UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

SBI-IFUSP
305M810T2573

SÍNTESE E CRESCIMENTO DE MATERIAIS TERMOELÉTRICOS: Bi_2Te_3 E SOLUÇÕES SÓLIDAS DE $(Bi_{(1-x)}Sb_x)_2Te_3$

MARIA CLÁUDIA CERCHIARI CUSTÓDIO

Tese apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo para obtenção do título de doutor em ciências

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandes - USP - São Carlos - orientador

Prof. Dr. Frank Patrick Missel - USP - São Paulo

Prof. Dr. José Roberto Leite - USP - São Paulo

Profa. Dra. Karla Balzuweit - UFMG - Minas Gerais

Profa. Dra. Sônia Licia Baldochi - IPEN - São Paulo

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ex. 1
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
2573
INSTITUTO DE FÍSICA

Prof. Iberê Luiz Caldas
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

São Paulo

1997

11/04/97

537.66
C987s
D
ex.1

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Custódio, Maria Cláudia Cerchiari
Síntese e Crescimento de Materiais Termoelétricos: Bi_2Te_3 e Soluções Sólidas de $(Bi_{(1-x)}Sb_x)_2Te_3$.

Tese (Doutorado) Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Departamento de Física Geral

Área de Concentração: Física do Estado Sólido
Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandes

Unitermos: 1. Crescimento de Cristais; 2. Termoeletricidade; 3. Coeficiente Seebeck.

USP/IF/SBI - 66/96

A vocês tão presentes em minha vida,

M. Elisa, Clara, Paulo e Guilherme.

Ao inesquecível,

Juvenal.

Agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuiram à realização deste trabalho. Em particular agradeço:

Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandes pela orientação dedicada e por todo o estímulo durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. José Pedro Andreeta por ter possibilitado a minha estada no Grupo de Crescimento de Cristais do Instituto de Física de São Carlos.

Ao Prof. Dr. Said R. Rabbani pela atenção dispensada durante o início deste trabalho.

A minha família, pelos incalculáveis apoio e carinho recebidos, e por toda a compreensão para com as minhas ausências.

Aos colegas do Grupo de Crescimento de Cristais: Castro, Marcello, Arilson, Liana, Erika e Jesiel, com quem conviver neste período foi uma grata e importante experiência.

Aos técnicos do Grupo de Crescimento de Cristais, João Frigo e Cássio, por todos os auxílios e pela boa vontade com que sempre me atenderam.

Ao Carlos pela atenção dispensada nos serviços de secretaria.

Ao Edivaldo, técnico em vidraria, pela confecção das ampolas de quartzo utilizadas.

Ao Marcelo de A. P. da Silva pela realização das medidas no microscópio eletrônico.

Ao Valmir Chitta pelo auxílio na montagem do sistema para medida de resistividade elétrica.

Àqueles do grupo de polímeros que sempre gentilmente me emprestaram a fonte de corrente para a realização das medidas elétricas: Chico, Gérson, Aldo e Débora.

À família Emmel: Paulo, Malu e filhos, por sua amizade, e por toda a acolhida quando cheguei a São Carlos.

Àqueles cuja amizade foi significativo apoio nestes tempos: Penha, Cris, Valquíria, Evely, Vanda, Still, Marcão, Malu Schiesari, Erika, Jesiel e Antonio Carlos.

À CAPES e à FINEP pelo suporte financeiro.

Resumo i

Abstract ii

Capítulo 1. Introdução 1

Capítulo 2. Diagramas de fases do Bi_2Te_3 - soluções sólidas $(Bi_{(1-x)}Sb_x)_2Te_3$ e propriedades gerais 5

2.1 Diagrama de fases Bi-Te 5

2.2 Estrutura cristalina do Bi_2Te_3 7

2.3 Soluções sólidas a partir compostos binários Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 9

2.4 Propriedades que definem o número de mérito 11

2.4.1 Condutividade térmica 11

2.4.2 Coeficiente Seebeck e condutividade elétrica 13

2.4.3 O número de mérito 14

Capítulo 3. O processo de crescimento 15

3.1 A técnica de Bridgman 15

3.1.1 Transporte de calor 17

3.1.2 Forma da interface sólido-líquido 21

3.1.3 Transporte de soluto 22

3.2 Equipamentos de crescimento utilizados 28

3.2.1 Descrição dos fornos 28

Capítulo 4. Preparação e caracterização de telureto de bismuto 35

4.1 Considerações sobre a ampola e procedimento de limpeza 35

4.2 Tratamento inicial, síntese e características dos materiais preparados 36

4.3 A caracterização dos cristais 53

4.3.1 Difração de raios-X 53

4.3.2 Análise de microscopia eletrônica 58

A) Telureto de bismuto tipo-p 58

B) Telureto de bismuto tipo-n 62

4.3.3 Medidas do coeficiente Seebeck 77

A) Materiais tipo-p 78

B) Materiais tipo-n 81

4.3.4 Medidas de resistividade elétrica 84

4.3.5 Determinação do número de mérito 87

Capítulo 5. Preparação e caracterização de telureto de antimônio e de telureto de bismuto e antimônio 89

5.1 Telureto de antimônio 89

5.1.1 Tratamento inicial, crescimento e aspectos do telureto de antimônio 89

5.1.2 Caracterização 91

5.1.2.1 Difração de raios-X 91

5.1.2.2 Análise de composição 92

5.1.2.3 O coeficiente Seebeck do telureto de antimônio 93

5.2 Soluções sólidas de telureto de bismuto e antimônio 93

5.2.1 Tratamento inicial, crescimento e aspectos das soluções sólidas 93

5.2.2 A caracterização das soluções sólidas 98

5.2.2.1 Difração de raios-X 98

5.2.2.2 Análise de composição 99

5.2.2.3 Medidas de coeficiente Seebeck 103

Capítulo 6. Conclusões e sugestões para futuros trabalhos 108

Apêndice 112

Referências bibliográficas 117

RESUMO

Neste trabalho desenvolvemos um estudo detalhado do processo de síntese e preparação de cristais de Bi_2Te_3 e $(Bi_{(1-x)}Sb_x)_2Te_3$, bem como uma abordagem qualitativa sobre a variação do coeficiente Seebeck em função do comprimento destes cristais. Preparamos cristais com condutividade tipo-p e tipo-n pela técnica de Bridgman em um sistema com gradiente de temperatura axial fixo (29 °C/cm), e em outro em que este parâmetro poderia ser alterado facilmente. Os cristais de telureto de bismuto tipo-p preparados no primeiro equipamento foram axialmente homogêneos em composição e coeficiente Seebeck, cuja intensidade média medida foi de 220 μV/K. Os tipo-n apresentaram uma fase rica em telúrio em todo o seu comprimento e uma diminuição gradativa do coeficiente Seebeck. O aparecimento desta fase pode ser associado à instabilidade da interface sólido-líquido ou a um processo de superresfriamento constitucional localizado. Por outro lado, em nenhum dos cristais de Bi_2Te_3 e $(Bi_{(1-x)}Sb_x)_2Te_3$, com condutividade tipo-p e n preparados no segundo sistema, houve presença da fase rica em telúrio e o máximo valor do coeficiente Seebeck foi superior ao relatado na literatura.

ABSTRACT

In this work, a detailed study on the synthesis and crystal growth process of Bi_2Te_3 e $(Bi_{(1-x)}Sb_x)_2Te_3$ was carried out. The dependence of the Seebeck coefficient variation on the length crystal has been discussed in a qualitative way. P-type and n-type crystals were grown by the Bridgman technique using two different systems. In one system the axial temperature gradient was fixed, while in the other it could be adequately changed. The p-type bismuth tellurides grown in the first equipment were axially homogeneous in composition and Seebeck coefficient. Its average measured value was about 220 μV/K. The n-type bismuth telluride presented a tellurium-rich phase in all of its extension and a decreasing Seebeck coefficient. The tellurium-rich phase can be related to solid-liquid interface instability or a constitucional supercooling. On the other hand, no Te-rich phase was detected in Bi_2Te_3 e $(Bi_{(1-x)}Sb_x)_2Te_3$ crystals grown in the second equipment. The maximun measured Seebeck coefficient of these materials was higher than the literature reported ones.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Os efeitos termoelétricos (Seebeck, Peltier e Thomson) foram descobertos entre 1822 e 1854 . Contudo, até 1950 não foi dada muita atenção à potencialidade destes efeitos para o desenvolvimento de dispositivos termoelétricos (refrigeradores e geradores de energia). As primeiras tentativas resultaram em fracasso, principalmente porque os materiais utilizados eram metais, e estes apresentam potência termoelétrica muito baixa para serem usados como termoelementos. Somente a partir da década de 50 iniciou-se uma investigação exploratória sobre refrigeração termoelétrica.

A. F. Ioffe, do Instituto de Semicondutores da Academia de Ciências Soviética, foi um dos importantes pesquisadores em materiais termoelétricos na década de 50. Ele foi o primeiro a estabelecer os compostos semicondutores resultantes de combinação dos elementos do grupo II_B-V_A, IV_A-VI_A e V_A-VI_A como os mais promisores para desenvolvimento de dispositivos termoelétricos [1]. Suas considerações teóricas sugeriram, também, que soluções sólidas destes compostos diminuiam a condutividade térmica da rede, sem adversamente alterar suas propriedades elétricas. A partir desses estudos, grande número de pesquisadores dedicou-se ao desenvolvimento de dispositivos termoelétricos. Em 1954, Goldsmid e Douglas [2] publicaram um importante trabalho confirmando a potencialidade de Bi_2Te_3 para refrigeração Peltier.

Em 1959, Rosi, Abeles e Jensen [3], conseguiram um aumento efetivo no número de mérito dos dispositivos através da preparação de soluções sólidas de telureto de bismuto e antimônio. Como conseqüência, houve nos anos 60 e 70 considerável pesquisa em propriedades termoelétricas de compostos semicondutores, particularmente, ligas do sistema generalizado $(Bi, Sb)_2(Te, Se)_3$. Dopagens em matrizes de Bi_2Te_3 com Pb, Cu, Ag, Br, I, Se, S, As, Sb, Cd, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Ge, Li, Ba, e halogenetos de cobre e prata também foram realizadas[4-15]. Estes halogenetos, embora parecessem dopantes eficazes, provocaram um aumento da resistividade no tempo em materiais considerados inicialmente estáveis conforme o relato deYim e Rosi [6].

Embora seja vasta a literatura sobre propriedades, cálculos de estrutura de banda, e otimização do número de mérito nos materiais baseados em Bi_2Te_3, dopagens e soluções sólidas, poucos foram os trabalhos publicados dedicados ao crescimento destes cristais, ou ao estudo destes materiais em função dos processos de preparação, e quase inexistentes são os relatos das dificuldades de sua preparação. Há alguns trabalhos antigos, como e de Harman em 1957 [16], em que foi efetuado uma comparação entre as técnicas de Bridgman e fusão zonal no crescimento de cristais de telureto de bismuto, de antimônio e de arsênio. Sua conclusão considerando os resultados de resistividade em função do comprimento do cristal, foi que a técnica de Bridgman não foi satisfatória na obtenção de cristais homogêneos. No mesmo ano, Satterthwaite e Ure [17], detalharam a região do diagrama de fase próxima ao ponto de estequiometria. Para tanto, utilizaram a técnica de Bridgman, e somente um pequeno cristal era preparado a partir de uma grande quantidade de líquido. Deste modo, puderam desprezar quaisquer efeitos volumétricos decorrentes do processo de crescimento. Entretanto, esta condição experimental de preparação é muito distante das situações reais em que a maioria dos outros trabalhos tinham sido realizados e determinadas as características destes materiais.

Em 1962, Brown e Lewis apresentaram o diagrama de fases para Bi_2Te_3 e para Sb_2Te_3 [18]. Mostraram a existência de fase única na faixa de 30 a 60 át. % de Te. Em 1969, no entanto, Abrikosov [4,19] apresentou um diagrama de fases mostrando a existência de mais duas fases nesta mesma região.

Os efeitos da velocidade de crescimento e do gradiente de temperatura na interface sólido-líquido nas propriedades destes materiais foram discutidos por Cosgrove e colaboradores, em 1961[20] , e por Yim e Fitzke em 1968 [21]. No entanto, eles não estudaram a influência destes parâmetros com as dimensões dos cristais preparados. Também em 68 Champness [22], discutiu as várias propriedades térmicas e elétricas em função do porcentual de área de Te dissolvido presente em cristais de telureto de bismuto tipo-n e em soluções sólidas de telureto de bismuto e antimônio. Não o fazendo em função do comprimento dos cristais por alegar variações nas áreas porcentuais medidas.

No final da década de oitenta, e nestes anos noventa, com a necessidade de se diminuir o nível de CFC (cloro flúor carbono) que é expelido para a atmosfera e a pressão de setores ligados a movimentos ecológicos, governamentais ou não, houve uma retomada nas pesquisas de alternativas para refrigeração. Neste sentido, verificou-se que é ainda necessário realizar estudos básicos relacionados à preparação de materiais termoelétricos, para

compreender a influência destes processos em suas propriedades, e tentar aumentar a eficiência dos dispositivos, tornando viável esta tecnologia. Assim, em 1988, Ilzycer e colaboradores [23] prepararam telureto de bismuto dopado com iodo irradiado, usando a técnica de Bridgman, numa tentativa de estabelecer a variação da concentração de iodo em função do comprimento do cristal. O perfil de concentração foi adequado ao modelo difusivo [24] e obedece à equação de Scheil. Em 1988, Fleurial e colaboradores relataram a utilização da técnica THM ("Travelling Heater Method"), que é similar à fusão por zona, para a preparação destes materiais. A característica principal deste método é a baixa velocidade de crescimento, de poucos mm/dia. Deste modo os monocristais de telureto de bismuto crescidos apresentaram elevado número de mérito[25]. Desde então este grupo vem trabalhando em modelização do comportamento de soluções sólidas de telureto de bismuto e antimônio, diagramas de fases ternário destes elementos e na preparação de diferentes soluções[26,27]. Em 1989, Laudise determinou o coeficiente de segregação para vários dopantes na matriz de Bi_2Te_3, inclusive para o próprio Te. Ele preparou os cristais através da técnica Czochralski , utilizando grandes excessos de Te na fase líquida para compensar a sua alta pressão de vapor [7].

