UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

BRUNO SANCHES DE LIMA

Crescimento de monocristais e investigação experimental de propriedades físicas de calcogenetos de nióbio

Lorena - SP
2017

BRUNO SANCHES DE LIMA

Crescimento de monocristais e investigação experimental de propriedades físicas de calcogenetos de nióbio

Tese apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais na área de Magnetismo e Supercondutividade.

Orientador: Dr. Antonio Jefferson da Silva Machado

Versão corrigida

Lorena - SP
2017

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Lima, Bruno Sanches
Crescimento de monocristais e investigação experimental de propriedades físicas de calcogenetos de nióbio / Bruno Sanches Lima; orientador Antonio Jefferson da Silva Machado - Versão Corrigida. - Lorena, 2017.
97 p.

Tese (Doutorado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais na Área de Magnetismo e Supercondutividade) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2017
Orientador: Antonio Jefferson da Silva Machado

1. Cdw (charge density waves). 2. Supercondutividade. 3. Calcogenetos. 4. Metais de transição. I. Título. II. Machado, Antonio Jefferson da Silva, orient.

Dedico este trabalho aos meus pais e irmã, pelo amor, compreensão e carinho ao longo da elaboração deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Antonio Jefferson da Silva Machado pela orientação e por toda a paciência durante esta fase de aprendizado.

Ao CNPq pela concessão da bolsa e apoio financeiro.

Aos professores Renato Figueiredo Jardim, Milton Torikchivili e Adolfo Franco Júnior pelas medidas de Calor específico em baixas temperaturas, coeficiente Seebeck, resistividade elétrica sob pressão, condutividade térmica e imagens de microscopia de transmissão.

Aos professores Carlos Alberto Moreira dos Santos, Gilberto Carvalho Coelho por valiosas discussões e direcionamento de diversos aspectos técnicos desta tese.

Aos técnicos e funcionários do departamento, Bento, Dainese, Valdir, Tião, Beto, e Rodolfo, por pacientemente compartilharem seus conhecimentos e tornarem possível a realização dos mais diversos experimentos. Este trabalho não seria realizado sem este apoio.

Aos companheiros de grupo Felipe, Lucas, Frederico, pelas discussões diárias e auxilio nos impasses experimentais.

As minhas amigas Mariane e Tamires pelos momentos de alegria que passamos dentro e fora do departamento.

Ao meu primo e irmão, Rafael, por toda a diversão fora do laboratório.

E finalmente agradeço minha família, meus pais, Cláudio e Glória, e irmã, Gabi, pelo suporte, carinho e paciência ao longo desses quatro anos.

To live only for some future goal is shallow.
It's the sides of the mountain that sustain life,
not the top.

Robert Pirsing,
Zen and the Art of Motorcycle Maintenance:
An Inquiry into Values

RESUMO

LIMA, B. S. **Crescimento de monocristais e investigação experimental de propriedades físicas de calcogenetos de nióbio.** 2017. 97 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2017.

Recentemente foi descoberto que diversos calcogenetos de metais de transição podem ter o estado *charge density waves* (CDW) suprimido a partir de pressão hidrostática e dopagens, e, por conseguinte, o estado supercondutor emerge. Nesse contexto, este trabalho apresenta um estudo sistemático de propriedades físicas de amostras poli e monocristalinas de dois compostos do sistema Nb-Te, $NbTe_2$ e $NbTe_4$. Com relação ao composto $NbTe_2$, os resultados aqui apresentados demonstram que esse composto é mais um exemplo de material que exibe ambos os estados a pressão atmosférica e sem dopagens. No que tange as propriedades do $NbTe_4$, este trabalho demonstra que amostras deficientes em telúrio tem a anomalia na curva de resistividade elétrica relacionada a formação do estado CDW amplificada e, a deficiência em telúrio é também capaz de fazer emergir supercondutividade em 5.5 K. Este trabalho também sugere algumas mudanças no diagrama de equilíbrio de fases Nb-Te publicado na base de dados da sociedade americana de metalurgia (ASM). As fases Nb_5Te_4 e Nb_3Te_4 foram identificadas como sendo fases de altas temperaturas que são formadas a partir de reações eutetóides. Além do mais, nossos resultados demonstram que a região entre as fases $NbTe_2$ e $NbTe_4$ consiste, na verdade, de uma região bifásica. Durante a realização deste trabalho, outro composto foi investigado, o $NiTe_2$. Nesse composto, nossos resultados demonstram que a intercalação de Ti faz emergir um estado supercondutor em 4.5 K e cuja temperatura de transição parece insensível a pressão hidrostática. Cálculos de estrutura de bandas sugerem fortemente que o composto $NiTe_2$ intercalado com Ti pode ser mais um exemplo de supercondutor com aspectos topológicos em sua superfície de Fermi.

Palavras-chave: CDW (*charge density waves)*, Supercondutividade, TMC (Calcogenetos de Metais de Transição).

ABSTRACT

LIMA, B. S. **Crystal growth and experimental studies of physical properties of niobium calcogenides.** 2017. 97 p. Thesis (Doctoral of Sciences) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2017.

Recently was demonstrated that it is possible to suppress the charge density waves (CDW) ground states while, simultaneously, a superconductor state emerges in several transition metal chalcogenides (TMC), by means of hydrostatic pressure or chemical doping. Within this context, this work presents a systematic study on physical properties of two Nb chalcogenides, $NbTe_2$ and $NbTe_4$. Our results demonstrate that $NbTe_2$ is another example of a TMC which exhibit both stabilities at atmospheric pressure and without doping. Regarding the physical properties of $NbTe_4$, we have demonstrated that Te deficiency increases significantly the anomaly in the electrical resistivity as function of temperature behavior related with the CDW formation. At the same time, Te deficiency can also cause a SC state to emerge at 5.5 K. This work also presents a review of the binary phase diagram, Nb-Te, and some changes are proposed. Nb_5Te_4 and Nb_3Te_4 were identified as high temperature phases originated from eutectoid reactions. Furthermore, our results demonstrated that the region between the phases NbTe2 and NbTe4 are, in fact, a two-phase region, differently from what is proposed in the actual version of the phase diagram. Also, during this work, another chalcogenide was investigated, $NiTe_2$. Our results demonstrate that Ti can be intercalted between the Van der Waals gaps of the structure and consequently a superconductor state emerges at 4.5 K. The critical temperature is found to be insensitive to hydrostatic pressure. Band structure strongly suggests that $NiTe_2$ could be another example of a superconductor with topological aspects in its Fermi surface.

Keywords: CDW (charge density waves), Superconductivity, TMC (transition metal chalcogenides).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Distorção em um metal unidimensional com meia banda ocupada. (a) Metal (b) Isolante de Peierls 19

Figura 2 - Movimento da estrutura CDW mediado pelo movimento dos íons da rede.. 21

Figura 3 - (a) Comportamento elétrico e estrutura cristalina do condutor orgânico TFF-TCNQ e (b) estrutura cristalina do condutor orgânico KCP. 22

Figura 4 - (a) Estrutura cristalina tipo 1T protótipo CdI_2. (b) Simetria de octaedro regular que esta estrutura gera. (c) Estrutura tipo sanduíche X-M-X ... X-M-X ou lamelar 1T. 24

Figura 5 - Comportamento elétrico do composto 1T-TaS_2 sob aplicação de pressão.... 25

Figura 6 - (a) Estrutura octaédrica distorcida do composto WTe_2. (b) Estrutura octaédrica regular de estruturas tipo 1T (c) comportamento elétrico do composto WTe2. 26

Figura 7 - (a) Estrutura cristalina tipo 2H, protótipo MoS_2. (b) Simetria prismática que esta estrutura gera. (c) Estrutura tipo “sanduíche” X-M-X ... X-M-X ou lamelar 2H. .. 27

Figura 8 - Comparação entre estrutura cristalina 2H e 3R 28

Figura 9 - (a) Estrutura cristalina 4Hb. (b) Estrutura de lamelas geradas pela estrutura 4Hb. 29

Figura 10 - Comportamento elétrico reportado para os compostos 1T-TaS_2, , 2H-TaS_2, 4Hb-TaS_2 e 6R-TaS_2. Dados adaptados das referências citadas. 30

Figura 11 - Diagrama de fases de equilíbrio para o sistema Nb-Te. 32

Figura 12 - Proposta do diagrama de fases do sistema Nb-Te. 33

Figura 13 - (a) Representação da estrutura cristalina lamelar do composto $NbTe_2$ reportada por Brown (BROWN, 1966) . As diferentes cores representam diferentes octaedros. (b) Comparação da estrutura octaédrica regular da variação 1T com os octaedros presentes na estrutura do $NbTe_2$ 34

Figura 14 - Cálculo da estrutura de bandas para o 1T-$NbTe_2$ 35

Figura 15 - a) Estrutura cristalina média do composto $NbTe_4$. b) Estrutura de anti-prismas paralelos que formam os canais de átomos metálicos. c) Visão transversal da célula unitária. 36

Figura 16 - Representação esquemática do aparato experimental para a realização do experimento de crescimento de cristais pela técnica CVT. 38

Figura 17 - Representação esquemática da modelo de H. Schäfer para difusão de gás em um sistema fechado. 42

Figura 18 - Pressão parcial normalizada (em relação a pressão parcial total das espécies gasosas) em função da temperatura. 43

Figura 19 - Difratograma de uma amostra de composição $NbTe_2$ tratada por 100h à 850°C. O detalhe dos picos próximos de 31° demonstra a qualidade do refinamento Rietvield. 51

Figura 20 - (a) Fotografia de alguns cristais de NbTe2 obtidos com a técnica de transporte de vapor químico (escala de 1 mm). (b) Difratograma de raios X obtido em um difratometro θ-2θ de geometria Bragg-Brentano. Setas indicam a posição de picos relacionados à radiação K_β (c) Representação esquemática da estrutura cristalina reportada para esse composto enfatizando a família de planos (00l). (d) Rocking Curve para o pico referente ao plano 001 com largura à meia altura de 0,24°. 52

Figura 21 - Resistividade elétrica em função da temperatura com e sem campo magnético aplicado. O detalhe mostra dados de resistividade em função da temperatura sob pressão hidrostática de até 1.81 GPa..... 53

Figura 22 - Condutividade térmica (pontos em preto) e coeficiente Seebeck (pontos em azul). Detalhe mostra a densidade de portadores em função da temperatura..... 54

Figura 23 - Mobilidade e densidade de portadores majoritários em função da temperatura para um monocristal de $NbTe_2$. O detalhe da figura mostra que a inclinação da curva V_{XY} vs I é positiva. 55

Figura 24 - Mobilidade em função da temperatura considerando um modelo teórico adequado para semicondutores..... 56

Figura 25 - Calor específico em função da temperatura, entre 0.2 e 3K para um monocristal de $NbTe_2$. É possível observar um pico em 0.35 K, provavelmente relacionado com a transição supercondutora reportada anteriormente por Nagata et. al. (NAGATA et al., 1993)..... 57

Figura 26 - Calor específico em função da temperatura para uma amostra de $NbTe_2$. É possível observar uma pequena anomalia nas proximidades de 290 K, que deve estar relacionada com a formação da superestrutura. O detalhe superior da figura apresenta em detalhes a transição observada em 290 K. O detalhe inferior apresenta dados de baixa temperatura de C_P/T vs T^2. A partir da regressão linear é possível estimar os valores do coeficiente de Sommerfeld, 4,09 mJ/mol.K² e a temperatura de Debye, 196,54 K. 58

Figura 27 - Diagrama de fases publicado na base de dados da ASM. Círculos coloridos representam amostras preparadas nesse trabalho. As diferenças de cor representam diferenças nos tempos de tratamento térmico indicadas na legenda. 59

Figura 28 - Amostras de composição igual a 0, 0.5, 1, 2.5, 5 e 10% atômico de Te tratadas em 900°C por 96 horas. As amostras 4, 5 e 6 apresentam picos referentes à fase Nb_5Te_4 (Stolovits *et al.*, 2005)..... 60

Figura 29 - Difratogramas das amostras 7 a 15 (pontos azuis na Figura 27) preparadas em 400°C por 144 horas. Os asteriscos indicam posições onde há superposição dos picos de Te livre com picos da fase $NbTe_4$. 62

Figura 30 - Evolução temporal das fases presentes nas amostras de 16 a 21. Os asteriscos indicam as posições dos picos relativos à fase $NbTe_2$, todos os outros picos foram indexados pela fase $NbTe_4$ (tetragonal). 64

Figura 31 - Difratogramas de amostras de 22 a 28 (44,4 a 80%a de Te) estabilizadas em 400°C. As setas indicam os picos mais intensos das fases $NbTe_2$ e $NbTe_4$. O asterisco representa a posição de Bragg para o pico mais intenso do Nb, outros picos referentes à essa fase também foram identificados em 55,5, 69 e 82°. 65

Figura 32 - Difratogramas de amostras de composição nominal variando entre Nb_5Te_4 (44,4%a de Te) e $NbTe_4$ (80%a de Te) estabilizadas em 500°C. 67

Figura 33 - Proposta do diagrama de fases do sistema Nb-Te a partir das observações realizadas nesse trabalho 70

Figura 34 - Resistividade normalizada em função da temperatura para o composto $NbTe_4$ reportada por S. Tadaki em 1990. 71

Figura 35 - Resistividade em função da temperatura para a amostra 15 (difratograma referente a esta amostra está apresentado na Figura 29) de composição $NbTe_4$. É possível estimar a temperatura de transição CDW em 275 K. 72

Figura 36 - Curvas de resistividade elétrica em função da temperatura para as amostras 15, 14, 13 e 12 (difratogramas referentes a estas amostras estão apresentados Figura 29). A curva referente à amostra 15, de composição nominal igual a $NbTe_4$, está mostrada em preto para fins de comparação com todas as outras amostras. 73

Figura 37 - Resistividade em função da temperatura para a amostra 16, de composição $NbTe_{3.7}$ com campos aplicados de 0, 3, 6 e 9T. 74

Figura 38 - Resistividade em função da temperatura para a amostra 12, de composição $NbTe_3$. O Detalhe superior mostra a anomalia na resistividade relacionada com uma transição CDW. O Detalhe inferior mostra curvas de magnetização ZFC e FC em função da temperatura com 20 Oe aplicados 76

Figura 39 - Magnetização em função da temperatura com 20 Oe aplicados. O detalhe da figura mostra a região da transição supercondutora ampliada. 77

Figura 40 - Supercondutividade observada na amostra 9, de composição $NbTe_2$, com T_C em 5,5K 78

Figura 41 - Resistividade em função da temperatura para uma amostra de composição $NbTe_2$. É possível estimar a temperatura de transição CDW em 263K. 79

Figura 42 - Diagrama de fase do sistema binário Ni-Te..... 80

Figura 43 - Rocking curve de um cristal de composição $Ti_{0.09}NiTe_2$..... 81

Figura 44 - Resistência elétrica em função da temperatura com campos aplicados (esquerda) e pressão hidrostática aplicada (direita)..... 81

Figura 45 - Calculo de estrutura de bandas para os composto $NiTe_2$ com e sem dopagem com Ti (direita e esquerda respectivamente) 82

Figura 46 - (A) Curvas de magnetização em função da temperatura com 20 Oe aplicados. (B). Resistência Elétrica em função da temperatura para amostra de composição $Cu_{0,10}NbTe_2$ tratada em 800°C/48h. 86

Figura 47 - (a) Imagem de um monocristal de $NbTe_2$ retirada em um microscópio eletrônico de transmissão e (b) Padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAED) 89

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS 17

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 18

2.1 CHARGE DENSITY WAVES E SUPERCONDUTIVIDADE, UM BREVE HISTÓRICO 18

2.2 CALCOGENETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO E INSTABILIDADES CDW 24

2.3 O SISTEMA NIÓBIO-TELÚRIO 31

2.4 CRESCIMENTO DE MONOCRISTAIS POR CHEMICAL VAPOR TRANSPORT (CVT) ... 37

2.4.1 Considerações termodinâmicas 39

3 MATERIAIS E MÉTODOS 45

3.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS POLICRISTALINAS 45

3.2 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS MONOCRISTALINAS 45

3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X 47

3.4 PROPRIEDADES ELÉTRICAS, TÉRMICAS E MAGNÉTICAS 48

3.5 MICROSCOPIA DE TRANSMISSÃO E DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS 50

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 51

4.1 CRESCIMENTO E PROPRIEDADES DE MONOCRISTAIS DE $NbTe_2$ 51

4.2 DIAGRAMA DE FASES NB-TE 59

4.3 PROPRIEDADES FÍSICAS DE AMOSTRAS DO COMPOSTO $NbTe_{4-\Delta}$ 70

4.4 OUTRO DICALCOGENETO, $Ti_XNiTe_{2-\Delta}$ 79

5 CONCLUSÕES 84

5.1 CRESCIMENTO DE CRISTAIS E PROPRIEDADES FÍSICAS DO COMPOSTO $NbTe_2$ 84

5.2 DIAGRAMA DE FASES DO SISTEMA NB-TE 84

5.3 PROPRIEDADES FÍSICAS DO COMPOSTO $NbTe_{4-\Delta}$ 85

5.4 PROPRIEDADES FÍSICAS DO COMPOSTO $Ti_{0.1}NiTe_{1.5}$ 85

6 PERSPECTIVAS FUTURAS 86

6.1 MONOCRISTAIS DE $NbTe_2$ 86

6.2 DIAGRAMA DE FASES NB-TE 89

6.3 PROPRIEDADES FÍSICAS DO COMPOSTO $NbTe_{4-\Delta}$ 90

REFÊRENCIAS 91

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

Desde a descoberta das anomalias nas propriedades elétricas de compostos como $NbSe_3$ (ONG, MONCEAU, 1977) e TaS_2 (THOMPSON *et al.*, 1971a) na década de 70 e à atribuição dessas anomalias à mecanismos de formação de um estado fundamental, hoje chamado de *Charge Density Waves* (CDW), calcogenetos de metais de transição atraem a atenção de grupos de pesquisa em todo o mundo devido à enorme variedade de propriedades físicas e sua estreita correlação com estrutura cristalina. Além do mais, todos os calcogenetos de metais de transição são sólidos de baixa dimensionalidade, ou, em outras palavras, são compostos que tem alto caráter anisotrópico.

O grande interesse acerca desses compostos está relacionado com a capacidade que alguns deles têm de ter suas propriedades modificadas sob, por exemplo, aplicação de pressão hidrostática, campos magnéticos e dopagens. Recentemente podemos citar a descoberta de competição entre supercondutividade e CDW mediante dopagem nos compostos Cu_xTiSe_2 (MOROSAN *et al.*, 2006), Na_xTaS_2 (FANG *et al.*, 2005), a mudança de comportamento de semicondutor para metálico sob aplicação de pressão hidrostática no MoS_2 (CHI *et al.*, 2014), o surgimento de supercondutividade sob aplicação de pressão nos compostos 1T-TaS_2 (SIPOS *et al.*, 2008), 1T-$TaSe_2$ (KUSMARTSEVA *et al.*, 2009), e também a descoberta de magnetoresistência gigante no WTe_2 (ALI *et al.*, 2014).

Nesse contexto, este trabalho apresenta um estudo sistemático de propriedades físicas de amostras poli e monocristalinas de dois compostos do sistema Nb-Te, $NbTe_2$ (monoclínico, grupo espacial 12) e $NbTe_4$ (tetragonal, grupo espacial 124). O diagrama de equilíbrio de fases desse sistema disponível na literatura também foi revisado através de técnicas convencionais de difração de raios X. Por fim, outro dicalcogeneto foi estudado, o $NiTe_2$. Os resultados demonstram que a intercalação com Ti faz emergir um estado supercondutor em 4,5 K e resultados preliminares do cálculo de estrutura de bandas sugere que este composto pode ser mais um exemplo de supercondutor topológico.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

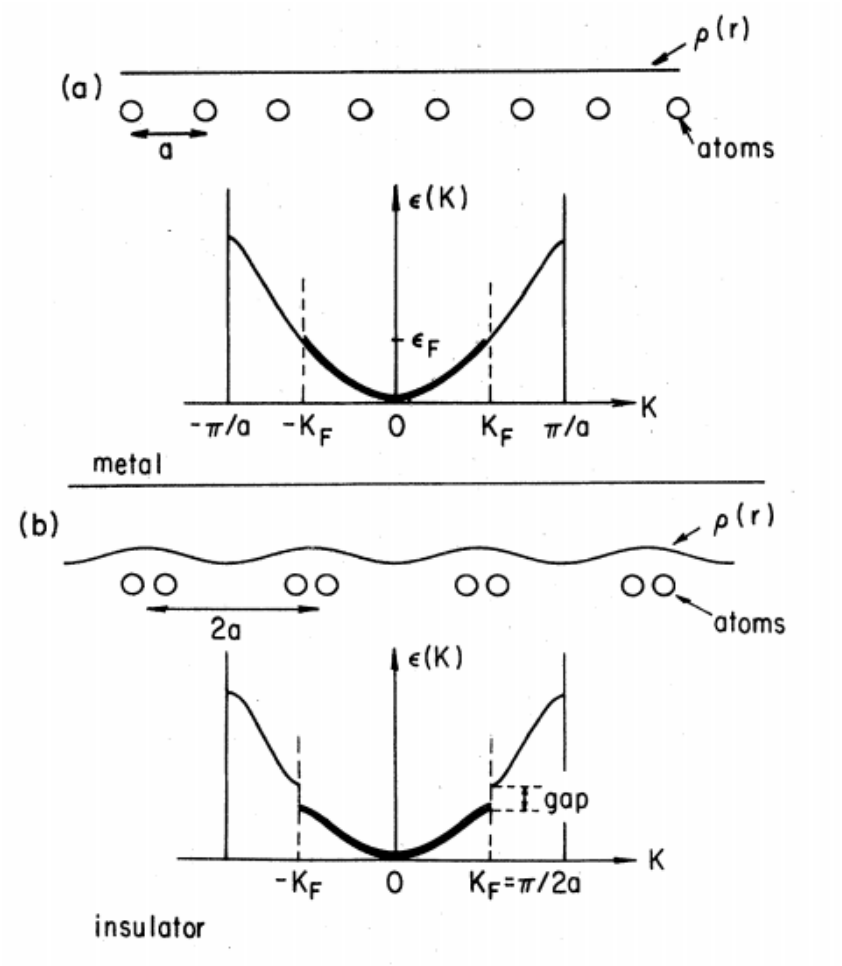
Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica sobre materiais bidimensionais e outros compostos de baixa dimensionalidade, competição entre supercondutividade e CDW e sobre as fases descobertas no sistema Nb-Te.

2.1 Charge Density Waves e supercondutividade, um breve histórico

Em 1930, Sir Rudolph Enerst Peierls, orientado por Wolfgang Pauli, publicou um artigo cujo título era *Zur Theorie der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit von Metallen* (Teoria de condutividade elétrica e térmica em metais) (PEIERLS, 1930). Nesse artigo foram utilizados novos argumentos da mecânica quântica para descrever a dinâmica de elétrons em metais, pois, até então, a teoria quântica de Arnold Sommerfeld não era capaz de explicar diversos efeitos, como por exemplo, a magnetorresistência e o efeito Hall anômalo observado em metais de transição ferromagnéticos (ASHCROFT, MERMIN, 2011).

Neste texto Peierls discute a existência de elementos que cristalizam em estruturas complexas, ou, com menor simetria quando comparadas as estruturas compactas como CCC, CFC ou HC. Para Peierls, estruturas de menor simetria poderiam ser descritas como estruturas simples que sofreram uma pequena perturbação na forma de um pequeno deslocamento periódico de determinadas posições atômicas. Para estudar o efeito desse deslocamento, ele considera inicialmente o caso de uma cadeia linear de átomos metálicos, e, portanto, sabe-se que todos os estados de energia menor que o nível de Fermi e vetor de onda menor que k_F estarão ocupados e com energia maior que o nível de Fermi estarão vazios. A sua conclusão é que a energia total desse sistema fictício é menor caso haja um *gap* quando $k = \pm k_F$. Assim, Peierls propõe que uma cadeia linear de átomos metálicos nunca seria estável e que essa separação entre os níveis ocupados e os níveis vazios de um metal unidimensional sempre iria ocorrer no zero Kelvin, tornando-se, portanto, um isolante. A Figura 1 mostra a representação esquemática do modelo imaginado por R. Peierls.

Figura 1 - Distorção em um metal unidimensional com meia banda ocupada. (a) Metal (b) Isolante de Peierls



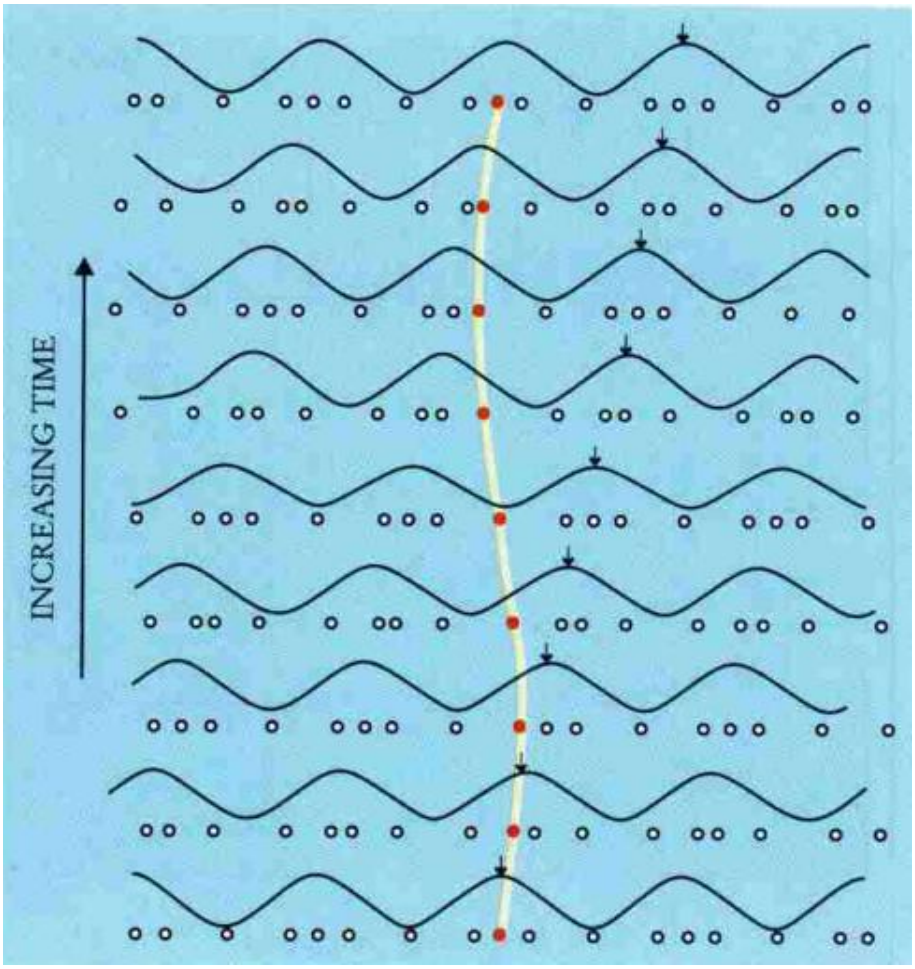
Fonte: (GRUNER, 1988)

Desde a descoberta da supercondutividade em 1911 por Kamerlingh Onnes, diversos teóricos tentaram descrever este fenômeno utilizando diferentes estratégias. Em 1950, John Bardeen, baseado nas ideias de Peierls e no efeito que os isótopos de mercúrio causavam na temperatura crítica desse elemento, sugeriu que o estado supercondutor seria caracterizado pela formação de uma superestrutura (BARDEEN, 1950), ou em outras palavras, pela formação de uma estrutura com menor simetria formada a partir de uma distorção na rede, similar àquela imaginada por Peierls. Obviamente, esta ideia remete à suposta relação do *gap* supercondutor observado em propriedades termodinâmicas e do *gap* descrito por Peierls para o caso unidimensional. Esta ideia foi abandonada por Bardeen devido à imensa dificuldade de se compreender a complexidade de como o *gap* seria formado para o caso de um cristal tridimensional.

Foi Herbert Fröhlich, na universidade inglesa de Liverpool, quem publicou uma solução para a supercondutividade em um metal unidimensional (FROHLICH, 1954). Em sua teoria, Fröhlich conseguiu demonstrar que este metal poderia se tornar supercondutor ao contrário do que propunha Peierls. Na interpretação de Fröhlich o estado supercondutor seria gerado caso a superestrutura formada se movimentasse pela rede e dessa forma, a onda da densidade eletrônica seria capaz de conduzir corrente, mas agora, em um condensado coerente. Em outras palavras, um elétron se movendo por esta superestrutura seria capaz de atrair um íon e, por conseguinte, haveria uma localização de cargas positivas. Logo, seria natural que houvesse a atração de outros elétrons para esta região, portanto, Fröhlich conseguiu descrever um mecanismo de atração de elétrons mediado pela formação de uma superestrutura. Nesta visão, a coerência entre os elétrons seria muito menor do que o mecanismo proposto por Leon Cooper (1956), que seria utilizado mais tarde na teoria BCS, onde a atração dos elétrons seria mediada diretamente por fônons e, portanto, a distorção da rede não seria necessária.

Fröhlich também previu que caso a superestrutura fosse incomensurável (ou seja, o vetor de deslocamento da rede recíproca corresponde a um número irracional) com a rede média, não haveria posições preferenciais para que a densidade de cargas assumisse certos valores, e, portanto, toda essa estrutura poderia se mover e contribuir para a condutividade do material. Hoje, sabe-se que a movimentação de superestruturas incomensuráveis pode ter seu movimento dificultado por impurezas e defeitos e até os dias de hoje nenhum exemplo foi descoberto de um material cujo mecanismo de supercondutividade seja este proposto por Fröhlich. Este mecanismo de condução só é ativado quando grandes diferenças de potencial são aplicadas na amostra e contribuem de maneira positiva para a condutividade do material, mas não leva a resistência zero. Esse mecanismo é conhecido como *Sliding* CDWs. A Figura 2 mostra um esquema para melhor compreensão desse movimento da estrutura CDW em uma rede unidimensional.

Figura 2 - Movimento da estrutura CDW mediado pelo movimento dos íons da rede.



