



Fundação Universidade Federal do ABC

Pró reitoria de pesquisa

Av. dos Estados, 5001, Santa Terezinha, Santo André/SP, CEP 09210-580

Bloco L, 3º Andar, Fone (11) 3356-7617

iniciacao@ufabc.edu.br

Relatório de Iniciação Científica referente  
ao Edital: 01/2021

**Nome do aluno:** Leticia de Araújo Sousa

**Assinatura do aluno:**

**Nome do orientador:** Leticie Mendonça Ferreira

**Assinatura do orientador:**

**Título do projeto:** Prospecção do potencial de vidros de calcogenetos de metais de transição para aplicações em termoeletricidade

**Palavras-chave do projeto:** materiais termoelétricos, calcogenetos, vidro

**Área do conhecimento do projeto:** Física da Matéria Condensada

**Bolsista:** Sim. Modalidade: PIBIC

Santo André

23/09/2022

## Sumário

1 Resumo.....	2
2 Introdução.....	2
3 Fundamentação teórica .....	4
4 Metodologia .....	5
4.1 Materiais e Métodos.....	5
4.2 Etapas da pesquisa .....	6
5 Resultados e discussão dos resultados .....	8
6 Conclusões e perspectivas de trabalhos futuros .....	12
Referências.....	12

## 1 Resumo

A demanda crescente por fontes sustentáveis de energia tem impulsionado a descoberta e o desenvolvimento de novos materiais termoelétricos de alta performance. Nesse sentido, destacam-se os materiais de calcogenetos de metais de transição, que têm recentemente recebido destaque na academia devido às suas propriedades eletrônicas e térmicas vantajosas para aplicações em termoeletricidade. O objetivo deste projeto foi sintetizar e caracterizar vidros de compostos calcogenetos parcialmente cristalizados, visando aprimorar as propriedades termoelétricas destes materiais. No período ao qual se refere este relatório parcial, a bolsista estudou os fundamentos das técnicas de caracterização das propriedades termoelétricas e conduziu um estudo sobre as propriedades fonônicas dos materiais. A aluna também investigou os diagramas de fase de crescimento dos compostos de calcogenetos de interesse com o objetivo de estabelecer os parâmetros para a síntese desses materiais através da técnica de *melt quenching*. Quanto às atividades presenciais realizadas no laboratório de pesquisa, a aluna se dedicou à síntese de vidros do composto  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  e sua dopagem com Te, bem como sua caracterização por difração de pó de raios-x.

## 2 Introdução

Diante do impacto alarmante das mudanças climáticas mundiais devido ao uso de combustíveis fósseis, permanece crescente a demanda por fontes renováveis para a geração de energia. O calor gerado em reatores nucleares, a combustão, o calor residual industrial, até mesmo o calor disperso em trilhos de trem, podem ser convertidos em eletricidade a partir de dispositivos termoelétricos, os quais têm sido muito explorados devido ao seu potencial para aplicações tecnológicas sustentáveis. O princípio de funcionamento destes dispositivos baseia-se na termoeletricidade, que é o fenômeno no qual energia térmica é convertida em energia elétrica através do efeito Seebeck.

O potencial de um material termoelétrico em converter calor em eletricidade é quantificado pela figura de mérito  $ZT$ , dada por:

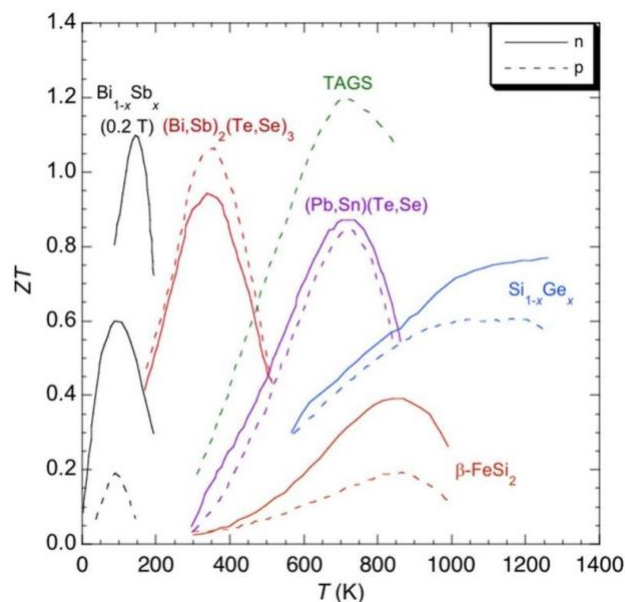
$$ZT = \frac{s^2 \sigma T}{k} \quad (1)$$

onde  $S$  é o coeficiente Seebeck,  $\sigma$  é a condutividade elétrica e  $T$  é a temperatura absoluta. Estas

três grandezas determinam o fator de potência ( $PF = s^2\sigma T$ ), que define o transporte eletrônico. Já a grandeza  $\kappa$  representa a condutividade térmica, a qual possui duas componentes:  $\kappa_e$ , que caracteriza a contribuição dos elétrons de condução à condutividade térmica, e  $\kappa_l$ , a contribuição fonônica. A figura de mérito  $ZT$  é uma grandeza adimensional e sua dependência em relação à temperatura é característica de cada material.

Uma das linhas de pesquisa em materiais termoelétricos baseia-se no chamado modelo “phonon glass electron crystal” (PGEC)<sup>1</sup>, segundo o qual um material termoelétrico ideal deve ter um espalhamento de fônons suprimido, semelhante ao dos vidros, de maneira a diminuir a condutividade térmica, porém permitindo grande mobilidade elétrica, assim como os materiais cristalinos, de forma a aumentar sua condutividade elétrica. Uma das principais diferenças entre um vidro e um cristal é o seu arranjo de átomos: enquanto os materiais cristalinos convencionais possuem simetrias translacionais e rotacionais que resultam em estruturas ordenadas a longas distâncias, materiais amorfos como os vidros possuem estruturas altamente complexas, que apresentam um certo grau de ordem somente em curtas distâncias.