Recentemente, Heon Phil Ha e colaboradores [28] efetuaram um estudo relacionando as propriedades das soluções sólidas com excesso de Te ao processo de crescimento. Eles utilizaram duas técnicas de preparação: Bridgman e fusão zonal, com ênfase na análise dos resultados em fusão zonal. Os parâmetros macroscópicos de controle do processo de preparação foram velocidade de crescimento de 3 a 30 mm/h e gradiente de temperatura 40 °C/cm no caso do forno de Bridgman e 150 °C/cm no caso da fusão zonal. Segundo Heon Phil Ha, o coeficiente Seebeck dos cristais de $(Bi, Sb)_2Te_3$ com excesso de Te (em até 6% em peso) possui um máximo próximo de 70% do comprimento do cristal. Heon Phil Ha e colaboradores também discutiram o aparecimento da fase de Te nestes materiais devido ao excesso colocado, argumentando que a presença de Te dissolvido nos cristais levaram a uma diminuição da resistividade elétrica, o que não é coerente com a sua presença, pois a resistividade do Te individualmente é cem vezes maior que a da solução sólida.

Identificamos, então dois problemas que ainda permanecem abertos no estudo de preparação destes materiais: a alteração das propriedades termoelétricas devido a diferentes condições de crescimento dos cristais, evidenciada pela presença da fase de telúrio, e a variação de potência termoelétrica com o comprimento do cristal, principalmente nas soluções sólidas de $(Bi,Sb)_2Te_3$.

Neste sentido, os objetivos de nosso trabalho foram estudar de maneira sistemática o processo de síntese e preparação destes cristais e procurar estabelecer uma ligação direta com sua propriedade termoelétrica básica : o coeficiente Seebeck. A escolha pela potência termoelétrica é devido a sua dependência direta e quadrática com o número de mérito dos materiais, além desta propriedade ser sensível a pequenas variações na concentração de portadores livres, o que não é quantificado em análises convencionais de composição.

As condições de preparação destes materiais semicondutores foram otimizadas, principalmente, controlando o processo de síntese. Os complicadores na síntese do telureto de bismuto são a forte tendência do elemento Bi oxidar-se e a alta pressão de vapor do elemento Te. Deste modo, o desenvolvimento de uma metodologia que preserve a estequiometria do composto e ao mesmo tempo elimine os óxidos presentes é fundamental para o crescimento destes cristais. A presença dos óxidos são fontes de nucleações espúrias, e podem causar instabilidades na interface sólido/líquido, via alteração do ângulo de molhamento, e alterar a cinética de crescimento. Nossos resultados evidenciam a importância da síntese na solução de grande parte dos problemas nos processos de crescimento destes cristais. Além disto, a presença da fase de Te na matriz de Bi_2Te_3 é associada a dois efeitos que atuam durante o processo de crescimento: instabilidade na fase líquida e superresfriamento constitucional.

No capítulo a seguir apresentamos os diagramas de fases dos compostos, e também algumas propriedades relevantes são definidas. No capítulo 3, descrevemos a técnica de Bridgman e os sistemas de crescimento utilizados evidenciando alguns parâmetros importantes do processo de crescimento. No capítulo 4 são apresentados a metodologia desenvolvida e os resultados da preparação do telureto de bismuto , tanto de condutividade tipo-p como tipo-n. No capítulo 5, apresentamos os resultados de preparação das soluções sólidas de $(Bi_{(1-x)}Sb_x)_2Te_3$. Finalmente, no capítulo 6, as conclusões e sugestões para trabalhos futuros são apresentadas.

CAPÍTULO 2

DIAGRAMAS DE FASES DO Bi_2Te_3 - SOLUÇÕES SÓLIDAS $(Bi_{(1-x)}Sb_x)_2Te_3$ E PROPRIEDADES GERAIS

2.1 Diagrama de fases Bi-Te

O diagrama de fases para o sistema Bi-Te, representado na figura 2.1, foi proposto por Brown e Lewis [18]. Abrikosov também apresentou um diagrama de fases que é mostrado na figura 2.2. As diferenças deste para o diagrama de fases de Brown e Lewis, é que Abrikosov afirma existirem três fases diferentes, na região entre 30 e 60 át. % de Te, enquanto que no diagrama de fases de Brown e Lewis existe uma única fase na mesma região. O diagrama detalhado da região próxima a 60 at. % de Te, entre 59 e 66 át. %, encontra-se na figura 2.3 e foi obtido por Satterthwaite e Ure [17]. Neste diagrama, é possível ver qual tipo de condutividade terá

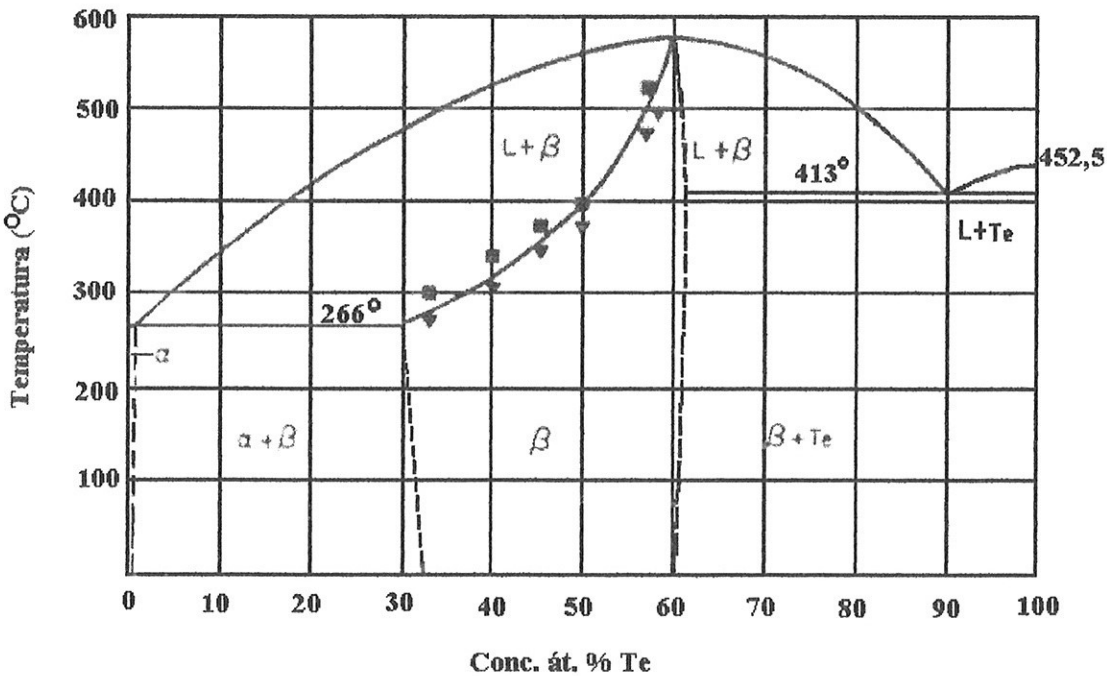


Figura 2.1 Diagrama de fases Bi-Te proposto por Brown e Lewis [18].

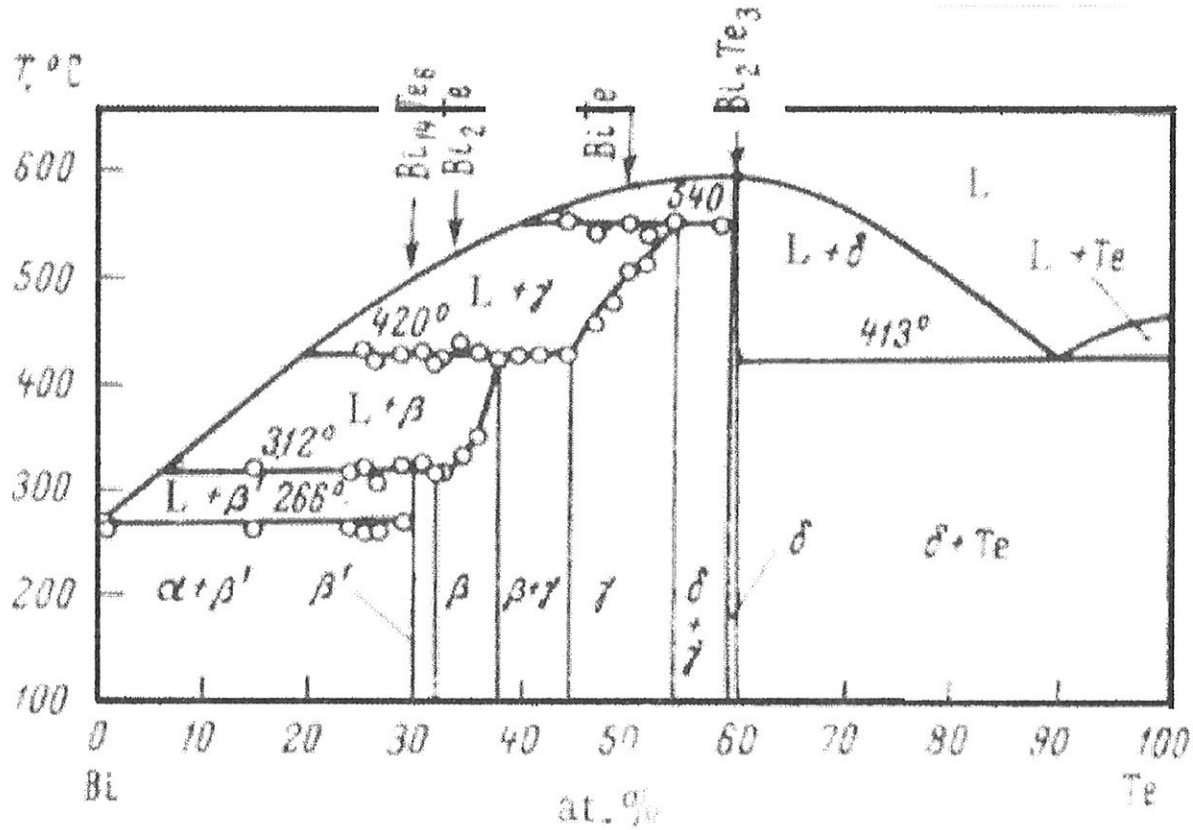


Figura 2. 2 Diagrama de fases Bi-Te proposto por Abrikosov [4,19].

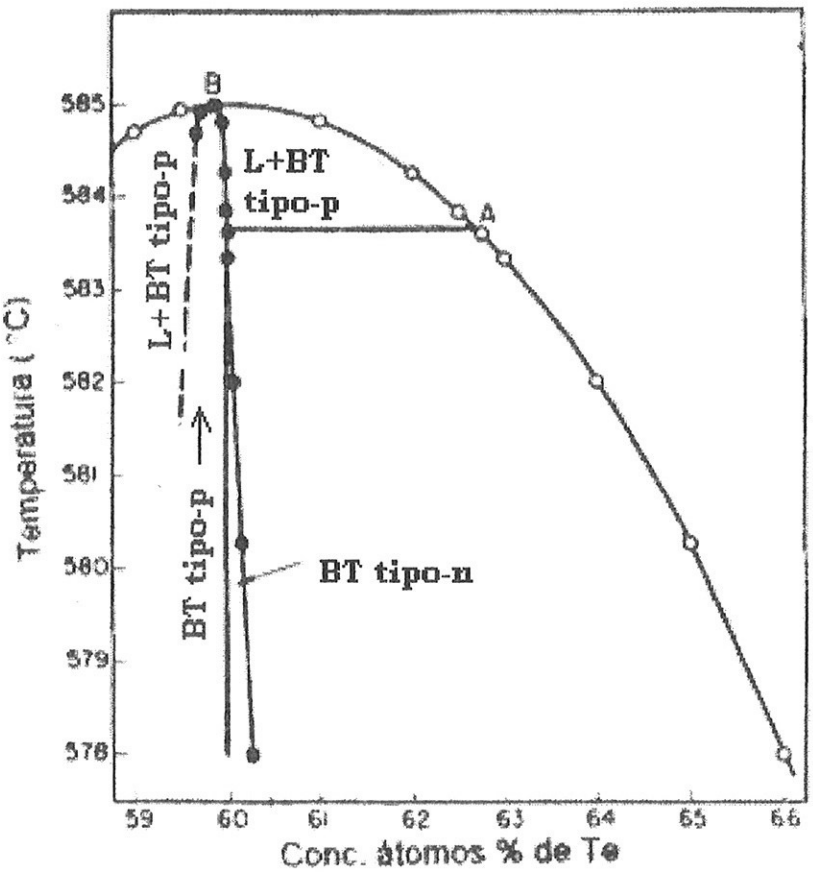


Figura 2.3 - Diagrama de fases da região próxima aos 60 át %. de Te [17].

um material dependendo da composição de líquido colocada. As características mais importantes e comuns aos diagramas são o desvio estequiométrico no máximo ponto de fusão (T = 585 °C, 40,065 % em at. de Bi e 59,935 % em at de Te) e a existência de um ponto eutético próximo dos 90 at. % de Te. O desvio da estequiometria é comum aos três compostos isoestruturais da mesma família: Bi_2Te_3, Sb_2Te_3 e Bi_2Se_3, e está associado ao número de vacâncias no equilíbrio, a uma certa temperatura, na sub-rede do grupo VI (Te, Se) ser maior que a da sub-rede do grupoV (Bi, Sb), no caso do Bi_2Te_3 e do Sb_2Te_3 enquanto que para o Bi_2Se_3 ocorre o contrário.