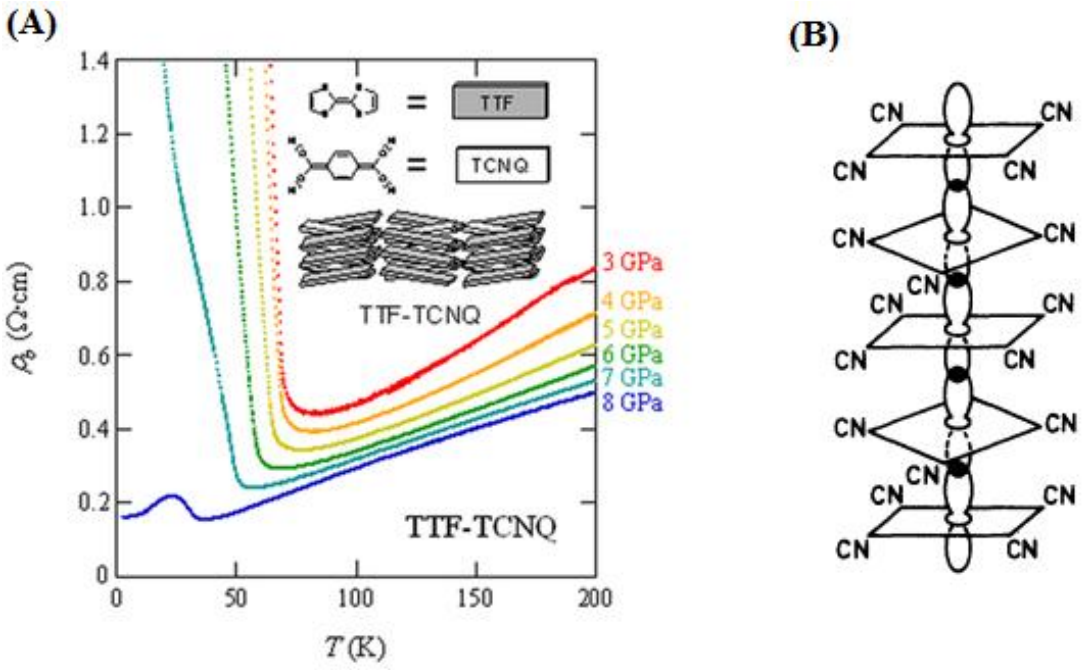
Fonte: (THORNE, 1996)

Com a publicação da teoria BCS em 1957, a visão de Fröhlich sobre um supercondutor unidimensional e a de Peierls de um metal unidimensional foram consideradas apenas curiosidade teórica, afinal, uma cadeia linear de átomos metálicos soava como algo impossível de existir na natureza, além do mais, nenhum exemplo experimental havia sido descoberto. No entanto, em 1964, W. A. Little sugeriu que seria possível a síntese de um supercondutor a temperatura ambiente utilizando condutores orgânicos de maneira que a formação do par de Cooper não seria mediada pelos fônons da rede, e sim por cadeias laterais polarizadas e pela formação de uma superestrutura (LITTLE, 1964). Até os dias de hoje a síntese de um material com essa propriedade não se tornou possível.

No começo da década de setenta, no entanto, alguns condutores orgânicos que formavam cadeias lineares de elementos metálicos circundados por elementos não metálicos foram descobertos, como por exemplo o Sal de Krogmann (COMES et al.,

1973). Uma das características mais marcantes desses materiais é o comportamento elétrico que parecia não seguir nenhum modelo teórico proposto até então. Em 1973, John Bardeen, muda completamente o cenário acerca das ideias iniciais de Peierls e Fröhlich com a publicação de seu trabalho *"Superconducting Fluctuations in one-dimensional Organic Solids"* (BARDEEN, 1973), onde ele propõe que o comportamento elétrico do composto TTF-TCNQ (*tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane*), veja Figura 3(a), poderia ser explicado com as ideias de Fröhlich. Outro grande exemplo dessa classe de materiais é o KCP ($K_2Pt(CN)_4Br_{0.3}.3.2H_2O$ ou sal de *Krogmann*). Esse material possui cadeias de átomos de Pt circundados pelos ânions de CN^-. A ilustração desta ideia pode ser observada na Figura 3(b) (COMES *et al.*, 1973). Para a grande surpresa da comunidade científica dessa época, o estado CDW, que antes era visto apenas como curiosidade teórica de um caso particular longe da realidade, parecia ocorrer com certa frequência em materiais de baixa dimensionalidade.

Figura 3 - (a) Comportamento elétrico e estrutura cristalina do condutor orgânico TFF-TCNQ e (b) estrutura cristalina do condutor orgânico KCP.



Fonte: (YASUZUKA *et al.*, 2007) e (COMES *et al.*, 1973)

Muitas questões acerca deste fenômeno ainda permanecem abertas, o que torna esta área muito interessante e competitiva. Hoje, diversos compostos exibem a transição do estado normal para o estado CDW, em especial estão alguns óxidos, como $K_{0.3}MoO_3$ (TRAVAGLINI *et al.*, 1981), Mo_4O_{11} (GUYOT *et al.*, 1983). Outra classe de materiais especialmente importante são os calcogenetos de metais de transição. Entre eles destacam-se o $NbSe_2$ (BEERNTSEN *et al.*, 1964; ANTONOVA *et al.*, 1971), $NbSe_3$ (MONCEAU *et al.*, 1977), TaS_2 (DELAPLACE *et al.*, 1976; LI *et al.*, 2010), $TiSe_2$ (MOROSAN *et al.*, 2006; KUSMARTSEVA *et al.*, 2009), por exibirem não só a transição do estado normal para o estado CDW, como a transição do estado CDW para o estado supercondutor com dopagens e sob pressão. Entretanto, vale a pena destacar que o composto $NbSe_2$ foi o primeiro a exibir coexistência entre essas duas instabilidades CDW e supercondutividade. Propriedades como coeficiente Hall, propriedades termoelétricas, coeficiente *Seebeck*, propriedades acústicas e óticas foram pouco estudadas nessa classe de materiais e tampouco há trabalhos teóricos robustos capazes de relacionar a formação do estado CDW com todas essas outras propriedades, apesar do sucesso da teoria de Fröhlich para explicar o mecanismo de formação da superestrutura.

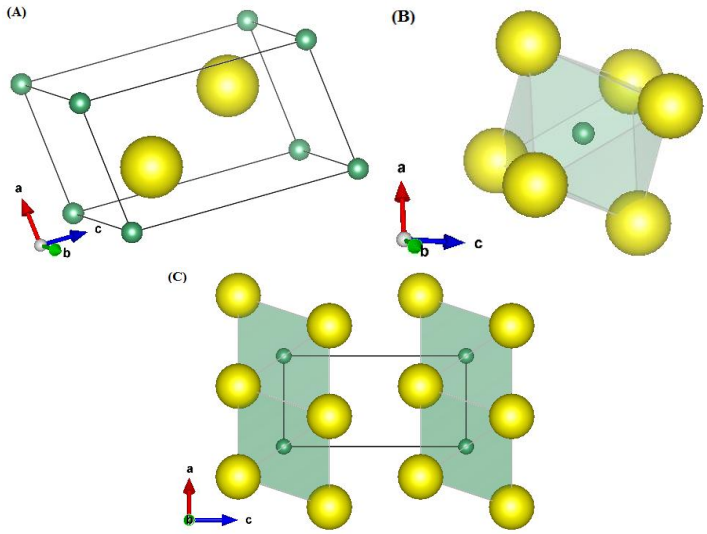
A relação que estes materiais exibem entre dois estados fundamentais (supercondutividade e CDW) os tornam um grande potencial para pesquisa. Por exemplo, grande parte dos sistemas M-X (M= metal de transição, X = calcogênio) não foi estudada do ponto de vista termodinâmico e, portanto, há pouca informação disponível quanto aos diagramas de equilíbrio de fases, o que dificulta a preparação de amostras poli ou monocristalinas de alta qualidade. Há também potencial de aplicação desses materiais em transistores MOSFETs (ADELMAN *et al.*, 1995), pois a existência de uma corrente *threshold* para o inicio da condução permite um controle preciso do fluxo de corrente. De um ponto de vista mais fundamental, são raros os exemplos de materiais que exibem a formação de (CDW) e supercondutividade simultaneamente (neste caso destaca-se o $NbSe_2$ como mencionado anteriormente) (BEERNTSEN *et al.*, 1964). A baixa dimensionalidade desses compostos e a supercondutividade dentro do CDW podem fornecer pistas para a compreensão do mecanismo de formação dos pares de Cooper em supercondutores de alta temperatura crítica.

2.2 Calcogenetos de Metais de transição e instabilidades CDW

Como dito anteriormente, após a descoberta de alguns condutores orgânicos altamente anisotrópicos, outra classe de materiais que exibem transições CDW foi também descoberta, mas apenas composta de elementos inorgânicos, do tipo MX_2, onde M corresponde a um metal de transição e X um calcogênio (S, Se ou Te). Essa família de materiais cristaliza, geralmente, em estruturas bidimensionais de maneira que os elétrons dos átomos metálicos participam das ligações com os calcogênios e, esses por sua vez, se ligam através de interações fracas do tipo van der Waals. A estrutura resultante consiste em camadas, ...X-M-X X-M-X..., cuja espessura é geralmente de três átomos.

A formação desses "sanduíches" pode acontecer de diversas maneiras e grupos espaciais. Uma variedade comumente encontrada nesses compostos é a octaédrica, geralmente indicada com o prefixo "1T", com simetria hexagonal, grupo espacial 164 e protótipo CdI_2. Essa estrutura consiste em um octaedro regular, cujo centro é ocupado por um átomo metálico e os vértices são ocupados por calcogênios. A Figura 4 ilustra essa estrutura.

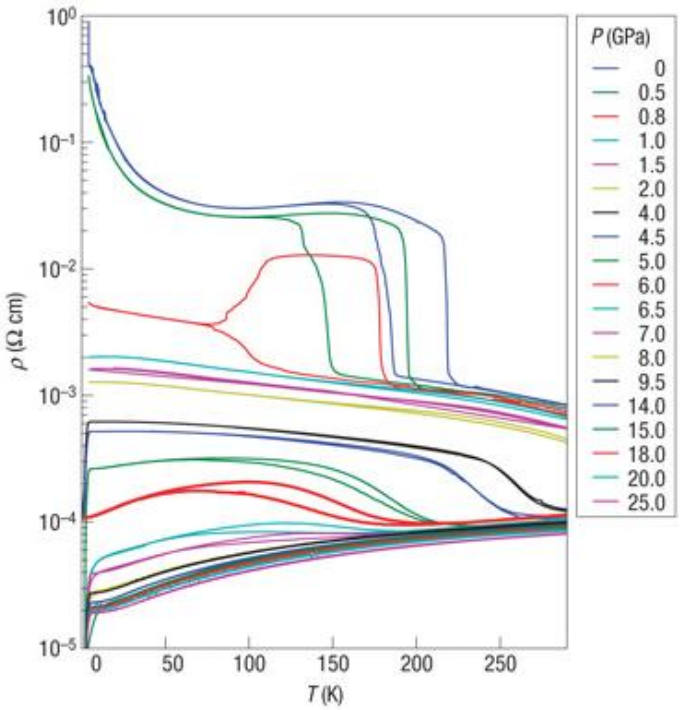
Figura 4 - (a) Estrutura cristalina tipo 1T protótipo CdI_2. (b) Simetria de octaedro regular que esta estrutura gera. (c) Estrutura tipo sanduíche X-M-X ... X-M-X ou lamelar 1T.



Fontes: Arquivo pessoal

Essa estrutura é encontrada em altas temperaturas para diversos dicalcogenetos de metais transição, tipicamente acima de 1100 K e a preparação de amostras que exibem esse tipo de simetria geralmente envolve uma etapa de resfriamento rápido. Um dos exemplos mais estudados que exibe a formação desse tipo de estrutura é o TaS_2. Recentemente foi demonstrado que a variação 1T-TaS_2 exibe competição de supercondutividade e CDW (SIPOS *et al.*, 2008). Este trabalho demonstra que a aplicação de pressão é capaz de suprimir a formação do estado CDW e como consequência o estado supercondutor emerge em 1,5 K. A Figura 5 apresenta os resultados de resistividade elétrica para o 1T-TaS_2. É possível notar que quando não há pressão aplicada esse material apresenta o comportamento de um semicondutor com uma transição de Mott.

Figura 5 - Comportamento elétrico do composto 1T-TaS_2 sob aplicação de pressão



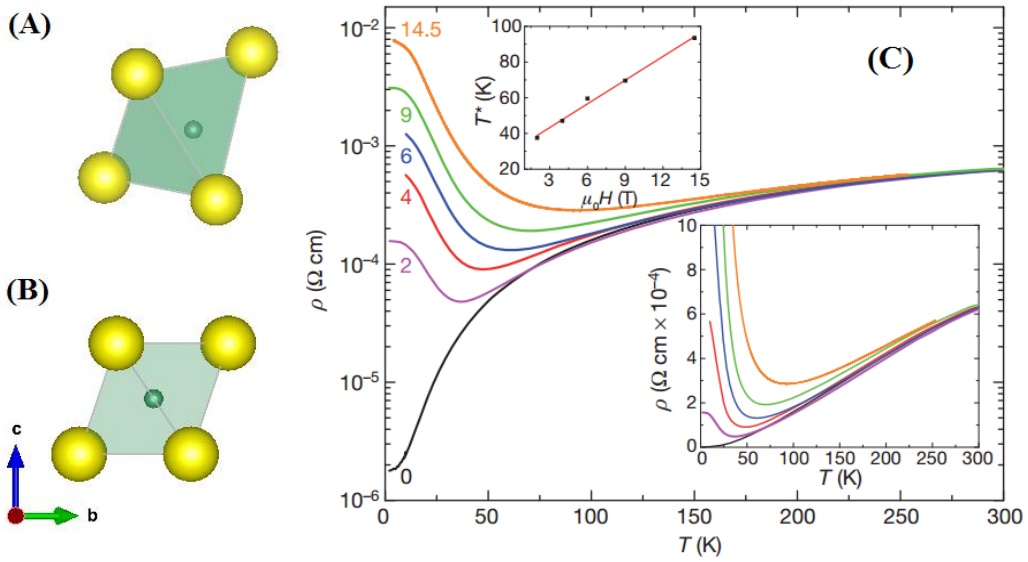
Fonte: (SIPOS *et al.*, 2008)

A competição entre dois estados fundamentais em baixas temperaturas não é incomum nessa família de materiais. Outro composto que também cristaliza nessa variação octaédrica 1T, o $TiSe_2$, também apresenta a supressão do estado CDW e surgimento do estado supercondutor pela aplicação de pressão (KUSMARTSEVA *et al.*, 2009). Além da aplicação de pressão, também foi demonstrado que essa estrutura

suporta a intercalação de outros elementos entre os átomos calcogênios, devido à fraca interação de *van der Waals*, também chamada de *gap* de *van der Waals*, entre os átomos de calcogênio. A intercalação é também capaz de modificar não só a estrutura cristalina, mas também a estrutura eletrônica e, nesse caso, causar a supressão do estado CDW e surgimento do estado supercondutor (FANG *et al.*, 2005; MOROSAN *et al.*, 2006).

Outro resultado interessante, que, de certa forma, está relacionado com a estrutura tipo 1T foi a recente descoberta de magnetorresistência sem saturação no composto WTe_2 (ALI *et al.*, 2014). Esse composto apresenta variação da estrutura 1T com uma pequena distorção na estrutura, tornando o octaedro regular da estrutura 1T, não regular. A Figura 6 demonstra essa distorção e o comportamento elétrico sob aplicação de campos magnéticos da ordem de 14 T.

Figura 6 - (a) Estrutura octaédrica distorcida do composto WTe_2. (b) Estrutura octaédrica regular de estruturas tipo 1T (c) comportamento elétrico do composto WTe2.

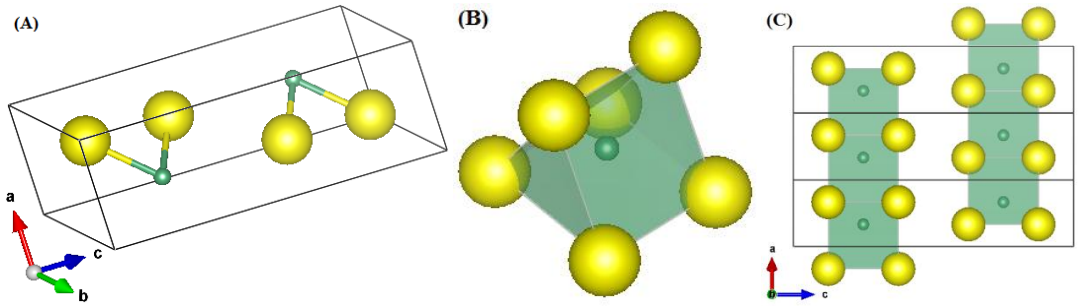


Fonte: (a) e (b) Arquivo Pessoal, (c) (Ali *et al.*, 2014)

Outra variação possível dessas estruturas lamelares, também muito estudada, é a que possuí prefixo “2H”, de simetria prismática, grupo espacial 194 e protótipo MoS_2. Diversos compostos apresentam essa variação de estrutura, por exemplo, MoS_2 (MATTHEIS, 1973), $MoSe_2$, $MoTe_2$, WSe_2 (ELMAHALAWY e EVANS, 1977), NbS_2 (GUILLAMON *et al.*, 2008), entre outros. Assim como a estrutura de simetria octaédrica 1T, a variação 2H também apresenta características anômalas em

suas propriedades elétricas que foram atribuídas à formação de superestruturas e CDW. O composto MoS_2, em particular, atraí muita atenção devido a facilidade na preparação de amostras de apenas uma lamela (similar ao grafeno) (JOENSEN *et al.*, 1986) e, além do mais, uma possível vantagem sobre o grafeno seria que esse composto apresenta um *gap* de energia típico de um semicondutor como o Si, e como consequência pode ser um candidato a aplicação na indústria eletrônica na nova geração de transistores (RADISAVLJEVIC *et al.*, 2011). A Figura 7 ilustra a variação 2H.

Figura 7 - (a) Estrutura cristalina tipo 2H, protótipo MoS_2. (b) Simetria prismática que esta estrutura gera. (c) Estrutura tipo "sanduíche" X-M-X ... X-M-X ou lamelar 2H.



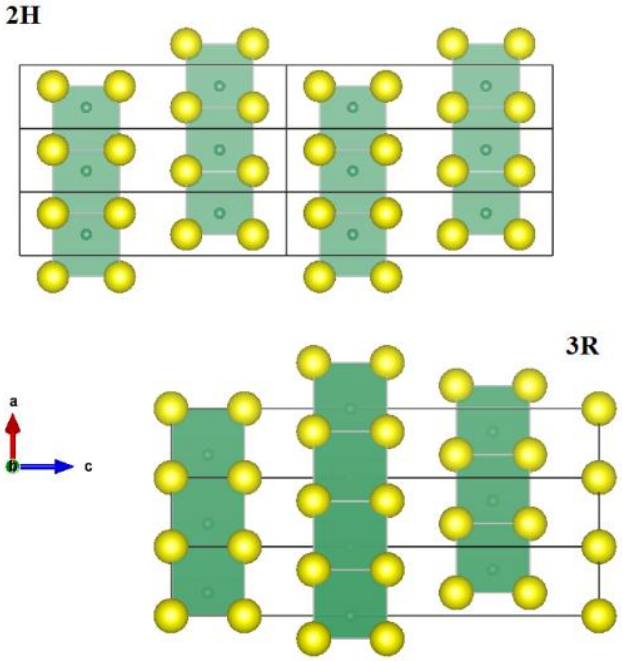
Fonte: Arquivo Pessoal

Diferentemente da variação 1T, a estrutura tipo 2H possui compostos que apresentam supercondutividade sem a necessidade de aplicação de pressão ou dopagem. Este é o caso dos compostos 2H-TaS_2 (NAGATA *et al.*, 1992) e 2H-$NbSe_2$ (GAROCHE *et al.*, 1976). O composto 2H-MoS_2 também pode ter a emergência de supercondutividade a partir de dopagens, principalmente com metais alcalinos (SOMOANO e REMBAUM, 1971), no entanto, a aplicação de pressão parece não ser suficiente para o surgimento da supercondutividade, mas sim, do estado metálico a partir de uma transição de fases que supostamente ocorre a partir do escorregamento de uma camada dos átomos de S criando então, uma ligação metálica possível entre átomos de Mo (CHI *et al.*, 2014).

O composto MoS_2 pode também existir em outra forma cristalina em que os prismas regulares ocupam três diferentes posições dentro da célula unitária, ou, em outras palavras, algumas posições atômicas sofreram pequenos deslocamentos na direção do eixo a. É comum na literatura que o prefixo "3R" se refira a essa estrutura

cristalina. A Figura 8 representa um comparativo entre as estruturas lamelares 2H e 3R.

Figura 8 - Comparação entre estrutura cristalina 2H e 3R



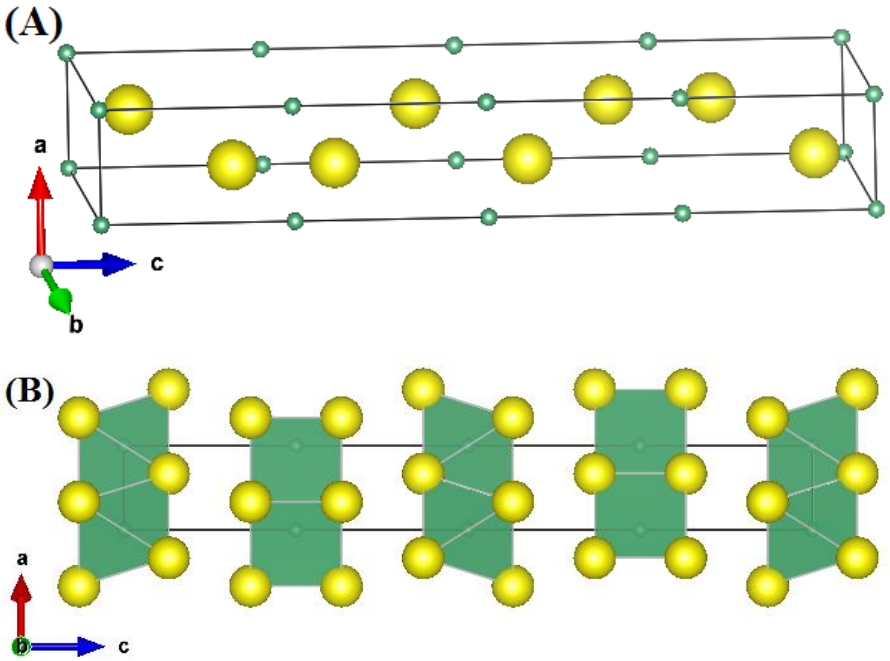
Fonte: Arquivo Pessoal.

Esses dois tipos de estrutura apresentam prismas de base regular, ou seja, um triângulo equilátero, porém, a altura desses prismas não tem a mesma dimensão do lado desses triângulos. No caso da estrutura 2H, esses prismas são maiores e o espaço entre eles é maior do que quando comparados aos prismas que compõe a estrutura 3R. A distância entre os telúrios, ou o tamanho do *gap* de Van der Waals, é também maior na estrutura 2H e supostamente, essa estrutura deve ser mais susceptível a dopagens quando comparada à 3R.

Materiais que apresentam essa estrutura cristalina são difíceis de serem encontrados e, como consequência, existem poucos trabalhos que reportam propriedades físicas e químicas desses materiais na literatura. Existem também compostos que cristalizam em estruturas lamelares compostas de camadas alternadas de octaedros e primas. Este é o caso das estruturas que possuem prefixo “4Hb” e “6R”. A estrutura 4Hb pode ser encontrada no composto TaS_2, $TaSe_2$ e $NbSe_2$ (DISALVO *et al.*, 1973). A variação 6R, no entanto, foi reportada para o composto

TaS_2 (FIGUEROA *et al.*, 1995) e há poucos dados referentes às propriedades físicas desses materiais. A Figura 9 apresenta a estrutura 4Hb.

Figura 9 - (a) Estrutura cristalina 4Hb. (b) Estrutura de lamelas geradas pela estrutura 4Hb.



Fonte: Arquivo Pessoal.

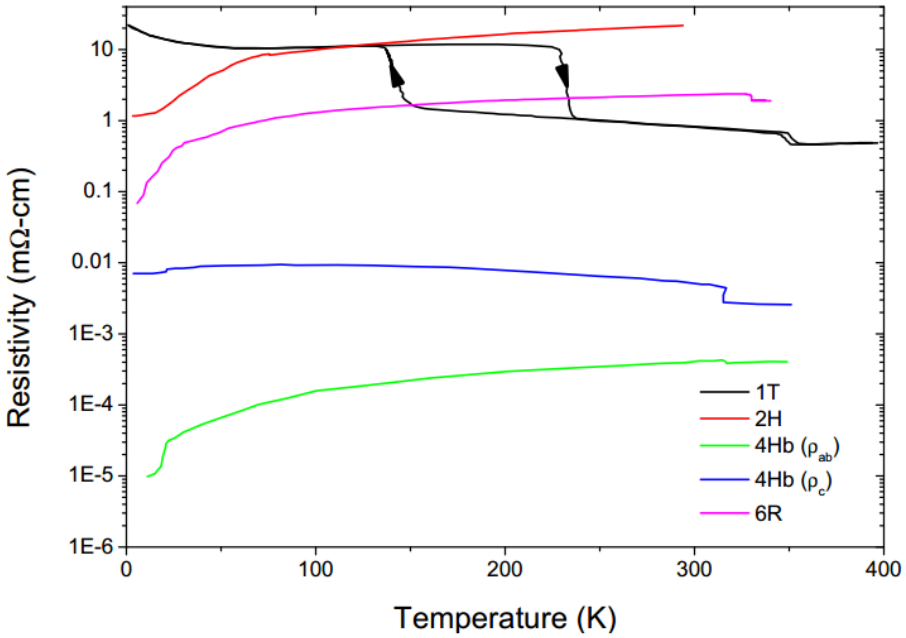
Nesse conjunto de dicalcogenetos de metais de transição, o composto TaS_2 possui certa relevância por cristalizar em diversas das variações alotrópicas citadas acima, e, como consequência, apresentar uma grande variedade de propriedades físicas que certamente dependem de fatores estruturais. A variação 1T, além das propriedades descritas anteriormente, também apresenta uma transição em 325 K onde há uma mudança no sinal do coeficiente *Seebeck* sem, no entanto, acontecer uma alteração no sinal do coeficiente Hall. Os autores explicam esse comportamento supondo que a condução nesse material ocorre em duas bandas (THOMPSON *et al.*, 1971b).

A variação 2H do composto TaS_2, também apresenta anomalia na resistividade elétrica nas proximidades de 78 K (CRAVEN E MEYER, 1977) que tem sido atribuída a uma transição CDW incomensurável, ou seja, o estado CDW forma uma superestrutura cujo vetor que a descreve decorre de um número irracional. Além do mais a aplicação de pressão parece desestabilizar a simetria prismática característica

dessa fase e estabilizar a simetria octaédrica característica da variação 1T (GRANT *et al.*, 1974). Alguns autores reportam também o surgimento do estado supercondutor nesta fase a partir da intercalação de complexos orgânicos como metilamina (MeA), dimetilamina (DMA) e etilenodiamina (EDA) (COLEMAN *et al.*, 1973).

As estruturas "4Hb" e "6R" também são formas polimórficas do composto TaS_2 e também apresentam anomalias nas curvas de resistividade elétrica em função da temperatura que foram atribuídas a formação de CDW. No caso da variação 4Hb, essa formação acontece em 315 K (DISALVO *et al.*, 1973) e em 300 K para a estrutura 6R (THOMPSON, 1975). A supressão do estado CDW e surgimento do estado supercondutor também já foi reportado para a variação "4Hb" a partir da intercalação de metais alcalinos (NOZUYAMA e IIDA, 1984). Além do mais, não há dados na literatura sobre os efeitos que a pressão tem nas propriedades físicas dessas estruturas. A Figura 10 apresenta uma coletânea dos dados de resistividade elétrica reportados para essas quatro variações estruturais do composto TaS_2.

Figura 10 - Comportamento elétrico reportado para os compostos 1T-TaS_2, , 2H-TaS_2, 4Hb-TaS_2 e 6R-TaS_2. Dados adaptados das referências citadas.



Fonte: Adaptado de 1T-TaS_2: (THOMPSON *et al.*, 1971b), 2H-TaS_2: (LI *et al.*, 2013), 4Hb-TaS_2: (DISALVO *et al.*, 1973) e 6R-TaS_2: (THOMPSON, 1975).

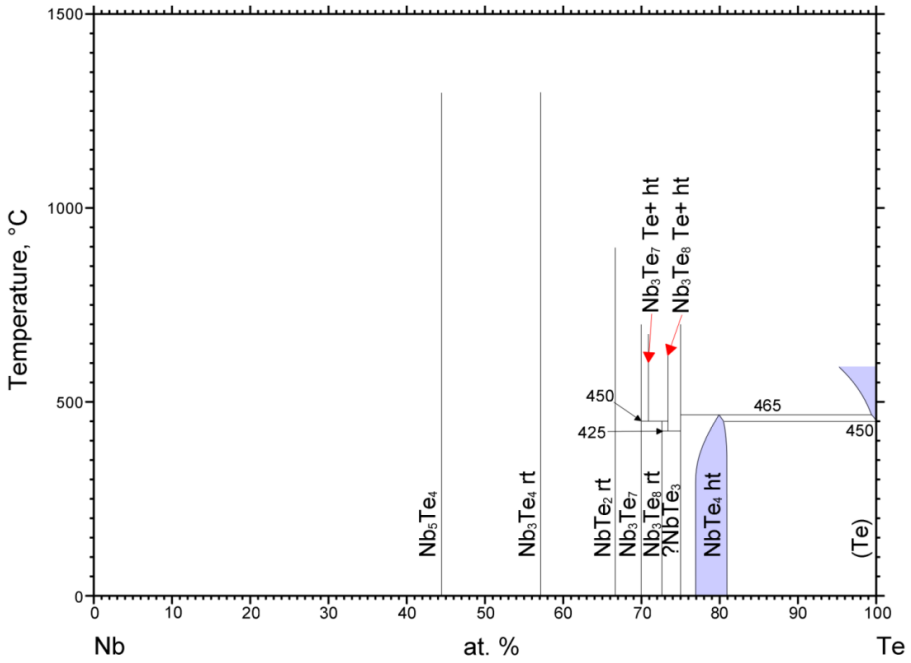
Materiais que possuem forte acoplamento spin-órbita tem também atraído grande atenção da comunidade científica devido a possibilidade de existência de

mais de um parâmetro de ordem magnético e/ou elétrico (materiais *multiferroics*), esse é o caso do composto $IrTe_2$ (YANG *et al.*, 2012). A competição entre supercondutividade e CDW nesses materiais de baixa dimensionalidade também é um tema de muita discussão na literatura e até o momento acredita-se na existência de um ponto quântico crítico, em que um estado ordenado qualquer (CDW, SDW, *heavy-fermions*) coexiste com o estado supostamente fundamental supercondutor. Recentemente, a existência desse ponto crítico foi demonstrada para o composto $TiSe_2$ (JOE *et al.*, 2014). Além dos compostos citados acima, sistemas binários que envolvem um metal de transição e um calcogênio foram pouco estudados, até mesmo no que tange o equilíbrio termodinâmico de fases, este é o caso da maioria dos compostos com telúrio e selênio. Este trabalho trata especificamente do sistema envolvendo nióbio e telúrio, as fases reportadas na literatura e suas propriedades magnéticas, térmicas e de transporte, os quais serão discutidos a seguir.