Nesse sentido foi proposto este projeto de pesquisa, que tem como objetivo investigar a viabilidade de induzir uma cristalização parcial em vidros de calcogenetos de metais de transição. A escolha destes materiais se deve ao seu potencial para aplicações termoelétricas. A figura 1 apresenta algumas das melhores figuras de mérito ( $ZT$ ) obtidas para materiais termoelétricos na forma bulk. Como pode ser observado, alguns materiais termoelétricos apresentam maiores valores de  $ZT$  para aplicações a altas temperaturas, enquanto outros são mais adequados para aplicações em baixas temperaturas. Em particular, as ligas de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  apresentam um pico de  $ZT$  próximo de 1.0 em temperatura ambiente, fator que corrobora para que esse material seja adequado para aplicações de refrigeração<sup>2</sup>. Em contraste, ligas de telúrio apresentam melhores valores de  $ZT$  entre 600 e 900 K<sup>3</sup>.



**Figura 1:** Resumo de algumas das melhores figuras de mérito ( $ZT$ ) obtidas para termoelétricos na forma bulk para materiais do tipo n (linha cheia) e tipo p (linha pontilhada). Fonte: *Skutterudites as thermoelectric materials: revisited*.

Assim, as primeiras tentativas de síntese de vidros realizadas pela bolsista focaram no composto  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ <sup>4</sup> utilizando a técnica de *melt quenching*. Os detalhes das sínteses e das caracterizações estruturais através da técnica de difração de raios-x de pó serão relatados nas

próximas seções.

Além das atividades experimentais relacionadas ao projeto de IC, a bolsista participou das reuniões semanais do grupo de pesquisa. Nestes encontros, a aluna teve a oportunidade de relatar os principais resultados da sua pesquisa, discutir com a orientadora e demais membros do grupo estratégias para superar eventuais dificuldades experimentais, definir os próximos passos da pesquisa, acompanhar o desenvolvimento dos demais projetos científicos de interesse do grupo, além de apresentar um relato sucinto sobre os artigos científicos lidos ao longo da semana anterior à reunião. Também nessas reuniões a bolsista fez duas breves apresentações sobre dois tópicos: (i) vibrações de redes cristalinas e suas propriedades térmicas, estudo baseado nos livros *Introdução à Física do Estado Sólido* (Charles Kittel) e *Física do Estado Sólido* (Neil Ashcroft); (ii) fundamentos das técnicas de Fluorescência de Raios X (XRF) e X Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS).

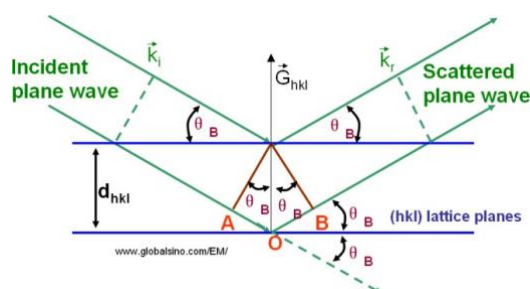
### 3 Fundamentação teórica

#### Difração de Raios-x

Além da revisão bibliográfica sobre os materiais termoelétricos, a aluna também realizou um estudo dos princípios básicos acerca de estruturas cristalinas, que se faz essencial para a compreensão das propriedades dos compostos de interesse, além da relevância das características estruturais de cada material para o padrão de difração de raios-x obtido. Para tanto, a bolsista consultou os livros *“Elements of X-Ray diffraction”*<sup>5</sup> e *“Quasicrystals A primer. Second Edition”*<sup>6</sup>.

A técnica de difração de raios-x tem como objetivo a identificação da fase e caracterização estrutural de um composto a partir do padrão de difração único obtido para cada estrutura cristalina. No contexto deste projeto, tal técnica foi aplicada para confirmar a formação ou não da fase vítrea (amorfa) e o crescimento de cristalitos na matriz através do refinamento do padrão de difração.

O fenômeno da difração ocorre a partir da emissão de um feixe de ondas em fase que incide sobre um conjunto de átomos cujo espaçamento regular deve ser da mesma ordem de grandeza que o comprimento de ondas da radiação incidente. Para melhor compreender o fenômeno, consideremos o esquema mostrado na figura 2 no qual estão indicados dois planos cristalinos de uma mesma família.



**Figura 2:** Difração das ondas incidentes por dois planos cristalinos de uma mesma família.

Duas ondas incidem sobre dois planos de átomos, formando um ângulo  $\theta$ , sendo que cada feixe interage com um plano. Se a diferença de percurso óptico entre as ondas do feixe difratado for igual a um número inteiro de  $\lambda$ , haverá interferência construtiva, responsável pela geração de um máximo. Porém, se a diferença de percurso entre as ondas for igual a um número inteiro de meio comprimento de onda  $\lambda/2$ , as ondas espalhadas estarão fora de fase, o que

causará uma interferência destrutiva. A partir da análise da figura, percebe-se que o caminho óptico é dado pelo dobro da distância AO, que, por semelhança de triângulos, equivale à distância entre os planos vezes o seno do ângulo  $\theta$  formado pelo plano e a frente de onda. A interferência construtiva, portanto, ocorre quando a distância do caminho óptico corresponde a um múltiplo inteiro  $n$  de comprimento de onda. Essa é conhecida como lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Os ângulos em que são obtidos os picos de máxima intensidade estão relacionados aos índices de Miller da fase em análise.

Assim, é possível utilizar radiação de comprimento de onda conhecido para medir  $\theta$  e determinar o espaçamento interplanar, técnica conhecida como análise estrutural (método mais indicado para este projeto), como também utilizar um cristal de espaçamento conhecido para medir  $\theta$  e determinar o comprimento de onda  $\lambda$  da radiação utilizada, técnica conhecida como espectroscopia de raios-x.

