

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

**ESTUDO DOS EFEITOS DE ALTAS PRESSÕES NA LIGA  
NANOESTRUTURADA  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  PRODUZIDA POR MECANO-  
SÍNTESE**

**Sérgio Michielon de Souza**

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, 2010.**

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

S729e Souza, Sérgio Michielon de  
Estudo dos efeitos de altas pressões na liga  
nanoestruturada Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> produzida por mecano-síntese [tese]  
/ Sérgio Michielon de Souza ; orientador, João Cardoso de  
Lima. - Florianópolis, SC, 2010.  
83 p. : grafs.

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

Inclui referências

1. Ciência dos materiais. 2. Engenharia de materiais.  
3. Altas pressões. 4. Espectroscopia Raman. 5. Difração de  
raios X. I. Lima, João Cardoso de. II. Universidade Federal  
de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais. III. Título.

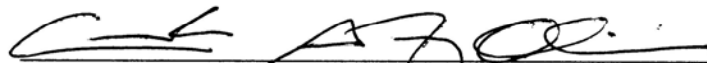
CDU 620.1

---

**ESTUDO DOS EFEITOS DE ALTAS PRESSÕES NA LIGA  
NANOESTRUTURADA  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  PRODUZIDA POR MECANO-  
SÍNTESE**

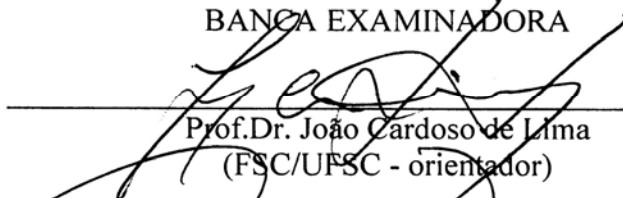
Sérgio Michielon de Souza

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

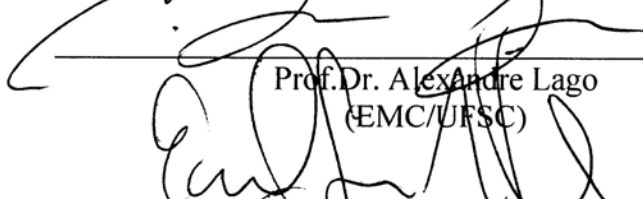


Prof.Dr. Carlos Augusto Silva de Oliveira  
Coordenador do curso

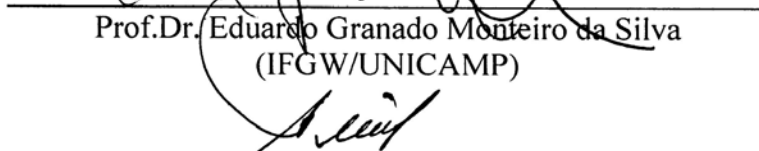
BANCA EXAMINADORA



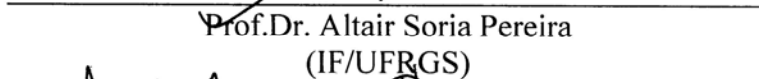
Prof.Dr. João Cardoso de Lima  
(FSC/UFSC - orientador)



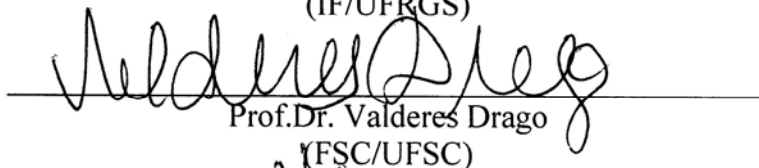
Prof.Dr. Alexandre Lago  
(EMC/UFSC)



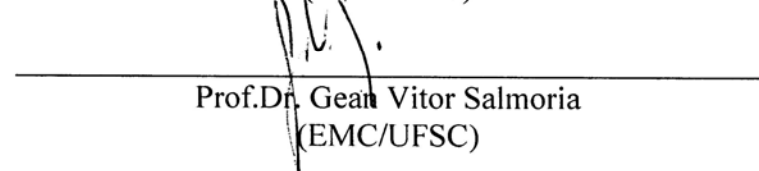
Prof.Dr. Eduardo Granado Monteiro da Silva  
(IFGW/UNICAMP)



Prof.Dr. Altair Soria Pereira  
(IF/UFRGS)



Prof.Dr. Valderes Drago  
(FSC/UFSC)



Prof.Dr. Gean Vitor Salmoria  
(EMC/UFSC)

## Agradecimentos

Não se pode dizer que uma tese de doutoramento é um projeto executado individualmente. Ao longo de sua trajetória são várias as pessoas que, de uma forma ou de outra, contribuem na sua evolução.

Desejo expressar um agradecimento especial ao meu orientador, amigo de verdade, daquele que sempre arruma um tempo para todos e que, além de orientar esse trabalho, mostrou-me que ciência se faz com muito trabalho, seriedade e dedicação. Agradeço ao amigo João, ao qual eu devo muitos cafezinhos, principalmente por mostrar o prazer de descobrir, superar desafios e agir com sabedoria.

É com enorme gratidão e estima que expresso o meu apreço por todos os que de alguma forma estiveram envolvidos neste trabalho: ao Dr. Alain Polian pelas construtivas discussões ricas em experiência e conhecimento sobre os complexos temas tratados nesta Tese. Ao Kleber Ersching, Cláudio M. Poffo e Dr. Carlos Paiva pelas valiosas discussões sobre o método Rietveld. Ao Dr. Andrey Ricardo Silva pelos artigos. A todo grupo de altas pressões do IUPMC em especial para Dr. Michel Gauthier pelas dicas sobre a análise dos anéis de difração; Dr. Jean-Claude Chervin pelos ensinamentos técnicos acerca da microscopia Raman sob pressão; Dr. Pascal Munsch por me ensinar muito sobre células de diamante; Gilles Le Marchand pelo suporte técnico de células de diamante; Dra. Sandra Carlson e a Dra. Federica Coppari pelas interessantes discussões sobre transições estruturais em materiais submetidos a altas pressões; Dr. Sergey Ovsyannikov pelas conversas sobre termoelétricos submetidos a altas pressões; Dr. Frederic Decremps pelas ilustrações da MDAC.

Quero expressar também meus agradecimentos a meus familiares mais próximos com quem sempre pude contar em todos os momentos da minha vida.

E finalmente o agradecimento mais especial de todos à Dra Dani por simplesmente co-orientar a minha vida.

Também devemos agradecer às instituições que forneceram toda infraestrutura para a realização desta tese: à CAPES pelo apoio financeiro, sem o qual não seria possível a realização deste trabalho, a *Université Pierre et Marie Curie*, Paris 6, Paris – França, que possibilitou um estágio na IMPMC- de *l'Institut de Minéralogie et Physique des Milieux Condenses*; ao CNRS e ao sincrotron Soleil pelo curso de cristalografia de grandes equipamentos e pelas medidas EXAFS.

*“Pode ser difícil encontrar agulha em palheiro. Mas não descalço.”*  
*Millôr Fernandes*



## *Sumário*

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>IV</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>VIII</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>XII</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>XIII</b>
<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<i>MOTIVAÇÃO CIENTÍFICA E OBJETIVOS.</i> .....	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 1.</b> .....	<b>5</b>
<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>5</b>
<b>1.1. MATERIAIS NANOESTRUTURADOS E A COMPONENTE INTERFACIAL.</b> .....	<b>5</b>
<b>1.2. FORMAÇÃO DE LIGAS POR MECANO-SÍNTESE (MS)</b> .....	<b>7</b>
<b>1.3. EFEITO DE ALTAS PRESSÕES EM MATERIAIS CRISTALINOS E     NANOESTRUTURADOS</b> .....	<b>10</b>
<b>1.4. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE AS EQUAÇÕES DE ESTADO (EOS)</b> .....	<b>11</b>
<b>CAPÍTULO 2.</b> .....	<b>14</b>
<b>MÉTODOS</b> .....	<b>14</b>
<b>2.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (XRD)</b> .....	<b>14</b>
<b>2.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X POR TRANSMISSÃO</b> .....	<b>15</b>
<b>2.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X SOB PRESSÃO</b> .....	<b>16</b>
<b>2.4. O MÉTODO DE RIETVELD</b> .....	<b>17</b>
<b>2.5. CÉLULAS DE BIGORNAS DE DIAMANTE (DAC)</b> .....	<b>19</b>
<b>2.6. ESPECTROSCOPIA RAMAN (RS)</b> .....	<b>23</b>
<b>2.7. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)</b> .....	<b>25</b>
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	<b>26</b>
<b>PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b> .....	<b>26</b>
<b>3.1. SÍNTESE DA LIGA <math>\text{Bi}_2\text{Te}_3</math></b> .....	<b>26</b>
<b>3.2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS EM CONDIÇÕES AMBIENTE</b> ....	<b>27</b>
<b>3.3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS PARA MEDIDAS EM ALTAS     PRESSÕES</b> .....	<b>28</b>

<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>29</b>
<b>4.1. RESULTADOS ESTRUTURAIS, TÉRMICOS E ÓPTICOS DA LIGA <math>Bi_2Te_3</math> EM PRESSÃO AMBIENTE.</b> .....	<b>29</b>
<b>4.1.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X</b> .....	<b>29</b>
<b>4.1.2. MEDIDAS DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA E TRATAMENTO TÉRMICO.</b> .....	<b>31</b>
<b>4.1.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X DA AMOSTRA TRATADA TERMICAMENTE.</b> .....	<b>35</b>
<b>4.1.4. CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA POR ESPECTROSCOPIA RAMAN</b> .....	<b>38</b>
<b>4.2. RESULTADOS ESTRUTURAIS E ÓPTICOS EM ALTAS PRESSÕES.</b> .....	<b>44</b>
<b>4.2.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X SOB PRESSÃO.</b> .....	<b>44</b>
<b>4.2.2. COMPORTAMENTO DA FASE I COM A PRESSÃO.</b> .....	<b>48</b>
<b>4.2.3. COMPORTAMENTO DA FASE IV</b> .....	<b>53</b>
<b>4.2.4. ESPECTROSCOPIA RAMAN SOB PRESSÃO.</b> .....	<b>54</b>
<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>60</b>
<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>62</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>63</b>

### *Índice de figuras*

<b>Figura 1: Representação esquemática do material nanoestruturado formado por átomos com arranjo cristalino (círculos pretos) e átomos sem arranjo definido (círculos brancos).</b>	<b>5</b>
<b>Figura 2 : Energia livre de Gibbs versus excesso de volume para a estabilização dos elementos A e B</b>	<b>9</b>
<b>Figura 3 : Esquema ilustrativo para XRD por transmissão.</b>	<b>15</b>
<b>Figura 4 : XRD por transmissão do silício padrão no interior de uma célula de diamante cujo meio transmissor de pressão é o argônio.</b>	<b>17</b>
<b>Figura 5: Ilustração de diamante lapidado para uso em células de alta pressão do tipo DAC.</b>	<b>20</b>
<b>Figura 6: Esquema ilustrativo da MDAC: 1) Capô; 2) pistão; 3) corpo; 4) capilar; 6) membrana; 9) junta; 12) diamantes; 15) abertura da célula (acesso óptico).</b>	<b>21</b>
<b>Figura 7: (a) Diagrama esquemático da pressurização da membrana: (A) tanque de He; (B) válvula isolante; (C) válvula de liberação; (D) válvulas micrométricas duplas; (E) medidor de pressão; (F)</b>	



- display digital; (G) recipiente com líquido para controlar vazamento de He; (H) MDAC. (b) Foto do sistema pronto para iniciar as medidas. 21
- Figura 8: Impressão feita pelo diamante (d) e orifício na junta (j): culassa do diamante (A), diâmetro do orifício (B), espessura (r) da junta dentro do orifício (e) . 22
- Figura 9: Esquema ilustrativo do princípio de funcionamento da câmara de bigornas de diamantes (DAC): 1) suporte do diamante com acesso óptico; 2) junta metálica com orifício; 3) esfera de rubi; 4) amostra; 5) diamantes; 6) meio transmissor de pressão. 23
- Figura 10: diagrama de fases em equilíbrio no sistema Bi-Te [70]. 26
- Figura 11: Refinamento Rietveld (curva preta) do padrão de difração da amostra  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (curva cinza, círculos abertos) utilizando o programa GSAS, e a diferença entre as duas (curva cinza abaixo). 30
- Figura 12: Curva DSC para amostra moída 3 horas durante o aumento de temperatura (linha preta) e resfriamento (linha cinza) a taxa de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Curvas A,B e C são ampliações das regiões marcadas. 32
- Figura 13: DSC para a amostra  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  em quatro diferentes taxas de aumento de temperatura. 33
- Figura 14: Extrapolação dos pontos taxa de temperatura versus máximo dos picos exotérmicos para estimar a menor temperatura para ativar o processo. 33
- Figura 15: Linearização da equação de Kissinger para o cálculo da energia de ativação do processo exotérmico. 34
- Figura 16: Curva DSC para amostra moída 3 horas durante o aumento de temperatura (linha preta) e resfriamento (linha cinza) a taxa de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . A curva B é ampliação da região marcada. 35
- Figura 17: Comparação entre os XRD das amostras como moída (AM-BiTe), em cinza e a amostra tratada termicamente (TT-BiTe) em preto. 36
- Figura 18: Refinamento Rietveld do padrão de difração da amostra TT-BiTe utilizando o programa GSAS. 37
- Figura 19: (A) Difração de raios x da amostra tratada termicamente em  $358\text{ }^\circ\text{C}$ , em cinza (TT-BiTe) e após a medida DSC mostrada na figura 16, em preto. As figuras (B) e (C) corresponde a ampliação são ampliações de  $2\theta=15\text{ }^\circ$  à  $35\text{ }^\circ$  e  $2\theta=35\text{ }^\circ$  à  $80\text{ }^\circ$  respectivamente. 38
- Figura 20: Estrutura do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  romboédrico e Esquema do padrão de deslocamento para os fônons na primeira zona de Brillouin. Os modos  $E_g$  e  $A_{1g}$  envolvem deslocamentos dos planos *a-b* ao longo do eixo *c*. 40

- Figura 21: Espectros Raman da amostra AM-BiTe em regiões distintas afim de verificar a homogeneidade vibracional da amostra. Nos dois espectros em cinza é observado um modo proibido em  $120 \text{ cm}^{-1}$**  41
- Figura 22: Espectros Raman da amostra TT-BiTe em regiões distintas afim de verificar a homogeneidade vibracional após tratamento térmico. As duas linhas estreitas entre  $60$  e  $90 \text{ cm}^{-1}$  correspondem as linhas de plasma do laser (Ar).** 42
- Figura 23: Comparação entre os espectros Raman das amostras AM-BiTe e TT-BiTe.** 43
- Figura 24: Comparação entre a amostra tratada, TT-BiTe (em cinza) e a amostra TT-BiTe-DSC, proveniente da medida DSC (em preto).** 44
- Figura 25: Difração de raios x sob pressão da liga nanoestruturada  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .** 45
- Figura 26: (a) Simulação pelo método Rietveld (linha cheia) do padrão de raios x a  $9.1 \text{ GPa}$  (círculos cinza abertos) considerando o grupo espacial Pnma; (b) XRD em  $14.0 \text{ GPa}$ , onde começa uma nova transição de fase.** 47
- Figura 27: (a) Refinamento Rietveld (linha cheia) do padrão XRD medido em  $17.0 \text{ GPa}$  (círculos abertos) considerando duas novas fases cúbicas de alta pressão, uma cfc (grupo espacial Fm-3m) e outra cúbica simples (grupo espacial I-43m (217)); (b) Refinamento Rietveld (linha cheia) do padrão XRD medido em  $31.7 \text{ GPa}$  (círculos abertos) considerando somente a fase cúbica simples.** 48
- Figura 28: Mudanças na fase romboédrica em função da pressão aplicada: (A) variação dos parâmetros de rede  $a$  e  $c$ ; (B) variação da razão  $c/a$  e (C) variação do volume da célula unitária.** 49
- Figura 29: Dependência das espessuras (quadrados) e distâncias (triângulos) das camadas com a pressão. Os pontos foram obtidos do refinamento Rietveld dos dados de difração. As linhas correspondem a ajustes lineares.** 50
- Figura 30: Linearização da equação Birch–Murnaghan. A descontinuidade corresponde a transição isomórfica de fase (Transição topológica eletrônica).** 52
- Figura 31: Variação do volume relativo da célula unitária,  $V/V_0$ , em função da pressão (círculos abertos) e ajuste obtido usando a equação de estado de Birch–Murnaghan (linha cheia).** 53
- Figura 32: Variação do volume relativo da célula unitária da fase IV em função da pressão (círculos abertos) e ajuste obtido usando a equação de estado de Birch–Murnaghan.** 54

- Figura 33: (A) Espectros Raman da amostra como fabricada em função da pressão; (B) Ampliação da região pontilhada na figura (A). 55**
- Figura 34: Deslocamento Raman da amostra  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  como fabricada em função do aumento da pressão. Símbolos representam as medidas experimentais e as linhas sólidas representam os ajustes polinomiais. 57**
- Figura 35: (A) Espectros Raman da amostra tratada termicamente em função da pressão; (B) Ampliação da região pontilhada na figura (A). 58**
- Figura 36: Deslocamento Raman da amostra  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  tratada termicamente em função do aumento da pressão. Símbolos representam as medidas experimentais e as linhas sólidas representam os ajustes polinomiais. 59**

## Resumo

Uma mistura dos pós elementares Bi e Te na composição nominal  $\text{Bi}_{40}\text{Te}_{60}$  foi produzida por mecano-síntese. Sua estrutura e comportamento térmico foram estudados por difração de raios x (XRD-*x-ray diffraction*) e calorimetria diferencial de varredura (DSC-*differential scanning calorimetry*). Após 3 horas de moagem foi verificada por XRD a nucleação de uma fase nanométrica  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  de estrutura romboédrica com uma pequena fração de óxido de telúrio.

Com base nas medidas DSC uma pequena quantidade de amostra foi tratada a  $358\text{ }^\circ\text{C}$  por 9 horas em atmosfera inerte. A técnica de XRD mostrou o desaparecimento do  $\text{TeO}_2$  e o surgimento da fase  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$ .

Efeitos de altas pressões sobre este material foram investigados por difração de raios x usando luz síncrotron. Uma transição de fase isomórfica foi observada em torno de 2GPa a qual foi identificada como uma transição topológica eletrônica (ETT - *electronic topological transition*). Uma seqüência de fases foi observada com o aumento da pressão: (1) a fase romboédrica, estável em condições ambientes, se transforma numa fase ortorrômbica em torno de 9.1 GPa a qual é observada até 17 GPa. (2) Uma fase cúbica de face centrada é observada entre 14 e 18.8 GPa; (3) Uma fase cúbica simples é observada de 17 até pelo menos 31.7 GPa.

Modelos estruturais para todas as fases foram estabelecidos e foram usados para o refinamento dos padrões XRD.

Palavras-chave:

Síntese Mecânica, Materiais Nanoestruturados, Semicondutores, altas pressões.

## **Abstract**

A mixture of elemental Bi and Te with nominal composition  $\text{Bi}_{40}\text{Te}_{60}$  was produced by Mechanical alloying technique and their structural and thermal properties were studied by X-ray diffraction (XRD) and differential thermal analysis.

After 3 h of milling, the X-ray pattern showed the nucleation of the nanometric rhombohedral  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  phase with a small fraction tellurium oxide.

Based on DSC measurement, a small amount of the as-milled sample was annealed at 358 °C for 9 hours and X-ray diffraction showed the disappearance of the  $\text{TeO}_2$  phase and growth of the  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  phase.

The effect of high-pressure on this material has been investigated by synchrotron x-ray diffraction. An isomorphic phase transformation is observed around 2 GPa, that might be identified with an electronic topological transition (ETT). A sequence of phases was observed with increasing pressure: (1) the rhombohedral phase stable at ambient conditions transforms into an orthorhombic phase around 9.1 and is observed up to 17.0 GPa; (2) a face-centered cubic phase is observed between 14.0 and 18.8 GPa, and (3) a simple cubic phase is observed from 17.0 GPa up to at least 31.7 GPa.

Structural models for all phases were established, and they were used to simulate the X-rays diffraction patterns.

Keywords:

Mechanical Alloying, Nanostructured Materials, Semiconductors, high-pressure.



## INTRODUÇÃO

### *Motivação científica e objetivos.*

Defeitos existem em quase todos os materiais [1], em maiores ou menores quantidades. A verdade é que os defeitos são responsáveis por muitas características e propriedades dos materiais, principalmente no que diz respeito aos semicondutores. Hoje em dia, muito da eletrônica avançada envolve a engenharia ao nível atômico desses defeitos [2,3]. A necessidade de fazer tal engenharia requer um profundo conhecimento de como esses defeitos influenciam e se comportam dentro de um determinado material.

As palavras defeito, distorção, tensão, impurezas, etc, normalmente têm conotação intrinsecamente negativa, porém, quando se trata de materiais, essas são características frequentemente desejadas. Elas afetam ou mesmo controlam propriedades ópticas, mecânicas, elétricas e térmicas dos materiais. Por exemplo, a cor do diamante é determinada por impureza de átomos de B ou N na sua estrutura, e no caso do Fe menos de 1% de C é suficiente para transformá-lo em aço. Porém, se os defeitos possuem um campo de deformação de longo alcance, este pode ter um impacto negativo no material [4,5]. Por exemplo, um desafio que enfrenta a indústria de semicondutores é compreender a influência dos defeitos na operação do dispositivo. Tarefa difícil, pelo fato de que suas interações com portadores de carga podem ocorrer longe dos núcleos do defeito, onde a influência do defeito é sutil e de difícil determinação. Por outro lado, em materiais com dimensões de confinamento, ou mesmo nanométricos, a influência dos defeitos pode ser mais pronunciada devido ao seu aumento relativo de volume. Portanto, para fazer engenharia de materiais semicondutores, devemos compreender em profundidade a estrutura e a natureza dos defeitos presentes em cada material, para assim poder controlar suas características, ou em outras palavras, manipular suas propriedades. Para isso se faz imprescindível um profundo conhecimento da técnica com a qual se produz as amostras e uma combinação apropriada de diversas técnicas experimentais, assim como o domínio das mesmas.

Quando se fala em eficiência energética, é fácil constatar que a maior parcela 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 consumida é realmente transformada em trabalho.

Os materiais termoelétricos (TE) possuem três aplicações principais: (i) conversão de calor em eletricidade; (ii) resfriamento termoelétrico e (iii) medidas de temperatura. As duas primeiras aplicações dependem crucialmente da eficiência termoelétrica do material, a qual é matematicamente determinada pela figura de mérito:

$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{k}$$

onde  $S$  é o coeficiente de Seebeck (d.d.p./ $\Delta T$ ),  $T$  é a temperatura,  $\sigma$  é a condutividade elétrica e  $\kappa = \kappa_e + \kappa_f$  é a condutividade térmica, consistindo das contribuições dos elétrons/buracos e fônons, respectivamente. O termo  $ZT$  é adimensional e para uso prático deve ser maior que a unidade. O principal obstáculo na comercialização de dispositivos baseados nestes materiais é o baixo valor do parâmetro  $Z$ .

O grupo dos materiais TE mais promissores, que cobrem o intervalo de temperaturas entre 100 e 1000 K, incluem as seguintes ligas:  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{PbTe}$ ,  $\text{Si-Ge}$ ,  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ , dentre outros. Segundo estimativas [6-8], o desenvolvimento de um material TE com  $ZT > 4$  revolucionaria drasticamente o mercado de refrigeradores, por exemplo. A razão deste baixo valor de  $ZT$  é a forte relação entre  $S$ ,  $\sigma$  e  $\kappa_e$ , os quais estão ligados à estrutura da banda eletrônica; otimizando um valor, perde-se outro.

Uma maneira tradicional de aumentar o valor de  $ZT$  é variar a concentração dos portadores de carga. Este método é baseado no fato de que  $S$ ,  $\sigma$  e  $\kappa_e$  dependem dessa concentração de maneiras diferentes. Tal fato indica que a procura por um parâmetro de influência que possa “separar”  $S$ ,  $\sigma$  e  $\kappa_e$  é provavelmente uma forma de atingir o sucesso.

Recentes avanços no aprimoramento de  $ZT$  envolvem maneiras de diminuir a condutividade térmica  $\kappa$ , por exemplo, em sistemas (i) com elementos pesados (a massa atômica elevada reduz a frequência das vibrações atômicas, reduzindo  $\kappa_f$ ) [8] e (ii) nanoestruturados, os quais reduzem  $\kappa$  sem influência notável em  $S$  e  $\sigma$  [9]. Em suma, uma solução para o problema termoelétrico está sendo procurada usando dopagem [10,11], substituição química [12-17], variação na geometria interior do material TE (nanoestruturas, super-redes, pontos e fios quânticos) [18-20] e variação nas condições de síntese [21,22].