2.3 O Sistema Nióbio-Telúrio

A Figura 11 apresenta a versão mais recente do diagrama de fases de equilíbrio do sistema Nb-Te publicado na base de dados da Associação Americana de Materiais (ASM) (OKAMOTO, 1990). Essa versão do diagrama consiste, na verdade, de uma coletânea de dados que foram publicados acerca de diversas fases desde as décadas de sessenta e setenta.

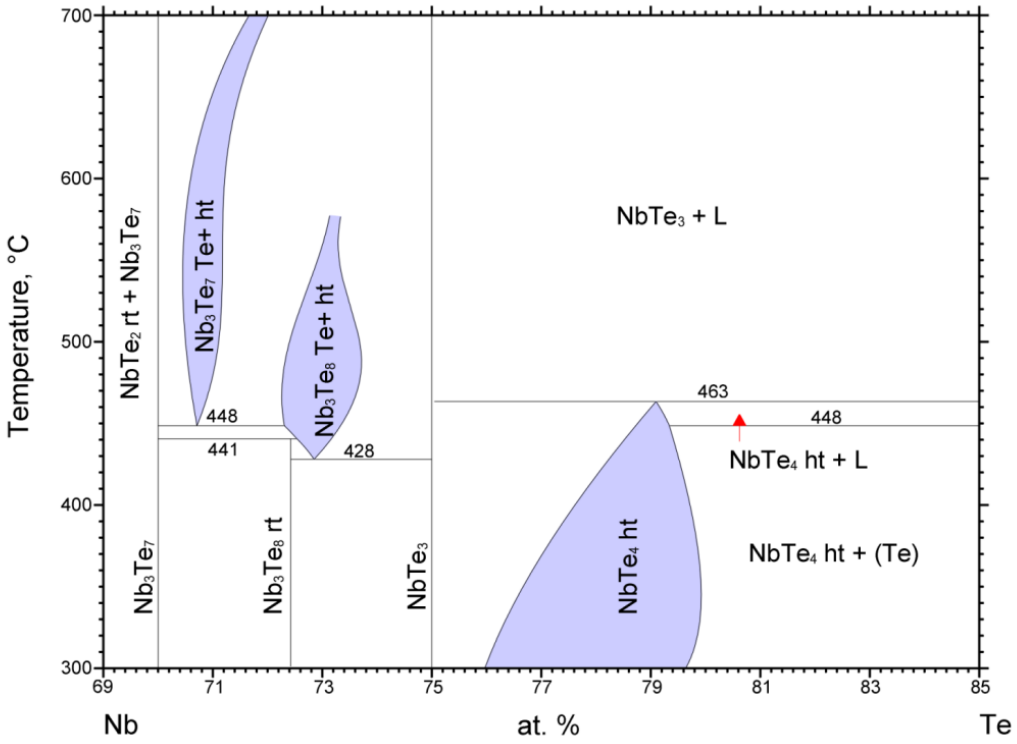
Figura 11 - Diagrama de fases de equilíbrio para o sistema Nb-Te.



Fonte: (Okamoto, 1990).

As fases Nb_5Te_4 e Nb_3Te_4 foram propostas por K. Selte e A. Kjekshus (SELTE e KJEKSHUS, 1963; 1964a). Esses dois trabalhos consistem, na verdade, de uma proposta experimental para a estrutura cristalina desses compostos. Não há informação, no entanto, no que diz respeito a possíveis transições de fases para esses compostos. O composto Nb_3Te_4, por exemplo, foi reportado diversas vezes em artigos relatando principalmente suas propriedades e sua correlação com seu alto caráter anisotrópico (ISHIHARA e NAKADA, 1983; SUZUKI *et al.*, 1984). Em 1972, Smith *et al.* (SMITH *et al.*, 1972) reportam a determinação experimental de fases desse sistema através do método de efusão de *Knüdsen*, veja Figura 12.

Figura 12 - Proposta do diagrama de fases do sistema Nb-Te.



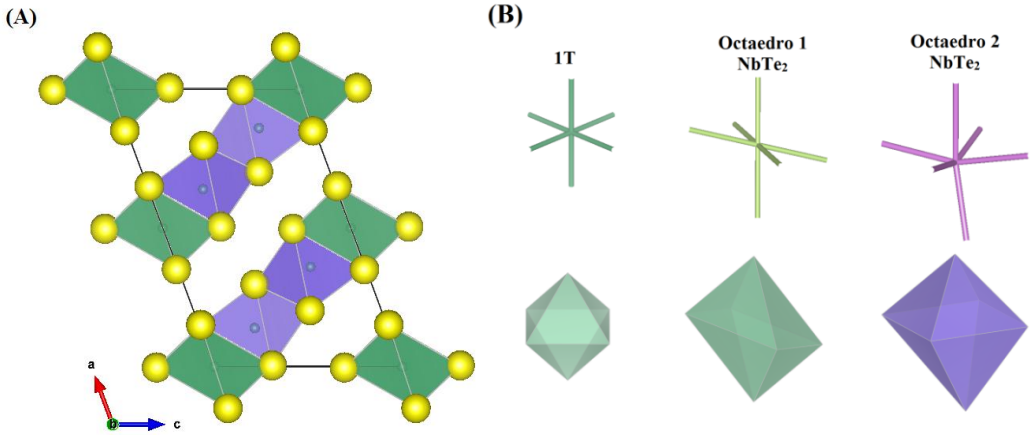
Fonte: (OKAMOTO, 1990)

Essa técnica, célula de *Knüdsen*, permite determinar a pressão de vapor de um composto sólido e, portanto, de maneira indireta se estima algumas propriedades termodinâmicas como entalpia de formação de compostos. Essa versão do diagrama propõe a existência das fases $NbTe_4$, $NbTe_3$, Nb_3Te_7 e Nb_3Te_8 e os intervalos de temperatura em que são estáveis. Esse trabalho também propõe que todos esses compostos possuem estruturas cristalinas muito parecidas, ou seja, que possuem mesmo grupo espacial e parâmetros de rede praticamente idênticos, o que torna a identificação dessas fases tarefa difícil para aqueles que se baseiam apenas em técnicas de difração. As fases $NbTe_3$, Nb_3Te_7 e Nb_3Te_8 são citadas na literatura apenas por esse trabalho.

No contexto de dicalcogenetos de metais de transição, está o $NbTe_2$, que foi primeiramente estudado por L. H. Brixner (BRIXNER, 1962) que propõe uma estrutura de simetria octaédrica regular tipo 1T. Em 1966, B. E. Brown propõe que a estrutura cristalina do composto $NbTe_2$ é, na verdade, uma variação da estrutura 1T, de maneira que os octaedros formados com o átomo metálico no centro não são regulares, similar àquela estrutura descrita acima para o composto WTe_2. A Figura

13 apresenta uma simulação desta estrutura cristalina e uma comparação das estruturas octaédricas presentes nesse material comparadas com aquela referente à simetria 1T.

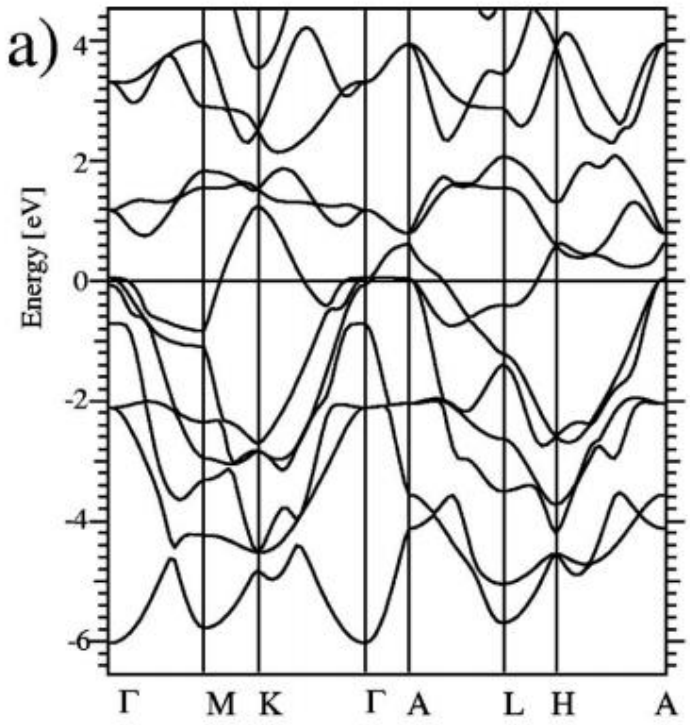
Figura 13 - (a) Representação da estrutura cristalina lamelar do composto $NbTe_2$ reportada por Brown (BROWN, 1966) . As diferentes cores representam diferentes octaedros. (b) Comparação da estrutura octaédrica regular da variação 1T com os octaedros presentes na estrutura do $NbTe_2$



Fonte: Arquivo Pessoal

Essa proposta é a mais aceita na literatura por ser capaz de explicar picos duplos nos difratogramas obtidos por difração de raios X pelo método de pó. A estrutura proposta por B. E. Brown tem simetria monoclínica e grupo espacial 12. Esta estrutura é composta por dois tipos de octaedros não regulares encaixados lado a lado. Alguns autores defendem que esta estrutura já representa a superestrutura formada devido à transição CDW e que a superestrutura é consequência da formação de *nestings* na superfície de Fermi (BATTAGLIA *et al.*, 2005). É importante notar que em alguns pontos dessa estrutura algumas posições atômicas de Te sofrem deslocamentos em relação à posição ideal de quase 0,5 Å, valor relativamente alto para caracterizar a formação de uma superestrutura devido à formação de CDW (WILSON *et al.*, 1975). O cálculo de estrutura de bandas desse composto não foi realizado para a estrutura distorcida e sim, somente considerando uma estrutura tipo 1T (BATTAGLIA *et al.*, 2005). A complexidade do cálculo é muito maior para o caso da estrutura distorcida e as características da estrutura de bandas devem ser similares entre essas duas possibilidades. A Figura 14 apresenta os resultados desse cálculo.

Figura 14 - Cálculo da estrutura de bandas para o 1T-$NbTe_2$



Fonte: (BATTAGLIA *et al.*, 2005)

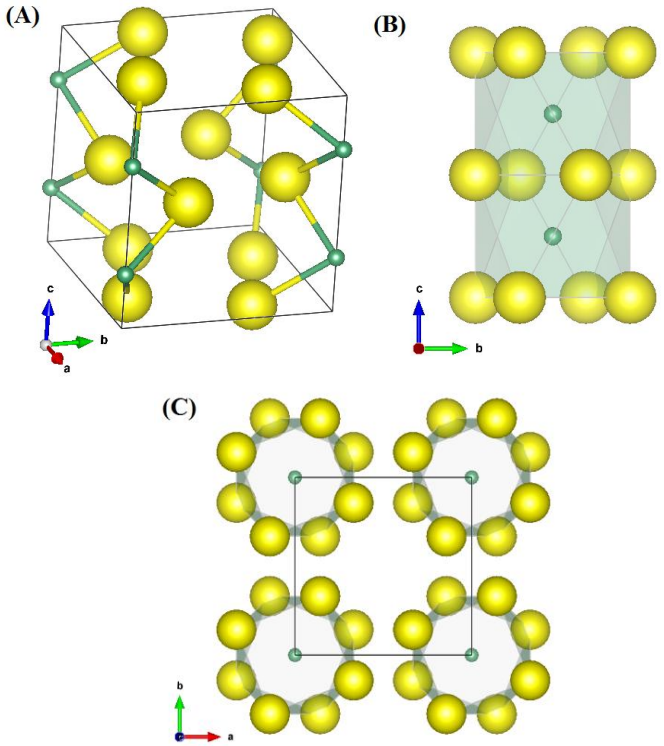
O trabalho de C. Battaglia (BATTAGLIA *et al.*, 2005) sugere que a distorção estrutural que ocorre nesse material é consequência da formação de regiões preferenciais de condução da superfície de Fermi, ou em outras palavras, os orbitais dos átomos de Te criam forças repulsivas devido à interação de van der Waals entre dois "sanduíches" consecutivos de Te-Nb-Te e tendem a maximizar as distâncias entre os átomos de Te. Simultaneamente, as ligações Nb-Te são minimizadas e a superfície de Fermi possui regiões em que a banda de condução e a banda de valência se tocam (*nesting*).

Para este composto, foi reportado que há uma transição supercondutora nas proximidades de 0,5 K (VANMAAREN e SCHAEFFER, 1967; NAGATA *et al.*, 1993). Este é o único trabalho que cita a existência de uma transição CDW nesse composto. Os únicos dados que reportam a influência da pressão nas propriedades elétricas foram publicados em 2003, no entanto, apenas em temperaturas acima de 300 K (VAIDYA *et al.*, 2003). É importante notar que, os dados reportados de resistividade elétrica para o $NbTe_2$ por Nagata (1993) demonstram que esse composto tem comportamento metálico, enquanto que os dados reportados por

(VAIDYA *et al.*, 2003) sugerem que este composto é um semicondutor. Apesar de esses trabalhos reportarem resultados aparentemente antagônicos, a preparação das amostras monocristalinas foi feita em condições termodinâmicas diferentes, apesar de ambos os trabalhos utilizarem a técnica de transporte de vapor.

Outro composto de grande interesse no sistema Nb-Te, é o $NbTe_4$. Diferentemente dos dicalcogenetos de metais de transição, os tetracalcogenetos de metais de transição são mais difíceis de serem encontrados e não cristalizam em estruturas lamelares bidimensionais e sim, cristalizam em estruturas que de caráter altamente anisotrópico e muitas vezes são ditos exemplos de materiais quase unidimensionais. Diferentemente das estruturas dos dicalcogenetos de metais de transição, essa estrutura possibilita a formação de uma ligação química entre os átomos de metal, que são circundados por prismas antiparalelos dos elementos calcogênios. Essa estrutura linear de átomos metálicos lembra àquela dos compostos quase unidimensionais orgânicos como o KCP (veja Figura 3). A Figura 15 representa a estrutura cristalina reportada em 1964 por K. Selte e A. Kjekshus (SELTE e KJEKSHUS, 1964b).

Figura 15 - a) Estrutura cristalina média do composto $NbTe_4$. b) Estrutura de anti-prismas paralelos que formam os canais de átomos metálicos. c) Visão transversal da célula unitária.



Fonte: Arquivo Pessoal

O composto $NbTe_4$ também é um grande exemplo de formação de superestrutura e CDW e os dados reportados da observação da superestrutura por meio de difração de elétrons são tão nítidos que muitas vezes são utilizados como exemplos didáticos. A superestrutura é formada acima da temperatura ambiente é dita incomensurável devido ao vetor que a caracteriza ser dado por (2a, 3c*) (BOSWELL, PRODAN, 1986). A distorção referente ao eixo c, não se repete rigorosamente com a mesma amplitude, entre uma célula e outra, e como consequência, experimentos de difração de elétrons observam manchas satélites referentes ao eixo c, ligeiramente alongadas que aparecem em posições q_1 = (1/2, 1/2, 2/3+δ) e q_2 = (0, 0, 2/3-2δ) com δ = 0,022 (BOSWELL *et al.*, 1983). As propriedades físicas desse composto foram pouco exploradas e tampouco, foram estudadas as possíveis influências que a pressão ou intercalação têm sobre essas propriedades. Entre 300 e 4 K, o comportamento da curva de resistividade elétrica contra temperatura corresponde a de um metal típico, e até hoje, nenhuma anomalia foi observada devido às transições CDW (TADAKI *et al.*, 1990). O cálculo de estruturas de banda para esse material também sugere que se comporte como um metal (WHANGBO e GRESSIER, 1984).

2.4 Crescimento de Monocristais por Chemical Vapor Transport (CVT)

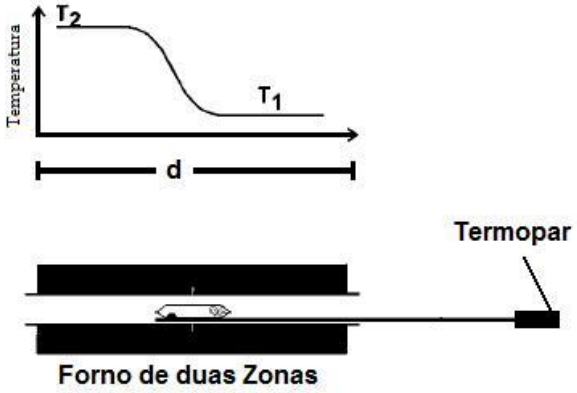
De maneira simplista, o termo *Chemical vapor transport* (literalmente, transporte de vapor químico) se refere a uma categoria de reações químicas em que um composto condensado, líquido ou sólido, é volatilizado por intermédio de um agente químico complexante. Esse gás, por sua vez, viaja até outra região com condições termodinâmicas favoráveis à ocorrência da reação química inicial, porém, no sentido oposto, ou seja, o gás se decompõe em sólido e agente. Geralmente, o sólido é depositado na forma de monocristais (BINNEWIES *et al.*, 2013).

Essa técnica tem uma grande aplicabilidade em pesquisa básica, especialmente nas áreas da física da matéria condensada e ciências de materiais, devido à possibilidade de se produzir amostras monocristalinas com baixo teor de defeitos e impurezas. Há também certa aplicabilidade desse tipo de reação na indústria. Alguns metais podem ser purificados através de um processo chamado de *van Arkel-de Boer*, a técnica leva esse nome devido aos pesquisadores que a desenvolveram, Anton Eduard van Arkel e Jan Hendrik de Boer. Dentre os metais mais importantes que podem ser purificados destacam-se, titânio, háfnio, zircônio, vanádio e tório (VAN

ARKEL *et al.*, 2013). Outra técnica similar, utilizada até os dias de hoje para a extração e purificação de níquel, é chamada de processo Mond-Langer, também leva o nome devido aos cientistas que a desenvolveram, Ludwing Mond e Carl Lang (MOND *et al.*, 1890).

No laboratório essa técnica pode ser aplicada de duas maneiras distintas, com ou sem fluxo contínuo de agente de transporte. Comumente, essas duas maneiras são classificadas de sistemas abertos e fechados. O sistema aberto consiste em um tubo de vidro ou cerâmico que possui um cilindro do gás que servirá como agente de transporte conectado a uma de suas extremidades. Esse tubo é então colocado dentro de um forno e as reações de volatilização e deposição ocorrerão, porém, em regiões de diferentes temperaturas. Na verdade, fornos com pelo menos duas zonas de aquecimento independentes são empregados, de maneira que o controle do gradiente térmico fica facilitado e mais preciso. O sistema fechado é muito mais simples e utiliza poucos miligramas de agente de transporte. Tipicamente o aparato experimental consiste em uma ampola de quartzo selada com o material que se deseja obter na forma monocristalina e o agente de transporte. O comprimento dessas ampolas de quartzo deve ser cuidadosamente determinado levando-se em consideração o gradiente térmico em que se deseja realizar a reação, geralmente essas ampolas possuem cerca de 100 a 200 mm de comprimento e 10 a 20 mm de diâmetro. A quantidade de agente de transporte a ser utilizada deve ser calculada de maneira que a pressão no tubo atinja aproximadamente uma atmosfera levando-se em consideração o agente de transporte utilizado, a temperatura de reação e o volume do tubo. A Figura 16 apresenta um desenho esquemático do aparato experimental necessário para a realização do crescimento de monocristais com o sistema fechado.

Figura 16 - Representação esquemática do aparato experimental para a realização do experimento de crescimento de cristais pela técnica CVT.



Fonte: Arquivo pessoal

2.4.1 Considerações termodinâmicas

Até o momento, esse texto se limitou a dizer que as reações de volatilização e decomposição devem ocorrer em regiões com diferentes temperaturas. Na verdade, de maneira mais geral, essas reações ocorrem não devido à uma diferença de temperatura, mas sim, há uma diferença, ou um gradiente de potencial químico e todo o transporte tem seus fundamentos baseados no principio de *Le Chatelier* e da entalpia de reação. Reações exotérmicas terão o transporte direcionado para regiões de alta temperatura, enquanto que reações endotérmicas terão o transporte direcionado para regiões de mais baixa temperatura.

Para uma modelagem teórica mais complexa, considere um sistema fechado, ou seja, aquele sem fluxo contínuo de agente de transporte. A primeira pergunta a ser respondida é: Qual a faixa de temperatura ideal para se realizar o processo de transporte? Considere a seguinte reação:

$$aA_{(s)} + bB_{(g)} = cC_{(g)} \quad (1)$$

É fácil de imaginar que se a constate de equilíbrio (K_P) é igual à unidade, as pressões parciais do produto é igual a dos reagentes:

$$K_P = \frac{P_C^c}{P_B^b} \rightarrow P_B^b = P_C^c \qquad (2)$$

A equação de *van't Hoff* descreve a relação entre a constante de equilíbrio e os parâmetros termodinâmicos entalpia e entropia de reação:

$$\ln K = -\frac{\Delta_r H^0}{RT} + \frac{\Delta_r S^0}{R} \qquad (3)$$

Se K = 1, tem-se que:

$$\frac{\Delta_r H^0}{RT} = \frac{\Delta_r S^0}{R} \rightarrow T_{ideal} = \frac{\Delta_r H^0}{\Delta_r S^0} \qquad (4)$$

A equação (4) mostra que para se determinar a temperatura ideal de transporte basta conhecer a entalpia e entropia da reação. Essas grandezas, por sua vez, podem

ser determinadas a partir das entalpias e entropias de formação de cada uma das espécies envolvidas. Como mencionado, para que o transporte ocorra é necessário que ao longo do comprimento do tubo existam diferentes condições termodinâmicas, de modo que existam pequenas regiões com diferentes constantes de equilíbrio.

O leitor pode imaginar que o cálculo da temperatura ideal pode não ter nenhuma utilidade, já que para o crescimento é necessário um gradiente térmico e não apenas uma única temperatura. Porém, a temperatura ideal é utilizada como um norteador para a escolha do gradiente térmico a ser utilizado. Rotineiramente utiliza-se a temperatura ideal como a média entre as temperaturas mais alta e mais baixa do gradiente, porém, em alguns casos, a temperatura ideal pode ser também a temperatura para a formação de outras espécies gasosas que podem atrapalhar a formação da fase de interesse e por isso, o gradiente deve ser realizado em temperaturas ligeiramente mais altas.

Durante experimentos de transporte de vapor, existem dois mecanismos básicos que regem o movimento do gás, o mecanismo difusional e o mecanismo de convecção térmica. Para o mecanismo difusional, considere novamente a reação química descrita na equação (1). Nesse caso, deseja-se obter a substância sólida “A” na forma monocristalina. Se imaginarmos que essa reação é endotérmica ($\Delta_r H > 0$) espera-se que o transporte ocorra da região quente para a região fria e, o número de moles de espécie A pode ser dado pela seguinte equação:

$$n_A = \frac{a}{b} n_B = \frac{a}{c} n_C \qquad (5)$$

Onde n_A, n_B e n_C são os números de moles das espécies A, B e C respectivamente. Os números de moles das espécies gasosas, “B” e “C”, são descritas com a seguinte equação, que é baseada na segunda Lei de Fick:

$$n_B = Dqt\ \frac{dc_B}{ds} \frac{b(c_B + c_c)}{bc_B + cc_c}, \text{ e} \qquad n_c = Dqt\ \frac{dc_B}{ds} \frac{c(c_B + c_c)}{cc_B + bc_c} \qquad (6)$$

Onde:

c_B e c_C: concentração das espécies B e C respectivamente;

D: coeficiente de difusão em cm²/s da mistura B+C;

q: seção transversal do caminho difusional;

s: comprimento do caminho difusional.

As equações descritas em (6), por conveniência, podem ser transformadas de maneira que as concentrações molares são convertidas em pressões parciais:

$$n_C = \frac{Dqt}{sRT}\Delta \mathrm{P}_C \qquad (7)$$

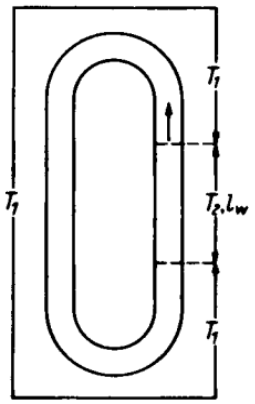
Onde ΔP_C é a variação da pressão parcial de C entre T_2 e T_1. E finalmente, pode-se determinar a quantidade da espécie de interesse, “A”, transportada a partir das equações (5) e (7):

$$n_A = \frac{a}{c}\frac{Dqt}{sRT}\Delta \mathrm{P}_C \qquad (8)$$

Na equação (8), a maior dificuldade está na determinação do coeficiente de difusão “D”, esse coeficiente só pode ser determinado experimentalmente. Além do mais, é comum que esse tipo de reação tenha não apenas um, mas várias espécies gasosas sendo formado, o que torna este problema muito mais complexo. Outra dificuldade está na base de dados de coeficiente de difusão que até os dias de hoje contempla apenas espécies mais simples, como gases diatômicos e algumas espécies com mais de um elemento, o que a torna bastante limitada para a maioria das reações reais.

Agora, vamos considerar o mecanismo de convecção. Imagine um tubo de raio “r” e comprimento “L” inserido em um gradiente térmico entre T_2 e T_1 (onde $T_2 > T_1$). O autor H. Schafer (Schäfer, 2016) considera que as condições de contorno desse sistema podem ser aproximadas para a geometria ilustrada na Figura 17.

Figura 17 - Representação esquemática da modelo de H. Schäfer para difusão de gás em um sistema fechado.



Fonte: (SCHÄFER, 2016)

A equação de Hagen-Poiseuille determina o volume V de um gás de viscosidade η que flui em um tubo de seção transversal de raio r por unidade de tempo é dado por:

$$\dot{V} = \frac{\pi r^4 \Delta P}{8\eta L} \text{ (cm}^3\text{.s}^{-1}\text{)} \quad (9)$$

A diferença de pressão, ΔP, é consequência entre a diferença de força por unidade de área que o gás exerce na seção transversal. Se m_1 e m_2 são as quantidades de gás existentes nas regiões de temperatura T_1 e T_2, pode-se concluir que ΔP é dado pela seguinte equação:

$$\Delta P = \frac{981.(m_1 - m_2)}{\pi r^2} \text{ (mg.cm}^{-1}\text{s}^{-2}\text{)} \qquad (10)$$

A diferença de massas, m_1-m_2, pode ser descrita da seguinte forma:

$$m_1 - m_2 = \frac{l_w \pi r^2 PM}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \text{ (mg.cm}^{-1}\text{s}^{-2}\text{)} \ (11)$$

Onde P é a pressão total e M a massa molar. Combinando as equações (9), (10) e (11), obtém-se:

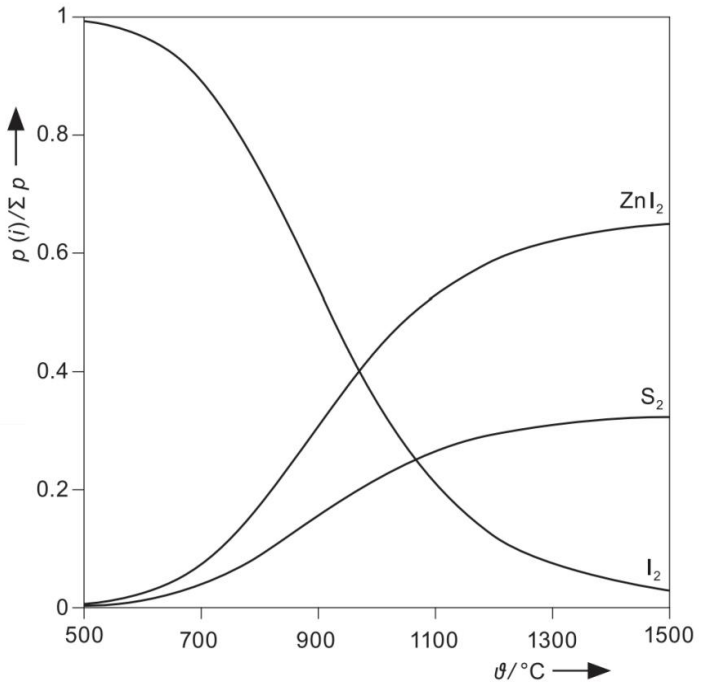
$$\dot{V} = \frac{4.7r^4 l_w PM}{\eta L}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \text{ (cm}^3\text{.s}^{-1}\text{)} \qquad (12)$$

Para fins de ilustração do processo de transporte, considere o exemplo abaixo:

$$ZnS(s) + I_2(g) = ZnI_2(g) + 2S_2(g)$$

Nessa reação, sulfeto de zinco sólido (ZnS) reage com iodo na forma gasosa (reação de volatilização) e tem como produtos iodeto de zinco (ZnI_2) e enxofre (S_2) também na forma gasosa. Essa reação, em particular, possui $\Delta_r H$ = 144 kJ/mol e $\Delta_r S$ = 124 J/mol.K, ou seja, é uma reação endotérmica. Dessa maneira, é de se esperar que o equilíbrio seja deslocado para a formação de produtos com o aumento da temperatura, lembrando que a constante de equilíbrio, nesse caso, será dada por $K_P = p_{(ZnI2)} \cdot p_{(S2)} / p_{(I2)}$, afinal, a atividade de fases gasosas nada mais é do que sua pressão parcial. A Figura 18 abaixo ilustra como as pressões parciais de cada espécie variam em função da temperatura.

Figura 18 - Pressão parcial normalizada (em relação a pressão parcial total das espécies gasosas) em função da temperatura.



