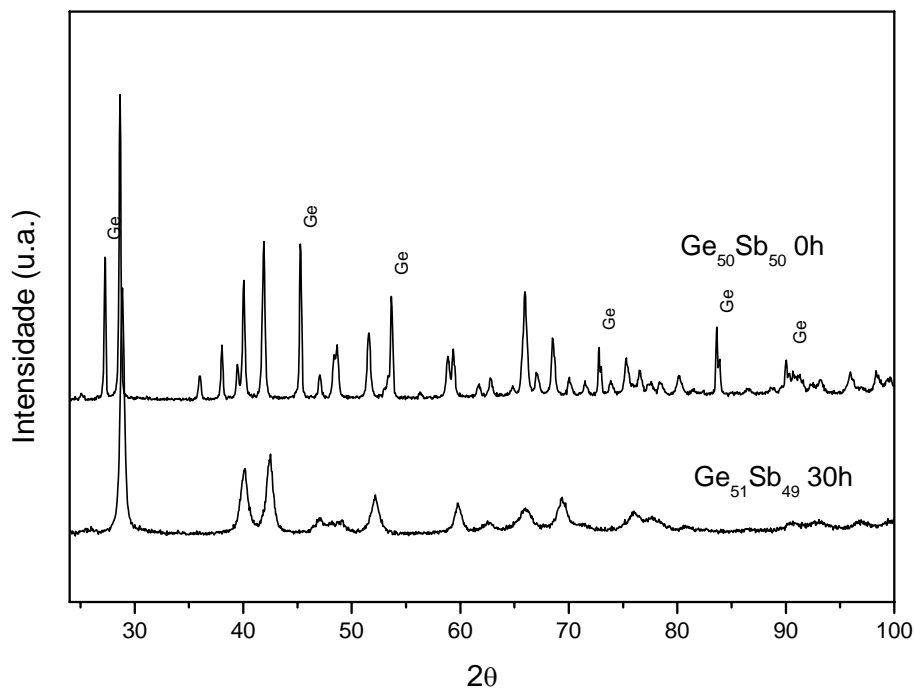


Fig.4.3 – Padrão XRD da solução sólida $\text{Ge}_{51}\text{Sb}_{49}$ após 30 horas de moagem e mistura antes da moagem.

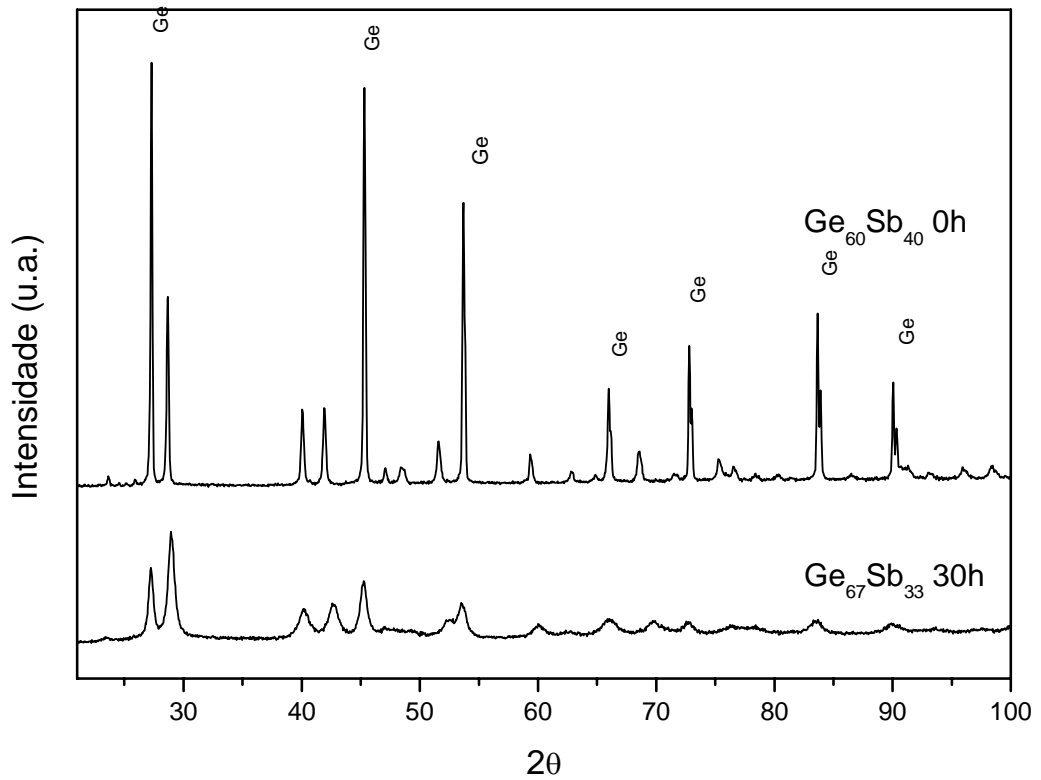


Fig.4.4 – Padrão XRD da solução sólida $\text{Ge}_{67}\text{Sb}_{33}$ após 30 horas de moagem e mistura antes da moagem.

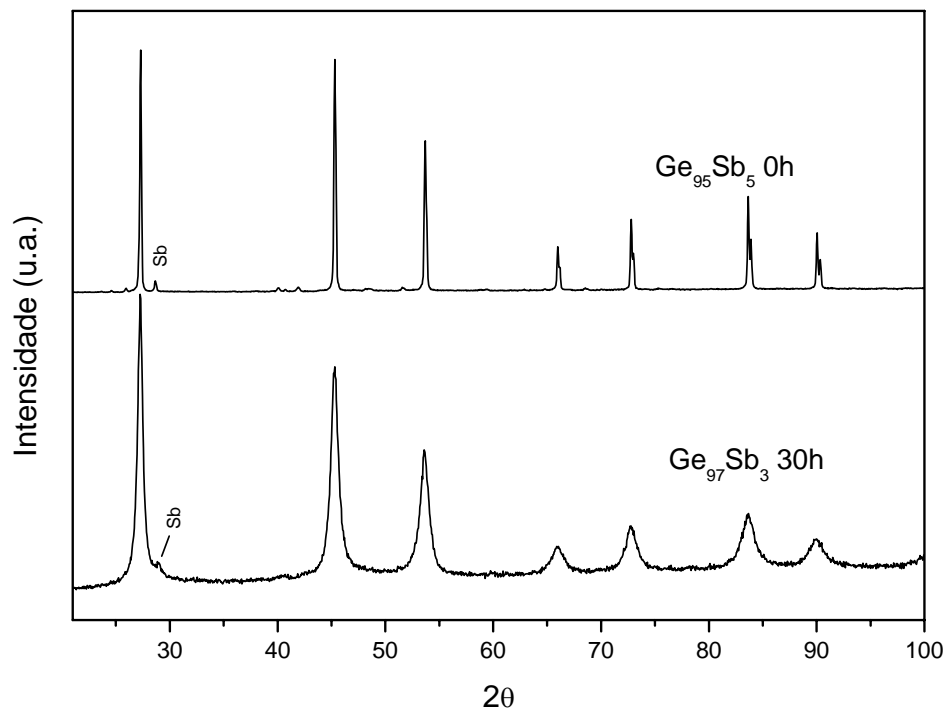


Fig.4.5 – Padrão XRD da solução sólida $\text{Ge}_{97}\text{Sb}_3$ após 30 horas de moagem e mistura antes da moagem.

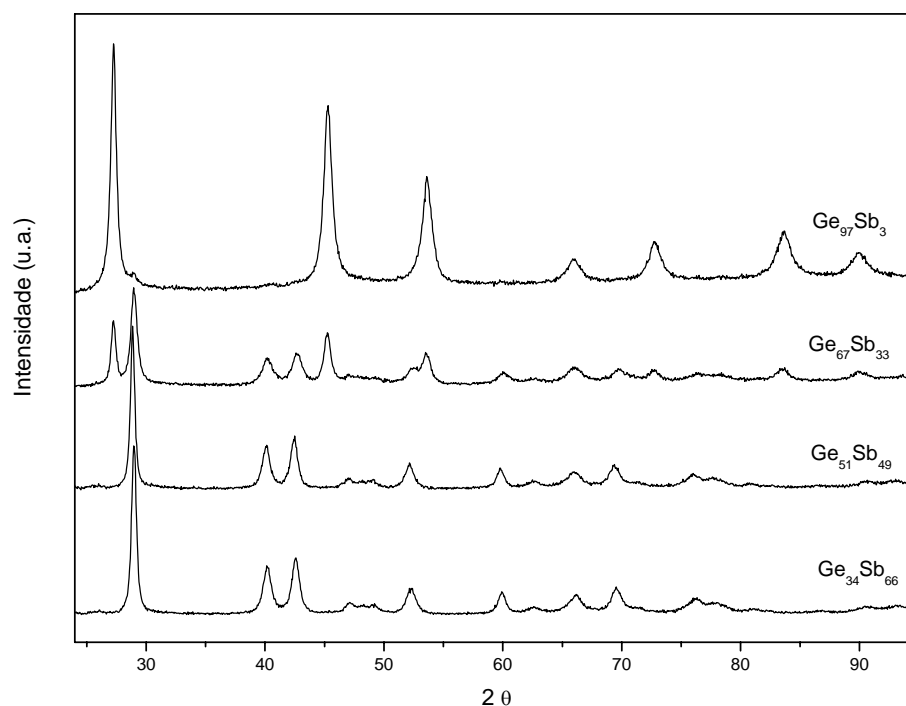


Fig.4.6 – Padrão XRD das soluções sólidas do sistema Ge-Sb.

Nas Figs.4.2 e 4.3, observa-se que para as composições $\text{Ge}_{34}\text{Sb}_{66}$ e $\text{Ge}_{51}\text{Sb}_{49}$ as linhas de difração correspondentes ao germânio desapareceram completamente, restando somente aquelas correspondentes ao antimônio. Então, estas amostras são soluções sólidas onde o germânio é o soluto e o antimônio é o solvente. Por outro lado, o padrão XRD para a amostra $\text{Ge}_{67}\text{Sb}_{33}$ (Fig.4.4) apresenta linhas de difração associadas ao germânio puro, indicando a formação de uma solução sólida parcial do germânio na rede do antimônio. Este fato indica que soluções sólidas do sistema Ge-Sb, quando preparadas por SM, têm um limite de solubilidade do germânio na rede do antimônio entre 50 e 60 at. %. Na Fig.4.5 são mostrados os padrões XRD para a composição $\text{Ge}_{97}\text{Sb}_3$ antes e após a moagem. Como na amostra $\text{Ge}_{67}\text{Sb}_{33}$, linhas de difração associadas a ambos os elementos são observadas, indicando a formação de uma solução sólida parcial do antimônio no germânio. Este fato é confirmado pelo decréscimo da intensidade das linhas de difração referentes ao antimônio. As quatro amostras foram analisadas usando o método de refinamento de Rietveld [18]. Os dados estruturais usados para Ge e Sb foram obtidos na base de dados ICSD [55]. O refinamento dos parâmetros de rede experimentais da rede romboédrica do antimônio estão mostrados na Tabela 4.1 e os padrões XRD ajustados estão mostrados nas Figs. 4.7 a 4.10.

Tabela 4.1 – Evolução do parâmetro de rede do Sb e Ge nas soluções sólidas $\text{Ge}_{34}\text{Sb}_{66}$, $\text{Ge}_{51}\text{Sb}_{49}$, $\text{Ge}_{67}\text{Sb}_{33}$, $\text{Ge}_{97}\text{Sb}_3$ após 30 h de moagem.

| Par. de rede (Å) | Sb (ICSD) | $\text{Ge}_{34}\text{Sb}_{66}$ | $\text{Ge}_{51}\text{Sb}_{49}$ | $\text{Ge}_{67}\text{Sb}_{33}$ | | $\text{Ge}_{97}\text{Sb}_3$ | | Ge (ICSD) |
|------------------|-----------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------|-----------------------------|--------|-----------|
| a | 4,3063 | Sb | Sb | Sb | Ge | Sb | Ge | 5,6577 |
| b | 4,3063 | 4,2486 | 4,2421 | 4,2136 | 5,6692 | 4,2037 | 5,6649 | 5,6577 |
| c | 11,2687 | 11,3237 | 11,3567 | 11,359 | 5,6692 | 11,590 | 5,6649 | 5,6577 |

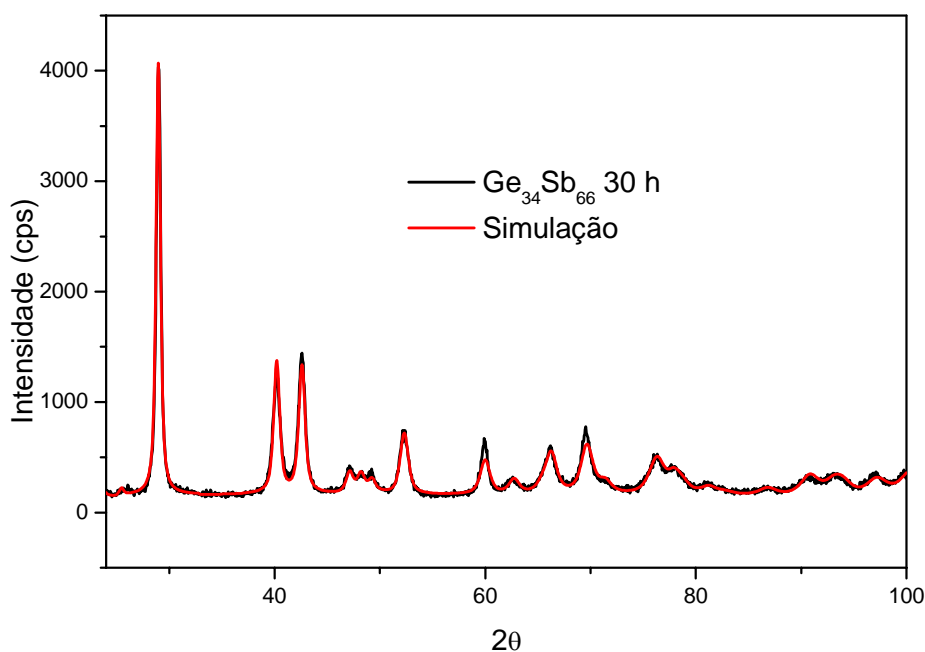


Fig.4.7 – Ajuste dos padrões XRD da mistura $\text{Ge}_{34}\text{Sb}_{66}$.

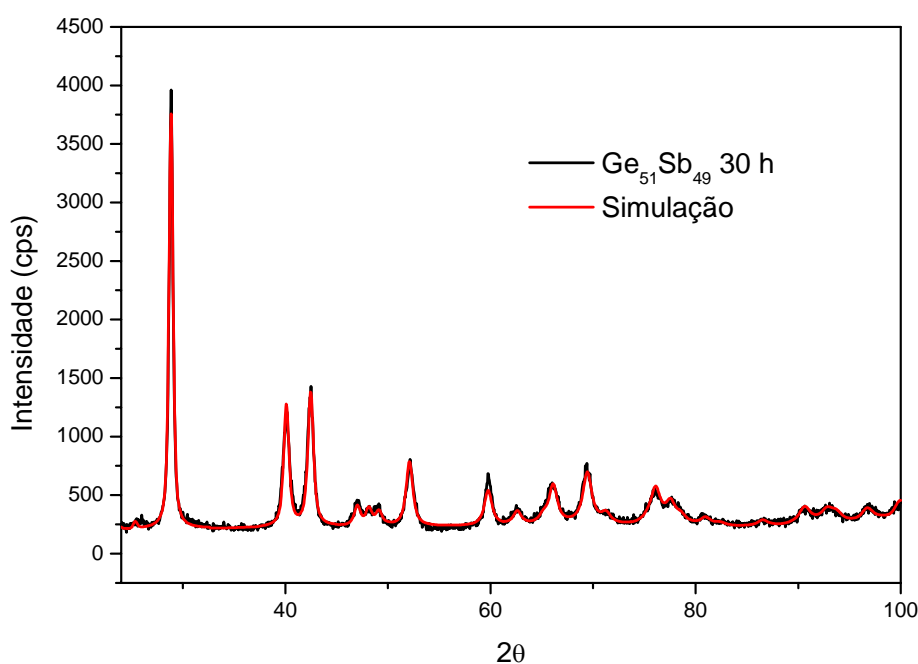


Fig.4.8 – Ajuste dos padrões XRD da mistura $\text{Ge}_{51}\text{Sb}_{49}$.

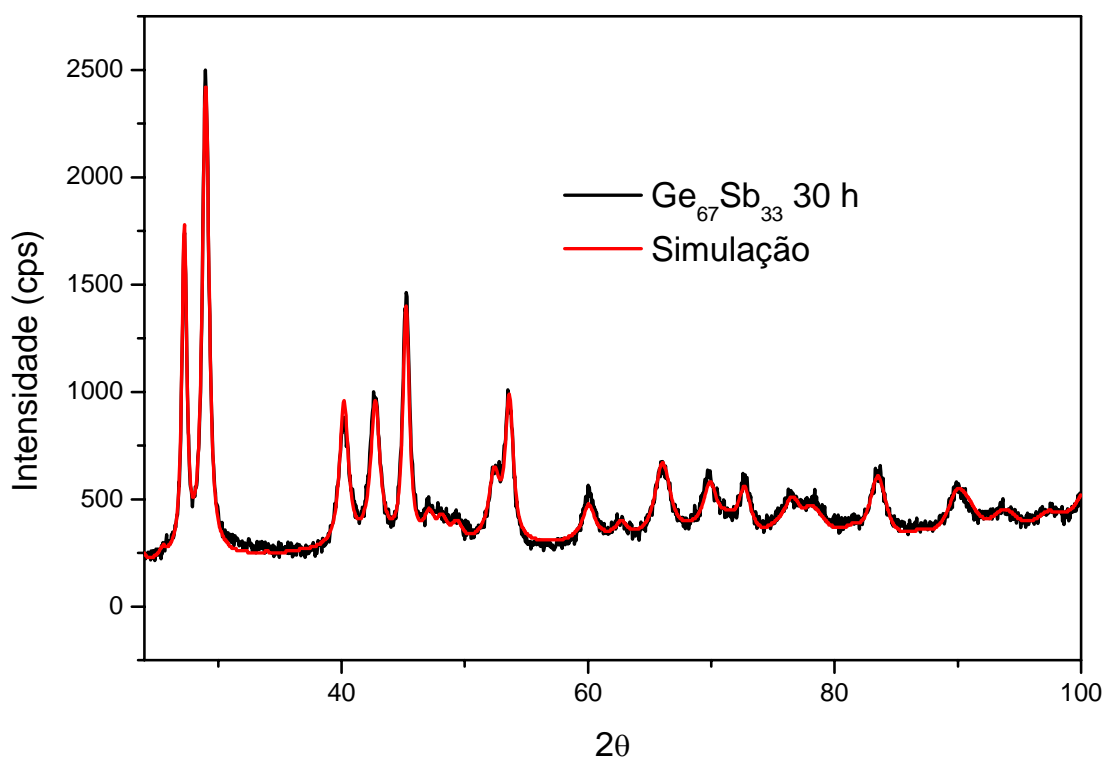


Fig.4.9 – Ajuste dos padrões XRD da mistura $\text{Ge}_{67}\text{Sb}_{33}$.

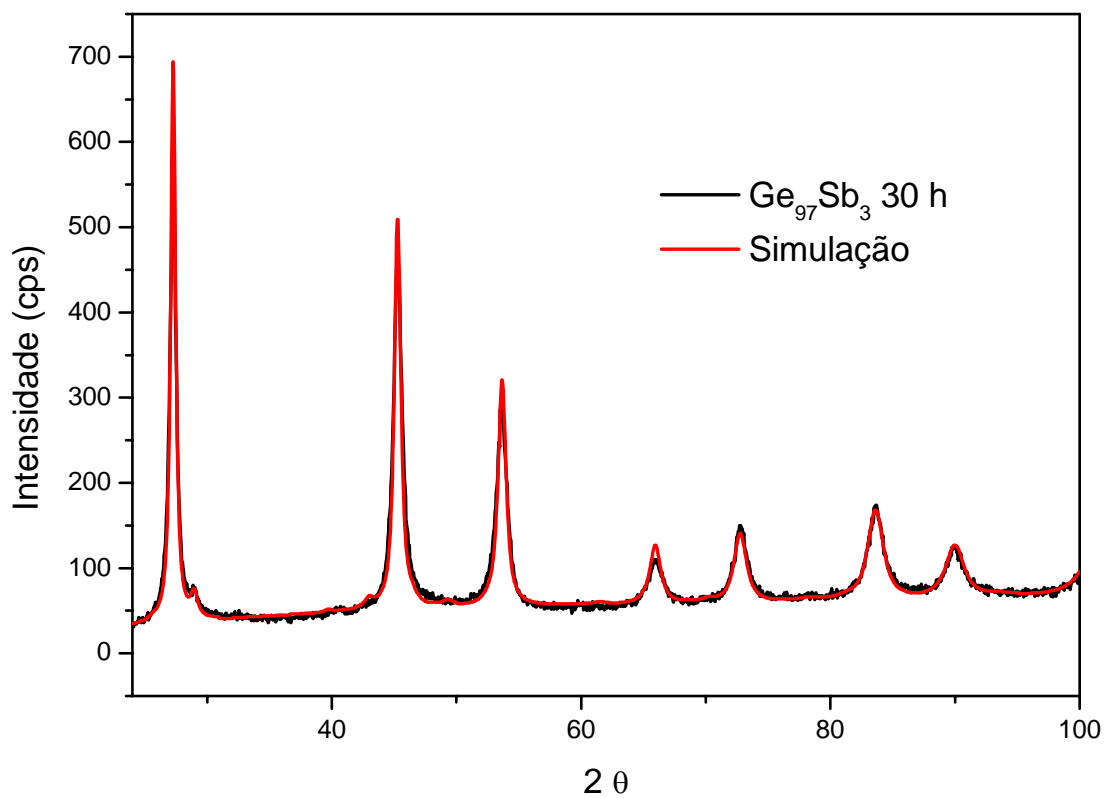


Fig.4.10 – Ajuste dos padrões XRD da mistura $\text{Ge}_{97}\text{Sb}_3$.

O refinamento dos parâmetros de rede mostra que para o antimônio, houve diminuição significativa nos parâmetros a e b e em contrapartida um aumento no parâmetro c , indicando que a rede cristalina do antimônio foi “esticada”. Contudo, este aumento não é suficiente para explicar a completa dissolução do germânio no antimônio nas amostras $\text{Ge}_{34}\text{Sb}_{66}$ e $\text{Ge}_{51}\text{Sb}_{49}$.