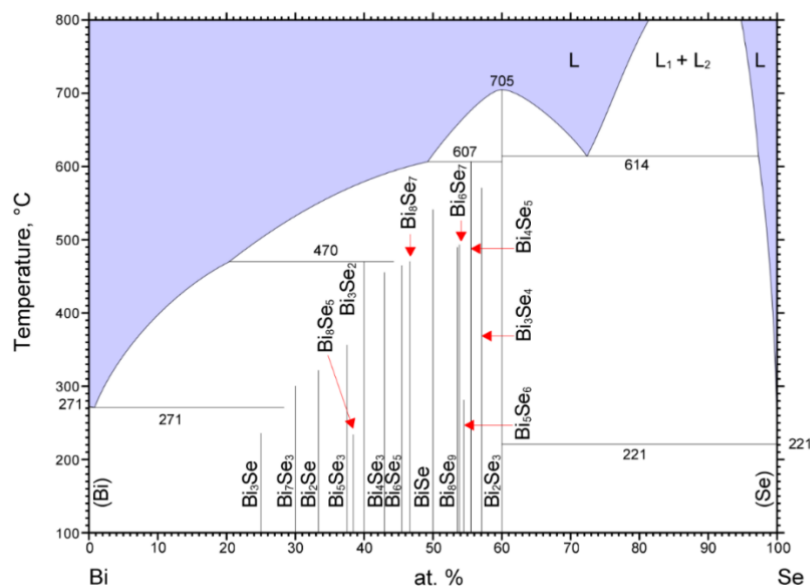
No difratômetro é emitido um feixe de raios x sobre um ângulo  $\theta$ , que será difratado. O ângulo formado entre os feixes incidentes e difratados é, portanto  $2\theta$ , e tal ângulo  $\theta$  é identificado pelo detector acoplado ao plano da amostra e permite, a partir de rotações, realizar varreduras de ângulos para a identificação dos picos de maior intensidade. O padrão de difração obtido fornece informações sobre a amostra, tais como o espaçamento interplanar, a orientação de um cristal ou grão de cristal, a estrutura cristalina que a amostra possui e também forma e nível de stress de pequenas regiões cristalinas.

## 4 Metodologia

### 4.1 Materiais e Métodos

A análise do diagrama de fases binário do sistema Bi – Se apresentado na figura 3 indica que a fase  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  é formada a partir de uma fusão congruente a 705 °C. A fusão congruente consiste em uma transição de fase que ocorre quando um composto, a determinada temperatura, passa da fase líquida para a fase sólida sem mudanças em sua composição. Tal característica é extremamente conveniente para a obtenção de vidros a partir do método de *melt quenching*, que foi a técnica utilizada neste projeto para promover a formação de uma fase vítrea de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  a partir da mistura de proporções estequiométricas dos elementos puros Bi e Se de alta pureza.

Para a identificação da fase e caracterização estrutural da amostra sintetizada foi utilizada a técnica de difração de raios-x de pó. Foram obtidos padrões de difração à temperatura ambiente utilizando radiação de Cu ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ). A formação ou não da fase vítrea (amorfa) e a identificação da fase dos cristalitos formados na matriz foram realizadas através do refinamento de Rietveld do padrão de difração utilizando o software GSAS II.



© ASM International 2006. Diagram No. 981041

**Figura 3:** Diagrama de fases binário do Bi - Se.

Fonte: ASM Materials-Link para acesso:

[https://bdec.dotlib.com.br/inicio\\_asm/application/alloy\\_phase\\_diagram\\_database](https://bdec.dotlib.com.br/inicio_asm/application/alloy_phase_diagram_database)

## 4.2 Etapas da pesquisa

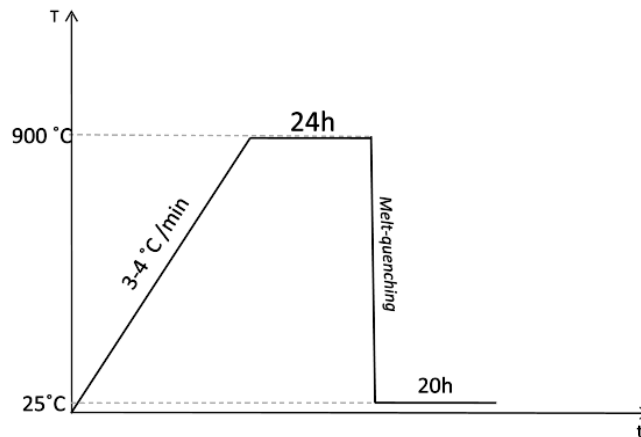
- **Primeira síntese de vidro de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ :**

Quantidades estequiométricas dos elementos Bi(5N) e Se(5N) de alta pureza foram pesadas em uma balança analítica, de forma a obter uma massa total de 5 g. Em seguida, os reagentes foram acondicionados em uma ampola de quartzo de diâmetro interno de 12 mm e esta foi selada em vácuo (figura 4).



**Figura 4:** Ampola de quartzo selada em vácuo contendo os reagentes.

A ampola foi introduzida no forno do tipo mufla e submetida à curva de aquecimento representada na figura 5, que consiste no aquecimento rápido de 3 a 4 °C por minuto, partindo da temperatura ambiente até atingir 900 °C. Assim que alcançada esta temperatura, a ampola permaneceu nessa condição por 24 horas. Finalizado esse período, foi então realizado o processo de *melt-quenching*, que consiste na retirada rápida da ampola do forno e resfriamento na água à temperatura ambiente.



**Figura 5:** Curva do tratamento térmico para a síntese do vidro de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

Em seguida, a ampola foi quebrada (figura 6) e o material resultante da síntese foi recuperado e analisado em microscópio óptico.



**Figura 6:** Quebra da ampola contendo a amostra de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$



Fundação Universidade Federal do ABC

Pró reitoria de pesquisa

Av. dos Estados, 5001, Santa Terezinha, Santo André/SP, CEP 09210-580

Bloco L, 3º Andar, Fone (11) 3356-7617

iniciacao@ufabc.edu.br

Uma quantidade de 1.07519 g da amostra foi enviada para análise de difração de raios-x (DRX) de pó. A medida de DRX foi realizada por colaborador no Ipen.

- **Segunda síntese de vidro de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ :**

Na sequência foi realizada uma segunda síntese. Neste caso, 1,03536 g do material da primeira síntese foram novamente selados em vácuo numa ampola de quartzo e submetidos ao tratamento térmico mostrado na figura 5. Porém, novos procedimentos foram adotados com relação à primeira síntese visando aumentar a taxa de resfriamento da amostra de forma a favorecer a formação de uma fase vítrea. Foram eles:

- Utilizar uma ampola de quartzo de menor diâmetro (igual a 10 mm) para que o resfriamento em seu centro fosse mais rápido e o calor fosse dissipado de modo mais eficiente;
- Apoiar a ampola num cadinho raso no interior do forno, de forma a viabilizar a sua retirada manual mais rápida do forno, promovendo um *melt quenching* mais eficiente.