Fonte: (BINNEWIES *et al.*, 2012)

A Figura 18 demonstra que a quantidade de iodo disponível para o transporte diminui com a temperatura, enquanto que a quantidade das outras espécies gasosas, S_2 e ZnI_2, aumentam. É fácil então imaginar que a constante de equilíbrio deve aumentar drasticamente com o aumento da temperatura, afinal, é diretamente proporcional a pressão parcial das espécies que estão aumentando (S_2 e ZnI_2) e inversamente proporcional àquela que diminui (I_2). Desse modo, podemos imaginar que se um tubo contendo todas essas espécies está submetido a um gradiente térmico entre 900 e 700°C, por exemplo, teremos que à 900°C a espécie sólida, ZnS, será consumida e como consequência a quantidade dos produtos da reação direta serão maiores que à 700°C. O gás, obviamente, ocupa todo o volume do tubo, e ao longo de todo o comprimento, é possível imaginar que em 700°C, o gás formado em 900°C deve ser "supersaturado", de maneira que a quantidade máxima permitida em 700°C dos produtos é muito menor, e, portanto, espera-se que a reação no sentido oposto aconteça de maneira que o sólido seja depositado.

Neste contexto, serão apresentados resultados que propõe algumas alterações no diagrama de fases termodinâmico apresentado neste capítulo além de propriedades físicas de monocristais de $NbTe_2$ e policristais de $NbTe_4$. Também serão mostradas algumas evidências de supercondutividade com efeito topológico em outro calcogeneto, $NiTe_2$ que cristaliza com estrutura tipo 1T de protótipo CdI_2.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os procedimentos adotados para a preparação e caracterização de amostras do sistema Nb-Te, dopadas ou não com cobre.

3.1 Preparação de amostras policristalinas

Amostras policristalinas foram preparadas a partir da mistura dos reagentes, nióbio em pó (passante em 325 mesh) e pureza de 99,98%, e telúrio, em lingotes de pureza 99,99%. Essa mistura foi moída e prensada em pastilhas de 0,5 g e 8 mm de diâmetro, encapsuladas em tubos de quartzo com atmosfera de argônio. Como mencionado anteriormente, na literatura não existe uma versão definitiva do diagrama de equilíbrio fases desse sistema e, por esse motivo, diversas tentativas de preparação de amostras foram feitas variando-se a temperatura e tempo do tratamento térmico com o objetivo de se explorar quais as melhores condições para a preparação das fases de interesse.

Para o caso do $NbTe_2$, os tratamentos térmicos foram realizados com taxa de aquecimento de 3°C/min até temperaturas entre 600°C e 1100°C por 48h, seguido de resfriamento rápido em água e gelo. Após essa primeira etapa de reação, as amostras foram novamente homogeneizadas, prensadas em pastilhas e encapsuladas com atmosfera de argônio. O tratamento térmico foi então repetido. Para o caso do $NbTe_4$, os tratamentos térmicos foram todos realizados com aquecimento de 1°C/min até o patamar de 5 dias em 400°C seguido de resfriamento rápido em água e gelo. Após essa etapa as amostras foram homogeneizadas, prensadas em pastilhas e encapsuladas com atmosfera de argônio. O tratamento térmico foi então repetido.

3.2 Preparação de amostras monocristalinas

Como mostrado no item 2.4, reações de transporte de vapor químico consistem na transformação reversível do material de interesse em um produto gasoso por meio de um agente de transporte. Considerando-se o material de interesse deste trabalho, $NbTe_2$, sabe-se que a reação é endotérmica (NITSCHE *et al.*, 1961), ou seja, que o transporte ocorre da região de alta temperatura para baixa temperatura, no entanto, não existem dados termodinâmicos para se avaliar quais compostos são

preferencialmente formados e a faixa de temperatura em que são estáveis, de modo que qualquer previsão teórica da reação fica comprometida.

Um dos parâmetros importantes a ser estimado é a taxa de transporte, que pode ser calculada com a equação de Schäffer (equação 8, item 2.4), supondo que o transporte será majoritariamente difusional pela fase gasosa. De acordo com essa equação tubos com grandes secções transversais e curtos irão aumentar muito a taxa de transporte e consequentemente a nucleação será intensa e consequentemente muitos cristais surgirão, porém, de tamanho reduzido. O que se deseja é criar condições para que a taxa de transporte seja pequena, para que poucos núcleos surjam e a reação tenha como produto cristais de tamanho razoável.

Diversas condições foram testadas para se obter monocristais de $NbTe_2$. Todas as reações foram realizadas utilizando iodo (I_2) como agente de transporte. L. H. Brinxer propõe a seguinte reação:

$$NbTe_2 + 5/2\ I_2 = NbI_5\ (g) + 2Te(g)$$

Os melhores cristais são obtidos quando aproximadamente 0,2 g de amostras monofásicas e policristalinas na forma de pó, são encapsuladas com 4 mg/cm³ de I_2 em tubos de 2 cm de diâmetro e 23 cm de comprimento. Os tubos de quartzo utilizados foram limpos com ácido nítrico 10%v por 12h e ácido fluorídrico 20%v por 30 min. A descrição do tratamento térmico realizado é descrita na Tabela 2, onde T_1 representa a temperatura do lado do tubo onde os reagentes estavam inicialmente, e T_2 representa a temperatura da região onde os cristais cresceram.

Tabela 1 - Tratamento térmico utilizado no crescimento de monocristais de $NbTe_2$ por CVT

Fase	T_1 (°C)	T_2 (°C)	Tempo
Limpeza	700	750	24 horas
Equalização	700→750	750	10 horas
	750	750	24 horas
Crescimento	750	750→700	3 horas
	750	700	100 horas

3.3 Difração de Raios X

Para a confirmação das fases presentes nas amostras, um pequeno pedaço de cada uma delas foi retirado, moído e submetido ao experimento de difração de raios X pelo método de pó, em temperatura ambiente, em um difratometro EMPYREAN da companhia PANalytical utilizando radiação de Cu-Kα (1,5418 Å), tensão de 40kV, corrente de 30 mA, intervalo de varredura de 10 a 90°, passo angular de 0,01° e tempo de contagem de 20s.

O refinamento da estrutura cristalina foi realizado com os programas PowderCell (NOLZE E KRAUS, 1998), VESTA Cristallography (MOMMA E IZUMI, 2011) e GSAS (EXPGUI) (TOBY, 2001). Os parâmetros de erro quantificados nesses refinamentos foram R_{WP} (*weighted profile R-factor*) e χ^2 *(goodness of fit)*, definidos pelas equações:

$$R_{WP} = \frac{\sum_i w_i (y_{C,i} - y_{O,i})^2}{\sum_i w_i (y_{O,i})^2} \qquad (13)$$

$$\chi^2 = \frac{1}{N} \sum_i w_i \left(y_{C,i} - y_{O,i}\right)^2 \qquad (14)$$

Onde:

$y_{O,i}$: Intensidade observada

$y_{C,i}$: Intensidade calculada

$w_i = 1/\sigma^2[y_{O,i}]$

$\sigma^2[y_{O,i}] = \left(y_{O,i} - \overline{y_{O,i}}\right)^2$

$\overline{y_{O,i}}$: Média das intensidades do i-ésimo ponto medida N vezes.

Segundo B. H. Toby (TOBY, 2006) não existe valor, tanto de R_{WP} quanto de χ^2, abaixo do qual pode-se afirmar categoricamente que as suposições para o refinamento estão corretas. Porém esses são os únicos parâmetros estatísticos para se quantificar o erro e, portanto, sua determinação torna-se importante para comparar diversas amostras que se ajustem com os mesmos parâmetros e suposições para o refinamento. Ao analisar as equações 13 e 14 é fácil perceber que a diferença entre os parâmetro R_{WP} e χ^2 é que o parâmetro R_{WP} leva no denominador a incerteza da intensidade observada, de modo, que este parâmetro não é afetado pela intensidade

absoluta enquanto que o χ^2 é dependente dessa intensidade. A intensidade absoluta dos difratogramas estudados nesse trabalho é dependente das fases presentes na amostra devido à capacidade de espalhamento de raios X intrínseca de cada uma dessas fases e, portanto, para se comparar as diversas amostras produzidas, os refinamentos foram realizados até que ambos os parâmetros de erro, R_{WP} e χ^2, tenham convergido para valores iguais ou menores que 10% e/ou 2 respectivamente.

Para uma avaliação da qualidade dos monocristais, a difração de raios X também foi realizada de maneira que o goniômetro tivesse os movimentos do detector (2θ) e da fonte (θ) estivessem independentes. Esse procedimento é conhecido como *rocking curve*. Essa varredura é feita de maneira muito cuidadosa em volta da condição de Bragg, de maneira que quanto mais estreito é o pico de um monocristal, menor é o número de imperfeições desse cristal. O parâmetro importante que avalia a qualidade dos cristais é a largura meia altura do pico gerado na condição de Bragg, de maneira que se pode dizer que quanto menor esse valor, mais perfeito será o monocristal.

3.4 Propriedades elétricas, térmicas e magnéticas

Medidas de magnetização, resistividade elétrica e calor específico em função da temperatura foram em um PPMS (*Physical Properties Measurement System*) *EverCool* II, da companhia *Quantum Design*.

As medidas de magnetização foram realizadas utilizando a técnica de amostra vibrante, VSM (*vibrating sample magnetometer*) devido à maior sensibilidade que esta técnica possui se comparada a magnetômetros convencionais. As medidas são realizadas através da oscilação da amostra dentro de uma bobina convencional (chamada de bobina de detecção), de maneira que esta oscilação dentro de uma bobina gera um sinal de tensão que é convertido em momento magnético. Utilizando um gradiômetro na bobina, com uma oscilação de amplitude da ordem de alguns milímetros e uma frequência de 40 Hz, o sistema é capaz de detectar mudanças de menos de 10^{-5} emu com erro de 10^{-6} emu. As amostras foram estudadas principalmente através de curvas de magnetização em função da temperatura entre 1,8 e 300 K com baixo campo aplicado (10 a 200 Oe) seguindo o procedimento *Zero Field Cooling* (ZFC) e *Field Cooling* (FC).

Em geral as curvas de resistência elétrica foram levantadas no intervalo entre 2 e 300 K. O método utilizado para a realização das medidas foi o método padrão das

quatro pontas. Para essas medidas as amostras foram cortadas na forma de barras e lixadas de modo a minimizar a espessura e maximizar o sinal de resistência elétrica. Depois desse processo, fios de cobre ou platina foram conectados à amostra com tinta prata. Antes da realização da medida, os contatos elétricos foram avaliados de maneira a se obter resistência de contato de até 100 Ω.

Medidas de calor específico foram realizadas pelo método de relaxação. Neste método, um resistor aquece uma plataforma a uma taxa controlada até uma temperatura pré-determinada e então é desligado. A partir desse ponto, a plataforma resfria e os valores de temperatura em função do tempo de relaxação são aquisitados e então, a capacidade calorífica pode ser calculada utilizando a equação 15.

$$C_{total}\frac{dT}{dt} = -K_w(T - T_b) + P(t) \qquad (15)$$

Onde C_{total} representa a capacidade calorífica de tudo o que está sobre a plataforma (graxa e fios no caso da medida do branco e graxa, fios e amostra no caso de medidas da amostra), K_w é a capacidade térmica dos fios que suportam a plataforma, T_b é a temperatura medida no termômetro do *puck*, P(t) é a potência aplicada pelo aquecedor. As soluções dessa equação consistem em funções exponenciais que possuem uma constante "t" de tempo específico, que é igual à C_{total}/K. Nesse cálculo, é possível apenas determinar a capacidade calorífica total do sistema, então, para a determinação do valor da capacidade calorífica de uma determinada amostra, essa medida é realizada em duas etapas. Primeiro, o sistema mede a capacidade calorífica da plataforma, contento apenas uma graxa cuja finalidade é aperfeiçoar o contato térmico entre a amostra e o termômetro, essa etapa é conhecida como branco ou adenda. Após essa etapa a amostra então é colocada sobre a plataforma e a graxa e o sistema mede a capacidade calorífica da plataforma, graxa e amostra. A determinação da capacidade calorífica da amostra é feita então pela subtração simples dos valores da primeira medida e da segunda medida. Para a maioria dos casos, essa é a rotina que o programa utiliza para a determinação do calor específico de um determinado material.

Medidas de efeito Hall foram realizadas também no PPMS, porém, devido à limitação de corrente que existe na opção de resistividade do equipamento, uma ponta foi construída de maneira que a aplicação de corrente, medidas de tensão e aquisição de dados foi realizada em um sistema externo ao PPMS que possui um

conjunto de *relays* para a ciclagem dos contatos. A técnica utilizada para a medida foi a de Van der Pauw (VAN DER PAUW, 1958) e foram utilizadas correntes de no máximo 100 mA e campo magnético de 9T perpendicular ao plano da amostra.

Medidas de resistividade elétrica em função da temperatura com aplicação de pressão hidrostática foram realizadas pelo professor Dr. Milton Torikachvili na *San Diego State University*. Essas medidas foram realizadas em uma célula de pressão de Be-Cu com núcleo de liga Ni-Cr-Al. As medidas também foram realizadas por quatro pontas de maneira que todo este conjunto (amostra, contatos elétricos, fios de platina e manômetro) foi inserido na célula de pressão com um fluído composto de uma mistura 1:1 de n-pentano e isopentano. Esse sistema foi então inserido também em um PPMS EverCool e um termômetro foi fixado na parede exterior da célula para aquisição de temperatura. As medidas de coeficiente *Seebeck* e de condutividade térmica foram realizadas com a opção de transporte térmico também do PPMS, da companhia *Quantum Design*. As medidas de condutividade térmica são realizadas inserindo a amostra entre dois termômetros e aplicando-se corrente em resistor que toca uma das extremidades da amostra. Dessa maneira é possível se determinar a quantidade de calor por unidade de tempo transmitida para a amostra, a variação de temperatura que ocorre devido à amostra. O coeficiente *Seebeck* é determinado de maneira parecida, porém, a diferença de temperatura é forçada entre dois pontos da amostra e então o que se é determinado experimentalmente é a diferença de potencial entre o ponto quente e frio.

3.5 Microscopia de Transmissão e difração de elétrons

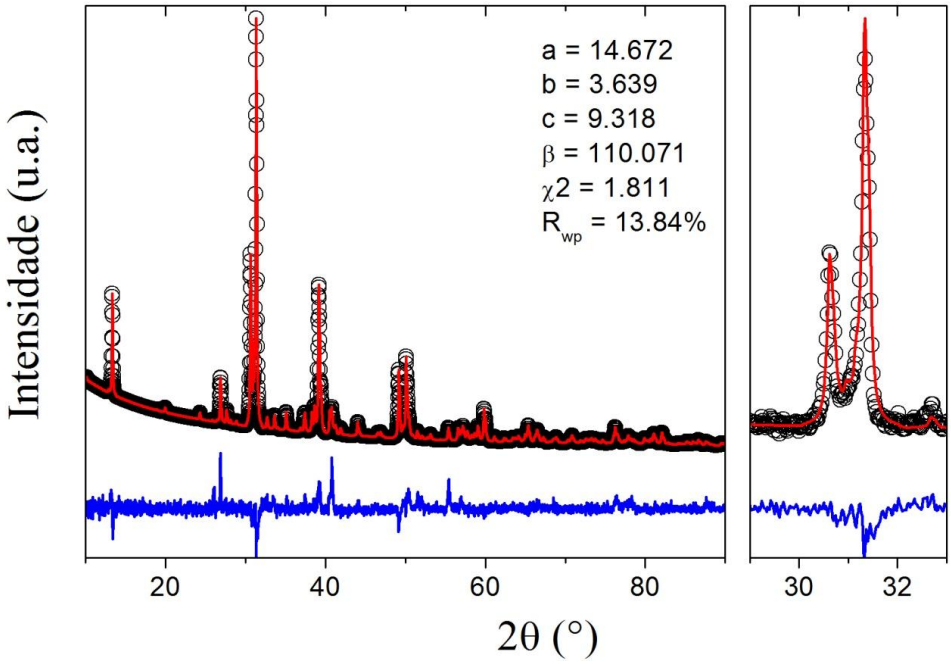
As amostras foram mergulhadas em 3 mL de n-propanol e submetidas à ultra som por 15 minutos. Gotas dessa dispersão foram colocadas sobre um suporte de cobre coberto parlodion e com filmes de carbono. Esse suporte foi então seco ao ar. As amostras foram analisadas com um microscópio de transmissão de elétrons JEOl (modelo 2100) equipado com EDS (*energy-dispersive X-ray spectroscopy*) que opera à 200 kV. Padrões de difração de elétrons, SAED (*selected area electron diffraction*), também foram coletados para investigar a estrutura cristalina dessas amostras.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Crescimento e propriedades de monocristais de $NbTe_2$

A Figura 19 mostra um difratograma referente a uma amostra policristalina de composição nominal igual a $NbTe_2$ tratada em 850°C por 100h

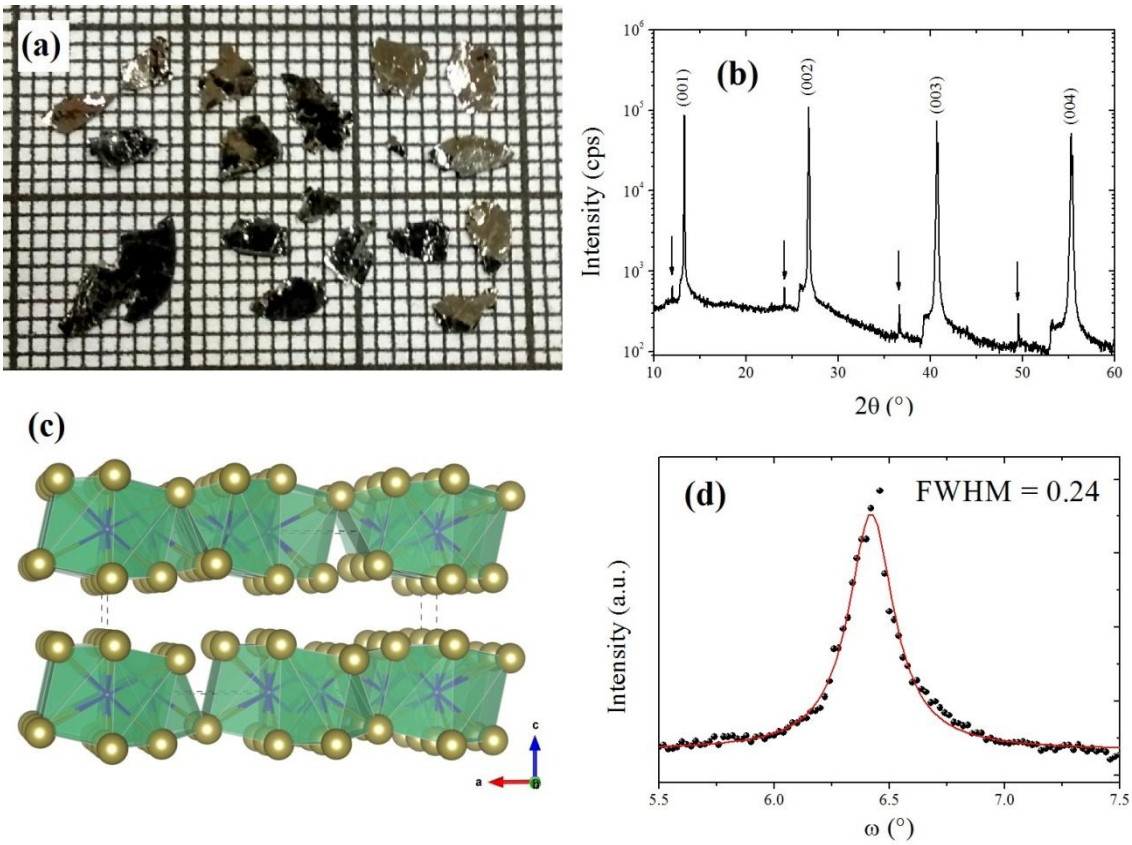
Figura 19 - Difratograma de uma amostra de composição $NbTe_2$ tratada por 100h à 850°C. O detalhe dos picos próximos de 31° demonstra a qualidade do refinamento Rietvield.



Fonte: Arquivo Pessoal

Os resultados do refinamento *Rietveld* corroboram com dados cristalográficos publicados para esta fase (BROWN, 1966), de simetria monoclínica e grupo espacial 12. O refinamento foi estável e os parametrôs χ^2 e R_{wp} convergiram em poucas iterações para 1,811 e 13,84% respectivamente. Amostras cujos difratogramas refinados possuem parâmetros de erro igual ou menor que 2 e/ou 10% (χ^2 e R_{wp}) são utilizadas para a realização do crescimento de monocristais conforme descrito no item 3.2. A Figura 20 apresenta uma fotografia de alguns cristais obtidos.

Figura 20 - (a) Fotografia de alguns cristais de NbTe2 obtidos com a técnica de transporte de vapor químico (escala de 1 mm). (b) Difratograma de raios X obtido em um difratometro θ-2θ de geometria Bragg-Brentano. Setas indicam a posição de picos relacionados à radiação K_β (c) Representação esquemática da estrutura cristalina reportada para esse composto enfatizando a família de planos (00l). (d) Rocking Curve para o pico referente ao plano 001 com largura à meia altura de 0,24°.

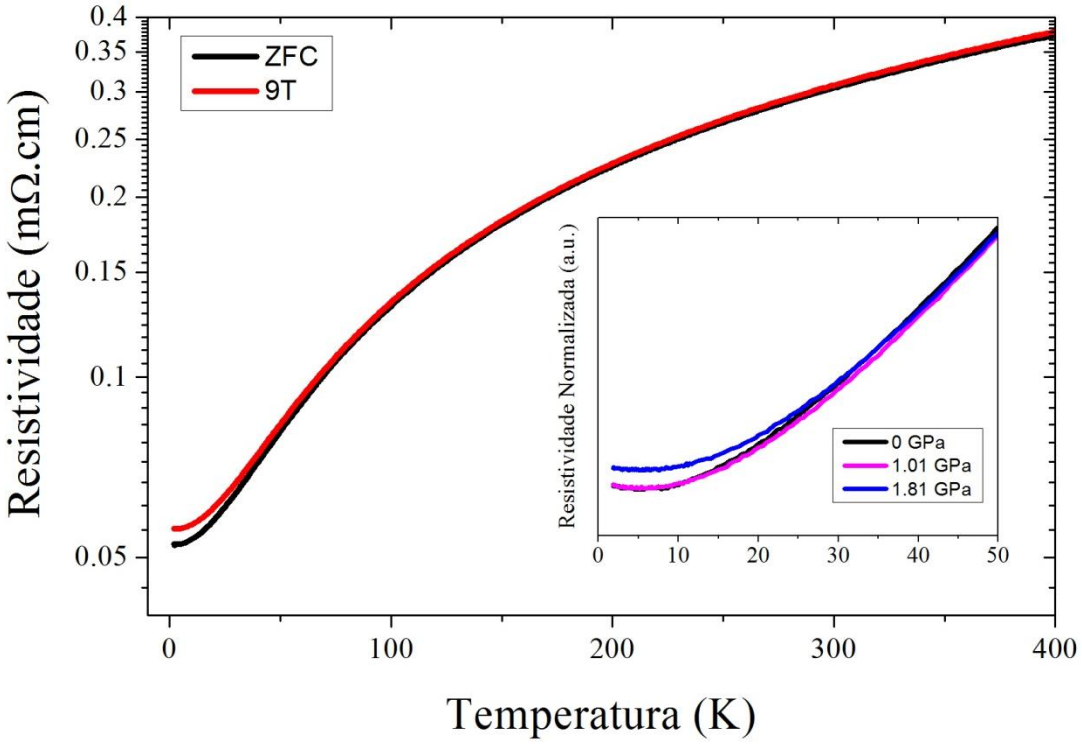


Fonte: Arquivo Pessoal

O tamanho típico dos cristais está em torno de 4x2x0.05 mm³, alguns cristais chegam a tamanhos próximos de 10x5x0.05 mm³. Esses cristais clivam facilmente, fato consistente com as fracas ligações de Van der Waals entre os átomos de telúrio. A Figura 20(b) mostra o padrão de difração para um desses cristais obtido a partir de um difratômetro de geometria Bragg-Brentano. É possível observar que os picos mais intensos correspondem à família de picos de (00l), ou seja, esses picos correspondem aos planos atômicos ligados entre os átomos de telúrio, veja Figura 20(c). É possível observar também picos de intensidade inferior aos principais (indicados por setas) que estão relacionados com a radiação K_β do cobre. A Figura 20(d) apresenta a *rocking curve* do pico referente ao plano (001) e o valor típico de largura à meia altura é de 0,24 a 0,28°.

A Figura 21 apresenta a resistividade elétrica em função da temperatura com e sem campo magnético aplicado de 9 T e também a resistividade elétrica sob pressão até 1.81 GPa.

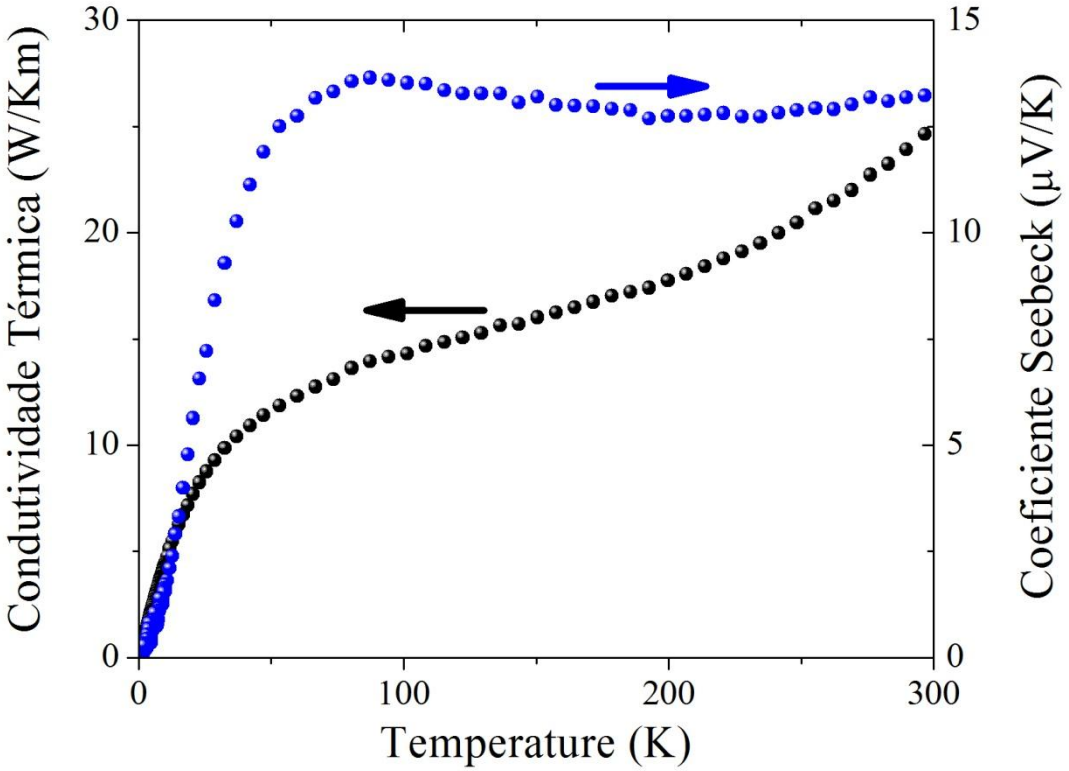
Figura 21 - Resistividade elétrica em função da temperatura com e sem campo magnético aplicado. O detalhe mostra dados de resistividade em função da temperatura sob pressão hidrostática de até 1.81 GPa



Fonte: Arquivo Pessoal

A Figura 21 mostra que os cristais de $NbTe_2$ possuem um comportamento metálico robusto, ou seja, comportamento metálico que não é afetado por campos magnéticos externos, até 9 T, e sob pressão hidrostática até 1,81 GPa. O comportamento metálico já foi reportado para esse composto por Battaglia *et. al.* (2005). Este artigo propõe que a condução elétrica deste composto acontece apenas em algumas determinadas direções da superfície de Fermi, modelo de pseudo *gap*, de modo que bandas não ocupadas são pouco afetadas pela distorção estrutural. Em outras palavras, isso significa que a distorção estrutural deste composto praticamente não altera a energia dos elétrons de condução e que esses elétrons se comportam como se estivessem livre em uma rede sem distorção alguma (1T). A Figura 22 apresenta dados de condutividade térmica, coeficiente Seebeck e densidade de portadores em função da temperatura para cristais de $NbTe_2$.

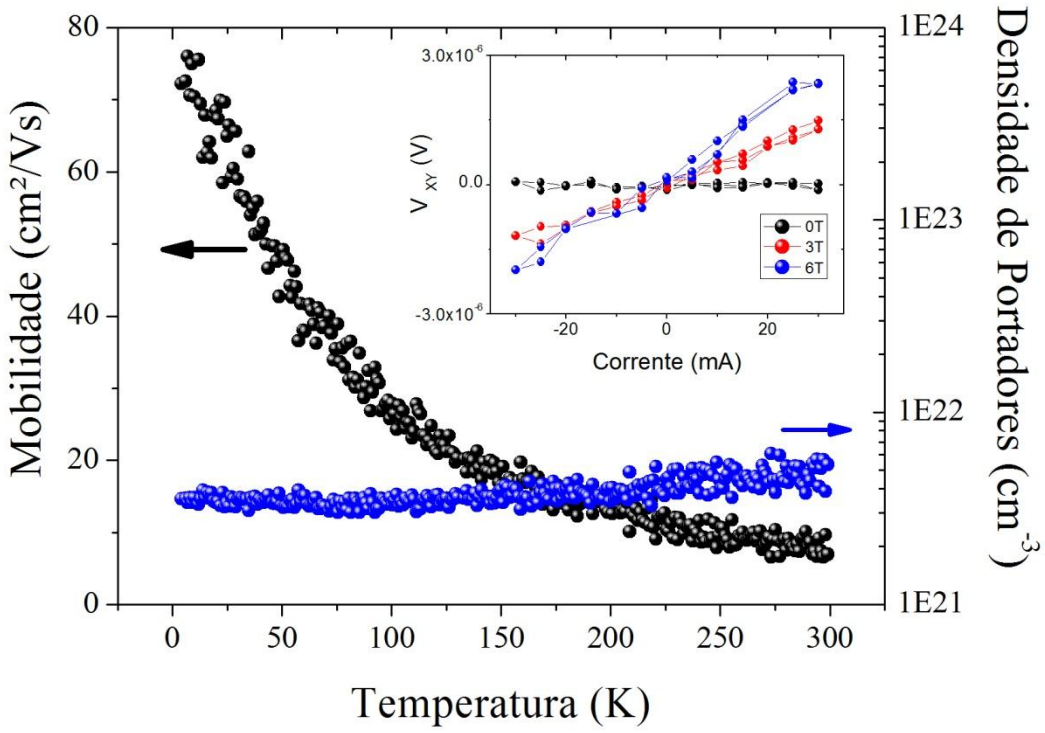
Figura 22 - Condutividade térmica (pontos em preto) e coeficiente Seebeck (pontos em azul). Detalhe mostra a densidade de portadores em função da temperatura.