Das Figs. 4.7 e 4.8, observa-se que as linhas de difração do Sb após a incorporação do Ge em sua rede estão alargadas, sugerindo que a solução sólida final possui uma estrutura nanométrica. Então, o tamanho médio dos cristalitos e as deformações na componente interfacial foram estimados usando a expressão de Williamson-Hall (Eq.2.1) [19]. Estes valores são mostrados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Tamanho médio de cristalito (d) e deformação (σ_p) para as composições $\text{Ge}_{34}\text{Sb}_{66}$, $\text{Ge}_{51}\text{Sb}_{49}$, $\text{Ge}_{67}\text{Sb}_{33}$, $\text{Ge}_{97}\text{Sb}_3$.

| COMP. | d (nm) | σ_p (%) |
|--------------------------------|----------|----------------|
| $\text{Ge}_{34}\text{Sb}_{66}$ | 13 | 1,44 |
| $\text{Ge}_{51}\text{Sb}_{49}$ | 17 | 2 |
| $\text{Ge}_{67}\text{Sb}_{33}$ | 14 | 0,92 |
| $\text{Ge}_{97}\text{Sb}_3$ | 11 | 0,52 |

Baseado no tamanho médio de cristalito mostrado na Tabela 4.2 pode-se concluir que a estrutura final do Sb nas soluções sólidas $\text{Ge}_{34}\text{Sb}_{66}$, $\text{Ge}_{51}\text{Sb}_{49}$ e $\text{Ge}_{67}\text{Sb}_{33}$ é nanométrica bem como a estrutura do Ge na solução sólida $\text{Ge}_{97}\text{Sb}_3$. É interessante observar que para as soluções sólidas com completa solubilidade $\text{Ge}_{34}\text{Sb}_{66}$ e $\text{Ge}_{51}\text{Sb}_{49}$ a deformação é maior. O método Rietveld permite calcular a quantidade relativa das fases presentes. Para a solução sólida parcial $\text{Ge}_{67}\text{Sb}_{33}$ a quantidade calculada de fase de Ge e Sb foi 53% e 47%, e para $\text{Ge}_{97}\text{Sb}_3$, 97% e 3% respectivamente.

A grande solubilidade do Ge na rede do Sb observada nas soluções sólidas $\text{Ge}_{34}\text{Sb}_{66}$ e $\text{Ge}_{51}\text{Sb}_{49}$ não é esperada levando em consideração os critérios empíricos de Hume-Rothery. Uma possível explicação para esta grande solubilidade pode ser sugerida considerando alguns aspectos termodinâmicos. De Lima *et al.* desenvolveram uma abordagem termodinâmica que pode ser usada para descrever a formação de ligas binárias por SM [16]. Esta abordagem assume que: (i) durante a moagem um pó compósito é formado e sua componente interfacial é composta pela mistura das componentes interfaciais dos pós dos elementos; (ii) a nucleação e o crescimento de novas fases ocorre na componente interfacial do pó compósito em temperaturas médias não superiores a 373 K.

Do ponto de vista termodinâmico, a mistura das componentes interfaciais é tratada como uma solução ideal. Então, as equações para a energia livre de Gibbs e para o volume são usadas juntamente com os resultados obtidos para o excesso de energia livre de Gibbs para metais e semi-metais, na forma nanométrica [16], de forma a estimar o valor teórico da energia de ativação associada aos processos difusos responsáveis pelo crescimento do grão, migração dos contornos de grão, migração atômica e nucleação de novas fases. Foi observado que para valores de energia de ativação em torno de 0,03 eV, o produto final da moagem apresenta uma estrutura amorfa, enquanto que em torno de 0.06 eV o produto final mostra uma estrutura nanocristalina. Além disso, para o entendimento da formação de ligas amorfas e cristalinas é necessário o conhecimento de duas considerações chaves: (i) os elementos devem ter valores de calor de mistura negativos relativamente grandes, e (ii) um dos elementos deve ser um rápido difusor anômalo (para produzir uma fase amorfa). Se os elementos têm coeficientes de difusão similares, ocorre uma difusão simultânea dos mesmos e normalmente forma-se uma fase cristalina. Naturalmente, é necessário o conhecimento de outros mecanismos físicos.

À luz da aproximação termodinâmica acima, das duas considerações chaves e também do fato de que a energia entregue pela moagem é constante, pode-se deduzir que os valores dos coeficientes de difusão das espécies atômicas que formam a mistura dependerão da quantidade de energia consumida para ativar os processos de difusão responsáveis pelo crescimento do grão, migração dos contornos de grão, migração atômica e nucleação de novas fases. Devido às características da estrutura nanométrica, estes processos de difusão podem ser maiores através da componente interfacial do pó compósito.

Esta abordagem termodinâmica foi aplicada para calcular os valores teóricos da energia de ativação e do excesso de volume para diferentes soluções ideais de sistemas binários imiscíveis tais como Fe-Cu, Cu-Ag, Cd-Zn e Ag-Pt [73] e as energias de ativação calculadas são $\geq 0,06$ eV. A aplicação dessa abordagem ao sistema Ge-Sb não foi possível devido à ausência de dados para o Sb. Contudo, sabe-se que o módulo de bulk do Ge é quase duas vezes maior do que o do Sb [66]. Um material quebradiço como o Ge quando submetido ao processo de moagem, produz uma componente interfacial mais rapidamente do que o dúctil Sb. Então, é possível que a grande solubilidade do Ge na rede do Sb esteja associada com os processos de difusão do Ge através da componente interfacial do pó compósito formado durante o processo de moagem, e também que a maior parte da energia entregue pela moagem

seja usada para ativar essa difusão. Naturalmente, devido ao calor de mistura positivo, não ocorre nucleação de fase cristalina e/ou amorfa, e a maior parte dos átomos de Ge e/ou nanoclusters de Ge podem estar localizados na componente interfacial do pó compósito. Esta última hipótese é suportada pela seguinte argumentação: o volume da célula romboédrica do Sb é $180,97 \text{ \AA}^3$ e contém seis átomos. Se os átomos neutros de Ge e Sb são tomados como esferas, seus volumes são $7,79$ e $25,25 \text{ \AA}^3$, respectivamente. Então, o volume livre da célula de Sb é $29,46 \text{ \AA}^3$ (16.3%). Então, este volume aceitaria no máximo três átomos de Ge, descartando a possibilidade de que todo o Ge esteja contido na célula do Sb.

A Fig. 4.11 mostra a célula romboédrica convencional do Sb [75]. É interessante observar as mudanças nas distâncias dos primeiros vizinhos e nas distribuições dos ângulos de suas ligações causadas pela alta solubilidade do Ge. Da Tabela 4.1 pode-se notar que com o aumento da concentração de Ge nas misturas, ocorre uma contínua redução nos parâmetros de rede a , b e um aumento em c na célula do Sb. Isto causa uma contínua redução nas distâncias dos primeiros vizinhos bem como nas distribuições de ângulos das ligações.

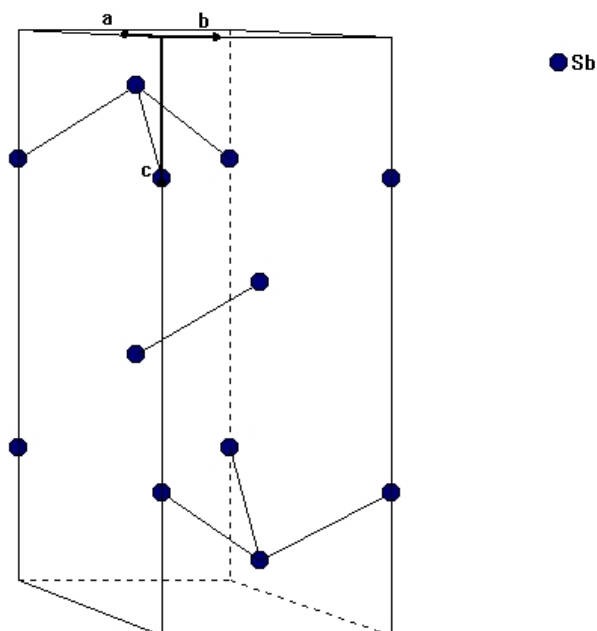


Fig.4.11 – Célula convencional do Antimônio [76].

4.4 – Medidas de espectroscopia fotoacústica (PAS)

A difusividade térmica dos elementos Sb e Ge foram estimados usando a equação $\kappa = \rho C_p \alpha_s$. Os valores de κ , C_p e ρ são dados na tabela periódica *on line* PTOE [59]. Então, os valores de difusividade térmica calculados para o antimônio e para o germânio são $0,17 \text{ cm}^2/\text{s}$ e $0,35 \text{ cm}^2/\text{s}$, respectivamente.

As Figs. 4.12 e 4.13 mostram a amplitude e a fase do sinal fotoacústico como função da frequência de modulação para o antimônio puro.

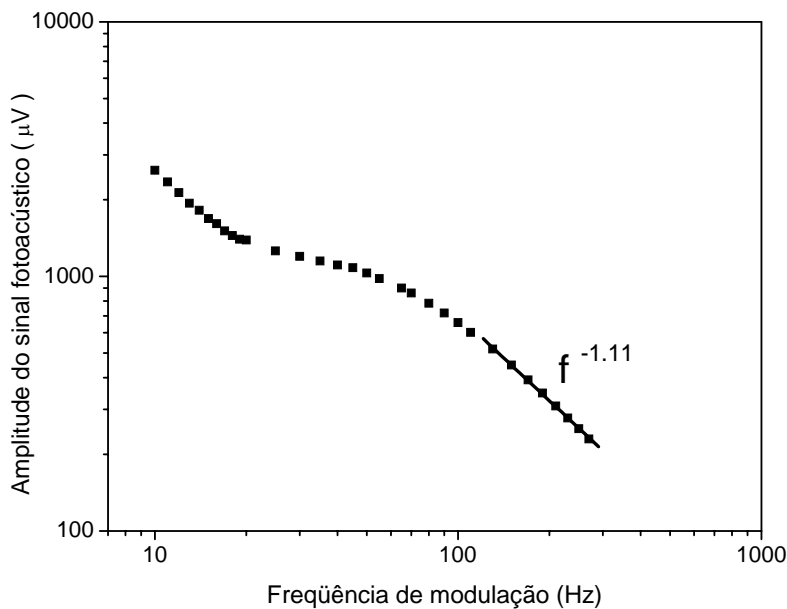


Fig.4.12 – Amplitude do sinal fotoacústico para o antimônio puro.

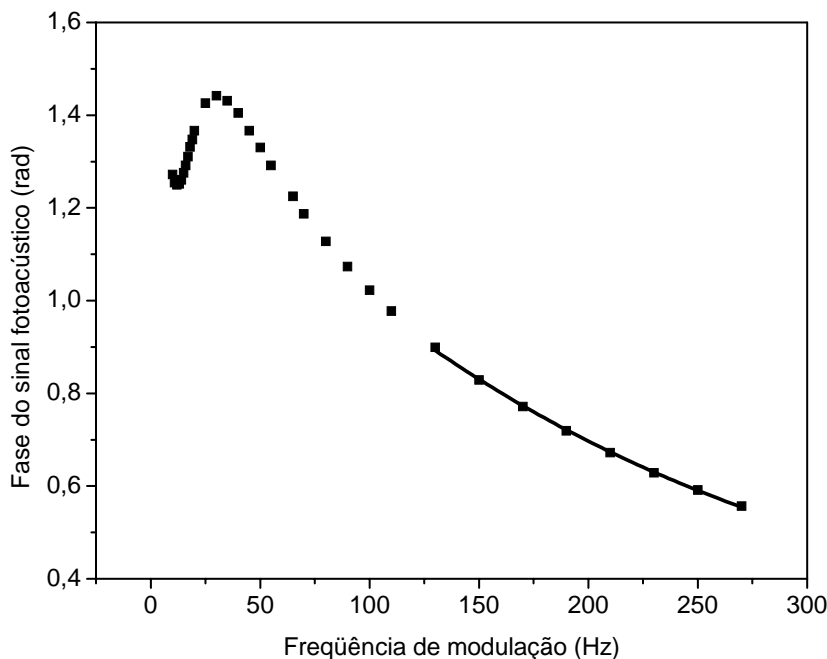


Fig.4.13 – Fase do sinal fotoacústico para o antimônio puro. A linha sólida corresponde ao ajuste à Eq.2.4.

A amplitude do sinal mostra uma mudança na inclinação em cerca de 25 hz. A fase do sinal mostra um máximo nesta frequência. Este ponto marca a transição do regime termicamente fino para o termicamente espesso. O procedimento descrito no capítulo 2 seção 2.2 foi usado para identificar a contribuição de cada um dos processos para a amplitude do sinal fotoacústico.

Somente foi possível observar a contribuição do processo de recombinação de pares elétrons-buracos na superfície. Os parâmetros α_s , D , ν e τ foram determinados através do ajuste dos dados experimentais à Eq.2.4, no gráfico da fase (em radianos) versus f considerando somente o intervalo de frequências mostrado pela reta na Fig.4.12. Inicialmente foi fixado o valor de α_s calculado acima, $0,17 \text{ cm}^2/\text{s}$. O melhor ajuste (ver Fig.4.13) foi alcançado para os valores listados na Tabela 4.3. Para o germânio puro, não foi possível realizar medidas de fotoacústica devido à fragilidade das pastilhas.

A Fig.4.14 mostra a amplitude do sinal em função da frequência de modulação para as soluções sólidas $\text{Ge}_{34}\text{Sb}_{66}$ e $\text{Ge}_{51}\text{Sb}_{49}$ e a Fig.4.15 para as soluções sólidas $\text{Ge}_{67}\text{Sb}_{33}$ e $\text{Ge}_{97}\text{Sb}_3$, enquanto que as Figs. 4.16 e 4.17 mostram suas correspondentes fases.

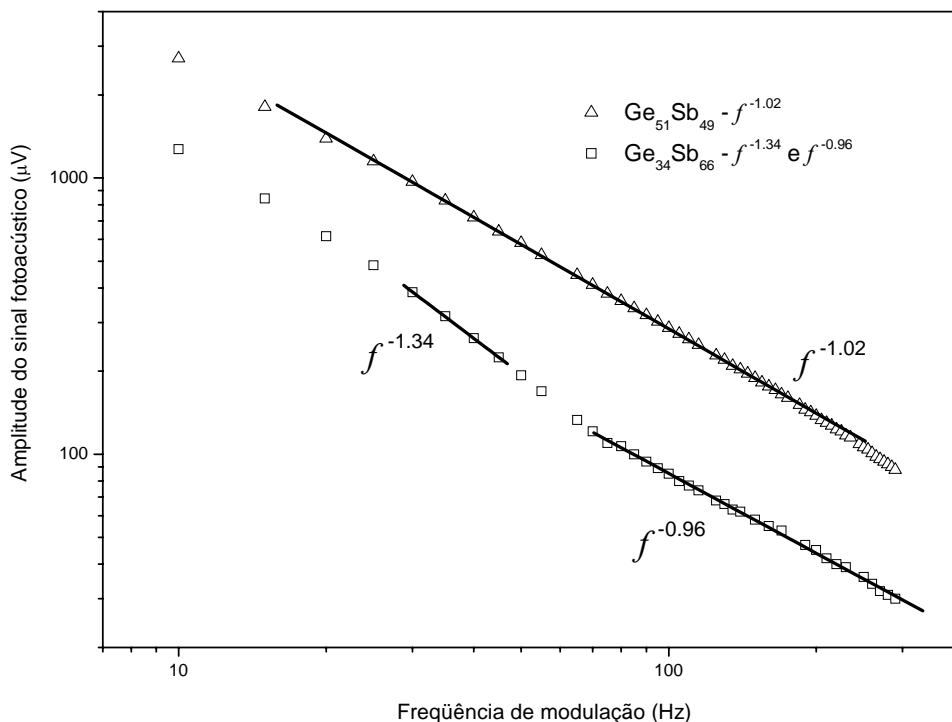


Fig.4.14 – Amplitude do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação para as soluções sólidas $\text{Ge}_{34}\text{Sb}_{66}$ e $\text{Ge}_{51}\text{Sb}_{49}$. A linha sólida mostra a dependência do sinal.

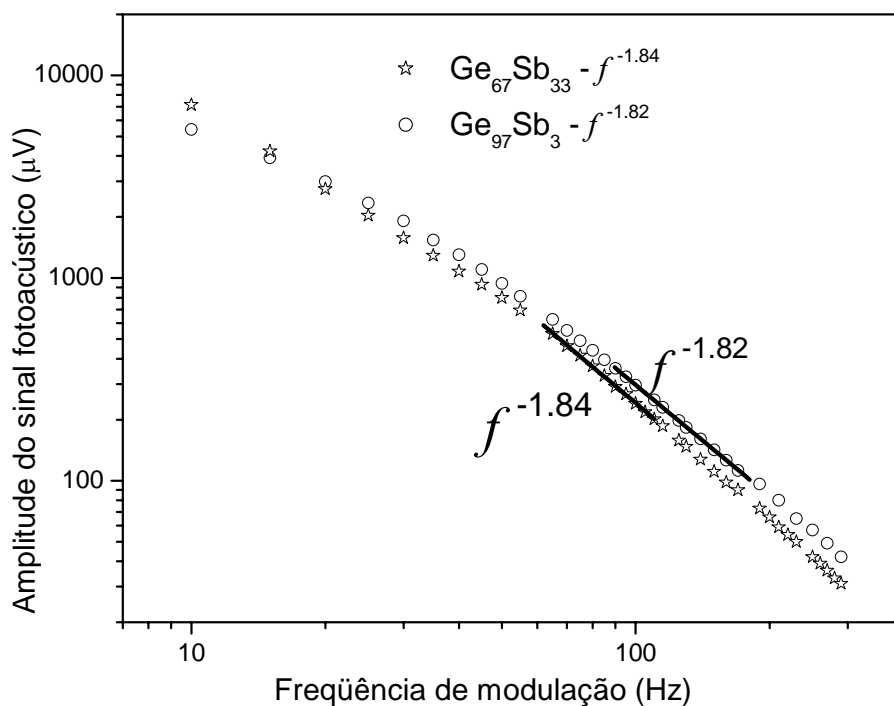


Fig.4.15 – Amplitude do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação para as soluções sólidas $\text{Ge}_{67}\text{Sb}_{33}$ e $\text{Ge}_{97}\text{Sb}_3$. A linha sólida mostra a dependência do sinal.

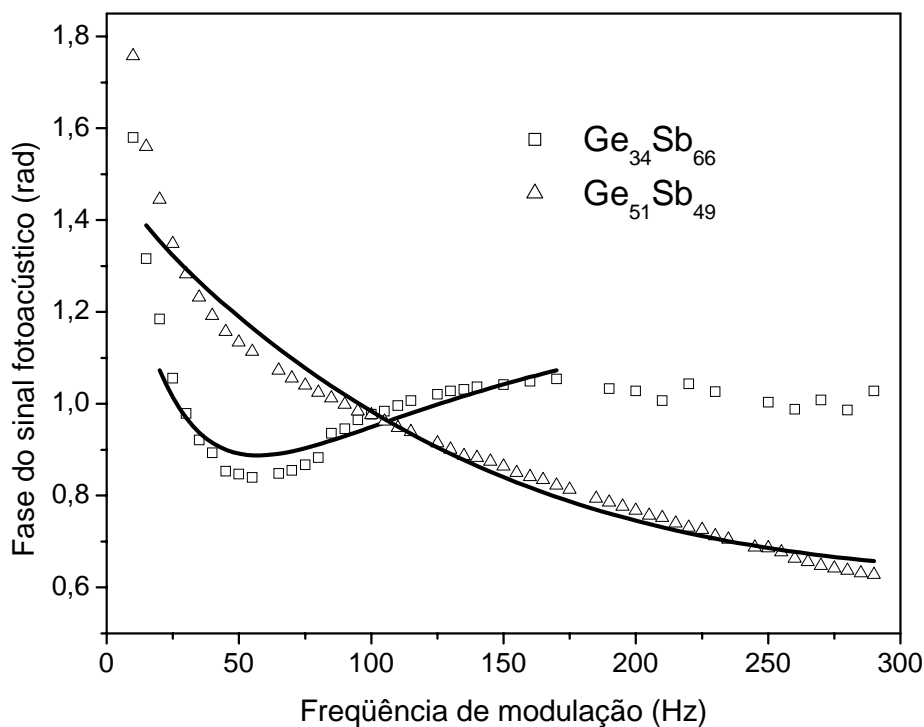


Fig.4.16 – Fase do sinal fotoacústico para as soluções sólidas $\text{Ge}_{34}\text{Sb}_{66}$ e $\text{Ge}_{51}\text{Sb}_{49}$ e ajustes à Eq.2.4 (linha sólida).

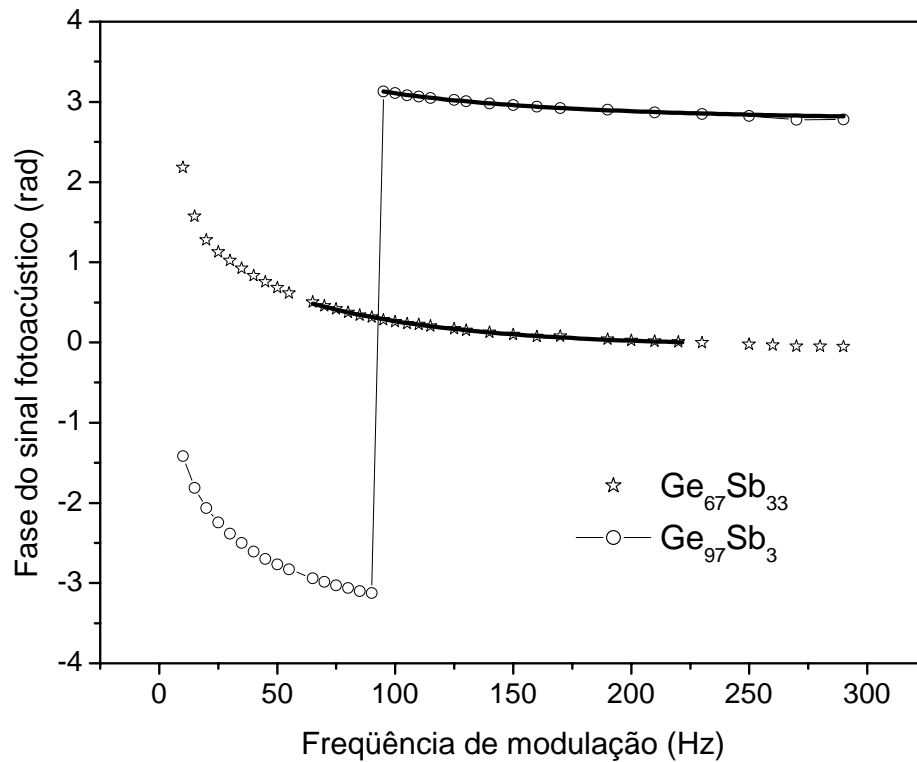


Fig.4.17 – Fase do sinal fotoacústico para as soluções sólidas $\text{Ge}_{67}\text{Sb}_{33}$ e $\text{Ge}_{97}\text{Sb}_3$ e ajustes à Eq.2.4 (linha sólida).

Para a solução sólida $\text{Ge}_{34}\text{Sb}_{66}$, foi possível identificar as contribuições dos processos de recombinação de pares elétrons-buracos no volume e na superfície para a amplitude do sinal. A fase do sinal mostra um mínimo em 50 hz (Fig.4.16), enquanto que a amplitude do sinal (Fig. 4.14), nesta frequência, mostra uma leve mudança na inclinação da reta e, portanto uma mudança na dependência da frequência de modulação de $f^{-1,34}$ para $f^{-0,96}$. A Eq.2.4 exibe um mínimo que corresponde aproximadamente ao ponto no qual o sinal muda o comportamento de $f^{-1,5}$ para $f^{-1,0}$. Isto é, marca a transição do processo de recombinação de pares elétrons-buraco no volume para recombinação na superfície [76]. De acordo com Dramicanin et al. [77], quando a espessura da amostra diminui, o mínimo presente na fase do sinal é deslocado para frequências mais altas. É interessante notar que este mínimo depende do material investigado.