- **Terceira síntese de vidro de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ :**

Para a terceira síntese foram cumpridas todas as etapas da síntese anterior, com a adoção de novos procedimentos. Com a intenção de aumentar significativamente a taxa de resfriamento da amostra em comparação à síntese anterior, o *melt quenching* foi realizado com nitrogênio líquido, devido às baixas temperaturas de 77 K (-196,15 °C) atingida durante sua utilização. Outra modificação realizada foi a selagem da ampola de quartzo com uma pressão parcial de argônio, um gás inerte, de forma a garantir um melhor acoplamento térmico entre o banho de nitrogênio e o material reagido no interior da ampola. Uma quantidade de 0,24056 g foi enviada para análise de difração de raios-X (DRX) de pó. A medida de DRX foi realizada por colaborador no Ipen.

- **Síntese de vidro de  $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}$**

Em seguida, foi realizada uma síntese de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  com substituição parcial de Se. Conforme reportado por Saxena<sup>4</sup>, os vidros com menores quantidades de Se são formados com maior facilidade quando comparados àqueles com altas concentrações de Se, tendo em vista que foi observada a diminuição da estabilidade térmica conforme aumentada a concentração de Se. A proporção de Se-Te escolhida para a síntese teve fundamentação nos estudos de Saberi<sup>7</sup> que, após análises de amostras cristalinas com proporções variadas desses dois elementos, evidenciaram que a composição  $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}$  apresentou a maior figura de mérito. Foram adotados os mesmos procedimentos da síntese anterior, e uma quantidade de 4,6128 g da amostra foi enviada para análise de difração de raios-x (DRX) de pó. A medida de DRX foi realizada por colaborador no Ipen.

- **Aplicação de nova técnica**



Após não obter sucesso em sintetizar fases amorfas nas sínteses anteriores, foi necessário averiguar novas estratégias para prosseguir com o projeto. Numa revisão bibliográfica realizada pela aluna, foram encontrados artigos que relatam o preparo de outros vidros metálicos através da técnica de *melt-spinning*<sup>8</sup>, cujo funcionamento está representado na figura 7. Nesta técnica, um jato de metal fundido é direcionado para um dissipador de calor em rotação. Ao colidir com o dissipador de calor, o material do jato é solidificado na forma de fita. Este é um dos métodos mais convencionais de produção de vidros metálicos. Com esta técnica é possível atingir taxas de resfriamento do material fundido da ordem de milhares de graus Celsius por segundo, ou seja, muito superiores à taxa atingida pelo procedimento manual de *melt quenching* usado neste trabalho inicialmente.

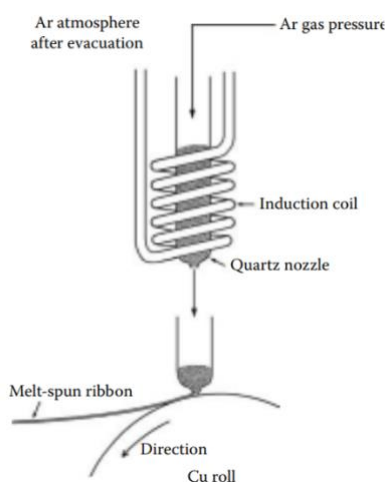


Figura 7: Ilustração esquemática do processo de *melt-spinning*<sup>8</sup>.

Tendo em vista que o equipamento *melt-spinner* (figura 8) não está disponível nas dependências da UFABC, o grupo de pesquisa contatou instituições parceiras, e foi agendada uma visita da aluna ao Laboratório de Materiais Magnéticos (LMM), localizado no Departamento de Materiais e Mecânica (DFMT) do Instituto de Física da USP (IFUSP), onde foi realizada uma corrida teste para apresentação equipamento e seu funcionamento. Esses procedimentos contaram com o apoio do técnico do laboratório.

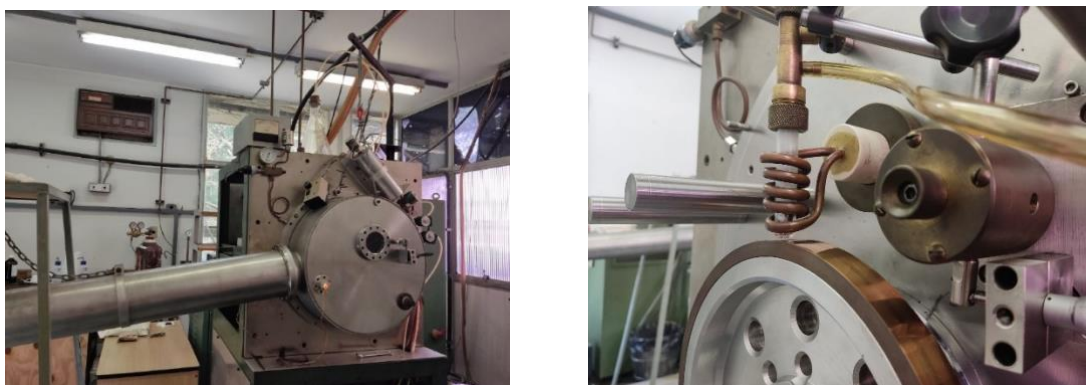


Figura 8: Equipamento *melt-spinner* (esquerda). Bobina de indução e roda de cobre (direita).

A operação do *melt-spinner* consiste em:

- 1- Preparar as amostras corretamente (para evitar o entupimento do cadinho, recomenda-se colocar no máximo 4 pedaços de um total de 8 g de amostra) em um

cadinho de alumina e posicionar com 0,2 mm de *stick out* (distância entre a base do cadinho e a superfície da roda).

- 2- Fechar as câmaras, regular o stick out em 1 mm e fazer o vácuo de até 100 mTorr.
- 3- Ligar a parte elétrica e regular a pressão de argônio nas válvulas solenoides das câmaras e do cadinho em 0,5 kgf/cm<sup>2</sup>. Abrir totalmente os reguladores de vazão das mesmas até 92 Torr (12,3 Pa) (1360 mV). Fazer 2 purgas em 100 mTorr.
- 4- Abrir a válvula do eixo da roda e regular a vazão no cadinho em 1,5 l/min e nas câmaras entre 7 e 8 l/min até atingir a pressão de trabalho de 93 Torr (1367 mV).
- 5- Ajustar a velocidade da roda, ligar o forno de indução e retornar o *stick out* a 0,2 mm.
- 6- Com o cadinho posicionado entre as 1ª e 2ª espiras inferiores da bobina de indução, aumentar vagarosamente a potência da fonte do forno de indução em 10% por vez até atingir 60%.
- 7- Após a fusão da amostra, abaixar o cadinho até 0,2 mm de *stick out* e disparar o gás de ejeção.
- 8- Diminuir totalmente a potência do forno de indução e desligá-lo.
- 9- Diminuir totalmente a velocidade da roda e desligar a parte elétrica.