Existem alguns métodos físicos que podem influenciar significativamente o desempenho de um material TE, como por exemplo, aplicação de pressão externa, o que influencia fortemente a estrutura da banda eletrônica e em particular a energia do gap  $E_g$ . Entretanto, seus efeitos no parâmetro  $ZT$  são raramente investigados. Uma vez que os materiais TE convencionais são semicondutores de gap estreito com tendência à metalização a pressões relativamente baixas (5-7 GPa no  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [23], 13-16 GPa no  $\text{PbTe}$  e  $\text{PbSe}$  [24] e 8-10 GPa no  $\text{ZnSb}$  [25]), uma variação neste estreito intervalo de pressão permite a modulação de  $E_g$  e a procura por estados TE otimizados. O efeito da pressão pode ser “técnico”, ou seja, variação em  $ZT$  surge devido a uma alteração desproporcional em  $S$ ,  $\sigma$  e  $\kappa_e$  sem mudanças qualitativas nas características do material. Um caso interessante é quando a pressão permite novos estados eletrônicos ou estruturais com o aprimoramento das propriedades. Estas pressões relativamente baixas podem ser geradas *in-situ* em várias células de alta pressão. Alternativamente, o efeito de altas pressões pode ser simulado em filmes finos sob tensão no qual o filme e o substrato possuem redes “desajustadas” que geram tensionamento tensão [26] ou em síntese em alta pressão e alta temperatura (HP-HT) que podem ou aprisionar uma estrutura ou manter parcialmente propriedades de alta pressão [27,28]. A principal razão para que um método tão promissor como aplicação de pressão seja usado de maneira restrita para objetivos termoelétricos consiste na falta de técnicas que poderiam permitir medidas *in-situ* simultâneas dos três parâmetros necessário  $S$ ,  $\sigma$  e  $\kappa_e$  em uma amostra micrométrica sob pressão. Felizmente, a introdução acurada técnicas instrumentais no campo da alta pressão poderá resolver estes problemas técnicos em um futuro próximo.

Dentre os materiais termoelétricos citados, um dos mais importantes é o composto  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , considerado como o estado da arte quando se trata de aplicações no intervalo de temperaturas compreendido entre 200 e 400K. Muitos trabalhos recentes reportam o aumento da figura de mérito deste composto na forma nanoestruturada [28-32]. A maior figura de mérito já observada foi reportada por Venkatasubramanian et al. [33] com  $ZT = 2.4$  à temperatura ambiente para o filme  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Por outro lado, estudos realizados sob altas pressões indicam que este composto sofre um significativo aumento na eficiência termoelétrica a 3 GPa com  $ZT = 1.02$  [23]. Além disso, também foi reportado que o composto  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sofre uma transição estrutural para uma fase supercondutora à temperatura de 2.8 K e

pressão de 10.2 GPa [33]. Outro exemplo é o sistema  $\text{Sb}_{1,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Te}_3$  que, sob uma pressão uniaxial de 2 GPa, exibe um valor de figura de mérito duas vezes maior do que quando a pressão ambiente [34]. O entendimento da origem dessa mudança pode fornecer a chave para o desenvolvimento de novos materiais com maior eficiência termoelétrica.

A submissão de materiais sólidos a variações de pressão hidrostática é também 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 a determinação de uma equação termodinâmica 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 [35]. Alta pressão também foi usada para investigar os potenciais interatômicos sugeridos na literatura para as fases líquidas do Ge [36]. 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 semi-empíricos. Para tornar possível a previsão das pressões de transições de fase, a estrutura das fases envolvidas 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.

Baseado no que foi dito acima, o objetivo deste trabalho foi produzir a liga  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  na forma nanoestruturada, repleta de defeitos estruturais a fim de verificar suas propriedades em relação ao mesmo material encontrado na literatura, produzido por técnicas convencionais. A microestrutura foi analisada com a combinação de três técnicas experimentais, difração de raios x, calorimetria diferencial de varredura e espectroscopia Raman.

A amostra foi submetida a pressões de 0.1 a 31.7 GPa e investigada pela técnica de difração de raios x por transmissão e pela técnica de espectroscopia Raman.

## CAPÍTULO 1.

### *Fundamentação teórica*

#### 1.1. Materiais nanoestruturados e a componente interfacial.

Na atualidade, materiais nanoestruturados são definidos como materiais policristalinos de fase simples ou multifásicos com tamanho de grãos tipicamente menores que 100 nm e constituídos principalmente de cristalitos. Devido às dimensões extremamente pequenas, os materiais nanoestruturados são caracterizados por uma grande fração volumétrica de contornos de grãos ou interfaces que podem influenciar significativamente uma variedade de propriedades físicas e químicas, quando comparados aos materiais cristalinos convencionais. Esta região de contorno de grão, aqui chamada de componente interfacial (CI), pode conter até 50% dos átomos do material e sua organização e características são ainda objeto de estudo [32-34]. Podemos imaginar um material nanoestruturado com ajuda do modelo de esferas rígidas, baseado na suposição de que todos os átomos do material são da mesma espécie química, entretanto com diferentes arranjos atômicos. A estrutura será então constituída por grãos compostos por diferentes cristalitos, em forma e arranjo como mostra a figura 1.

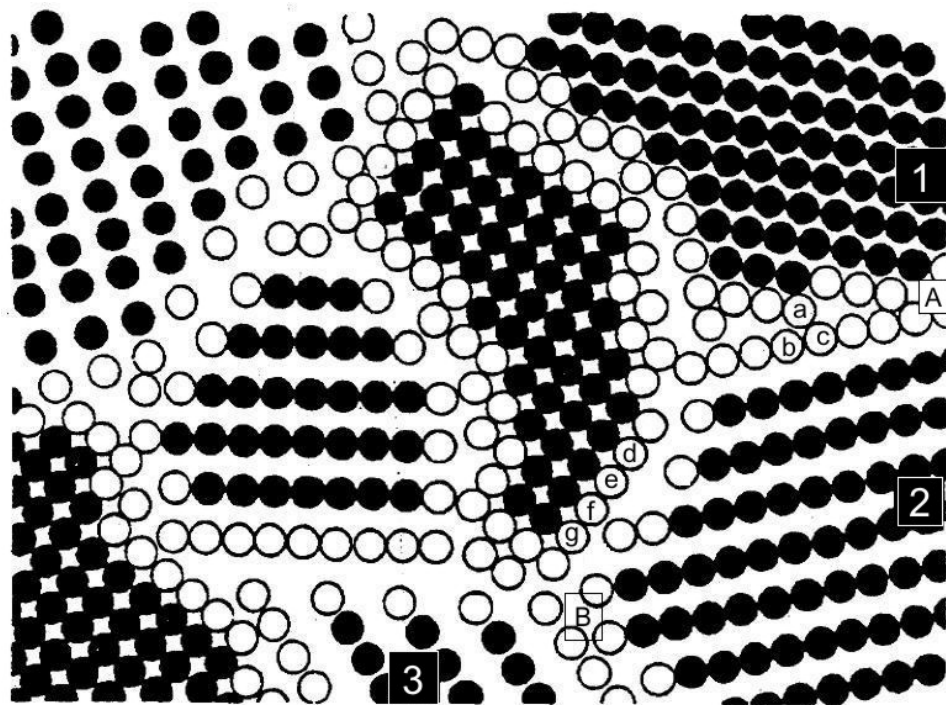


Figura 1: Representação esquemática do material nanoestruturado formado por átomos com arranjo cristalino (círculos pretos) e átomos sem arranjo definido (círculos brancos).

Os cristais da região **1**, **2** e **3** são diferentes entre si e os átomos do contorno **A** têm diferente arranjo dos átomos do contorno **B**. Note que a ordem local (número de coordenação e distâncias interatômicas) entre os átomos **abc** diferem completamente dos átomos **gfed**. Esta diferente ordem local em diferentes pontos do material mostra que esta componente não pode ser classificada nem como amorfa e nem aleatória. O que se supõe, portanto, é que esses “agregados” possuem orientação ao acaso conforme a variedade de superfícies específicas dos nanocristalitos. Isso significa que podem coexistir numa componente interfacial cerca de  $10^{19}$  arranjos atômicos diferentes, uma vez que os espaçamentos interatômicos não possuem ordem preferencial de formação. Em outras palavras, 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 [35]. 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 [36]. 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 [37] 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. Na verdade a estrutura da componente interfacial não é possível ser estudada através de técnicas diretas como, por exemplo, difração de raios x ou (EXAFS), pois sua configuração atômica não produz mais que incoerência nos raios x difratados e alargamento nas oscilações EXAFS. Desta forma, técnicas indiretas se fazem necessárias, de maneira que através de suas propriedades físicas se afere informação sobre suas características.

Uma boa estratégia para compreensão de tais estruturas é produzir uma densidade de defeitos significativa em materiais

conhecidos e verificar suas alterações, onde se faz muito interessante o uso da técnica de moagem mecânica.

## 1.2. Formação de ligas por mecano-síntese (MS)

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 livres 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 formação de ligas através do uso da técnica MS consiste em submeter à moagem mecânica uma mistura formada por dois ou mais elementos químicos, todos na forma policristalina. No primeiro estágio da moagem as forças de impacto causam cisalhamento nas partículas dos pós, resultando numa rápida redução nos componentes da mistura. Depois de um curto espaço de tempo essas partículas são soldadas a frio e re-quebradas durante todo o ciclo de colisões entre esferas e paredes formando um pó compósito ultrafino. 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 análise por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) e difração de raios x mostram que esses materiais são formados por cristalitos de dimensões nanométricas, separados por regiões interfaciais. Essas regiões interfaciais ocupam um volume considerável do material, enquanto que na componente cristalina é observada uma grande variedade de defeitos tais como, discordâncias atômicas, vacâncias, defeitos de empilhamento (*stacking faults*), etc. 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 (diminuição de partícula e aumento de  $\Delta G$ ) [38], indicando que a redução do tamanho de cristalitos está intrinsecamente ligada ao aumento de regiões de contorno. Do ponto de vista termodinâmico, podemos dizer que a redução do tamanho das partículas, que gera os

centros de defeitos, induz uma variação positiva na energia livre de Gibbs dos elementos envolvidos no processo e que a saturação desta energia é o fator limitante do processo de redução de partículas. 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 [38,39]. Para entender a reação de estado sólido de formação de uma liga, cristalina ou amorfa, por esse método, dois pontos chave são necessários: (i) Os dois elementos devem ter valor de entalpia de mistura negativo e quanto mais negativo mais favorável; (ii) se um dos tipos atômicos tiver rápida difusão produzirá uma fase amorfa enquanto que, se os valores de difusão tiverem a mesma ordem de grandeza ocorrerá à formação de uma fase cristalina. Devido à alta superfície específica que as partículas nanométricas possuem ( $\approx 10^{19}$  cm<sup>3</sup>/g) [39,40], as distâncias de difusão são diminuídas, além disso, a presença da estrutura de defeitos favorece a difusividade dos elementos do soluto dentro da matriz.

Baseados na observação experimental das características do pó compósito, de Lima e colaboradores [41] desenvolveram um modelo termodinâmico assumindo que a nucleação e crescimento de novas fases ocorrem na componente interfacial do pó compósito. Este modelo assume que o pó ultrafino produzido pela moagem é formado pela mistura de uma componente cristalina e outra interfacial. Neste modelo assume-se que a nucleação e crescimento de novas fases ocorrem na componente interfacial do pó compósito devido à grande quantidade de energia armazenada e à grande quantidade de caminhos disponíveis para ocorrer migrações atômicas. Dessa forma é admitido que possam ocorrer processos de difusão atômica em temperatura média não superior a 373 K. Termodinamicamente, a componente interfacial do pó compósito pode ser tratada como uma solução ideal. Assim, a energia livre de Gibbs e as equações de volume em equilíbrio, juntamente com os resultados para o excesso de energia livre de Gibbs em metais na forma nanométrica podem ser a chave para estimar o valor teórico da energia de ativação associada aos processos de migração atômica, difusividade atômica através dos contornos de grãos, nucleação de novas fases e crescimento de grãos. Para uma solução ideal *A-B* essas equações são escritas como:

$$\Delta G^{SI} = x_A \Delta G_A + x_B \Delta G_B - RT \left[ x_A \ln \left( \frac{1}{x_A} \right) + x_B \ln \left( \frac{1}{x_B} \right) \right],$$

$$\left( \frac{\Delta V}{V_0} \right)^{SI} = x_A \left( \frac{\Delta V}{V_0} \right)_A + x_B \left( \frac{\Delta V}{V_0} \right)_B,$$

onde  $x_i$  é a fração molar,  $(\Delta V/V_0)_i$  são os excessos de volume e  $G_i$  é a energia livre de Gibbs para a estabilização dos elementos  $A$  e  $B$  na forma nanométrica, calculados de acordo com o trabalho de Fecht [42].  $(\Delta V/V_0)_i = 0$  corresponde ao estado cristalino. A energia de ativação é a diferença entre os valores do ponto máximo B e mínimo A mostrados na figura abaixo.

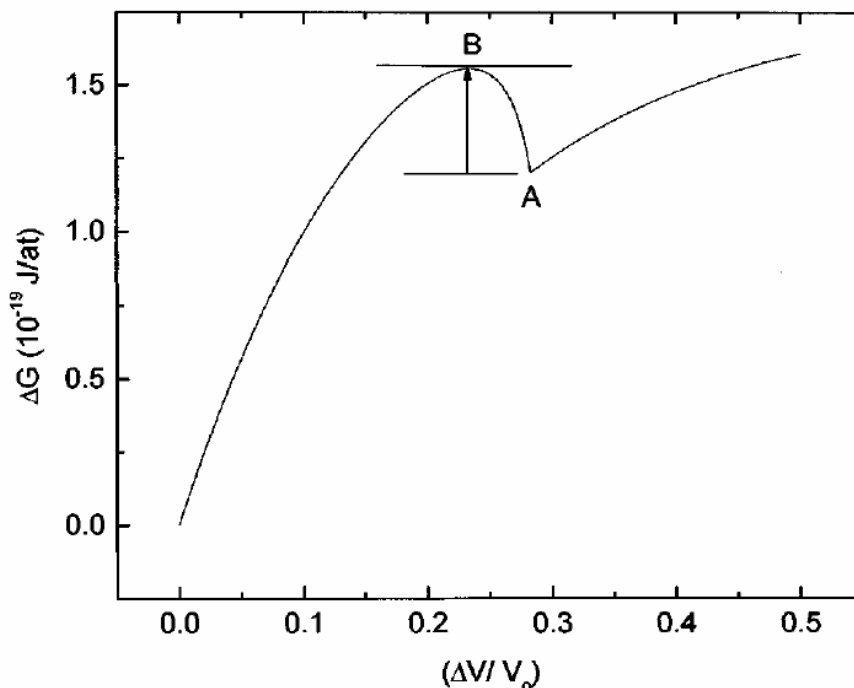


Figura 2 :  
Energia livre de Gibbs versus excesso de volume para a estabilização dos elementos  $A$  e  $B$

Observou-se que para valores da energia da ativação em torno de 0,03 eV o estado do produto final resultante da moagem mostra uma estrutura amorfa, enquanto que para valores em torno de 0,06 eV o estado do produto final apresenta uma estrutura nanocristalina. Em geral, as condições de moagem são fixadas e, conseqüentemente, a energia fornecida pelo processo de mecano-síntese é fixada. Os átomos da componente interfacial podem ter alto coeficiente de difusão atômica se o balanço de energia entre a energia fornecida menos a energia de ativação for alto. É interessante notar que durante o processo de

moagem, uma ou mais fases podem nuclear. Quando a nucleação e crescimento de duas ou mais fases ocorrem, o excesso de volume correspondente à componente interfacial do produto final pode ser pequena devido ao fato dos átomos localizados nesta componente estarem envolvidos na formação das novas fases.

Do ponto de vista prático, a técnica MS consiste em submeter à moagem mecânica uma mistura formada por dois ou mais elementos químicos. Essa mistura é encerrada em um recipiente (no caso dos estudos dessa tese foi um cilindro de aço inoxidável) junto com esferas (também de aço inoxidável), sob uma atmosfera específica (Argônio). O conjunto é montado em um moinho de bolas de alta energia (no caso dessa tese foi do tipo SPEX-8000). 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.

### **1.3. Efeito de altas pressões em materiais cristalinos e nanoestruturados**

A pressão é uma das grandezas físicas com maior intervalo de variação. No interior das estrelas de nêutrons a pressão assume o valor de aproximadamente  $10^{29}$  GPa enquanto que nas regiões do espaço de alto vácuo, a pressão do gás de hidrogênio é da ordem de  $10^{-31}$  GPa. Entre estes dois extremos, a variação de pressão é de aproximadamente 60 ordens de grandeza. Em geral, consideram-se altas pressões aquelas com valores acima de 1 GPa (cerca de 10000 atm). Esta pressão é aproximadamente duas ordens de grandeza maior que a pressão no fundo do oceano ou duas ordens de grandeza menor que a pressão no centro da terra.

A compressão da matéria leva, primeiramente, a um aumento na densidade do material comprimido, devido ao encurtamento das distâncias atômicas, tendo como conseqüência a alteração das interações entre os elementos que constituem a matéria. Dessa maneira, são produzidas modificações nos estados eletrônicos, nas ligações químicas e no nível de empacotamento dos compostos, proporcionando a obtenção de propriedades e características físicas distintas daquelas em condições ambientes.

A energia de livre de Gibbs nos fornece uma boa referência do que ocorre em um material quando submetido à pressão sem variação de



número de moles e a temperatura constante. A variação de energia de Gibbs pode ser escrita como:

$$dG = VdP - SdT$$

e portanto:

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

Como o volume é uma quantidade positiva, a energia livre deve aumentar com o aumento da pressão. Como o volume diminui com a pressão e em condição de equilíbrio estável:

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

segue que a derivada segunda de  $G$  em relação a  $P$  também deve diminuir com o aumento da pressão. Logo a variação de  $G$  para um dado material, numa única fase, submetido a um aumento de pressão hidrostática, num processo isotérmico, deve ser crescente e suave até um determinado valor (que por sua vez pode ser a energia de ativação para uma transição de fase ou situação em que as duas fases tem a mesma energia livre). Vale a pena ressaltar que estrutura de defeitos (vacância, discordâncias) diminui a densidade do material, e pode ser interpretado como um efeito de pressão negativa (aumento no volume), o que sugere que um material com essa característica, quando comprimido deverá primeiro competir com essa variação negativa na energia livre de Gibbs relacionada aos defeitos.

#### **1.4. Considerações gerais sobre as equações de estado (EOS)**

Os trabalhos de G. Mie e E. Grüneisen [43] apresentaram pela primeira vez a base para entendermos a física envolvida em uma equação de estado (EOS) que fornece a dependência funcional das variáveis termodinâmicas que caracterizam um estado específico de um dado sólido. A idéia central desses trabalhos baseia-se no fato de que as forças produzidas pelo calor são idênticas às forças mecânicas, tanto que em todos os metais o coeficiente de expansão térmica pode ser

proporcional ao módulo de Young. Quando o problema foi abordado novamente no século XX, o modelo teórico assumia que a lei de força entre os átomos nos metais era universal. A equação foi completamente compreendida somente quando Grüneisen escreveu seu terceiro artigo.

Recentemente, devido ao rápido avanço computacional e técnicas experimentais mais acuradas de altas pressões, o interesse pelas equações de estado foi renovado. Delas provêm importantes informações dos materiais quando submetidos a altas pressões. São amplamente usadas em geofísica, engenharia, física da matéria condensada entre outras áreas de pesquisa científica. Um progresso significativo pode ser encontrado na literatura, sobretudo nos últimos anos, no que diz respeito à descrição de propriedades da matéria condensada em termos de uma relação universal envolvendo um pequeno número de parâmetros. Especialmente, desde que Rose e colaboradores [44] propuseram que existe uma equação universal de estado válida para todos os tipos de sólidos, uma quantidade considerável de equações foram propostas. Dentre elas podemos citar as duas mais usuais que têm apresentado boa precisão: Birch–Murnaghan EOS e Rydberg EOS [45].

A equação de estado de Birch–Murnaghan decorre da teoria de Murnaghan de deformações finitas não infinitesimais da energia de deformação de um sólido à temperatura constante [46], conhecida como tensões de Euler. Birch a obteve expandindo a energia  $U$  em série de Taylor, utilizando como parâmetro da expansão a deformação linear  $\varepsilon$ , definida como:

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

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

$$P = - \left\{ \frac{\partial U}{\partial V} \right\}_T$$

a equação de estado de Birch–Murnaghan [45] toma a forma:

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

onde  $B_0$  e  $B_0'$  são o módulo de compressibilidade e sua respectiva derivada à pressão nula.

A equação de Rydberg é uma generalização da equação de Vinet que por sua vez foi originalmente concebida a partir de uma função que depende unicamente da distância interatômica normalizada [47]. Dessa maneira, uma única expressão pode ser utilizada para descrever a compressão de sólidos com ligações químicas distintas (iônicas, covalentes, Van der Waals), uma vez que a pressões elevadas a forma da equação  $P$ - $V$  é dominada por interações repulsivas de curto alcance para todas as classes de sólidos.

A equação de estado de Rydberg é escrita como [45]:

$$P = 3B_0 \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{2}{3}} \left( 1 - \left( \frac{V}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right) \exp \left[ \frac{3}{2} (B_0' - 1) \left( 1 - \left( \frac{V}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right) \right]$$

Portanto, variação de pressão hidrostática é um dos meios experimentais de propor e comprovar formas de potenciais interatômicos em função da distância. Além disso, alta pressão tem sido aplicada com sucesso para validar pseudopotenciais usados na modelagem dos diferentes tipos de estruturas de bandas encontradas em materiais semicondutores [48]. Os dados das EOS representam um excelente elo entre a descrição termodinâmica macroscópica dos materiais e modelos microscópicos da mecânica quântica. 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.

## CAPÍTULO 2.

### *Métodos*

#### **2.1. Difração de raios x (XRD)**

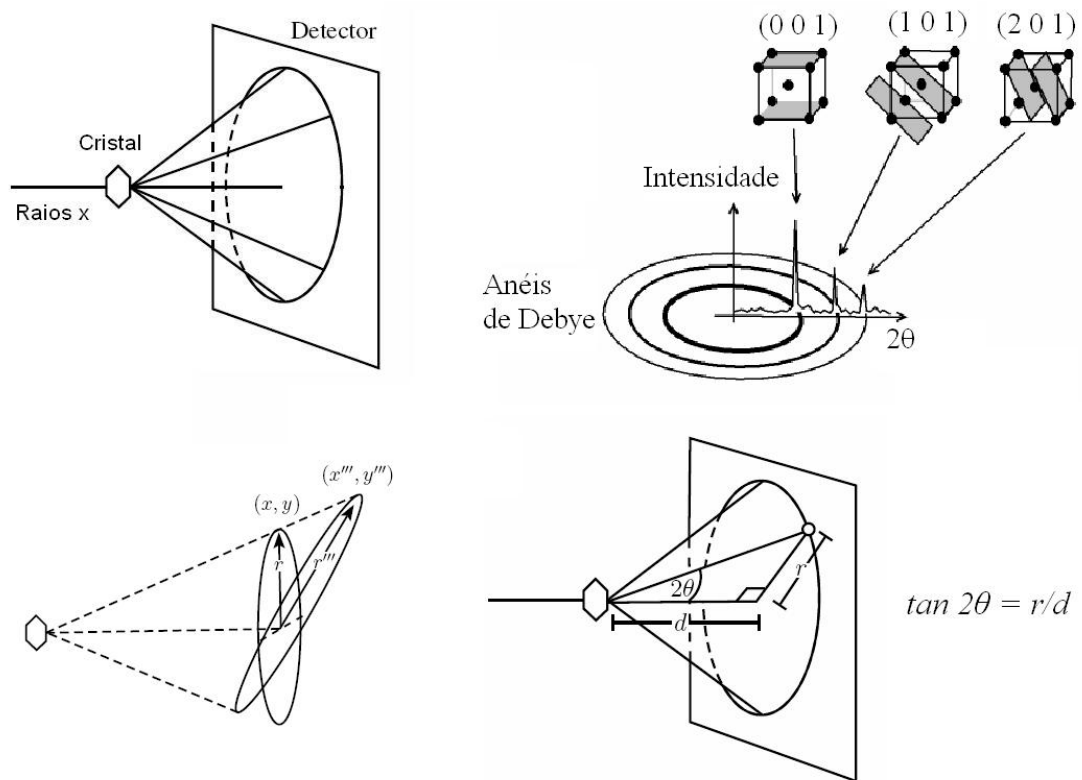
O método de difração de raios x (XRD) por pó foi desenvolvido independentemente por Debye e Scherrer (1916) e por Hull (1917,1919). Seus trabalhos são considerados clássicos de onde provêm as bases da difração por pó. Hull por exemplo, descreve muito dos fatores experimentais, tais como filtros, importância do tamanho reduzido de partículas, rotação da amostra, a necessidade de orientação randômica dos cristalitos que compõem o pó e etc [49]. De lá pra cá muito se fez e ainda se faz no aprimoramento da técnica, bem como na análise e interpretação dos dados. É sem dúvidas uma das técnicas mais poderosas e bem fundamentadas para caracterização estrutural de materiais, sendo utilizado amplamente em diversas áreas do conhecimento científico tal como a química inorgânica, mineralogia, metais e ligas, cerâmicas, polímeros e materiais orgânicos.

O método de difração por pó é de longe a melhor técnica para identificação de fases cristalinas, distinção entre estados cristalinos e amorfos, identificação de soluções sólidas, análise de microestrutura (tamanho de partícula, tensões, falha de empilhamento, etc.). É também de grande utilidade na análise qualitativa e quantitativa de fases de misturas, determinação de diagrama de fases, isomorfismo, polimorfismo, medidas de parâmetros de rede e expansão térmica, orientação preferencial, acompanhamento de reações de estado sólido, estudos *in situ* de materiais em condições extremas de temperatura e pressão.

Neste trabalho de doutorado, a técnica de XRD foi utilizada em duas geometrias diferentes: geometria convencional, ou  $\theta$ - $2\theta$  e de transmissão. Com ambas as técnicas foram realizadas: (i) acompanhamento da evolução estrutural durante o processo de fabricação da amostra; (ii) verificação de alterações estruturais após tratamento térmico; (iii) análise de microestrutura; (vi) evolução estrutural com a aplicação de altas pressões.