Excesso de Bi na estequiometria torna o material tipo-p; excesso de Te torna o material tipo-n. O mecanismo que explica o efeito é o da anti-estrutura. Átomos de Te vão para sítios de Bi e átomos de Bi vão para os de Te. Como os átomos de Te têm uma valência maior que os de Bi, atuam como doadores no sítio do Bi. Da mesma forma átomos de Bi atuam como aceitadores nos sítios de Te.

2.2 Estrutura cristalina do Bi_2Te_3

O Bi_2Te_3 assim como Sb_2Te_3 e Bi_2Se_3 possuem a mesma estrutura romboédrica simples e pertencem ao grupo espacial R3m. Para o telureto de bismuto, o romboedro tem lado de 10,45 Å e ângulo de 24,8° , segundo Lange [29]. A célula hexagonal é mais utilizada e os parâmetros a e c estão na tabela 2.1.

A célula hexagonal é composta por três conjuntos da seguinte sequência: Te(1)-Bi-Te(2)-Bi-Te(1) onde os índices servem para diferenciar os dois tipos de sítio de Te. As estruturas romboédrica e hexagonal estão representadas na figura 2.4.

Os átomos de Te(2) são posicionados entre duas camadas de átomos de Bi, enquanto que os átomos de Te(1) têm uma camada de Bi de um lado e de Te(1) do outro. O espaçamento da rede entre camadas consecutivas de Te(1) (3.57Å) é maior do que o espaçamento

Tabela 2.1. Parâmetros de rede da célula hexagonal do Bi_2Te_3 [30] e do Sb_2Te_3[4].

Material	a (Å)	c(Å)
Bi_2Te_3	4,386	30,497
Sb_2Te_3	4,264	30,458

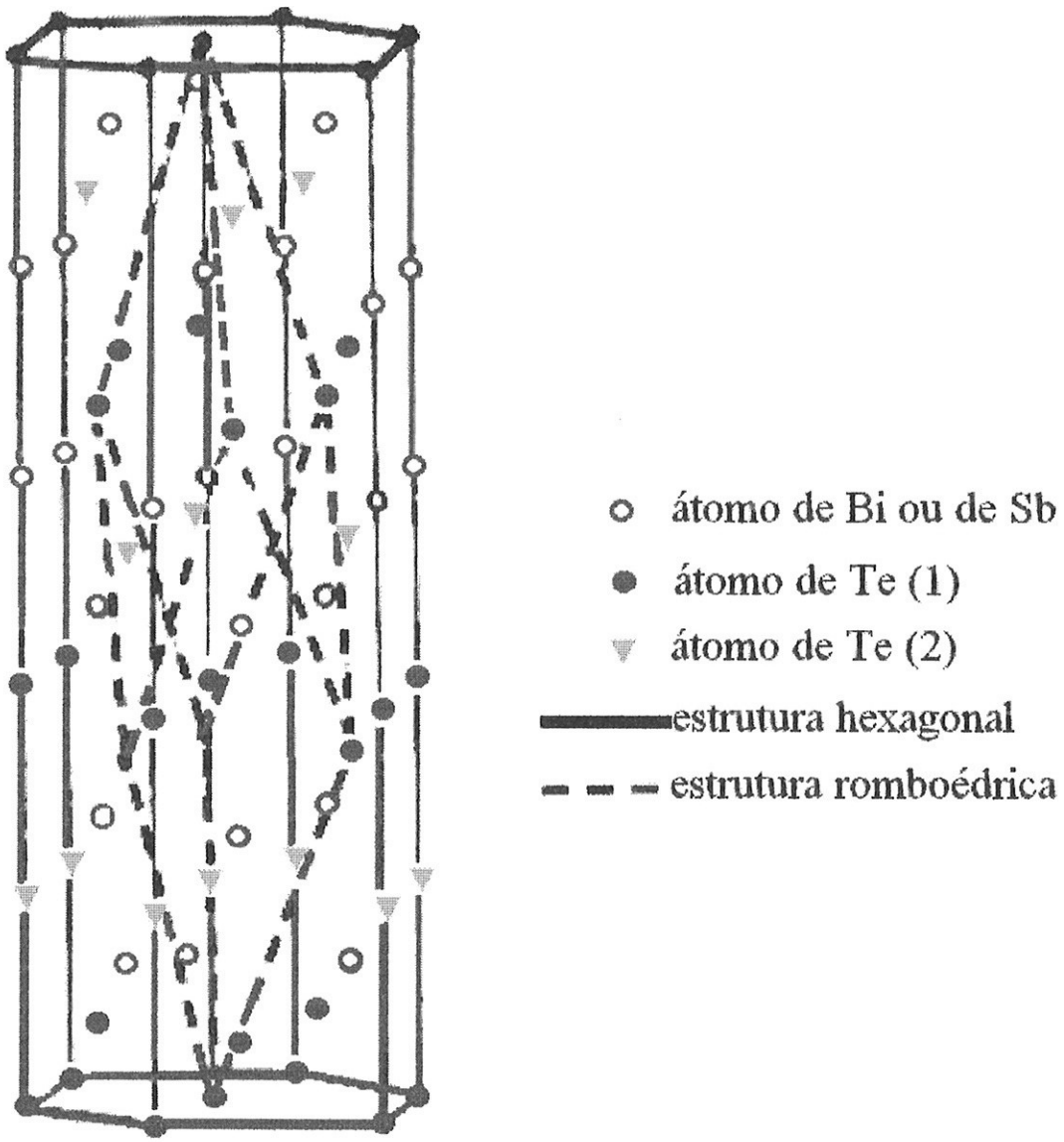


Figura 2.4 - Estruturas hexagonal e romboédrica do Bi_2Te_3 e Sb_2Te_3

entre Te(1) - Bi (3,12 Å) ou que o espaçamento entre Te(2) - Bi (3,22 Å). Cada átomo de Te(1) tem 4 elétrons ligantes, cada átomo de Te(2) tem 6 e cada átomo de Bi tem 5. Portanto numa célula unitária com 2 átomos de Bi, 2 átomos de Te(1) e um átomo de Te(2), há 24 elétrons no total[30]. As ligações entre telúrio e bismuto são covalentes, e entre camadas de Te(1) adjacentes temos ligações de Van der Waals. A fácil clivagem do telureto de bismuto no plano basal é justamente atribuída à ruptura das ligações entre telúrios adjacentes.

2.3 Soluções sólidas a partir de compostos binários Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3

As ligas de Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 são conhecidas como eficientes materiais para aplicação em dispositivos termoelétricos à temperatura ambiente. Tais materiais apresentam elevado número de mérito em relação ao telureto de bismuto puro, devido à diminuição da condutividade térmica da rede por ocorrerem distorções de curto alcance que aumentam o espalhamento de fônons. Yim e Rosi [6], numa revisão sobre estes compostos, mostraram resultados, vide figura 2.5, da variação da condutividade térmica da rede em função da composição molar de telureto de antimônio em matriz de telureto de bismuto.

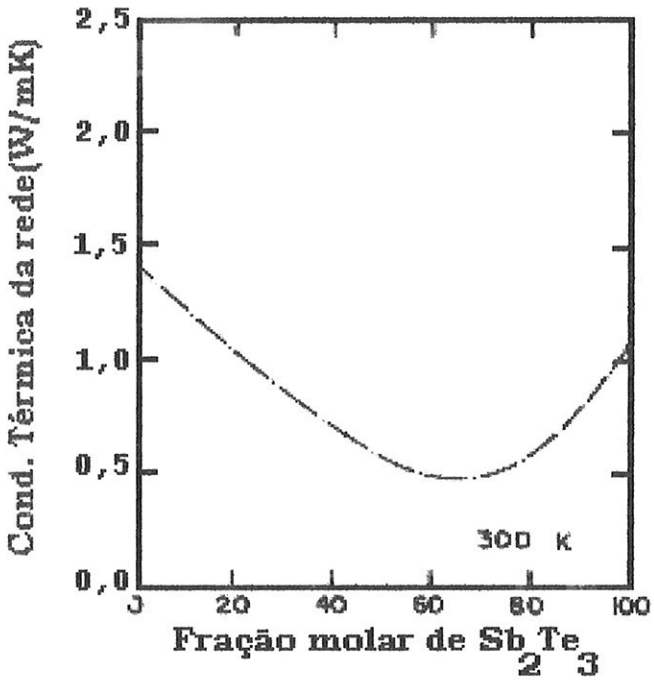


Figura 2.5. Condutividade Térmica da rede em função da composição porcentual molar de Sb_2Te_3 em matriz de Bi_2Te_3[6].

Além disso, alguns estudos mostram que a eficiência também depende das condições de preparação e que lingotes homogêneos em composição dependem do conhecimento do diagrama de fase do sistema Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3. Em 1992, T. Caillat e colaboradores [26-27] publicaram um estudo sobre o sistema Bi-Sb-Te, mostrando o diagrama de fase pseudobinário, que é um corte no diagrama de fase tridimensional em X_{te}=0,6. Segundo este diagrama, que está na figura 2.6, o ponto de fusão do Bi_2Te_3 é 585°C

e o do Sb_2Te_3 é 617°C. O máximo intervalo entre as linhas de sólido e líquido é 7°C. O diagrama foi obtido a partir de experimentos em que as composições das amostras foram mantidas estáveis, evitando-se efeitos de superresfriamento e fenômenos ligados ao resfriamento ultra rápido por vezes ineficaz. Outro diagrama foi proposto anteriormente por Smith e colaboradores em 1962 [31], que propuseram a existência de k = 1 em dois pontos: 33,3 mol % e 66,7 mol % de Sb_2Te_3..

Os resultados de Caillat, mais recente, concordam com os de Abrikosov [19] sendo que as linhas de sólido e líquido do primeiro são deslocadas para temperaturas mais baixas. As amostras que compuseram o diagrama de Abrikosov foram obtidas a partir de tratamento de equilíbrio.

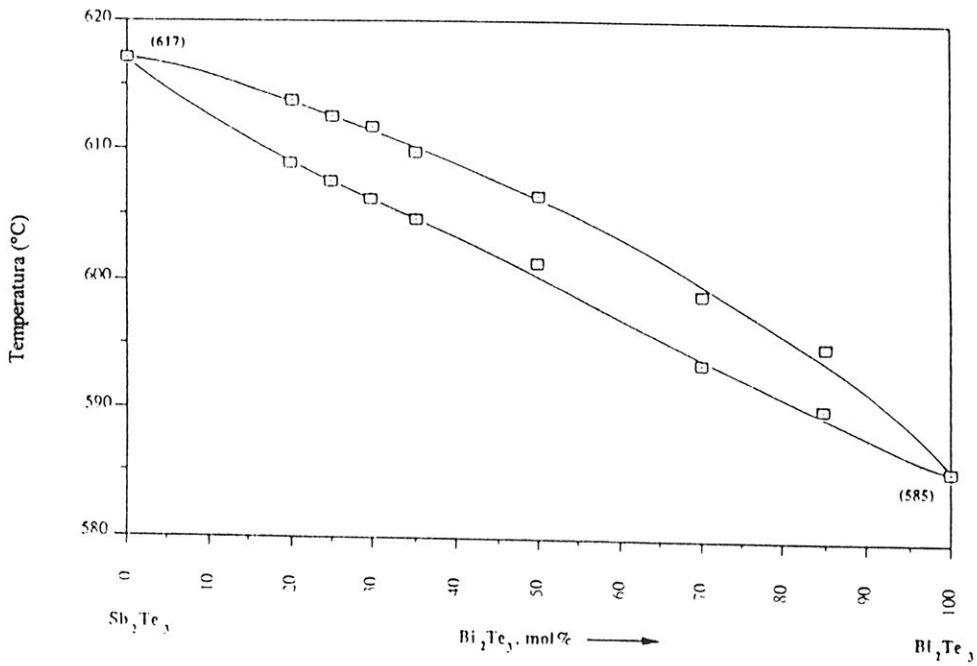


Figura 2.6 Diagrama de fase pseudobinário de Bi-Sb-Te. Caillat [26-27]

Os compostos Bi_2Te_3 e Sb_2Te_3 são completamente solúveis um no outro sobre toda a faixa de composição. Em 1984, Kinoshita [32], estudando a distribuição de impurezas, reporta a possibilidade de se obter materiais de composição controlada e uniforme por solidificação unidirecional, em sistemas cujo diagrama pseudobinário obedece à forma de lente. Relatos de materiais crescidos no sistema Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 , com excesso de Te

ou de Se, indicam materiais com os números de méritos mais altos obtidos. Materiais preparados com excesso constante de Te, resultam em ligas tipo-n [22,30], até aproximadamente 55 moles porcentuais de telureto de antimônio, e tipo-p a partir desta concentração. O excesso de Te, ou mesmo de Se (elementos doadores), são usados para ajustar a concentração de portadores por compensação, uma vez que ligas não dopadas ricas em Sb_2Te_3, exibem condutividade tipo-p altas demais para figura de mérito ótima.

Se considerarmos Bi_2Te_3 como soluto numa matriz de Sb_2Te_3, o coeficiente de segregação do telureto de bismuto é menor que um, ocorrendo rejeição deste para a fase líquida. Pensando assim, poderíamos acabar tendo mudança no tipo de condutividade ao longo de um lingote. No entanto, como as linhas de sólido e líquido são muito próximas, o desvio do coeficiente de segregação da unidade é pequeno e a segregação composicional dos componentes principais da liga pode ser desprezada. Isto já não ocorre quando tratamos do perfil axial, por exemplo, do excesso de telúrio nestas ligas. A segregação do Te é dependente dos parâmetros de crescimento: gradiente de temperatura na interface sólido-líquido e taxa de crescimento. Ainda, devido ao complexo comportamento do telúrio sob diferentes condições de crescimento, as propriedades termoelétricas da liga preparada podem variar consideravelmente nas direções radial e axial do lingote. Em 1994, Heon Phil Ha e colaboradores [28] descreveram o comportamento do excesso de Te (excesso na faixa de 3 a 6 % em peso de Te) sob várias condições de preparação para duas composições definidas do sistema Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 e discutiram a variação das propriedades termoelétricas em função do tamanho do lingote.