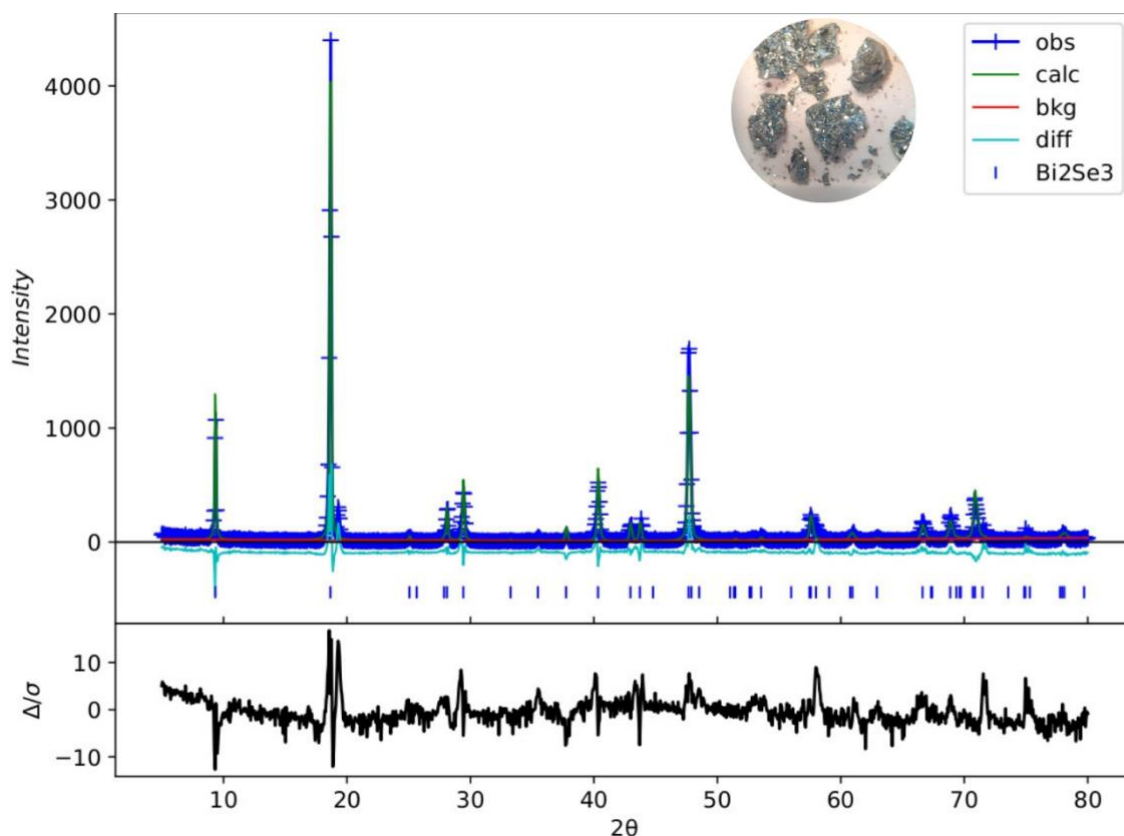
Foi utilizado o equipamento pirômetro (de intervalo de funcionamento de 600-3000 °C), representado na figura 9, para monitorar a temperatura da liga e detectar sua fusão.



**Figura 9:** Pirômetro utilizado para monitoramento da temperatura.

## 5 Resultados e discussão dos resultados

O difratograma de raios-X de pó medido para o material resultante da primeira síntese é mostrado na figura 10. No inset da figura é apresentada uma imagem do produto da síntese. Ao analisar o material no microscópio, é evidente a presença de vários cristallitos de aspecto metálico e com dimensões micrométricas. Essa observação é corroborada pelo resultado de DRX que apresenta picos de difração bem definidos, característicos de estruturas cristalinas. Não há indícios da formação de uma fase amorfa.



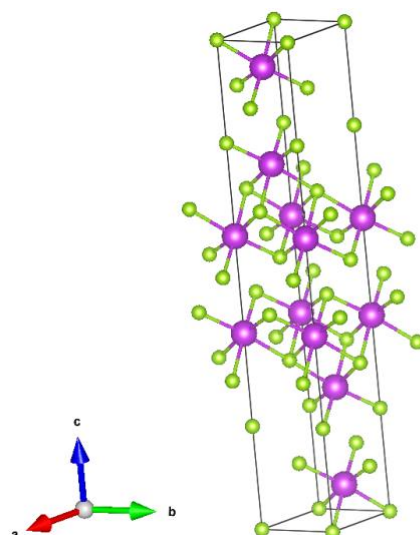
**Figura 10:** Refinamento de Rietveld para a primeira amostra de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$

O refinamento de Rietveld realizado pela aluna indica a presença de uma única fase condizente com a fase cristalina do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Ao final do refinamento, foi obtido um resíduo de 37.705% em 1251 observações, apresentando  $\chi^2 = 7.95$ . O  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  cristaliza numa estrutura romboédrica descrita pelo grupo espacial R-3mh. Os parâmetros de rede<sup>9</sup> resultantes do refinamento apresentam valores  $a = 4.14357 \text{ \AA}$  e  $c = 28.63185 \text{ \AA}$ , e o volume da célula unitária é de  $425.725 \text{ \AA}^3$ . Os parâmetros estruturais, indicados na tabela 1, estão condizentes com os valores encontrados na literatura<sup>10</sup>.