Para a solução sólida $\text{Ge}_{51}\text{Sb}_{49}$, a amplitude do sinal mostra somente o processo de recombinação na superfície (Fig.4.14), o qual é caracterizado pela dependência com frequência de modulação do tipo $f^{-1,02}$ e pela não existência de um mínimo na fase do sinal.

Na solução sólida $\text{Ge}_{67}\text{Sb}_{33}$ foram observados os processos de termalização instantânea intrabanda não-radiante e recombinação de pares elétrons-buraco no volume. O primeiro foi identificado no intervalo de frequências de modulação de 25 Hz a 55Hz. Considerando, neste intervalo, a inclinação da reta na amplitude ($a = 0,1912$) e na fase ($a = 0,2119$) do sinal fotoacústico na equação $a = l_s (\pi/\alpha_s)^{1/2}$, os valores de difusividade térmica calculados foram $0,158 \text{ cm}^2/\text{s}$ e $0,148 \text{ cm}^2/\text{s}$, resultando em um valor médio $\alpha_s = 0,153 \text{ cm}^2/\text{s}$.

Para a solução sólida $\text{Ge}_{97}\text{Sb}_3$, somente é observado o processo de recombinação pares elétrons-buraco no volume e confirmado através da dependência da amplitude com a frequência de modulação $f^{-1.82}$ (Fig.4.15). Na fase do sinal fotoacústico ocorre uma descontinuidade a 90 Hz devido à dependência da tangente (Fig.4.17). Das Eqs. 2.6 e 2.7, o valor $\alpha_s = 0,253 \text{ cm}^2/\text{s}$ foi calculado.

Os parâmetros α_s , D , v e τ foram determinados através do ajuste dos dados experimentais à Eq.2.4, no gráfico da fase (em radianos) versus f considerando somente o intervalo de frequências mostrado pelas retas nas Figs.4.14 e 4.15. Os resultados estão listados na Tabela 4.3 e os melhores ajustes estão mostrados nas Figs.4.16 e 4.17.

Tabela 4.3 – Valores de difusividade térmica (α_s), coeficiente de difusão (D), velocidade de recombinação dos portadores (v) e tempo de recombinação (τ) obtidos no ajuste dos dados experimentais à Eq.2.4 para as soluções sólidas $\text{Ge}_{34}\text{Sb}_{66}$, $\text{Ge}_{51}\text{Sb}_{49}$, $\text{Ge}_{67}\text{Sb}_{33}$, $\text{Ge}_{97}\text{Sb}_3$ após 30 h de moagem.

| Amostra | α_s (cm^2/s) | D (cm^2/s) | v (cm/s) | τ (μs) |
|--|---------------------------------------|--------------------------------|------------------------------|--------------------------|
| Sb puro | 0,169 | 85,24 | 508,50 | 0,12 |
| $\text{Ge}_{34}\text{Sb}_{66}$ | 0,152 | 120,91 | 304,51 | 2,19 |
| $\text{Ge}_{51}\text{Sb}_{49}$ | 0,244 | 177,24 | 827,41 | 0,28 |
| $\text{Ge}_{67}\text{Sb}_{33}$ | 0,152 | 112,85 | 285,20 | 0,16 |
| $\text{Ge}_{97}\text{Sb}_3$ | 0,230 | 29,69 | 48,21 | 171,90 |
| Ge puro | 0,370 – | 44,0 | 940,0 – | 19,8 – 20,5 |
| (Dramicanin et al.) | 0,395 | | 1070,0 | |

Os valores de α_s , D , v e τ obtidos para o antimônio puro foram tomados como valores iniciais para as soluções sólidas $\text{Ge}_{34}\text{Sb}_{66}$ e $\text{Ge}_{51}\text{Sb}_{49}$. Para a solução sólida $\text{Ge}_{67}\text{Sb}_{33}$, o valor médio da difusividade térmica $\alpha_s = 0,153 \text{ cm}^2/\text{s}$ foi inicialmente fixado deixando os demais parâmetros livres para ajuste. Da mesma forma, para a solução sólida

$\text{Ge}_{97}\text{Sb}_3$, o valor $\alpha_s = 0,253 \text{ cm}^2/\text{s}$ foi inicialmente fixado. Dramicanin *et al.* [77] relatou os valores $\alpha_s = 0,370 - 0,395 \text{ cm}^2/\text{s}$, $D = 44 \text{ cm}^2/\text{s}$, $v = 940 - 1070 \text{ cm/s}$ e $\tau = 19,8$ e $20,5 \mu\text{s}$ para o germânio mono cristalino. Foi tentado um ajuste dos dados experimentais aqui obtidos considerando estes valores como parâmetros iniciais, mas sem sucesso. Por outro lado, um excelente ajuste foi alcançado considerando como parâmetros iniciais aqueles obtidos para a solução sólida $\text{Ge}_{67}\text{Sb}_{33}$.

Na literatura não existem dados a cerca de soluções sólidas de germânio no antimônio, portanto não foi possível comparar os resultados obtidos para as soluções sólidas $\text{Ge}_{34}\text{Sb}_{66}$, $\text{Ge}_{51}\text{Sb}_{49}$ e $\text{Ge}_{67}\text{Sb}_{33}$. Para a solução sólida $\text{Ge}_{97}\text{Sb}_3$, os valores de α_s , v e τ são bastante diferentes daqueles dados por Dramicanin *et al.* Estas diferenças podem estar associadas à presença da componente interfacial e aos átomos de antimônio na rede do germânio.

Da Tabela 4.3 pode-se observar que a difusividade térmica α_s varia não linearmente com a concentração de germânio. Para as soluções sólidas $\text{Ge}_{34}\text{Sb}_{66}$ e $\text{Ge}_{67}\text{Sb}_{33}$ é observada uma ligeira redução no valor de α_s quando comparado com o antimônio puro. Para a solução sólida $\text{Ge}_{51}\text{Sb}_{49}$, o valor de α_s é 40% maior do que o valor para o antimônio puro.

Para entender o aumento significativo do valor de α_s para a solução sólida $\text{Ge}_{51}\text{Sb}_{49}$, convém analisar as Tabelas 4.1 e 4.2. Os valores do tamanho médio dos cristalitos (d) e da deformação (σ_p) para esta solução sólida são maiores que aqueles para as soluções $\text{Ge}_{34}\text{Sb}_{66}$ e $\text{Ge}_{67}\text{Sb}_{33}$ (Tabela 4.2). É também observada uma redução nos parâmetros de rede a e b ($a = b$) e um aumento no parâmetro c (Tabela 4.1). Estes fatos podem sugerir que os átomos de germânio na rede do antimônio estão mais bem distribuídos na solução sólida $\text{Ge}_{51}\text{Sb}_{49}$, conduzindo a um aumento no valor de α_s .

4.5 – Medidas de espectroscopia Raman sob pressão da mistura $\text{Ge}_{34}\text{Sb}_{66}$

O antimônio cristaliza-se na estrutura A_7 (grupo espacial $R3m$, N° 166) em condições ambiente e sabe-se que a 8,5 GPa transforma-se em uma fase de alta pressão referida como Sb II e a 28 GPa, converte-se numa fase cúbica de corpo centrado, Sb III. [78]

Teoria de grupo prevê para a estrutura A_7 três modos óticos, isto é, um modo com degenerescência simples A_{1g} (totalmente simétrico) e um modo duplamente degenerado E_g . Os átomos estão posicionados ao longo do eixo C_3 no modo A_{1g} e perpendicular a este no modo E_g . [79].

A estrutura de Sb II consiste de um arranjo hóspede-hospedeiro incomensurável. Para a estrutura hospedeira, com simetria tetragonal e grupo espacial $I4/mcm$, a teoria de grupo prevê cinco modos Raman ativos de simetria A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} , $E_g(1)$, and $E_g(2)$ [80].

Em condições ambientes, o germânio semiconductor cristalino tem estrutura cúbica (diamante) a qual se transforma em uma fase metálica tetragonal de corpo centrado (do tipo β -Sn) entre 7 - 11 GPa, dependendo do meio de transmissão de pressão. Sob condições quasi-hidroestáticas, a pressão de transição de fase é 10 GPa [81]. Por outro lado, Salpekin *et al* [82] realizaram medidas Raman no germânio nanocristalino até 17 GPa e não observaram esta transição de fase. Isto sugere que a região de estabilidade das nano-partículas de germânio é estendida comparada à do germânio bulk. Esses pesquisadores relatam ainda que o germânio cristalino possui um modo óptico em 300 cm^{-1} em condições ambientes. Este modo é encontrado deslocado para 280 cm^{-1} no germânio nanocristalino.

A Fig. 4.18 mostra o espectro Raman em função da pressão crescente para a amostra $\text{Ge}_{34}\text{Sb}_{66}$. Os espectros Raman da amostra dentro da célula sem meio transmissor de pressão e fora da célula à pressão ambiente também são mostrados. A linha plasma do laser está indicada como PL. À pressão ambiente, podemos observar os modos E_g e A_{1g} da estrutura A_7 do antimônio em $119,8$ e $149,4\text{ cm}^{-1}$, respectivamente, em bom acordo com a literatura [78, 79]. A larga estrutura vista entre 234 e 311 cm^{-1} à pressão ambiente (detalhe em zoom) e o pico observado em 253 cm^{-1} dentro da célula antes do carregamento com néon (indicado por seta), podem ser atribuídos a espalhamentos Raman de segunda ordem por fônons óticos [83]. Após o carregamento, estes espalhamentos de segunda ordem não são mais observados. As regiões A e B estão ampliadas na Fig.4.19 para melhor visualização.

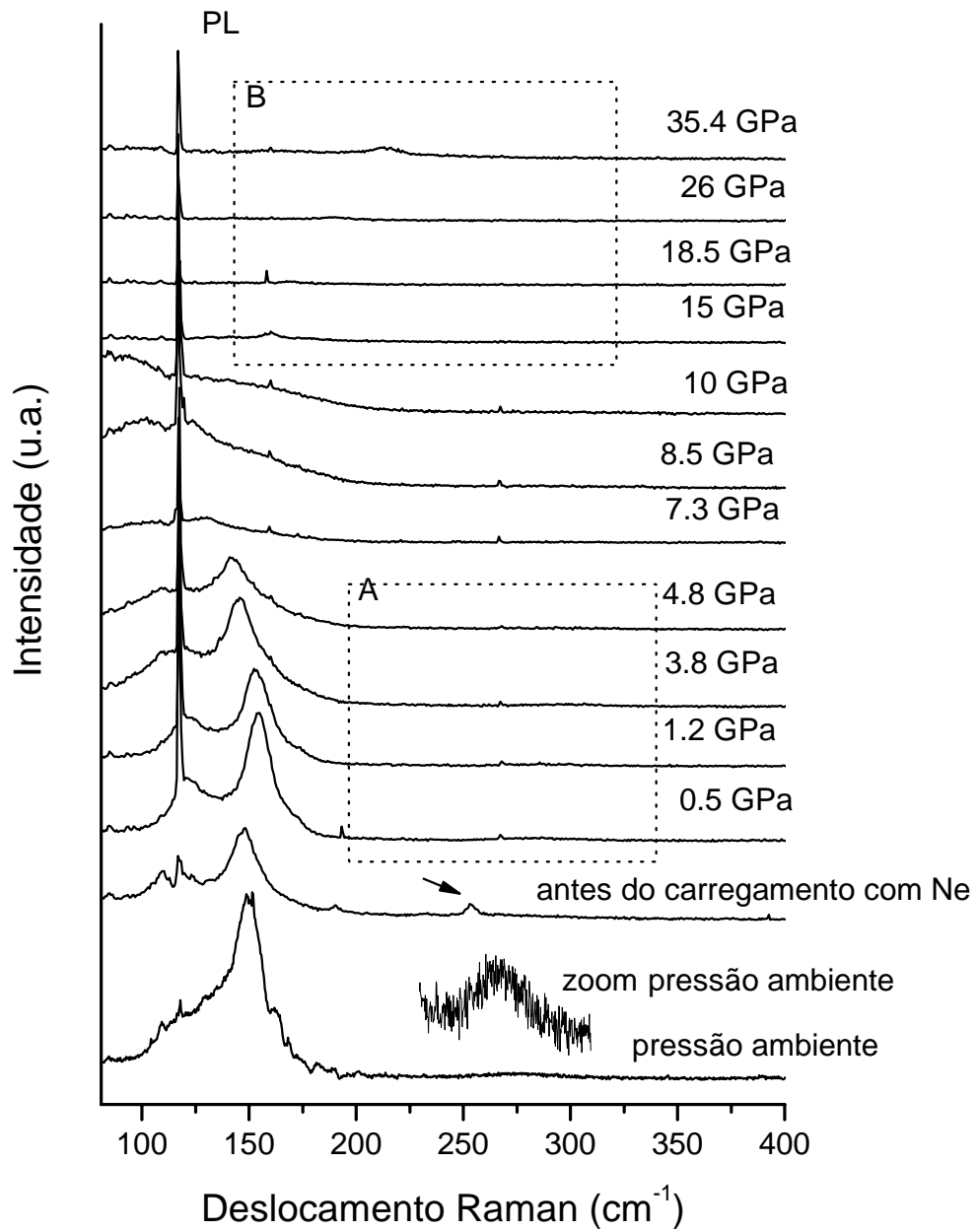


Fig.4.18 – Espectros Raman da amostra $\text{Ge}_{34}\text{Sb}_{66}$ em função do aumento da pressão. O detalhe em zoom e a seta indicam possíveis espalhamentos Raman de segunda ordem do antimônio. As regiões A e B em destaque são mostradas em zoom na Fig.4.19.

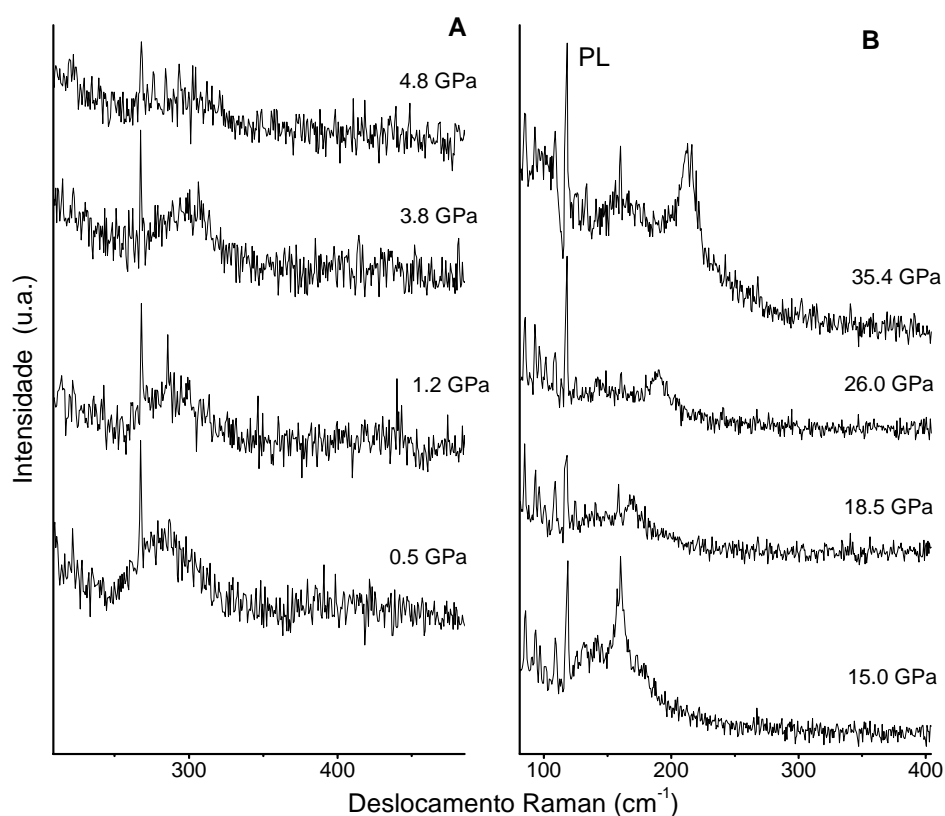


Fig.4.19 – Regiões A e B destacadas da Fig.4.18. (A) Modos Raman do Ge nanocristalino; (B) Modos Raman da fase de alta pressão Sb II.

Schwarz *et al.* [84] relataram que a transição da estrutura A_7 para Sb II é lenta e que a fase Sb II pura pode ser obtida somente acima de 13 GPa. Por outro lado, Degtyareva *et al.* [80] obtiveram unicamente a fase Sb II a 9.1 GPa. Wang *et al.* [79] observaram um regime de transição compreendido entre 8 e 10 GPa. As medidas Raman aqui apresentadas indicam que a transição ocorre após 10 GPa. Após a transição, os picos são bastante atenuados como pode ser visto na região B da Fig.4.18. Na Fig.4.19(B) é possível acompanhar a evolução desses modos com o aumento da pressão. Na literatura [78, 79] são observados três modos da fase de alta pressão do antimônio, Sb II. Na Fig.4.19(B), vê-se que um desses modos é bem distinto e os outros dois são tão próximos e alargados que a resolução experimental não pôde separá-los. O alargamento das linhas Raman com a pressão é um fenômeno corrente que, de acordo com Lucazeau [68], está associado à criação de defeitos na estrutura. A transição da fase Sb II para Sb III em 28 GPa relatada por Degtyareva *et al.* [78] não foi observada nessas medidas.

A presença de germânio nanocristalino é confirmada pelos fracos picos observados na região A da Fig.4.18 (em ampliação na Fig.4.19(A)) em torno de 280 cm^{-1} , como relataram Salpekin *et al.* [82]. Como a transição de fase do germânio é do tipo semicondutora-metálica, não são esperados modos Raman após 17 GPa [82] ou 10 GPa, no caso de germânio bulk [81]. Contudo, não são mais observados modos Raman após 5 GPa. Devido à fraca intensidade do sinal, não é possível afirmar que a transição de fase tenha ocorrido a 5 GPa. É interessante notar que os modos Raman do germânio aparecem somente após aplicação da pressão. Considerando que germânio cristalino não foi observado nas medidas de difração de raios x, nem nas medidas de espectroscopia Raman em condições ambientes, o aparecimento das linhas Raman do germânio após aplicação da pressão seria devido à aglomeração/nucleação do Ge que antes estava disperso na componente interfacial do pó compósito. Isto estaria de acordo com a característica de materiais nanoestruturados determinada pela análise do fator de estrutura total (TSF) [85] a qual mostra que o número de átomos nas componentes interfacial e cristalina na mistura como-moída é similar.

A Fig.4.20 mostra os espectros Raman tomados durante a diminuição da pressão. A linha plasma do laser está indicada como PL. Comparando os espectros medidos para a pressão 0,5 GPa durante a subida (curva em cinza) e durante a descida, observa-se que são semelhantes, onde conclui-se que a transição é reversível.

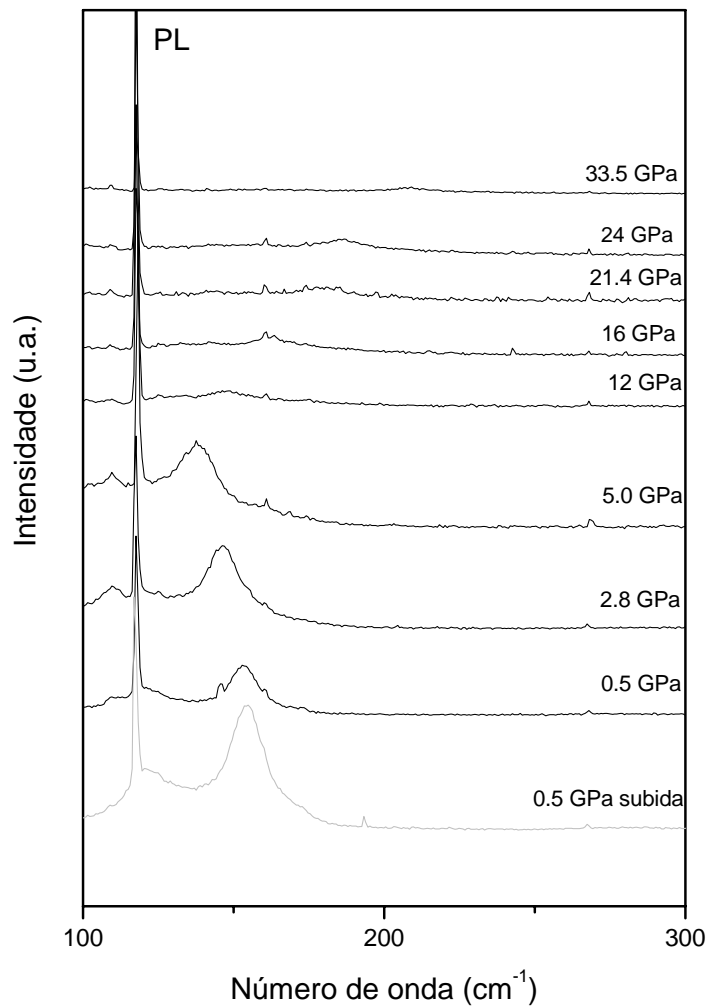


Fig.4.20 – Espectros Raman da amostra $\text{Ge}_{34}\text{Sb}_{66}$ em função da diminuição da pressão.

De forma a visualizar todas as mudanças no espectro Raman induzidas pelo aumento da pressão, foi realizado um procedimento de ajuste usando funções lorentzianas para a obtenção correta das posições dos picos. A Fig.4.21 mostra os deslocamentos dos modos Raman da amostra $\text{Ge}_{34}\text{Sb}_{66}$ juntamente com os dados disponíveis na literatura para o antimônio bulk e o germânio nanocristalino.

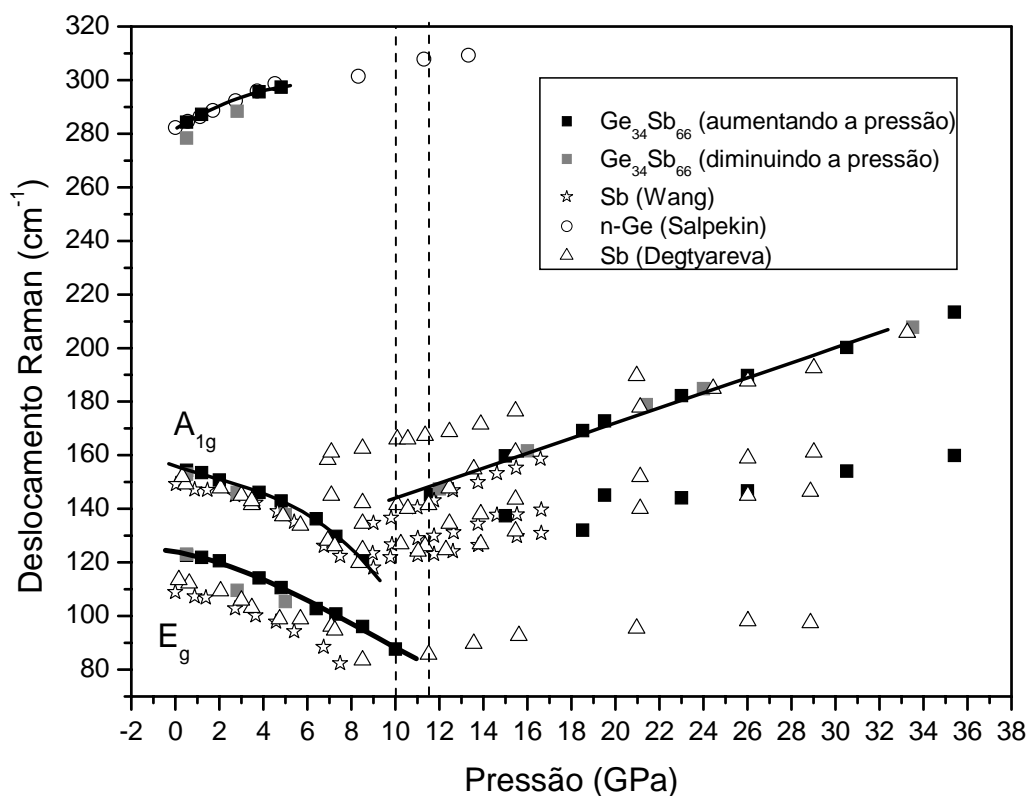


Fig.4.21 - Deslocamentos dos modos Raman da amostra $\text{Ge}_{34}\text{Sb}_{66}$ em função da pressão e dados da literatura para os deslocamentos Raman do germânio e das fases A_7 e Sb II do antimônio. As linhas cheias representam os ajustes polinomiais. A linha tracejada indica a região de transição da fase A_7 para a fase Sb II no antimônio.