Fonte: Arquivo Pessoal

Os resultados de resistividade elétrica, coeficiente Seebeck e condutividade térmica apresentados nas Figuras 21 e 22 parecem concordar com os resultados para amostras policristalinas apresentados por Brixner *et. al* (1962), apesar de este trabalho tratar apenas das propriedades em temperaturas acima da ambiente. Este material se comporta como um material metálico tradicional para as três propriedades. Outros materiais dessa família de dicalcogenetos de metais de transição não se comportam como materiais metálicos e possuem sempre alguma particularidade, veja, por exemplo, o caso dos materiais 1T-TaS_2 (TANI *et al.*, 1981; WAGNER *et al.*, 2008) and $Cu_XTiSe_{2-y}S_y$ (HOR, CAVA, 2009). Os valores positivos do coeficiente Seebeck na faixa de temperatura de 2 e 300 K é positivo, o que está em concordância com as medidas de efeito Hall, apresentado no detalhe da Figura 23.

Figura 23 - Mobilidade e densidade de portadores majoritários em função da temperatura para um monocristal de $NbTe_2$. O detalhe da figura mostra que a inclinação da curva V_{XY} vs I é positiva.



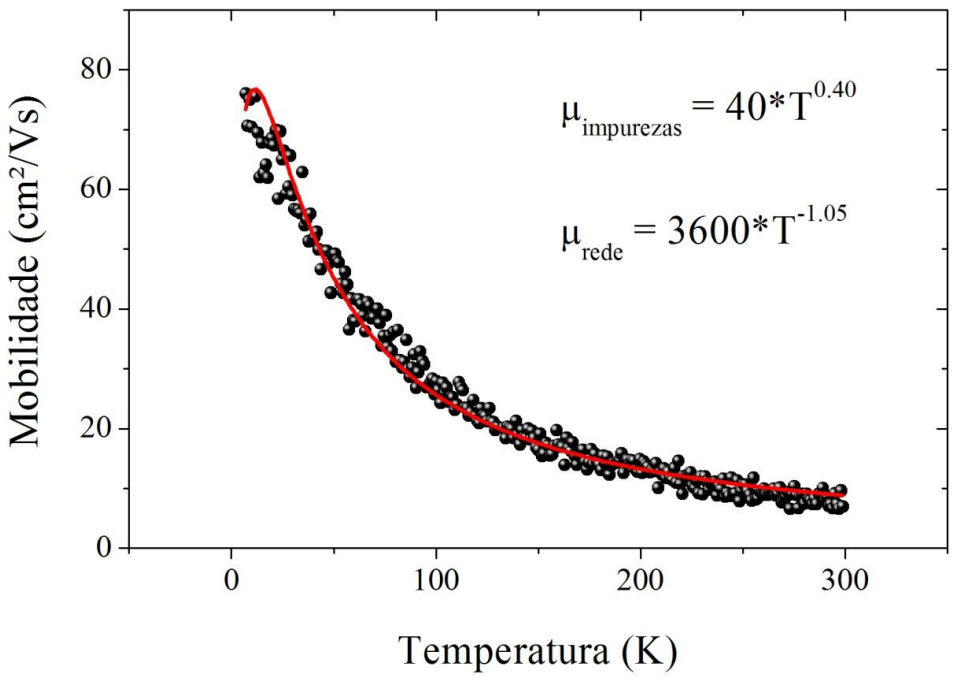
Fonte: Arquivo Pessoal

As medidas de efeito Hall e de resistividade em função da temperatura demonstram que o $NbTe_2$ é um material de comportamento metálico que possuí buracos como portadores responsáveis pela condução, o que é consistente com a inclinação da voltagem Hall (positiva). Essas medidas também permitem estimar a densidade de portadores em $3{,}5x10^{22}$ cm^{-3}, que é constante no intervalo de temperatura entre 2 e 300 K, esse dados estão apresentados em azul na Figura 23. Finalmente é possível também estimar a mobilidade de portadores em função da temperatura, dados apresentados em preto na Figura 23.

A dependência da mobilidade com a temperatura já foi estudada para outros materiais da família dos dicalcogenetos de metais de transição, como por exemplo, para o 2H-MoS_2, que é intrinsecamente semicondutor e possui mobilidade em temperatura ambiente de 410 cm²/Vs (KOLOBOV, TOMINAGA, 2016). A mobilidade pode fornecer informações úteis acerca das características do mecanismo de condução desse material e a Figura 24 apresenta o ajuste dos resultados de

mobilidade do $NbTe_2$ considerando um modelo adequado para semicondutores (SZE, NG, 2006).

Figura 24 - Mobilidade em função da temperatura considerando um modelo teórico adequado para semicondutores.



Fonte: Arquivo pessoal

Esse modelo supõe que o mecanismo de condução possa ocorrer majoritariamente de duas maneiras diferentes. As equações abaixo mostram a dependência da mobilidade em função da temperatura para esse modelo.

$$\mu_{rede} = \mu_{0R} T^{-\gamma} \qquad (16)$$

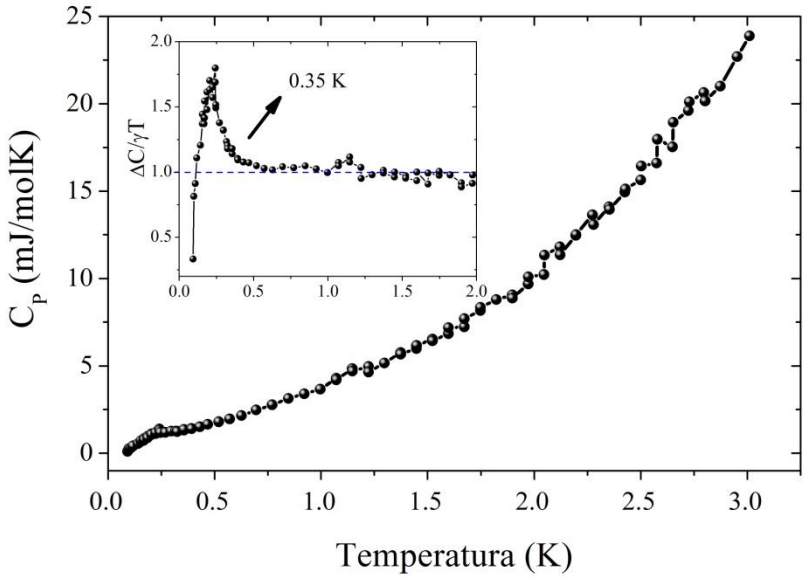
$$\mu_{impurezas} = \mu_{0I} T^{\alpha} \qquad (17)$$

$$\mu_T = \left(\frac{1}{\mu_{rede}} + \frac{1}{\mu_{impurezas}} \right)^{-1} \qquad (18)$$

Com relação a equação 16, sabe-se que se $\gamma = 1$ o espalhamento se dá devido apenas a contribuição acústica dos fônons, e se $\gamma > 1$, tem-se também a contribuição referente aos modos de vibração óticos (KAASBJERG *et al.*, 2012). Para o $NbTe_2$, como mostrado na Figura 24, a contribuição referente a rede cristalina é proporcional

à $T^{-1.05}$, o que sugere que há contribuição ótica, mesmo que pequena. Esse modelo sugere que para baixas temperaturas a mobilidade irá cair drasticamente, porém, essa medida não foi realizada para essas temperaturas. A grande maioria dos materiais dessa família de dicalcogenetos de metais de transição, não é supercondutora sem dopagens ou excitações externas, fato que deve estar ligado aos mecanismos de espalhamento relacionados aos modos de vibração da rede. Para o MoS_2, por exemplo, o coeficiente γ foi estimado em 2,6 (KAASBJERG *et al.*, 2012), valor que sugere que a contribuição dos ramos óticos é muito grande para o espalhamento eletrônico. No caso do $NbTe_2$, sabe-se que esse material é supercondutor em temperaturas abaixo de 1K (NAGATA *et al.*, 1993) e a Figura 25 apresenta resultados de uma medida de calor específico para um monocristal de $NbTe_2$ realizada no laboratório de um dos nossos colaboradores, professor Dr. Renato Jardim.

Figura 25 - Calor específico em função da temperatura, entre 0.2 e 3K para um monocristal de $NbTe_2$. É possível observar um pico em 0.35 K, provavelmente relacionado com a transição supercondutora reportada anteriormente por Nagata et. al. (NAGATA et al., 1993)

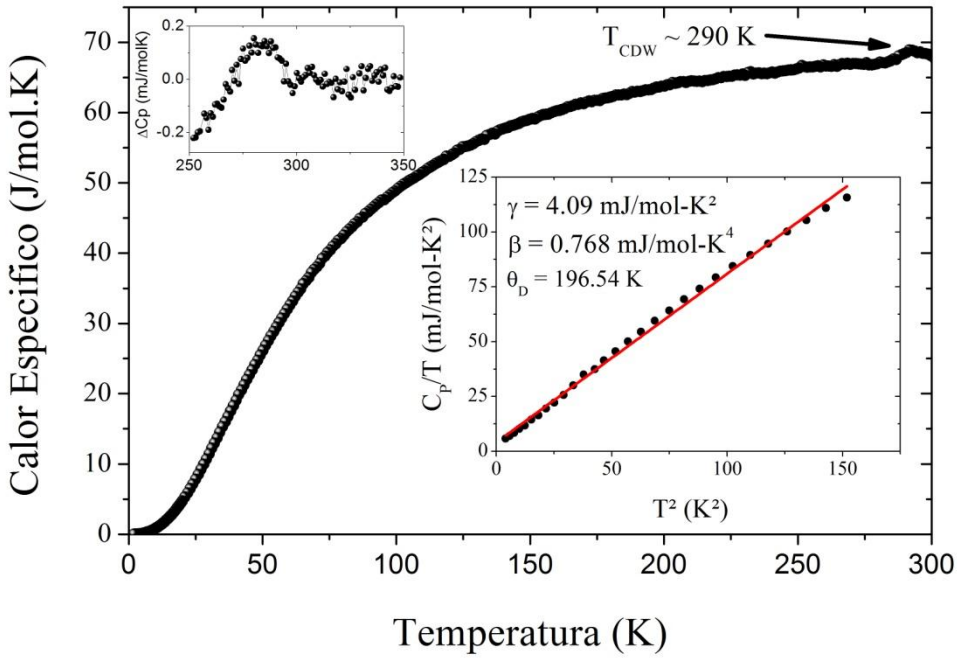


Fonte: Arquivo pessoal

Os resultados apresentados por Nagata *et. al.* (NAGATA *et al.*, 1993) mostram uma transição supercondutora em 0,5 K, no entanto, seus resultados de resistividade em função da temperatura não atingem zero, o que pode indicar baixa qualidade dos

cristais. O salto no calor específico observado na Figura 25 é de $\Delta C_P/\gamma Tc$ = 1,74, valor superior àquele proposto pela teoria BCS, que deve ser igual a 1,43. Essa diferença nos valores do salto do calor específico pode estar relacionada com impurezas paramagnéticas (SKALSKI *et al.*, 1964), supercondutividade em mais de uma banda (KOGAN *et al.*, 2009), ou este material pode também se tratar de um supercondutor que exibe *pseudogap* (LORAM *et al.*, 2001), cenário mais provável uma vez que já se determinou experimentalmente a existência de *pseudogap* nesse composto (BATTAGLIA *et al.*, 2005). A Figura 26 apresenta dados de calor específica no intervalo de temperatura entre 2 e 300 K.

Figura 26 - Calor específico em função da temperatura para uma amostra de $NbTe_2$. É possível observar uma pequena anomalia nas proximidades de 290 K, que deve estar relacionada com a formação da superestrutura. O detalhe superior da figura apresenta em detalhes a transição observada em 290 K. O detalhe inferior apresenta dados de baixa temperatura de C_P/T vs T^2. A partir da regressão linear é possível estimar os valores do coeficiente de Sommerfeld, 4,09 mJ/mol.K² e a temperatura de Debye, 196,54 K.



Fonte: Arquivo Pessoal

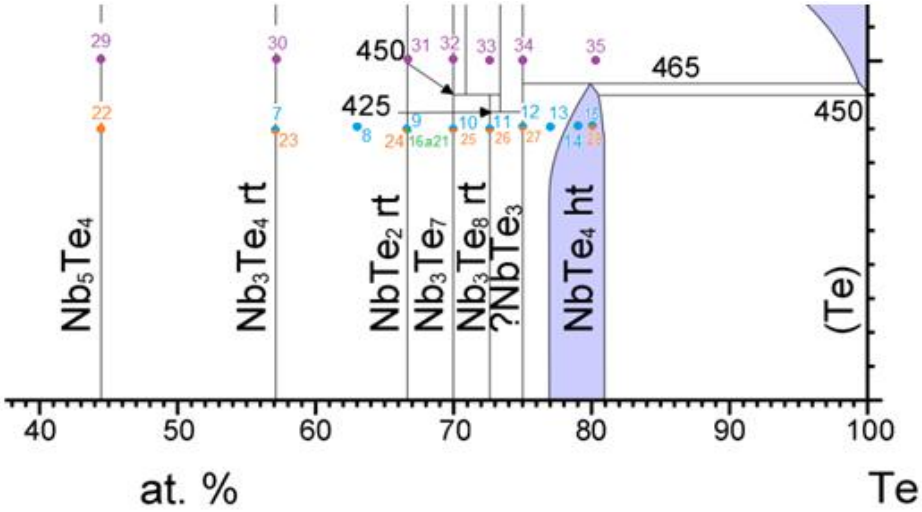
Uma pequena anomalia pode ser observada nas proximidades de 290 K ($\Delta C_P/C_P$ ~ 0,3 %). Essa anomalia provavelmente está ligada com a formação do estado CDW. Outros dicalcogenetos de metais de transição exibem uma estreita correção entre a quantidade de calor envolvida na transição para o estado CDW e a

temperatura crítica do estado supercondutor. O composto 2H-$NbSe_2$, por exemplo, é importante nesse sentido por apresentar T_c de 7,2 K, T_{CDW} de 33,5 K e $\Delta C_P/C_P$ ~ 6,5% (HARPER *et al.*, 1977). Os compostos 2H-TaS_2, 4Hb-TaS_2, 4Hb-$TaSe_2$ tem T_{CDW} de 78, 121 e 317 K com $\Delta C_P/C_P$ menor que 0,1% e todos exibem T_C menor que 1 K (WILSON *et al.*, 1974). O composto $NbTe_2$ parece estar ligado à este grupo de materiais, com T_{CDW} de aproximadamente 290 K, $\Delta C_P/C_P \approx 0,3$ % e T_C de 0,5 K. A partir dos dados de baixa temperatura é possível estimar a constante de Sommerfeld, $\gamma \approx 4,1$ mJ/mol K², e $\beta = 0,77$ mJ/mol K^4.

4.2 Diagrama de fases Nb-Te

Como reportado no item 2.3, o diagrama de fases desse sistema ainda não está completamente determinado e, portanto, há diversas incertezas sobre a estabilidade de fases, limites de solubilidade, transições de fase e reações entre fases. Por esse motivo, este trabalho também se prestou a investigar esse diagrama de fases. A Figura 27 apresenta o trecho do diagrama reportado na base de dados da sociedade americana de materiais (ASM) entre 40 e 100 %at de Te (OKAMOTO, 1990). Os círculos coloridos indicam as posições em que as amostras foram preparadas neste trabalho. As diferenças de cor indicam diferentes tratamentos térmicos realizados (vide legenda na próxima página) e os números acima dos círculos representam os índices das amostras cujos resultados serão discutidos nesta seção.

Figura 27 - Diagrama de fases publicado na base de dados da ASM. Círculos coloridos representam amostras preparadas nesse trabalho. As diferenças de cor representam diferenças nos tempos de tratamento térmico indicadas na legenda.



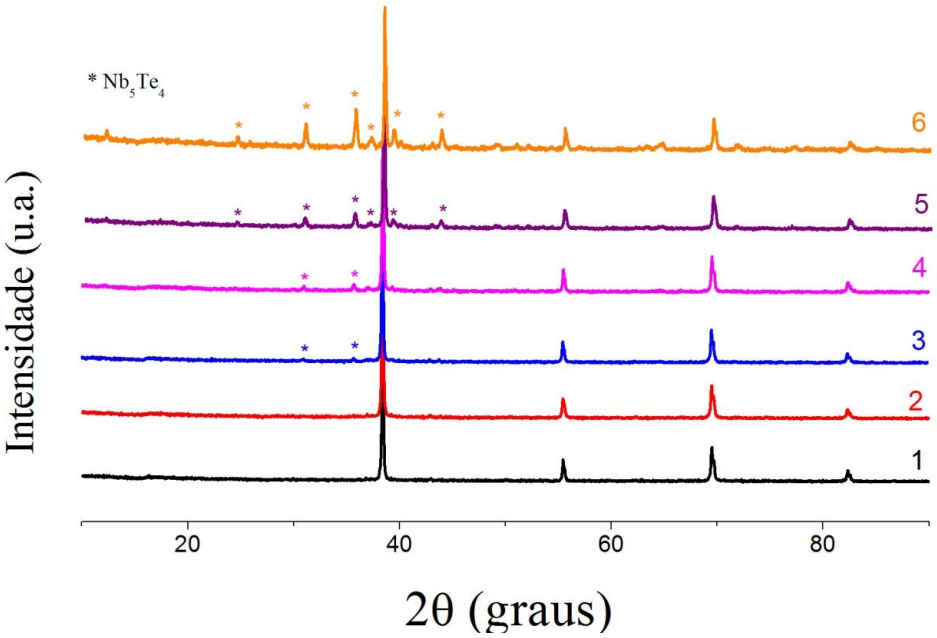
Fonte: Adaptado de (OKAMOTO, 1990)

Legenda:

Amostras 7 a 15: 400 °C por 144 horas
Amostras 16 a 21: 400 °C para estudo cinético
Amostras 22 a 28: 400 °C por 744 horas
Amostras 29 a 35: 500 °C por 744 horas

A Figura 28 apresenta os difratogramas das amostras 1 a 6 (não indicadas na Figura 27) de composição nominal igual a 0, 0,5, 1, 2,5, 5 e 10%at de Te respectivamente. É possível notar picos referentes à fase Nb_5Te_4 nas amostras de composição acima de 1%at de Te. A quantificação dessas fases foi estimada a partir do refinamento *Rietveld* e estes resultados estão resumidos na Tabela 2.

Figura 28 - Amostras de composição igual a 0, 0.5, 1, 2.5, 5 e 10% atômico de Te tratadas em 900°C por 96 horas. As amostras 4, 5 e 6 apresentam picos referentes à fase Nb_5Te_4 (STOLOVITS *et al.*, 2005).



Fonte: Arquivo pessoal

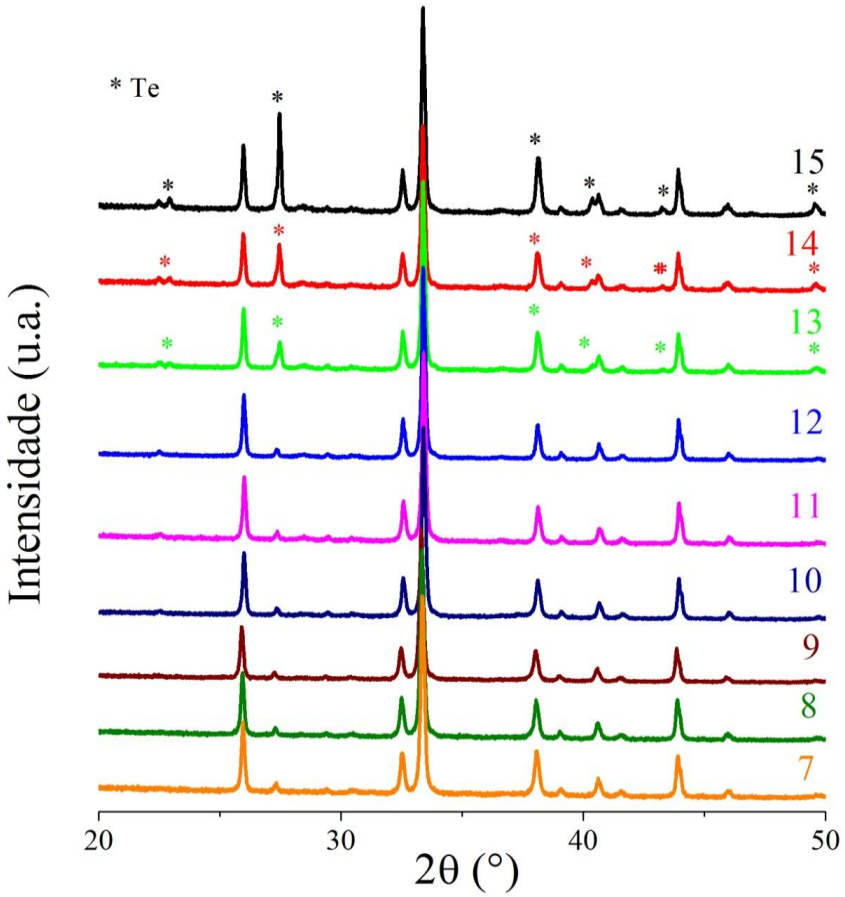
Tabela 2 - Fração das fases Nb_{SS} e Nb_5Te_4 calculadas a partir do método Rietveld.

Amostra	Composição (%a de Te)	f_{Nb} (%a)	f_{Nb5Te4} (%a)	χ^2	R_{WP} (%)
1	0	1	0	1,601	9,99
2	0,5	1	0	1,545	9,77
3	1,0	~1	Traços	1,798	10,61
4	2,5	0,984	0,016	1,651	10,48
5	5,0	0,965	0,035	1,584	10,20
6	10,0	0,903	0,097	1,394	9,88

Os resultados da Tabela 2 mostram que a região rica em Nb do diagrama de fases em temperaturas da ordem de 900°C consiste em um campo bifásico entre Nb_{SS} (nióbio solução sólida) e Nb_5Te_4 (tetragonal) (SELTE e KJEKSHUS, 1963; STOLOVITS *et al.*, 2005) o que concorda com o que está na literatura e publicado para o diagrama de fases..

As amostras de 7 a 15 foram todas tratadas em 400°C por 144 horas (6 dias com etapa intermediária de homogeneização). Os difratogramas referentes a essas amostras estão apresentados na Figura 29.

Figura 29 - Difratogramas das amostras 7 a 15 (pontos azuis na Figura 27) preparadas em 400°C por 144 horas. Os asteriscos indicam posições onde há superposição dos picos de Te livre com picos da fase $NbTe_4$.



Fonte: Arquivo Pessoal

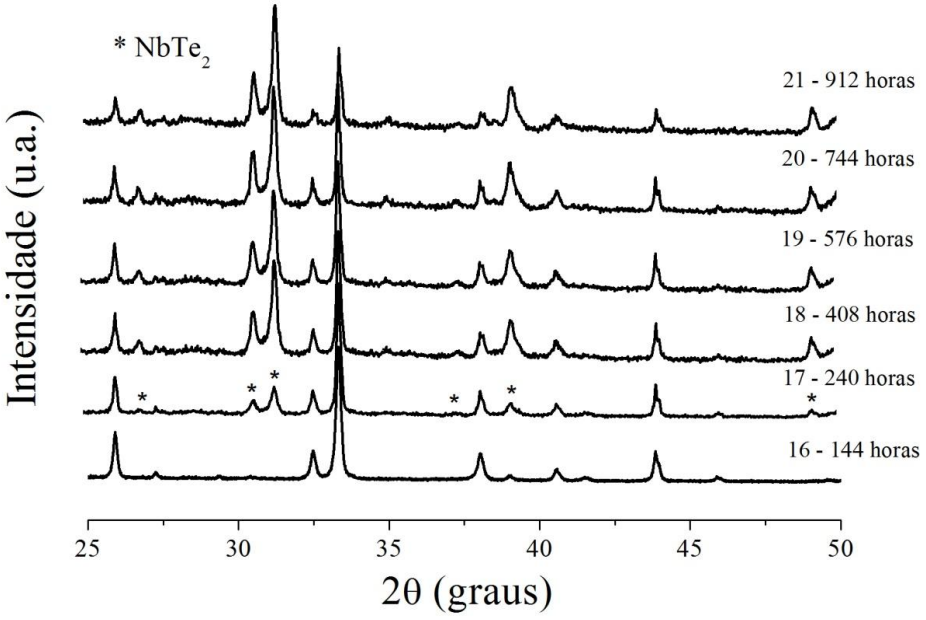
Nesses difratogramas os asteriscos indicam picos referentes a telúrio livre (trigonal, grupo espacial 152, $P3_121$) que foi encontrado nas amostras 12, 13, 14 e 15 preparadas com teor de telúrio igual a 75, 77,2, 78,7 e 80% respectivamente. A indexação dessa fase não é uma tarefa simples uma vez que praticamente todos os picos do Te coincidem com picos da fase $NbTe_4$. As outras amostras, de composições menores que 75% at de Te, são monofásicas e têm todos os picos indexados com a fase $NbTe_4$ tetragonal (SELTE e KJEKSHUS, 1964b). A Tabela 3 resume esses resultados.

Tabela 3 - Resultados dos refinamentos referentes às amostras de 7 a 15.

Amostra	Composição (%a de Te)	Composição nominal	f_{NbTe4} (%a)	f_{Te} (%a)	χ^2	R_{WP} (%)
7	57,1	Nb_3Te_4	1	-	1,878	7,83
8	62,9	$Nb_{10}Te_{17}$	1	-	1,915	7,76
9	66,7	$NbTe_2$	1	-	1,964	7,99
10	70	Nb_3Te_7	1	-	1,984	7,63
11	72,9	Nb_3Te_8	1	-	1,973	8,21
12	75	$NbTe_3$	~1	Traços	2,054	8,20
13	77,2	Nb_5Te_{17}	0,692	0,308	1,986	8,03
14	78,7	$Nb_{10}Te_{37}$	0,595	0,405	1,980	8,18
15	80	$NbTe_4$	0,443	0,557	1,90	8,08

Esses resultados são surpreendentes, afinal, demonstram que a fase $NbTe_4$ pode existir mesmo com grandes deficiências nos sítios de Te. No entanto, a questão natural que surge a partir da observação da presença de Te livre e da existência da fase $NbTe_4$ (que tem sua célula unitária constituída de 80% de átomos de Te) em regiões do diagrama próximas de 60% at de Te é: Essas amostras já atingiram o equilíbrio termodinâmico? Com o intuito de se avaliar a questão cinética dessas transformações, uma série de amostras foi preparada em 400°C com composição fixa e igual a 66.7%a de Te ($NbTe_2$) variando-se o tempo de tratamento. A posição dessas amostras está indicada Figura 27 em verde e os difratogramas resultantes estão mostrados na Figura 30.

Figura 30 - Evolução temporal das fases presentes nas amostras de 16 a 21. Os asteriscos indicam as posições dos picos relativos à fase $NbTe_2$, todos os outros picos foram indexados pela fase $NbTe_4$ (tetragonal).



Fonte: Arquivo Pessoal

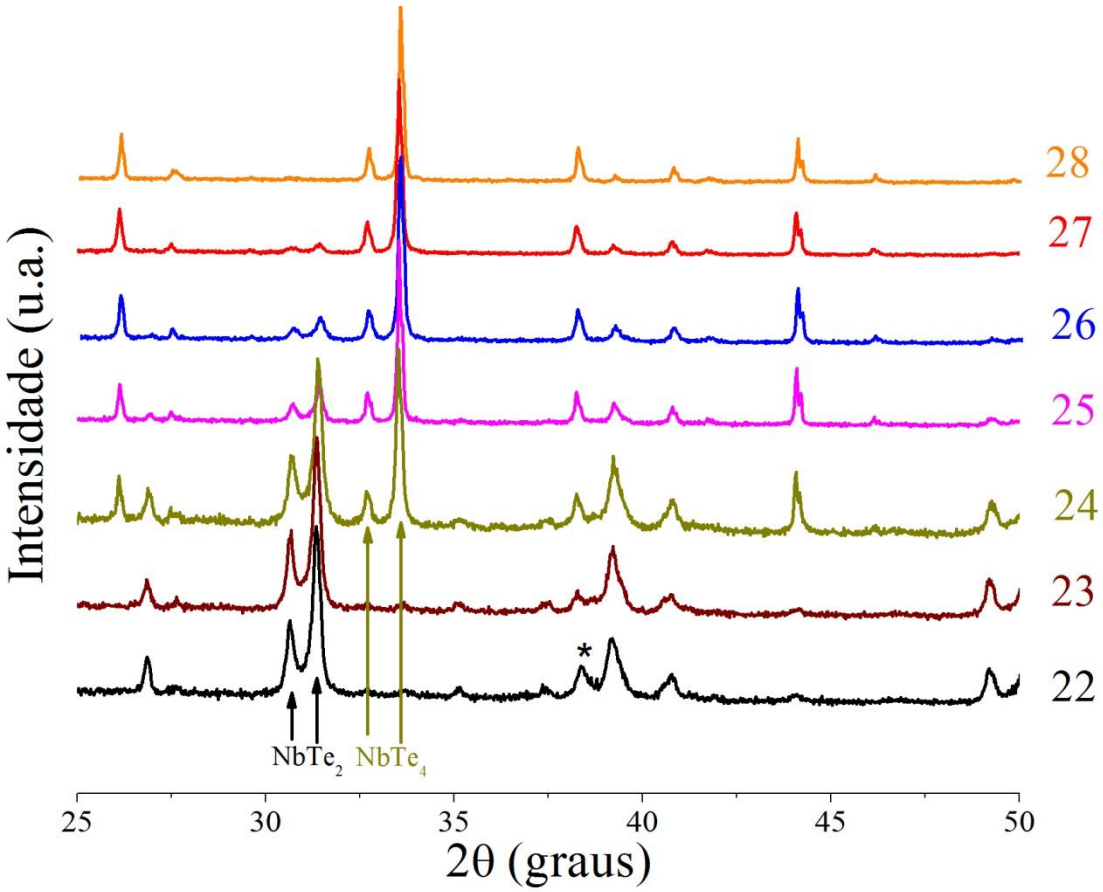
Ao analisar esses resultados, é possível notar que amostras com tempo de tratamento superior a 240 horas possuem picos relativos à fase $NbTe_2$ (BROWN, 1966) (indicados pelos asteriscos) e que as intensidades relativas desses picos aumentam com o tempo de tratamento. A Tabela 4 resume os resultados dos refinamentos desses difratogramas e as estimativas da proporção de cada fase são mostradas. Como a proporção das fases praticamente não mudam após 576 horas (24 dias) de tratamento, esses resultados sugerem que as fases serão estabilizadas apenas após esse tempo de tratamento térmico.