**Tabela 1:** Parâmetros estruturais da primeira amostra de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$

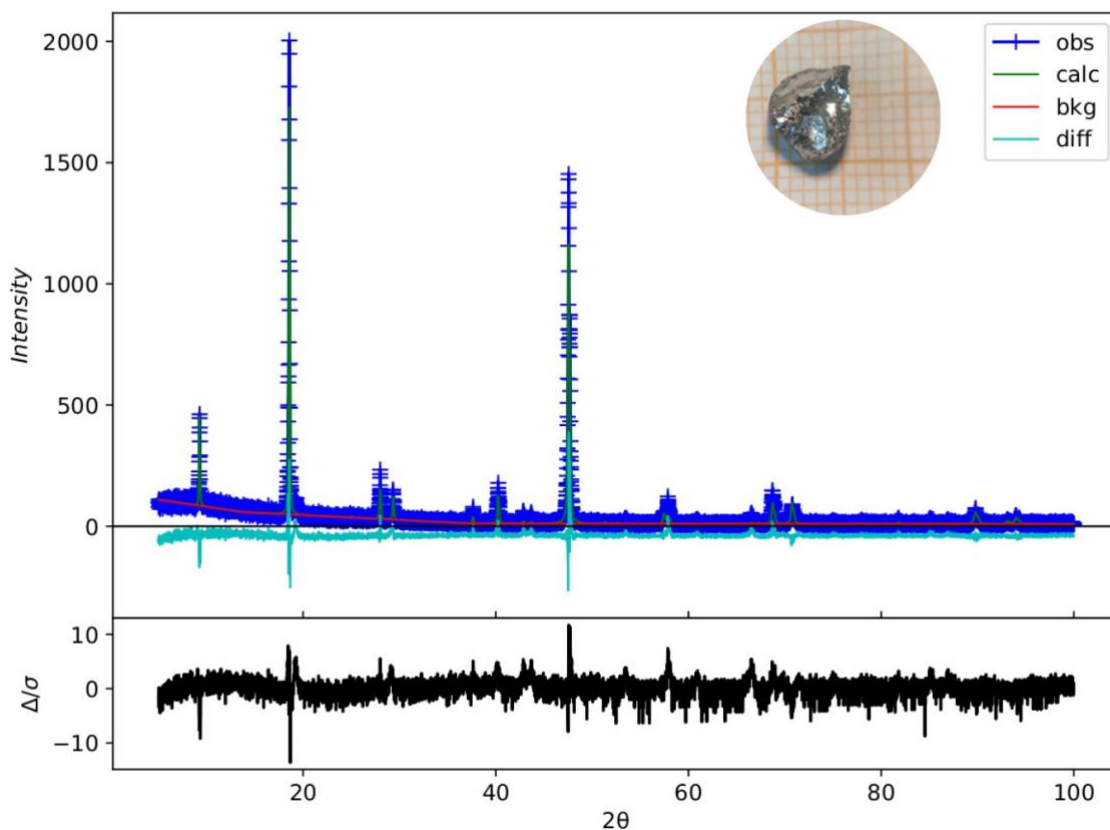
	X	Y	Z
Bi	0,00000	0,00000	0,40244
Se1	0,00000	0,00000	0,00000
Se2	0,00000	0,00000	0,20601

De acordo com a modelagem realizada no software Vesta (figura 11), a célula unitária do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  apresenta 66 átomos e 72 ligações.



**Figura 11:** Célula unitária do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  gerada no software Vesta. As esferas verdes correspondem ao Se e as esferas de cor magenta correspondem ao Bi.

A figura 12 apresenta o difratograma de raios-x de pó obtido para o material da segunda síntese. No inset da figura é mostrada uma imagem do produto da síntese. Esta síntese resultou num material mais compactado, com maior resistência à fratura. Ao analisar o material no microscópio, novamente se observa a presença de cristалitos de aspecto metálico e com dimensões micrométricas. Essa observação é corroborada pelo resultado de DRX que apresenta picos de difração bem definidos, característicos de estruturas cristalinas. Não há indícios da formação de uma fase amorfa.



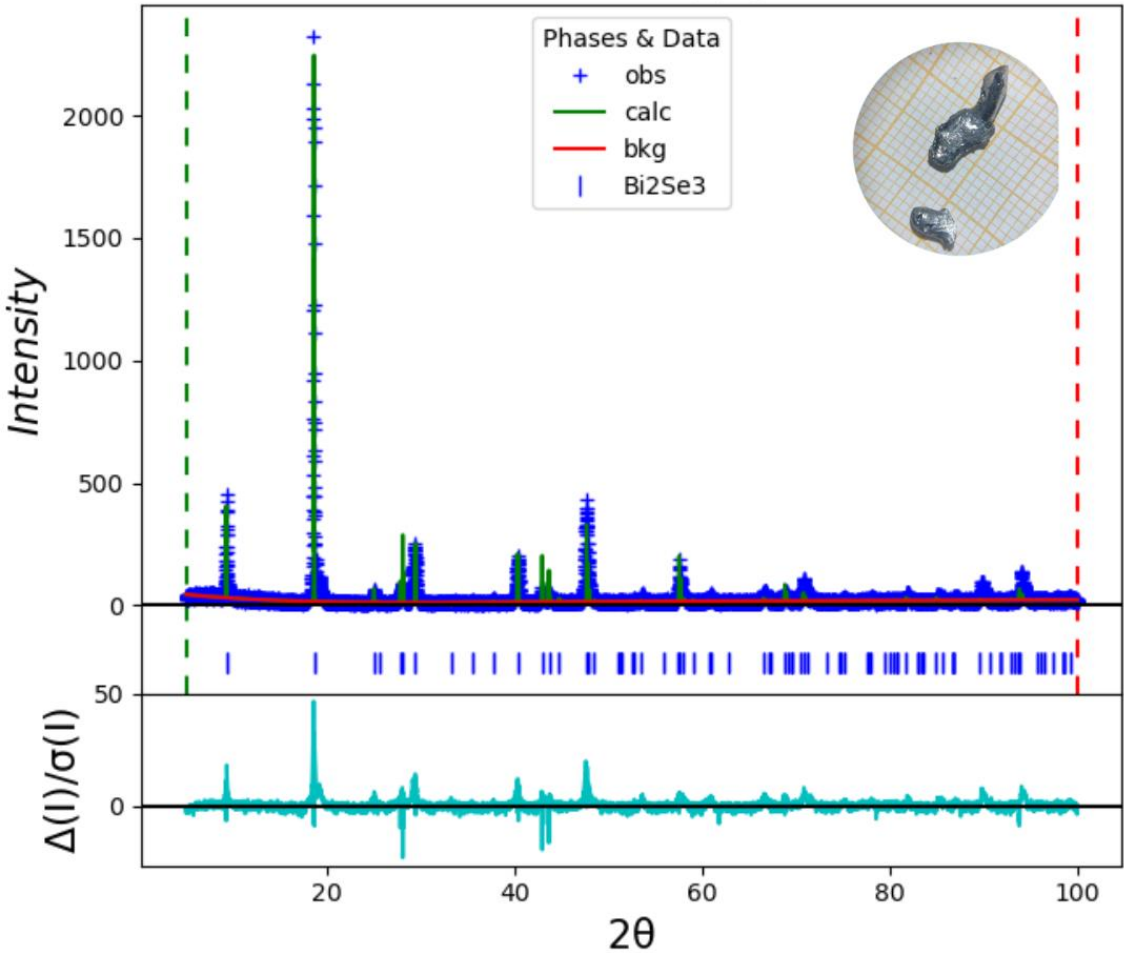
**Figura 12:** Refinamento de Rietveld da segunda amostra de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$