Os deslocamentos das linhas Raman do germânio e dos modos A_{1g} e E_g da fase A_7 e os modos da fase de alta pressão Sb II do antimônio estão de acordo como os dados da literatura [78, 79, 82].

O comportamento não linear $\omega(P)$ dos modos A_{1g} e E_g da fase A_7 do antimônio podem ser descritos por

$$\omega(P) = 154,28 - 0,46 P - 0,39 P^2$$

$$\omega(P) = 124,66 - 2,27 P - 0,14P^2$$

respectivamente, com ω em cm^{-1} e P em GPa. O parâmetro de Grüneisen à pressão zero, γ_0 , determinado a partir dos coeficientes lineares e do módulo de bulk, $B_0=37,1$ GPa [80], usando a Eq.3.2, é $-0,11$ para o modo A_{1g} e $-0,67$ para o modo E_g .

As frequências dos modos Raman atribuídos à fase Sb II exibem essencialmente dependência linear com a pressão até 34 GPa. Contudo, foi calculado apenas o parâmetro de Grüneisen correspondente

ao modo bem definido localizado em torno de 145 cm^{-1} à pressão 11 GPa, usando um valor de $B_0=75 \text{ GPa}$ [80]. O valor encontrado foi 1,8.

A dependência com a pressão do modo Raman do germânio é bem descrita por um polinômio de segunda ordem:

$$\omega(P) = 281,74 + 5,12P - 0,39P^2$$

Usando um valor de $B_0=74,37 \text{ GPa}$ [81], o parâmetro de Grüneisen estimado para este modo é 1,35.

CAPÍTULO 5 SISTEMA Al-Sb

5.1 – Considerações iniciais

O diagrama de fases Al-Sb [56], mostrado na Fig. 5.1, exhibe somente o composto cúbico equiatômico AlSb, grupo espacial F-43M. Este composto foi obtido por diversas técnicas tais como epitaxia por feixe molecular [86], evaporação rápida [87], deposição química de vapor de organometálicos (MOCVD) [88], sputtering [89], epitaxia de paredes quentes (HWE) em substratos de KCl [90]. Honda *et al.* [91] sintetizaram a liga AlSb por SM após 5 h de moagem e não observaram nenhuma mudança em até 60 h de moagem.

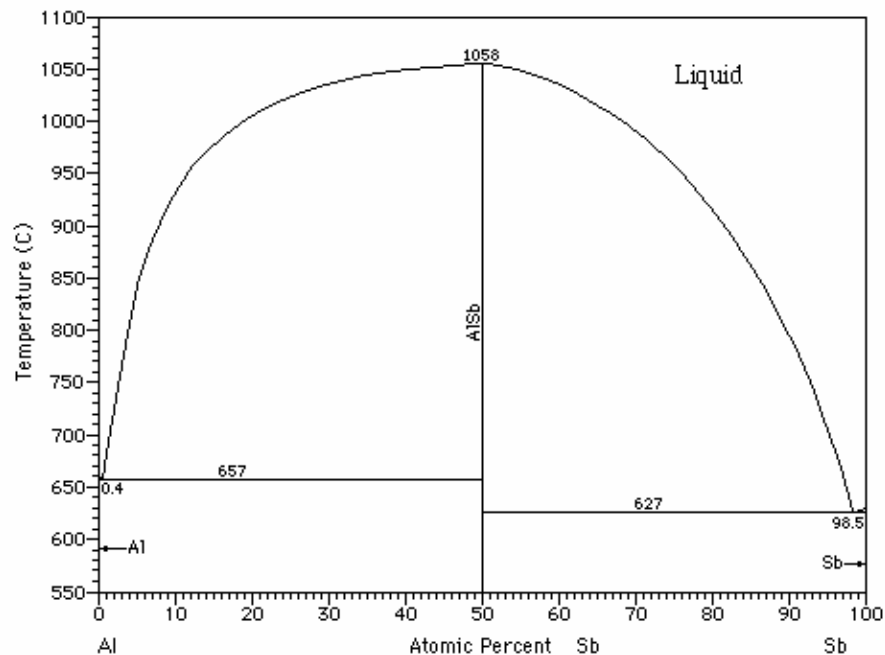


Fig. 5.1 – Diagrama de fases do sistema AlSb.

O antimoneto de alumínio (AlSb) é um semicondutor com estrutura blenda de Zinco que possui um gap óptico indireto de 1,6 eV à temperatura ambiente. O composto AlSb tem sido investigado como candidato à diversas aplicações eletrônicas e ópticoeletrônicas. As aplicações do AlSb incluem detectores de fótons de alta energia [92], células solares [90], detector infravermelho e memória óptica holográfica, além disso AlSb epitaxial tem sido usado como um componente de diodos de tunelamento ressonante e laser infravermelho [93].

O composto AlSb sofre uma transição metálica em cerca de 8 GPa e a estrutura mais semelhante para esta fase de alta pressão é a ortorrômbica *Cmcm* [94,95]. Estudos anteriores sugeriram uma estrutura tetragonal β -latão (metálica) [96,97], a qual foi posteriormente mostrada ser energeticamente instável [98]. Medidas de reflectividade abaixo e acima da pressão de transição mostraram evidentes características metálicas para a fase de alta pressão [99]. Cálculos posteriores [100] mostraram que a estrutura *Cmcm* é mais estável e foi sugerida a sequência blenda de zinco \rightarrow (4,7GPa) *Cmcm* \rightarrow (50GPa) CsCl (cúbica). Mas a fase *Cmcm* não se ajusta ao padrão de difração de raios x observado [101], sendo provável a existência de uma fase ainda mais estável. Uma segunda transição de fase foi experimentalmente observada a 41 GPa [97] e a 57 GPa [95], mas em ambos estudos o padrão de difração possuía baixa resolução e a estrutura permanece não resolvida [102].

5.2 – Procedimento experimental

Os pós altamente puros dos elementos alumínio (Alfa Aesar, 99,999 %) e antimônio (Alfa Aesar, 99,999 %) foram misturados na composição nominal Al₅₀Sb₅₀ e lacrados em um cilindro de aço inoxidável, sob uma atmosfera de Ar, juntamente com algumas esferas maciças também de aço inoxidável. A relação entre a massa das esferas para a massa total das misturas dos pós (BPR) foi 5:1. O cilindro foi então montado em um moinho de alta energia do tipo Spex Mixer/Mill modelo 8000. Um sistema de ventilação foi usado para manter a temperatura próxima à temperatura ambiente. As mudanças estruturais foram acompanhadas parando o processo de moagem e analisando o pó moído através de medidas de difração de raios x, em um difractômetro Rigaku, modelo Miniflex, usando a radiação $k\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Após 3 h de moagem, o cilindro foi aberto e verificou-se a imediata

combustão da amostra. Uma explicação para este fato seria a formação de óxido de alumínio com a entrada de oxigênio no interior do cilindro ainda quente (cerca de 60°C). O calor de formação do Al_2O_3 é -1650 kJ/mol [56], sendo portanto altamente reativo. Uma nova amostra foi preparada nas mesmas condições e após 10 h de moagem, o cilindro foi resfriado antes de ser aberto. O padrão de difração de raios x medido foi indexado às fases AlSb e Sb e a porcentagem de fases calculada pelo método de Rietveld foi 80% de AlSb e 20% de Sb. Foi dada continuação ao processo de moagem e após 17 h, o padrão de difração mostrou um aumento de intensidade dos picos de Sb. A simulação do padrão de difração pelo método de Rietveld realmente mostrou que a quantidade de Sb aumentou para 34%. Numa tentativa de alcançar a fase pura AlSb, acrescentou-se 36% da massa inicial de Al à essa amostra e moeu-se por mais 6 h. Após este tempo, verificou-se que a quantidade de Sb diminuiu mas não foram observados picos do Al. A moagem continuou por mais 3h e o resultado obtido foi semelhante ao de 17 h (antes do acréscimo de Al). Mais três tentativas foram feitas na busca da obtenção de uma fase única AlSb. O resumo de das cinco tentativas está mostrado na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Resumo das condições experimentais e resultados nas tentativas de obtenção da fase única AlSb.

| Tentativa | Condições experimentais | Tempo de moagem e percentual de fases |
|----------------|---|--|
| 1 ^a | Composição nominal $\text{Al}_{50}\text{Sb}_{50}$ e BPR 5:1 | 3h – amostra queima |
| 2 ^a | Composição nominal $\text{Al}_{50}\text{Sb}_{50}$ e BPR 5:1 Após 17h de moagem, acrescentou-se 36% da quantidade inicial de Al | 10h – AlSb (80%) + Sb (20%) 17h – AlSb (66%) + Sb (34%) 22h – AlSb (72%) + Sb (28%) 25h – AlSb (63%) + Sb (37%) |
| 3 ^a | Composição nominal $\text{Al}_{50}\text{Sb}_{50}$ e BPR 5:1 | 2h – AlSb (46%) + Sb (54%) 3h – AlSb (61%) + Sb (39%) 4h – AlSb (63%) + Sb (37%) 5h – AlSb (57%) + Sb (43%) 7h – AlSb (52%) + Sb (48%) 16h – AlSb (38%) + Sb (62%) 36h – AlSb (21%) + Sb (79%) |
| 4 ^a | Composição nominal $\text{Al}_{60}\text{Sb}_{40}$ e BPR 5:1 | Após 4h, percentual de AlSb começa a diminuir |
| 5 ^a | Composição nominal $\text{Al}_{50}\text{Sb}_{50}$, BPR 5:1 e mais 2% de ácido esteárico para evitar aderência de pó nas esferas. | Após 5 h, combustão da amostra. |

Face ao insucesso das cinco tentativas, a parte da amostra moída por 10h na segunda tentativa que foi separada para realização de espectroscopia fotoacústica foi tomada para medidas de espalhamento Raman sob pressão por ser a que possuía maior quantidade da fase desejada. Portanto, doravante esta amostra será referida apenas como ALSb.

Medidas de espectroscopia fotoacústica (PAS) foram realizadas em uma célula fotoacústica aberta (OPC) montada no Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais (LSCM). A montagem consiste em uma lâmpada halógena de quartzo-tungstênio (QTH) de 250 W alimentada por uma fonte Bentham 605. O feixe luminoso passa através de uma lente d'água para eliminar o espectro infra-vermelho, sendo em seguida modulado por um chopper Perkin-Elmer modelo 197 e focado sobre a amostra por um conjunto de lentes. A amostra moída por 10h foi preparada numa prensa, sob mesma pressão, na forma de pastilha circular com 10 mm de diâmetro e 450 μm de espessura. A amostra foi colocada diretamente em frente do microfone e periodicamente iluminada para gerar os efeitos fotoacústicos. O intervalo de frequência modulada foi de 10 a 270 Hz de forma a alcançar o regime termicamente espesso.

Medidas de espalhamento Raman foram realizadas na amostra ALSb usando uma célula de bigorna de diamantes à membrana. As pontas de atuação dos diamantes possuíam 400 μm de diâmetro. O meio transmissor de pressão usado nas medidas foi gás néon, carregado a alta pressão (160 MPa) por um método opticamente monitorado [43]. A junta de aço inox foi pré-impressa entre os dois diamantes e no centro desta impressão foi aberto um orifício circular, com diâmetro de 200 μm . A junta foi colocada em cima do diamante e uma amostra de aproximadamente 50x60x20 μm foi colocada no centro do orifício, na superfície do diamante. A pressão no interior na célula foi medida usando o espectro de fluorescência de uma esfera de rubi [54] posicionada próximo à amostra e a precisão foi de 0.1 GPa. Em todas as medidas Raman foi utilizado laser de Ar^+ (514,5 nm) com foco de 5 μm e potência de 100 mW na entrada da célula. Estas medidas foram realizadas em geometria de retro-espalhamento e à temperatura ambiente usando espectrômetro triplo Raman Jobin-Yvon T64000 acoplado a um detector CCD resfriado a nitrogênio líquido. O tempo de aquisição foi 1800 segundos. As frequências Raman foram determinadas fazendo um ajuste dos picos usando curvas lorentzianas e a precisão foi menor do de 1 cm^{-1} .

5.3 – Análise dos padrões de difração de raios x (XRD)

A Fig. 5.2 mostra o padrão de difração para a amostra AlSb juntamente com o padrão disponível no banco de dados ICSD (n^o 44325) [55] para a fase cúbica F -4 3 M.

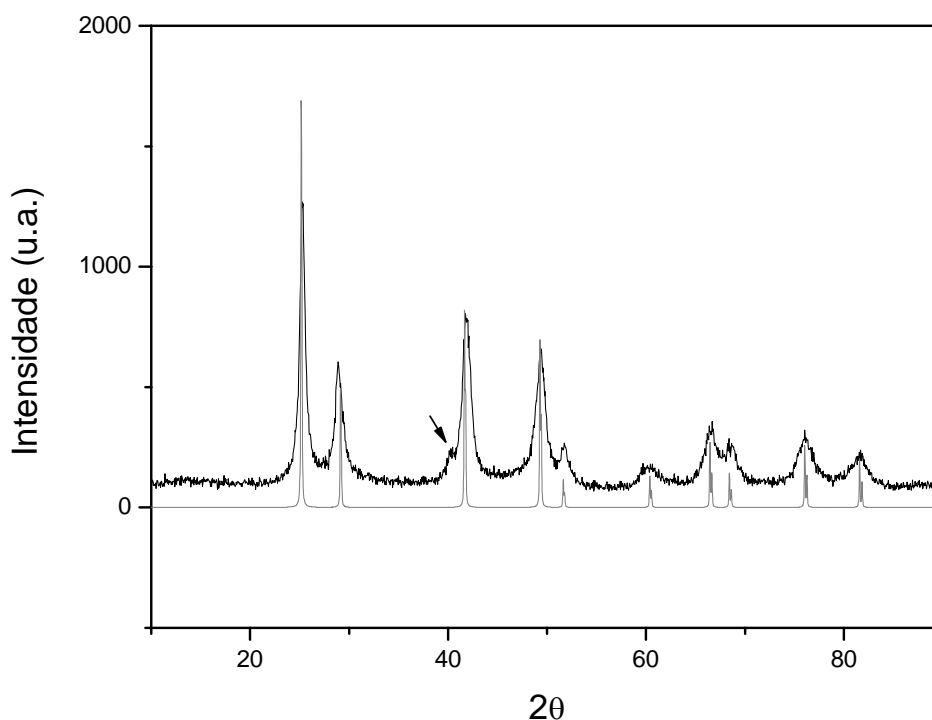


Fig.5.2 – Padrão de difração de raios x para a amostra AlSb (em preto) e o padrão disponível na base de dados ICSD n^o 44325 (em cinza). Seta indica Sb não reagido.

Uma comparação entre o padrão medido e o da base de dados mostra um excelente acordo. Pode-se observar a presença do terceiro pico mais intenso do Sb localizado em 40°. O primeiro e o segundo mais intensos estão localizados em 29° e 42°, respectivamente, coincidindo com picos da fase AlSb. A Fig.5.3 mostra o melhor ajuste alcançado pelo refinamento Rietveld para este padrão usando os modelos estruturais para as fases AlSb (F-43M) e Sb (R-3MH) presentes na base de dados. Os parâmetros estruturais refinados estão listados na Tabela 5.2.

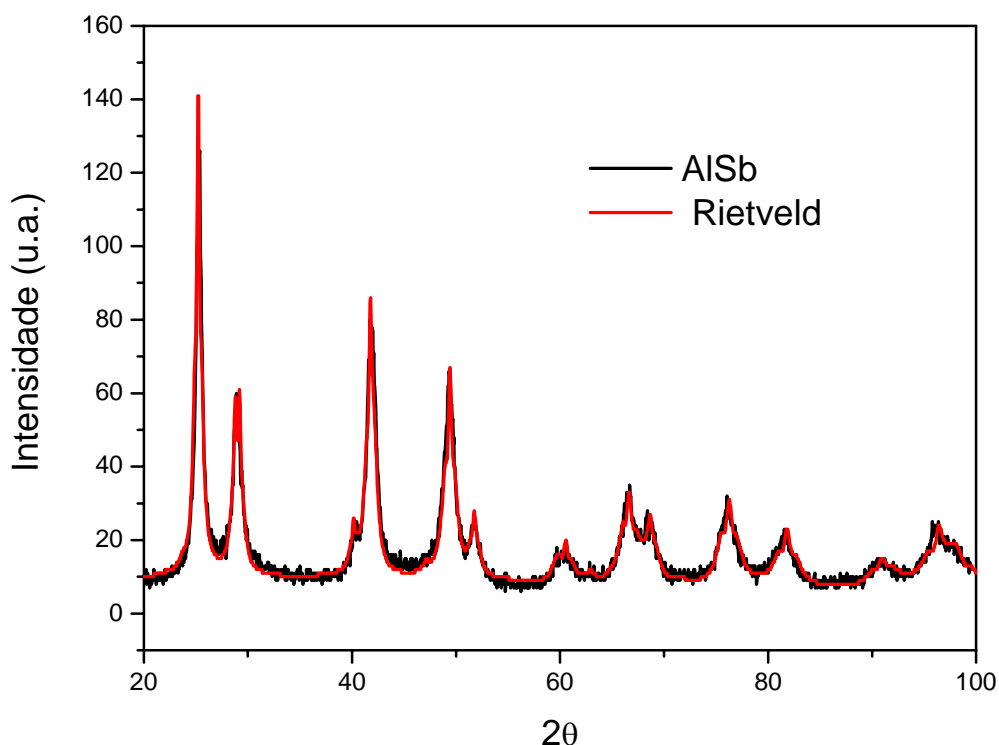


Fig.5.3 – Padrão de difração de raios x para a amostra AlSb e o padrão ajustado pelo método Rietveld.

Tabela 5.2 – Composições relativas e parâmetros de rede refinados para a amostra AlSb. Os valores de parâmetro de rede entre parênteses correspondem àqueles dados na base de dados ICSD para as fases AlSb e Sb.

| Fases | Parâmetros de rede refinados (Å) |
|-------------|--|
| AlSb – 80 % | $a = b = c = 6.128$ (6.1410) |
| Sb – 20 % | $a = b = 4.303$ (4.3033) $c = 11.274$ (11.2687) |

O tamanho médio dos cristalitos foi estimado a partir do padrão de difração levando em consideração o alargamento das linhas causado tanto pelo tamanho de cristalito (d) reduzido como pelas microdeformações (σ_p) através da relação de Williamson-Hall (Eq. 2.1) [19]. Os valores de d e σ_p para a amostra AlSb são 33 nm e 1.7 %, respectivamente.

5.4 – Medidas de espectroscopia fotoacústica (PAS)

O valor da difusividade térmica da fase AlSb foi estimado a partir do valor da condutividade térmica, 57 W/mK [103], através da relação $\kappa = \rho C_p \alpha_s$. Usando $\rho = 4276 \text{ kg/m}^3$ e $C_p = 333 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ [56], o valor calculado para a difusividade térmica foi $0.40 \text{ cm}^2/\text{s}$. A difusividade térmica do elemento Sb ($0.17 \text{ cm}^2/\text{s}$) foi calculada na sessão 4.3 do Capítulo 4.

As Figuras 5.4 e 5.5 mostram a amplitude e a fase do sinal fotoacústico para a amostra AlSb. A fim de encontrar a contribuição de cada processo para o sinal fotoacústico, foi utilizado o procedimento já descrito no capítulo 2 seção 2.2. Entre 70 e 270 Hz, observa-se que a amplitude do sinal tem uma dependência com a frequência de modulação do tipo $f^{-1.2}$, a qual é próxima de $f^{-1.0}$, característica de recombinação de pares elétrons-buracos na superfície e flexão termoelástica.

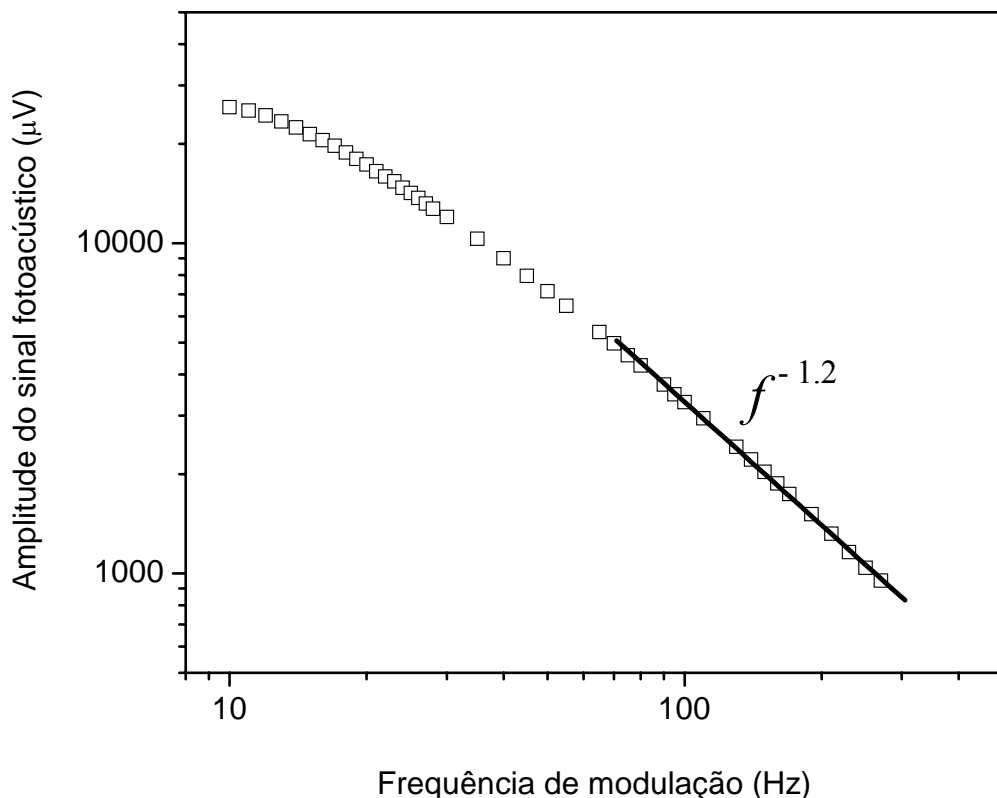


Fig. 5.4 – Amplitude do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação. A linha sólida mostra a dependência do sinal.