## 2.2. Difração de raios x por transmissão

A difração de raios x por transmissão pode ser esquematizada como na figura 3. Um feixe de raios x atinge a amostra sendo difratado pelos planos atômicos (lei de Bragg) formando cones de luz. Portanto, para cada orientação onde há interferência construtiva será observado um anel num detector posicionado perpendicularmente ao feixe. Esses anéis são também chamados de anéis de Debye-Scherrer. O ângulo de espalhamento está relacionado com a distância  $d$  da amostra e o detector e o raio  $r$  do anel pela relação  $\tan 2\theta = r/d$ .



**Figura 3 : Esquema ilustrativo para XRD por transmissão.**

Porém, na vida real as coisas não são tão simples assim. Um detector nunca fica exatamente perpendicular ao feixe, assim como não é possível medir a distância exata. Portanto, o que se faz para contornar erros sistemáticos desta natureza é calibrar o sistema com uma amostra padrão, cujos picos são bem conhecidos e as correções de ordem geométrica são baseadas no fato que um círculo de Debye deve ser estatisticamente perfeito. Após isso é feita uma integração azimutal da imagem em pixel para uma curva  $\theta$ - $2\theta$ .

### 2.3. Difração de raios x sob pressão

Experimentalmente, estudos de altas pressões são frequentemente confrontados com dificuldades práticas que complicam as medidas. Dentre elas podemos citar o reduzido volume de amostra, meios transmissores de pressão e técnicas de medidas da pressão. A superação dessas dificuldades tem impulsionado avanços científicos tanto na área tecnológica como em pesquisa básica. Novas técnicas experimentais para medidas com luz síncrotron tem permitido significativo progresso na qualidade das informações estruturais em amostras sob altas pressões.

Medidas de difração de raios x em função da pressão permitem observar o comportamento estrutural da matéria como nenhuma outra técnica. No que tange às transições de fase, pode-se dizer que é a técnica mais direta e completa. Além de transições estruturais, é possível verificar se o material possui transição topológica eletrônica [50] a qual está correlacionada com modificações na superfície de Fermi (transição topológica eletrônica também conhecida como transições de Lifshitz) que por sua vez influencia propriedades de transporte [51]. Aplicando modelos termodinâmicos semiempíricos, tais como são as equações de estado de Birch–Murnaghan ou Rydberg, podemos calcular o módulo de compressibilidade da fase em questão, assim como testar os modelos aplicados. Na figura 4 vemos um típico padrão de difração por transmissão. Os anéis concêntricos contínuos correspondem à interferência construtiva no feixe difratado pelo silício. Como o diamante é um monocristal e não há planos orientados estatisticamente distribuídos como em um pó, seu padrão é visto como pontos com índices de Müller bem definidos. Nesse padrão pode-se ver que o argônio é o transmissor de pressão e a pressão na célula é pelo menos maior que 1.3 GPa, pois o argônio transita da forma gasosa para um cristal de simetria cúbica. Vale lembrar que mesmo nessas condições, tanto o Ar como o Ne continuam proporcionando condições hidrostáticas por se tratar de estruturas altamente compressivas ( $B_0$  da ordem de 1 GPa).

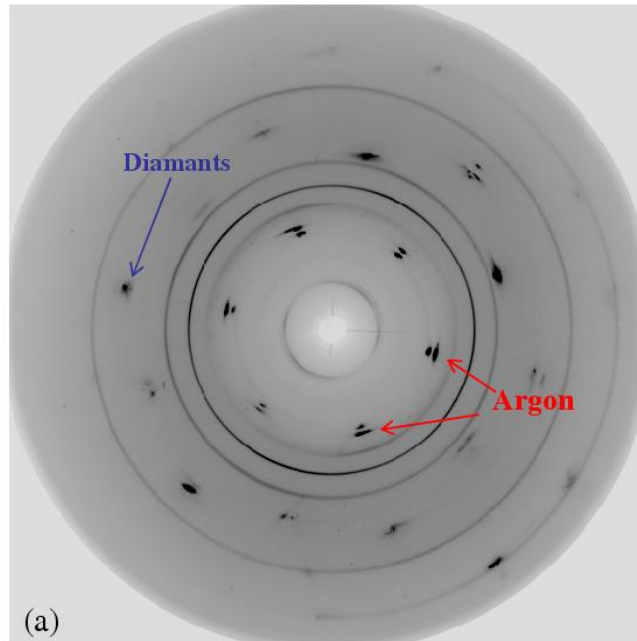


Figura 4 : XRD por transmissão do silício padrão no interior de uma célula de diamante cujo meio transmissor de pressão é o argônio.

#### 2.4. O método de Rietveld

Usualmente, monocristais são usados para a determinação de estruturas de cristais. Porém, a maioria dos materiais é encontrada na forma de pó. Para tentar resolver essa dificuldade, Hugo Rietveld desenvolveu um método que ficou conhecido como Método de Rietveld para determinar e refinar estrutura cristalina de materiais a partir de padrões de difração de raios x obtidos de materiais policristalinos. Este é um método iterativo que a partir de um modelo estrutural de partida tem como condição de convergência a minimização das diferenças quadráticas [52].

O Método Rietveld pode ser usado para o refinamento simultâneo de vários parâmetros estruturais, tais como parâmetros de rede da célula unitária ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ), posições atômicas dos átomos da base ( $x, y, z$ ), ocupação dos sítios, análise de microestrutura (distorção de rede, tamanho de cristalito, etc). O refinamento é feito usando o padrão de difração medido para a amostra. Um pré-requisito básico para o refinamento Rietveld é algum conhecimento de cristalografia e utilizar dados de boa qualidade, isto é, os picos de Bragg devem estar representados por no mínimo dez pontos com incremento de  $2\theta$  constante. O ajuste é considerado de boa qualidade quando o padrão de difração experimental é bem simulado.

A partir do refinamento da estrutura, são obtidos os melhores parâmetros de rede, densidade e percentual de fases. A análise da microestrutura, tamanho médio de cristalitos e estrutura de defeitos de materiais nanoestruturados podem ser calculados usando a relação de Williamson-Hall [53]

$$\left( \frac{\beta_t \cos \theta}{A\lambda} \right)^2 = \frac{1}{\langle d \rangle^2} + \sigma_p^2 \left( \frac{\sin \theta}{A\lambda} \right)^2,$$

onde  $\beta_t$  é largura total a meia altura,  $\theta$  é o ângulo de difração,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios x,  $A$  é uma constante,  $\langle d \rangle$  é o tamanho médio dos cristalitos e  $\sigma_p$  ( $\Delta \langle d \rangle / \langle d \rangle$ ) é a compressão relativa no cristal. Uma linearização gráfica desta relação conduz aos valores de  $\langle d \rangle$  e  $\sigma_p$  para as redes em questão. Vale salientar que a fórmula de Scherrer:

$$\langle d \rangle = A\lambda / \beta_t \cos \theta$$

é uma particularização da equação Williamson-Hall, 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. A fim de contornar esse problema considera-se um padrão bem cristalizado (teoricamente livre de defeitos e deformações) como padrão interno ao refinamento.

Para descrever o formato dos picos de XRD, utilizou-se neste trabalho, a função perfil ( $H_{ph}$ ) pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hasting Modificada (pV-TCHZ)[54]. Esta equação, que consiste de uma convolução entre uma função pseudo-Voigt e uma função que considera assimetrias nos picos de difração, é recomendada para o estudo de materiais nanoestruturados. Desta maneira, a largura a meia altura total ( $\beta_t$ ) é obtida o mais livre possível do alargamento instrumental.

Outras características da microestrutura tal como defeitos de empilhamento e anisotropias estruturais também podem ser avaliados



como propõe Stephens [55,56]. Defeitos de empilhamento, por exemplo, produzem certa incoerência no feixe difratado, que por sua vez podem ser responsáveis por dois efeitos no padrão: mudança de intensidade relativa entre os picos (empilhamento em determinados planos cristalinos) e/ou afastamento entre os picos da mesma fase. Entretanto o modelo de Stephens, recentemente implementado no código GSAS é apropriado somente para o primeiro efeito deixando o segundo como um assunto em aberto [55,57].

## 2.5. Células de bigornas de diamante (DAC)

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 (DAC- *diamont anvil cell*) é o mais poderoso dispositivo de alta pressão, que completou 50 anos de evolução no ano de 2008 [58,59] e continua em dinâmico processo de aperfeiçoamento. De lá pra cá tem ajudado físicos, químicos, engenheiros e geocientistas em pesquisa avançada em materiais. O uso da DAC permite alcançar pressões de até de uma centena de GPa em condições hidrostáticas [60]. 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 ( $P=F/A$ ). Por isso, o uso da DAC diminuiu consideravelmente a quantidade de amostra utilizada, sendo esta da ordem de microgramas. Conseqüentemente, uma das grandes realizações da física de altas pressões foi, justamente, o desenvolvimento e a implementação de uma serie 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 serie 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, entre outras.

Numa DAC, os diamantes, na forma “brilhante”, têm sua extremidade lapidada paralelamente à base (mesa), até um diâmetro de cerca de 500  $\mu\text{m}$  (culassa) (figura 5). Todas as dimensões do diamante variam conforme sua utilização. 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 [61]. Por exemplo, para difração de raios x, a abertura angular deve ser a maior possível, fato que exige altura limitada (diamante do tipo Boehler) [62]. Para espectroscopia Raman é fundamental que o diamante seja o mais perfeito possível. A topologia do diamante também pode ser melhorada para medidas mais sensíveis tais como EXAFS e dicroísmo magnético polarizado. Porém, essas modificações reduzem a faixa de pressão de utilização por tornar o diamante mais frágil.

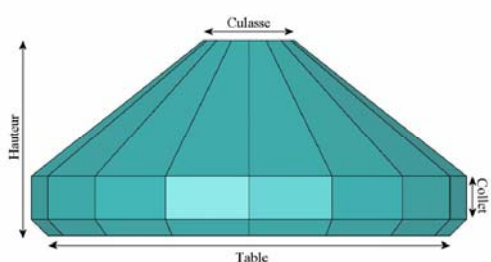


Figura 5: Ilustração de diamante lapidado para uso em células de alta pressão do tipo DAC.

Normalmente, um dos diamantes é fixo a uma base cilíndrica, cuja posição horizontal pode ser ajustada mediante 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 os dois diamantes. O paralelismo das faces opostas dos dois diamantes é verificado (franjas de interferência) após assentamento dos diamantes na DAC.

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 (MDAC- *membrane diamond anvil cell*) do tipo Chervin [63], ilustrada na Figura 6.

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  $10 \text{ cm}^2$ , 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 será de 40 GPa [63].

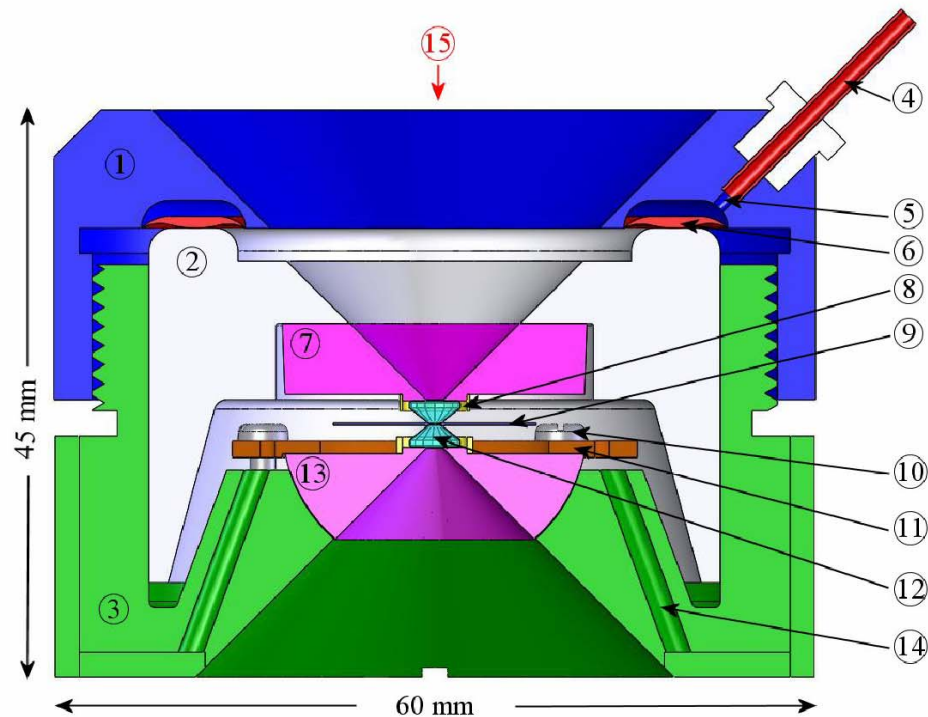


Figura 6: Esquema ilustrativo da MDAC: 1) Capô; 2) pistão; 3) corpo; 4) capilar; 6) membrana; 9) junta; 12) diamantes; 15) abertura da célula (acesso óptico).

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, como mostra a Figura 7.

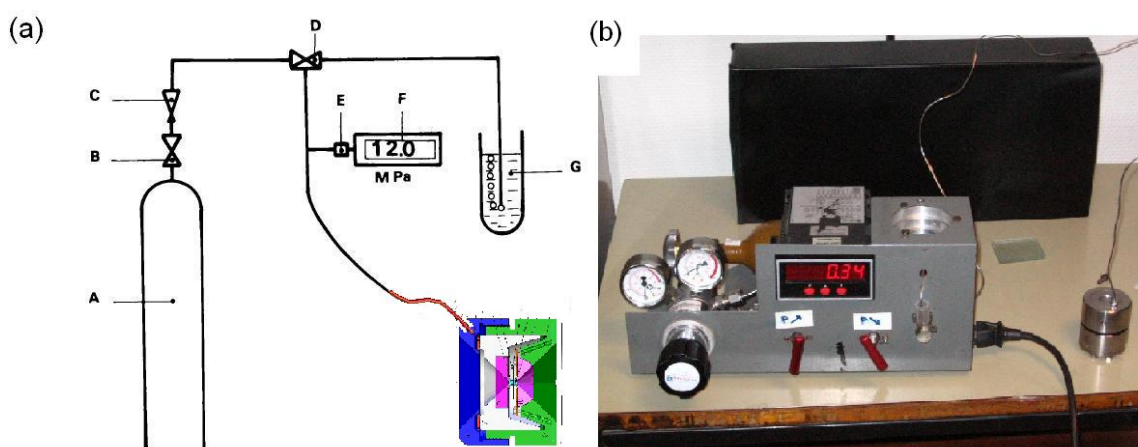


Figura 7: (a) Diagrama esquemático da pressurização da membrana: (A) tanque de He; (B) válvula isolante; (C) válvula de liberação; (D) válvulas micrométricas duplas; (E) medidor de pressão; (F) display digital; (G) recipiente com líquido para controlar vazamento de He; (H) MDAC. (b) Foto do sistema pronto para iniciar as medidas.

As duas principais características da membrana para gerar pressão na célula são [64]:

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.

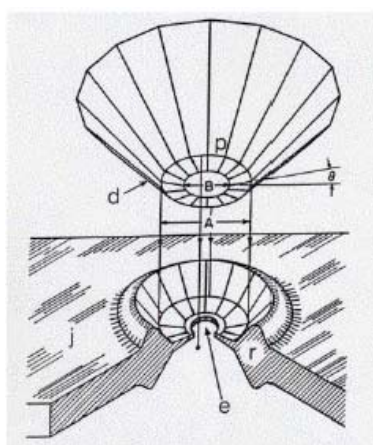


Figura 8: Impressão feita pelo diamante (d) e orifício na junta (j): culassa do diamante (A), diâmetro do orifício (B), espessura (r) da junta dentro do orifício (e) .

Para gerar pressões hidrostáticas nas DAC's, a amostra deve ser acondicionada em um orifício feito em uma lâmina metálica, chamada junta ou gaxeta, com cerca de 200  $\mu\text{m}$  de espessura. Esta junta metálica pode ser de diversos materiais tais como aço inoxidável ou CuBe, INCONEL ou Rh entre outros, conforme o intervalo de pressão bem como a técnica experimental de medida. A junta é primeiramente pré-imprensa entre os dois diamantes (Figura 8). No centro desta impressão é aberto um orifício circular, com diâmetro de no máximo a metade da marca impressa (metade da culassa). Em seguida, a junta é colocada sobre um dos diamantes, observando-se a mesma orientação na qual ela foi pré-imprensa. A amostra é colocada entre as duas bigornas de diamantes opostas de faces planas e paralelas. A pressão é aplicada quando duas bigornas são empurradas uma contra a outra.

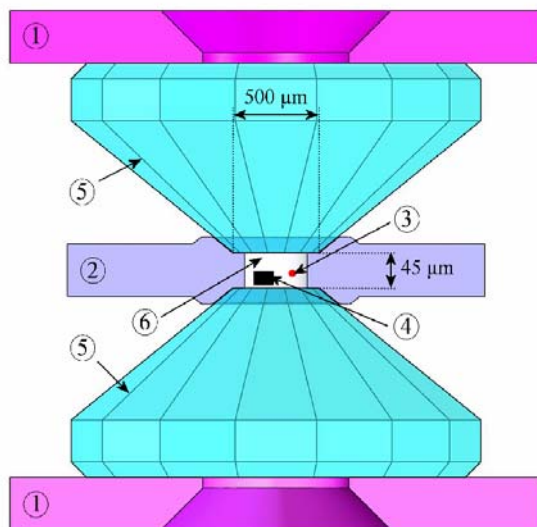


Figura 9: Esquema ilustrativo do princípio de funcionamento da câmara de bigornas de diamantes (DAC): 1) suporte do diamante com acesso óptico; 2) junta metálica com orifício; 3) esfera de rubi; 4) amostra; 5) diamantes; 6) meio transmissor de pressão.

Na figura 9 mostramos uma DAC fechada e inundada com um meio transmissor de pressão. 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 meios gasosos são mais versáteis e permitem chegar até uma centena de GPa em condições hidrostáticas [61]. Para verificação do fechamento da célula é observada a redução do diâmetro do furo na junta.

Junto com a amostra, um pequeno cristal de rubi esférico é posto no orifício da junta metálica. A fluorescência do rubi é fortemente dependente da pressão aplicada e possibilita medidas precisas da pressão no interior da DAC com resolução de aproximadamente 10 MPa [65]. A pressão então pode ser determinada através da seguinte relação:

$$P(\text{GPa}) = 380.8[(\nu / \nu_0)^5 - 1]$$

onde  $\nu$  são os números de onda referente a primeira linha,  $R_1$ , e  $\nu_0$  seu respectivo valor em condições ambientes [66]

## 2.6. 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 [67]:

$$\mathbf{P} = \varepsilon \mathbf{E}$$

onde  $\mathbf{P}$  é o vetor momento de dipolo elétrico induzido,  $\mathbf{E}$  é o vetor campo elétrico da radiação incidente e  $\varepsilon$  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  $\varepsilon$  pode ser descrita por um desenvolvimento em série de Taylor da coordenada  $q$ , ou seja,

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \left( \frac{d\varepsilon}{dq} \right)_0 q + \dots$$

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  $\nu$  é a frequência do modo de vibração e  $\nu_0$  a frequência da radiação incidente, o momento de dipolo induzido será:

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

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:

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

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.

As frequências dos modos de vibração Raman estão diretamente relacionadas às forças restauradoras, e portanto aos potenciais interatômicos. Assim, as frequências dos modos vibracionais medidos fornecem 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/amorfas 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 [68].

## **2.7. Calorimetria diferencial de varredura (DSC).**

A calorimetria diferencial de varredura (DSC-*Differential Scanning Calorimetry*) é um método de medida bem estabelecido usado numa ampla escala de diferentes áreas de pesquisa. Medidas DSC permitem investigar a evolução térmica dos materiais e também avaliar grandezas como pureza, capacidade térmica, calor de transição, temperaturas de transições vítreas, relaxação térmica e suas respectivas variações de entalpias. As curvas DSC servem também para identificar substâncias, construir diagrama de fases e determinar graus de cristalinidade dos materiais. O sistema DSC consiste na detecção de um sinal elétrico gerado pela diferença de temperaturas entre o material de

referência, cujo comportamento com a temperatura é conhecido, e o material que esta sendo investigado.

## CAPÍTULO 3

### *Procedimentos experimentais*

#### 3.1. Síntese da liga $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

De acordo com o diagrama de fases em equilíbrio para o sistema Bi-Te, figura 10 [69] existem sete compostos cristalinos:  $\text{Bi}_7\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}$ ,  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ ,  $\text{BiTe}$ ,  $\text{Bi}_6\text{Te}_7$ ,  $\text{Bi}_4\text{Te}_5$  e  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Entretanto o único composto que possui calor de formação negativo é o  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (-77,404 J/molK ). Isso indica grande possibilidade de formação de fase única durante o processo de moagem.

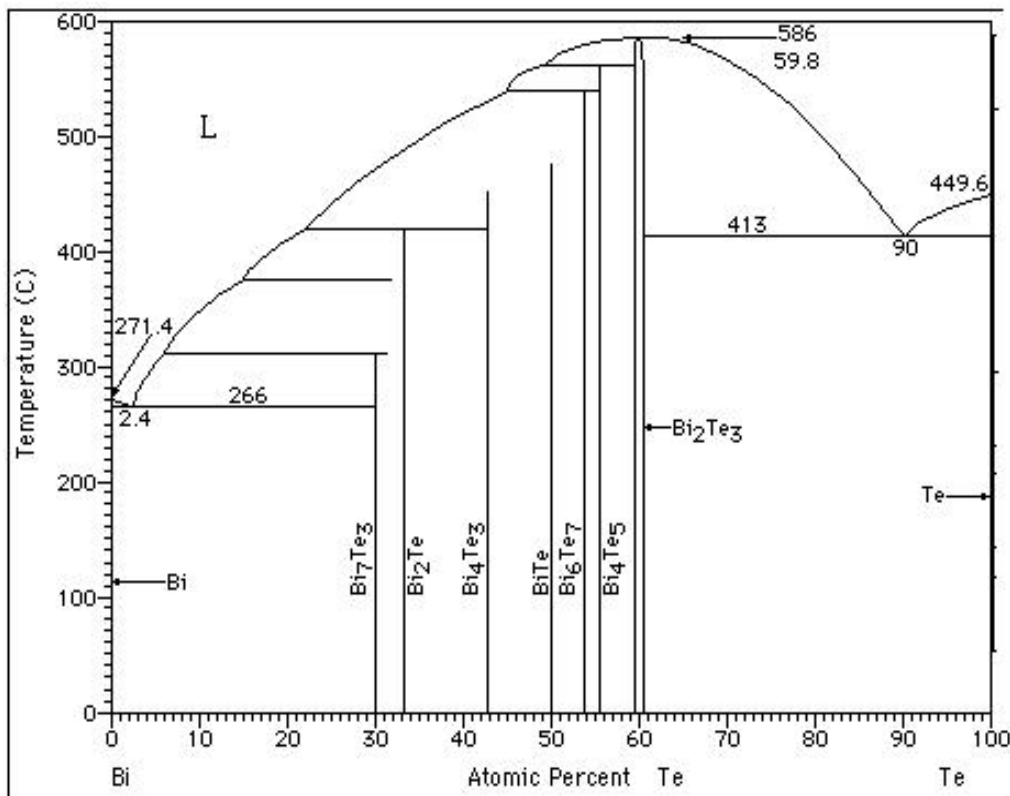


Figura 10: diagrama de fases em equilíbrio no sistema Bi-Te [70].

Conforme descrito na seção 1.2, foi submetida à moagem uma mistura de Bi (Aldrich 99.999%) e Te (Alfa Aesar 99.999%), nas proporções 40% e 60% respectivamente. A razão entre as massas de



esferas (diâmetro=11 mm) e reagente foi 7:1. Para evitar oxidações o cilindro foi selado com atmosfera inerte de gás argônio. O cilindro foi montado no moinho Spex Mixer/mill, modelo 8000. A fim de manter a temperatura de moagem próxima à temperatura ambiente, um sistema de ventilação foi instalado próximo ao moinho para que as correntes de ar incidissem diretamente sobre o cilindro. Esse sistema também permite refrigerar o motor do moinho, possibilitando realizar moagem contínua por várias horas. O processo de moagem da mistura foi interrompido após 3 horas. Em um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex, usando a radiação  $K_{\alpha}$  do Cu ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) foi observado a extinção dos picos dos reagentes puros e formação da liga planejada. Os dois pequenos picos satélites do pico mais intenso da fase majoritária,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (ICSD#44983), foram identificados como  $\alpha\text{-TeO}_2$  (ICSD#34422) [74] (figura 11).

### 3.2. Procedimentos experimentais em condições ambiente.

Para análise estrutural das amostras em condições ambientes foi utilizado difratômetro Phillips X-Pert usando também a radiação do cobre e filtro de carbono. A estabilidade térmica da amostra moída foi estudada através da técnica de DSC, sob um fluxo de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) numa célula DSC 2010 fabricada pela empresa TA Instruments. Este pertence à classe dos calorímetros de fluxo de calor do tipo disco, onde uma quantidade de calor é trocada entre o forno de aquecimento e a amostra via uma resistência térmica. A célula é formada por um cilindro de prata (forno) que transmite calor para as amostras através de um disco de constantan. As amostras ficam localizadas em duas plataformas existentes neste disco, simetricamente dispostas. Sob cada uma destas plataformas existe um disco de cromo e o termopar constantan-cromo resultante é utilizado para determinar a diferença de temperatura entre as plataformas. Um outro termopar localizado dentro da célula é utilizado para o controle da temperatura do sistema. O gás inerte ( $\text{N}_2$ ) é usado para evitar oxidações. Uma característica deste tipo de DSC é que ele permite altas taxas de aquecimento, com taxas de tempo constante, e com volume de amostra pequeno, apresentando uma alta sensibilidade por unidade de volume. Quando o forno é aquecido, o calor flui para as amostras através deste suporte em forma de disco, se o material estudado mudar sua resposta ao fornecimento de calor, gerará sinais diferenciais proporcionais à diferença das taxas de fluxo de calor entre a

amostra e a referência. O sinal correspondente á medida  $\Delta T$  é sempre obtido como uma diferença de potencial elétrico.