2.4 Propriedades que definem o número de mérito

2.4.1 Condutividade térmica

As contribuições mais importantes para a condutividade térmica, são três: k_r(da rede) K_{el} (eletrônica) e K_b, (bipolar). No entanto, Ioffe [33] relata outras contribuições, na tentativa de justificar o desvio da não linearidade entre K_l x 1/T que aparece em diversos materiais. A contribuição de rede é oriunda de oscilações em torno de uma posição de equilíbrio; são vibrações acústicas longitudinais. Podemos considerá-la, em primeira aproximação, independente da

concentração de portadores, e para redes ideais, $K_l \sim 1/T$; para redes reais com defeitos, k_r aproximadamente independente da temperatura. Em semicondutores como telureto de bismuto e outros compostos V - VI, a contribuição da rede constitui-se na maior parcela da condutividade térmica total.

A contribuição eletrônica está ligada à resistividade elétrica pela relação de Wiedemann-Franz e é dada por:

$$K_{el} = L\sigma T \qquad \textbf{2.1}$$

onde L é o número de Lorenz, σ é a condutividade elétrica, T é a temperatura. O número de Lorenz depende do mecanismo de espalhamento, e do grau de degenerescência. Em dois casos extremos temos as seguintes expressões, para espalhamento de fônons acústicos.

- Material não degenerado:

$$L = 2\left(\frac{k}{e}\right)^2 \qquad \textbf{2.1.a}$$

- Material altamente degenerado:

$$L = \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k}{e}\right)^2 \qquad \textbf{2.1.b}$$

onde *k* é a constante de Boltzman e *e* é a carga do elétron.

O terceiro fator provém da difusão elétron-buraco. Esta contribuição bipolar (k_b) à condutividade térmica é importante na região de condução intrínseca, ou a altas temperaturas[17]. A condutividade térmica total é então expressa como a soma das diferentes contribuições:

$$K = K_r + K_{el} + K_b \qquad \textbf{2.2}$$

Para o caso do telureto de bismuto,que é altamente dopado, a contribuição bipolar pode ser desprezada, pois esta contribuição cai rapidamente a zero em tais condições. Deste modo a condutividade térmica total é devida a K_l e K_{el}.

2.4.2 Coeficiente Seebeck e condutividade elétrica

A potência termoelétrica (coeficiente Seebeck) é tratada detalhadamente por Ioffe[1], que considera diversos materiais e as aproximações possíveis de serem feitas em cada caso. Uma expressão bastante geral, para semicondutores com um tipo de portador, é dada por:

$$\alpha = \pm \frac{k}{e} [\frac{r+2}{r+1} \frac{F_{r+1}(\mu^*)}{F_r(\mu^*)} - \mu^*] \qquad 2.3$$

onde k é a constante de Boltzman, μ^* (μ/kT) é o potencial químico reduzido, r é a dependência da energia com o tempo de relaxação ($\tau = \tau_0 E^{r-1/2}$) e depende do mecanismo de espalhamento de elétrons. Para redes atômicas, r=0 (espalhamento por fônons acústicos) e é o mecanismo típico utilizado. Para redes iônicas abaixo da temperatura de Debye, r=1/2. Para redes iônicas acima da temperatura de Debye, r=1. Para espalhamento por íons de impurezas, r=2. $F_r(\mu^*)$ são as integrais de Fermi, dadas por:

$$F_r(\mu^*) = \int_0^\infty x^r f dx \qquad 2.4$$

onde x (E/kT) é a energia cinética reduzida e f é função distribuição de Fermi dada por:

$$f = \frac{1}{e^{x-\mu^*} + 1} \qquad 2.5$$

A potência termoelétrica é função das integrais de Fermi, das quais depende a concentração de portadores. Assim a potência termoelétrica depende da concentração de portadores. Para concentrações muito altas (material degenerado) a potência termoelétrica cai significativamente, conforme podemos ver na figura 2.7

A concentração de portadores é dada por:

$$n = \frac{4\Pi (2 m^* k T)^{3/2}}{h^3} F_{1/2}(\mu^*) \qquad 2.6$$

onde m* é densidade de estados de massa efetiva e h é a constante de Planck.

A resistividade elétrica é função da concentração de portadores, e é dada por:

$$\rho = \frac{1}{ne\zeta} \qquad \textbf{2.7}$$

onde n é a concentração de portadores, e ζ é a mobilidade.

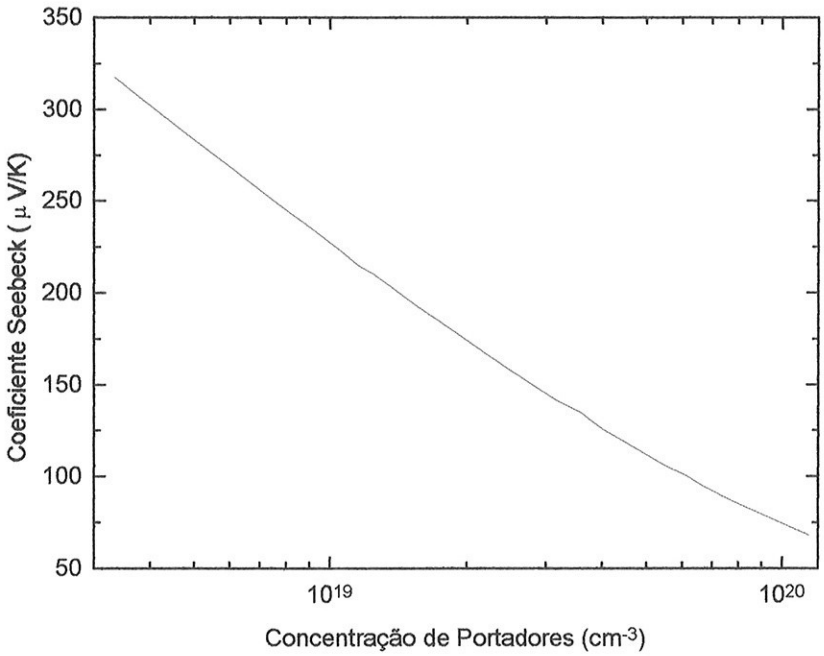


Figura 2.7 - Dependência do coeficiente Seebeck com concentração de portadores, para materiais como telureto de bismuto.

2.4. 3 O número de mérito

O número de mérito, deduzido no apêndice, depende das três propriedades descritas anteriormente: coeficiente Seebeck (α), condutividade térmica (K) e resistividade elétrica (ρ). Deste modo escrevemos o número de mérito como:

$$Z = \frac{\alpha^2}{\rho K} \qquad \textbf{2.8}$$

CAPÍTULO 3

O PROCESSO DE CRESCIMENTO

3.1 A técnica de Bridgman

Nesta técnica, representada esquematicamente na figura 3.1, o material, contido num cadinho, encontra-se inicialmente todo na fase líquida, e a solidificação acontece,

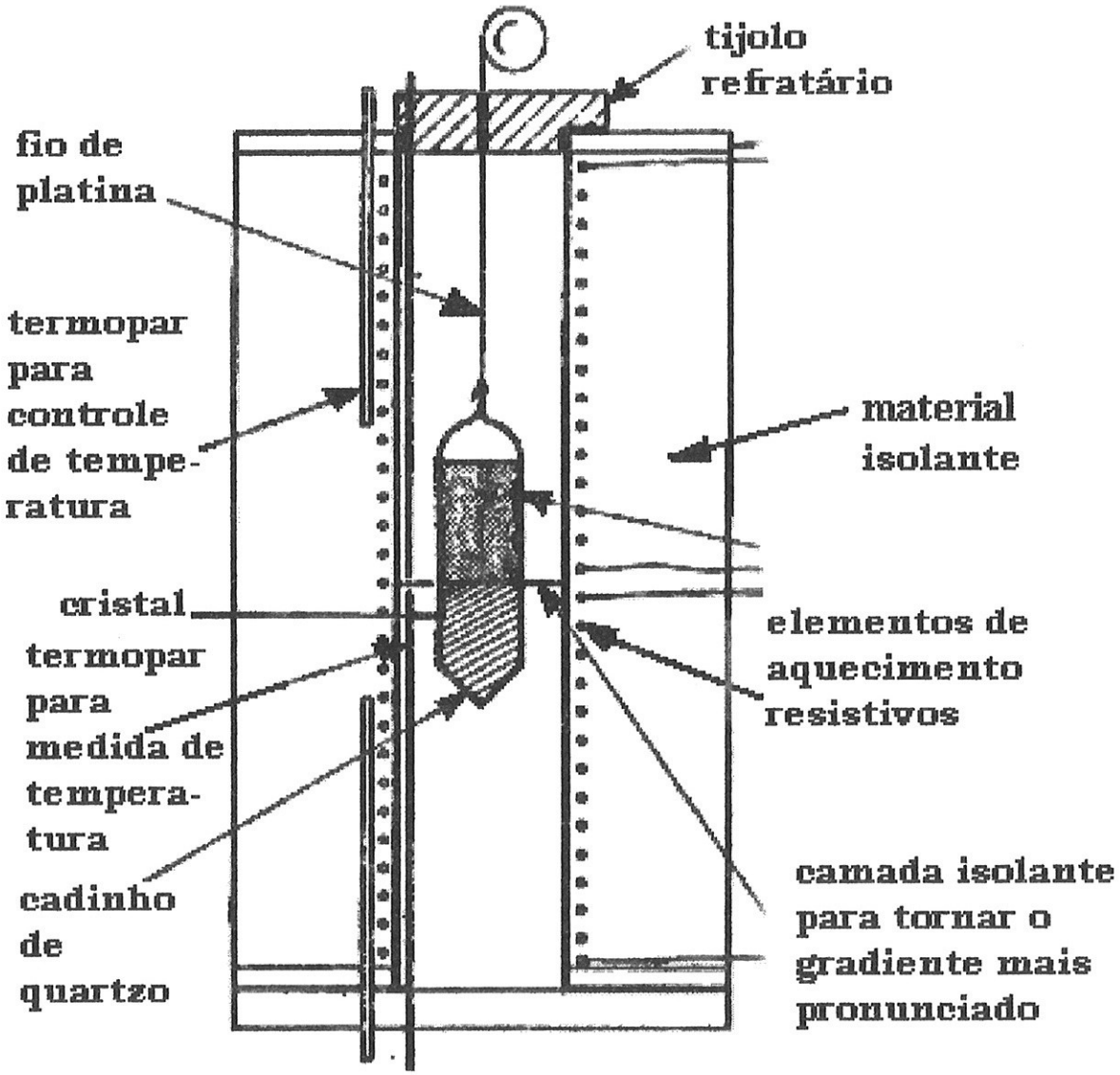


Figura 3.1 - Representação esquemática da técnica de Bridgman[34,35].

geralmente, através de sua translação relativa num gradiente de temperatura axial. Este processo de solidificação unidirecional pode ser efetuado em diferentes configurações e deste modo, encontramos diferentes nomenclaturas dependendo dos autores. A configuração proposta por Bridgman (1925) consistia num sistema disposto verticalmente e possuía somente uma única região de aquecimento. Stockbarger em 1936 , apresentou um sistema, mais sofisticado que o descrito por Bridgman, também disposto na vertical, mas constituído por um forno com dois elementos de aquecimento (em um a temperatura deve estar acima do ponto de fusão e no outro abaixo) e separados por uma camada isolante. A função desta isolação é tornar mais pronunciado o gradiente de temperatura na interface sólido-líquido, bem como possibilitar que a interface seja plana. Este sistema também é montado horizontalmente, e ainda é possível que a solidificação seja proveniente de alteração na potência de entrada nos elementos aquecedores, sendo que neste caso não há translação de nenhuma das partes.

Dentre as vantagens da técnica, podemos citar a possibilidade de crescer cristais a partir de compostos com constituintes voláteis, podendo o crescimento ser efetuado em ampolas evacuadas e seladas. Nesta técnica, a forma e tamanho dos cristais dependem diretamente da geometria do cadinho e podem, através deste, ser convenientemente controlados. A escolha do cadinho é assim de grande importância no processo, e algumas de suas características fundamentais para a realização de um experimento de crescimento são:

(I) o cadinho não deve contaminar o material,

(II) a contração diferencial entre cristal e cadinho durante o resfriamento pós-solidificação não deve tensionar o cristal. Portanto o coeficiente de expansão do cadinho deve ser menor do que o do cristal,

(III) é desejável que não haja aderência do cristal ao cadinho o que pode também introduzir tensões mecânicas no cristal, e

(IV) é aconselhável que haja bom casamento entre as condutividades térmicas do cristal e cadinho para não existirem efeitos indesejáveis sobre a forma da interface sólido-líquido.