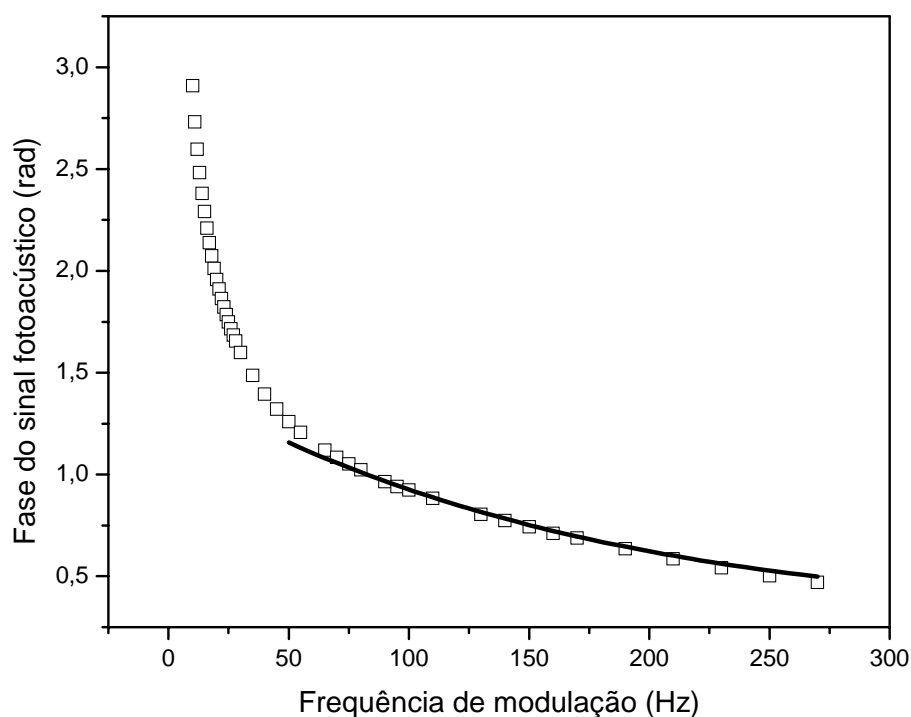


Fig. 5.5 – Fase do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação para a amostra AlSb. A linha sólida corresponde ao ajuste à Eq. 2.4.

O valor de difusividade térmica para a amostra como moída foi estimado considerando as quantidades relativas de fases obtidas no refinamento Rietveld, Sb (20 %) e AlSb (80 %), e o valor calculado foi $\alpha_s = 0.35 \text{ cm}^2/\text{s}$. Este valor foi usado sem sucesso para o processo de flexão termoelástica (Eq. 2.5). Por outro lado, a expressão teórica para a fase correspondente ao processo de recombinação de pares elétrons-buracos na superfície (Eq. 2.4) no intervalo correspondente à linha reta mostrada na figura 3.3.4, foi ajustada com sucesso nessa região. Lembrando que o ajuste à equação para os processos de recombinação permite obter, além da difusividade térmica α_s , o coeficiente de difusão térmica D , velocidade de recombinação dos portadores v e tempo de relaxação τ , o melhor ajuste, mostrado na Figura 4.5, foi obtido para um valor de $\alpha_s = 0.15 \text{ cm}^2/\text{s}$, $D = 41.6 \text{ cm}^2/\text{s}$, $v = 199.6 \text{ cm/s}$ e $\tau = 0.36 \mu\text{s}$.

Baseando-se em resultados anteriores (ver seção 3.3 Capítulo 3), assumiu-se que $\alpha_s = 0.15 \text{ cm}^2/\text{s}$ é uma soma ponderada das difusividades das fases presentes na amostra e a difusividade térmica da fase nanoestruturada AlSb foi obtida, $\alpha = 0.14 \text{ m}^2/\text{s}$. Este resultado parece corroborar a sugestão encontrada na literatura, e já mencionada

na seção 3.1, de que a condutividade térmica é menor em materiais com tamanho de cristalitos nanométricos [3], visto que este valor de difusividade térmica é 3 vezes menor do que o valor calculado para a fase AlSb na forma *bulk* ($0.40 \text{ cm}^2/\text{s}$).

5.5 – Medidas de espectroscopia Raman sob pressão

Para a estrutura cúbica F-43M (grupo pontual T_d) do composto AlSb existem 3 componentes do tensor Raman com simetrias vibracionais: Γ_1 , Γ_{12} and Γ_{15} . Os picos de primeira ordem estão localizados em 322 e 340 cm^{-1} . Picos Raman de segunda ordem são observados em 116 , 139 , 201 , 285 , 365 , 588 , 610 , 635 e 670 cm^{-1} [99].

A Fig. 5.6 mostra a DAC com a amostra e a esfera de rubi antes do carregamento com Ne. Após o carregamento com Ne, a amostra se partiu e se espalhou no interior da célula, como pode ser visto na Fig. 5.7. Medidas preliminares mostraram que os dois pedaços maiores possuíam modos Raman diferentes, indicando que a amostra não era homogênea. Dessa forma, as medidas foram realizadas em duas regiões: região F (zona escura à esquerda) e P (pedaço menor à direita), indicadas da Fig.5.7.

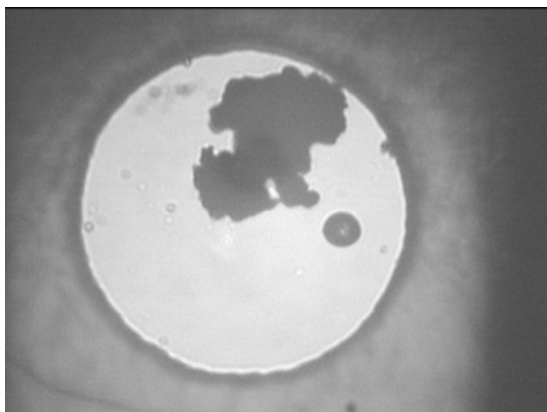


Fig.5.6 – DAC antes do carregamento com Ne.

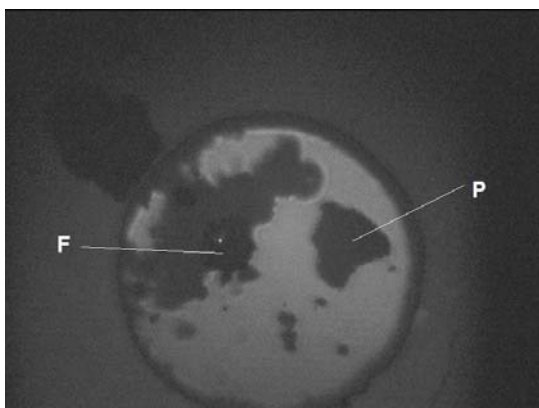


Fig.5.7 – DAC após carregamento com Ne. A região P é o pequeno pedaço de amostra à direita e a região F é a região mais escura do pedaço maior à esquerda.

As Figuras 5.8 e 5.9 mostram espectro Raman em função da pressão para as regiões F e P, respectivamente. A linha plasma do laser está indicada como PL. O espectro medido em condições ambientes e o medido dentro da DAC antes do carregamento estão mostrados em ambas as figuras para melhor comparação e pode-se notar a semelhança entre eles. A 0.17 GPa, o espectro Raman da região F apresenta 4 modos: um pico alargado localizado em cerca de 150 cm^{-1} e mais três de baixa intensidade localizados em 190 , 250 e 450 cm^{-1} . A 0.87 GPa é possível observar mais um modo de baixíssima intensidade localizado a 370 cm^{-1} . Com o aumento da pressão, os picos da região F tornam-se mais intensos e estreitos, até 4.5 GPa . Para pressões maiores, os picos se alargam e diminuem de intensidade até praticamente desaparecerem em 20 GPa . Já o espectro Raman da região P, apresenta apenas dois modos localizados em torno de 100 e 140 cm^{-1} que também aumentam de intensidade e se estreitam até 6.2 GPa e então começam a diminuir até quase desaparecerem em 20 GPa .

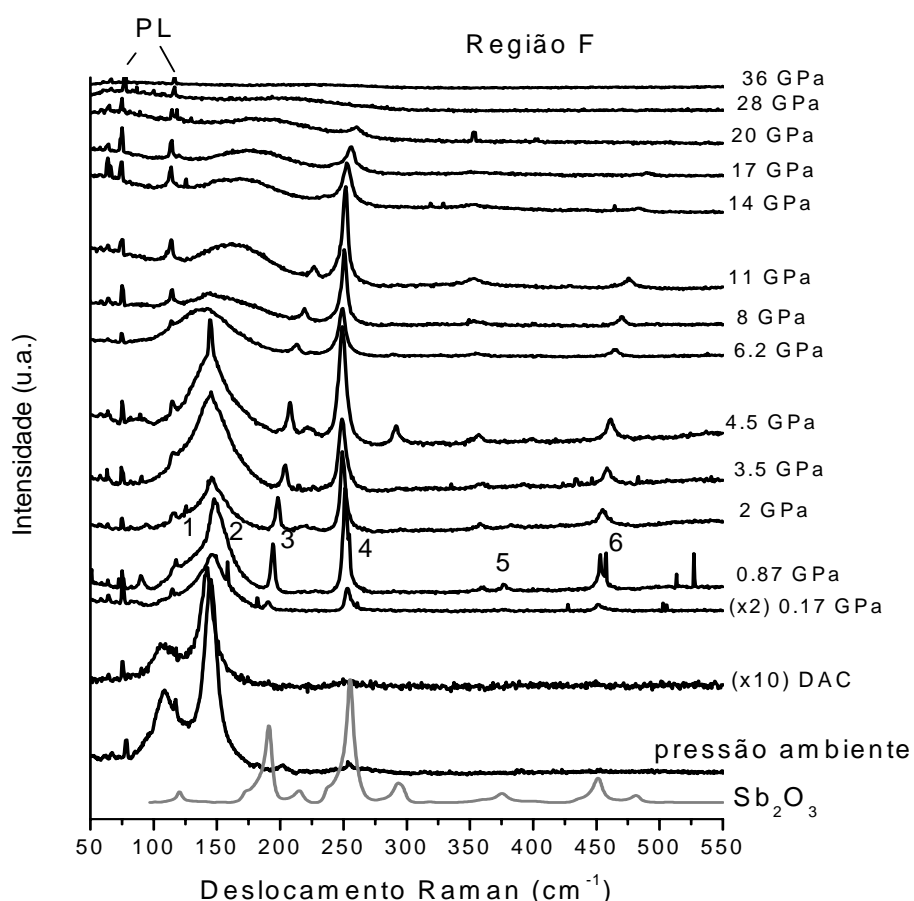


Fig.5.8 – Espectros Raman da região F em função do aumento da pressão.

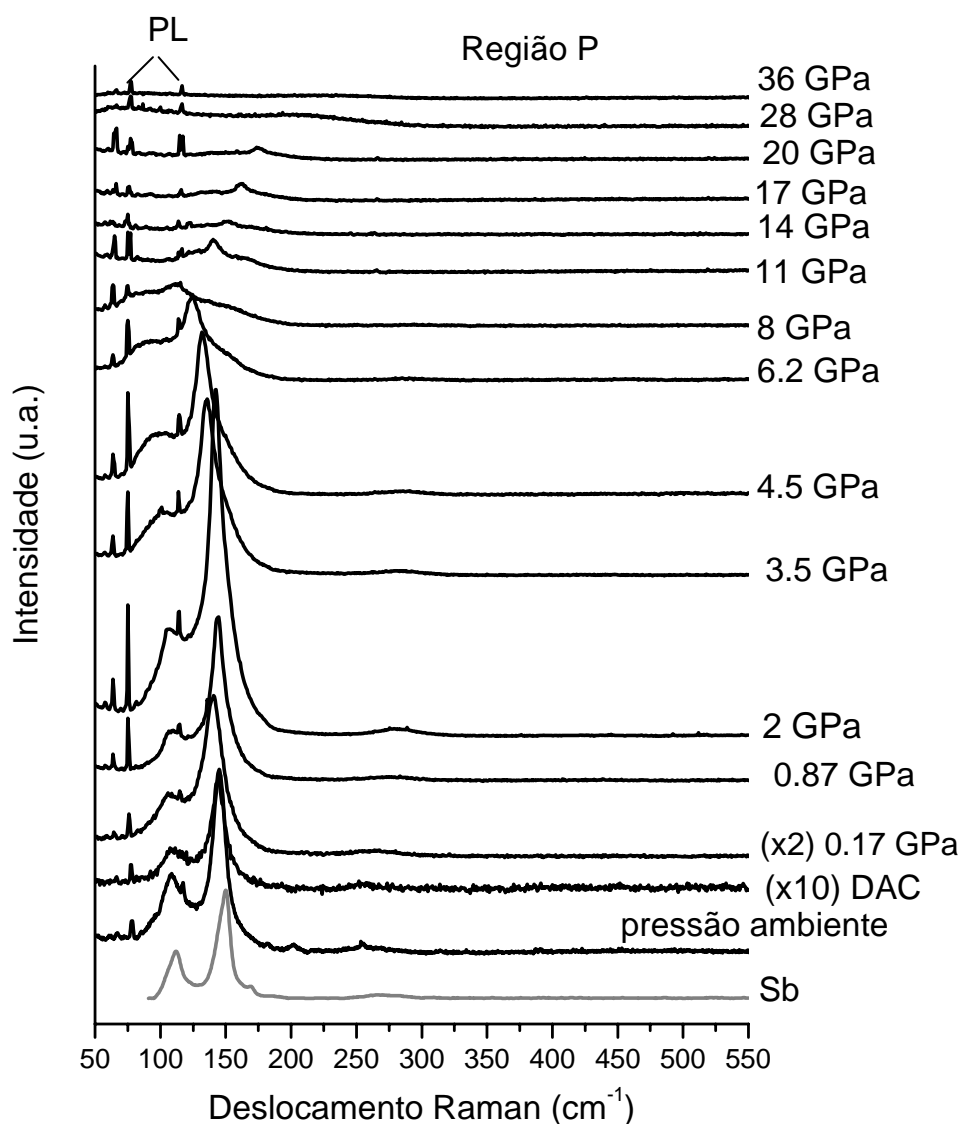


Fig.5.9 – Espectros Raman da região P em função do aumento da pressão.

Uma comparação entre as posições dos picos Raman da fase AlSb reportados na literatura [99] com os obtidos tanto para a região F como para a P mostra um total desacordo. Os dois picos Raman presentes na amostra à pressão ambiente, na amostra dentro da DAC antes do carregamento com Ne e na região P após o carregamento, coincidem com os modos Raman do Sb puro obtido na base de dados Ruff [104], mostrado na Fig.5.9 (curva cinza). Já na região F, os dois modos Raman do Sb estão contidos na larga estrutura centrada em torno de 150 cm^{-1} (indicados como 1 e 2 na curva de 0.87 GPa). Os demais picos, indicados como 3, 4, 5 e 6, coincidem com os modos Raman do óxido Sb_2O_3 (senarmontite) [104], mostrado na Fig.5.8 (curva cinza). Os

picos característicos do composto Sb_2O_3 na forma bulk relatados na literatura [105] estão mostrados na Tabela 5.3. Uma vez que não foram encontrados picos deste óxido no espectro de difração de raios x, conclui-se que a amostra oxidou após a moagem. De fato, o composto AlSb é conhecido por sua higroscopicidade [95], o que pode ter favorecido a oxidação do antimônio não reagido contido na amostra.

Tabela 5.3 – Modos Raman do composto Sb_2O_3 presente na amostra AlSb a 0.87 GPa e na forma bulk à pressão ambiente.

| | Posições dos picos (cm^{-1}) | | | | | | |
|---|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | 3 | 4 | 5 | 6 | | |
| Sb_2O_3 bulk | 87 | 120 | 143 | 192 | 256 | 375 | 453 |
| Sb_2O_3 presente na amostra AlSb | -- | -- | -- | 194 | 252 | 377 | 453 |

Os modos Raman do Sb presentes na região P da amostra deslocam-se para frequências menores com o aumento da pressão até 8 GPa. Acima de 11 GPa, os picos passam a se deslocar para frequências maiores, indicando q houve uma transição da fase A7 para Sb II entre 8 e 11 GPa, que é o comportamento esperado para o Sb, como já visto na seção 3.3 do Capítulo 3. Na região F, a larga estrutura que contém os 2 modos do Sb, picos 1 e 2, também desloca-se para frequências menores até 6.2 GPa. Em 8 GPa, esta estrutura está bastante alargada mas ainda desloca-se para frequências menores e após 11 GPa desloca-se para frequências maiores. Já os modos 3 e 6 deslocam-se para frequências maiores e o modo 5 para frequências menores, enquanto que o modo 4 parece não sofrer deslocamento. Na literatura, não foram encontradas medidas de espectroscopia Raman sob pressão para o composto Sb_2O_3 .

As Fig. 5.10(a) e (b) mostram os espectros Raman das regiões F e P, respectivamente, tomados durante a diminuição da pressão. A linha plasma do laser está indicada como PL. Com a remoção da pressão, todas as modificações ocorridas na região F mostraram-se reversíveis. Por outro lado, comparando os espectros medidos para a pressão 0.9 GPa nas regiões F e P, nota-se que são praticamente idênticos. Ou seja, na região P onde apareciam apenas os picos característicos do Sb, agora são também observados picos característicos do óxido Sb_2O_3 . Isto pode ter sido devido à oxidação da região P, uma vez que houve um intervalo de 7 dias entre a última medida aumentando a pressão (36 GPa) e a primeira diminuindo a pressão (30 GPa) e um intervalo de 4 dias entre a penúltima medida (20 GPa) e a última (0.9 GPa). Como o óxido não

apresenta picos característicos acima de 20 GPa (como visto nas medidas feitas aumentando a pressão), os mesmos somente apareceram na última medida. Sabendo que os óxidos se formam na superfície do material e não no interior do mesmo, uma explicação para a oxidação desta região seria que a mesma estaria inicialmente no interior do grão colocado dentro da DAC e que depois foi exposta quando o carregamento da DAC com Ne partiu a amostra.

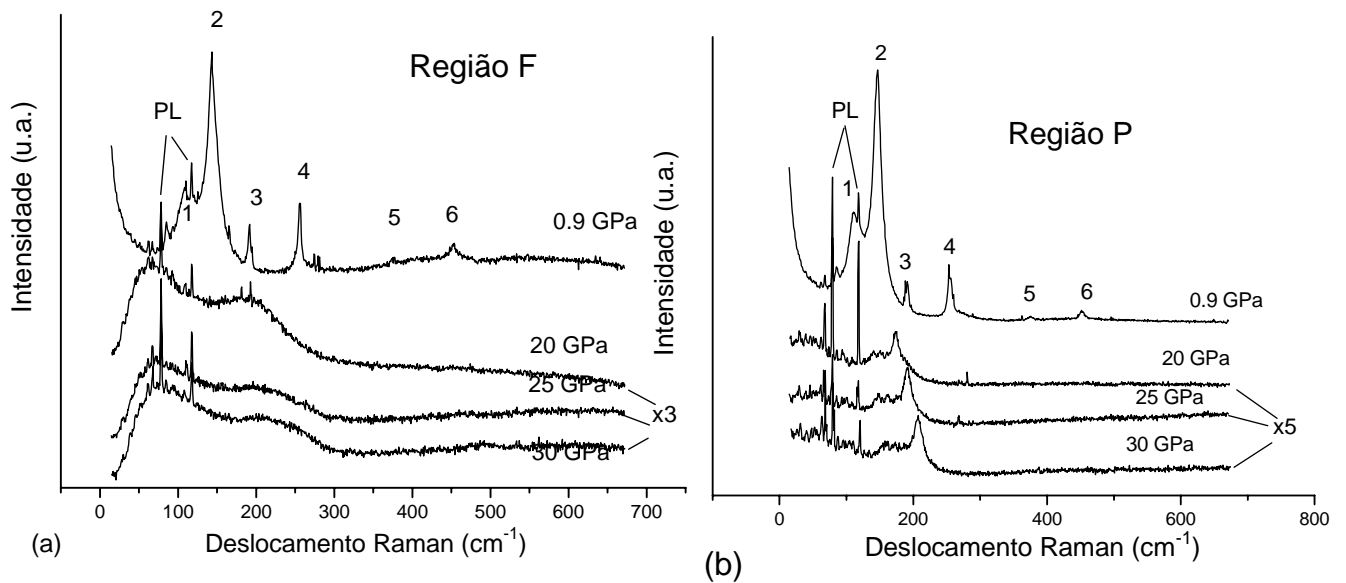
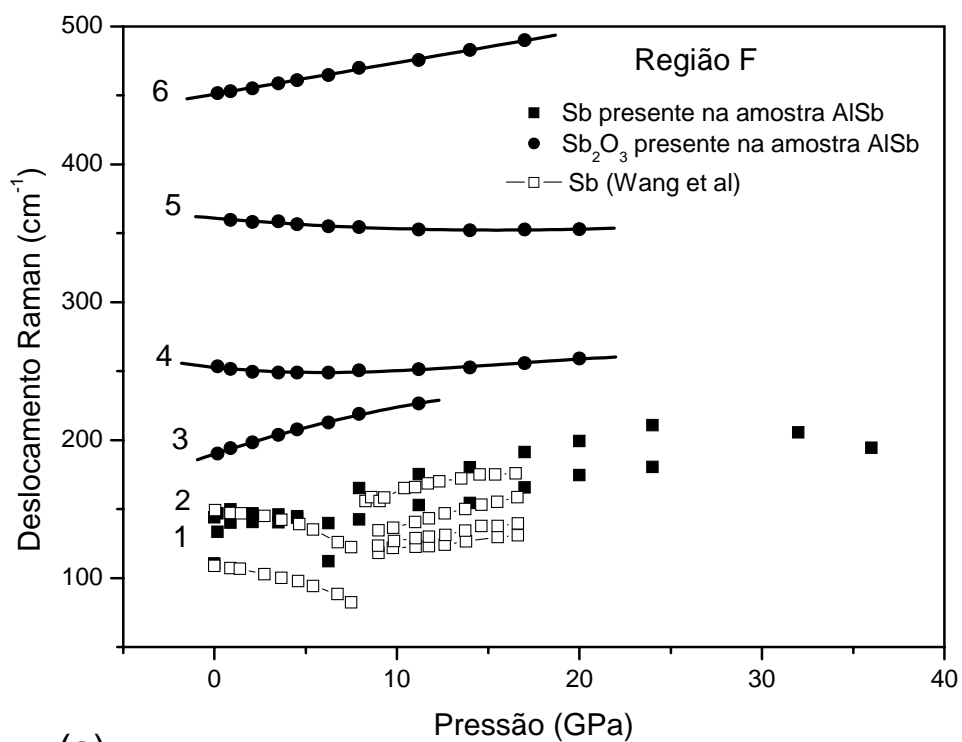
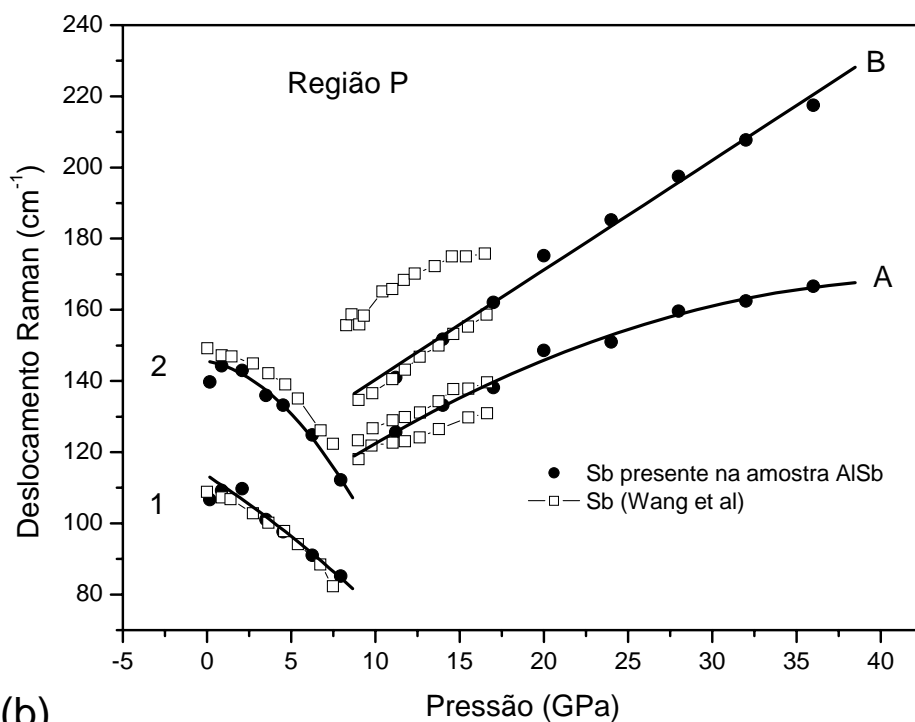


Fig.5.10 – (a) Espectros Raman da amostra AlSb na região F e (b) região P em função da diminuição da pressão.