Para as medidas Raman foi utilizado laser de Ar<sup>+</sup> (514,5 nm) com foco de 5  $\mu\text{m}$  e potência de 400  $\mu\text{W}$  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 foram 2x1800 segundos. As frequências Raman foram determinadas fazendo um ajuste dos picos usando curvas lorentzianas e a incerteza foi menor que 1  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.3. Procedimentos experimentais para medidas em altas pressões

Para experimentos de difração de raios x sob pressão uma célula de diamante do tipo MDAC com abertura angular de 56° foi montada no *Laboratoire de Physique des Milieux Condensés*, Paris VI, França. Uma pequena fração do pó foi colocada entre dois diamantes e transformada em uma pastilha de aproximadamente 15  $\mu\text{m}$  de espessura e diâmetro de 80  $\mu\text{m}$ . Isso se faz a fim de aumentar o volume irradiado, melhorando a estatística do feixe difratado. Conforme descrito na seção 2.5 a amostra foi introduzida no orifício da junta entre os dois diamantes juntamente com uma pequena esfera de rubi. Como meio transmissor de pressão foi usado uma mistura metanol-etanol na razão 4:1. A pressão foi determinada através de medidas *in situ* da fluorescência do rubi. Condições quase-hidroestáticas durante o experimento foram monitoradas através da separação e alargamento da linha R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> do rubi.

Medidas de difração de raios x *in situ* foram adquiridas no laboratório de luz síncrotron ELETTRA, situado na cidade de Trieste, Itália. A linha de XRD do ELETTRA foi projetada para produzir um feixe de alto fluxo de fótons monocromatizados com energia entre 4 e 25 keV [71]. Foi utilizado um detector de imagem plana de 345-mm da marca Mar Research. As distâncias e distorções geométricas dos anéis de Debye-Scherrer foram calibradas fazendo uso da difração do Si padrão realizado nas mesmas configurações do restante das medidas. O comprimento de onda usado foi de  $\lambda = 0.68881 \text{ \AA}$ . Para cada coleta o detector ficou exposto 10 minutos ao feixe difratado.

As imagens de difração em 2D foram integradas azimutalmente para obter os difratogramas em  $2\theta$ . A informação estrutural foi obtida

por refinamento Rietveld dos espectros integrados usando o pacote GSAS [72].

Medidas de espalhamento Raman sob pressão foram realizadas no Laboratoire de Physique des Milieux Condensés, Paris VI, França, usando uma célula de bigorna de diamantes à membrana. As pontas de atuação dos diamantes possuíam 400  $\mu\text{m}$  de diâmetro. O meio transmissor de pressão usado nas medidas foi gás néon, carregado a pressão de aproximadamente 160 MPa por um método opticamente monitorado [73]. A junta (perfurada conforme procedimento já descrito) foi colocada em cima do diamante e uma amostra de aproximadamente 50x60x20  $\mu\text{m}$  foi posicionada no centro do orifício, na superfície do diamante, juntamente com uma esfera de rubi. Foi utilizado laser de  $\text{Ar}^+$  (514,5 nm) com foco de 5  $\mu\text{m}$  e potência de 400  $\mu\text{W}$  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 2x1800 segundos.

## **CAPÍTULO 4**

### ***Resultados e discussões***

#### **4.1. Resultados estruturais, térmicos e ópticos da liga $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ em pressão ambiente.**

##### **4.1.1. Difração de raios x**

O refinamento estrutural foi realizado usando o método Rietveld [52] através do programa GSAS [72] aplicando-se a função modificada de Thompson-Cox-Hasting [54]. Esta função leva em consideração o alargamento causado por tamanho de cristalitos de acordo com a aproximação de Scherrer, e também pelo alargamento causado por micro deformação conforme discutido na seção 2.4. Foram considerados efeitos instrumentais medidos com uma amostra padrão de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  a fim de obter resultados mais precisos para larguras à meia altura.

A figura 11 mostra o resultado do refinamento estrutural, o qual está representado pela linha preta. Observando a curva de diferença logo abaixo em cinza, podemos verificar que um bom ajuste foi alcançado ( $R_{wp} = 3\%$ ). Este ajuste foi obtido considerando os parâmetros  $a = b = 4.375 \text{ \AA}$  ( $4.39 \text{ \AA}$ ) e  $c = 30.3565 \text{ \AA}$  ( $30.46 \text{ \AA}$ ), onde os valores entre parênteses correspondem àqueles oriundos da base de dados ICSD [74].

Considerando as larguras de linha deste refinamento e fazendo uso da equação de Williamson-Hall [53], obtemos para o tamanho médio de cristalito  $\langle d \rangle = 220 \text{ \AA}$  com 1,6% de microdeformação para fase  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

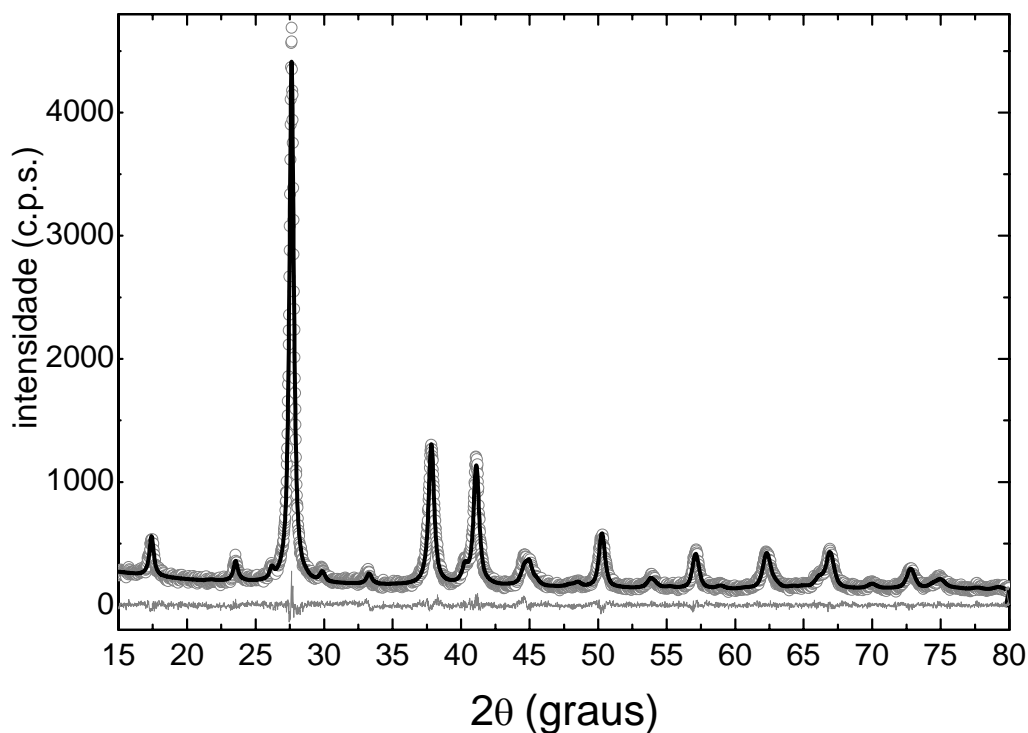


Figura 11: Refinamento Rietveld (curva preta) do padrão de difração da amostra  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (curva cinza, círculos abertos) utilizando o programa GSAS, e a diferença entre as duas (curva cinza abaixo).

Os dois pequenos picos satélites do pico mais intenso da fase majoritária,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (ICSD#44983), foram identificados como  $\alpha\text{-TeO}_2$  (ICSD#34422) [74].

As frações relativas de fase para o  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  e para o  $\alpha\text{-TeO}_2$  foram de 96% e 4% respectivamente. Devido à baixa quantidade do contaminante não é prudente extrair informações microestruturais desta fase.

#### **4.1.2. Medidas de calorimetria diferencial de varredura e tratamento térmico.**

A figura 12 mostra as medidas DSC feitas na amostra  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  como moída, registradas durante o aumento de temperatura (linha preta) e resfriamento (linha cinza) à taxa de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . As curvas A, B e C são ampliações das regiões entre as linhas pontilhadas. Na curva A, de acréscimo de temperatura, vemos dois pequenos picos endotérmicos muito próximos, em  $267$  e  $271\text{ }^\circ\text{C}$ . No diagrama de fases, figura 10 [70], vemos que a temperatura de fusão para o bismuto cristalino, no estado massivo é  $271\text{ }^\circ\text{C}$ . O primeiro pico, em  $267\text{ }^\circ\text{C}$  pode estar associado à mudança de estado de equilíbrio na mistura de Bi e Te não reagidos na componente interfacial, onde esta nova configuração faz fronteira (linha solvus) com a fase líquida. A soma da variação de entalpia para este processo que ocorre em duas etapas é de  $0,1614\text{ J/g}$ .

Materiais nanométricos tendem a ter seu ponto de fusão ligeiramente diferente àquele do diagrama de fases devido à energia que estes têm acumuladas nos centros de defeitos. Em  $452\text{ }^\circ\text{C}$  vemos um pequeno pico endotérmico, ampliado na curva B, com variação de entalpia de  $0,1254\text{ J/g}$ . Este pico pode ser associado à presença de Te puro, pois conforme o diagrama de fases [70] a temperatura de fusão desse elemento é  $449,6\text{ }^\circ\text{C}$ . Neste caso a fusão se dá numa temperatura ligeiramente maior. Esse “atraso” no registro da temperatura de fusão acontece pelo fato do Te estar embebido numa matriz fundida, que por sua vez conduz calor de maneira menos eficiente. O mesmo acontece com a fusão da fase majoritária  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  que segundo a referência [70] possui um ponto de fusão congruente em  $585,85\text{ }^\circ\text{C}$  e que nessa amostra observamos ao fim da curva, um grande pico exotérmico centrado em  $588\text{ }^\circ\text{C}$ . Na figura 12C, o pico exotérmico em  $382\text{ }^\circ\text{C}$  é seguido de um pico endotérmico centrado em  $413\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\Delta H = 3,842\text{ J/g}$ ). No diagrama de fases podemos ver que existe uma reação eutética a  $413\text{ }^\circ\text{C}$  numa mistura com 90% de Bi e 10% de Te. A reação exotérmica como veremos adiante, varia conforme a variação da rampa de aquecimento, o que sugere a cristalização de uma fase amorfa. A curva de resfriamento (curva cinza) sugere que a fusão do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  e o pico endotérmico em  $413\text{ }^\circ\text{C}$  são reversíveis, voltando ao estado original em torno de  $575$  e  $380\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente. Este conjunto de reações fornece valiosas

informações da amostra, onde vemos material não reagido não observado pela técnica de XRD.

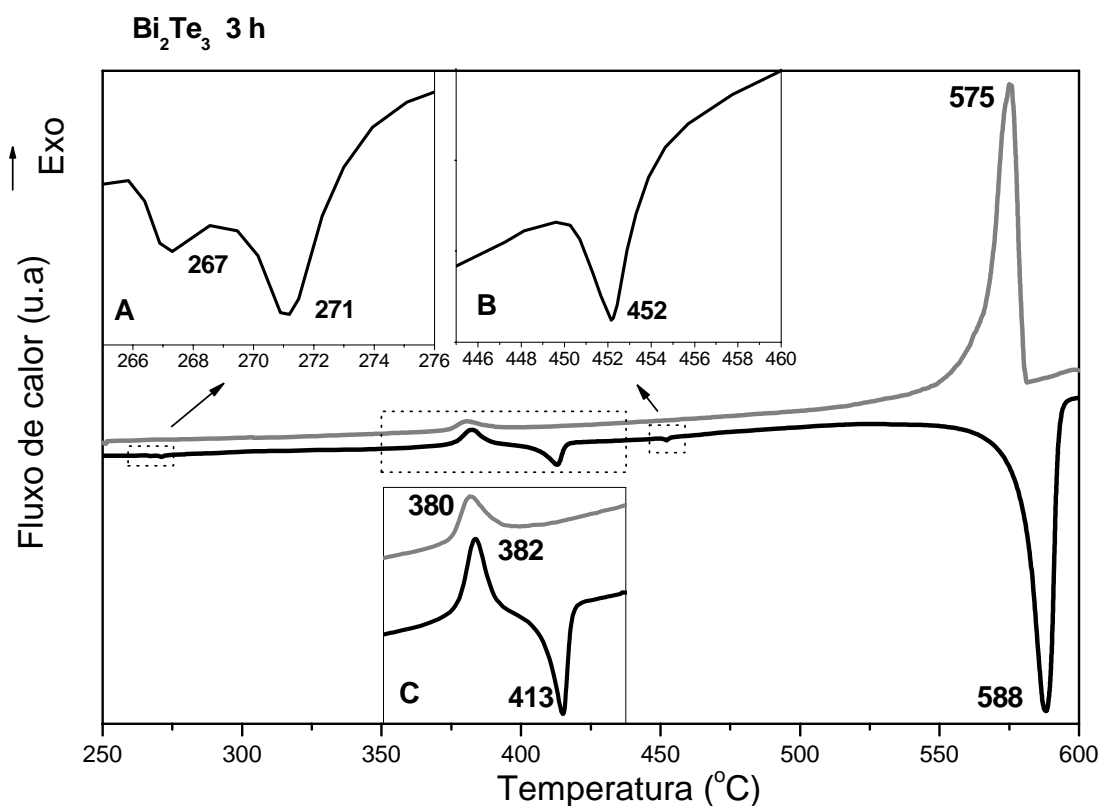


Figura 12: Curva DSC para amostra moída 3 horas durante o aumento de temperatura (linha preta) e resfriamento (linha cinza) a taxa de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Curvas A,B e C são ampliações das regiões marcadas.

Para investigar a reação exotérmica, uma boa estratégia é realizar um tratamento térmico de forma que somente essa reação ocorra e seguir suas respectivas mudanças por difração de raios x. Entretanto, a proximidade do pico exotérmico e o endotérmico que o segue, requer que se tomem alguns cuidados para efetuar o tratamento térmico de forma que apenas um dos processos ocorra. Na figura 13 mostramos o DSC feito na amostra moída 3 horas em quatro diferentes taxa de acréscimo de temperatura: 2.5, 5, 10 e  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Podemos observar que o máximo do pico exotérmico se afasta para menores temperaturas enquanto que para o pico endotérmico acontece sempre a mesma temperatura.

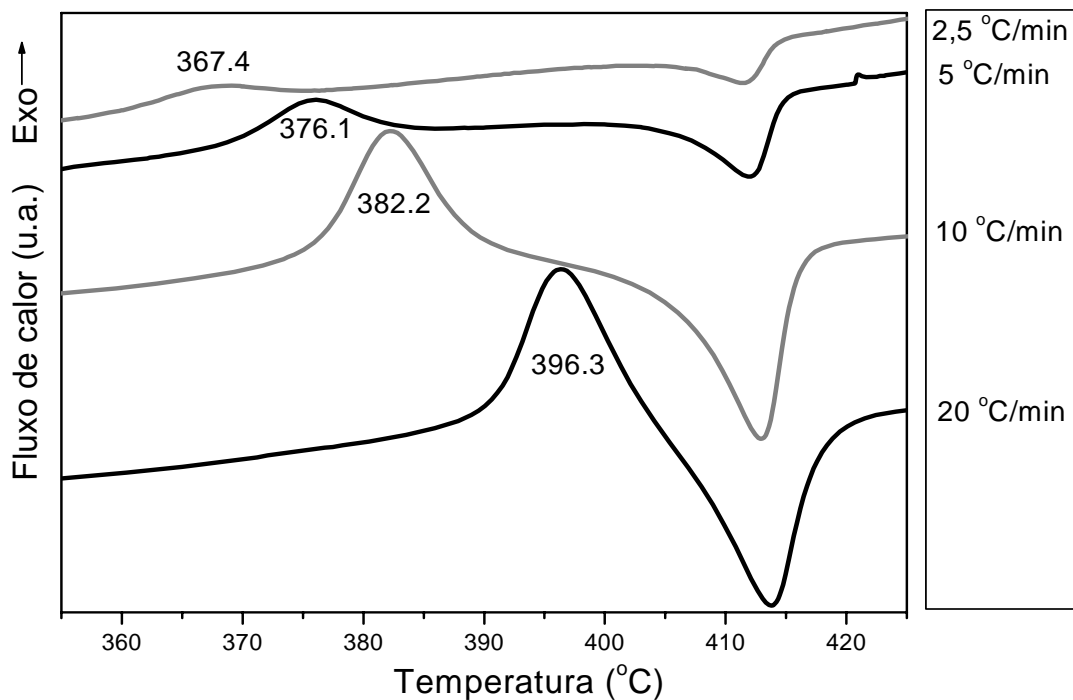
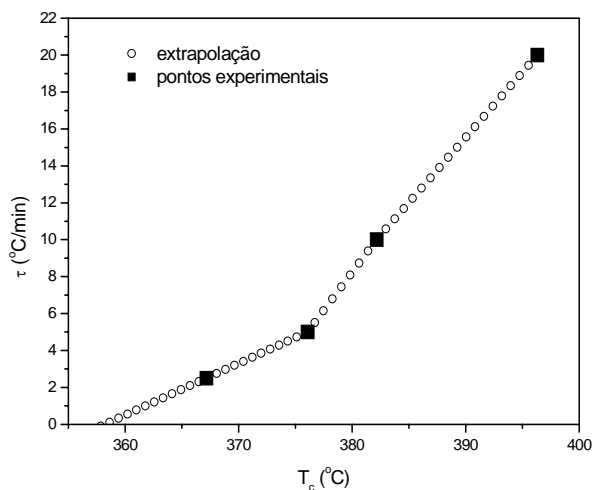


Figura 13: DSC para a amostra Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> em quatro diferentes taxas de aumento de temperatura.

Extrapolando os pontos do gráfico taxa de aumento ( $\tau$ ) versus temperatura do máximo ( $T_c$ ) (figura 14) podemos estimar a menor temperatura para que processo exotérmico ocorra. Desta análise concluímos que 358 °C para o tratamento térmico é suficiente para garantir que apenas o primeiro fenômeno ocorra. Como esta temperatura corresponde à base do pico na curva cuja taxa é 2.5 °C/min, o tratamento térmico foi realizado durante 9 horas de forma que o processo ocorresse completamente. O processo de resfriamento se deu de maneira lenta dentro do próprio forno desligado.



completamente. O processo de resfriamento se deu de maneira lenta dentro do próprio forno desligado.

Figura 14: Extrapolação dos pontos taxa de temperatura versus máximo dos picos exotérmicos para estimar a menor temperatura para ativar o processo.

Uma vez que  $T_c$  (máximo do pico exotérmico) é função da taxa de aumento da temperatura, utilizamos a equação de Kissinger [75], com certa aproximação, para calcular a energia  $E_a$  necessária para ativar a reação:

$$\ln\left(\frac{\tau}{T_c^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_c} + c$$

onde  $R=8.31J/mol K$  é a constante molar dos gases,  $c$  é uma constante arbitrária,  $\tau$  é a taxa de acréscimo de temperatura. A figura 15 mostra o método, onde a equação de Kissinger é linearizada e a inclinação da reta corresponde a  $E_a=248.3kJ/g$ .

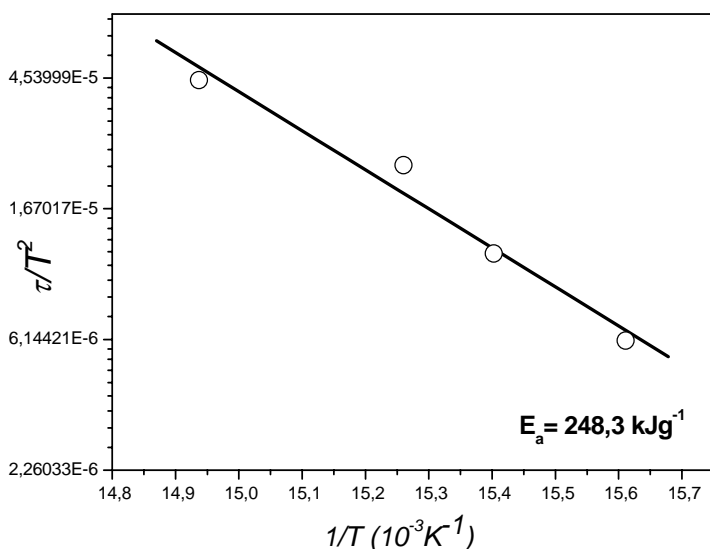


Figura 15: Linearização da equação de Kissinger para o cálculo da energia de ativação do processo exotérmico.

A figura 16 mostra o DSC com taxa de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  durante a subida (curva preta) e a descida (curva cinza) de temperatura na amostra

após o tratamento térmico. Desta figura vemos que a metodologia descrita acima foi realizada com sucesso, pois não existe qualquer vestígio do processo exotérmico na curva de aumento de temperatura. Podemos observar também que não houve mudanças nos outros fenômenos presentes na amostra como moída, que ocorrem entre  $360$  e  $420\text{ }^\circ\text{C}$ . Vemos também que as os picos em  $267$ ,  $271$  e  $452\text{ }^\circ\text{C}$  também desapareceram.



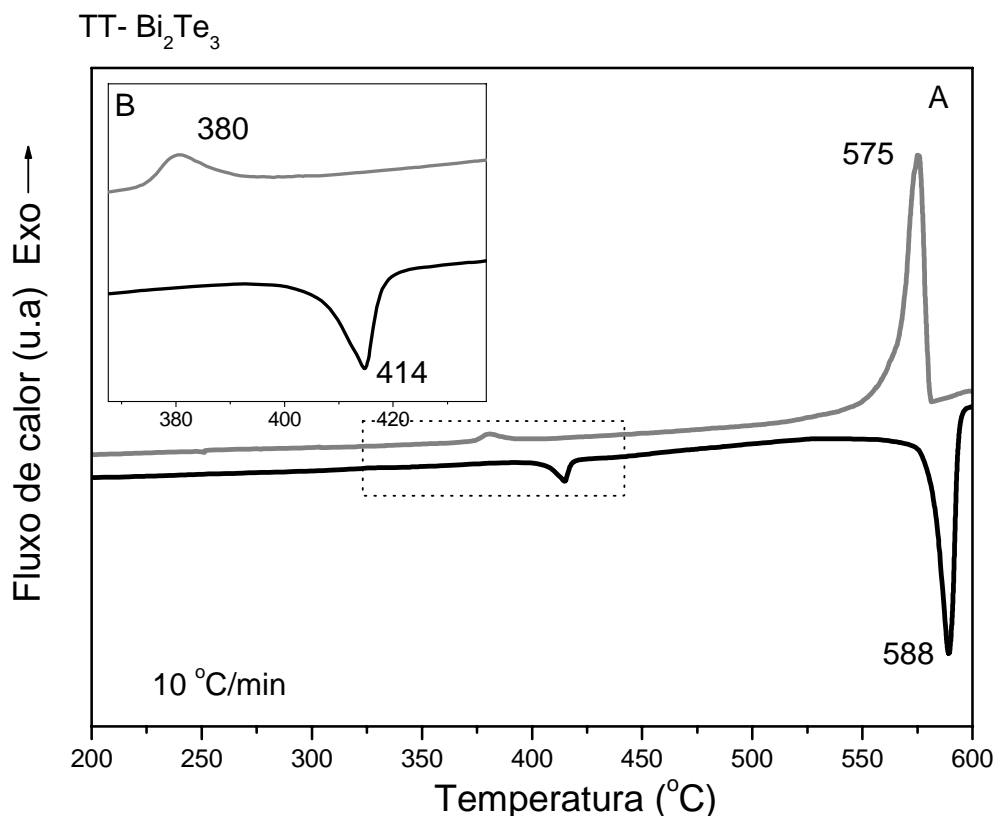


Figura 16: Curva DSC para amostra moída 3 horas durante o aumento de temperatura (linha preta) e resfriamento (linha cinza) a taxa de 10 °C/min. A curva B é ampliação da região marcada.

#### 4.1.3. Difração de raios x da amostra tratada termicamente.

Na figura 17 comparamos os padrões de difração de raios x para as amostras como fabricadas (AM- $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) em cinza e após seu respectivo tratamento térmico (TT- $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) em preto, para uma melhor visualização dos efeitos do tratamento. No detalhe mostramos a região dos picos principais e onde ocorreram as principais modificações. Vemos que o tratamento térmico promoveu uma considerável melhora na cristalinidade da fase principal  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Porém a principal diferença é o desaparecimento do  $\text{TeO}_2$  que dá lugar a um ternário  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  cartão ICSD 280627. Sendo assim é descartada a existência de uma fase amorfa e o pico exotérmico é, portanto, associado à captação de átomos de Bi e Te não reagido mais átomos de oxigênio pela fase contaminante  $\text{TeO}_2$ . Como o tratamento térmico foi feito em condições de vácuo, a grande quantidade de oxigênio da nova fase é provavelmente oriunda da componente interfacial.