Tabela 4 - Evolução das fases presentes em amostras de composição nominal $NbTe_2$ tratada em 400°C.

Amostra	Tempo (h)	$NbTe_2$ (%a)	$NbTe_4$ (%a)	χ^2	R_{WP} (%)
16	144	0	100	1,964	7,99
17	240	45,3	54,7	1,467	9,99
18	408	75,8	24,2	1,461	10,04
19	576	81,6	18,4	1,184	9,12
20	744	79,4	20,6	1,341	9,50
21	912	83,7	16,3	1,294	9,53

Estes resultados foram utilizados como critério para definir o tempo necessário para que o equilíbrio termodinâmico seja atingido na temperatura de 400°C e, portanto, as amostras de 22 a 28 (indicadas pelos círculos laranja na Figura 27) foram tratadas em 400°C por 744 horas (31 dias) para se estudar quais fases estão presentes na região do diagrama de fases entre 66,7 e 80%a de Te no equilíbrio termodinâmico. Os difratogramas referentes a essas amostras estão apresentados na Figura 31.

Figura 31 - Difratogramas de amostras de 22 a 28 (44,4 a 80%a de Te) estabilizadas em 400°C. As setas indicam os picos mais intensos das fases $NbTe_2$ e $NbTe_4$. O asterisco representa a posição de Bragg para o pico mais intenso do Nb, outros picos referentes à essa fase também foram identificados em 55,5, 69 e 82°.



Fonte: Arquivo pessoal

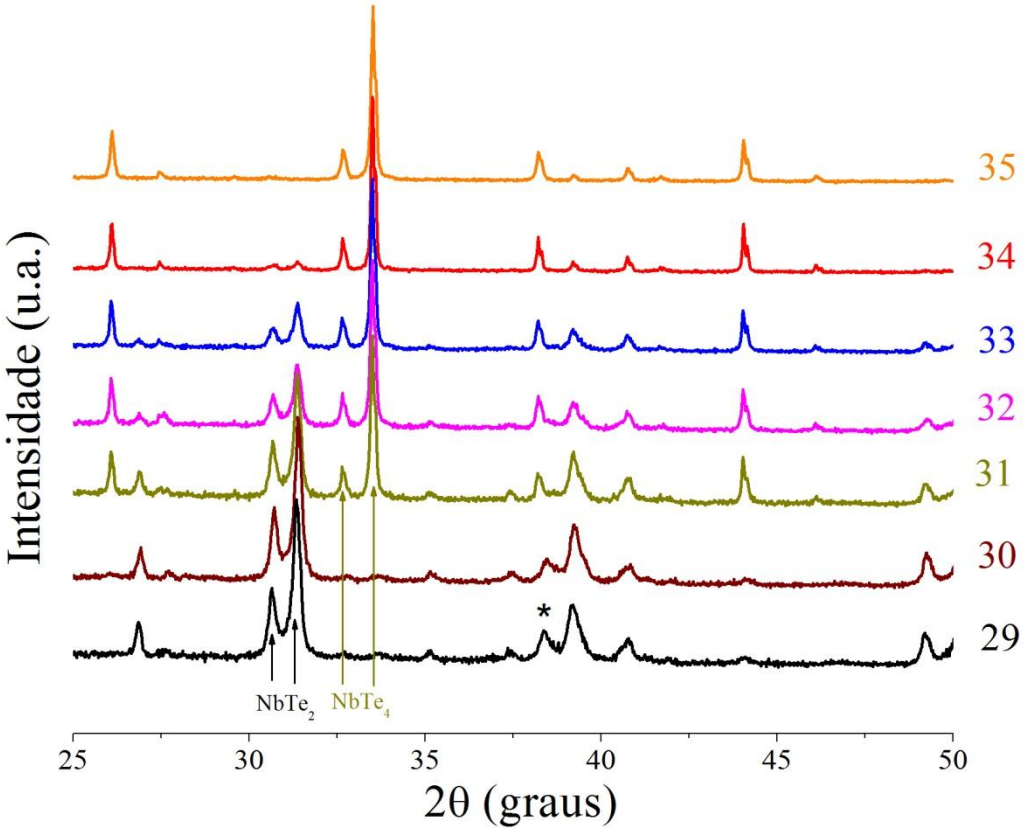
As composições nominais dessas amostras têm a quantidade de Te crescente no sentido de baixo para cima da Figura 31. Na amostra 22 (44,4%a de Te Nb_5Te_4), foram identificadas apenas as fases $NbTe_2$ monoclínica e Nb_{SS}. É importante mencionar que o pico indicado pelo asterisco é referente à Nb_{SS} e que os outros picos dessa fase também foram identificados, mas estão acima de 50° e não estão mostrados na Figura 31. Nas outras amostras foram identificadas apenas as fases $NbTe_2$ monoclínica e $NbTe_4$ tetragonal. Todos esses dados também foram refinados para se estimar as proporções entre as fases identificadas em cada amostra, e os resultados estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Proporção das fases presentes em amostras estabilizadas em 400°C.

Amostra	**Composição Nominal**	**Fases Identificadas (%molar)**			**Parâmetros de Erro**	
		Nb	$NbTe_2$	$NbTe_4$	χ^2	R_{WP} (%)
22	44,4%a (Nb_5Te_4)	21,7	78,3	-	1,101	8,27
23	57,1%a (Nb_3Te_4)	10,7	89,3	-	1,152	8,53
24	66,7%a ($NbTe_2$)	-	79,8	20,2	1,103	8,40
25	70%a (Nb_3Te_7)	-	47,8	52,2	1,415	9,88
26	72.7%a (Nb_3Te_8)	-	33,6	66,4	1,202	8,91
27	75%a ($NbTe_3$)	-	17,5	82,5	1,491	9,95
28	80%a ($NbTe_4$)	-	-	100	1,330	10,02

Utilizando os valores apresentados nessa tabela e a regra da alavanca, é possível estimar os limites de solubilidade das fases $NbTe_4$ e $NbTe_2$, em 77% at ± 2 e 63% at ± 2 respectivamente. Algumas amostras foram preparadas em 500°C para se avaliar quais as fases presentes em temperaturas superiores à temperatura de fusão do Te (448°C). Essas amostras também foram tratadas por 744 horas (31 dias) e os difratogramas estão mostrados na Figura 32.

Figura 32 - Difratogramas de amostras de composição nominal variando entre Nb_5Te_4 (44,4%a de Te) e $NbTe_4$ (80%a de Te) estabilizadas em 500°C.



Fonte: Arquivo pessoal

De maneira análoga, esses resultados também foram refinados para se estimar a proporção entre as fases identificadas em cada amostra, esses resultados estão apresentados Tabela 6. Ao se comparar as proporções entre as fases presentes nas amostras tratadas em 400 e 500°C é possível notar uma diferença na quantidade de $NbTe_2$ monoclínica em amostras de composições igual a 70 e 72,7%a de Te. Em 400°C a quantidade relativa dessa fase é menor, e utilizando os valores de proporção de fases e a regra da alavanca é possível estimar a composição de $NbTe_2$ em 63,6 ± 2 %at de Te em 400°C e 60,1 ± 2 %a de Te em 500°C. Esses valores, apesar de parecidos, sugerem que a fase $NbTe_2$ não é estequiométrica.

Tabela 6 - Proporção das fases presentes em amostras estabilizadas em 500°C.

Amostra	Composição Nominal	Fases Identificadas (%molar)			Parâmetros de Erro	
		Nb	$NbTe_2$	$NbTe_4$	χ^2	R_{WP} (%)
29	44,4%a (Nb_5Te_4)	19,49	80,51	-	1,267	8,79
30	57,1%a (Nb_3Te_4)	13,78	86,22	-	1,332	9,07
31	66,7%a ($NbTe_2$)	-	74,93	25,07	1,183	8,74
32	70%a (Nb_3Te_7)	-	62,51	37,49	1,274	9,38
33	72,7%a (Nb_3Te_8)	-	47,02	52,98	1,384	9,61
34	75%a ($NbTe_3$)	-	15,91	84,09	1,310	9,66
35	80%a ($NbTe_4$)	-	-	100	1,364	10,02

Os resultados apresentados nesta seção sugerem que o diagrama de fases do sistema Nb-Te no intervalo de temperatura de 400 a 900°C possui as fases Nb_{SS}, Nb_5Te_4, $NbTe_2$, $NbTe_4$ e Te_{SS}. Em temperaturas da ordem de 900°C, existe um campo bifásico entre Nb_{SS} e Nb_5Te_4, sem qualquer fase intermediária. Em temperaturas mais baixas, em 400 e 500°C, amostras de composições iguais a 44.4 e 57.1%a de Te (Nb_5Te_4 e Nb_3Te_4 respectivamente) apresentam apenas as fases Nb_{SS} e $NbTe_2$ monoclínico, de modo que este trabalho não encontrou nenhum indício da fase Nb_3Te_4 (SELTE e KJEKSHUS, 1964a), ao contrário do que se está proposto para esse diagrama (OKAMOTO, 1990). Todos os trabalhos publicados acerca de propriedades desse composto tiveram suas amostras preparadas em temperaturas superiores a 1000 K (SELTE e KJEKSHUS, 1964a; ISHIHARA e NAKADA, 1983; SUZUKI *et al.*, 1984; EDWARDS *et al.*, 2005; PRODAN *et al.*, 2009), o que sugere que esta fase deve existir apenas em temperaturas altas. Nesse ponto, para que exista um campo bifásico entre Nb_{SS} e $NbTe_2$ em temperaturas abaixo de 500°C, seria necessário que existisse uma reação peritetóide em que Nb_5Te_4 se transforma em Nb_{SS} e $NbTe_2$. Há também a possibilidade de que a reação eutetóide ocorra entre Nb_3Te_4 e $NbTe_2$, porém, como dito anteriormente, essa fase só foi reportada para temperaturas acima de 1000°C.

Para responder a essa questão amostras de composição igual a 44.4 e 57.1%a de Te devem ser preparadas e tratadas em diversas temperaturas acima de 500°C para se definir qual das duas reações acima corresponde a realidade. Além disto, também serão necessárias a determinação das temperaturas dessas transições utilizando, por exemplo, análise térmicas diferencial. Na região acima de 60%a de Te, tanto em 400 quanto 500°C as únicas fases encontradas foram $NbTe_2$ monoclínica (BROWN, 1966) e $NbTe_4$ tetragonal (SELTE e KJEKSHUS, 1964b) de modo que as fases

Nb_3Te_7, Nb_3Te_8 e $NbTe_3$, propostas por D. L. Smith (SMITH *et al.*, 1972), não foram encontradas.

O procedimento experimental adotado por D. L. Smith consiste em se preparar as amostras com as proporções adequadas de Nb e Te e levar a mistura a 1000°C por três semanas, em seguida essas amostras são resfriadas, homogeneizadas e novamente são levadas ao forno, mas agora, a 500°C por outras três semanas (504 horas). Este procedimento pode ter produzido amostras com fases espúrias não identificadas que são estáveis em temperaturas altas e, talvez, 504 horas de tratamento térmico em 500°C não fosse tempo suficiente para se atingir o equilíbrio entre as fases que são estáveis nessa temperatura. Além do mais, para determinar a proporção entre Nb/Te e realizar as medidas na célula de *Knüdsen*, parte dessas amostras é aquecida a 400°C ao ar até que não se note mais variação de massa. Nesse ponto, admite-se que todo o Te da amostra se transformou em TeO_2 e portando, admiti-se que é possível determinar qual a quantidade de Te existente na amostra. O próximo passo consiste em levar amostras a 1000°C de modo que todo o TeO_2 se volatilize e sobre apenas Nb_2O_5, e então, determina-se a quantidade de Nb e consequentemente a proporção entre Nb e Te. Este procedimento experimental pode, no entanto, causar alguns problemas de interpretação já que a pressão de vapor de Te é muito alta em 400°C, o que corresponde a $0{,}89T_F$.(T_F: temperatura de fusão)

Abaixo estão propostas algumas reações que explicam as fases encontradas nas regiões do diagrama exploradas nesse trabalho. A Figura 33 apresenta uma proposta do diagrama de fases baseada nos resultados apresentados nesse trabalho. É importante ressaltar que essa proposta é especulativa e que novas amostras e experimentos devem ser realizados para se determinar com precisão cada uma das fases, seus limites de solubilidade e temperaturas de transições.

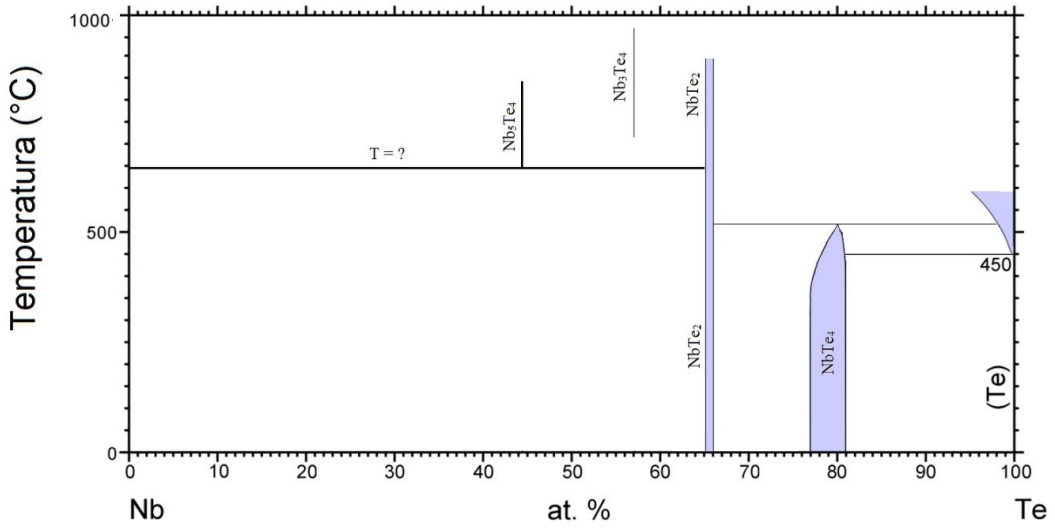
Em temperaturas acima de 500°C, na região rica em Nb:

$$\mathrm{Nb_5Te_4\ (S)\ \rightarrow Nb_{SS}(S) + NbTe_2(S)}$$

Na região rica em Te, abaixo de abaixo de 500°C

$$\mathrm{NbTe_2\ (S) + Te\ (L)\ \rightarrow NbTe_4\ (S)}$$

Figura 33 - Proposta do diagrama de fases do sistema Nb-Te a partir das observações realizadas nesse trabalho

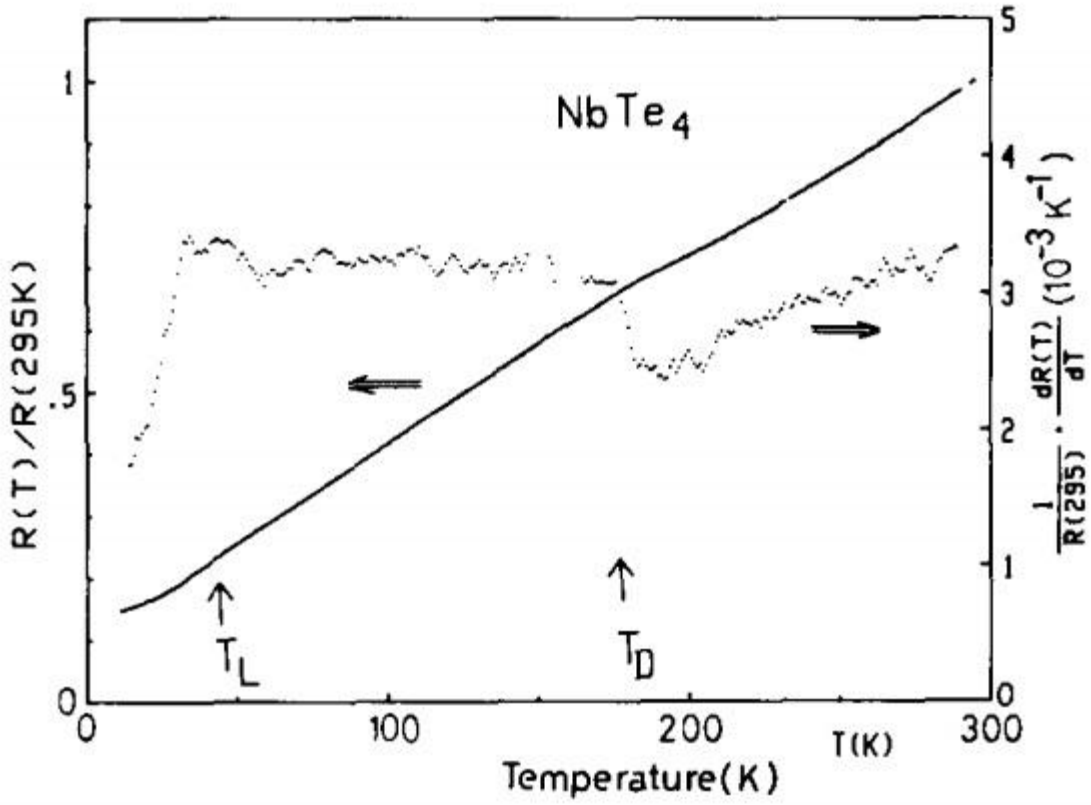


Fonte: Arquivo Pessoal

4.3 Propriedades físicas de amostras do composto $NbTe_{4-\delta}$

A estrutura cristalina do composto $NbTe_4$ pode ser interpretada como sendo uma cadeia unidimensional de átomos de Nb envoltos por átomos de Te em posições dos vértices de um antiprisma paralelo, conforme Figura 15. Essa estrutura sugere que este material deve possuir forte caráter anisotrópico e quase unidimensional. Alguns resultados da literatura demonstram a existência de anomalias na resistividade elétrica que foram atribuídas à formação do estado CDW (TADAKI *et al.*, 1990). A Figura 34 apresenta os resultados de resistividade elétrica em função da temperatura deste trabalho.

Figura 34 - Resistividade normalizada em função da temperatura para o composto $NbTe_4$ reportada por S. Tadaki em 1990.

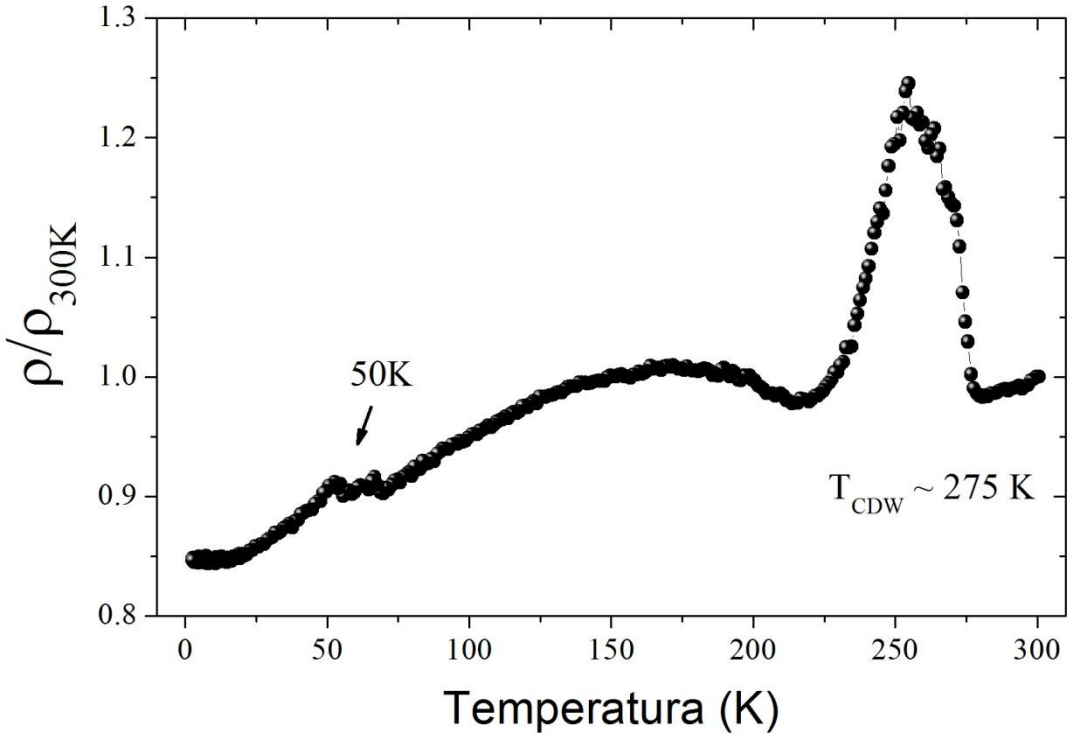


Fonte: (TADAKI *et al.*, 1990)

S. Tadaki observa duas anomalias quando deriva a curva de resistividade que foram relacionadas com a formação de um estado CDW incomensurável em alta temperatura (~200 K) e uma transição do estado incomensurável para um estado comensurável próximo de 50 K observado por difração de elétrons (EAGLESHAM *et al.*, 1985). Como mostrado na Figura 29, essa estrutura pode existir com grandes deficiências de Te então, uma questão que surge naturalmente é, qual a influência que esses defeitos nos sítios de Te tem nessas transições desse composto?

As amostras cujos difratogramas estão mostradas na Figura 29 foram utilizadas para a realização de medidas de resistividade elétrica em função da temperatura. A Figura 35 apresenta o resultado para a amostra 15 de composição $NbTe_4$.

Figura 35 - Resistividade em função da temperatura para a amostra 15 (difratograma referente a esta amostra está apresentado na Figura 29) de composição $NbTe_4$. É possível estimar a temperatura de transição CDW em 275 K.

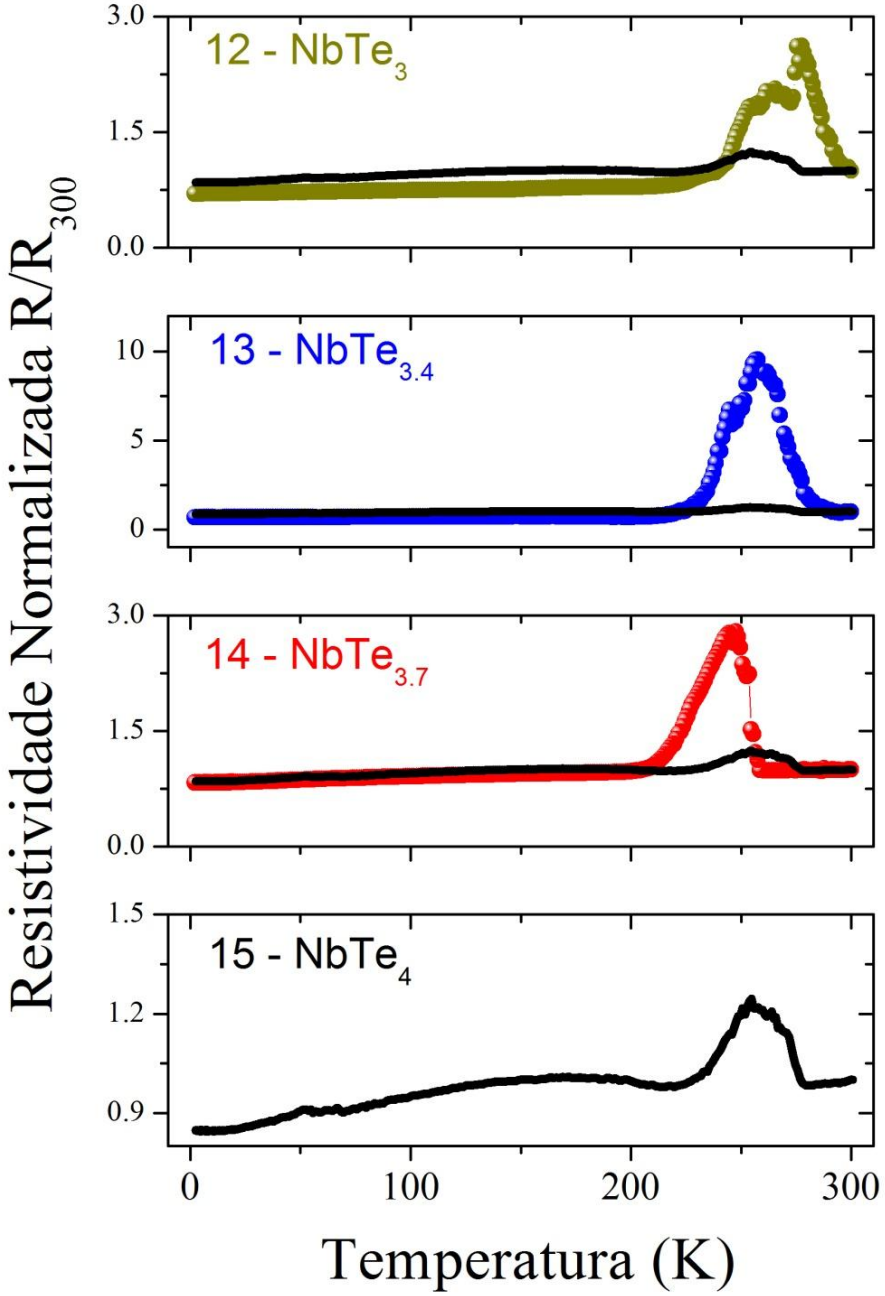


Fonte: Arquivo pessoal

É possível perceber que os dados apresentados acima corroboram com aqueles referentes ao trabalho de S. Tadaki (TADAKI *et al.*, 1990) por apresentarem anomalias próximas às temperaturas de 200 e 50 K. No entanto, o tamanho dessas anomalias é muito mais robusto e deve estar relacionado com a precisão dos instrumentos de medidas atuais. Essa curva tem grandes similaridades com aquela referente ao composto $NbSe_3$ (ONG e MONCEAU, 1977) também relacionada a uma transição CDW.

A Figura 36 apresenta resultados de resistividade elétrica normalizada para as amostras 12, 13 e 14 de composição igual a $NbTe_3$, $NbTe_{3,4}$ e $NbTe_{3,7}$ respectivamente comparados entre si e com a amostra cujos resultados estão mostrados na Figura 35.

Figura 36 - Curvas de resistividade elétrica em função da temperatura para as amostras 15, 14, 13 e 12 (difratogramas referentes a estas amostras estão apresentados Figura 29). A curva referente à amostra 15, de composição nominal igual a $NbTe_4$, está mostrada em preto para fins de comparação com todas as outras amostras.

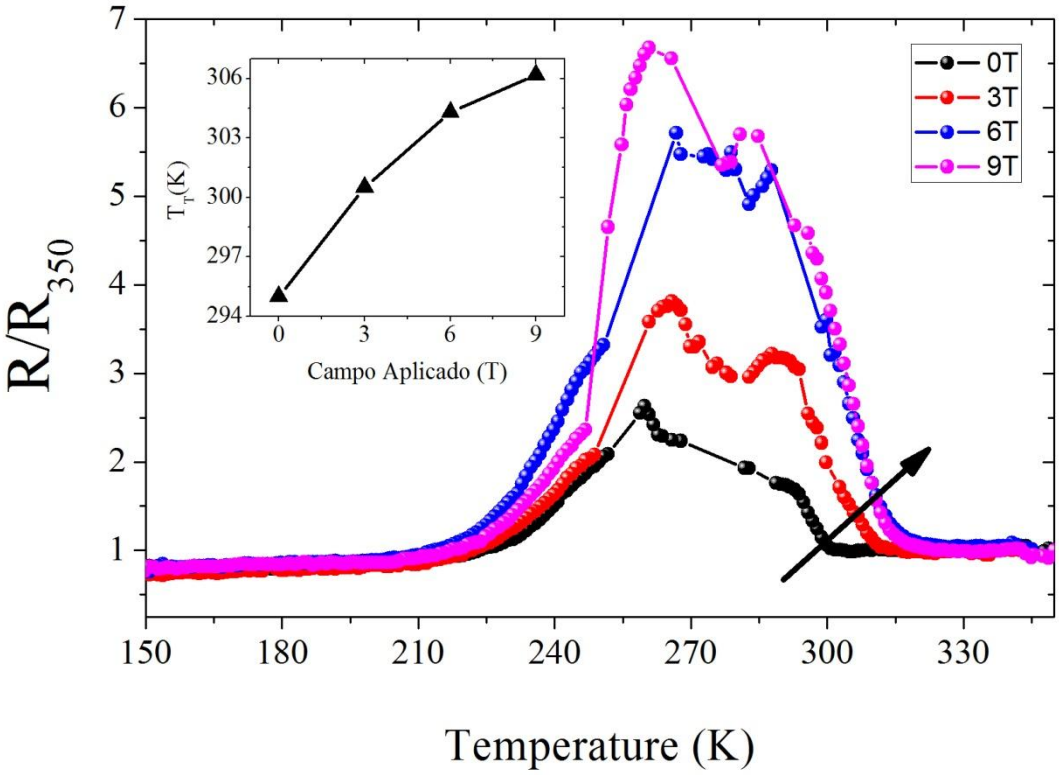


Fonte: Arquivo pessoal

Os dados apresentados na Figura 36 mostram que a intensidade da anomalia observada para a amostra 15, de composição nominal $NbTe_4$, aumenta cerca de 3 vezes com a diminuição do teor de telúrio para a composição $NbTe_{3.7}$ e aumenta

cerca de 10 vezes quando a composição é de $NbTe_{3.4}$. Para a amostra $NbTe_3$ o tamanho da anomalia volta a diminuir, porém ainda continua cerca de 3 vezes maior. Esses dados sugerem que a deficiência em Te pode causar um deslocamento do nível de Fermi, de modo que o material começa a transitar para um estado isolante, como no caso da transição de Peierls (Figura 1), porém, essa alteração não é suficiente para que essa nova fase se condense de maneira coerente. O campo magnético também pode ter influência significativa em transições CDW, como reportado anteriormente para outros materiais, como por exemplo, $NbSe_3$ (COLEMAN *et al.*, 1990), $ZrTe_5$ e $HfTe_5$ (TRITT *et al.*, 1999). A Figura 37 apresenta dados de resistividade em função da temperatura para uma amostra de composição $NbTe_{3.7}$ com campos magnéticos aplicados de até 6T.

Figura 37 - Resistividade em função da temperatura para a amostra 16, de composição $NbTe_{3.7}$ com campos aplicados de 0, 3, 6 e 9T.