De forma a visualizar todas as mudanças no espectro Raman induzidas pelo aumento da pressão, foi realizado um procedimento de ajuste usando funções lorentzianas para a obtenção correta das posições dos picos. As Fig.5.11(a) e (b) mostram os deslocamentos dos modos Raman nas regiões F e P, respectivamente, em função da pressão, juntamente com os dados disponíveis na literatura para o Sb bulk [79].



(a)



(b)

Fig.5.11(a) – Deslocamento Raman para as regiões F (a) e P (b) em função da pressão. E ambas as figuras também está mostrado os deslocamentos Raman do Sb obtidos na literatura. As linhas cheias representam os ajustes polinomiais.

O comportamento $\omega(P)$ dos modos 3, 4, 5 e 6 do óxido Sb_2O_3 presentes na região F podem ser descritos por

$$\omega_3(P) = 189,91 + 4,32 P - 0,09 P^2$$

$$\omega_4(P) = 252,82 - 1,36 P + 0,14 P^2 - 0,002 P^3$$

$$\omega_5(P) = 360,97 - 1,12 P - 0,03 P^2$$

$$\omega_6(P) = 450,86 + 2,29 P$$

respectivamente, com ω em cm^{-1} e P em GPa.

Já o comportamento não linear $\omega(P)$ dos modos A_{1g} e E_g da fase A7 do Sb presentes na região P podem ser descritos por

$$\omega_{A_{1g}}(P) = 145,62 - 0,91 P - 0,41 P^2$$

$$\omega_{E_g}(P) = 113,45 - 3,05 P - 0,07 P^2$$

O parâmetro de Grüneisen à pressão zero, γ_0 , determinado a partir dos coeficientes lineares e do módulo de bulk, $B_0=37.1$ GPa [80], usando a Eq.3.2, é -0.23 para o modo A_{1g} e -0.99 para o modo E_g .

Para os modos Raman atribuídos à fase Sb II existentes na região P, designados como A e B, a dependência com a pressão é do tipo

$$\omega_A(P) = 90,92 + 3,56 P - 0,04 P^2$$

$$\omega_B(P) = 109,57 + 3,08 P$$

Os parâmetros de Grüneisen para os modos A e B são 2.93 e 2.11, respectivamente

CAPÍTULO 6 SISTEMA Co-Sb

6.1 – Considerações iniciais

A liga CoSb_3 pertence à família de materiais com estrutura do tipo skutterudite (rede cúbica, grupo espacial $Im-3$), a qual foi identificada como uma nova classe de materiais com potencial termoelétrico [106 – 109]. Os compostos tendo a estrutura skutterudite, representados por MX_3 ($M = \text{Co, Rh, Ir, Fe, Ru, X} = \text{P, As, Sb}$) possuem coeficiente de Seebeck razoavelmente elevados e boa condutividade térmica, resultando em um grande valor de figura de mérito [110].

O diagrama de fases Co-Sb [56], apresentado na Fig. 6.1, relata que a fase CoSb_3 é formada periteticamente a cerca de 860°C [70]. Lei *et al.* [111] prepararam-na por quenching seguido de tratamento térmico a 700°C por 100h. Caillat *et al.* [109] obtiveram cristais de CoSb_3 usando o método de Bridgman. Kawaharada *et al.* [108]

prepararam por fusão a arco voltaico seguida por sinterização. Toprak *et al.* obtiveram nanocristais de CoSb_3 através de *chemical alloying* [112]. Yang *et al.* [113] obtiveram a fase CoSb_3 por MA, porém houve a formação concomitante da fase monoclinica CoSb_2 , a qual foi eliminada através de tratamento térmico a 700°C durante 24 horas.

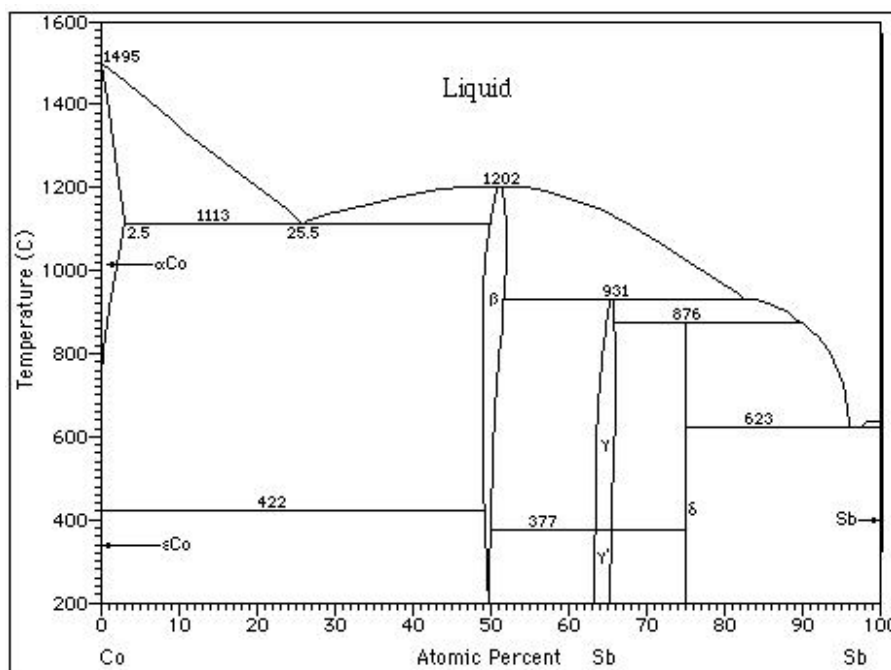


Fig.6.1 – Diagramas de fases no equilíbrio do sistema Co-Sb.

A estrutura skutterudite (MX_3) possui estrutura cristalográfica com uma simetria cúbica de corpo centrado, grupo espacial Im-3 , e 8 átomos por célula unitária ($Z=8$) [114]. Os átomos do tipo M ocupam os sítios 8c ($1/4, 1/4, 1/4$), os átomos X ocupam os sítios 24g ($0, y, z$), e os sítios vagos são 2a ($0, 0, 0$).

Esta estrutura é representada por uma célula cúbica com os átomos do tipo M nos vértices. Desta maneira, observa-se a presença de seis anéis retangulares, com quatro átomos do tipo X cada, ao longo das direções (100), (010), (001), como ilustrado na Fig. 6.2. Outra maneira de representar a estrutura é por meio de octaedros regulares distorcidos, unidos entre si pelos vértices. No centro de cada octaedro está um cátion M, cercado por seis átomos do tipo X, os quais constituem os vértices. Cada célula unitária é composta por 8 octaedros, cujo arranjo espacial dá origem às cavidades que podem ser ocupadas por íons de terras-raras.

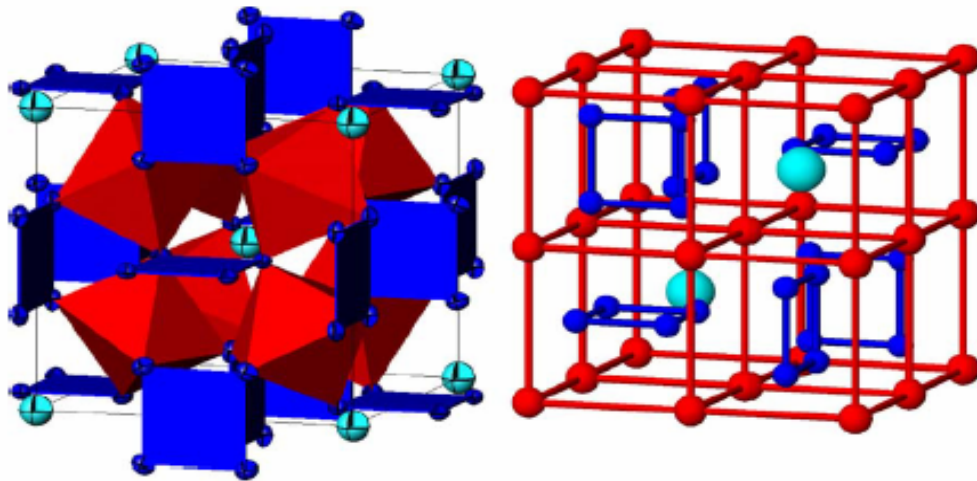


Fig.6.2 – Descrições alternativas da estrutura skutterudite (M em vermelho, X em azul e vazios em ciano) [115]. À esquerda, esquema cristalográfico enfatizando os octaedros formados pelos átomos X, tendo um átomo M no centro de cada octaedro; à direita, representação alternativa, onde a rede cúbica simples de M forma 8 sub-células, onde 6 são ocupadas por anéis de X e 2 são vazias. As conexões entre átomos M não representam ligações.

Nas estruturas do tipo skutterudite, a condutividade térmica é reduzida porque os íons que ocupam os sítios 24g encontram-se fracamente ligados, de forma que oscilam em torno das posições de equilíbrio com grande amplitude [116]. Esta vibração, conhecida como “modos de chocalho” (do inglês *rattling modes*), atua como um eficiente espalhador de fônons condutores de calor, reduzindo a condutividade térmica.

O composto CoSb_3 possui valores de condutividade elétrica e coeficiente de Seebeck favoráveis para obtenção de um alto fator $S^2\sigma$, mas infelizmente sua condutividade térmica é ainda muito alta para obter uma figura de mérito adequada para aplicações industriais [117]. Muitas tentativas têm sido feitas no sentido de diminuir sua condutividade térmica. Por exemplo, através da inserção de átomos, geralmente terras-raras, nos vazios característicos da estrutura de forma a aumentar o espalhamento de fônons. Outra maneira seria obter a liga CoSb_3 nanoestruturada, como proposto nesta tese. É esperado que a alta concentração de contornos de grãos da nanoestrutura diminua a condutividade térmica [112].

6.2 – Procedimento experimental

Os pós altamente puros dos elementos cobalto (Vetec, 99,7 %) e antimônio (Alfa Aesar, 99,999 %) foram misturados na composição nominal $\text{Co}_{25}\text{Sb}_{75}$ e lacrados em um cilindro de aço inoxidável, sob uma atmosfera de Ar, juntamente com algumas esferas maciças também de aço inoxidável. A relação entre a massa das esferas para a massa total das misturas dos pós (BPR) foi 5:1. O cilindro foi então montado em um moinho de alta energia do tipo Spex Mixer/Mill modelo 8000. Um sistema de ventilação foi usado para manter a temperatura próxima à temperatura ambiente. As mudanças estruturais foram acompanhadas parando o processo de moagem e analisando o pó moído através de medidas de difração de raios x, em um difractômetro Rigaku, modelo Miniflex, usando a radiação $k\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Após 30 horas de moagem, medidas de XRD mostraram a formação da fase cúbica do tipo skutterudite CoSb_3 e da fase monoclinica CoSb_2 .

A estabilidade térmica da liga como moída foi investigada através de medidas de DSC de 300 K a 850 K, com taxa de aquecimento de 10 Kmin^{-1} , em um equipamento TA 2010 DSC, sob fluxo de nitrogênio. Visando a eliminação da fase CoSb_2 , e com base nas medidas de DSC, o pó como moído, em forma de pastilha, foi selado num tubo de quartzo com vácuo de cerca de 10^{-3} Tor e aquecido a 823 K durante 6 horas, seguido de resfriamento a ar.

Medidas de espectroscopia fotoacústica (PAS) foram realizadas em uma célula fotoacústica aberta (OPC) montada no Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais (LSCM). A montagem consiste em uma lâmpada halógena de quartzo-tungstênio (QTH) de 250 W alimentada por uma fonte Bentham 605. O feixe luminoso passa através de uma lente d'água para eliminar o espectro infra-vermelho, sendo em seguida modulado por um chopper Perkin–Elmer modelo 197 e focado sobre a amostra por um conjunto de lentes. As amostras moída por 10h foram preparadas numa prensa, sob mesma pressão, na forma de pastilha circular com 10 mm de diâmetro com as seguintes espessuras: 420 μm (CoSb_3 como moído), 400 μm e 530 μm (CoSb_3 tratada termicamente). As amostras foram colocadas diretamente em frente do microfone e periodicamente iluminadas para gerar os efeitos fotoacústicos. O intervalo de frequência modulada foi de 10 a 270 Hz de forma a alcançar o regime termicamente espesso.

6.3 – Análise dos padrões de difração de raios x (XRD)

A Fig.6.3 mostra o padrão XRD para a mistura de composição nominal CoSb_3 após 30 horas de moagem. A análise desse padrão mostra que a fase CoSb_3 foi obtida a temperatura ambiente por SM, porém houve a formação concomitante da fase monoclinica CoSb_2 . Resultado similar foi encontrado por Yang *et al.* [113] e, de acordo com esses pesquisadores, a fase CoSb_2 foi eliminada através de tratamento térmico. O padrão XRD dessas duas fases foi ajustado usando o método de Rietveld e o ajuste está mostrado na Fig.6.3. Os parâmetros de rede refinados e os encontrados no banco de dados ICSD [55] para ambas as fases estão descritos na Tabela 6.1.

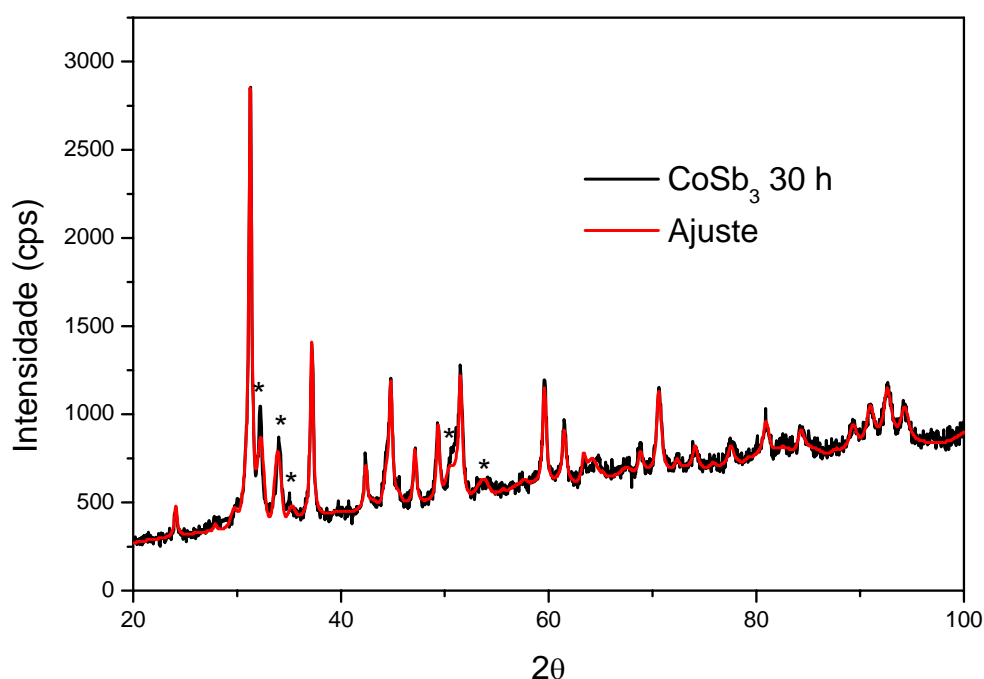


Fig.6.3 – Ajuste pelo método Rietveld dos padrões XRD para a liga CoSb_3 . Picos marcados (*) pertencem à fase CoSb_2 .

Tabela 6.1 – Parâmetros de rede para CoSb_3 e CoSb_2 antes e após tratamento térmico

CoSb_3 (skutterudite)

| | Amostra como moída | Amostra tratada a 550°C | ICSD |
|----------------|--------------------|-------------------------|---------|
| $a=b=c$ | 9,0434 Å | 9,0318 Å | 9,035 Å |
| d (nm) | 45 | 60 | - |
| σ_p (%) | 1.1 | 0.3 | - |

CoSb₂ (monoclínica)

| | Amostra como moída | Amostra tratada a 550°C | ICSD |
|---|--------------------|-------------------------|---------|
| a | 6,4967Å | 6,5025 Å | 6,505Å |
| b | 6,3915Å | 6,3804 Å | 6,383Å |
| c | 6,5487Å | 6,5439 Å | 6,541 Å |

Dos padrões XRD simulados, as quantidades relativas das fases CoSb₃ e CoSb₂ presentes foram calculadas e os valores encontrados foram 68% e 32%, respectivamente.

O tamanho médio dos cristalitos pode ser estimado a partir do padrão XRD levando em consideração o alargamento das linhas causado tanto pelo tamanho de cristalito reduzido como pelas deformações/tensões através da relação de Williamson-Hall (Eq. 2.1) [19]. Os valores de d e σ_p para a amostra como moída está mostrado na Tabela 6.1.

Visando a eliminação da fase CoSb₂, a qual é prejudicial às propriedades termoelétricas, foi realizada uma medida de DSC a qual está mostrada na Figura 6.4. Nesta figura é observado um pico exotérmico localizado entre 300 e 400 °C, o qual pode estar associado à desintegração da fase monoclínica CoSb₂.

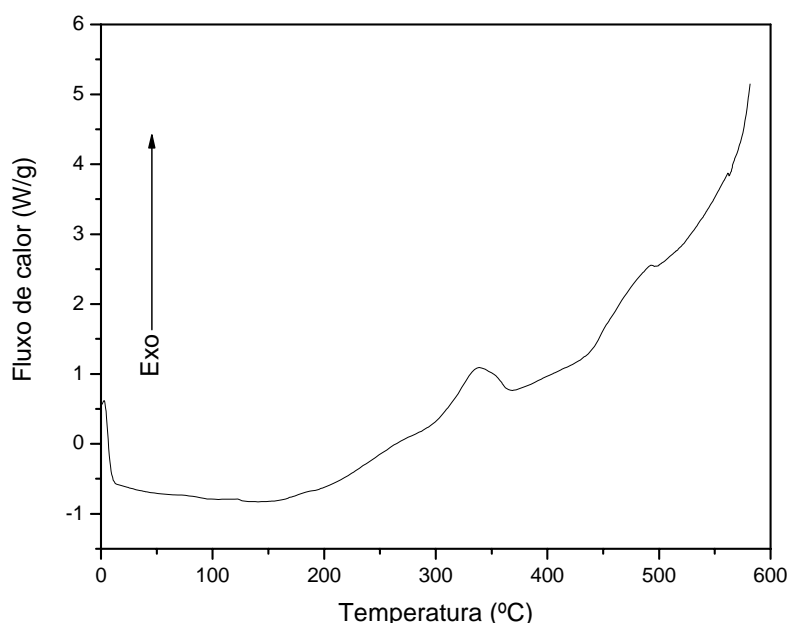


Fig.6.4 – Curva DSC para a liga CoSb₃ como-moída

Baseado no espectro DSC, uma pequena quantidade do pó como moído foi tratada a 550°C por 6 horas e resfriado a temperatura

ambiente. A Fig.6.5 mostra o padrão XRD da amostra tratada termicamente.

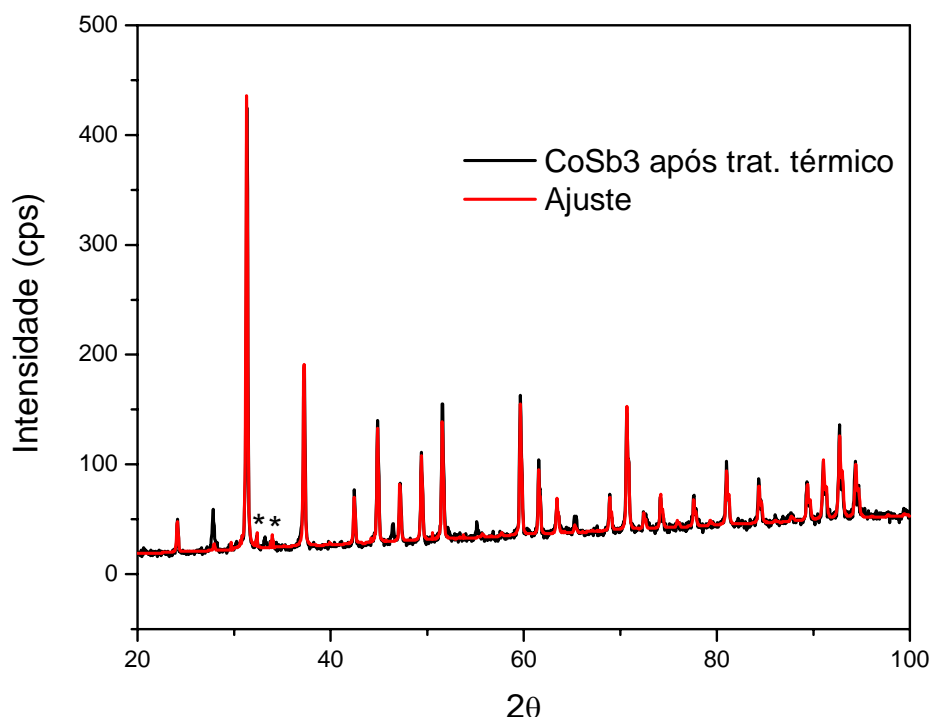


Fig.6.5 – Ajuste pelo método Rietveld dos padrões XRD para a liga CoSb₃ após tratamento térmico. Picos marcados (*) pertencem à fase CoSb₂.

Uma comparação entre os padrões XRD das amostras como moída e tratada termicamente mostra que o tratamento térmico não foi suficiente para eliminar completamente a fase CoSb₂. Por outro lado, podemos observar uma melhora na cristalinidade da amostra em consequência do aumento do tamanho médio dos cristalitos e da redução nas deformações presentes na rede cristalina. Como anteriormente, o padrão XRD dessas duas fases foi ajustado pelo método Rietveld (Fig.6.5) e os parâmetros de rede refinados para ambas as fases estão descritos na Tabela 6.1, bem como o tamanho de cristalito e a microdeformação. As quantidades relativas de fases CoSb₃ e CoSb₂ presentes após tratamento térmico foram calculadas e os valores encontrados foram 96% e 4%, respectivamente.