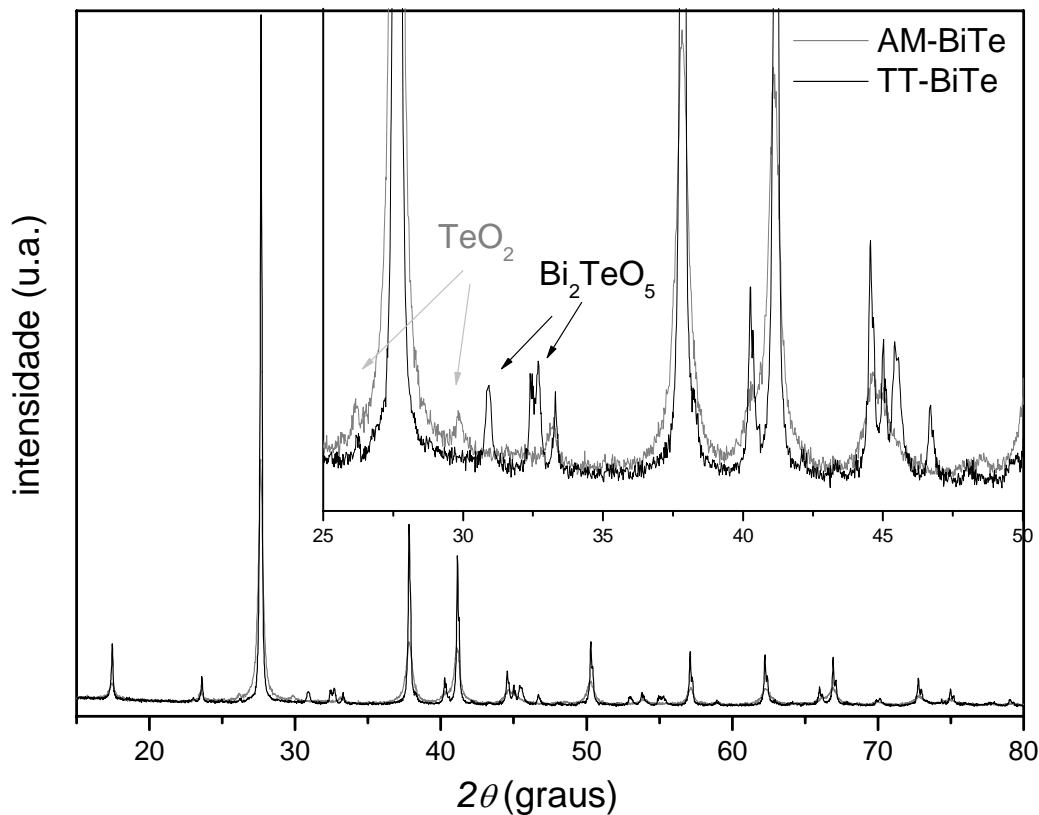


Figura 17: Comparação entre os XRD das amostras como moída (AM-BiTe), em cinza e a amostra tratada termicamente (TT-BiTe) em preto.

Similarmente ao procedimento adotado para amostra como fabricada, os parâmetros estruturais foram refinados da difração de raios x usando o método de Rietveld através do programa GSAS. A figura 18 mostra a difração de raios x para a amostra tratada (círculos abertos em cinza) e o resultado do refinamento estrutural está representado pela linha preta e a curva de diferença logo abaixo em cinza. Podemos verificar que novamente um bom ajuste foi alcançado ( $R_{wp} = 7\%$ ). Este ajuste foi obtido considerando os parâmetros  $a = b = 4.3899\text{\AA}$  e  $c = 30.5239\text{\AA}$ , valores mais próximos àqueles do cartão ICSD. Considerando as larguras de linha deste refinamento, obtemos para o tamanho médio de cristalito  $\langle d \rangle = 550\text{\AA}$  com 0.3% de microdeformação para fase  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Este resultado está de acordo com o modelo de Fetch [42] que afirma que o tratamento térmico sem fusão total da estrutura não faz a estrutura deixar de ser nanométrica. A fração de fase obtida para o  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  e para o ternário foi de 84% e 16% respectivamente. O

grande aumento relativo de contaminante indica a grande fração volumétrica da componente interfacial.

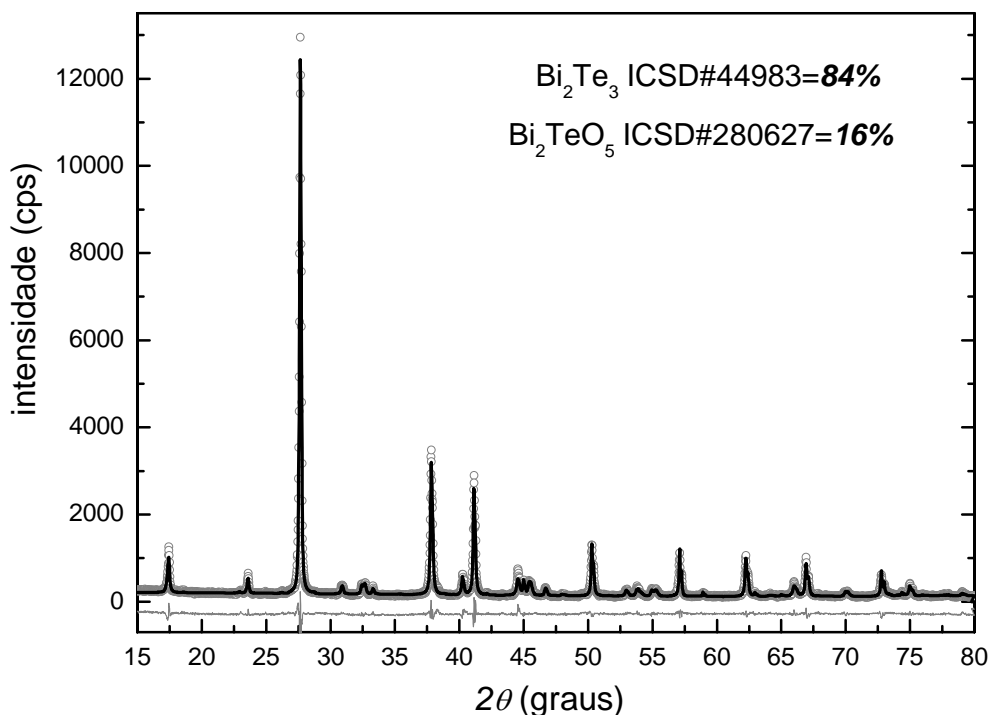


Figura 18: Refinamento Rietveld do padrão de difração da amostra TT-BiTe utilizando o programa GSAS.

Nas curvas de resfriamento de ambas as amostras (figuras 12 e 16) vemos os processos que ocorrem em torno de 414 e 380 °C permanecem praticamente inalteradas. Afim de verificar se o pico em 414 é a fusão do Bi<sub>2</sub>TeO<sub>5</sub> ou um pico eutético do sistema Bi-Te assim como determinar se o pico exotérmico da curva de resfriamento é a reversibilidade deste foi realizada difração de raios x na amostra tratada termicamente que foi usada durante a medida DSC (chamada aqui de TT-BiTe-DSC). Lembrando que, diferentemente do tratamento térmico, esta pequena quantidade de amostra passou por todos os processos até 600 °C em um recipiente hermeticamente fechado.

Devido à reversibilidade do processo, poderia ser observada a nucleação de uma nova fase com um bom grau de cristalinidade (picos estreitos e bem definidos). Porém, como se observa na figura 19 não há de fato uma nova fase, apenas uma melhor definição das linhas de difração já existentes, de ambas as fases. É razoável supor, portanto, que

a fusão reversível que acontece em 414 °C é de fato da fase ternária  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  que não possui dados termodinâmicos na literatura. O fato dela não ter sido observado na difração da amostra como fabricada, AM-BiTe, não exclui a possibilidade de que ela exista, uma vez que a técnica de DSC é também quantitativa porém muito mais sensível.

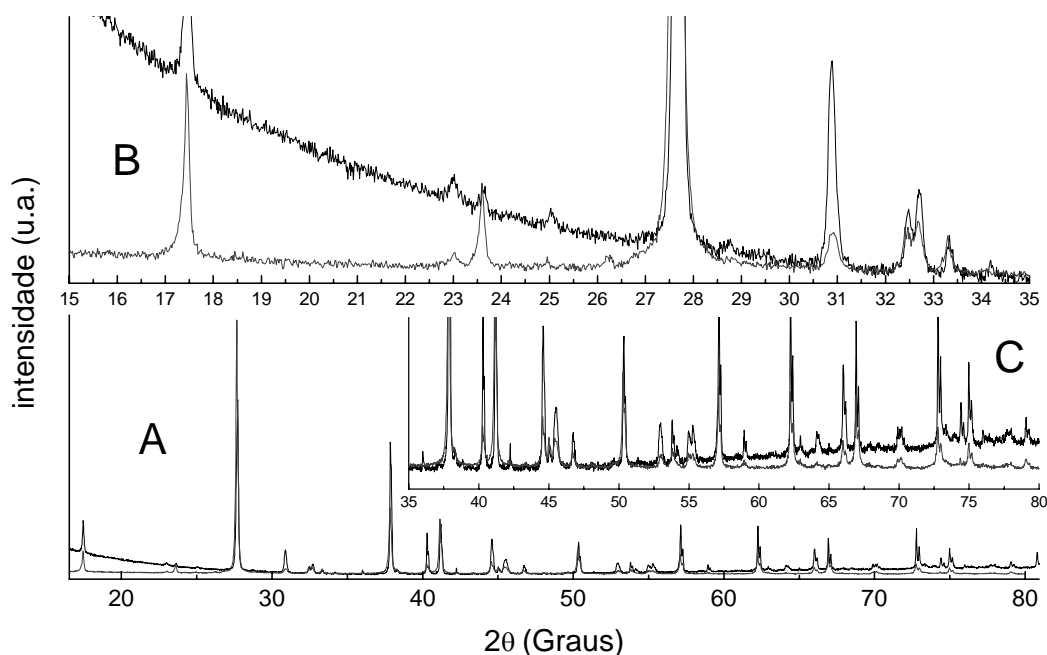


Figura 19: (A) Difração de raios x da amostra tratada termicamente em 358 °C, em cinza (TT-BiTe) e após a medida DSC mostrada na figura 16, em preto. As figuras (B) e (C) corresponde a ampliação são ampliações de  $2\theta=15$  à 35 graus e  $2\theta=35$  à 80 graus respectivamente.

Na seção seguinte, pela técnica de espectroscopia Raman, observamos os modos do  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  somente nesta ultima amostra, que mesmo em menor quantidade sobrepõe todos os modos da fase majoritária  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

#### 4.1.4. Caracterização óptica por espectroscopia Raman

Como mostrado na seção 4.1.1, a amostra AM-BiTe é constituída de duas fases, 96% de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  e 4% de  $\alpha\text{-TeO}_2$ . A fase  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  possui uma estrutura de camadas de simetria  $D_{3d}^5(R-3m)$ . Esta estrutura de camada pode ser descrita como uma seqüência de camadas monoatômicas em um arranjo hexagonal  $-\text{Bi}-\text{Te}^1-$   $[\text{Te}^1-\text{Bi}-\text{Te}^2-\text{Bi}-\text{Te}^1]-$   $[\text{Te}^1-\text{Bi}-$  [5] cujas distâncias atômicas entre  $\text{Te}^1--\text{Bi}$ ,  $\text{Te}^2--\text{Bi}$  e  $\text{Te}^1--\text{Te}^1$  são 3.04, 3.24 e 3.72 Å, respectivamente. As ligações entre os átomos

entre colchetes (chamados de sanduíche) são do tipo covalente com alguma contribuição iônica entre o Bi-Te<sup>1</sup> [76]. A principal força de ligação entre esses sanduíches ( Te<sup>1</sup>)- [Te<sup>1</sup> ) é predominantemente do tipo Van der Waals com alguma contribuição coulombiana [76]. Esta estrutura tem os seguintes elementos de simetria: um eixo trigonal perpendicular às camadas atômicas, três eixos binários paralelos às camadas atômicas, três planos espelhos que contem o eixo trigonal e são cada um perpendiculares ao eixo binário e por fim existe um centro de inversão localizado em um átomo de telúrio (Te<sup>2</sup>). A célula unitária é composta por cinco átomos de acordo com a fórmula química, que corresponde a 15 modos de vibração (fônons) para cada vetor de onda K, 12 ópticos e 3 acústicos. Esses 15 modos normais na primeira zona de Brillouin têm a seguinte representação irreduzível:

$$\Gamma_{\text{tot}} = 2A_{1g} + 2E_g + 3A_{1u} + 3E_u,$$

que se divide em modos acústicos, infravermelhos (IR, *infra-red*) e Raman ativo:

$$\begin{aligned}\Gamma_{\text{acústico}} &= A_{1u} + E_u; \\ \Gamma_{\text{IR}} &= 2A_{1u} + 2E_u, \\ \Gamma_{\text{Raman}} &= 2A_{1g} + 2E_g,\end{aligned}$$

A figura 20 ilustra a estrutura do Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> em condições ambientes e seus respectivos modos de oscilação. A existência de um centro de inversão desta estrutura impede que os modos infravermelhos sejam também Raman e vice-versa. A proibição de certos modos em Raman ocorre devido a questões de simetria da rede, que levam ao fato de que a derivada segunda da polarizabilidade em relação ao modo normal ser nula para estes modos.

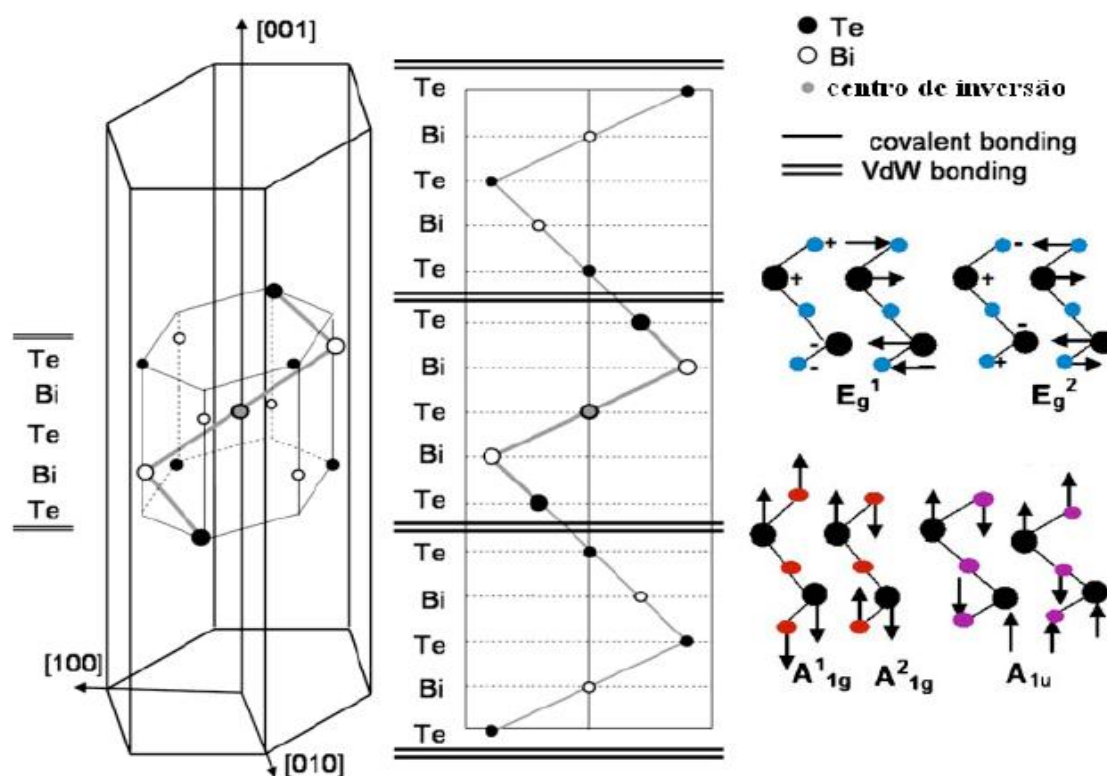


Figura 20: Estrutura do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  romboédrico e Esquema do padrão de deslocamento para os fônons na primeira zona de Brillouin. Os modos  $E_g$  e  $A_{1g}$  envolvem deslocamentos dos planos  $a$ - $b$  ao longo do eixo  $c$ .

A figura 21 mostra 6 medidas Raman consecutivas em condições ambientes da mesma amostra AM-BiTe, em regiões diferentes. Esse procedimento foi tomado a fim de verificar a homogeneidade vibracional da amostra. W. Kullmann e colaboradores [76] observaram 4 modos Raman ativos no  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ :  $E_g^1$  em  $36.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_{1g}^1$  em  $62 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_g^2$  em  $102.3 \text{ cm}^{-1}$ , e  $A_{2g}^1$  em  $134 \text{ cm}^{-1}$ ; e também 4 modos infravermelho,  $A_{1u}^1 = 120 \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_{2u}^1 = 94 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_u^1 = 95 \text{ cm}^{-1}$  e  $E_u^2 = 50 \text{ cm}^{-1}$ . O modo  $E_g^1$  está fora do intervalo de nossas medidas, e os modos Raman ativos do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  da amostra AM-BiTe apresentam variações pequenas quando comparadas com a referência [76], a saber:  $A_{1g}^1$  em  $62.3 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_g^2$  em  $103.5 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$ , e  $A_{2g}^1$  em  $133.3 \pm 0.3 \text{ cm}^{-1}$  e o modo IR em  $120.2 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$ . Isso significa que o  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  com tamanho de cristalito da ordem 22 nm não possui diferença óptica de um material na forma massiva (*bulk*).

Uma vez que foi observado um pico em  $120 \text{ cm}^{-1}$ , conforme indicado na figura 21, verificou-se todos os possíveis contaminantes tais como o  $\text{TeO}_2$  [77,78],  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  [79] bem como os reagentes puros e seus respectivos óxidos e todos eles foram descartados. Richter [80] e

colaboradores reportam que o modo infravermelho  $A_{1u}$  está situado em  $120 \text{ cm}^{-1}$ . Um modo IR somente pode ser detectado por espalhamento Raman quando a estrutura é repleta de defeitos que quebram simetrias da rede em nível local, que por sua vez quebram as regras de seleção. A grande relação entre a intensidade dos picos e o ruído de fundo, bem como as pequenas diferenças entre cada espectro, corroboram a grande quantidade de defeitos presentes na estrutura. O fato do modo, supostamente infravermelho, não se manifestar em toda amostra indica que o processo de moagem produziu nesta estrutura defeitos localmente diferentes.

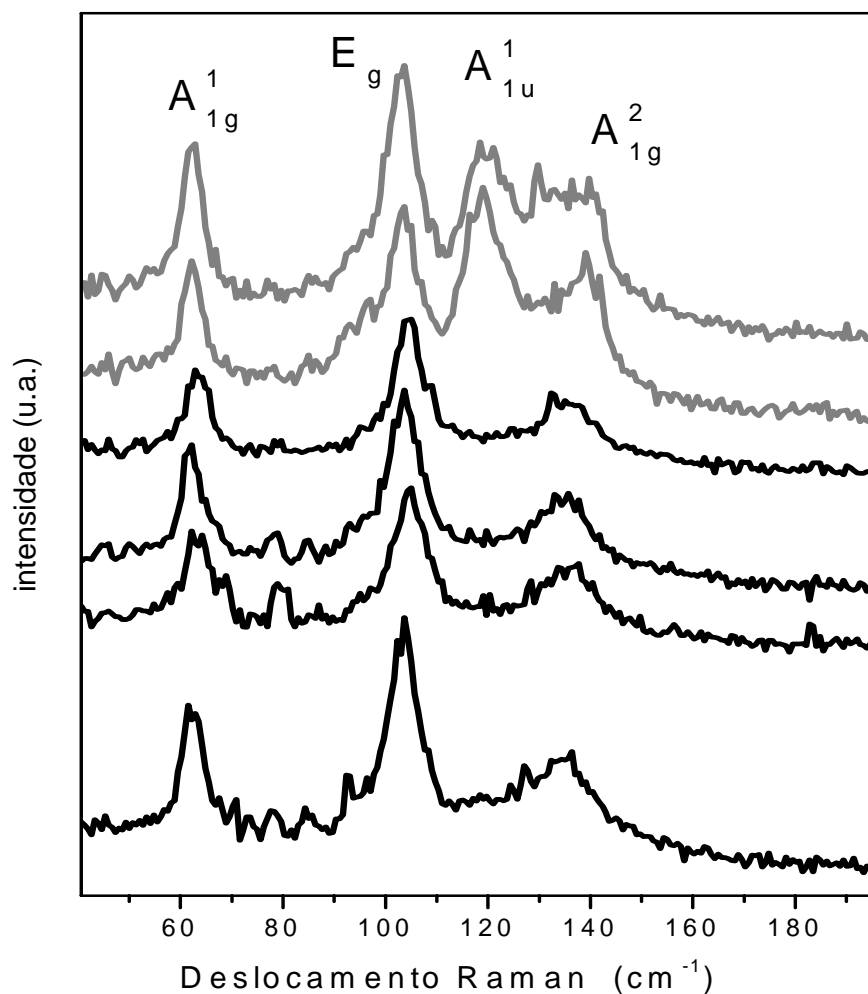


Figura 21: Espectros Raman da amostra AM-BiTe em regiões distintas afim de verificar a homogeneidade vibracional da amostra. Nos dois espectros em cinza é observado um modo proibido em  $120 \text{ cm}^{-1}$

Recentemente K. M. F. Shahil et al. [104] reportaram quebra de simetria em filmes de 4 nm à 82 nm mecanicamente esfoliados. Os resultados desses autores mostram também o modo  $A_u$  ativado em torno

de  $117\text{ cm}^{-1}$  e a relação entre as intensidades é associada à espessura dos filmes, quanto menos espesso, maior a intensidade relativa entre os picos. Observando a figura 21, portanto, podemos inferir a não homogeneidade no espectro é oriunda uma distribuição de tamanhos não uniformes na amostra.

A figura 22 mostra 12 medidas Raman em condições ambientes da amostra tratada termicamente, TT-BiTe, em regiões diferentes, escolhidas aleatoriamente. Os modos são essencialmente os mesmos, porém o modo proibido aparece em todos os espectros com intensidade e posição variando de região para região. Este é um fato curioso, pois se esperava que a energia térmica fornecida durante o tratamento relaxaria toda a estrutura fazendo o modo proibido desaparecer. Esta homogeneidade sugere que os defeitos que geram o modo proibido funcionam como uma semente, um poço de potencial que minimiza a energia do sistema fazendo com que essa estrutura seja observada em toda a amostra, além de uma maior uniformidade nos tamanhos de grãos.

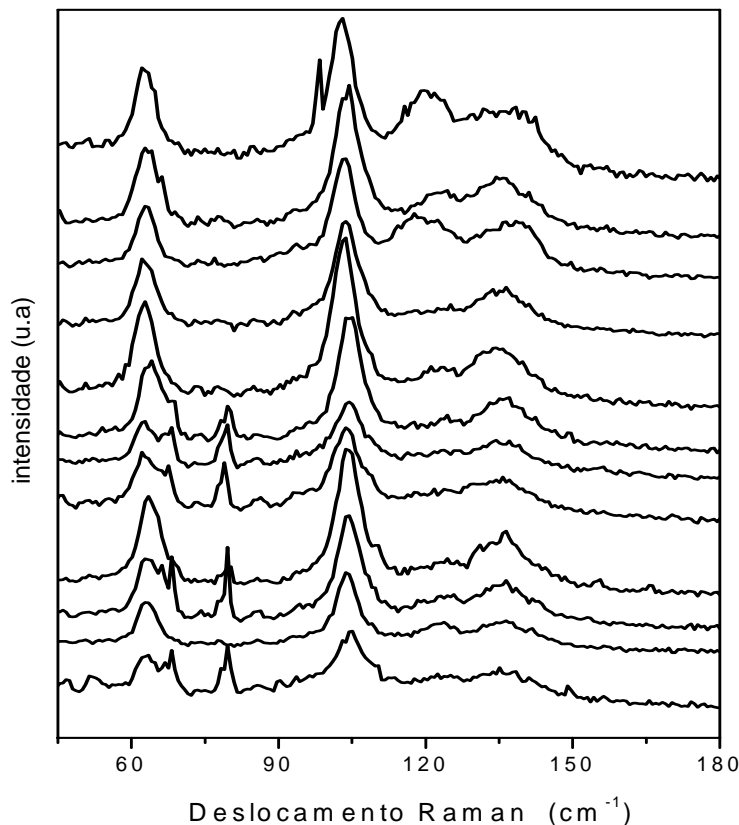


Figura 22: Espectros Raman da amostra TT-BiTe em regiões distintas afim de verificar a homogeneidade vibracional após tratamento térmico. As duas linhas estreitas entre  $60$  e  $90\text{ cm}^{-1}$  correspondem as linhas de plasma do laser (Ar).



Na figura 23 é apresentado um espectro da amostra tratada (em preto) e outro da amostra como moída a fim de comparar a relação de intensidades entre o modo proibido e os modos Raman. Para isso, os espectros foram normalizados pelo primeiro pico do espectro da amostra AM-BiTe ( $A^2_{1g}$ ). É evidente que a amostra tratada apresenta uma melhor cristalização pela melhor definição dos modos e pela relação de intensidades entre o modo proibido e os modos Raman. Vale também observar que as larguras de linha não sofreram alteração.