Ao final do refinamento, foi obtido um resíduo de 26.343% em 9501 observações, apresentando  $\chi^2 = 2.40$ . O composto cristaliza numa estrutura romboédrica descrita pelo grupo espacial R-3mh. Os parâmetros de rede resultantes do refinamento apresentam valores  $a = 4.1355 \text{ \AA}$  e  $c = 28.615 \text{ \AA}$ , e o volume da célula unitária é de  $423.819 \text{ \AA}^3$ . Os parâmetros estruturais estão indicados na tabela 2 e condizem com os valores encontrados na literatura.

**Tabela 2:** Parâmetros estruturais da segunda amostra de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$

	X	Y	Z
Bi	0,00000	0,00000	0,39927
Se1	0,00000	0,00000	0,00000
Se2	0,00000	0,00000	0,206028

O difratograma de raios-x de pó obtido para a terceira síntese de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  é apresentado na figura 13. Uma imagem do produto da síntese é apresentada no inset da figura. Após análise do material no microscópio, foram identificados cristaltos micrométricos de aspecto metálico, observação corroborada pelos picos de difração bem definidos obtidos no resultado de DRX, que evidenciam a formação de uma estrutura cristalina.



**Figura 13:** Refinamento de Rietveld da terceira amostra de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$

Foi obtido um resíduo de 53,228% em 9501 observações, apresentando um  $\chi^2 = 7.851$  ao final do refinamento. O  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  cristaliza numa estrutura romboédrica descrita pelo grupo espacial R-3mh. Os parâmetros de rede resultantes do refinamento apresentam os valores  $a =$

4.1843 Å c = 28.8151 Å, e o volume da célula unitária é de 437.130 Å<sup>3</sup>. Os parâmetros estruturais estão indicados na tabela 2 e condizem com os valores encontrados na literatura.

Tabela 3: Parâmetros estruturais da terceira amostra de Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

	X	Y	Z
Bi	0,00000	0,00000	0,40235
Se1	0,00000	0,00000	0,00000
Se2	0,00000	0,00000	0,21251

Na figura 14 é apresentado o difratograma de raios-x de pó medido para a síntese de Bi<sub>2</sub>Se<sub>0.3</sub>Te<sub>2.7</sub>. No inset da figura é apresentada uma imagem do produto da síntese. Fica evidente o aspecto cristalino metálico e quebradiço da amostra, cujas medidas de DRX evidenciam a formação de picos de difração bem definidos, sem indícios de formação de uma fase amorfa.

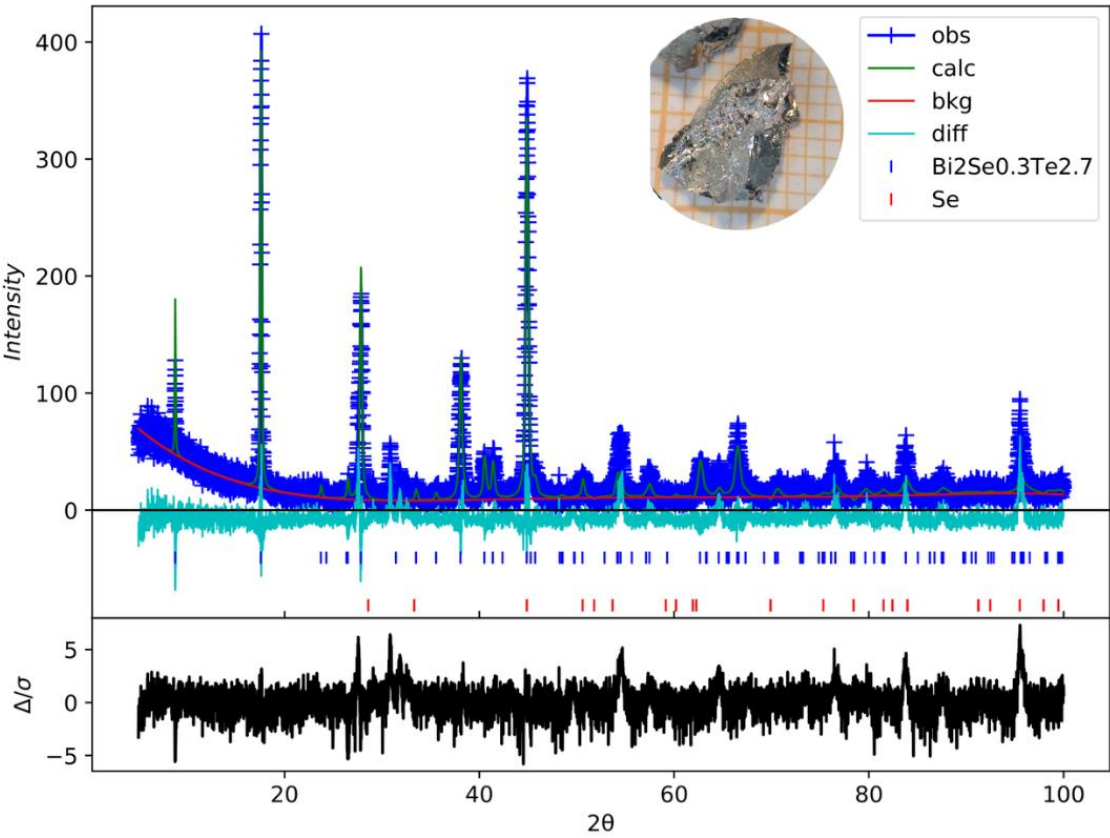


Figura 14: Refinamento de Rietveld da amostra de Bi<sub>2</sub>Se<sub>0.3</sub>Te<sub>2.7</sub>