6.4 – Medidas de espectroscopia fotoacústica (PAS)

A condutividade térmica K da liga CoSb₃ na forma *bulk* foi medida em função da temperatura por Kawaharada *et al.* [108]. Para a temperatura de 300 K, o valor encontrado foi de $\kappa = 7$ W/mK. Os

valores da densidade ρ e do calor específico C_p para essa liga estão descritos no software TAPP [56] e são 7640 kg/m^3 e 236 J/kgK , respectivamente. Usando a equação $\kappa = \rho C_p \alpha_s$, o valor da difusividade térmica para a liga na CoSb_3 forma bulk é $0,039 \text{ cm}^2/\text{s}$. Toprak *et al* [112] mediram a condutividade térmica para a fase CoSb_3 nanocristalina (tamanho de cristalito 143 nm) e obtiveram $\kappa = 1.5 \text{ W/mK}$ em 320 K , conduzindo a um valor de difusividade térmica de $0.008 \text{ cm}^2/\text{s}$. Este valor é uma ordem de grandeza menor do que aquele reportado por Kawaharada *et al.* [108] para a fase na forma *bulk*. Isto está de acordo com a suposição de que a condutividade térmica é menor em materiais com tamanho de cristalitos nanométricos [3].

A condutividade térmica à temperatura ambiente e a densidade da fase CoSb_2 na forma bulk foram medidas por Caillat [118] e os valores reportados são $11,8 \text{ W/mK}$ e 8340 kg/m^3 , respectivamente. O calor específico desta fase está disponível no software TAPP [56] e seu valor é 247 J/kgK . Usando esses dados, o valor calculado para a difusividade térmica da fase CoSb_2 é $0.057 \text{ cm}^2/\text{s}$.

Como já mostrado anteriormente, é possível estimar a difusividade térmica da amostra assumindo que a mesma é uma soma ponderada das difusividades das fases presentes. Usando o percentual de fases calculado pelo método de Rietveld para a amostra como moída e as difusividades térmicas das fases CoSb_2 ($0.057 \text{ cm}^2/\text{s}$) e CoSb_3 nanocristalina ($0.008 \text{ cm}^2/\text{s}$), foi obtido o valor $0.024 \text{ cm}^2/\text{s}$ para a difusividade térmica da amostra como moída.

As Figs. 6.6 e 6.7 mostram a amplitude e a fase do sinal fotoacústico, respectivamente, para a amostra CoSb_3 como moída.

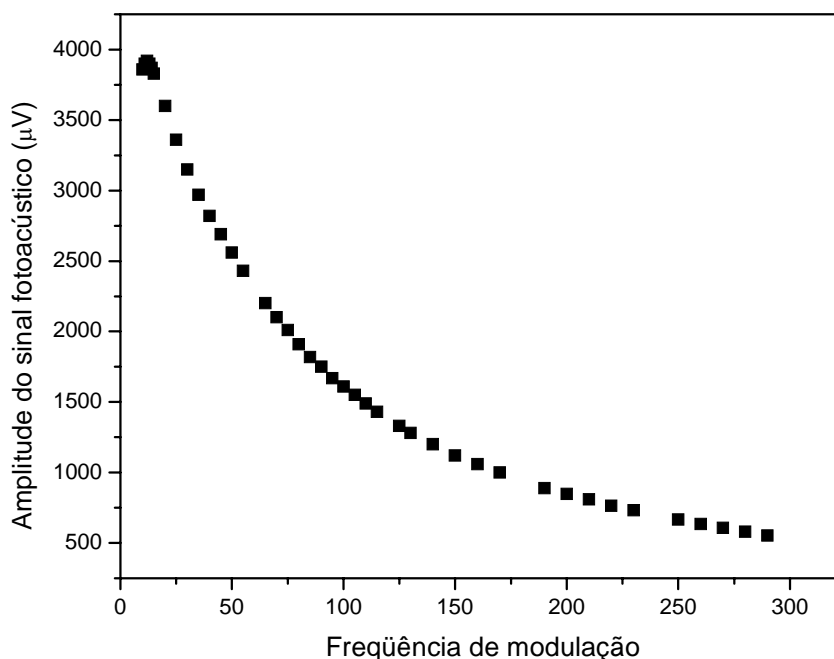


Fig.6.6 – Amplitude do sinal fotoacústico para CoSb_3 como moída.

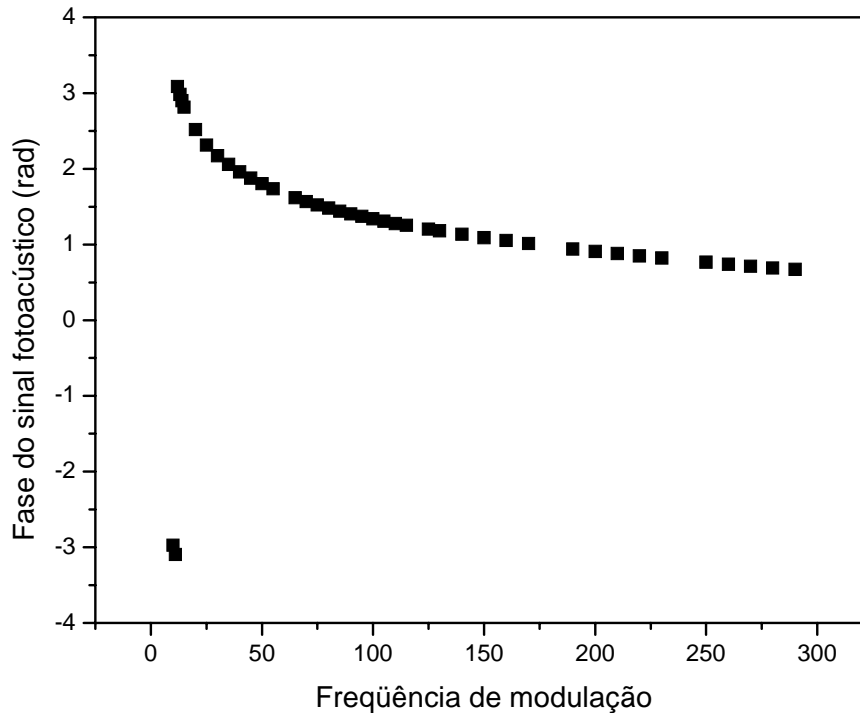


Fig.6.7 – Fase do sinal fotoacústico para CoSb_3 como moída.

A amplitude do sinal apresenta um máximo em cerca de 12 Hz que está associado à transição do regime termicamente fino para o regime termicamente espesso. A fase do sinal mostra uma descontinuidade nesta frequência. Então, usando as Eqs. 2.6 e 2.7 para calcular a difusividade térmica, o valor encontrado foi $\alpha_s = 0,027 \text{ cm}^2/\text{s}$, o qual está em excelente acordo com o valor estimado anteriormente ($0,024 \text{ cm}^2/\text{s}$), considerando que a amostra como moída é nanoestruturada (45 nm). O procedimento descrito na seção 2.2 do Capítulo 2 para identificar a contribuição de cada um dos processos físicos para a amplitude do sinal fotoacústico foi usado, porém não foi possível isolar a contribuição de nenhum dos processos.

Para a realização de medidas PAS na amostra tratada termicamente foram feitas duas pastilhas de espessuras $400 \mu\text{m}$ e $530 \mu\text{m}$. As Figs. 6.8 e 6.9 mostram a amplitude e a fase do sinal fotoacústico, respectivamente, para a pastilha com espessura $400 \mu\text{m}$ da amostra CoSb_3 tratada termicamente.

Entre 35 e 290 Hz, observa-se que a amplitude do sinal tem uma dependência com a frequência de modulação do tipo $f^{-0.83}$, a qual é próxima de $f^{-1.0}$, característica de recombinação de pares elétrons-buracos na superfície e flexão termoelástica.

O valor de difusividade térmica da amostra como moída foi usado como parâmetro inicial nas tentativas de ajuste aos processos de recombinação de pares elétrons-buracos na superfície e flexão termoelástica, no intervalo correspondente à linha reta mostrada na Fig.6.8. Não foi possível um ajuste razoável considerando os processos

de recombinação. Por outro lado, a expressão teórica para a fase correspondente ao processo de flexão termoelástica (Eq.2.5), foi ajustada com sucesso nessa região. O melhor ajuste, mostrado na Fig.6.9, foi obtido para um valor de difusividade térmica de $\alpha_s = 0.049 \text{ cm}^2/\text{s}$.

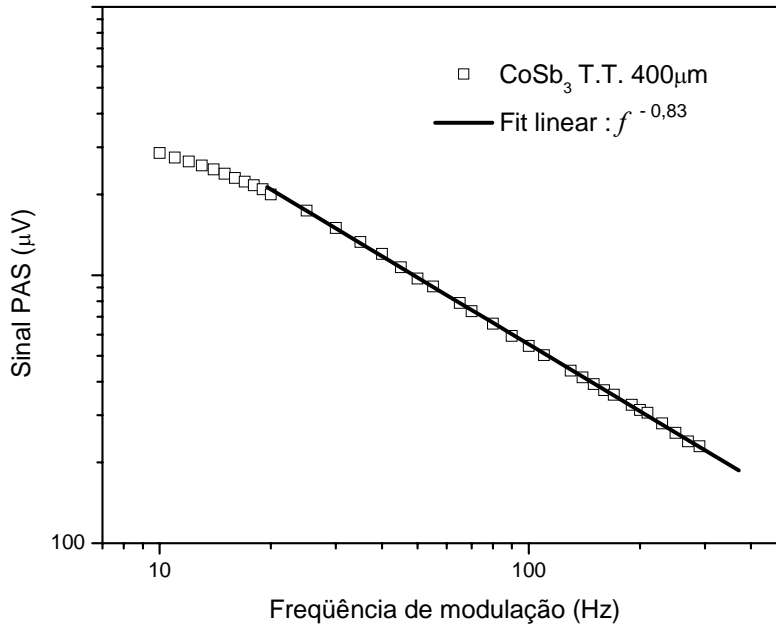
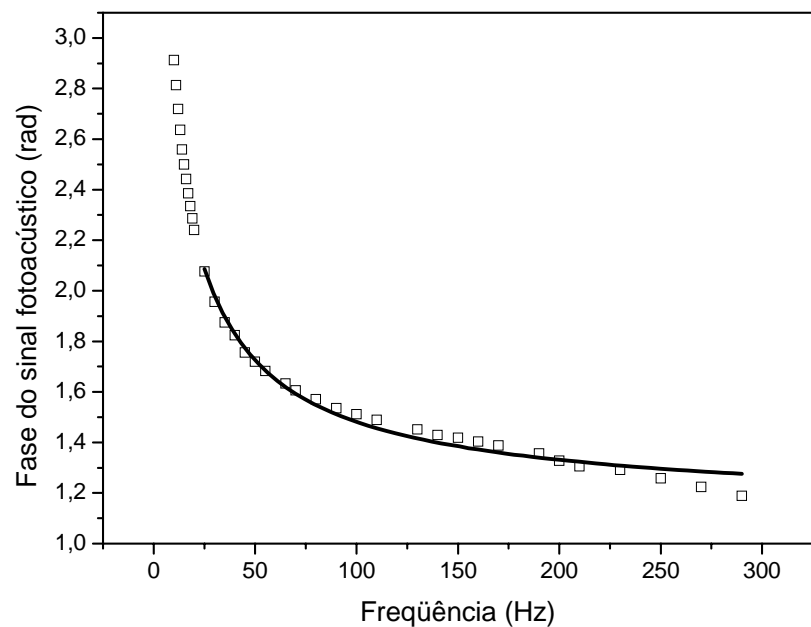


Fig. 6.8 – Amplitude do sinal fotoacústico para amostra CoSb_3 tratada termicamente com espessura $400 \mu\text{m}$.

Fig.6.9 – Fase do sinal fotoacústico para amostra CoSb_3 tratada termicamente com espessura $400 \mu\text{m}$ e ajuste à Eq. 2.5 (linha cheia).



Para a pastilha com espessura $530 \mu\text{m}$, a amplitude e a fase do sinal fotoacústico estão mostradas nas Figs. 6.10 e 6.11, respectivamente. Novamente, não foi possível identificar as contribuições de nenhum dos processos para a amplitude do sinal PAS.

Contudo, como a fase do sinal apresenta uma descontinuidade, foi possível calcular a difusividade térmica usando as Eqs 2.6 e 2.7 e o valor encontrado foi $\alpha_s = 0,039 \text{ cm}^2/\text{s}$, mostrando um acordo razoável com o valor obtido para a pastilha de $400 \mu\text{m}$ e um excelente acordo com o valor obtido da literatura para a fase CoSb_3 na forma *bulk*.

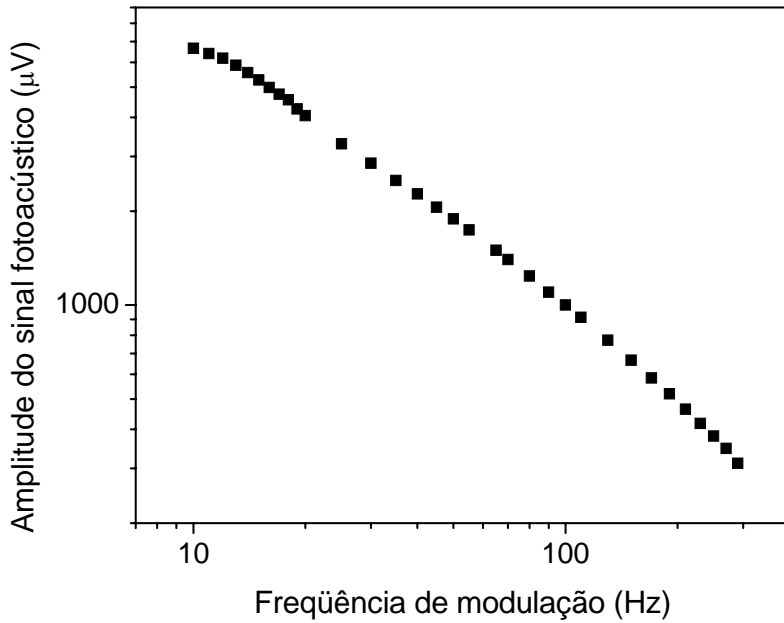


Fig. 6.10 – Amplitude do sinal fotoacústico para amostra CoSb_3 tratada termicamente com espessura $530 \mu\text{m}$.

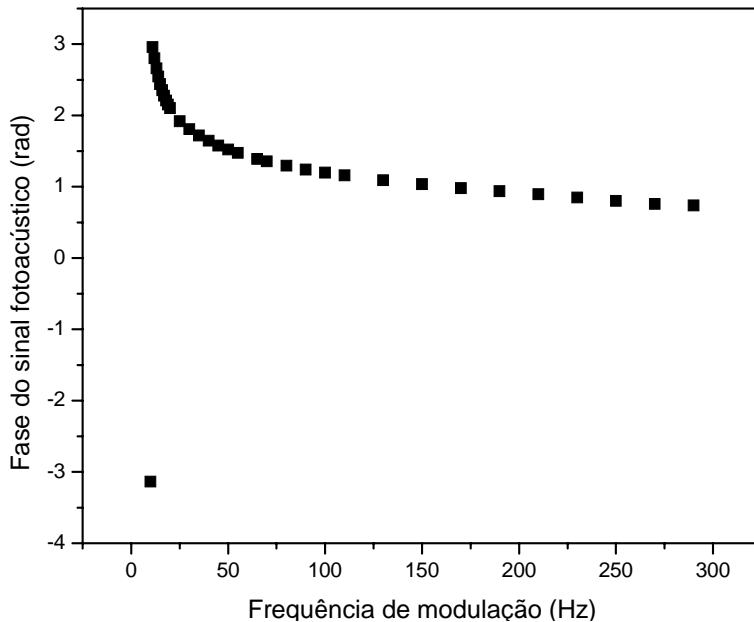


Fig. 6.11 – Fase do sinal fotoacústico para amostra CoSb_3 tratada termicamente com espessura $530 \mu\text{m}$.

Em semicondutores, a condutividade térmica é diretamente proporcional ao livre caminho médio dos fônons na rede cristalina [119]. O material nanoestruturado possui um

elevado número de contornos de grão que diminuem o livre caminho médio. Além disso, o espalhamento dos fônons nas interfaces dos contornos de grão também reduz significativamente a condutividade térmica [120]. Desde o trabalho pioneiro de Kapitza [121], sabe-se que a resistência interfacial (também conhecida como resistência Kapitza) para o transporte de energia térmica resulta em uma descontinuidade da temperatura nas interfaces na presença de um gradiente térmico. Então, o tratamento térmico aumenta o tamanho de cristalito da liga e elimina interfaces de contornos de grão, aumentando o livre caminho médio dos fônons e diminuindo o espalhamento destes, aumentando, conseqüentemente, a condutividade térmica do material.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES GERAIS

Nesta tese foram produzidos semicondutores nanoestruturados dos sistemas Zn-Sb, Ge-Sb, Al-Sb e Co-Sb, usando a técnica SM e suas propriedades físicas foram estudadas em função dos efeitos do tamanho reduzido dos grãos (nanômetros) e da desordem química/estrutural (introduzidas pela moagem). As principais técnicas experimentais usadas neste estudo foram: (i) difração de raios x (XRD) para o acompanhamento da evolução das ligas em função do tempo de moagem; (ii) refinamento dos parâmetros estruturais pelo método Rietveld; (iii) espectroscopia fotoacústica (PAS) para determinação das propriedades térmicas. Ainda foram realizados estudos em condições extremas de pressão: absorção de raios x (XANES e EXAFS) e espalhamento Raman (RS) visando investigar possíveis desvios na ordem química de curto alcance e nas propriedades vibracionais (ópticas).

As observações mais relevantes no estudo de ligas nanoestruturadas do sistema Zn-Sb foram:

1. A moagem da mistura de pós de Zn e Sb na composição nominal Zn_4Sb_3 durante 10, 20 e 30 h teve como resultado as fases $Zn_4Sb_3 + Zn$, $Zn_4Sb_3 + ZnSb$, e $ZnSb + Zn$, respectivamente. O refinamento estrutural usando o procedimento Rietveld foi realizado considerando estas fases em cada tempo de moagem e a quantidade relativa de cada fase foi

calculada: 88% de Zn_4Sb_3 e 12% de Zn na liga moída 10h, 64% de Zn_4Sb_3 e 36% de ZnSb na liga moída 20h, 75% de ZnSb e 25% de Zn na liga moída 30h.

2. Os valores de difusividade térmica das amostras foram calculados a partir de medidas de espectroscopia fotoacústica. O valor calculado para a amostra moída por 10h é próximo daquele estimado considerando uma soma ponderada das difusividades térmicas das fases presentes na amostra. Com base nesta proximidade, a condutividade e a difusividade térmicas da fase ZnSb nanoestruturada presente na amostra moída 30 h foram estimadas. Os resultados obtidos parecem corroborar a sugestão encontrada na literatura que a condutividade térmica pode ser menor em materiais com tamanho de cristalitos nanométricos.

3. O valor calculado da razão $\sqrt{E_g} / \kappa$ considerando a fase ZnSb na forma nanométrica é similar aos valores reportados na literatura para os materiais termoelétricos mais eficientes.

4. As medidas de espalhamento Raman em função da pressão mostraram que existe transição de uma fase semicondutora para uma metálica na amostra moída 30 h, então chamada simplesmente ZnSb, entre 12.5 e 13.5 GPa. Esta transição de fase ocorreu em uma pressão maior do que aquela relatada para este composto na forma *bulk*. Após a relaxação da pressão não foi observada a transição inversa. Os parâmetros de Grüneisen foram calculados a partir dos deslocamentos Raman.

5. Os espectros Raman mostram que antes da transição de fase, o efeito inicial da pressão é melhorar a cristalinidade da fase nanométrica.

6. Os resultados das análises das medidas de absorção de raios x em função da pressão (XANES e EXAFS) corroboram os resultados obtidos nas medidas Raman.

No estudo das soluções sólidas nanoestruturadas do sistema Ge-Sb, as observações mais relevantes foram:

1. O uso da técnica mecano-síntese para preparar soluções sólidas nanoestruturadas de germânio no antimônio permitiu estender o limite de solubilidade de aproximadamente 2.5 até 51 at.% Ge.

2. O aumento da concentração de germânio nas misturas $Ge_{34}Sb_{66}$, $Ge_{51}Sb_{49}$ e $Ge_{67}Sb_{33}$ causou uma continua redução dos parâmetros de rede a , b e um aumento do parâmetro c da célula romboédrica do antimônio. Isto teve como consequência uma redução nas distâncias dos primeiros vizinhos e na distribuição dos ângulos de ligação.

3. As medidas de espectroscopia fotoacústica para as quatro misturas mostraram somente os mecanismos de recombinação elétron-buraco não radiante no *bulk* e na superfície.

4. Os valores de difusividade térmica das misturas $\text{Ge}_{34}\text{Sb}_{66}$ e $\text{Ge}_{67}\text{Sb}_{33}$ são muito próximos ao valor do elemento antimônio. No caso da mistura $\text{Ge}_{51}\text{Sb}_{49}$, a difusividade térmica é 40% maior do que o valor para o antimônio.
5. O valor de difusividade térmica da mistura $\text{Ge}_{97}\text{Sb}_3$ é menor que o do elemento germânio. Esta diferença foi atribuída à estrutura nanométrica presente na amostra e à coexistência das redes romboédrica (Sb) e cúbica (Ge).
6. Medidas de espalhamento Raman sob pressão na mistura $\text{Ge}_{34}\text{Sb}_{66}$ mostram que a transição da estrutura A_7 do antimônio para a fase de alta pressão Sb II ocorre após 10GPa. Esta transição mostrou-se reversível. A transição da fase Sb II para Sb III em 28 GPa não foi observada.
7. A presença de germânio nanocristalino é confirmada pelo pico observado em torno de 280 cm^{-1} , como indicado pela literatura.
8. O surgimento dos modos Raman do germânio somente após a aplicação da pressão seria devido à aglomeração/nucleação do germânio nanocristalino que antes estava disperso na componente interfacial do pó compósito.
9. Os deslocamentos das linhas Raman do germânio nanocristalino e das fases A_7 e Sb II do antimônio estão de acordo com a literatura.

As observações mais relevantes no estudo de ligas nanoestruturadas do sistema Al-Sb foram:

1. A obtenção da fase pura AlSb por SM revelou-se uma tarefa árdua e após várias tentativas, não foi possível alcançá-la. A amostra moída por 10 h na segunda tentativa, contendo 80% da fase AlSb e 20% de Sb, foi tomada para análises posteriores.
2. A difusividade térmica da fase nanoestruturada AlSb foi obtida a partir de uma soma ponderada das difusividades das fases presentes na amostra e o valor obtido foi $\alpha_s = 0.14\text{ m}^2/\text{s}$.
3. As medidas de espectroscopia fotoacústica também permitiram calcular o coeficiente de difusão térmica $D = 41.6\text{ cm}^2/\text{s}$, velocidade de recombinação dos portadores $v = 199.6\text{ cm/s}$ e tempo de relaxação $\tau = 0.36\text{ }\mu\text{s}$.
4. As medidas de espalhamento Raman em função da pressão mostraram a existência do óxido Sb_2O_3 na amostra AlSb. Também foram observados os modos Raman do Sb, contudo não foram observados os modos Raman da fase AlSb.