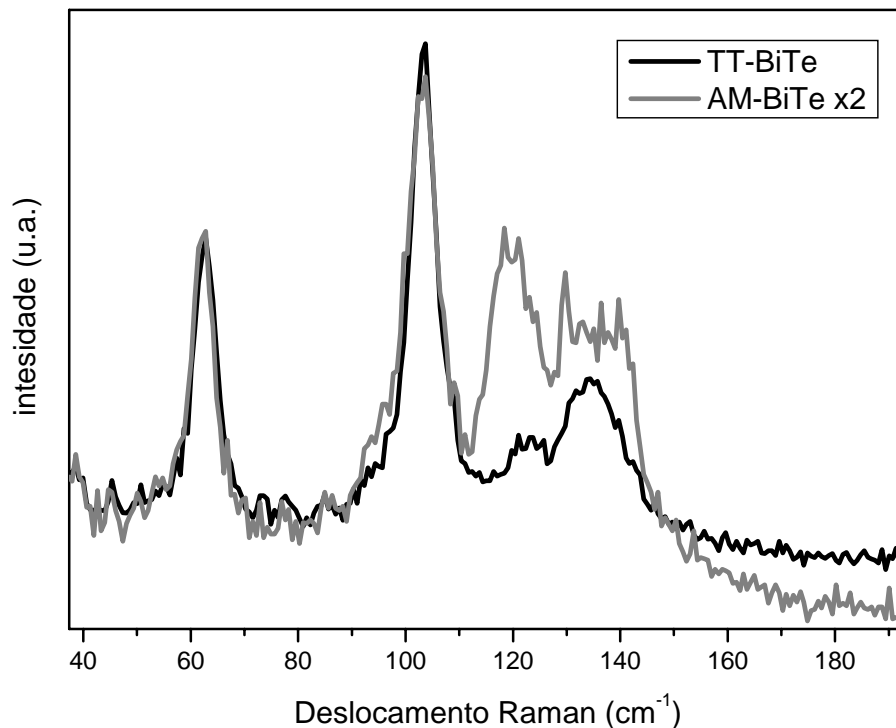


Figura 23: Comparação entre os espectros Raman das amostras AM-BiTe e TT-BiTe.

A figura 24 apresenta o espectro da amostra TT-BiTe-DSC em preto, onde podemos ver uma série de novos modos sobrepostos àqueles da fase  $Bi_2Te_3$ . Todos os novos modos foram identificados pertencentes à fase ortorrômbica  $Bi_2TeO_5$  conforme a o trabalho R. S. Klein e colaboradores [79]. Essa figura corrobora o fato de que após o tratamento térmico, sobretudo, conforme a medida DSC, que a fase que funde e recristaliza em 415 °C é de fato a fase  $Bi_2TeO_5$ .

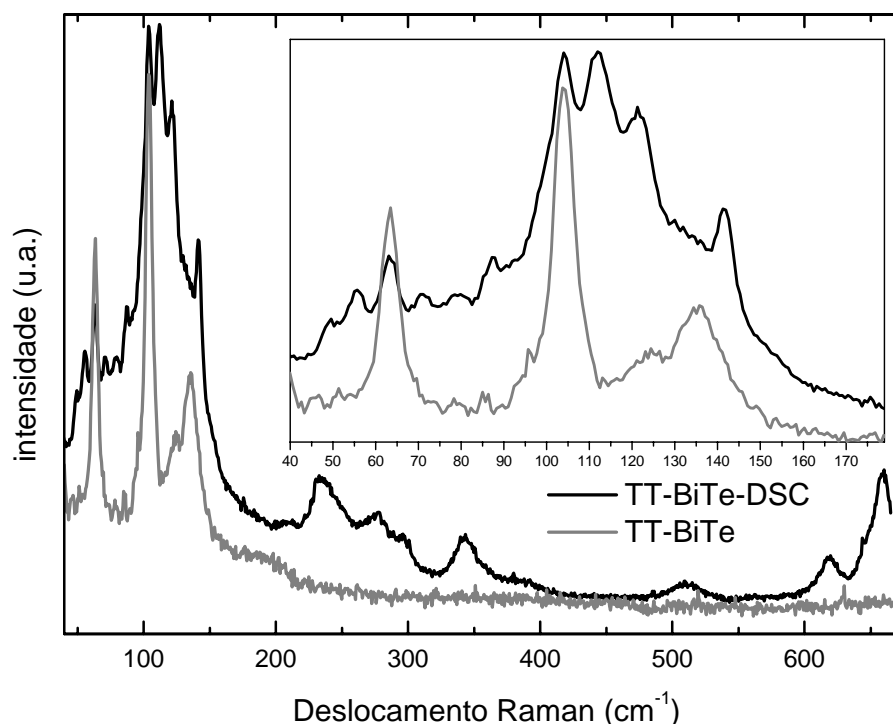


Figura 24: Comparação entre a amostra tratada, TT-BiTe (em cinza) e a amostra TT-BiTe-DSC, proveniente da medida DSC (em preto).

## 4.2. Resultados estruturais e ópticos em altas pressões.

### 4.2.1. Difração de raios x sob pressão.

As medidas de XRD *in situ* da liga  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  foram realizadas nas seguintes pressões: 0.1, 1.1, 2.5, 4.6, 6.3, 7.7, 9.1, 10.5, 12.1, 14.0, 15.3, 15.7, 17.0, 18.8, 21.1, 22.8, 28.2 e 31.7 GPa. A figura 25 mostra os padrões mais significativos para descrever o comportamento estrutural com a pressão aplicada. Com o aumento da pressão, todos os picos de difração são deslocados para valores maiores de  $2\theta$ , o que está intrinsecamente relacionado com o encurtamento dos parâmetros de rede. Também é fácil notar que todos os picos têm suas intensidades reduzidas bem como suas larguras à meia altura aumentadas.

A fase romboédrica, fase I, é observada somente até 10.5 GPa, entretanto, ela permanece como fase única somente até 7.7 GPa. Em 9.1 GPa, observa-se, pelo ombro à direita do pico mais intenso, que uma nova fase, fase II, começa a nuclear. Esta transição é completa em 12.2 GPa, porém os picos dessa fase são observados pelo menos até 14 GPa.

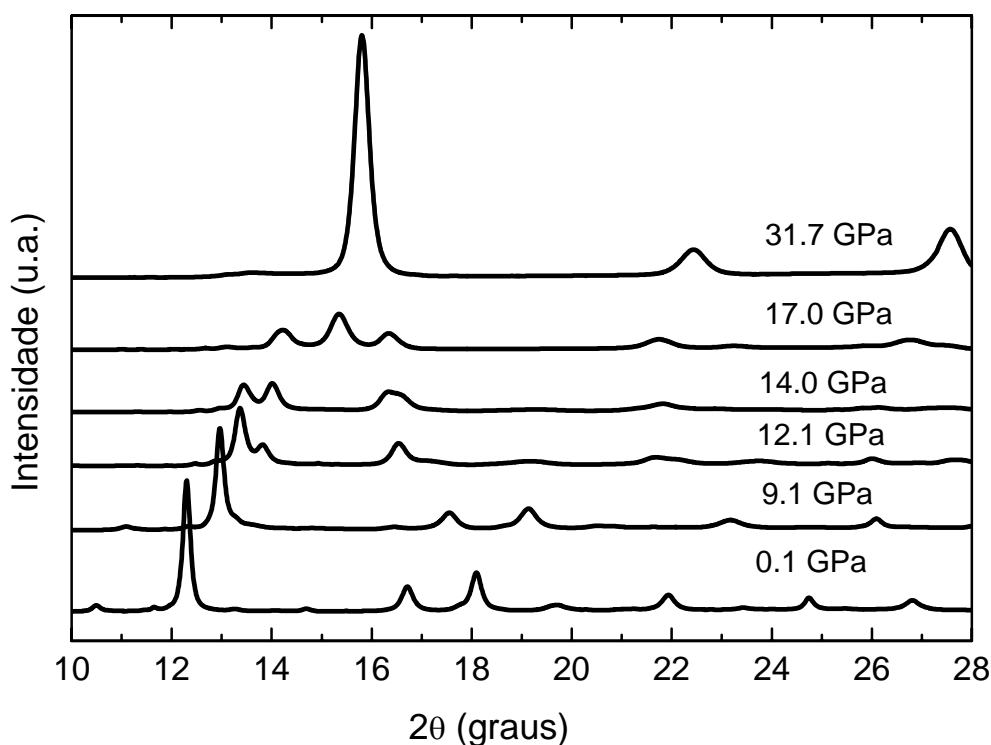


Figura 25: Difração de raios x sob pressão da liga nanoestruturada  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

Jacobsen e colaboradores [81] estudaram os efeitos de altas pressões sobre a liga cristalina  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  na forma massiva (não nanoestruturada). Eles reportaram que a fase romboédrica se transforma em uma fase ortorrômbica de grupo espacial I222 entre 7 e 10 GPa com parâmetros de rede  $a = 11.66 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.819 \text{ \AA}$  and  $c = 7.467 \text{ \AA}$ . Em recente estudo, Nakayma [33] e colaboradores confirmaram a transição romboédrica - ortorrômbica em 8 GPa. Comparando visualmente o nosso padrão medido em 12.1 GPa com o medido em 12.6 GPa da referência [33] conclui-se que a transição é essencialmente a mesma. Porém, usando os parâmetros dados na referência [81] não é possível obter a nova estrutura.

Por outro lado, se consideramos o grupo espacial Pnma ( $n^\circ 62$ ), com parâmetros de rede  $a = 11.4744 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.1188 \text{ \AA}$ , e  $c = 4.6030 \text{ \AA}$  verifica-se um bom acordo para as posições das linhas de difração. Propondo que os átomos possuam as coordenadas cristalográficas apresentadas na **tabela I**, obtemos uma ótima simulação estrutural

fazendo uso do método Rietveld. Na figura 26(a) mostramos a simulação da fase II cujo fator de minimização,  $R_{wp}$ , foi de 3%.

**Tabela I:** Dados estruturais para a fase ortorrômbica  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

S.G.	síto	x	y	z	So
Pnma					
Bi	4c	0.8703	0.25	0.5084	0.4
Te	4c	0.1192	0.25	0.9421	0.6

Quando a pressão alcança 14.0 GPa, o padrão XRD é consideravelmente diferente do anterior, como mostrado na figura 26 (b). As intensidades dos picos situados em torno de  $2\theta=13.37^\circ$  são similares. Na verdade o pico em torno de  $2\theta=16.3^\circ$  é formado por dois picos, onde apenas um deles pertence à fase ortorrômbica. Conclui-se então que 14 GPa é suficiente para promover uma nova transição estrutural. Esta nova fase, fase III, é observada até 18.8 GPa. Porém seu melhor estágio de formação foi observado em 17 GPa. Vale salientar que segundo a referência [33], também foi observada uma nova fase em 14.5 GPa, mas nenhuma informação estrutural foi fornecida.

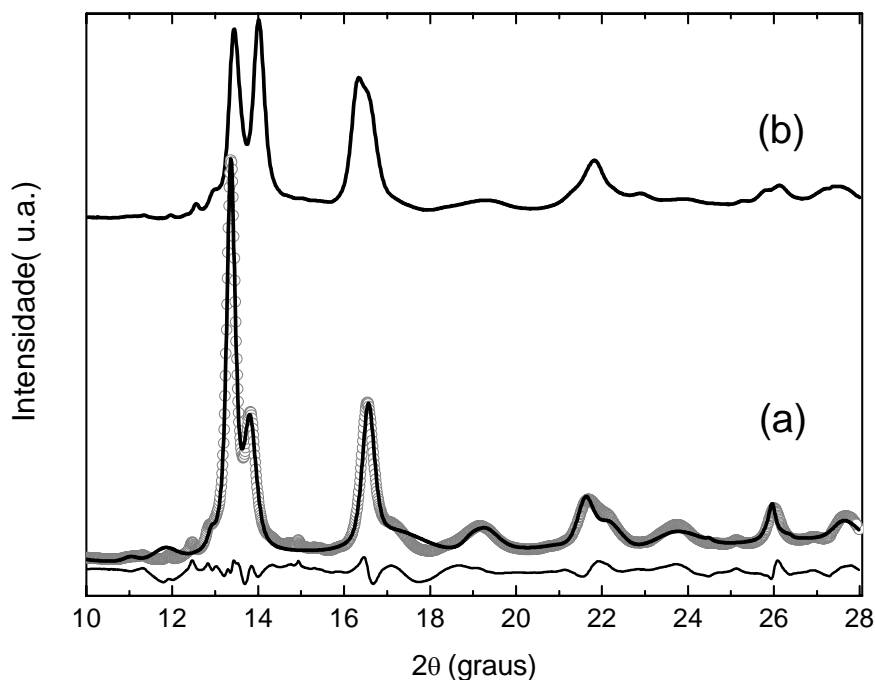


Figura 26: (a) Simulação pelo método Rietveld (linha cheia) do padrão de raios x a 9.1 GPa (círculos cinza abertos) considerando o grupo espacial Pnma; (b) XRD em 14.0 GPa, onde começa uma nova transição de fase.

Em 17 GPa, figura 27 (a), é observado o surgimento de um pico intenso em  $2\theta = 15.3^\circ$ , entre os dois picos principais da fase III. Esta nova fase, fase IV, permanece estável até pelo menos 31.7 GPa (figura 27 (b)), a mais alta pressão alcançada no presente experimento. É a primeira vez que a fase IV é observada. Em 17 GPa, o espectro foi bem reproduzido considerando uma mistura de fases cúbicas: uma cúbica simples, fase III, com parâmetro de rede  $a = 4.8376 \text{ \AA}$ , grupo espacial Fm-3m (nº 225) contendo átomos de Bi e Te ocupando randomicamente o sítio  $2a$  e uma fase cúbica de face centrada (cfc), fase IV, contendo também os átomos de Bi e Te ocupando aleatoriamente o sítio  $2a$  porém com grupo espacial I-43m (217) Na figura 27 (b) vemos o somente a fase IV (círculos abertos) e seu respectivo refinamento estrutural (linha cheia), com parâmetro de rede de  $a = 3.5466 \text{ \AA}$ .

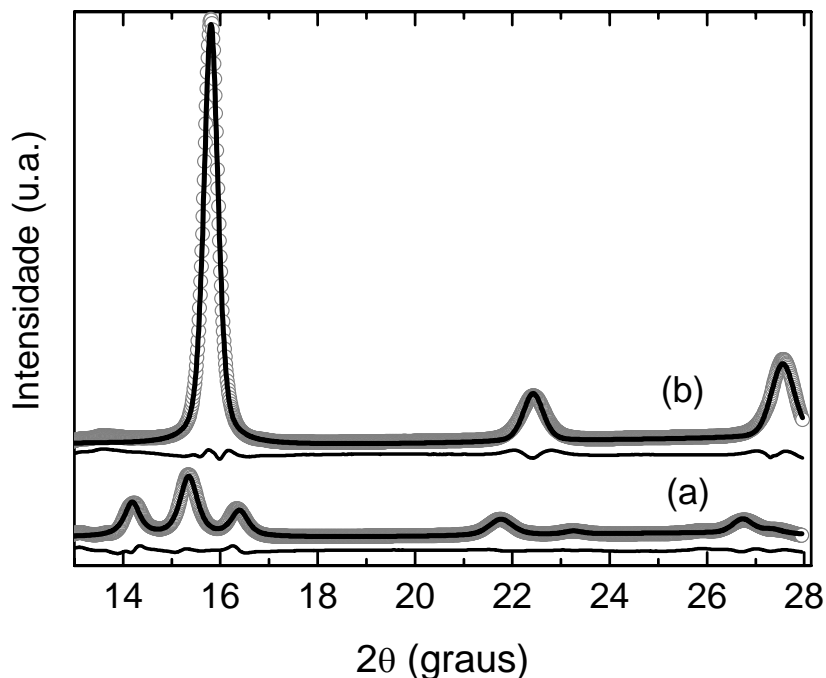


Figura 27: (a) Refinamento Rietveld (linha cheia) do padrão XRD medido em 17.0 GPa (círculos abertos) considerando duas novas fases cúbicas de alta pressão, uma cfc (grupo espacial Fm-3m) e outra cúbica simples (grupo espacial I-43m (217)); (b) Refinamento Rietveld (linha cheia) do padrão XRD medido em 31.7 GPa (círculos abertos) considerando somente a fase cúbica simples.

#### 4.2.2. Comportamento da fase I com a pressão.

Esta seção trata da análise termodinâmica e estrutural da fase romboédrica  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  em função da pressão.

Os parâmetros estruturais refinados pelo método de Rietveld em função da pressão estão mostrados na figura 28 (A), (B) e (C) para  $a$  e  $c$ , a razão  $c/a$  e variação do volume, respectivamente. Podemos ver que o parâmetro  $c$  diminui numa taxa maior que o parâmetro  $a$  até 2 GPa, como pode ser visto pela forma parabólica da razão  $c/a$ . Esta compressibilidade anisotrópica é frequentemente observada em compostos cuja estrutura é de camadas ligadas umas às outras por forças de Van der Waals [82,83]. A mudança de inclinação na razão  $c/a$  em torno de 2 GPa, indica que a parte repulsiva da força de Van der Waals começa a prevalecer.

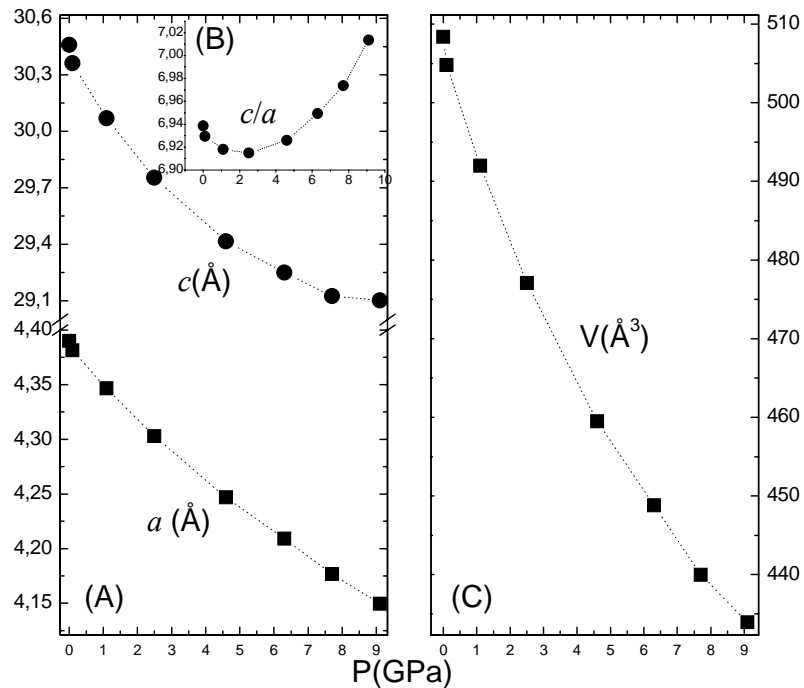


Figura 28: Mudanças na fase romboédrica em função da pressão aplicada: (A) variação dos parâmetros de rede  $a$  e  $c$ ; (B) variação da razão  $c/a$  e (C) variação do volume da célula unitária.

Acompanhando a evolução da coordenada  $z$  dos átomos Bi e Te é possível acompanhar as distâncias entre as camadas assim como suas respectivas espessuras (ver figura 20 (a)). Para isso rastreiam-se as distâncias entre dois átomos extremos da mesma camada e entre dois átomos separados pela força de Van der Walls, projetando essas distâncias ao longo do eixo hexagonal  $c$ . Um interessante resultado foi observado, muito embora não inesperado: o coeficiente médio de pressão  $(1/e_i)(de_i/dP)$  é 4 vezes maior para espessura de camada ( $0.0114 \text{ GPa}^{-1}$ ) quando comparada com a distância entre elas ( $0.0025 \text{ GPa}^{-1}$ ).

Na figura 29, um exame mais cuidadoso mostra uma mudança na tendência do comportamento estrutural entre 2.5 e 4.6 GPa salientada pelos ajustes lineares abaixo e acima de 2 GPa

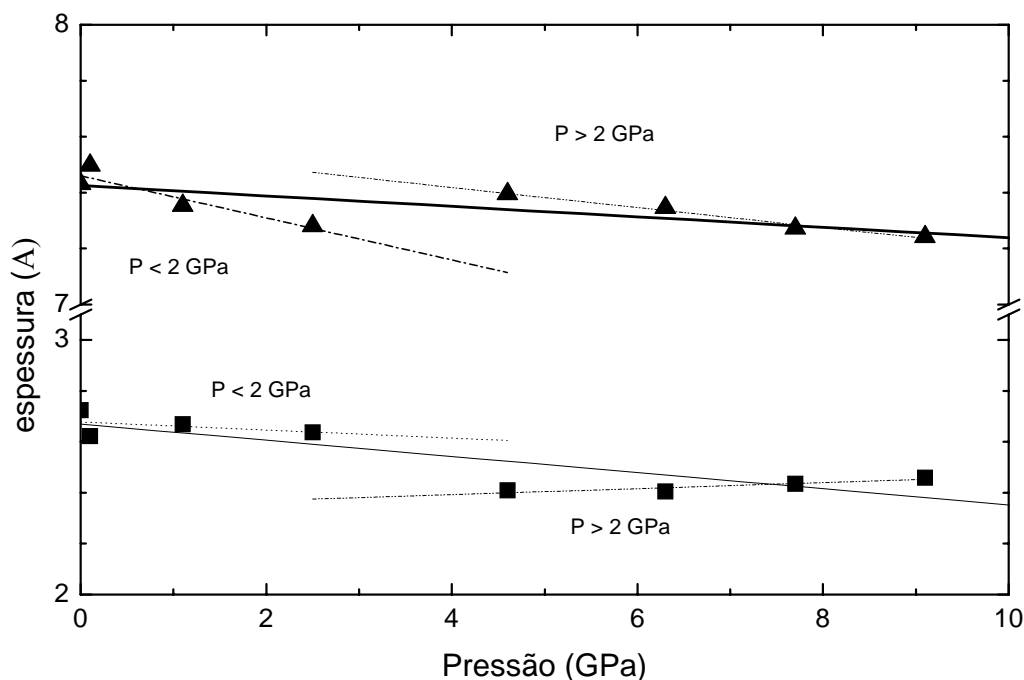


Figura 29: Dependência das espessuras (quadrados) e distâncias (triângulos) das camadas com a pressão. Os pontos foram obtidos do refinamento Rietveld dos dados de difração. As linhas correspondem a ajustes lineares.

Um efeito muito interessante de pressão na matéria consiste na deformação topológica na superfície de Fermi [84]. Modificações na superfície de Fermi estão diretamente ligadas às modificações nas propriedades de transportes. Lifshitz propôs que uma transição topológica eletrônica (ETT-*electronic topological transition*) acontece quando a energia de Fermi alcança certo valor crítico, levando a densidade de estados eletrônicos aumentarem sua dependência com o potencial químico. Esta anomalia na densidade de estados é associada, por exemplo, a propriedades supercondutoras em um metal [85,86]. Ovsyannikov e colaboradores [23] reportaram uma ETT em um monocristal de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  em 2GPa, enquanto que na referencia [81], para um pó cristalino, ocorre em 3GPa.

A determinação da presença de uma transição topológica eletrônica é conveniente reescrever a equação de Birch–Murnaghan em função das tensões de Euler, ou seja, das variáveis originais conforme discutido na seção 1.4 [81]:

fazendo: 
$$X = \left( \frac{V}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}}$$



que nos leva à 
$$P = \frac{3}{2} B_0 X^5 (X^2 - 1) \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B' - 4)(X^2 - 1) \right\}$$

Que pode ser reescrita da forma linear:

$$H = B_0 + \frac{3}{4} B_0 (B' - 4) 2\varepsilon$$

onde  $\varepsilon = \frac{1}{2}(X^2 - 1)$  é a deformação de Euler

e 
$$H = \frac{P}{3\varepsilon(1 + 2\varepsilon)^{5/2}}$$

Note que para  $P=0$  temos que  $V=V_0$  implicando que  $\varepsilon=0$  e, portanto  $H=B_0$ . Note também que a inclinação da reta é proporcional a  $B'$ .

A figura 30 mostra o gráfico de  $H$  x  $\varepsilon$ . Desta figura, vemos que entre 1.1 e 2.5 GPa ocorre um desvio na linearidade prevista pela equação. Este desvio confirma a ETT para o  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  nanoestruturado. Para determinar uma pressão de transição mais precisa, um maior número de espectros de difração de raios x deveriam ser coletados entre 0 e 5 GPa. É interessante salientar que o ponto de mínimo da razão  $c/a$  foi observado em 2.5 GPa, assim como a região onde a compressibilidade camada-camada e suas respectivas espessuras sugeriram uma descontinuidade.

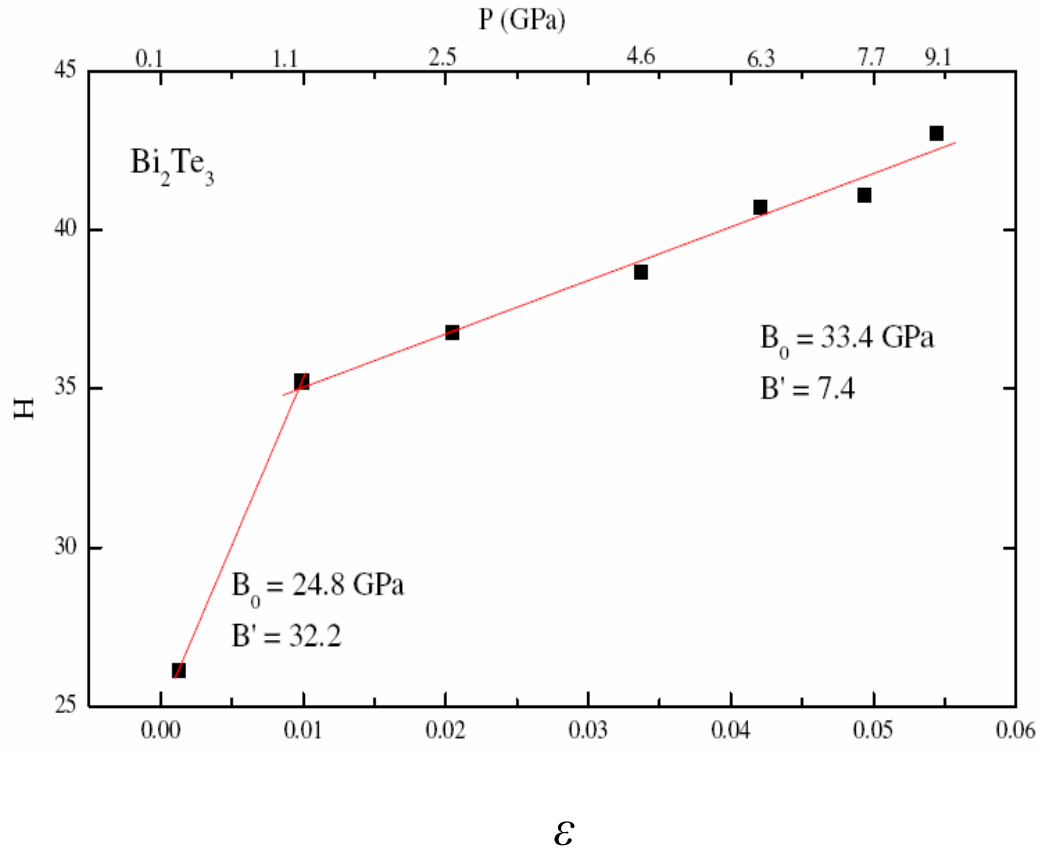


Figura 30: Linearização da equação Birch–Murnaghan. A descontinuidade corresponde a transição isomórfica de fase (Transição topológica eletrônica).