Desta técnica resultam geralmente materiais crescidos a partir de nucleação espontânea na extremidade inferior do cadinho. Desse modo, existem diferentes geometrias de ampolas que podem auxiliar-nos na obtenção de um ou poucos núcleos do material, como mostrado esquematicamente na figura 3.2. Como parte da interface sólido-líquido está sempre em

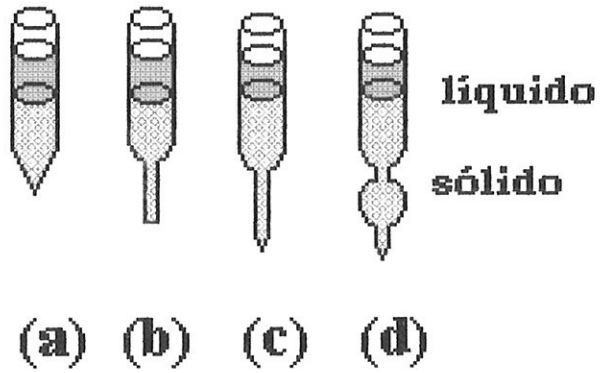


Figura 3.2-Alternativas para extremidades dos cadinhos[36].

contato com as paredes do cadinho, qualquer irregularidade na superfície deste tem efeito no crescimento.

A configuração (a) é a mais utilizada em processos em que a presença de mais de uma grão não influencia o resultado esperado. As configurações (b), (c) e (d) são utilizadas quando desejamos um monocristal.

A obtenção de bons cristais, isto é, de materiais com homogeneidade composicional e qualidade cristalina depende da capacidade de controle da forma da interface. Ambos calor e soluto (quando o coeficiente de segregação é menor que um) são rejeitados na interface; sua forma rege os mecanismos de transporte de soluto e é regida pelos mecanismos de transporte de calor. A seguir discutiremos brevemente estes aspectos.

3.1.1 Transporte de calor

No processo de crescimento a interface avança através de um gradiente de temperatura que então dissipa o calor latente de fusão gerado pelo processo de solidificação. É necessário controlar este processo fazendo com que o fluxo de calor ocorra somente do líquido para o sólido; isto é, mantendo a temperatura na fase líquida acima da temperatura de solidificação. Quando não se obtém tal situação, a frente de crescimento pode se tornar dendrítica e também levar à nucleação no líquido superresfriado além da interface. Monocristais podem ser preparados

por solidificação dendrítica mas geralmente ocorrem grandes variações composicionais entre os dendritos. Assim, frentes de solidificação planares são desejáveis.

O balanço dos fluxos de calor na interface sólido-líquido, considerando-se esta plana, é dado por:

$$K_s G_s = f \rho_s \Delta H_f + K_l G_l \qquad \textbf{3.1}$$

onde K é a condutividade térmica, G é o gradiente de temperatura axial, f é a velocidade de crescimento, ρ é a densidade, ΔH_f é o calor latente de fusão, e os subscritos *s* e *l* indicam as fases sólido e líquido respectivamente[35,37]. Esta equação mostra que a velocidade é governada pela taxa com que o calor latente de fusão gerado possa ser dissipado. Para que o crescimento seja estável o gradiente de temperatura no líquido deve ser maior que zero. Ou ainda, a máxima velocidade possível, para crescimento estável, ocorre quando o gradiente na fase líquida é igual a zero, e depende da condutividade térmica do material. Assim temos:

$$f_{\max} = K_s G_s \,/\, \rho_s \Delta H_f \qquad \textbf{3.2}$$

Na tabela 3.1, colocamos como exemplo, as velocidades máximas possíveis, supondo o mesmo gradiente de temperatura na fase sólida, para dois semicondutores com condutividades térmicas distintas, são eles: telureto de bismuto e germânio. Os compostos da família V-VI são normalmente preparados com velocidades menores que compostos semicondutores como Si e Ge, considerando-se um mesmo gradiente de temperatura no sólido.

Tabela 3.1. Velocidades de crescimento máximas para telureto de bismuto e germânio.

Material	ΔH_f (cal/g)	ρ_s (g/cm^3)	G_s (K/cm)	K_s (W/mK)	v_{max} (cm/h)
Bi_2Te_3[38]	181	8,78	50	2	0,54
Ge[37]	111,6	5,32	50	17,3	12,6

Se o gradiente de temperatura se torna menor que zero, a fase líquida fica superresfriada e não se tem mais crescimento estável. Velocidades de crescimento estáveis são muito menores quando há segregação, porque a taxa com que o soluto segregado pode ser

dissipado é muito menor do que o calor latente que pode ser removido. O conceito de superresfriamento constitucional é importante ao se considerar instabilidade devido à segregação.

Consideremos um líquido contendo um soluto com coeficiente de segregação k menor que um, que está sendo solidificado direcionalmente com interface planar a uma velocidade f. Existe uma camada de contorno onde a concentração do líquido varia como mostrado na parte superior da figura 3.3. O gradiente de concentração pode ser dado por :

$$\left.\frac{dC}{dz}\right)_{z=0} = -\frac{fC_s(1-k)}{Dk} \qquad 3.3$$

onde D é o coeficiente de difusão do soluto, C_s é a concentração de soluto inicial no cristal, e z é a direção de crescimento. O excesso de soluto na camada de contorno faz com que a temperatura da interface diminua. Consideremos agora duas distribuições de temperatura no líquido possíveis (1 e 2 na parte inferior da figura 3.3). Se o gradiente for suficientemente alto como na linha 1 então em todos os pontos da fase líquida a temperatura real é maior que a temperatura de equilíbrio. Contudo, para um gradiente de temperatura menor (linha 2 da figura), mas ainda positivo, a temperatura real está abaixo da temperatura da curva do líquido em equilíbrio, o que significa que

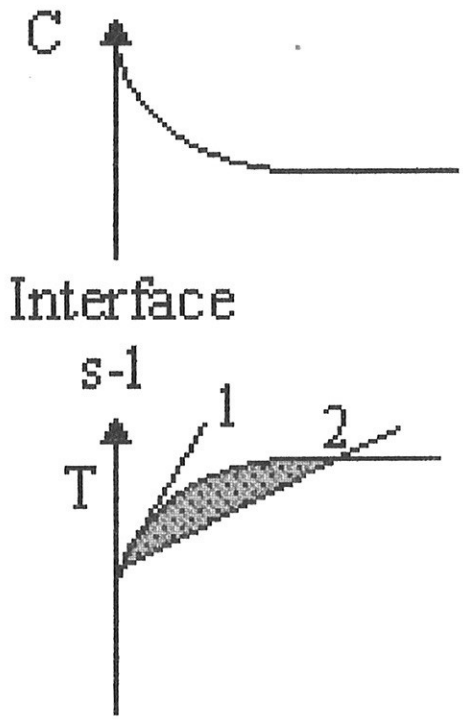


Figura 3.3- Temperatura de superresfriamento

este está superresfriado (região cheia), e o fenômeno é chamado de superresfriamento constitucional. É possível especificar o gradiente de superresfriamento constitucional na interface,como[39]:

$$\left.\frac{dS}{dz}\right)_{z=0} = m\left.\frac{dC}{dz}\right)_{z=0} - G_l \qquad \textbf{3.4}$$

onde m é a inclinação da curva liquidus no diagrama de fases. A zona de superresfriamento constitucional ocorre na fase líquida se $(dS/dz)_{z=0} > 0$. Uma interface planar tende a se tornar instável na presença de uma zona de superresfriamento constitucional porque, quando se encontra em tal região, pode ocorrer crescimento mais rapidamente, havendo segregação de soluto lateralmente e portanto diminuindo a temperatura do líquido das regiões vizinhas. A escala lateral de comprimento desta segregação será $\sim D/f$ e então podemos antecipar que um conjunto de tais projeções será formado com a periodicidade $\sim D/f$, cada célula separada de seu vizinho por um canal de líquido rico em soluto. Condições de instabilidade de interface planar levando ao desenvolvimento de estrutura celular foram também rigorosamente tratadas por técnicas de perturbação por Mullins e Sekerka [40].

Outro aspecto importante relacionado ao fluxo de calor é que os perfis de temperatura exercem grandes influências sobre o cristal em crescimento, tais como concentração de defeitos cristalográficos e/ou tensões meânicas excessivas gerados no cristal a temperaturas próximas ao ponto de fusão.

É desejável manter mínimo o gradiente de temperatura radial e, preferencialmente, que a temperatura seja maior na região próxima às paredes do cadinho que no centro, para que a interface seja levemente convexa para o líquido. Em relação ao gradiente de temperatura axial, a configuração ideal, para o crescimento de monocristais, seria um gradiente de temperatura axial infinito, para que o crescimento fosse efetuado em camadas de espessura aproximada ao parâmetro de rede. Entretanto, na prática, isto é impossível e o perfil de temperatura axial típico é mostrado na figura 3.4 [35]: Baixo gradiente na fase sólida para eliminar deformações e permitir que o equilíbrio seja atingido e alto gradiente no líquido para evitar o superresfriamento constitucional.

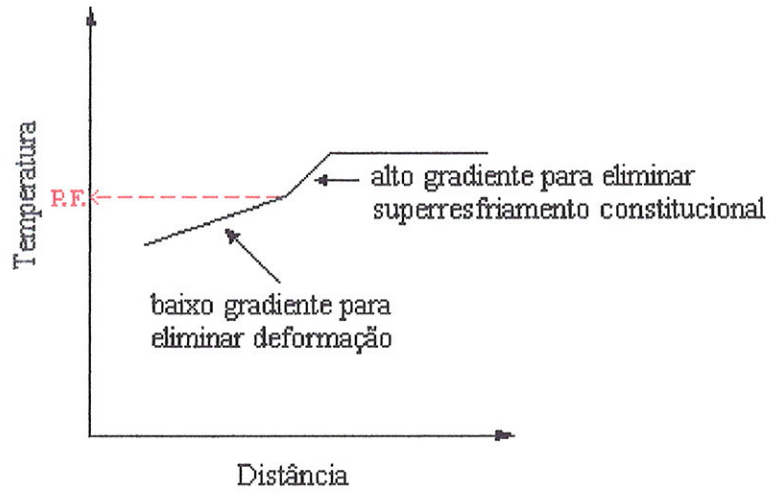


Figura 3.4 - Perfil de temperatura típico de um forno de Bridgman

3.1.2 Forma da interface sólido-líquido

A forma da interface sólido-líquido é regida pelo mecanismo de transferência de calor, e especialmente pela direção do fluxo de calor próximo à interface. Na seção anterior, ao colocarmos a equação de fluxo de calor, a interface sólido-líquido foi suposta plana. Se considerarmos a interface sólido-líquido estacionária, isto é, sem ocorrer fusão ou solidificação, a interface é uma isoterma na temperatura de fusão. Se o sólido for isotrópico e com propriedades constantes, o fluxo de calor será normal às isotermas e, portanto, normal à interface sólido-líquido. Os fluxos de calor através de interfaces côncava e convexa estão mostrados na figura 3.5.

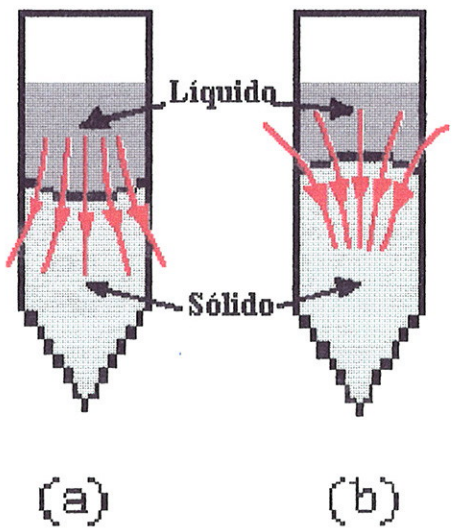


Figura 3.5- Formas da interface sólido-líquido com os respectivos fluxos de calor. (a) interface côncava, (b) interface convexa.

Considerando-se que o crescimento ocorra normal à superfície, quando a interface for levemente convexa para o líquido, o aparecimento de cristais parasitas, decorrente de nucleações espúrias na parede da ampola, será minimizado(figura 3.5(b)).Todavia, quando interface for côncava para o líquido poderá ocorrer o aparecimento de cristais parasitas, além deste tipo de concavidade levar ocasionalmente a variações composicionais radiais (figura 3.5 (a)).

3.1.3 Transporte de soluto:

O comportamento que permite manipulação do soluto é a fração de soluto no sólido ser diferente daquela na fase líquida em equilíbrio. Uma medida desta diferença é o coeficiente de segregação k_0 definido como a razão da concentração de soluto no sólido para a concentração de soluto na fase líquida. O coeficiente de segregação de equilíbrio é obtido a partir do diagrama de fases do composto, e é para um dado soluto, a razão de suas frações molares nas respectivas fases sólida e líquida:

$$k_0^A = \frac{C_s}{C_l} = \frac{X_x^A}{X_l^A} \qquad 3.5$$

Solutos com $k_0 > 1$ aumentam e solutos com $k_0 < 1$ diminuem a temperatura de fusão do solvente como podemos ver na figura 3.6.