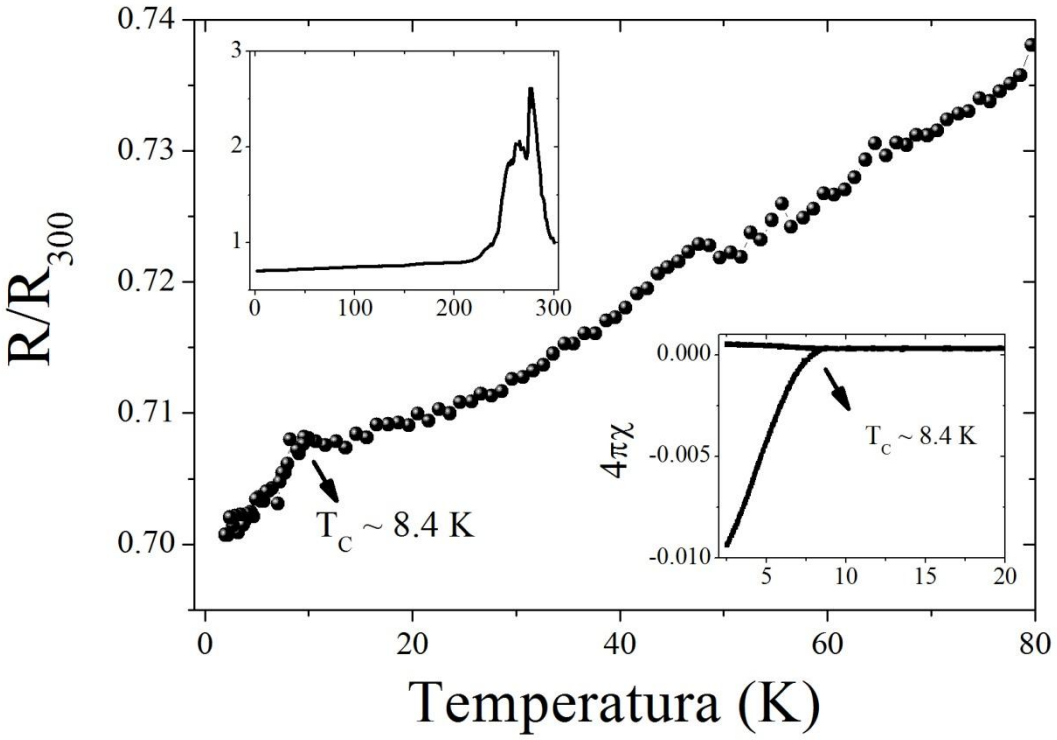


Fonte: Arquivo pessoal

É possível notar na Figura 37 que há um deslocamento sistemático do inicio da transição para temperaturas mais altas em função do campo aplicado. É possível notar também que durante a transição o nível de ruído da medida aumenta muito, o que pode dificultar uma avaliação mais criteriosa do tamanho do pico e outros efeitos que possam ocorrer neste regime. Entretanto, é possível estimar que o valor da resistência aumente em pelo menos duas vezes. Algumas linhas teóricas argumentam que este efeito pode estar ligado ao fato de que elétrons normais se condensam para formar o estado CDW e, portanto, a disponibilidade em número de portadores seria menor o que causaria uma diminuição na condutividade elétrica do composto (Balseiro e Falicov, 1985). Outro cenário propõe que a banda de condução em alguns materiais que tem transição CDW está muito próxima do nível de Fermi de modo que perturbações na energia do sistema (através de dopagens, pressão, ou campos magnéticos) desloca essa banda para longe do nível de Fermi. Isto faz com que o caráter semi-metálico do sistema seja amplificado, ou em outras palavras, o número de direções na primeira zona de Brillouin que possuem bandas cruzando o nível de Fermi é cada vez menor.

Outro tópico interessante acerca de materiais que tem como estado fundamental a formação de CDW é a competição com supercondutividade. Este efeito já foi documentado para vários calcogenetos de metais de transição, entre eles Cu_xTiSe_2 (MOROSAN *et al.*, 2006), Na_xTaS_2 (FANG *et al.*, 2005), $PdSe_2$ (ELGHAZALI *et al.*, 2017) 1T-TaS_2 (SIPOS *et al.*, 2008) onde o estado CDW é suprimido enquanto o estado supercondutor emerge através de aplicação de pressão ou dopagem. Outro efeito interessante, que não possui tantos exemplos, é a coexistência de dois desses estados, como é o caso do $NbSe_2$ (BEERNTSEN *et al.*, 1964). A Figura 38 apresenta a curva de resistividade em função da temperatura da amostra 12 de composição $NbTe_3$ cujos resultados de difratometria estão apresentados na Figura 29.

Figura 38 - Resistividade em função da temperatura para a amostra 12, de composição $NbTe_3$. O Detalhe superior mostra a anomalia na resistividade relacionada com uma transição CDW. O Detalhe inferior mostra curvas de magnetização ZFC e FC em função da temperatura com 20 Oe aplicados

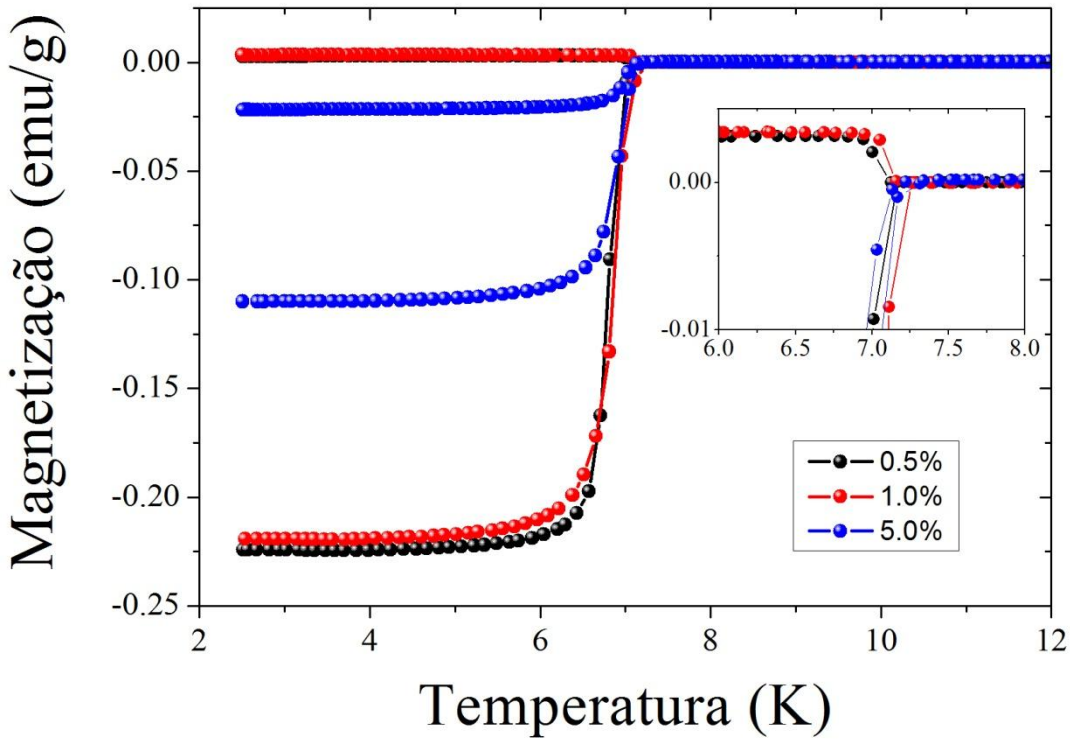


Fonte: Arquivo pessoal

A Figura 38 apresenta no detalhe superior a curva de resistividade em função da temperatura para amostra 12 de composição $NbTe_3$ deixando evidente a transição CDW que já foi discutida anteriormente. Em temperaturas mais baixas, em torno de 8.4 K, foi observado que esta amostra apresentou uma queda mais acentuada na resistividade ao contrário do que se imagina acontecer para um metal, que deveria atingir o valor de resistividade de saturação. O detalhe inferior dessa figura mostra as curvas de magnetização nos regimes ZFC e FC com campo magnético aplicado de 20 Oe, mostrando que a queda na resistividade está de fato relacionada com a existência de supercondutividade, porém com volume supercondutor da ordem de 1%. É importante mencionar que o difratograma dessa amostra não apresentou qualquer traço de Nb livre e suas amostras vizinhas com menor concentração de Te também não. Para investigar de maneira mais detalhada essa transição supercondutora, amostras de Nb_{SS} (amostras de 1 a 6 cujos resultados de difração de raios X estão discutidos na Figura 28) também foram submetidas a medidas de magnetização em

função da temperatura e campo para se entender qual a influência que o Te tem nas propriedades supercondutoras do Nb_{SS}. A Figura 39 apresenta os resultados de magnetização para as amostras 2, 3 e 5 que possuem composição igual a 0,5, 1 e 5% at de Te.

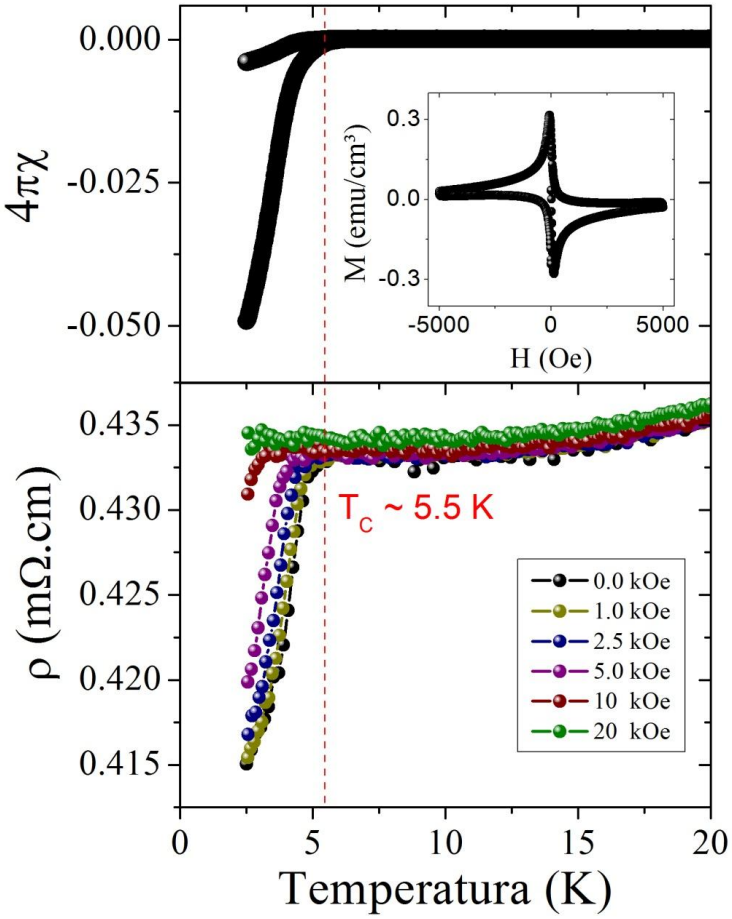
Figura 39 - Magnetização em função da temperatura com 20 Oe aplicados. O detalhe da figura mostra a região da transição supercondutora ampliada.



Fonte: Arquivo pessoal

As amostras 2, 3 e 5, de composição 0,5, 1 e 5%a de Te apresentam transição supercondutora nas proximidades de 7 K e a temperatura de transição não varia em função da composição, mesmo entre aquelas que ainda não atingiram o limite de solubilidade (amostra 2, 0,5%a de Te). Isso sugere que a transição supercondutora observada nas amostras de $NbTe_{4-\delta}$ pode não ocorrer devido a uma suposta presença de Nbss livre. Além do mais outras amostras de composição diferentes também apresentaram transição supercondutora nas mais diversas temperaturas. A Figura 40 apresenta, por exemplo, os dados de baixa temperatura para a amostra 9, cujos resultados de difratometria estão apresentados na Figura 29, de composição $NbTe_2$.

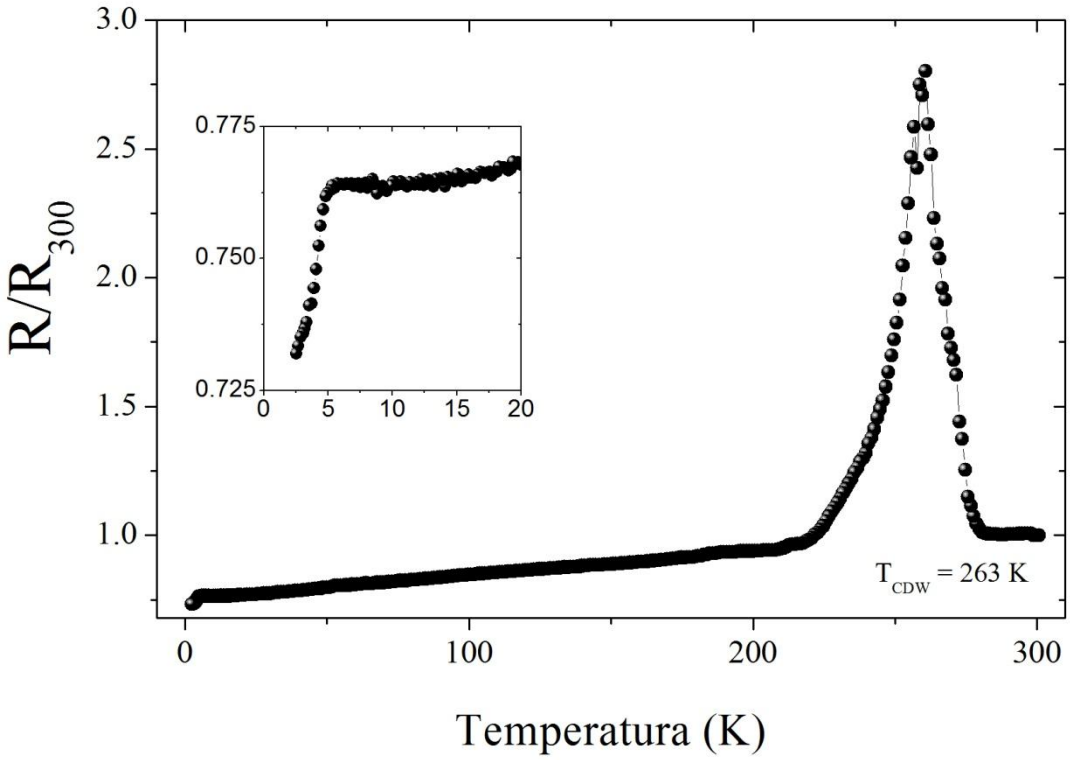
Figura 40 - Supercondutividade observada na amostra 9, de composição $NbTe_2$, com T_C em 5,5K



Fonte: Arquivo pessoal

É possível observar na Figura 40 que a transição supercondutora acontece nas proximidades de 5.5 K, valor inferior àquele observado para a amostra 12 ($NbTe_3$). Como mencionado, a supercondutividade emerge em amostras cujo teor de Te está abaixo de 76%a ($NbTe_{3.2}$) e é importante notar que essas composições mostram que a intensidade do pico relacionado a transição CDW começam novamente a diminuir e ficar comparável a transição original do $NbTe_4$, veja a Figura 36. A Figura 41 mostra a dependência da temperatura da resistividade elétrica da amostra 9, de composição $NbTe_2$ no intervalo de 2 a 300 K.

Figura 41 - Resistividade em função da temperatura para uma amostra de composição $NbTe_2$. É possível estimar a temperatura de transição CDW em 263K.



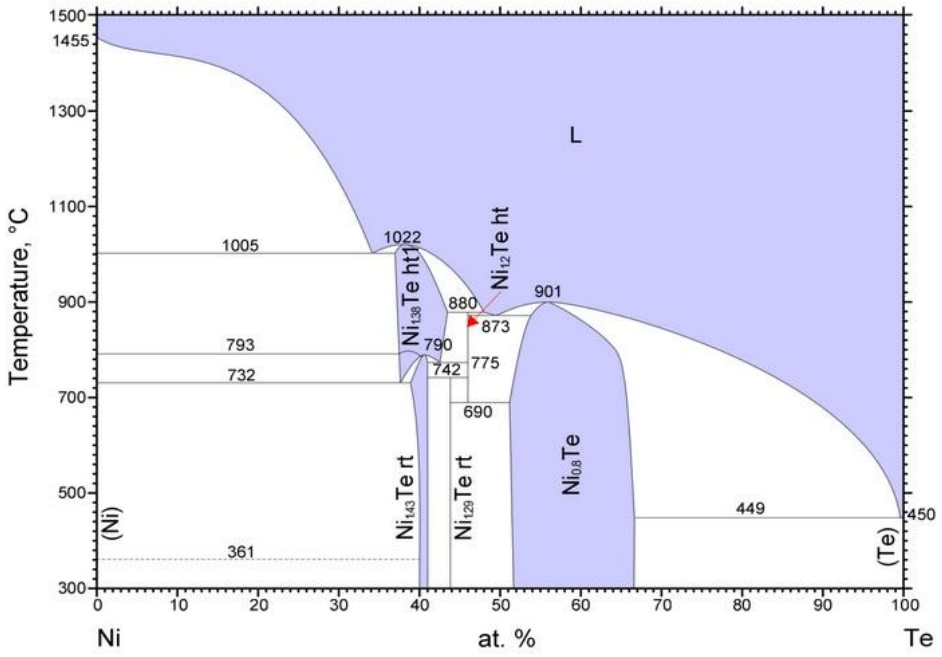
Fonte: Arquivo Pessoal

Os dados da Figura 42 sugerem que o composto $NbTe_{4-\delta}$ pode ser um novo exemplo onde o estado CDW compete com o estado supercondutor. O baixo volume supercondutor observado deve estar relacionado com a própria existência do estado CDW, afinal, ambos são estados que competem para a mesma superfície de Fermi, de modo que a existência de elétrons no estado condensado CDW diminui a quantidade de elétrons disponível para a formação do par de Cooper.

4.4 Outro dicalcogeneto, $Ti_XNiTe_{2-\delta}$

Além dos materiais do sistema Nb-Te, este trabalho também se prestou a investigar algumas propriedades de monocristais de $NiTe_2$ intercalados com Ti, cuja estrutura cristalina tem simetria octaédrica do tipo 1T, cujo protótipo é CdI_2. A Figura 42 apresenta o diagrama de fases do sistema Ni-Te

Figura 42 - Diagrama de fase do sistema binário Ni-Te

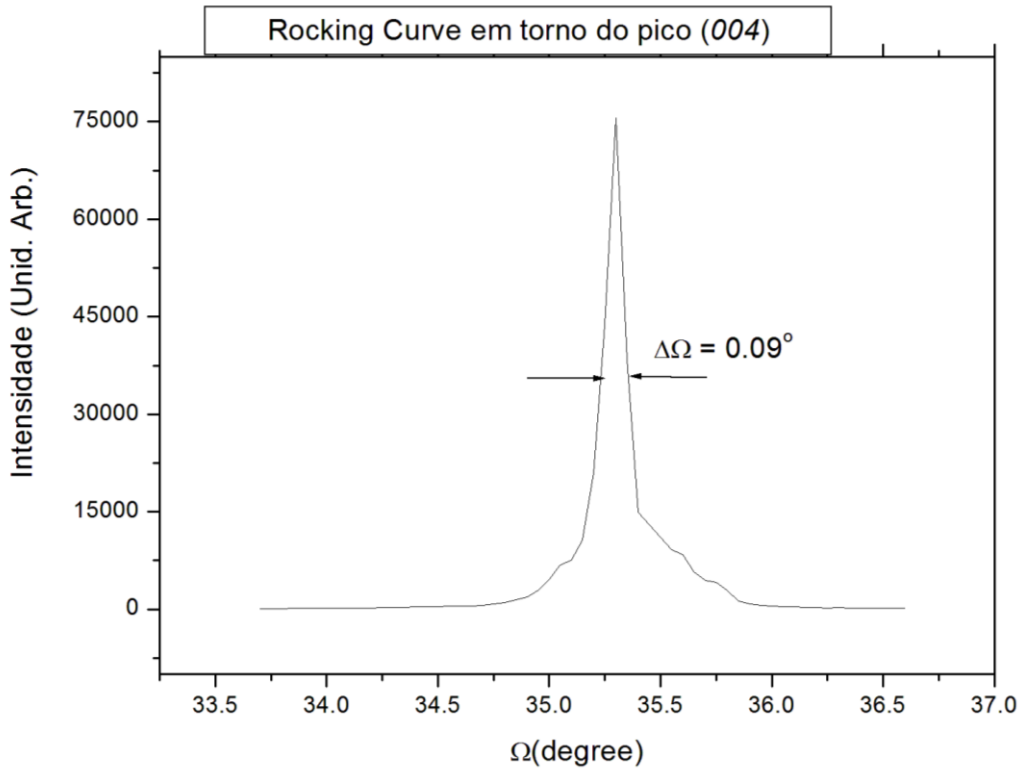


Fonte: (OKAMOTO, 1990)

Como se pode observar, a fase $NiTe_2$ funde congruentemente em 901°C e, portanto, amostras monocristalinas foram crescidas a partir da mistura adequada dos reagentes na forma de pó de Ni e Te e levados a 1000°C por 24h seguidas de resfriamento lento (1 ou 2°C/h) até 750°C. Quando esta temperatura é atingida a ampola de quartzo é resfriada em água e gelo.

Resultados de difração de raios X demonstram a excelente qualidade desses monocristais, com picos referentes apenas às direções (00l). Para verificar a qualidade do cristal a varredura ômega foi feita em torno do pico mais intenso de direção (004). A Figura 43 mostra o resultado desta varredura, também chamada de *rocking curve* de um desses monocritais. A largura a meia altura de apenas 0.09^{o} demostram a excelente qualidade destes cristais. É importante mencionar que a microscopia eletrônica de varredura foi realizada para se estimar a composição real dos monocristais.

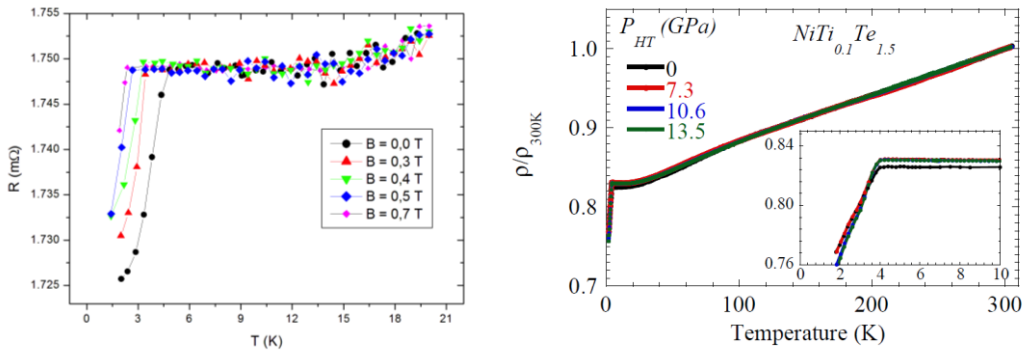
Figura 43 - Rocking curve de um cristal de composição $Ti_{0.09}NiTe_2$



Fonte: Arquivo pessoal

Resultados resistência elétrica em função da temperatura revelam uma transição supercondutora em torno de 4.5 K para uma amostra de composição $Ti_{0.09}NiTe_2$, veja Figura 44.

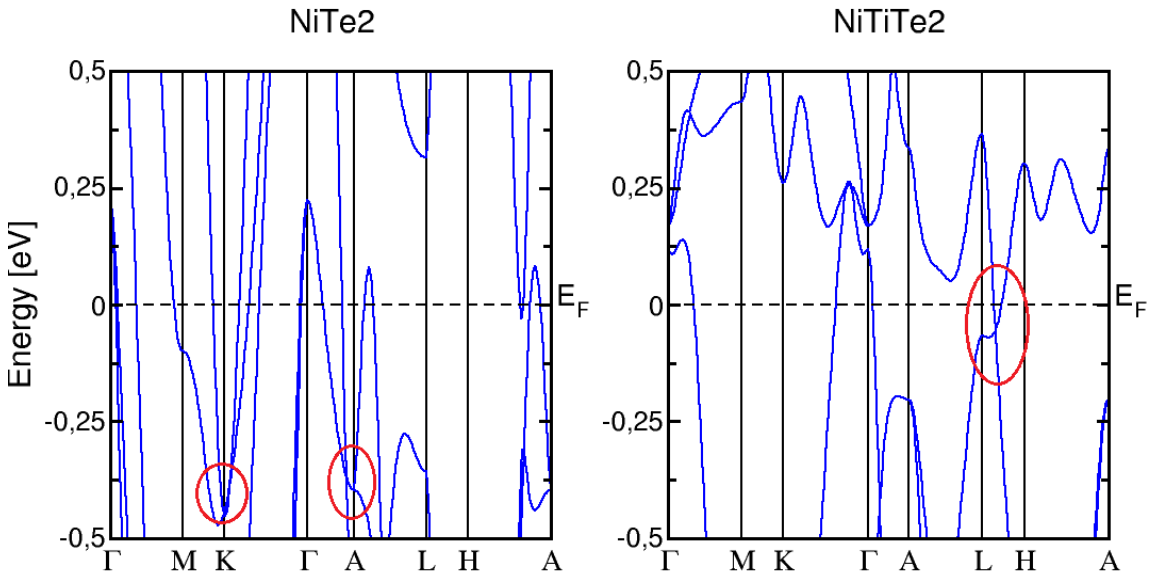
Figura 44 - Resistência elétrica em função da temperatura com campos aplicados (esquerda) e pressão hidrostática aplicada (direita)



Fonte: Arquivo pessoal

O fato de a resistividade não atingir zero para uma amostra monocristalina não é simples de ser explicado, porém, a mesma medida quando realizada sob pressão hidrostática revela que a temperatura de transição é independente dessa pressão (Figura 44, direita). É importante mencionar que a grande maioria dos materiais supercondutores tem a temperatura de transição alterada com a aplicação de pressão, afinal, a pressão externa tem influência direta na dinâmica de fônons e, portanto, na formação do par de Cooper. Esses resultados, se analisados isoladamente podem causar estranheza ao leitor, no entanto, o calculo de estrutura de bandas, mostrado na Figura 45, pode ajudar a elucidar essa questão.

Figura 45 - Calculo de estrutura de bandas para os composto $NiTe_2$ com e sem dopagem com Ti (direita e esquerda respectivamente)



Fonte: Arquivo pessoal

É possível perceber que o composto $NiTe_2$ tem regiões em que a banda de condução toca a banda de valência, e a adição de Ti aproxima esses “nódulos” do nível de Fermi. Esses nódulos podem caracterizar o composto $NiTe_2$ como sendo um semimetal de Weyl ou semimetal de Dirac (YOUNG *et al.*, 2012). Esses nódulos têm curvas de dispersão que dependem linearmente da direção do momento e também podem mudar de posição livremente, ou em outras palavras, em função desses nódulos a superfície de Fermi desses compostos não pode se modificar em função de

excitações externas e é comum dizer que essa estrutura de Fermi é “auto protegida” (*self protected*) (SATO, ANDO, 2017). Outros compostos que podem ser citados por exibirem essa característica em sua estrutura de bandas são, Na_3Bi (WANG *et al.*, 2012), Cd_3As_2 (LIU *et al.*, 2014; HE *et al.*, 2016; MOLL *et al.*, 2016), $CuxBi_2Se_3$ (HOR *et al.*, 2010), $Sn_{1-x}In_xTe$ (SATO *et al.*, 2013). Esses resultados ainda estão sob análise e discussão com alguns colaboradores para melhor compreensão deste fenômeno. O fato deste material não responder à pressão aplicada juntamente com a estrutura de bandas apresentada, mostra que este material é “auto protegido” contra perturbações externas. O único material que exibe tal característica é um material dito topológico.

5 CONCLUSÕES

5.1 Crescimento de cristais e propriedades físicas do composto $NbTe_2$

O método descrito para realizar o crescimento de monocristais de $NbTe_2$ se mostrou eficiente por produzir amostras monocristalinas grandes, com dimensões da ordem de 10x5x0.1mm. Medidas de resistividade elétrica em função da temperatura com a aplicação de campo magnético e pressão hidrostática demonstram que o comportamento do tipo metálico desse composto é pouco afetada para campos magnéticos aplicados de até $\mu_o H$ = 9 T e pressão de até 1,81 GPa. Medidas de efeito hall e coeficiente Seebeck demonstram que os portadores de cargas majoritários são buracos e sua densidade pode ser estimada em $4x10^{22}cm^{-3}$. A dependência com a temperatura da mobilidade destes portadores demonstra que o mecanismo de condução desse composto possui contribuição pequena dos ramos óticos para o espalhamento, fato que certamente ajuda o forte caráter metálico desse composto. Medidas de calor específico nesses materiais mostram que esse composto tem transição supercondutora da ordem de 0,35 K, valor próximo ao encontrado em trabalhos publicados no passado. A razão para esta temperatura de transição supercondutora ser tão baixa pode estar relacionado com o estado fundamental CDW apontado na medida de calor específico.

5.2 Diagrama de fases do sistema Nb-Te

A investigação experimental do diagrama de fases a partir de técnicas de difratometria de raios X demonstra a existência das fases $NbTe_2$ (monoclínica, grupo espacial 12) , $NbTe_4$ e Nb_5Te_4 (em temperaturas acima de 500°) em equilíbrio termodinâmico. Diferentemente do que se está estabelecido na literatura, este trabalho não encontrou evidências da existência das fases propostas por D. L. Smith *et al* (SMITH *et al.*, 1972) na região entre as fases de $NbTe_2$ e $NbTe_4$. Esse trabalho também mostrou que, por questões cinéticas, a fase $NbTe_4$ pode existir de maneira metaestável em composições muito distantes da ideal, com teores de telúrio próximos a 50%.

5.3 Propriedades físicas do composto $NbTe_{4-\delta}$

Este trabalho mostra que o teor de telúrio têm influência significativa na transição CDW do composto $NbTe_4$. Ao se produzir amostras com quantidades cada vez menores de Te, a transição CDW dá indícios de que o material irá transitar de um estado metálico para um estado isolante, mas esse comportamento atinge um ponto de máximo próximo da composição $NbTe_{3.4}$ e então, esse estado volta a diminuir. Nessa região, foi observado que um estado supercondutor emerge em 5.5 K, coexistindo com o estado CDW. Nesse trabalho não foram encontrados indícios de que essa supercondutividade esteja relacionada com Nb livre, a partir de técnicas convencionais de difração. Além do mais, amostras de Nb em solução sólida com Te, apresentam T_C nas proximidades de 7 K e independem da composição.