A figura 31 mostra a dependência do volume normalizado,  $V/V_0$ , com a pressão. Ajustando esses dados a uma equação de estado (seção 1.4.) pode se obter o módulo de compressibilidade  $B_0$ . Usando uma equação de estado de Murnaghan, Nakayama [33] reportaram dois valores:  $B_0=21.85$  GPa ( $B'_0=17.13$ ) para pressões abaixo de 2 GPa e  $B_0=39.19$  GPa ( $B'_0=4.61$ ) para pressões entre 2 e 8 GPa. Valores semelhantes são obtidos analisando os dados conforme a figura 30. Por outro lado Jacobsen [81] reportou somente um valor,  $B_0=52.2$  GPa ( $B'_0=2.1$ ) fazendo uso da equação de estado de Vinet. A fim de confrontar esses resultados fizemos uso de duas equações de estado fisicamente distintas: Birch–Murnaghan e Rydberg (generalização da equação de Vinet) [45] (ver seção 1.4.). Com a equação Birch–Murnaghan obtemos  $B_0 = 29.6 \pm 1.1$  GPa e  $B'_0 = 8.8 \pm 0.7$ , valor muito próximo àquele obtido com a equação de Rydberg,  $B_0 = 30.0 \pm 1.1$  GPa e  $B'_0 = 8.3 \pm 0.5$ . Visualmente não há diferenças entre os dois ajustes e por isso somente a equação de Birch–Murnaghan é mostrada na figura

31. De fato, as principais equações de estado apresentam divergências somente para pressões acima de 120 GPa [45], portanto as discrepâncias entre os valores encontrados na literatura não são justificados.

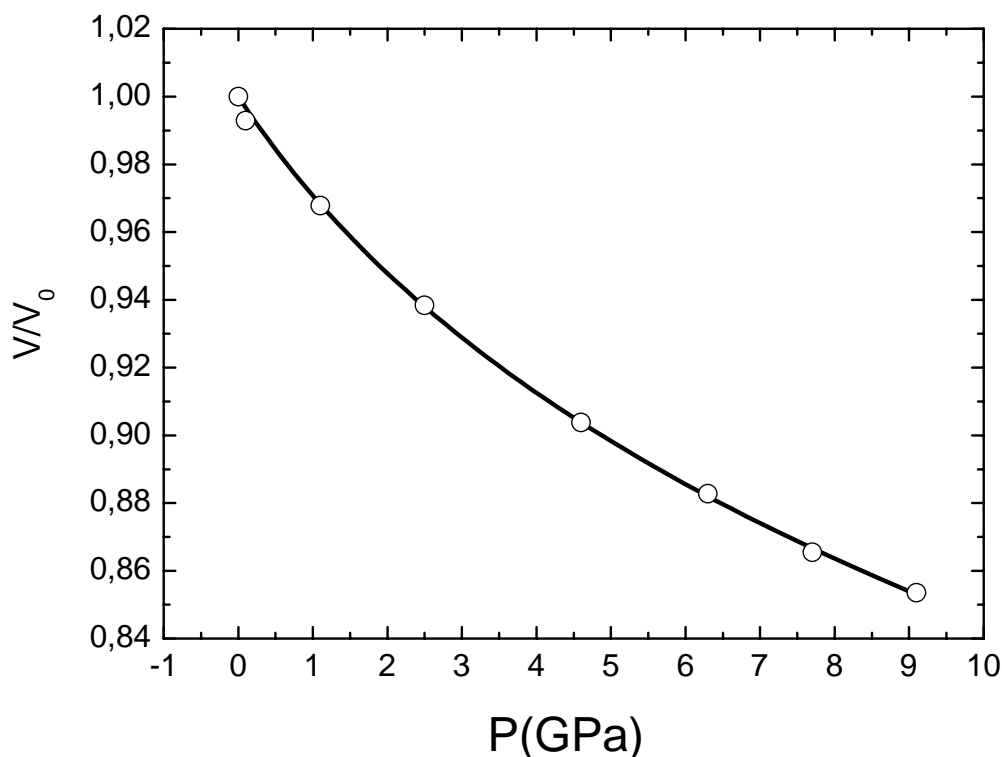


Figura 31: Variação do volume relativo da célula unitária,  $V/V_0$ , em função da pressão (círculos abertos) e ajuste obtido usando a equação de estado de Birch–Murnaghan (linha cheia).

#### 4.2.3. Comportamento da fase IV

A fase IV, observada nas pressões de 17.0, 18.8, 21.1, 22.8, 28.2 e 31.7 GPa, foi indexada e simulada pelo método Rietveld. A equação de estado de Birch–Murnaghan foi então usada para determinar  $B_0$ ,  $B'_0$  e  $V_0$ , onde  $V_0$  é o volume desta nova fase extrapolado para pressão ambiente. Com o acréscimo de um parâmetro a ser ajustado pela equação de estado, fizemos uso do programa EOSFit [87] usando como referência o volume calculado para esta estrutura em 17 GPa. Esse procedimento permite obter condições iniciais mais próximas da convergência do ajuste. Na figura 32 mostramos o referido ajuste e os valores obtidos são  $B_0 = 51.5 \pm 2.9$  GPa,  $B'_0 = 5.1 \pm 0.1$  e  $V_0 = 59.3 \pm 0.5$  Å<sup>3</sup>.

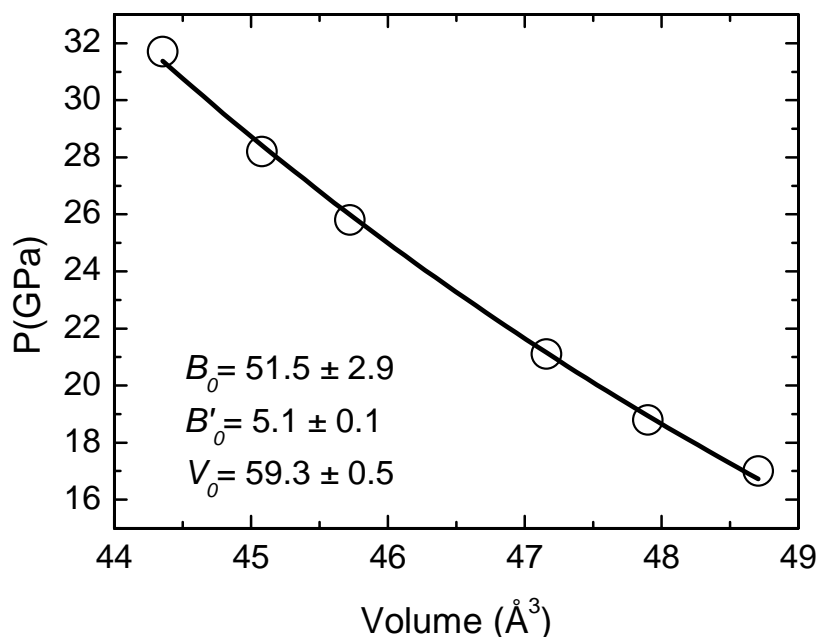


Figura 32: Variação do volume relativo da célula unitária da fase IV em função da pressão (círculos abertos) e ajuste obtido usando a equação de estado de Birch–Murnaghan.

É interessante comparar  $B_0$  e  $B'_0$  entre as fases de alta pressão e aquela da amostra em condições ambientes. Vemos que para fase cúbica de alta pressão,  $B_0$  é quase duas vezes maior do que para fase romboédrica a pressão ambiente. Este resultado reflete o fato que a fase de alta pressão é pelo menos duas vezes menos compressível que a fase a pressão ambiente. Fisicamente, a primeira derivada de  $B_0$  em relação a pressão,  $B'_0$ , esta relacionada com a intensidade das ligações químicas e, conseqüentemente, com a rigidez da estrutura. Quanto maior é esse parâmetro, menor é a rigidez do material. Sendo assim, pode-se concluir que a fase cúbica simples de alta pressão é mais rígida que a romboédrica a pressão ambiente.

#### 4.2.4. Espectroscopia Raman sob pressão.

A figura 33 mostra o espectro Raman em função da pressão para a amostra como moída (AM-BiTe). À pressão ambiente, o espectro Raman foi discutido na seção 4.1.4. Numa rápida inspeção da figura 33 (A) vemos que até 8.5 GPa todos os modos ( $A^1_{1g}$ ,  $A^2_{1g}$  e  $E_g$ ) se deslocam para direita. Essa característica implica que os modos têm um encurtamento das ligações atômicas, dipolos menores e, portanto, maior

frequência de vibração. Esses modos são chamados de duros (*hard modes*). Vemos também que o modo  $A_{1g}^1$  é mais sensível à pressão, pois sua intensidade diminui relativamente mais rápido que os outros dois modos. Em 10.6 GPa não é mais possível observá-lo. Entretanto, como podemos ver na ampliação, figura 36(B), existe um ombro ao lado esquerdo do modo  $E_g$  em 10.6 GPa. Este modo apresenta melhor definição em 12.4 GPa. De acordo com as medidas de difração de raios x, foi observado em 12.1 GPa a transição estrutural romboédrica - ortorrômbica.

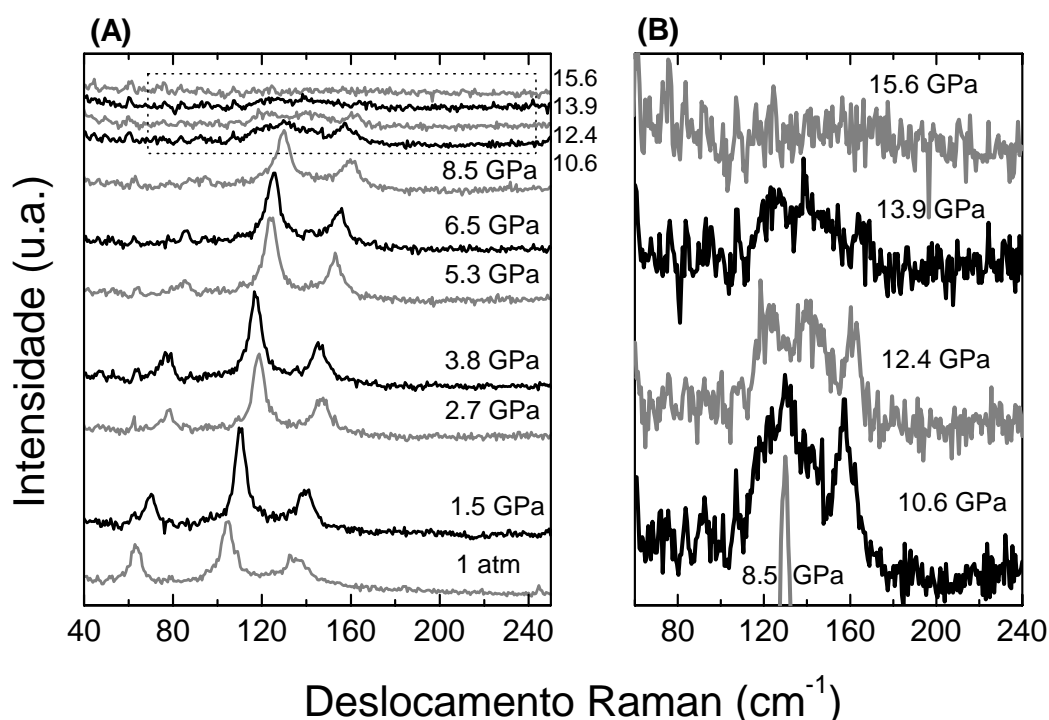


Figura 33: (A) Espectros Raman da amostra como fabricada em função da pressão; (B) Ampliação da região pontilhada na figura (A).

Aumentando a pressão, a resolução do sinal diminui limitando a precisão. Qualitativamente podemos dizer que a fase ortorrômbica tem seus picos colapsados até perder completamente a eficiência de espalhamento em 15.6 GPa, ou mesmo transitando para uma fase metálica. Uma vez que a pressão máxima alcançada nas medidas de espalhamento Raman foi 15.6 GPa, não foi possível observar a transição da fase II para fase III que, segundo as medidas de difração, ocorre em 17 GPa.

Para uma análise mais precisa, acompanhamos o deslocamento em função da pressão de todos os modos observados, conforme a figura 34. Nela os pontos em triângulos, estrelas e quadrados representam os modos  $A_{1g}^2$ ,  $E_g$  e  $A_{1g}^1$  respectivamente. Pode-se observar uma quebra no comportamento dos três modos entre 1.5 e 2.7 GPa. Nesta faixa de pressão, onde existe a fase romboédrica, foi observado um comportamento anômalo no volume, o qual foi relacionado com a transição eletrônica topológica (ver seção 4.2.2.). De 2.7 a 8.5 GPa, foi observado que o modo  $A_{1g}^2$  possui um comportamento linear com o aumento da pressão até desaparecer por completo. Tanto o modo  $E_g^2$  quanto o  $A_{1g}^1$  podem ser ajustados de 2.7 a 10.6 GPa por um polinômio do segundo grau. As curvas contínuas na figura 34 representam os ajustes dados pelas seguintes funções:

$$\begin{aligned}\omega(P) &= 63.21 - 3.26 P \text{ para o modo } A_{1g}^2 \\ \omega(P) &= 101.96 - 4.24 P - 0,15 P^2, \text{ para o modo } E_g \text{ e} \\ \omega(P) &= 127.76 + 5.28 P - 0,23 P^2 \text{ para } A_{1g}^1\end{aligned}$$

com  $\omega$  em  $\text{cm}^{-1}$  e  $P$  em GPa.

O parâmetro de Grüneisen ( $\gamma_0$ ) descreve a alteração nas frequências de vibração da rede cristalina (fônons) com a variação da pressão e está relacionado com a resistência mecânica do material. Os parâmetros de Grüneisen dos modos vibracionais à pressão zero são determinados usando a equação [88,89]

$$\gamma_0 = \frac{B_0}{\omega_0} \left( \frac{\partial \omega}{\partial P} \right)_{P=0}$$

onde  $B_0$  é o módulo de bulk e  $\omega_0$  é a frequência à pressão zero. Então, usando o valor de  $B_0$  obtido nas medidas de difração de raios x, os valores de  $\gamma_0$  para os modos  $A_{1g}^2$ ,  $E_g$  e  $A_{1g}^1$  são 1.55, 1.21 e 1.17, respectivamente.

A partir de 12.4 GPa é possível constatar uma pronunciada quebra no comportamento dos modos Raman com o aumento de pressão, fato relacionado à transição estrutural romboédrica – ortorrômbica, em perfeito acordo com as medidas de difração.

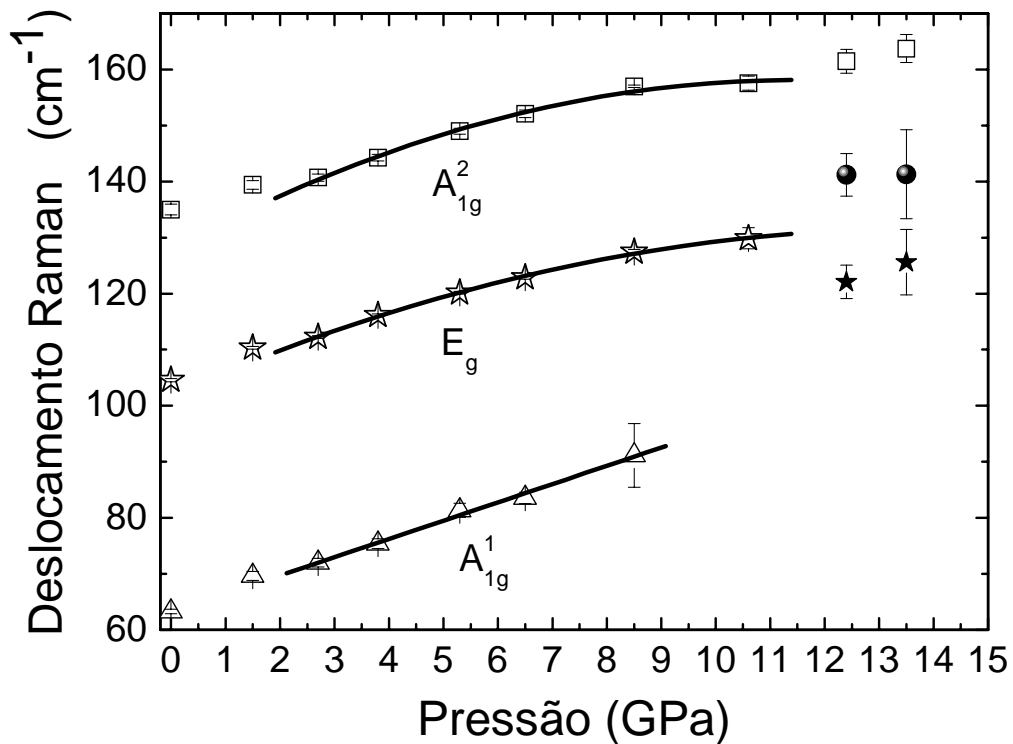


Figura 34: Deslocamento Raman da amostra  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  como fabricada em função do aumento da pressão. Símbolos representam as medidas experimentais e as linhas sólidas representam os ajustes polinomiais.

A figura 35 mostra o espectro Raman em função da pressão para a amostra tratada termicamente (TT-BiTe). Visualmente a principal diferença entre esta e a amostra AM-BiTe é a presença do modo IR. É interessante notar que ao contrário de todos os outros modos, esse se desloca para a esquerda, no sentido de baixas frequências. Como discutido na seção 1.3, o aumento da pressão conduz a um aumento na energia. Um modo duro (*hard mode*) se desloca no sentido de mais alta frequência (átomos mais perto), o que está diretamente correlacionado com o armazenamento da energia (potenciais atômicos). Quando o modo é mole (*soft mode*) implica que esta estrutura está se desmanchando e perdendo energia (deslocamento Raman para energias menores). O modo IR é observado até 1.4 GPa, porém não é possível saber se este desaparece por completo na pressão seguinte ou está sobreposto ao modo  $E_g$ . Em todo caso, esse comportamento nos leva a acreditar que o tratamento térmico não produziu energia suficiente para ativar o fenômeno de relaxamento do defeito relacionado com o modo proibido. Da mesma forma que na

amostra AM-BiTe, esta também mostra que a transição romboédrica - ortorrômbica ocorre em torno de 12 GPa.

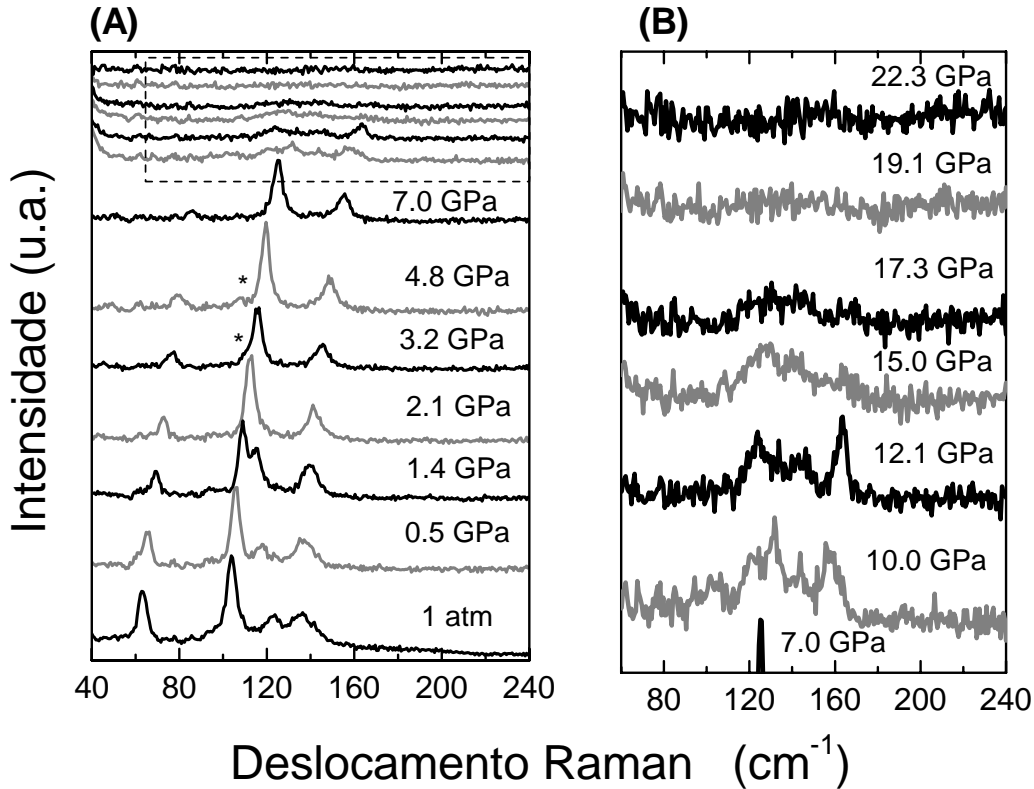


Figura 35: (A) Espectros Raman da amostra tratada termicamente em função da pressão; (B) Ampliação da região pontilhada na figura (A).

Na figura 36 mostramos o deslocamento de todos os modos observados em função da pressão. Nela os pontos em triângulos, estrelas, quadrados e asteriscos representam os modos  $A_{1g}^2$ ,  $E_g$ ,  $A_{1g}^1$  e IR, respectivamente. Nesta amostra também existe a descontinuidade em torno de 2.1 GPa, porém é possível ajustar uma reta entre 1 atm e 3.7 GPa. Ou seja, a transição topológica pode estar acontecendo em uma pressão ligeiramente mais elevada para a amostra tratada termicamente, ou mesmo acontecendo de maneira menos abrupta. Porém, a fim de obter um melhor valor de  $\gamma_0$ , considerou-se que entre 1 atm e 2.1 GPa os três modos  $A_{1g}^2$ ,  $E_g$  e  $A_{1g}^1$  se deslocam linearmente para valores de maior frequência com a pressão aplicada conforme as seguintes funções:

$$\omega(P) = 63.08 - 4.52 P \text{ para o modo } A_{1g}^2$$

$$\omega(P) = 103.78 - 3.98 P \text{ para o modo } E_g \text{ e}$$



$$\omega(P) = 136.04 - 2.63P \text{ para o modo } A_{1g}^1$$

Portanto, para amostra tratada termicamente, entre 1 atm e 2.1 GPa, os parâmetros Grüneisen são 2.15, 1.14 e 0.58 para os modos  $A_{1g}^2$ ,  $E_g$  e  $A_{1g}^1$  respectivamente. Os valores discrepantes quando comparados com aqueles da amostra AM-BiTe, advêm do fato de que são valores correspondentes antes e depois da transição isomórfica.

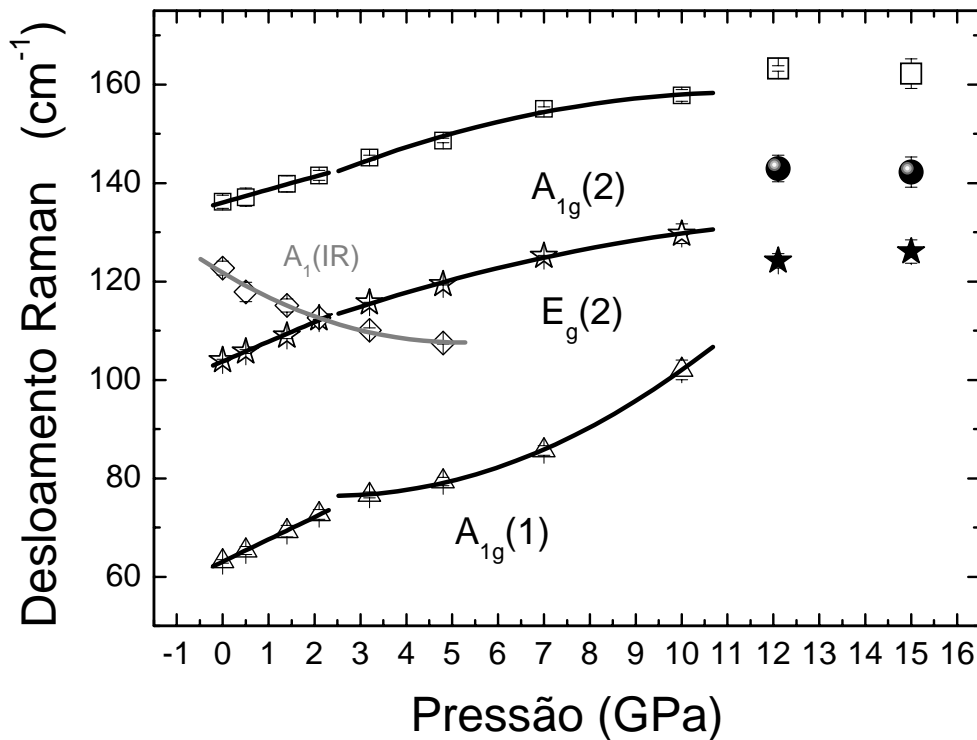


Figura 36: Deslocamento Raman da amostra  $Bi_2Te_3$  tratada termicamente em função do aumento da pressão. Símbolos representam as medidas experimentais e as linhas sólidas representam os ajustes polinomiais.