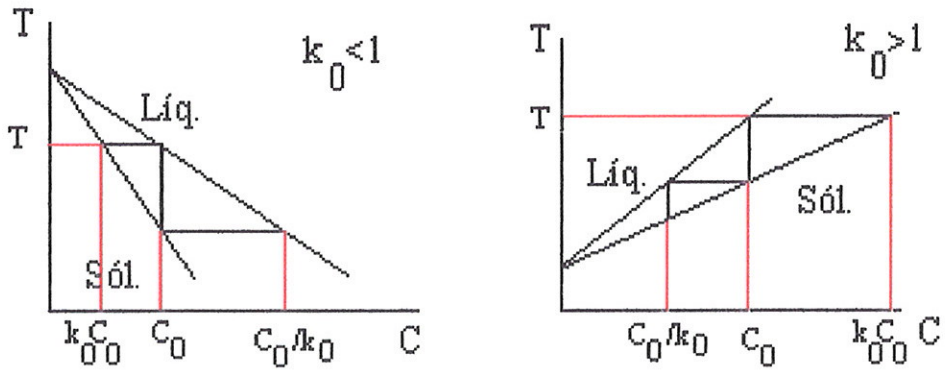


Figura 3.6- Região de diagrama de fases.(a) $k_0<1$ (b) $k_0>1$

O coeficiente de segregação de equilíbrio k_0 nunca é obtido num processo de solidificação real. Considerando $k_0 < 1$, a menos que a taxa de solidificação seja muito pequena e/ou a mistura no líquido muito grande, o soluto rejeitado pelo sólido em solidificação acumula-se na interface sólido-líquido. Faz-se então necessário definir um coeficiente de segregação efetivo que considere os parâmetros de um processo real de crescimento. O coeficiente de segregação efetivo mede a razão entre a concentração no sólido e a concentração no líquido a uma distância grande além da interface. O modelo mais extensivamente usado, foi desenvolvido por Burton, Prim e Slichter (BPS) em 1953 [41]. Eles resolveram a equação de difusão unidirecionalmente para um sistema de crescimento por puxamento e obtiveram a seguinte expressão:

$$K_{ef} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0)e^{-\frac{f\delta}{D}}} \qquad 3.6$$

onde f é a velocidade de crescimento, δ é a espessura da camada de difusão, D é o coeficiente de difusão do soluto no líquido. Este modelo unidimensional supõe que o soluto é totalmente misturado em todos os pontos exceto numa camada fina "estagnante" de espessura δ adjacente à interface sólido-líquido, e que esta camada é controlada por difusão. BPS também mostraram que é adequado substituir K por K_{ef} na equação de Scheil, que veremos a seguir.

Embora o modelo do filme estagnante seja muito utilizado para correlacionar a segregação axial, ele tem várias deficiências bem conhecidas. Mais importante, todo o conhecimento detalhado da influência da convecção na mistura do soluto é condensado no único parâmetro, a espessura do filme estagnante, que é suposto estar simplesmente relacionado às condições de operação para sistemas de crescimento individuais. Esta correlação é disponível em forma fechada para campos de fluxo extremamente simples. Em geral, os campos de fluxos na fase líquida do cristal em crescimento não podem ser expressos nesta forma simplificada e um modelo de filme estagnante pode não levar a boa descrição da segregação do soluto. Uma das maiores falhas, por ser um tratamento unidimensional, é a inabilidade em descrever a não uniformidade radial do campo de soluto.

Este tratamento a respeito da manipulação de soluto,descrito a seguir, foi extraído de W. A. Tiller [42]. Os principais fatores num processo de solidificação normal são a fração do volume total que é solidificado, e o soluto rejeitado que se acumula na fração líquida. Esta

concentração de soluto aumentada no líquido produz um aumento de concentração de soluto no sólido, levando à segregação ao longo do material solidificado. Para condições de solidificação constante, quatro curvas de segregação distintas são possíveis.

(a) Se a solidificação é lenta o suficiente, são eliminados todos os gradientes de concentração. Neste caso, chamado *solidificação de equilíbrio*, não há gradientes de concentração, mas também nunca é verificado praticamente.

(b) A solidificação é lenta o suficiente para a mistura anular todos os gradientes de concentração no líquido, mas rápida o suficiente para tornar a difusão no sólido desprezível. Este caso de *completa mistura*, leva à máxima segregação possível.

(c) A solidificação é rápida o suficiente para que apenas difusão no líquido afete a distribuição de soluto na interface. Este caso, chamado, *mistura nula*, leva a pequenos gradientes de concentração.

(d) A distribuição de soluto é afetada por ambas difusão e convecção. Este caso, chamado *mistura parcial*, leva a segregação intermediária e é o caso geral na prática.

Mistura Parcial

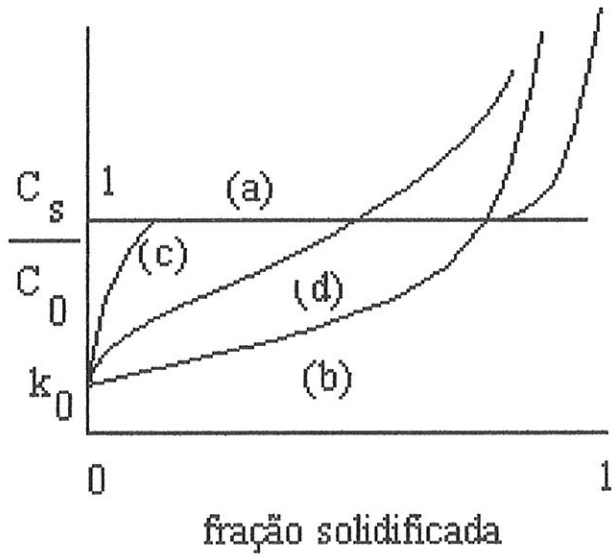


Figura 3.7 - Diferentes perfis de concentração em função da fração solidificada. (a) solidificação de equilíbrio; (b) grau de mistura completo; (c) grau de mistura nula; (d) grau de mistura parcial.

O caso de mistura parcial é importante na prática e será discutido em detalhes. Vale a pena notar três situações (1) k= constante: sistema conservativo; (2) k=variável; sistema conservativo, e k constante, sistema não-conservativo. Por sistema conservativo estamos considerando solutos não voláteis.

(1)k constante : sistema conservativo.

Para o caso de $k_0 < 1$, o sólido que solidifica a partir do líquido será mais puro do que o líquido, tal que a rejeição de soluto no líquido vai ocorrer na interface sólido-líquido. Como é necessário tempo para a difusão de soluto no líquido, uma camada enriquecida vai se formar a frente da interface de solidificação. Agitar o líquido limita este enriquecimento a uma camada de espessura δ_c . Se δ_c e a velocidade de solidificação V forem mantidas constantes, o valor apropriado de k é logo atingido na camada, a concentração do líquido na interface se tornando $C_i = (k/k_0)\, C_\infty$. Se k permanece constante por todo o processo de solidificação , a distribuição do soluto no sólido C_s, conhecida como equação de Scheil , é dada como função da fração de líquido solidificado g por:

$$C_S = kC_0(1-g)^{k-1} \qquad 3.7$$

onde C_0 representa a concentração inicial de soluto no líquido. Esta equação pode ser reescrita na forma logarítmica e do gráfico di-logarítmico pode-se extrair o coeficiente de segregação efetivo:

$$\ln\left(\frac{C_s}{C_0}\right) = \ln k + (k-1)\ln(1-g) \qquad 3.8$$

Na figura 3.8 podemos ver a razão das concentrações em função da fração solidificada para diferentes valores de k.

(2)k variável : sistema conservativo

Se é possível que k varie com a fração solidificada, e o conteúdo total do soluto é mantido constante, o resultado pode ser várias curvas de segregação diferentes das anteriores. Por exemplo, é possível produzir curvas lineares ou senoidais com a própria variação de k(g). Pode-se variar k(g) através de $\delta_c(g)$ ou de V(g). Supondo que a distribuição

de soluto na camada de contorno se ajuste imediatamente ao novo k, o valor de k(g) necessário para produzir qualquer $C_s(g)$ pode ser determinado. Se o soluto é conservado,

$$\left(\frac{C_s(g)}{k} - C_0\right)(1-g) = \int_0^g \left[C_0 - C_s(g)\right] dg \qquad 3.9$$

portanto,

$$k = C_s(g) / \left[C_0 + \left\{ \int_0^g \left[C_0 - C_s(g)\right] dg \right\} / \{1-g\} \right] \qquad 3.10$$

onde todas as constantes que entram na última expressão devem ser escolhidas de tal forma que k nunca fique fora dos limites $k_0 \leq k \leq 1$.

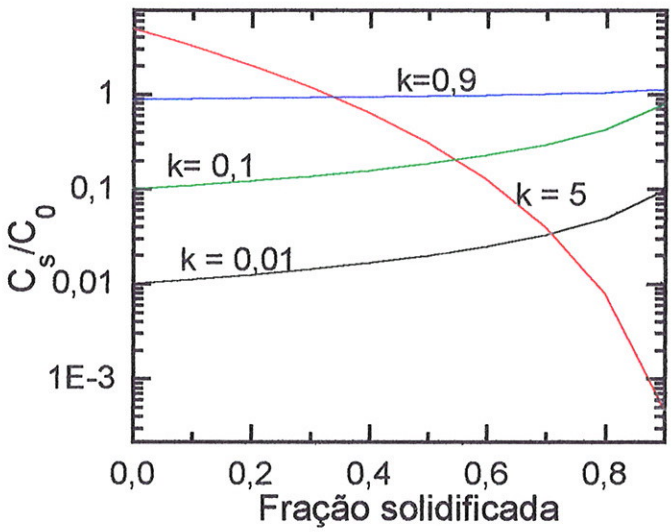


Figura 3.8 - Perfis de concentração para diferentes coeficientes de segregação

(3)k constante: sistema não conservativo

Suponha que o soluto é volátil, tal que haja uma troca de soluto entre as fases líquida e gasosa. Como estamos lidando com um sistema não conservativo, devemos considerar a mudança da concentração do líquido com g, a fim de calcularmos $C_s(g)$ para k constante. Considere C_{eq} a concentração do líquido em equilíbrio com a fase gasosa. A taxa de reação dC_l/dt das fases líquida e gasosa é diretamente proporcional ao número de átomos entrando no líquido no

tempo dt através da superfície e é inversamente proporcional ao volume do líquido. A taxa pode ser descrita por:

$$\frac{dC_l(g)}{dt} = \frac{K_R}{h}\left[C_{eq} - C_L(g)\right] \qquad \textbf{3.11}$$

onde K_R é a constante de reação e h é a razão entre volume e a área da superfície do líquido. Calculando a mudança em concentração do líquido (quando a interface está em g) devido à segregação de soluto com a fase vapor, a forma de $C_s(g)$ pode ser encontrada como solução da equação:

$$\frac{dC_s}{dg} + \left(\frac{k-1}{1-g} + \frac{K_R}{hV}\right)C_s = \frac{K_R}{hV}C_{eq} \qquad \textbf{3.12}$$

A solução é uma equação integral que pode ser calculada se as constantes h, K_R, e V são conhecidas. Se $K_R = 0$, a solução é dada pela equação de Scheil.

Grau de mistura nulo

Ligas constituídas por uma única fase solidificadas a partir de líquido onde o grau de mistura é nulo é também um caso de interesse. São feitas geralmente as seguintes suposições;

1. Difusão no sólido é desprezível
2. Mistura convectiva no líquido é desprezivel.
3. k_0 é constante.
4. A interface sólido-líquido é planar e perpendicular ao eixo da espécie.
5. O volume é constante.

Como a concentração de soluto no sólido está relacionada a do líquido através de k_0, a distribuição de soluto no sólido pode ser obtida da concentração no fluido como função da posição da interface. Se o líquido original é de concentração uniforme C_0, a maior quantidade de soluto na camada de contorno deve aumentar, até que a concentração de solidificação no sólido seja também C_0. Então a concentração no líquido na interface será C_0/k_0. Mais nenhuma variação com o tempo vai ocorrer se as condições de crescimento permanecerem fixas. Estas distribuição de

soluto no líquido pode ser calculada a partir da equação de difusão com o sistema de coordenadas que se move na interface. Duas condições são necessárias:

(1) $C_L = C_0$ em x=infinito

(2) Condições de fluxo na interface: $V(1-k_0)C_L=-D\, dC_L/dx$

O resultado é :

$$\frac{C_L}{C_0} = 1 + \frac{q}{k_0} e^{-(V/D)x} \qquad 3.13$$

onde $q=1-k_0$ e x é distância da interface.

Durante a formação de uma distribuição de soluto no líquido em estado estacionário, pode se desenvolver no sólido uma distribuição ***transiente inicial***. A distância característica deste transiente, dada por D/k_0V, pode atingir até alguns centímetros. O aumento ou diminuição da velocidade durante a solidificação pode produzir ***transiente intermediário*** de distribuição de soluto que consiste em bandas de maior ou menor concentração de soluto. Se a velocidade muda abruptamente para um valor maior, a distribuição de soluto no líquido deve se tornar mais aguda. Quando C_L atinge o novo estado estacionário, $C_L(0)$ deve ser novamente C_0/k_0. A quantia de soluto na camada enriquecida é agora menor que antes, a diferença tendo sido depositada no sólido durante o transiente. Por outro lado, se a velocidade muda para um valor menor, uma região com menor quantidade de soluto se forma no sólido. Se a velocidade flutua entre V e V' a concentração de soluto no sólido flutua com a mesma periodicidade. Conforme a interface sólido-líquido avança, levando consigo a distribuição de soluto num estado estacionário, esta acaba por atingir a extremidade final do material e a quantia de soluto representada pela área sob a curva C_L deve aparecer na região final do sólido. Assim, pode ser observado um transiente final.

3.2 Equipamentos de crescimento utilizados

3.2.1 Descrição dos fornos

Utilizamos dois fornos com elementos de aquecimento diferenciados para crescer os cristais. Passaremos a chamar de forno A, aquele cujo elemento de aquecimento é uma

resistência de grafite, e forno B, aquele cujos elementos de aquecimento são enrolamentos de fio de Kanthal.