As observações mais relevantes no estudo de ligas nanoestruturadas do sistema Co-Sb foram:

1. A moagem da mistura de pós de Co e Sb na composição nominal $\text{Co}_{25}\text{Sb}_{75}$ durante 30 h teve como resultado as fases CoSb_3 e CoSb_2 . O refinamento estrutural usando o procedimento Rietveld foi realizado considerando estas fases e a quantidade relativa de cada fase foi calculada: 68% de CoSb_3 e 32% de CoSb_2 .
2. Baseado em medidas de DSC, foi realizado um tratamento térmico a 550°C para eliminação da fase CoSb_2 . O refinamento estrutural usando o procedimento Rietveld após o tratamento revelou ainda a presença da fase CoSb_2 (4%).
3. Os valores de difusividade térmica das amostras como moída e tratada foram obtidos a partir de medidas de espectroscopia fotoacústica. O valor obtido para a amostra como moída é próximo daquele estimado considerando uma soma ponderada das difusividades térmicas das fases presentes na amostra.
4. Como esperado, na amostra tratada termicamente foi observado um aumento no valor da difusividade térmica.

Perspectivas

- Medidas ópticas das ligas obtidas nesta tese.
- Produção e caracterização estrutural dos ternários termoelétricos Ge-Te-Sb e Bi-Te-Sb.
- Estudos da estrutura das ligas semicondutoras nanoestruturadas Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 , CdSe, FeSb_2 , NiSb_2 , Cu_2Sb produzidas por SM usando, além de PAS e DSC, a combinação das técnicas XRD, XAS e RS em condições ambiente e sob altas pressões.
- Produzir a amostra ZnSb na estequiometria $\text{Zn}_{50}\text{Sb}_{50}$ na tentativa de obter a fase pura, sem Zn, e reproduzir os resultados de espectroscopia fotoacústica.

Referências bibliográficas

- [1] KAWAHARADA, Y. et al. Thermoelectric properties of CoSb_3 , **J. Alloys and Comp.**, v. 315, p.193-197, 2001.
- [2] ZOLTAN, A. et al. Skutterudite thermoelectric unicouples for generating power, **NASA Tech Briefs**, v. 25, n. 12, p.1-5, 2000.
- [3] ROWE, D.M. et al. The effect of phonon-grain boundary scattering on the lattice thermal conductivity and thermoelectric conversion efficiency of heavy doped fine-grained, hot-pressed silicon germanium alloy, **J. Appl. Phys.**, v. 52, p. 7421-7426, 1981.

- [4] GLEITER, H. Materials with ultrafine microstructures: Retrospectives and perspectives, **Nanostruct. Mater.**, v.1, p. 1-9, 1992.
- [5] SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling, **Prog. Mater. Sci.**, v.46, p. 1-184, 2001.
- [6] GLEITER, H. Nanostructure Materials: Basic Concepts and Microstructure, **Acta mater.**, v.48, p. 1-29, 2000.
- [7] GLEITER, H. Nanocrystalline Materials, **Prog. Mat. Sci.**, v. 33, p. 223-315, 1989.
- [8] ZHU, X. et al. X-ray diffraction studies in materials, **Phys. Rev. B**, v.35, n.17, p. 9085-9090, 1987.
- [9] GLEITER, H. On the structure of grain boundaries in metals, **Mater.Sci.Eng.**, v. 52, p. 91, 1982.
- [10] YIN, M.T. et al. Microscopic Theory of the Phase Transformation and Lattice Dynamics of Si, **Phys. Rev. Lett.**, v. 45, p. 1004-1007, 1980.
- [11] KRESS, G. et al. *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals, **Phys. Rev. B**, v. 47, p. 558-561, 1993.
- [12] NETO, L.F. Feira de Ciências: Conversão direta da energia. Disponível em:
<http://www.feiradeciencias.com.br/sala21/21_12_03.asp>. Acesso em 12 setembro 2006.
- [13] TOPRAK, M.S. et al. The impact of nanostructuring on the thermal conductivity of thermoelectric CoSb₃, **Adv. Fuct. Mater.**, v. 14, n.12, p. 1189-1196, 2004.
- [14] GRANDI, T.A. Estudo de Materiais Nanocristalinos: Cinética de Formação da Liga gamma-Ni₂₀Zn₈₀ Utilizando Níquel Nanocristalino. 1999. 137 f. Tese (Doutorado em Física)- Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1999.
- [15] SCHARWZ, R.B. et al. The synthesis of amorphous Ni-Ti alloy powders by mechanical alloying, **J. Non-Cryst. Solids**, v.76, p. 281-302, 1985.
- [16] DE LIMA, J.C. et al. Thermodynamic considerations about the formation of alloys by mechanical alloying, **Physical Reviews B**, v. 62, n. 13, p. 8871-8877, 2000.
- [17] SOUZA, S.M. Caracterização estrutural, térmica e óptica da liga semicondutora Ga₂Se₃ e da liga intermetálica Co_xNb_{1-x} amorfa produzidas por mechanical alloying. 2006. 95 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

- [18] RIETVELD, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, **J. Appl. Crystallogr.**, v. 2, p. 65-71, 1969.
- [19] WILLIAMSON, G.K. et al. X-ray line broadening from filed aluminum and wolfram, **Acta Metall. Mater.**, v. 1, p. 22-31, 1953.
- [20] CAMPOS, C.E.M. Estudo de propriedades físicas de *nanomateriais* produzidos por síntese mecânica. 2005. 192 f. Tese (Doutorado em Física), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- [21] ROSENCWAIG, A. et al. Theory of the photoacoustic effect with solids, **J. Appl. Phys.**, v. 47, p. 64-69, 1976.
- [22] NOZIK, A.J. Spectroscopy and hot electron relaxation dynamics in semiconductor quantum wells and quantum dots, **Annu. Rev. Phys. Chem.**, v. 52, p. 193-231, 2001.
- [23] PINTO NETO, A. et al. Photoacoustic characterization of semiconductors: transport properties and thermal diffusivity in GaAs and Si, **Phys. Rev. B**, v. 41, n. 14, p. 9971-9979, 1990.
- [24] LIM, J.T. et al. Photoacoustic Investigation of the Carrier Transport Processes and the Thermal Properties in n-type GaAs, **J. Korean Phys. Soc.**, v. 31, n. 4, p. 608 – 612, 1997.
- [25] BARBU, A. et al. Optical and transport properties of B-doped GaSe semiconductor single crystal, **J. Molec. Struct.**, v. 410-411, p. 259-262, 1997.
- [26] ROUSSET, G. et al. Influence of thermoelastic bending on measurement of thermal diffusivity of metals, **J. Appl. Phys.**, v. 54, n. 5, p. 2383-2391, 1983.
- [27] PERONDI, L.F. et al. Minimal-volume photoacoustic cell measurement of thermal diffusivity: effect of the thermoelastic sample bending, **J. Appl. Phys.**, v. 62, n. 7, p. 2955-2959, 1987.
- [28] SALAZAR, A. Energy propagation of thermal waves, **Eur. J. Phys.**, v. 27, p. 1349-1355, 2006.
- [29] BALDERAS-LÓPEZ, J.A. et al. Thermal characterization of some dental resins using the photoacoustic phase lag discontinuities, **Superficie y Vacio**, v. 8, p. 42-45, 1999.
- [30] MicrocalTMOriginTM Copyright© 2002, Microcal Software, Inc. USA.
- [31] SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. São Paulo, Editora Unesp, 1996.
- [32] ABEL, M.R. Thermal metrology of polysilicon mems using raman spectroscopy. 2005. 109 f. Thesis (Master of Science in

- Mechanical Engineering). The Academic Faculty - Georgia Institute of Technology, Georgia, 2005.
- [33] RIBEIRO, E.S. et al. Princípios básicos de XAS e XPS. Disponível em: <www.chemkeys.com>. Acesso em 30 agosto 2007.
- [34] TEO, B. K. & JOY, D. C. **EXAFS Spectroscopy: Techniques and Applications**. New York, Ed. Plenum Press, 1981.
- [35] SAYERS, D. E. et al. New Technique for Investigating Noncrystalline Structures: Fourier Analysis of the Extended X-Ray—Absorption Fine Structure, **Phys. Rev. Lett.**, v. 27, p 1204-1207, 1971.
- [36] TEO, B.K. **EXAFS: basic principles and data analysis**. Berlin, Ed. Springer. 1986.
- [37] STERN, E. A. **X-ray Absorption, Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES**. Organizado por D C Koningsberger, New York, Ed. Jonh Wiley & Sons, 1988.
- [38] LYTLE, F.W. et al. Extended x-ray-absorption fine-structure technique. II. Experimental practice and selected results, **Phys. Rev. B**, v. 11, p. 4825-4835, 1975.
- [39] NEWVILLE, M. IFEFFIT : interactive XAFS analysis and FEFF fitting, **J. Synchrotron Rad.**, v. 8, p. 322-324, 2001.
- [40] RAVEL, B. e NEWVILLE, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT, **J. Synchrotron Rad.**, v. 12, p. 537-541, 2005.
- [41] MATSUSHITA, T. e PHIZACKERLEY, R.P. A Fast X-Ray Absorption Spectrometer for Use with Synchrotron Radiation, **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 20, p. 2223-2228, 1981.
- [42] JAYARAMAN, A. The Diamond Anvil-Pressure Cell, **Scientific American**, v. 250, p. 54-62, 1984.
- [43] COUZINET, B. et al. Optically monitored high-pressure gas loading apparatus for diamond anvil cells, **High Pressure Res.**, v. 23, n. 4, p. 409-415, 2003.
- [44] SEAL, M. Diamond anvils, **High Temp.-High Pressures**, v. 16, p. 573-579, 1984.
- [45] CHERVIN, J. C. et al. Micro-Raman at variable low-temperature and very high pressure, **Rev. Sci. Instrum.**, v. 64, n. 1, p. 203-206, 1993.

- [46] LETOULLEC, R. et al. The membrane diamond anvil cell: A new device for generating continuous pressure and temperature variations, **High Press. Res.**, v. 1, p. 77-90, 1988.
- [47] SCHLECHT, S. et al. Nanoscale zinc antimonides: synthesis and phase stability, **Inorg. Chem.**, v. 45, n.4, p. 1693-1697, 2006.
- [48] SNYDER, G. J. et al. Disordered Zinc in Zn_4Sb_3 with Phonon Glass, Electron Crystal Thermoelectric Properties, **Nature Mater.**, v. 3, p. 458-463, 2004.
- [49] UR, S. et al. Mechanical alloying and thermoelectric properties of Zn_4Sb_3 , **J. Mater. Sci.**, v. 38, p. 3553-3558, 2003.
- [50] IZARD, V. et al. Mechanical alloying of a new promising thermoelectric material, Sb_3Zn_4 , **J. Alloys Compd.**, v. 345, p. 257-264, 2002.
- [51] AIZAWA, T. et al. Solid-State Synthesis of Single-phase Zn_4Sb_3 Bulk Sample on the Route of the Bulk Mechanical Alloying, **18th International Conference on Thermoelectrics**, p. 173-176, 1999.
- [52] DEGTYAREVA, V.F. et al. Crystalline and amorphous states in Zn-Sb and Cd-Sb alloys at high pressure, **Phys. Solid State**, v. 39, n. 9, p. 1341-1344, 1997.
- [53] SMIRNOV, D.V. Long-wavelength optical phonons of $Cd_xZn_{1-x}Sb$ mixed crystals, **Semicond. Sci. Technol.**, v. 9, p. 333-337, 1994.
- [54] CHERVIN, J.C. et al. Ruby-spheres as pressure gauge for optically transparent high pressure cells, **High Press. Res.**, v. 21, p. 305-314, 2001.
- [55] ICSD—Inorganic Crystal Structure Database (Gmchin-Institute fur Anorganische Chemie and Fachinformationszentrum FIZ, 1995).
- [56] TAPP Software, Version 2.2 (Wade Court, Hamilton, OH: E.S. Microwave Inc.).
- [57] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Philadelphia, 1994. JCPDS – *Powder Diffraction File Search Manual* (International Center for Diffraction Data, Pennsylvania, U.S.A., 1981).
- [58] ZHANG, L.T. et al. Effects of ZnSb and Zn inclusions on the thermoelectric properties of β - Zn_4Sb_3 , **J. Alloys Compd.**, v. 358, p. 252-256, 2003.

- [59] PTOE Periodic Table. Disponível em <<http://pol.spurious.biz/projects/chemglobe/ptoe>> Último acesso em 12 janeiro 2009.
- [60] SOUZA, S. M. et al. Mechanical alloying of Co and P: Structural and photoacoustic studies, **J. Appl. Phys.**, v. 102, p. 63523/1-63523/4, 2007.
- [61] SHAVER, P. J. et al. Thermal and electronic transport properties of p-type ZnSb, **Phys. Rev.**, v. 141, n. 2, p. 649-663, 1966.
- [62] TRIPATHI, M. N. et al. Material parameters for thermoelectric performance, **Pramana - J. Phys.**, v. 65, n. 3, p. 469-479, 2005.
- [63] HOUDE, D. et al. Raman Spectra of CdSb, **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 14, n. 6, p. 434-436, 1982.
- [64] BLACKMAN, M. On the Thermal Expansion of Solids, **Proc. Phys. Soc. B**, v. 70, p. 827-832, 1957.
- [65] DANIELS, W. B. in Lattice Dynamics, p. 273, edited by R. F. Wallis, Pergamon Press, Oxford, 1965.
- [66] KITTEL, C. Introduction to Solid State Physics, 7th ed. John Wiley & Sons, 1996.
- [67] UR, S. et al. Effect of Zn Addition on Thermoelectric Properties of Zn₄Sb₃ Synthesized by Direct Hot Pressing, **International Conference on Thermoelectrics**, p. 406-409, 2005.
- [68] LUCAZEAU, G. Effect of pressure and temperature on Raman spectra of solids: anharmonicity, **J. Raman Spectrosc.**, v. 34, p. 478-496, 2003.
- [69] DAAMS, L.C., VILLARS, P. e VAN VUCHT, J.H.N. **Atlas of Crystal Structure Types for Intermetallic Phases**. Materials Park, OH: ASM International, 1991.
- [70] HANSEN, M. & ANDERKO, K. **Constitution of Binary Alloys**, New York, 2nd ed., Geminium Publishing Corp./McGraw-Hill, 1991.
- [71] SOLIS, J. et al. Fast crystallizing GeSb alloys for optical data storage, **J. Appl. Phys.**, v. 75, n. 12, p. 7788-7794, 1994.
- [72] CALLAN, J.P. et al. Ultrafast laser-induced phase transitions in amorphous GeSb films, **Phys. Rev. Lett.**, v. 86, p. 3650-3, 2001.
- [73] MUKHOPADHYAY, D.K. et al. **Scripta Metall. et Mater.**, v. 30, p. 133, 1994.
- [74] NONAKA, T. et al. Crystal structure of GeTe and Ge₂Sb₂Te₅ meta-stable phase, **Thin Solid Films**, v. 370, p. 258-261, 2000.

- [75] CRYSTAL OFFICE 98 software, Atomik Softek, Hamilton, Ontario, Canada.
- [76] PINTO NETO, A. et al. Photoacoustic investigation of semiconductors: Influence of carriers diffusion and recombination in PbTe and Si, **Phys. Rev. B**, v. 40, n. 6, p. 3924-3930, 1989.
- [77] DRAMICANIN, M.D. et al. Photoacoustic investigation of transport in semiconductors: Theoretical and experimental study of a Ge single crystal, **Phys. Rev. B**, v. 51, p. 14226-14232, 1995.
- [78] DEGTYAREVA, O. et al. Pressure-induced incommensurate-to-incommensurate phase transition in antimony, **Phys. Rev. B**, v. 70, p. 184119/1-184119/5, 2004.
- [79] WANG, X. et al. Effect of pressure on the Raman modes of antimony, **Phys. Rev. B**, v. 74, p. 134305/1-134305/10, 2006.
- [80] DEGTYAREVA, O. et al. High-pressure structural studies of group 15 elements, **High Pres. Res.**, v. 24, p. 319-356, 2004.
- [81] MENONI, C. S. et al. Germanium at high pressures, **Phys. Rev. B**, v. 34, n. 1, p. 362-368, 1986.
- [82] SAPELKIN, A. V. et al. Raman study of nano-crystalline Ge under high pressure, **Phys. Stat. Sol. (b)**, v. 244, n.4, p. 1376-1380, 2007.
- [83] LANNIN, J. S. et al. Second-order Raman scattering in the group-V_b semi-metals : Bi, Sb and As, **Phys. Rev. B**, v. 12, n. 2, p. 585-593, 1975.
- [84] SCHWARZ, U. et al. Structure and stability of the modulated phase Sb-II, **Phys. Rev. B**, v. 67, p. 214101/1-214101/7, 2003.
- [85] GRANDI, T.A. et al. Kinetics of formation of the γ -Ni₂₀Zn₈₀ alloy using nanocrystalline nickel, **Solid State Commun.**, v. 112, p. 359-364, 1999.
- [86] DASILVA, F.W.O. et al., **Thin Solid Films**, v. 33, p. 2001, 1991.
- [87] RICHARDS, J.L. et al. **J. Appl. Phys** n. 37, p. 3418, 1963.
- [88] LAROUX, M. Et al, **J. Cryst. Growth**, n. 18, p. 367-378, 1980.
- [89] SHEVEIT, N.J. et al, **Solid State Commun.**, v. 11, p. 1619, 1972.
- [90] SINGH, T. et al, **Thin Solid Films**, v. 312, p. 111, 1998.
- [91] HONDA, H. et al. Anode behaviors of aluminum antimony synthesized by mechanical alloying for lithium secondary battery, **Materials Research Bulletin**, v. 38, p. 647-656, 2003.

- [92] YU, K.M. et al. Substitutionality of Ge atoms in ion implanted AlSb, **Appl. Phys. Lett.**, v. 66, p. 2406-2408, 1995.
- [93] HSU, L. et al. Pressure dependence of donor excitation spectra in AlSb, **Phys. Rev. B**, v. 67, p. 035209/1-035209/8, 2003.
- [94] NELMES, R. J. et al. Nonexistence of the Diatomic β -Tin Structure, **Phys Rev Letters**, v. 79, p. 3668-3671, 1997.
- [95] HIRANO, H. et al. High-pressure phase transitions in AlSb, **J. Phys. Chem. Solids**, v. 62, p. 941-949, 2001.
- [96] BAUBLITZ, M. et al. X-ray diffraction data from the high pressure phase of AlSb, **J.Appl.Phys.**, v. 54, p. 2109-2110, 1983.
- [97] GREENE, R. G. et al. High pressure structural study of Alsb to 50 GPa, **J.Phys.Chem.Solids**, v. 56, n. $\frac{3}{4}$, p. 517-520, 1995.
- [98] RODRIGUEZ-HERNANDEZ, P. et al. High Pressure Phases of AlSb from ab-initio Theory, **Phys.Stat.Sol. (b)**, v. 198, p. 455-459, 1996.
- [99] RAPTIS, Y. S. et al. Pressure dependence of zone-boundary phonons in AlSb, **High Press. Res.**, v. 9, p. 31-35, 1992.
- [100] MUJICA, A. et al. AlX (X = As, P, Sb) Compounds under Pressure, **Phys. Stat. Sol. (b)**, v. 211, p. 39-43, 1999.
- [101] NELMES, R. J. et al. Structural Transitions in the III-V and II-VI and group-IV Semiconductors Under Pressure, **Semiconductors and semimetals**, v. 54, p. 145, 1998.
- [102] MUJICA, A. et al. High-pressure phases of group-IV, III-V, and II-VI compounds, **Rev. Mod. Phys.**, v.75, n. 3 p.863-912, 2003.
- [103] BORCA-TASCIUC, T. et al. **Proceedings of the Heat Transfer and Transport Phenomena in Microscale**, Banff, Canada, Ed. G.P. Celeta, p. 369-372, 2000.
- [104] RRUFF - Project website containing an integrated database of Raman spectra, X-ray diffraction and chemistry data for minerals. Disponível em <<http://rruff.info/>>. Último acesso em abril 2009.
- [105] ZENG, D.W. et al. Characteristics of Sb₂O₃ nanoparticles synthesized from antimony by vapor condensation method, **Materials Letters**, v. 58, p. 312-315, 2004.
- [106] SCHÜPP, B. et al. Crystallization behavior of CoSb₃ and (Co,Fe)Sb₃ thin films, **Thin Solid Films**, v. 434, p. 75-81, 2003.
- [107] ZOLTAN, A. et al. Skutterudite thermoelectric uncouples for generating power, **NASA Tech Briefs**, v. 25, n, 2, p.1-5, 2000.

- [108] KAWAHARADA, Y. et al. Thermoelectric properties of CoSb₃, **J. Alloys and Comp.**, v. 315, p. 193-197, 2001.
- [109] CAILLAT, T. et al. Properties of single crystalline semiconducting CoSb₃, **J. Appl. Phys.**, v. 80, n. 8, p. 4442-4449, 1996.
- [110] KATSUYAMA, S. et al. Thermoelectric Properties of CoSb₃ with Oxide Particles Dispersion, **18th International Conference on Thermoelectrics**, p. 348-351, 1999.
- [111] LEI, Y. et al. Effect of phonon scattering mechanisms on the lattice thermal conductivity of skutterudite-related compound, **Chin. Phys.**, v. 13, n. 4, p. 516-521, 2004.
- [112] TOPRAK, M.S. et al. The impact of nanostructuring on the thermal conductivity of thermoelectric CoSb₃, **Adv. Fuct. Mater.**, v. 14, n. 12, p. 1189-1196, 2004.
- [113] YANG, J. et al. Synthesis of CoSb₃ skutterudite by mechanical alloying, **J. Alloys and Comp.**, v. 375, p. 229-232, 2004.
- [114] NOLAS, G. S. et al. Skutterudites: A Phonon-Glass-Electron Crystal Approach to Advanced Thermoelectric Energy Conversion Applications, **Annu. Rev. Mater. Sci.**, v. 29, p. 89-116, 1999.
- [115] CHAKOUMAKOS, B. C. et al. Skutterudites: Their structural response to filling, **J. Alloys and Comp.**, v. 407, p. 87-93, 2006.
- [116] SALES, B. C. et al. Electron crystals and phonon glasses Filled skutterudite antimonides, **Phys.Rev. B**, v. 56, p. 15081-15089, 1997.
- [117] CHAPUT, L. et al. Transport in doped skutterudites: *Ab initio* electronic structure calculations, **Phys. Rev.B**, v. 72, p. 085126/1-085126/11, 2005.
- [118] CAILLAT, T. Preparation and Thermoelectric Properties of Ir_xCo_{1-x}Sb₂ Alloys, **J Phys Chem Solids**, v. 57, p. 1351-1358, 1996.
- [119] WANG, N. et al. Influence of annealing on the grain growth and thermal diffusivity of nanostructured YSZ thermal barrier coating, **J. Mater. Sci. Technol.**, v. 22, n. 6, p. 793-797, 2006.
- [120] YANG, H. et al. Interfacial thermal resistance in nanocrystalline yttria-stabilized zirconia, **Acta Materialia**, v. 50, n.9, p. 2309-2317, 2002.
- [121] KAPITZA, P. L. The Study of Heat Transfer in Helium 11, **J Phys (Moscow)**, v. 4, p. 181, 1941.