Foi obtido ao final do refinamento um resíduo de 27,110% em 9501 observações, apresentando um  $\chi^2=1.712$ . Para esta síntese, foram identificadas duas fases cristalinas: 90% de Bi<sub>2</sub>Se<sub>0.3</sub>Te<sub>2.7</sub>, que cristaliza numa estrutura romboédrica descrita pelo grupo espacial R-3mh, com parâmetros de rede de valores a = 4.36218 Å, c = 30.28873 Å e volume de célula unitária de 499.135 Å<sup>3</sup>; e 10% de Se, descrita pelo grupo espacial P3<sub>1</sub>21, com parâmetros de rede de valores a = 3.60513 Å, c = 5.29399 Å e volume de célula unitária de 59.588 Å<sup>3</sup>.

Tabela 3: Parâmetros estruturais da amostra de Bi<sub>2</sub>Se<sub>0.3</sub>Te<sub>2.7</sub> (fase Bi-Se-Te)

	X	Y	Z
Bi	0,00000	0,00000	0,39800
Se1	0,00000	0,00000	0,00000



Te1	0,00000	0,00000	0,00000
Se2	0,00000	0,00000	0,00000
Te	0,00000	0,00000	0,79200

**Tabela 4:** Parâmetros estruturais da fase de Se formada na síntese de  $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}$

Se	0,24930	0,00000	0,33330
----	---------	---------	---------

## 6 Conclusões e perspectivas de trabalhos futuros

A aluna cumpriu de forma satisfatória os objetivos propostos no projeto. Em particular, adquiriu novos conhecimentos sobre conceitos fundamentais relativos à termoeletricidade e aos materiais termoelétricos, e desenvolveu familiaridade com práticas laboratoriais e procedimentos de síntese de compostos cristalinos, além de se aprofundar nos procedimentos de caracterização.

Após a extensa revisão bibliográfica realizada e discussões do andamento do projeto nas reuniões do grupo de pesquisa, concluiu-se que a dopagem do  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  com mais de um elemento químico pode ser promissora para a síntese de vidros de calcogenetos. Ainda neste quesito, pretende-se prosseguir com o plano de síntese do  $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}$  através do *melt-spinner*, conforme sua disponibilidade e cessão pelos colaboradores do projeto. No momento, o equipamento do IF-USP encontra-se em manutenção e estima-se que ainda no mês de outubro estará em condições de uso.

Por fim, é importante mencionar que a aluna teve o seu projeto de Iniciação Científica do edital 04/2022 aprovado. Pretende-se sintetizar através da técnica de *flux-melt* monocristais de um dos materiais mais populares da pesquisa de termoelétricos Sala

da atualidade, o SnSe e, em seguida realizar o estudo da influência do fluxo na concentração dos portadores de carga. Neste ano, a aluna passou a integrar o núcleo de pesquisa da Rocket Design, equipe formada por estudantes da Universidade Federal do ABC com o intuito de projetar e desenvolver foguetes experimentais. A introdução da aluna no núcleo de pesquisa proporcionará o contato com outros discentes para o compartilhamento de conhecimento em diversas áreas da ciência aeroespacial (como Novos Materiais, Propulsão, Simulação Computacional, Fenômenos de Transporte, etc), área pela qual a aluna tem demonstrado interesse. Seus conhecimentos de Física da Matéria Condensada adquiridos durante o PDPD e IC serão extremamente relevantes para o desenvolvimento de pesquisa na área de Novos Materiais.

## Agradecimentos

Agradeço primeiramente à minha orientadora Leticie Mendonça Ferreira e ao Grupo de Materiais Quânticos (GMQ) da UFABC, liderado pelo prof. dr. Marcos Ávila, por todos os ensinamentos transmitidos durante as reuniões em grupo e vivências do laboratório. Agradeço à professora Juliana Marchi, por integrar as equipes de pesquisa da UFABC e IFUSP, e nos iluminar conhecimentos de síntese vítrea. Agradeço ao colaborador Rene Oliveira, pelas fundamentais caracterizações de DRX. E, finalmente, aos colabores Marco Antônio Meira, Sérgio Antônio Romero e Antônio Domingues Santos, pela disponibilização do melt-spinner no IFUSP e de seus conhecimentos essenciais para empregar tal técnica.

## Referências

- [1] Terry, T.T. Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View. *MRS Bull.*, 31,188–198, 2006.
- [2] Witting, I.T., Chasapis, T.C., Ricci, F., Peters, M., Heinz, N.A., Hautier, G., Snyder, G.J.: The thermoelectric properties of bismuth telluride. *Adv. Electron. Mater.* 5, 1800904 (2019)
- [3] Pei, Y., Wang, H., Snyder, G.J.: Band engineering of thermoelectric materials. *Adv. Mater.* 24, 6125–6135 (2012).
- [4] Saxena, M. A crystallization study of amorphous  $\text{Te}_x(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{1-x}$  alloys with variation of the Se content. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 38, 460, 2005.
- [5] Cullity, B. D; Stock, S.R. **Elements of X-Ray diffraction**. Edinburgh Gate: Pearson Education Limited, 2014
- [6] Janot, C. **Quasicrystals A primer, Second Edition**. Oxford: Clarendon Press, 2012.
- [7] Saberi, Y., Sajjadi, S. A. A comprehensive review on the effects of doping process on the thermoelectric properties of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  based alloys. *Journal of Alloys and Compounds* 904 163918, 2022.
- [8] Suryanarayana, C.; Inoue, A. Bulk Metallic Glasses, 2nd ed.; Taylor & Francis Group: New York, NY, USA, 2018.
- [9] Zhang, H., Liu, C.X., Qi, X.L. *et al.* Topological insulators in  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  with a single Dirac cone on the surface. *Nature Phys* 5, 438–442 (2009).
- [10] Wei Zhang, Rui Yu, Hai-Jun Zhang, Xi Dai, and Zhong Fang. First-principles studies of the three-dimensional strong topological insulators  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . *New Journal of Physics*, 12(6):065013, 2010.