Forno A:

O sistema de crescimento é constituído, basicamente, por uma resistência de grafite, cuja geometria podemos ver na figura 3.9, uma haste metálica disposta verticalmente e acoplada a um motor para o abaixamento do cadinho. É possível operar o sistema em condições de

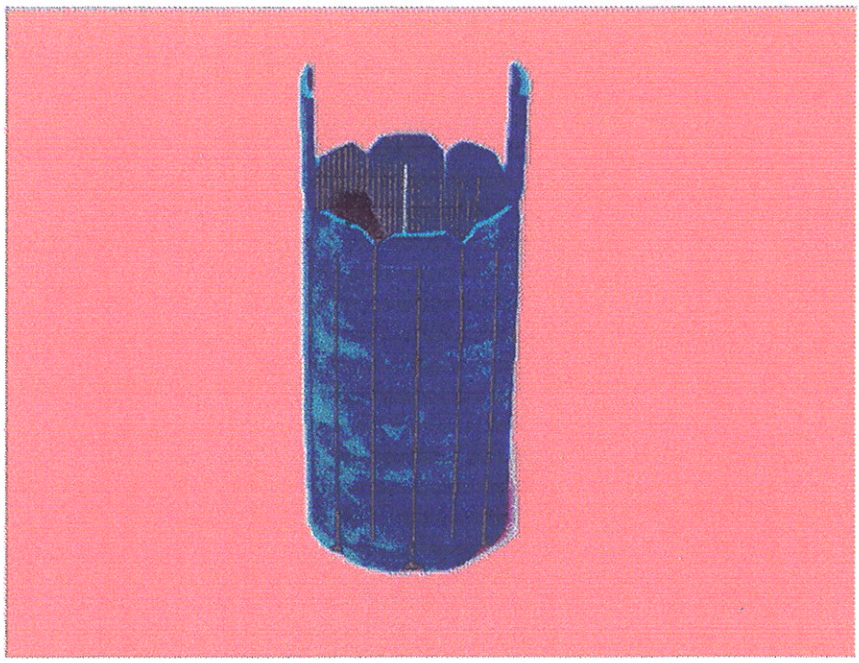


Figura 3.9 Resistência de grafite utilizada no forno A

alto-vácuo ou de atmosferas inertes. Sua parede e tampa são refrigeradas a água para proteção aos retentores de vácuo. Um esquema simplificado está na figura 3.10. A construção e a descrição detalhada do sistema foi feita por C.J. Lima [43].

Como este sistema é constituído por uma única zona de aquecimento, a determinação do gradiente de temperatura axial foi obtido posicionando-se dois termopares na resistência de grafite, um em seu centro (ligado ao controlador de temperatura) e outro em sua extremidade. O gradiente de temperatura axial estimado a partir destes dois pontos foi de 29 °C/cm. É importante salientar que este não é o gradiente de temperatura axial real responsável pelo crescimento do cristal.

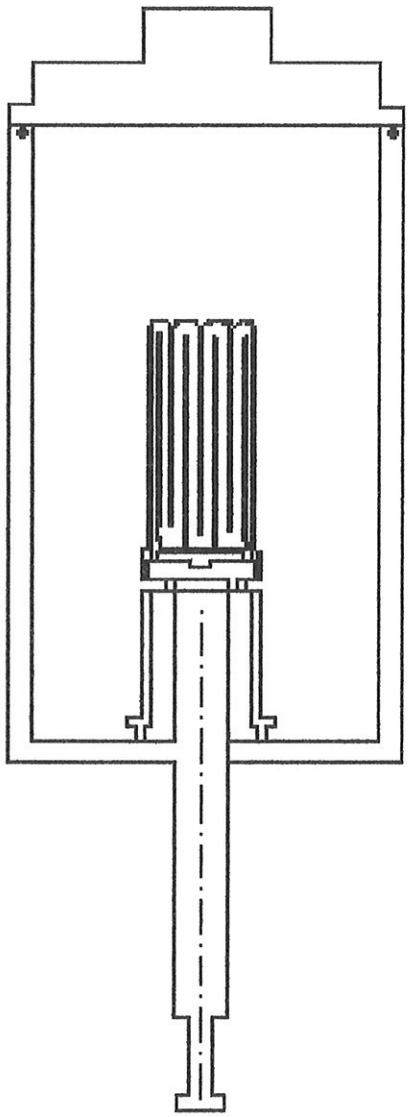


Figura 3.10 Representação esquemática do forno A

Forno B:

Neste segundo sistema, cuja representação esquemática está na figura 3.11, um fio de Kanthal (de diâmetro igual a 1,02 mm) foi uniformemente enrolado com passo de 2 mm sobre tubo de alumina de uma polegada de diâmetro externo e 23 cm de comprimento. Foram feitos dois enrolamentos idênticos, e ligados independentemente a controladores de potência e de temperatura. Como isolante térmico utilizamos manta de fibra. Utilizamos, para sustentação do cadinho, uma haste de quartzo ao invés da haste metálica utilizada no forno A, para evitar grandes perdas de calor por condução através dela. O acoplamento ao motor, e o motor usado para o

abaixamento do cadinho foram os mesmos do forno A. O sistema é aberto, tendo sido projetado para operar com ampolas seladas em seu interior.

Como os dois enrolamentos foram montados separadamente e são controlados independemente, podemos alterar a forma do perfil e o gradiente de temperatura axial na interface

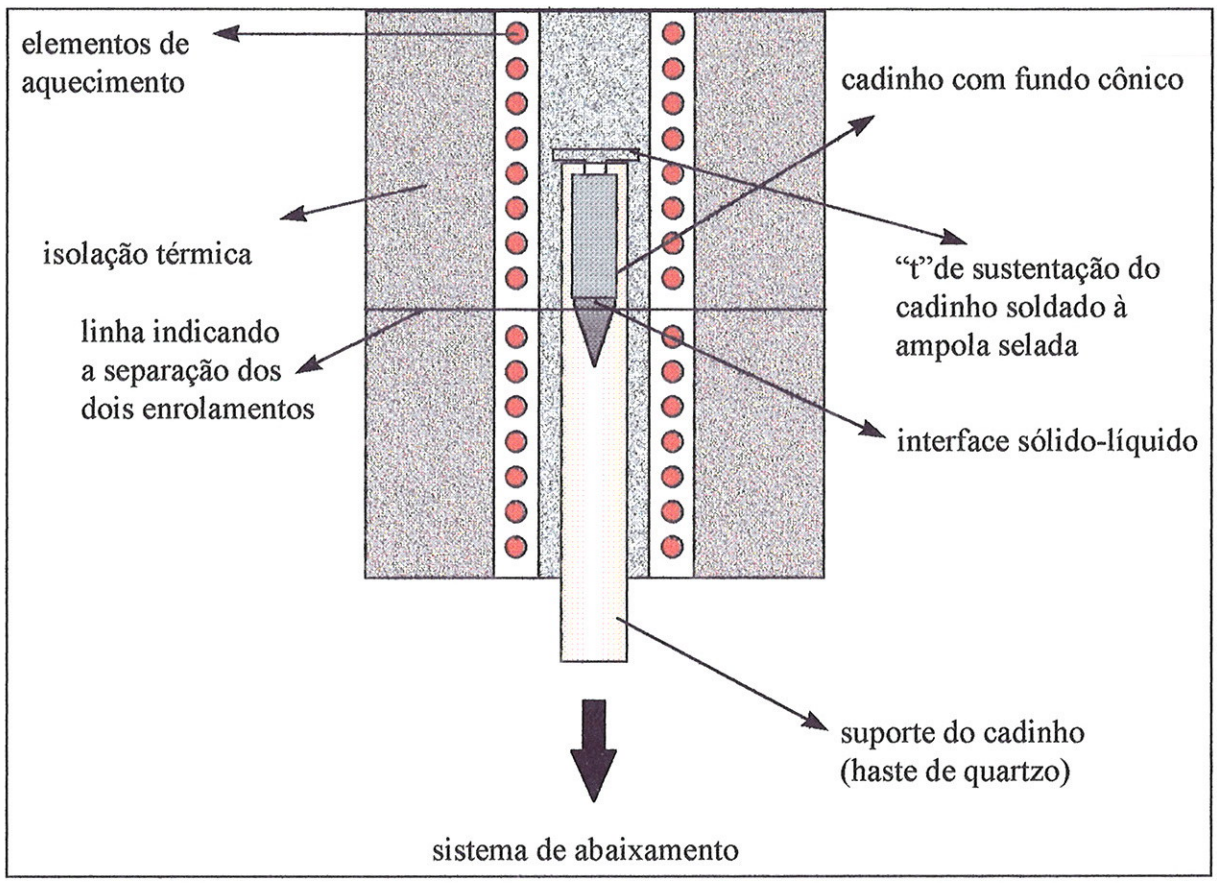


Figura 3.11. Representação esquemática da configuração B.

sólido-líquido. Este sistema embora muito mais simples que o forno A, é mais versátil por nos permitir alterações no gradiente de temperatura axial, e o monitoramento da temperatura em cada experimento.

Perfil e gradiente de temperatura

Foram medidos diversos perfis de temperatura com o forno vazio. Um termopar foi fixado internamente à haste de quartzo que sustenta o cadinho e utilizamos um guia de quartzo para garantir que o termopar permanecesse no centro da haste. O conjunto foi posto em

movimento, e uma vez conhecida sua velocidade, temos como resultado o perfil temperatura em função da distância.

As temperaturas dos controladores dos enrolamentos foram ajustadas adequadamente para obtermos uma faixa linear de temperatura ao longo da interface sólido-líquido e ao mesmo tempo, um elevado gradiente de temperatura.Verificamos, também, o tempo de estabilização médio para que se possa iniciar o abaixamento do cadinho (figura 3.12). Este tempo

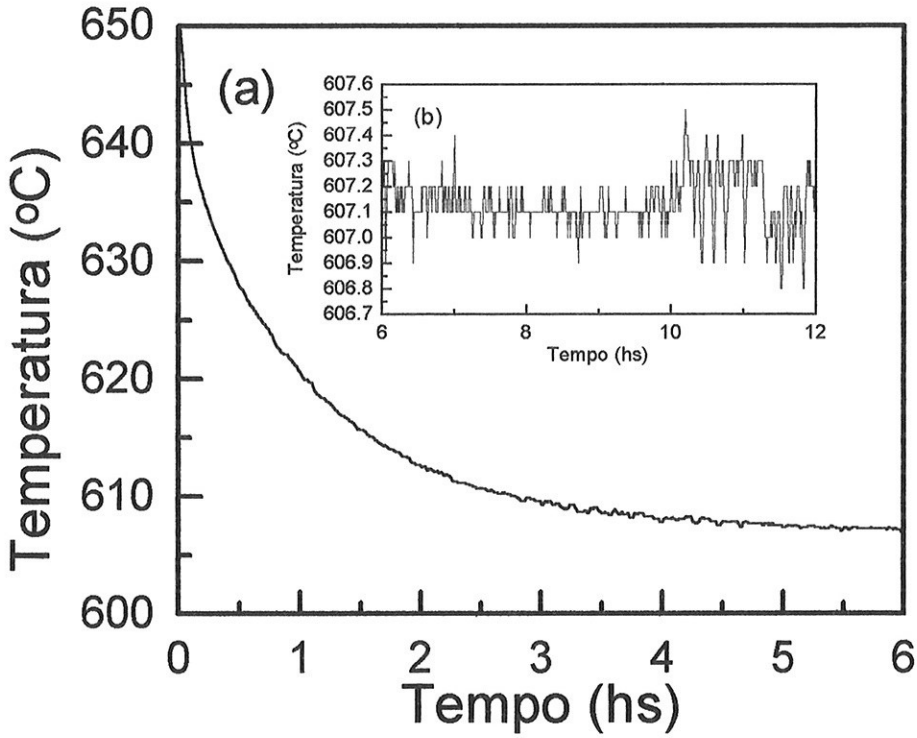


Figura 3.12 -(a) Tempo de estabilização.(b) Oscilações de temperatura medidas no estado estacionário

corresponde ao intervalo entre o instante em que a temperatura do controlador atinge o valor programado e aquele em que a temperatura, no temopar interno à haste, atinge o estado estacionário. Neste estado de equilíbrio as oscilações de temperatura são inferiores a ±0,5 °C (figura 3.12.b).

Na figura 3.13, podemos ver, para uma região que contém os pontos de fusão do telureto de bismuto e do telureto de antimônio, alguns perfis em que a temperatura do enrolamento

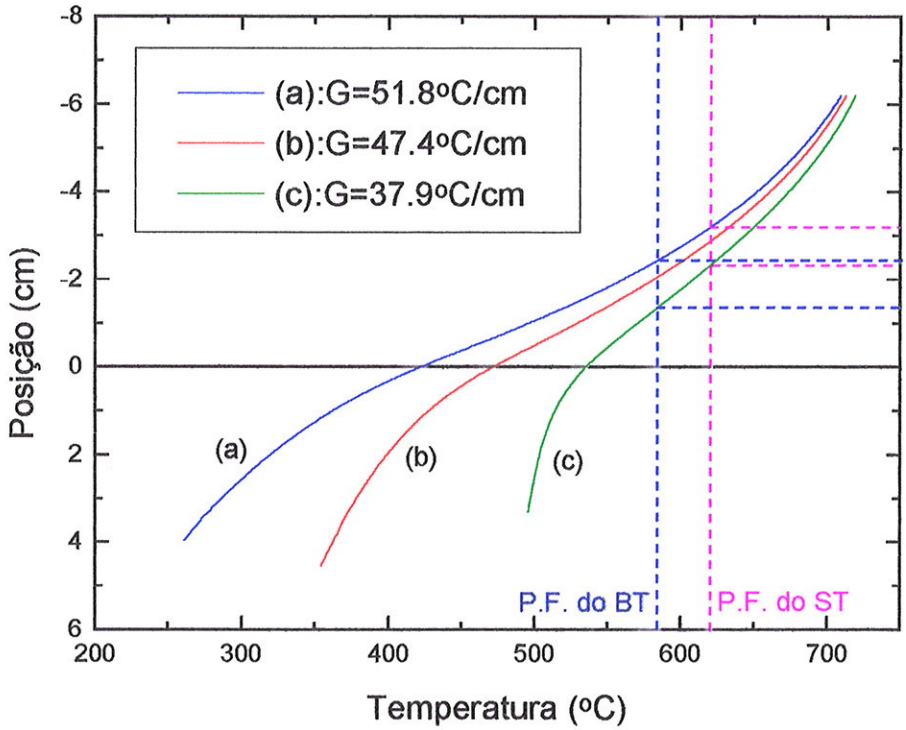


Figura 3.13 - Diferentes perfis e gradientes de temperatura axial. A posição zero indica a separação dos enrolamentos.Note que para altos gradientes de temperatura o ponto de fusão do telureto de bismuto e do telureto de antimônio estão deslocados para o interior do enrolamento superior.

superior foi mantida fixa e a temperatura do enrolamento inferior foi modificada. Isto resultou em gradientes de temperatura de 37,9 47,4 e 51,8 °C/cm. A distância é medida a partir do topo do enrolamento superior, e a linha de zero indica a separação entre os enrolamentos. É possível constatarmos que há um deslocamento da posição correspondente à temperatura do ponto de fusão do telureto de bismuto (ou do telureto de antimônio) em direção ao enrolamento superior para gradientes de temperatura mais altos (linhas tracejadas na figura), e entre o menor e o maior gradiente medidos este deslocamento é aproxiamadamente 10 mm. Um outro perfil mostrando a distribuição de temperatura ao longo de todo o enrolamento superior pode ser visto na figura 3.14.