5.4 Propriedades físicas do composto $Ti_{0.1}NiTe_{1.5}$

Os resultados que estão apresentados nesse texto, relacionados às propriedades físicas do composto $NiTe_2$, demonstram que Ti pode ser intercalado nos *gaps* de Van der Waals entre os átomos de Te presentes na estrutura cristalina. Além do mais, essa intercalação é capaz de fazer emergir um estado supercondutor nas proximidades de 4 K. Cálculos de estrutura de bandas demonstram que esse composto possui regiões onde as banda de condução e valência se tocam formando alguns nódulos, onde a dependência de E com o vetor dá a partir de uma função de primeiro grau. Esse comportamento, dito topológico, já foi observado em outros compostos chamados atualmente de semimetais de Dirac.

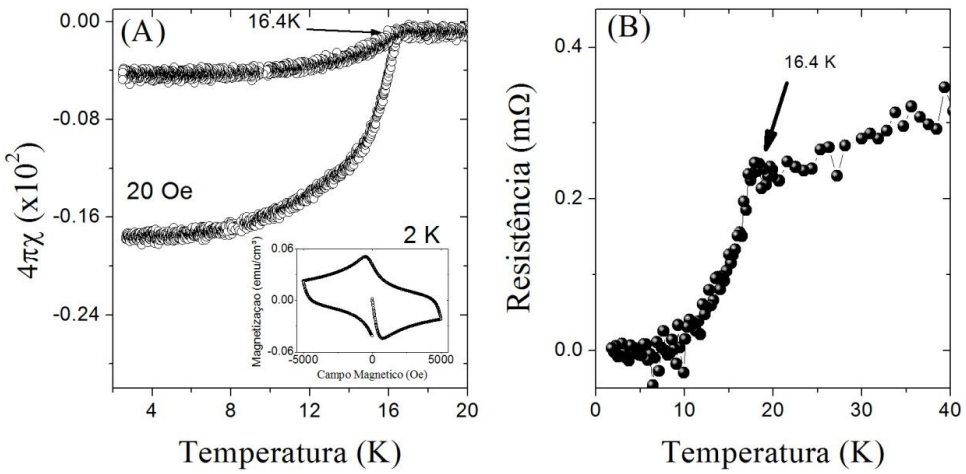
6 PERSPECTIVAS FUTURAS

6.1 Monocristais de $NbTe_2$

Durante a fase inicial deste trabalho, grande parte do tempo foi investido no estudo da influência que a intercalação de cobre teria nas propriedades físicas do composto $NbTe_2$. Várias tentativas de preparação de amostras foram realizadas em diferentes condições de composição ($0 \leq x \leq 0{,}20$), temperatura (entre 700 e 1000°C) e tempo (até 150 horas). Experimentos de difração de raios X pelo método de pó e subsequente refinamento Rietveld mostram que amostras de composição $Cu_{0,10}NbTe_2$ tratadas em 850°C/100h (como descritas no item 3.1) são monofásicas.

No que diz respeito a propriedades físicas, todas essas amostras apresentaram transições supercondutoras em temperaturas criticas muito altas se comparadas àquela reportada para monocristais de $NbTe_2$ que é de 0,5 K (NAGATA *et al.*, 1993) ou 0,74 K (VANMAAREN, SCHAEFFER, 1967). A Figura 46 apresentada dados de magnetização e resistividade elétrica para uma amostra de composição $Cu_{0.10}NbTe_2$ em 800°C

Figura 46 - (A) Curvas de magnetização em função da temperatura com 20 Oe aplicados. (B). Resistência Elétrica em função da temperatura para amostra de composição $Cu_{0,10}NbTe_2$ tratada em 800°C/48h.



Fonte: Arquivo Pessoal

Os resultados das curvas de magnetização sugerem que há uma transição supercondutora próxima de 16,4 K nesse sistema. Apesar de o volume supercondutor

ser da ordem de 0,16%, é importante mencionar que compostos bidimensionais que apresentam transição supercondutora, geralmente, acontecem em temperaturas inferiores a 5 K (SOMOANO, REMBAUM, 1971; NAGATA *et al.*, 1993; WAGNER *et al.*, 2008; KUSMARTSEVA *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2010; LI *et al.*, 2013; JOE *et al.*, 2014). Com relação à curva de resistividade elétrica em função da temperatura é possível observar que a transição supercondutora é larga, mas mesmo assim essa amostra atinge zero no valor de resistência, de modo que este resultado contradiz o baixo volume supercondutor calculado a partir dos dados de magnetização, já que, para que se atinja resistência zero, é necessário que a fase supercondutora exista em quantidade suficiente para que a corrente atravesse a amostra toda através da região de resistência zero, também chamado de volume percolativo que deve girar em torno de 10% em volume. É importante mencionar que o cálculo do volume supercondutor através dos dados de magnetização não tem precisão quando se trata de amostras preparadas por metalurgia do pó, já que não há precisão para determinar a densidade real da amostra. É possível também que o baixo volume calculado pelos dados de magnetização seja uma consequência de que este material apresente um campo crítico inferior (H_{C1}) muito menor que 20 Oe e, portanto, o volume está relacionado com a fração supercondutora no regime misto.

Várias outras amostras foram preparadas nas mesmas condições, porém, com diferentes teores de cobre para avaliação da influência que o teor de cobre tem sobre as propriedades físicas desse material. Em ambos os tratamentos, não é possível observar uma mudança sistemática dos parâmetros de rede com o aumento do teor de cobre nas amostras, o que pode sugerir que a intercalação não é possível nessas condições, ou que a quantidade de cobre utilizada não é suficiente para estressar a estrutura cristalina. As propriedades supercondutoras, por outro lado, parecem ser muito dependentes do tratamento térmico escolhido, os volumes supercondutores estimados para as amostradas tratadas em 850°C são bem maiores que àqueles estimados para as amostras tratadas em 1000°C e a temperatura de transição, é também maior. A Tabela 7 resume resultados para amostras tratadas em 850 e 1000°C, de composição Cu_XNbTe_2 (x = 0; 0,05; 0,10 e 0,15).

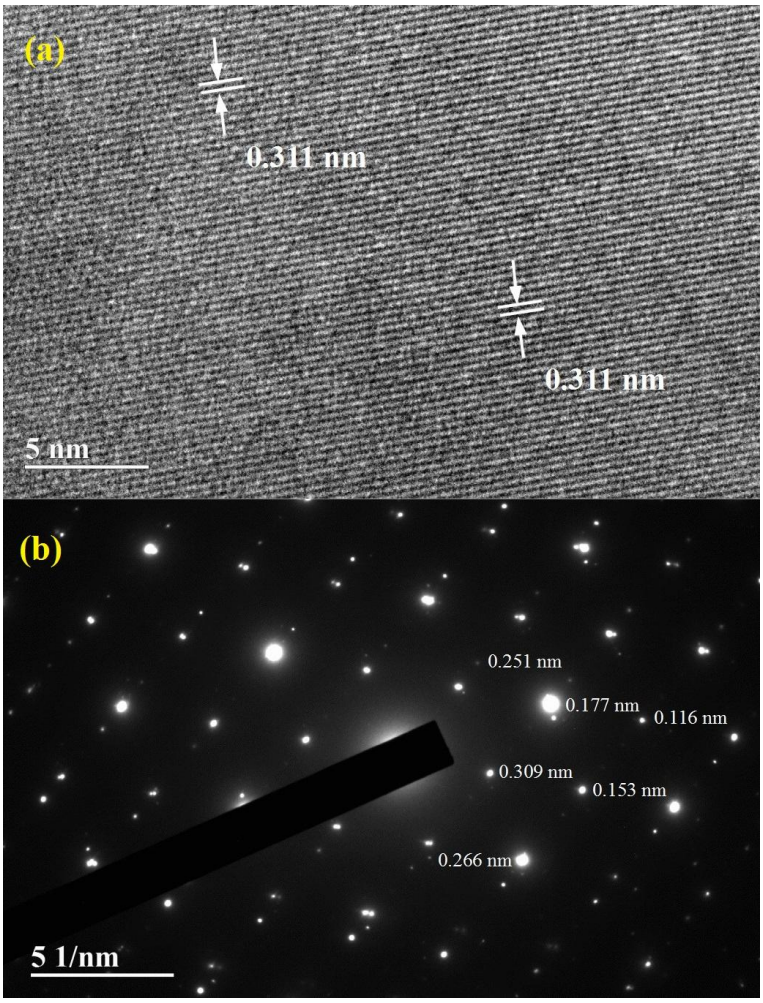
Tabela 7 - Comparação dos resultados de amostras tratadas em diferentes condições.

	1000°C				**850°C**			
	Teor de Cobre							
	0	0,05	0,1	0,15	0	0,05	0,1	0,15
a (Å)	14,676	14,759	14,685	14,750	14,672	14,656	14,666	14,697
b (Å)	3,637	3,657	3,638	3,639	3,639	3,633	3,638	3,643
c (Å)	9,311	9,359	9,322	9,337	9,318	9,306	9,313	9,331
beta (°)	110,04	110,05	110,26	110,3	110,07	110,08	110,08	110,08
χ^2	2,837	3,14	2,068	5,448	1,811	1,346	1,559	1,957
R_{wp} (%)	11,48	12,71	9,68	15,03	13,84	13,17	13,15	15,15
Volume SC (%)	0,025	0,1	0,08	0,1	0,06	0,5	0,4	-
T_C (K)	11,4	14,7	11,7	13,14	16,7	17,2	17,2	-

A Tabela 7 mostra que as amostras tratadas em 1000°C apresentam volume supercondutor da ordem de 0,05% e maior teor de fases secundárias e, enquanto as amostras tratadas em 850°C são praticamente monofásicas (parâmetros de erro χ^2 e R_{wp} baixos) e possuem volume supercondutor uma ordem de grandeza acima das anteriores. É importante notar também que a presença de cobre não é responsável para o surgimento de supercondutividade. Para explicar o baixo volume supercondutor podemos lançar mão de duas hipóteses: (1) de que existam dois tipos de estados fundamentais competindo nesse composto também existe, de maneira que, a supressão de um pode fazer com que o outro estado apareça de maneira robusta. Como mencionado no item 2.2, isso acontece com certa frequência em dicalcogenetos de metais de transição, em vários materiais há competição entre o estado supercondutor e o estado CDW. (2) A supercondutividade pode estar relacionada com a presença de traços de algum contaminante não identificado. Para testar essas hipóteses, iremos estudar maneiras de se intercalar Cu diretamente em monocristais. Pode-se também realizar medidas de resistividade elétrica em monocristais sob pressão hidrostática com o objetivo de suprimir a formação do estado CDW e avaliar suas consequências na supercondutividade.

Alguns monocristais de $NbTe_2$ foram levados a um microscópio ótico de transmissão, de um colaborador da Universidade Federal de Goiânia, professor Dr. Adolfo Franco Júnior. Esses resultados estão apresentados na Figura 47.

Figura 47 - (a) Imagem de um monocristal de $NbTe_2$ retirada em um microscópio eletrônico de transmissão e (b) Padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAED)



Fonte: Arquivo pessoal

Esses resultados ainda estão sob análise, mas, já é possível afirmar que a estrutura cristalina estabelecida para o $NbTe_2$, publicada na década de 60 (BROWN, 1966) não é capaz de explicar todas as manchas na figura de difração de elétrons, de modo que a essa estrutura cristalina estabelecida para este composto não representa fielmente a realidade. Algumas dessas amostras já foram encaminhadas para outros colaboradores e estão sendo investigadas utilizando outras técnicas de difração.

6.2 Diagrama de fases Nb-Te

No que tange a investigação do diagrama de equilíbrio de fases desse sistema, há ainda, diversas questões abertas. Quais fases estão presentes na região entre 80 e

100% de Te em temperaturas acima de 500°C? E qual a temperatura de transformação peritetóide Nb5Te4(s) > Nb(s) + $NbTe_2$ (s)? Quais fases estão presentes na região de alta temperatura entre Nb_5Te_4 e $NbTe_2$? Qual é o tipo de transformação que ocorre entre as fase Nb_4Te_3, Nb_5Te_4 e $NbTe_2$? Qual a temperatura dessa transformação? Todas essas questões devem ser respondidas a partir da preparação sistemática de várias amostras e análises a das fases presentes com técnicas de difração tradicionais e as temperaturas das transformações devem ser estimadas com análise térmica diferencial.

6.3 Propriedades físicas do composto $NbTe_{4-\delta}$

Os resultados apresentados nessa tese, no que tange as propriedades físicas do composto quase unidimensional $NbTe_4$, sugerem que a deficiência em Te pode criar condições eletrônicas para coexistência de supercondutividade e o estado CDW. Desse modo, esse efeito deve ser estudado com mais profundidade a partir da preparação de amostras monocristalinas de $NbTe_4$ deficientes em Te. Resultados preliminares demonstram que esse composto pode ser preparado na forma monocristalina a partir da técnica *Chemical Vapor Transport* utilizando $TeCl_4$ como agente de transporte. No entanto, a preparação de monocristais deficientes em Te não deve ser trivial e, portanto, esse processo deve ser cuidadosamente estudado e a composição, quantificada a partir de técnicas analíticas.

REFÊRENCIAS

ADELMAN, T. L.; ZAITSEVZOTOV, S. V.; THORNE, R. E. Field-Effect Modulation of Charge-Density-Wave Transport in NbSe3 and TaS3. **Physical Review Letters,** v. 74, n. 26, p. 5264, 1995.

ALI, M. N. et al. Large, non-saturating magnetoresistance in WTe2. **Nature,** v. 514, n. 7521, p. 205, 2014.

ANTONOVA, E. A.; KISELEVA, K. V.; MEDVEDEV, S. A. Superconductivity of layered structures - investigation of solid solutions in NbSe2-NbTe2 system. **Soviet Physics Jetp-Ussr,** v. 32, n. 1, p. 31, 1971.

ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**. Cengage Learning, 2011. ISBN 9788131500521.

BALSEIRO, C. A.; FALICOV, L. M. Density waves in high magnetic-fields - a metal-insulator-transition. **Physical Review Letters,** v. 55, n. 21, p. 2336, 1985.

BARDEEN, J. Wave Functions For Superconduction Electrons. **Physical Review,** v. 80, n. 4, p. 567, 1950.

_____. Superconducting Fluctuations in One-Dimensional Organic Solids. **Solid State Communications,** v. 13, n. 3, p. 357, 1973.

BATTAGLIA, C. et al. Fermi-surface-induced lattice distortion in NbTe2. **Physical Review B,** v. 72, n. 19, p. 195114, 2005.

BEERNTSEN, D. J.; SPIERING, G. A.; ARMITAGE, C. H. Anisotropic superconducting properties of NbSe2. **Ieee Transactions on Aerospace,** v. 2, n. 2, p. 816, 1964.

BINNEWIES, M. et al. **Chemical vapor transport reactions**. Walter de Gruyter, 2012. ISBN 3110254654.

_____. Chemical Vapor Transport Reactions - A Historical Review. **Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie,** v. 639, n. 2, p. 219, 2013.

BOSWELL, F. W.; PRODAN, A. Structural-Changes in the Discommensurate Distortion Waves of NbTe4 on cooling. **Physical Review B,** v. 34, n. 4, p. 2979, 1986.

BOSWELL, F. W.; PRODAN, A.; BRANDON, J. K. Charge-Density Waves in the Quasi-One Dimensional Compounds NbTe4 and TaTe4. **Journal of Physics C-Solid State Physics,** v. 16, n. 6, p. 1067, 1983.

BRIXNER, L. H. Preparation and Properties of the Single Crystalline AB2-Type Selenides and Tellurides of Niobium, Tantalum, Molybdenum and Tungsten. **Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry,** v. 24, p. 257, 1962.

BROWN, B. E. Crystal Structures of NbTe2 and TaTe2. **Acta Crystallographica,** v. 20, p. 264, 1966.

CHI, Z.-H. et al. Pressure-Induced Metallization of Molybdenum Disulfide. **Physical Review Letters,** v. 113, n. 3, p. 036802, 2014.

COLEMAN, L. B. et al. Superconduction Fluctuations and Peierls Instability in an Organic Solid. **Solid State Communications,** v. 12, p. 1125, 1973.

COLEMAN, R. V. et al. Effects of high magnetic-fields on charge-density waves in NbSe3. **Physical Review B,** v. 41, n. 1, p. 460, 1990.

COMES, R. et al. Evidence for a Peierls Distortion or a Kohn Anomaly in One-Dimensional Conductors of type K2Pt(CN)4BrO30XH2O. **Physical Review B,** v. 8, n. 2, p. 571, 1973.

COOPER, L. N. Bound Electron Pairs in a Degenerate Fermi Gas. **Physical Review,** v. 104, n. 4, p. 1189, 1956.

CRAVEN, R. A.; MEYER, S. F. Specific-Head and Resistivity near Charge-Density-Wave Phase-Transitions in 2H-TaSe2 and 2H-TaS2. **Physical Review B,** v. 16, n. 10, p. 4583-4593, 1977.

DELAPLACE, R.; MOLINIE, P.; JEROME, D. Pressure-Dependence of a Charge-Density Wave State in the 2H-TAS2. **Journal De Physique Lettres,** v. 37, n. 1, p. L13, 1976.

DISALVO, F. J. et al. Preparation and Properties of a new polytype of Tantalum Disulfide (4Hb-TaS2). **Journal of Physics and Chemistry of Solids,** v. 34, n. 8, p. 1357, 1973.

EAGLESHAM, D. J. et al. Microstructural behavior in the CDW states of NbTe4 and TaTe4 - domains, discommensurations and superlattice symmetry. **Journal of Physics C-Solid State Physics,** v. 18, n. 1, p. 1, 1985.

EDWARDS, H. K. et al. Growth and microstructural characterization of single crystalline Nb3Te4 nanowires. **Crystal Growth & Design,** v. 5, n. 4, p. 1633, 2005.

ELGHAZALI, M. A. et al. Pressure-induced superconductivity up to 13.1 K in the pyrite phase of palladium diselenide PdSe2. **Physical Review B,** v. 96, n. 6, p. 060509(R), 2017.

ELMAHALAWY, S. H.; EVANS, B. L. Temperature-Dependence of Electrical-Conductivity and Hall Coefficient in 2H-MoS2, MoSe2, WSe2, and MoTe2. **Physica Status Solidi B-Basic Research,** v. 79, n. 2, p. 713, 1977.

FANG, L. et al. Fabrication and superconductivity of NaxTaS2 crystals. **Physical Review B,** v. 72, n. 1, p. 014534, 2005.

FIGUEROA, E. et al. Physical-Properties of 6R-TaS2. **Journal of Solid State Chemistry,** v. 114, n. 2, p. 486, 1995.

FROHLICH, H. On the Theory of Superconductivity - The One-Dimensional Case. **Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences,** v. 223, n. 1154, p. 296, 1954.

GAROCHE, P. et al. Experimental Investigation of Superconductivity in 2H-NbSe2 single-crystal. **Solid State Communications,** v. 19, n. 5, p. 455, 1976.

GRANT, A. J. et al. Pressure-Induced semimetal-metal and metal-metal Transitions in 1T and 2H TaS2. **Journal of Physics C-Solid State Physics,** v. 7, n. 14, p. L249, 1974.

GRUNER, G. The Dynamics of Charge-Density Waves. **Reviews of Modern Physics,** v. 60, n. 4, p. 1129, 1988.

GUILLAMON, I. et al. Superconducting Density of States and Vortex Cores of 2H-NbS2. **Physical Review Letters,** v. 101, n. 16, p. 166407, 2008.

GUYOT, H. et al. Charge-Density wave instabilities in the Quase-2-Dimensional Metal n-Mo4O11. **Journal of Physics C-Solid State Physics,** v. 16, n. 36, p. 1227, 1983.

HARPER, J. M. E.; GEBALLE, T. H.; DISALVO, F. J. Thermal-Properties of Layered Transition-Metal Dichalcogenides at Charge-Density-Wave Transitions. **Physical Review B,** v. 15, n. 6, p. 2943, 1977.

HE, L. et al. Pressure-induced superconductivity in the three-dimensional topological Dirac semimetal Cd3As2. **Npj Quantum Materials,** v. 1, p. 1-5, 2016.

HOR, Y. S.; CAVA, R. J. The low temperature thermoelectric properties of CuxTiSe2-ySy. **Materials Research Bulletin,** v. 44, n. 6, p. 1375, 2009.

HOR, Y. S. et al. Superconductivity in CuxBi2Se3 and its Implications for Pairing in the Undoped Topological Insulator. **Physical Review Letters,** v. 104, n. 5, p. 4, 2010.

ISHIHARA, Y.; NAKADA, I. Electrical transport-properties of a quasi-one-dimensional Nb3Te4 single-crystal. **Solid State Communications,** v. 45, n. 2, p. 129, 1983.

JOE, Y. I. et al. Emergence of charge density wave domain walls above the superconducting dome in 1T-TiSe2. **Nature Physics,** v. 10, n. 6, p. 421, 2014.

JOENSEN, P.; FRINDT, R. F.; MORRISON, S. R. Single-Layer MoS2. **Materials Research Bulletin,** v. 21, n. 4, p. 457-461, 1986.

KAASBJERG, K.; THYGESEN, K. S.; JACOBSEN, K. W. Phonon-limited mobility in n-type single-layer MoS2 from first principles. **Physical Review B**, v. 85, n. 11, p. 115317, 2012.

KOGAN, V. G.; MARTIN, C.; PROZOROV, R. Superfluid density and specific heat within a self-consistent scheme for a two-band superconductor. **Physical Review B**, v. 80, n. 1, p. 014507, 2009.

KOLOBOV, A. V.; TOMINAGA, J. **Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides**. Springer International Publishing, 2016.

KUSMARTSEVA, A. F. et al. Pressure Induced Superconductivity in Pristine 1T-TiSe2. **Physical Review Letters,** v. 103, n. 23, p. 236401, 2009.

LI, L. J. et al. Influence of defects on charge-density-wave and superconductivity in 1T-TaS2 and 2H-TaS2 systems. **Physica C-Superconductivity and Its Applications,** v. 492, p. 64, 2013.

_____. Superconductivity of Ni-doping 2H-TaS2. **Physica C-Superconductivity and Its Applications,** v. 470, n. 5-6, p. 313, 2010.

LITTLE, W. A. Possibility of Synthesizing Organic Superconductor. **Physical Review,** v. 134, n. 6A, p. 1416, 1964.

LIU, Z. K. et al. A stable three-dimensional topological Dirac semimetal Cd3As2. **Nature Materials,** v. 13, n. 7, p. 677, 2014.

LORAM, J. W. et al. Evidence on the pseudogap and condensate from the electronic specific heat. **Journal of Physics and Chemistry of Solids,** v. 62, n. 1-2, p. 59, 2001.

MATTHEIS.LF. Energy-Bands for 2H-NbSe2 and 2H-MoS2. **Physical Review Letters,** v. 30, n. 17, p. 784, 1973.

MOLL, P. J. W. et al. Transport evidence for Fermi-arc-mediated chirality transfer in the Dirac semimetal Cd3As2. **Nature,** v. 535, n. 7611, p. 266, 2016.

MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography,** v. 44, p. 1272, 2011.

MONCEAU, P. et al. Superconductivity of Linear Trichalcogenide NbSe3 under Pressure. **Physical Review Letters,** v. 39, n. 3, p. 161, 1977.

MOND, L.; LANGER, C.; QUINCKE, F. Action of carbon-monoxide on nickel. **Journal of Organometallic Chemistry,** v. 383, n. 1-3, p. 1-5, 1890.

MOROSAN, E. et al. Superconductivity in CuxTiSe2. **Nature Physics,** v. 2, n. 8, p. 544, 2006.

NAGATA, S. et al. Superconductivity in the Metallic Layered Compound NbTe2. **Journal of Physics and Chemistry of Solids,** v. 54, n. 8, p. 895, 1993.

_____. Superconductivity in the Layered Compound 2H-TaS2. **Journal of Physics and Chemistry of Solids,** v. 53, n. 10, p. 1259, 1992.

NITSCHE, R.; BOLSTERLI, H. U.; LICHTENSTEIGER, M. Crystal growth by chemical transport reactions .1. binary, ternary, and mixed-crystal chalcogenides. **Journal of Physics and Chemistry of Solids,** v. 21, n. 3-4, p. 199, 1961.

NOLZE, G.; KRAUS, W. PowderCell 2.0 for Windows. **Powder Diffraction,** v. 13, n. 4, p. 256-259, 1998.

NOZUYAMA, Y.; IIDA, S. Superconductivity in Lithium Intercalated 1T-TaS2 and 4Hb-TaS2. **Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters,** v. 23, n. 5, p. L319-L320, 1984.

OKAMOTO, H. **Binary Alloy Phase Diagrams**. II. 1990.

ONG, N. P.; MONCEAU, P. Anomalous Transport Properties of a Linear-Chain Metal - NbSe3. **Physical Review B,** v. 16, n. 8, p. 3443, 1977.

PEIERLS, R. Zur Theorie der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit von Metallen. **Annalen der Physik,** v. 396, n. 2, p. 121-148, 1930.

PRODAN, A. et al. Charge-density waves in pure and intercalated Nb3Te4. **Solid State Sciences,** v. 11, n. 9, p. 1556, 2009.

RADISAVLJEVIC, B. et al. Single-layer MoS2 transistors. **Nature nanotechnology,** v. 6, n. 3, p. 147-150, 2011.

SATO, M.; ANDO, Y. Topological superconductors: a review. **Reports on Progress in Physics,** v. 80, n. 7, p. 076501, 2017.

SATO, T. et al. Fermiology of the Strongly Spin-Orbit Coupled Superconductor Sn1-xInxTe: Implications for Topological Superconductivity. **Physical Review Letters,** v. 110, n. 20, p. 206804, 2013.

SCHÄFER, H. **Chemical transport reactions**. Elsevier, 2016. ISBN 1483270599.

SELTE, K.; KJEKSHUS, A. Crystal structures of Nb5Se4 and Nb5Te4. **Acta Chemica Scandinavica,** v. 17, n. 9, p. 2560, 1963.

_____. Crystal structures of Nb3Se4 Nb3Te4. **Acta Crystallographica,** v. 17, n. 12, p. 1568, 1964a.

_____. On Crystal Structure of NbTe4. **Acta Chemica Scandinavica,** v. 18, n. 3, p. 690, 1964b.

SIPOS, B. et al. From Mott state to superconductivity in 1T-TaS2. **Nature Materials,** v. 7, n. 12, p. 960, 2008.

SKALSKI, S.; BETBEDER.O; WEISS, P. R. Properties of superconducting alloys containing paramagnetic impurities. **Physical Review,** v. 136, n. 6A, p. 1500, 1964.

SMITH, D. L. et al. Phase Study of Niobium-Tellurium System in Composition Range from Nb3Te7 to Te. **Journal of the Less-Common Metals,** v. 26, n. 1, p. 139, 1972.

SOMOANO, R. B.; REMBAUM, A. Superconductivity in Intercalated Molybdenum Disulfide. **Physical Review Letters,** v. 27, n. 7, p. 402, 1971.

STOLOVITS, A. et al. Quantum interference of electrons in Nb5-deltaTe4 single crystals. **Physical Review B,** v. 71, n. 14, p. 144519, 2005.

SUZUKI, K.; NAKADA, I.; ISHIHARA, Y. Superlattice structure of Nb3Te4 at low-temperatures. **Solid State Communications,** v. 52, n. 8, p. 743, 1984.

SZE, S. M.; NG, K. K. **Physics of Semiconductor Devices**. Wiley, 2006. ISBN 9780470068304.

TADAKI, S. et al. Electrical-Properties of NbTe4 and TaTe4. **Synthetic Metals,** v. 38, n. 2, p. 227, 1990.

TANI, T. et al. Electronic transport-properties in 1t-tas2. **Physica B & C,** v. 105, n. 1-3, p. 127-131, 1981.

THOMPSON, A. H. Synthesis and Properties of 6R-TaS2. **Solid State Communications,** v. 17, n. 9, p. 1115-1117, 1975.

THOMPSON, A. H.; GAMBLE, F. R.; REVELLI, J. F. Transitions Between Semiconducting and Metallic Phases in 1T-TaS2. **Solid State Communications,** v. 9, n. 13, p. 981, 1971a.

_____. Transitions Between Semiconducting and Metallic Phases in 1T-TaS2. **Solid State Communications,** v. 9, n. 13, p. 981, 1971b.

THORNE, R. E. Charge-density-wave conductors. **Physics Today,** v. 49, n. 5, p. 42-47, 1996.

TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography,** v. 34, p. 210, 2001.

_____. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? **Powder Diffraction,** v. 21, n. 1, p. 67-70, 2006.

TRAVAGLINI, G. et al. The Blue Bronze K0.3MoO3 - A New One-Dimensional Conductor. **Solid State Communications,** v. 37, n. 7, p. 599, 1981.

TRITT, T. M. et al. Large enhancement of the resistive anomaly in the pentatelluride materials HfTe5 and ZrTe5 with applied magnetic field. **Physical Review B,** v. 60, n. 11, p. 7816, 1999.

VAIDYA, R. et al. Electrical resistance measurements under pressure on NbTe2 single crystal. **High Pressure Research,** v. 23, n. 4, p. 379, 2003.

VAN ARKEL, A. E. et al. **Reine Metalle: Herstellung· Eigenschaften· Verwendung**. Springer-Verlag, 2013. ISBN 3642996957.

VAN DER PAUW, L. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. **Philips Res. Rep,** v. 13, p. 1-9, 1958.

VANMAAREN, M. H.; SCHAEFFER, G. M. Some new superconducting group va dichalocgenides. **Physics Letters A,** v. A 24, n. 12, p. 645, 1967.

WAGNER, K. E. et al. Tuning the charge density wave and superconductivity in CuxTaS2. **Physical Review B,** v. 78, n. 10, p. 104520, 2008.

WANG, Z. J. et al. Dirac semimetal and topological phase transitions in A(3)Bi (A = Na, K, Rb). **Physical Review B,** v. 85, n. 19, p. 195320, 2012.

WHANGBO, M. H.; GRESSIER, P. Band-Structure of NbTe4. **Inorganic Chemistry,** v. 23, n. 9, p. 1228, 1984.

WILSON, J. A.; DISALVO, F. J.; MAHAJAN, S. Charge-density waves and superlattices in metallic layered transition-metal dichalcogenides. **Advances in Physics,** v. 24, n. 2, p. 117, 1974.

YANG, J. J. et al. Charge-Orbital Density Wave and Superconductivity in the Strong Spin-Orbit Coupled IrTe2:Pd. **Physical Review Letters,** v. 108, n. 11, p. 116402 2012.

YASUZUKA, S. et al. Temperature-pressure phase diagram in TTF-TCNQ: Strong suppression of charge-density-wave state under extremely high pressure. **Journal of the Physical Society of Japan,** v. 76, n. 3, p.033701, 2007.

YOUNG, S. M. et al. Dirac Semimetal in Three Dimensions. **Physical Review Letters,** v. 108, n. 14, p.140405, 2012.