A partir de 3.7 GPa até 12.1 GPa os modos  $A_{1g}^2$  e  $A_{1g}^1$  foram ajustados por polinômios do segundo grau. O modo  $A_{1g}^2$  se desloca de maneira crescente até a transição de fase em 12.1 GPa. A este comportamento foi ajustado um polinômio do segundo grau

$$\omega(P) = 78.84 - 2.06 P + 0.44 P^2$$

que nos conduz a  $\gamma_0 = 1.24$ , valor 20% menor que para a amostra como fabricada na mesma região de pressão. O modo  $A_{1g}^1$ , ao contrário do modo  $A_{1g}^2$ , se desloca de maneira decrescente conforme o polinômio

$$\omega(P) = 132.18 - 4.56 P - 0.20 P^2$$

conduzindo a  $\gamma_0 = 1.01$ , valor 16% menor que para a amostra como fabricada na mesma região de pressão. Como o modo  $E_g$  se extingue em 7 GPa, segue que o número de pontos é pequeno para atribuir um polinômio do segundo grau, conforme ocorreu para a amostra como moída, AM-BiTe.

O modo  $A_u$  do infravermelho foi ajustado com um polinômio do segundo grau crescente:

$$\omega(P) = 122.7 - 11.97 P + 4.70 P^2$$

que nos conduz a um parâmetro de Grüneisen de 2.95. Porém um conjunto de pontos maior seria necessário para confirmar esse valor.

Esses resultados mostram que o comportamento da fase romboédrica do  $Bi_2Te_3$  na amostra como fabricada e tratada não sofrem mudanças significativas no que diz respeito às transições de fase. Porém, a espectroscopia Raman mostra diferenças sutis entre as duas amostras.

### ***Conclusões***

- A liga  $Bi_2Te_3$  de estrutura nanométrica foi formada após 3 horas de moagem.

- A análise XRD determinou que a amostra consiste de 96% de  $Bi_2Te_3$  e 4% de  $\alpha$ - $TeO_2$ .

- Com base nas medidas DSC, o tratamento térmico foi realizado com sucesso. Neste tratamento, ocorreu a nucleação da fase  $Bi_2TeO_5$  ao mesmo tempo em que a fase  $\alpha$ - $TeO_2$  desapareceu; a diferença de fração volumétrica entre esses dois contaminantes confirmam uma grande fração de componente interfacial.

- A energia de ativação para o processo de nucleação do contaminante  $Bi_2TeO_5$  foi determinada

- Por RS, verificou-se a presença de um defeito de simetria que não foi eliminado pelo tratamento térmico.

- A análise das medidas XRD sob pressão mostrou que a estrutura romboédrica do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  possui uma transição isomórfica (ETT) em torno de 2.5GPa.

- A estrutura nanométrica do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  possui três transições estruturais até 31.7 GPa, as quais foram indexadas e simuladas pelo método de Rietveld.

- Para a fase I foram obtidos o módulo de compressibilidade, sua derivada e o módulo de Grüneisen para cada modo Raman.

- A espessura das camadas atômicas da estrutura romboédrica (eixo hexagonal) do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  são quatro vezes menos compressíveis que as distâncias entre essas camadas.

- A presença de ETT foi confirmada por espectroscopia Raman para ambas as amostras.

- O comportamento da fase romboédrica do  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  nas amostras como fabricada e tratada não sofre mudança significativa no que diz respeito às transições de fase com a pressão. Porém, a espectroscopia Raman mostra diferenças sutis entre as duas amostras.

- O defeito de simetria responsável pelo modo IR é eliminado entre 4.8 e 7.0 GPa.

- Para fase IV foram obtidos o módulo de compressibilidade, sua derivada e seu volume  $V_0$ , caso esta fase existisse à pressão ambiente. Esta fase é mais rígida que a romboédrica à pressão ambiente.

## Considerações finais

Este trabalho faz parte de um conjunto de trabalhos que tem a finalidade de compreender a fundo a componente interfacial (CI). Para isto elaboramos a seguinte estratégia: produzir substâncias semicondutoras com grande quantidade de componente interfacial e defeitos e caracterizar sua estrutura acompanhando suas alterações. Para isso fazemos uso de varias técnicas experimentais complementares.

Tem-se observado através desses estudos que muitas das propriedades físicas e estruturais são fortemente dominadas pela estrutura de defeitos. Em um recente estudo, por exemplo, silício cristalino foi submetido ao processo de moagem e a quantidade de CI foi estimada discriminando as partes amorfas e cristalinas com uma combinação de técnicas poderosas: difração de raios x e espectroscopia Raman [90]. Pela combinação de EXAFS e Raman em altas pressões observou-se que no composto nanoestruturado ZnSb [91] a estrutura de defeitos tem papel fundamental na resistência mecânica. Observou-se também que a CI tem papel predominante no aumento da difusividade térmica do  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  nanoestruturado (a ser publicado) assim como reportado para o ZnSe nanoestruturado produzido por mecano-síntese [92]. Este fenômeno pode ser explicado por anarmonicidade, percolação da CI ou a combinação das duas [93,94]. A possibilidade de percolação é verificada quando se vê, por exemplo, a razão entre a CI e a componente cristalina [95]. A anarmonicidade pode ser calculada através de medidas EXAFS [96, 97, 98] em função do volume. Para isso, estamos estudando duas ligas de grande importância tecnológica,  $\text{FeSb}_2$  e  $\text{Cu}_2\text{Sb}$ . Nelas foi realizada a combinação de três técnicas distintas, todas elas sob altas pressões: XRD, Raman e EXAFS. Parte destes trabalhos está em fase de análise e outra já pronta pra submissão.

Como trabalho futuro, seria interessante a produção da liga  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  com dimensões nanométricas por outras técnicas de síntese como *solvothermal* ou *hidrothermal* [99-103] e analisar seu comportamento sob aplicação de alta pressão.

## Referências bibliográficas

- [1], R. Scholz, C. Harnagea, D. Hesse, M. Alexe And U. Gösele, Impact of misfit dislocations on the polarization instability of epitaxial nanostructured ferroelectric perovskites Ming-Wen Chu , I. Szafraniak Nature Materials, 3, 87, (2004)
- [2] Ebert, Thermal formation of Zn-dopant-vacancy defect complexes on InP(110) surfaces, Phys. Rev. B 53, 4580–4590 (1996).
- [3] S. K. Estreicher, Mater. Defect theory: elusive state-of-the-art Today 6, 26–35 (2003).
- [4] M. J. Hÿtch, J.L. Putaux, and J.M. Pénisson, Measurement of the displacement field around dislocations to 0.03Å by electron microscopy Nature 423, 270–273 (2003).
- [5] G. F. Neumark, New Model for Interface Charge-Carrier Mobility: The Role of Misfit Dislocations Phys. Rev. Lett. 21, 1252–1256 (1968).
- [6] T. M. Tritt, Holey and Unholey Semiconductors Science, 283, 804, (1999)
- [7] B. C. Sales, D. Mandrus, R. K. Williams, Filled Skutterudite Antimonides: A New Class of Thermoelectric Materials Science, 272, 1325 (1996).
- [8] DiSalvo, F. J. Thermoelectric Cooling and Power Generation Science 285, 703. (1999)
- [9] B. C. Sales, Critical overview of recent approaches to improved thermoelectric materials Intl. J. Appl. Ceram. Tech. 4, 291 (2007).
- [10] S. Bhattacharya, A. L. Pope, R. L. Littleton, T.M. Tritt, V. Ponnambalam, Y. Xia, S.J. Poon, Effect of Sb doping on the thermoelectric properties of Ti-based half-Heusler compounds, TiNiSn<sub>1-x</sub>Sb Appl. Phys. Lett. 77, 2476 (2000).
- [11] H. Wang, J.F. Li, T.J. Kita, Phys. D: Appl. Phys. 40, 6839 (2007).
- [12] P. F. P. Poudeu, J. D'Angelo, H. Kong, A. Downey, J.L. Short, R. Pcionek, T.P. Hogan, C. Uher, M.G. Kanatzidis, Am. Chem. Soc. 128, 14347 (2006).
- [13] Wang, H.; Li, J. F.; Nan, C. W.; Zhou, M.; Liu, W. S.; Zhang, B. P.; Kita, T. High-performance Ag<sub>0.8</sub>Pb<sub>18+x</sub>SbTe<sub>20</sub> thermoelectric bulk materials fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering Appl. Phys. Lett. 88, 092104 (2006).
- [14] Jovovic, V. Thiagarajan, S. J.; West, J.; Heremans, J. P. Story, T. Golacki, Z. Paszkowicz, W. Osinniy, V. J. High-Pressure Routes in the Thermoelectricity or How One Can Improve a Performance of Thermoelectrics Appl. Phys., 102, 0437 (2007).

- [15] Jovovic, V.; Thiagarajan, S. J.; Heremans, J. P.; Komissarova, T.; Khokhlov, D.; Nicorici, A. Low temperature thermal, thermoelectric, and thermomagnetic transport in indium rich  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  alloys *J. Appl. Phys.* 103, 053710 (2008).
- [16] Ahn, K.; Li, C.; Uher, C.; Kanatzidis, M. G. Improvement in the Thermoelectric Figure of Merit by La/Ag Cosubstitution in PbTe *Chem. Mater.* 21, 1361 (2009).
- [17] Lue, C. S.; Chou, M. D.; Kaurav, N.; Chung, Y. T.; Kuo, Y. K. Enhancement in the thermoelectric performance by Y substitution on  $SrSi_2$  *Appl. Phys. Lett.*, 94, 192105 (2009).
- [18] Martin, J.; Nolas, G. S.; Zhang, W.; Chen, L. PbTe nanocomposites synthesized from PbTe nanocrystals *Appl. Phys. Lett.*, 90, 222112 (2007).
- [19] Ikeda, T.; Collins, L. A.; Ravi, V. A.; Gascoin, F. S.; Haile, S. M.; Snyder, G.J. Development and Evolution of Nanostructure in Bulk Thermoelectric Pb-Te-Sb Alloys *Chem. Mater.*, 19, 763 (2007)
- [20] Koh, Y. K.; Vineis, C. J.; Calawa, S. D.; Walsh, M. P.; Cahill, D. G. Lattice thermal conductivity of nanostructured thermoelectric materials based on PbTe *Appl. Phys. Lett.*, 94, 153101 (2009).
- [21] Su, T. C.; Zhu, P. W.; Ma, H. A.; Ren, G. Z.; Chen, L. X.; Guo, W. L.; Iami, Y.; Jia, X. P. *Solid State Commun.*, 138, 580, (2006).
- [22] Su, T.; Jia, X.; Ma, H.; Yu, F.; Tian, Y.; Zuo, G.; Zheng, Y.; Jiang, Y.; Dong, D.; Deng, L.; Qin, B.; Zheng, S. J. *Appl. Phys.* 105, 073713. (2009).
- [23] Ovsyannikov, S. V.; Shchennikov, V. V.; Vorontsov, G. V.; Manakov, A. Y.; Likhacheva, A. Y.; Kulbachinskii, V. A.; Giant improvement of thermoelectric power factor of  $Bi_2Te_3$  under pressure *J. Appl. Phys.*, 104, 053713 (2008).
- [24] Shchennikov, V. V.; Ovsyannikov, S.V. Thermoelectric power, magnetoresistance of lead chalcogenides in the region of phase transitions under pressure *Solid State Commun.* 126, 373 (2003).
- [25] V. F. Degtyareva, I. K. Bdikin, and S. S. Khasanov Crystalline and amorphous states in Zn-Sb and Cd-Sb alloys at high pressure *Phys. Solid State* 39 (9), (1997).
- [26] Baleva, M.; Mateeva, E. Pressure coefficient of the PbTe metastable CsCl-type-phase energy gap *Phys. Rev. B*, 50, 8893 (1994).
- [27] Su, T. C.; Zhu, P. W.; Ma, H. A.; Ren, G. Z.; Chen, L. X.; Guo, W. L.; Iami, Y.; Jia, X. P. Electrical transport and high thermoelectric properties of PbTe doped with  $Bi_2Te_3$  prepared by HPHT *Solid State Commun.* 138, 580, (2006).

- [28] Zhu, P. W.; Jia, X.; Chen, H. Y.; Chen, L. X.; Guo, W. L.; Mei, D. L.; Liu, B. B.; Ma, H. A.; Ren G. Z.; Zou, G. T. *Chem. Phys. Lett.*, 359, 89 (2002).
- [29] Sander, M. S. *Adv. Mater.*, Vol. 14, No. 9, pp. 665-667, (2002)
- [30] Martin-González, M. Electro deposition of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  Films and 200-nm Wire Arrays from a Nonaqueous Solvent *Adv. Mater.*, Vol. 15, No.12, pp.1003-1006, (2003)
- [31] Venkatasubramanian, R. E. et al, Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature*, Vol. 413, pp.597-602, (2001).
- [32] Harman, T. Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices *C Science*, Vol. 297, pp. 2229-2232, (2002).
- [33] Nakayama, A. et al Structural phase transition in  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  under high pressure, *High Press. Res.* v, 29, p. 245-249, (2009).
- [34] Polvani, D. A. et al Pressure Tuning in the Chemical Search for Improved Thermoelectric Materials:  $\text{Nd}_x\text{Ce}_{3-x}\text{Pt}_3\text{Sb}_4$ , *Chem. Mater.* v.13, p. 2068, (2001).
- [35] Yin, M.T. et al, Microscopic Theory of the Phase Transformation and Lattice Dynamics of Si *Phys. Rev. Lett.* v. 45, p. 1004, (1980).
- [36] Kress, G. et al, *Phys. Rev. B* v. 47, p. 558, (1993).
- [37] T. Haubold, R. Birringer, B. Lengeler, H. Gleiter Extended X-ray absorption fine structure studies of nanocrystalline materials exhibiting a new solid state structure with randomly arranged atoms *Journal of the Less-Common Metals*, 145, 557 - 563, (1988).
- [38] 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).
- [39]C. Suryanarayana Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials Science* 46 1±184 (2001).
- [40] Gleiter, H. Materials with ultrafine microstructures: Retrospectives and perspectives, *Nanocrystalline Materials*, *Prog. Mat. Sci.*, v. 33, p. 223-315, (1989).
- [41] 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)
- [42] Fecht H J Interfacial structural characteristics and grain-size limits in nanocrystalline materials crystallized from amorphous solids, 1990 *Acta Metall. Mater.* 38 (1990).
- [43] Eric Mendoza, The equation 1843-1926 *Eur. J. Phys.* 3 181-187, (1982).

- [44] James H. Rose, John R. Smith, Francisco Guinea and John Ferrante Universal features of the equation of state of metals. *Physical Reviews B* v.29. 2963 (1984).
- [45] B.P. Singh, A comparison of equations of state including the generalized Rydberg EOS *Physica B* 369 111–116, (2005)
- [46] Stewart, J. W. *El mundo de la alta presión*. México: Ed. Reverté Mexicana, (1968).
- [47] Vinet, P. Et al. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, Bristol, v.19, n. 20, p. L467-L473, (1986).
- [48] A. Jayaraman, *Reviews of Modern Physics*, Vol.55, No.1, (1983).
- [49] Cullity, B. D. *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc.USA,(1978).
- [50] I.M. Lifshitz, *Sov. Phys. JETP* 11, 1130 (1960).
- [51] N.V. Chandra Shekar, D.A. Polvani, J.F. Meng, J.V. Badding, Improved thermoelectric properties due to electronic topological transition under high pressure *Physica B* 358 14–18 (2005).
- [52] Rietveld, H.M., A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.*, v. 2, p. 65-71, (1969).
- [53] Williamson, G.K. et al. X-ray line broadening from fcc aluminum and wolfram , *Acta Metall. Mater.*, v. 1, p. 22-31, (1953).
- [54] P. Thompson, D.E. Cox & J.B. Hastings, Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from  $\text{Al}_2\text{O}_3$  *J. Appl. Cryst.*,20,79-83, (1987)
- [55] P.W. Stephens, *J. Appl. Cryst.* 32 281(1999).
- [56] A. Sarkar, P. Mukherjee, P. Barat Z. Rietveld refinement of  $\text{ZrSiO}_4$  Application of a phenomenological model of anisotropic peak width *Kristallogr. Suppl.* 26 543-547, (2007).
- [57] J D. Makinson, J.S. Lee, S.H. Magner, R.J. De Angelis, W.N. Weins, and A.S. Hieronymus. Copyright (C) JCPDS-International Centre for Diffraction Data 2000, *Advances in X-ray Analysis*, Copyright (C) JCPDS-International Centre for Diffraction Data, *Advances in X-ray Analysis*, Vol.42 407 (2000).
- [58] William A. Bassett, Diamond anvil cell, 50th birthday, *High Pressure Researc*, Vol. 29, No. 2, , 163–186 (2009)
- [59] Jayaraman, A. The diamond-anvil high-pressure cell, *Scientific American*, v. 250, p. 54-62, (1984).
- [60] 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).
- [61] Seal, M., Applications exploiting the extreme properties of diamonds *High Pressures Res.*, v. 16, p. 573-579, (1984).



- [62] <http://www.almax-industries.com/Boehler-Almax.html>
- [63] 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).
- [64] 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).
- [65] Wilfried B. Holzapfel, Refinement of the ruby luminescence pressure scale *J. Appl. Phys.*, Vol. 93, No. 3, 1 (2003).
- [66] J. C. Chervin, B. Canny, J. M. Besson, Ph. Pruzan, Ruby-spheres as pressure gauge for optically transparent high pressure cells, *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 2596 (1995)
- [67] Sala, O. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*. São Paulo, Editora Unesp, (1996).
- [68] Abel, M.R. Thermal metrology of polysilicon mems using raman spectroscopy. Thesis (Master of Science in Mechanical Engineering). The Academic Faculty - Georgia Institute of Technology, Georgia, (2005).
- [69] M. Hansen, K. Anderko, Editors, "Constitution of Binary Alloys" (2nd ed), McGraw-Hill, New York p. 184 (1991).
- [70] TAPP, version 2.2, E. S. Microwave Inc., Wade Court, Hamilton, OH.
- [71] E. Bussetto, A. Lausi, and A. Paverse, in *Sincrotrone Trieste, Seventh Users Meeting*, (ICTP, Trieste, Italy, 1999), p. 29.
- [72] A. C. Larson and R. B. Von Dreele, *GSAS Manual*. Rep. LAUR 86-748, Los Alamos Natl Lab., Los Alamos, (1988).
- [73] J.C. Chervin, B. Canny, M. Mancinelli, *High Pressure Res.* 21, 305 (2001).
- [74] Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), Fachinformationszentrum Karlsruhe, Germany, and the U.S. Department of Commerce on the behalf of the United States, (2007).
- [75] Kissinger, H.E. *Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis* *J. Res. Nat. Bur. Stand* 57 (4): 217-221, (1956).
- [76] W. Kullmann, J. Geurts, W. Richter, N. Lehner, H. Rauh, U. Steigenbbrger, G. Eichhorn and, R. Geick, *Phys. stat. sol. (b)* 125, 131 (1984).
- [77] Pine, A. S.; Dresselhaus, *Raman Scattering in Paratellurite* *G. Physical Review B*, vol. 5, Issue 10, pp. 4087-4093 (1972).
- [78] Lemos, V.; Cerdeira, F.; Scarparo, M. A. F.; Katiyar, R. S. Stress-induced changes in the Raman spectrum of paratellurite *Physical Review B (Solid State)*, v16, Issue 12, pp.5560-5569 (1977).

- [79] R S Klein, W Fortin, I Földvári and G E Kugel, *J. Phys.: Condens. Matter* **10** 3659–3668 (1998).
- [80] W. Richter, H. Köhler, and C. R. Becher, *Phys. Stat. Sol. (b)* **6-1**, 619 (1977).
- [81] M. K. Jacobsen, R. S. Kumar, A. L. Cornelius, S. V. Sinogeiken, and M. F. Nicol, High Pressure X-Ray Diffraction studies of Bi<sub>2-x</sub>Sb<sub>x</sub>Te<sub>3</sub> (x= 0,1,2) AIP Conference Proceedings 955, 171 (2007).
- [82] F. X. Zhang, S. K. Saxena, and C. S. Zha, *J. Solid State Chem.* **180**, 1759 (2007).
- [83] F. X. Zhang, J.W. Wang, U. Becker, J. Lian, J. Hu, S. Saxena, and R. C. Ewing, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 13923 (2007).
- [84] N.V. Chandra Shekar, D.A. Polvani, J.F. Meng, and J.V. Badding, Improved thermoelectric properties due to electronic topological transition under high pressure *Physica Physica B* **358**, 14 (2005).
- [85] T.F. Smith, *Phys. Lett.* **33A** (1970) 465.
- [86] V.V. Struzhkin, Y.A. Timofeev, R.J. Hemley, H.K-. Mao, Superconducting  $T_c$  and Electron-Phonon Coupling in Nb to 132 GPa: Magnetic Susceptibility at Megabar Pressures *Phys. Rev. Lett.* **79** 4262 (1997).
- [87] Angel, R. EOSFit: Least Squares Equation of State Fitting Software.
- [88] Blackman, M. *Proc. Phys. Soc. B*, v. 70, p. 827-832, (1957).
- [89] Daniels, W. B. *Lattice Dynamics*, p. 273, edited by R. F. Wallis, Pergamon Press, Oxford, (1965).
- [90] C M. Poffo, J C. de Lima, S. M. Souza, D.M. Trichês, T.A. Grandi and R. S. de Biasi ([www.interscience.wiley.com](http://www.interscience.wiley.com)) DOI 10.1002/jrs.2623(2010).
- [91] D.M. Trichês, S.M. Souza, J.C. de Lima, T.A. Grandi, C.E.M. Campos, A. Polian, J.P. Itié, F. Baudelet, and J.C. Chervin, High-pressure phase transformation of nanometric ZnSb prepared by mechanical alloying *J. Appl. Phys.* **106**, 013509 (2009).
- [92] J. B. Rodrigues, J. C. de Lima, C. E. M. Campos and T. A. Grandi Effects of photoacoustic measurements on a nanostructured ZnSe mechanically alloyed *J. Phys.: Condens. Matter* **20** (2008)
- [93] P.B. Allen, J.L. Feldman Reptation of polymer chains: A combined Monte Carlo and molecular-dynamics study *Physical Review B*, vol. 48, Issue 17, pp. 581-588 (1993).
- [94] R.C. Zeller, R.O. Pohl. Thermal Conductivity and Specific Heat of Noncrystalline Solids *Physical Review B*, vol. 4, Issue 6, pp. 2029-2041 (1971).

- [95] S. M. de Souza, J. C. de Lima, C. E.M. Campos, T. A. Grandi, D.M.Trichês. Ageing-induced structural evolution of mechanically alloyed Ga<sub>40</sub>Se<sub>60</sub> J. Phys.: Condens. Matter **20** 345226 (3pp) (2008).
- [96] D. Yang, S. Joo, Journal of the Physical Society of Japan. Vol.66, No 10, pp. 3102-3106 (1997).
- [97] M. Okube, A. Yoshiasa, O.Ohtaka, H. Fukui, Y. Katayama, W. Utsumi, Anharmonicity of gold under high-pressure and high-temperature Solid State Communications 121, pp. 235-239 (2002).
- [98] D. Yang, S. Joo and N. Hilbrandt, Journal of the Korean Physical Society, Vol. 33, No. 1, pp.59-65 (1998).
- [99] S.H. Yu, J. Yang, Y.S. Wu, Z.H. Han, J. Lu, Y. Xie, Y.T. Qian, Solution-Chemical Syntheses of Nano-Structured Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and PbTe Thermoelectric Materials J. Mater. Chem. 8 pp. 1949 (1998).
- [100] Y. Deng, X.S. Zhou, G.D.Wei, J. Liu, C.W. Nan, S.J. Zhao, J. Low temperature preparation and transport properties of ternary Pb–Bi–Te alloy Phys. Chem. Solids 63 pp.2119 (2002).
- [101] Y. Deng, G.D. Wei, C.W. Nan, Solvothermal preparation and thermoelectric properties of ternary Sn-Bi-Te alloy Chem. Phys. Lett. 368 pp. 639 (2003).
- [102] X.B. Zhao, Y.H. Zhang, X.H. Bismuth telluride nanotubes and the effects on the thermoelectric properties of nanotube-containing nanocomposites Ji, Inorg. Chem. Commun. 7 pp.386 (2004).
- [103] X.B. Zhao, X.H. Ji, Y.H. Zhang, B.H. Lu, Effect of solvent on the microstructures of nanostructured Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> prepared by solvothermal synthesis J. Alloys Compd. 368 pp. 349 (2004).
- [104] K. M. F. Shahil, M. Z. Hossain, D. Teweldebrhan, and A. A. Balandin, Crystal symmetry breaking in few-quintuple Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> films: Applications in nanometrology of topological insulators Applied Physics Letters **96**, 153103 (2010)