Para este, o perfil é quase parabólico o que é característico de enrolamento uniforme. Por outro lado, na região inferior começa ocorrer o acoplamento térmico entre os enrolamentos, modificando sensivelmente o comportamento anterior (parabólico). É importante salientarmos que para os comprimentos de ampolas utilizados a carga de material nelas colocada encontrava-se totalmente fundida no início do processo de crescimento.

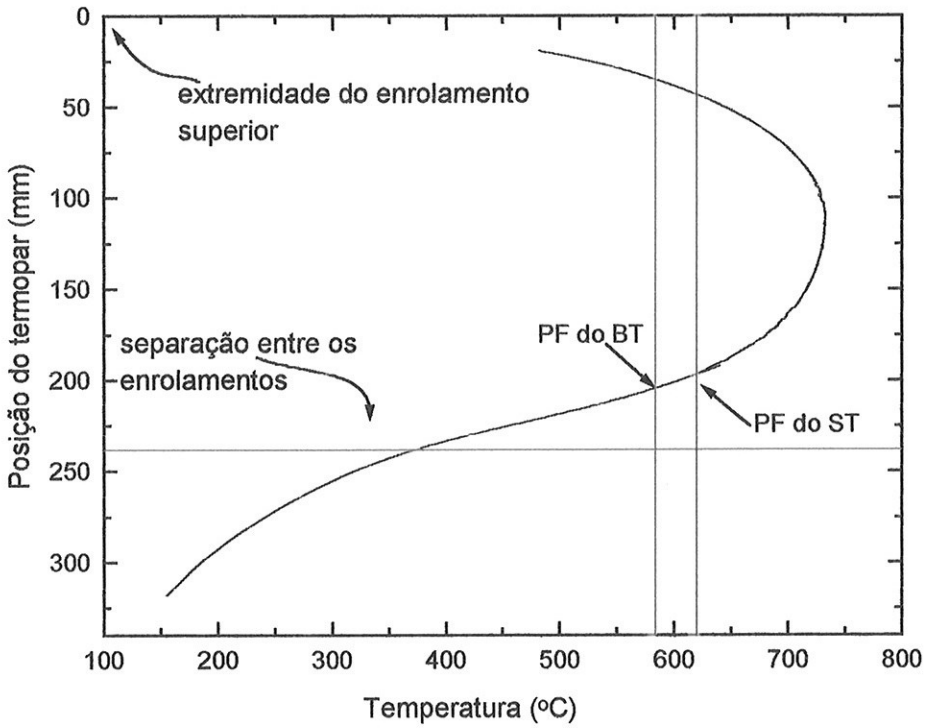


Figura 3.14 - Perfil de temperatura do enrolamento superior, com indicação da separação dos enrolamentos e linhas indicando os pontos de fusão do telureto de bismuto e do telureto de antimônio.

CAPÍTULO 4

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE TELURETO DE BISMUTO

4.1 Considerações sobre a ampola e procedimento de limpeza

As ampolas que utilizamos foram de quartzo liso, sem estrias, de fundo cônico (para que a cristalização se inicie a partir de um , ou poucos, núcleos), e com as seguintes dimensões: comprimento do cone entre 10 e 15 mm e ângulo de formação variável; comprimento total variável de acordo com a carga colocada na ampola; diâmetro externo de 10 mm para os materiais preparados no forno B e de 15 mm, para os preparados no forno A, e 1 mm de espessura de parede.

O procedimento experimental desenvolvido para a limpeza das ampolas e das barquinhas (cilindro de quartzo cortado diametralmente com as estremidades fechadas e jateado internamente) utilizadas no processo de síntese, pode ser dividido em três etapas principais. Inicialmente cada ampola, previamente soldada a uma junta de quartzo, foi deixada de molho em solução de água destilada e detergente por no mínimo 24 horas, para remoção de pó e possíveis gorduras; seguem-se enxágues sucessivos com água destilada. Na seqüência, o volume da ampola foi preenchido por uma solução de HF e HNO_3, em partes iguais, para retirar eventual detergente adsorvido nas paredes e/ou impurezas químicas inorgânicas. Esta solução foi mantida por 15 minutos na ampola. Traços dos ácidos são removidos por sucessivos enxagues em água destilada

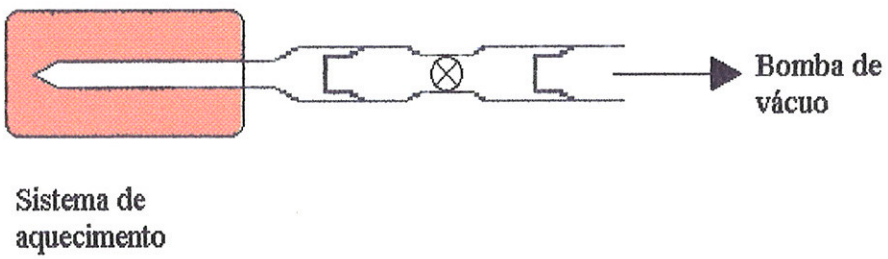


Figura 4.1-Representação esquemática da etapa final do processo de limpeza e tratamento da ampola

(algumas vezes utilizamos água deionizada) e a primeira secagem foi feita com metanol. A ampola foi então acoplada num sistema em que foi possível aquecê-la e ao mesmo tempo efetuarmos um bombeamento de gases, (representado na figura 4.1). Esta permaneceu por aproximadamente 6 horas a 800 °C à pressão de 5×10^{-5} Torr. Este procedimento tentou eliminar quaisquer materiais adsorvidos, principalmente, na parede da ampola, que tem efeito pronunciado no processo de crescimento, podendo atuar como fontes de nucleação espúria. A secagem final, no caso das barquinhas foi feita a uma temperatura menor (500 °C) e num forno horizontal aberto, sob fluxo de gás (5%H_2 e 95 %N_2).

4.2 Tratamento inicial, síntese e características dos materiais preparados

Depois de pesados na proporção molar desejada, os elementos foram colocados na ampola previamente limpa e evacuada atingindo-se uma pressão entre 5×10^{-6} e 5×10^{-5} Torr. A qualidade dos materiais resultantes depende fortemente desta etapa de preparação. Diversos procedimentos foram utilizados e estão descritos abaixo, até a obtenção de um cristal sem aderência às paredes da ampola.

Para o BT1, utilizamos Bi e Te da Spex, com 5N de pureza nominal. Estando a ampola carregada, esta foi evacuada, e aquecida rapidamente até 500 °C. Foram realizados, então, sucessivos aquecimentos e resfriamentos entre 500 e 750 °C, alternando-se as condições de vácuo. Quando o material se encontrava na fase líquida, a válvula que interliga a ampola ao sistema de bombeamento permanecia fechada. O objetivo deste procedimento foi o de extrair impurezas voláteis. Depois de solidificado, a válvula era aberta, de tal forma que a pressão diminuisse até o valor inicial antes do aquecimento. Depois de efetuados cinco destes ciclos, o material foi lentamente resfriado. Verificamos a presença de um filme bastante espesso na região superior da ampola. Depois de selada efetuamos um processo de síntese posterior, 12 h a 800 °C para homogeneização. Após resfriar lentamente, a ampola foi então levada ao forno de Bridgman (configuração A). O cristal resultante deste tratamento, apresentou uma quantidade enorme de bolhas em toda sua superfície externa, além de molhar completamente a ampola, conforme podemos ver na figura 4.2.

Para minimizarmos o filme espesso que surgiu na ampola, e numa tentativa de eliminar óxidos ou impurezas que provocaram o molhamento do material nas paredes da ampola,

optamos, para o conjunto de teluretos de bismuto tipo-p preparados na seqüência, BT2,3,4, e 5, por uma alteração no procedimento experimental.

Figura 4.2- Aspectos do cristal 3 após crescimento, mostrando a existência de bolhas por toda a superfície.

A ampola carregada com os elementos, ficou sob vácuo dinâmico (10^{-5} Torr) durante várias horas (mínimo de 4 h), à temperatura ambiente, para então ser selada. A ampola selada, foi então aquecida num forno tipo mufla, por 12 h em 800 °C e resfriada lentamente (idêntico ao BT1). Os cristais resultantes, também apresentaram bolhas, só que em quantidade um pouco menor do que o cristal 1 e não em toda a extensão. Embora estes cristais apresentassem melhor aspecto, todos aderiram à parede da ampola, em algumas regiões ficando o quartzo esbranquiçado e em outras amarelado. Nas regiões correspondentes no cristal, este fica opaco, diferentemente do restante em que a superfície fica com caráter metálico (quase espelhado), como podemos ver, por exemplo, a superfície do cristal 1 na figura 4.2.

Figura 4.3- Aspectos do BT3 após crescimento evidenciando a presença de bolhas, e a região mais opaca da segunda metade conseqüência de aderência à parede da ampola.

Como os cristais ainda aderiram à ampola, realizamos uma nova tentativa, ou seja, tratamos os elementos Bi e Te individualmente. No tratamento individual do bismuto, foi feita a fusão deste sob fluxo de uma mistura gasosa (5% H_2 + 95% N_2), e estando o material na fase líquida provocamos vibrações mecânicas na ampola, visualizando eliminação de uma grande quantidade bolhas. O material resultante ficou completamente sem bolhas, e extremamente brilhante. A tentativa de tratar o Te foi um insucesso, pois no processo de resfriamento a maior parte do material (aproximadamente 2/3 da carga inicial) evaporou acabando por se condensar nas paredes da haste que interliga a ampola à junta de quartzo. Embora o tratamento do Te não tenha fornecido um resultado positivo, o do Bi foi animador, sugerindo-nos a fazer o aquecimento e a reação dos elementos de partida, na ampola sob fluxo de gás, para os materiais a serem preparados seqüencialmente (BT 6, 7 e 8 todos tipo-n). Como os tratamentos tiveram suas particularidades e

possivelmente justifiquem as diferenças existentes entre os cristais, detalhar-los-emos a seguir.

A ampola, destinada à formação dos BT6 e 7, carregada com os elementos pesados nas proporções desejadas (o bismuto foi colocado sobre o telúrio), foi conectada ao sistema que nos permite fazer vácuo. Sob vácuo dinâmico, a ampola foi aquecida rapidamente até 170 °C (as temperaturas citadas são as do termopar de controle que estava encostado na resistência do forno. No interior da ampola a temperatura é da ordem de 100 °C acima desta); ao perceber o início da fusão do Bi, fechamos a válvula do sistema de vácuo e uma mistura de gases de H_2 (5 %) e N_2 (95 %) foi permitida passar pelo conjunto. Esta mistura cria uma atmosfera redutora evitando assim a formação de compostos óxidos. A entrada de gás foi fechada e o sistema foi novamente bombeado. Este procedimento foi repetido três vezes. Parte do bismuto reagiu com telúrio, e ocorreu a formação de uma camada esbranquiçada na superfície superior da ampola. Permanecendo a ampola mais um tempo nesta temperatura, ocorreu a fusão total do bismuto, e por mais duas vezes fizemos o processo de inserção de gás no sistema. Mantendo o material sob vácuo dinâmico a temperatura foi então aumentada a 200 °C,quando verificamos a reação total do bismuto com telúrio e a solidificação do composto. A temperatura foi novamente aumentada, gradativamente, até 450 °C quando iniciou-se a fusão do composto; verificamos a presença de um filme na haste de prolongamento da ampola na altura correspondente à boca do forno. A 480 °C, ainda sob vácuo dinâmico, o material estava totalmente líquido e então provocamos externamente vibrações na ampola, retirando uma grande quantidade de bolhas (no BT 7, o material fundido foi mantido sob condições de alto vácuo e entrou em ebulição). A válvula que interligava a ampola à bomba de vácuo foi fechada e o interior da ampola foi preenchido com gás, de tal maneira que o material ficou em atmosfera da mistura de gases. A temperatura foi elevada até 550 °C, e então iniciamos o resfriamento lento (7 h para atingir a temperatura ambiente). Estando à temperatura ambiente, o sistema foi evacuado e fizemos a selagem da ampola. Soldamos externamente a cada ampola selada, uma haste de quartzo de aproximadamente 30 cm de comprimento com a função de possibilitar vibrações mecânicas forçadas externamente no material, quando estes estavam fundidos, durante a etapa de homogeneização (12h a 800 °C).

Como no tratamento do BT 7 percebemos um início de ebulição decidimos, na preparação do BT8, para que não houvesse grandes perdas de Te, fazer o aquecimento e inserir gás no interior da ampola antes da fusão total do composto. Assim neste tratamento, o aquecimento foi até 300 °C (aproximadamente 400 °C no interior da ampola, pouco antes do

ponto de fusão do telúrio). A ampola foi lentamente resfriada sob vácuo, e então selada. Efetuou-se a síntese e homogeneização nas condições anteriores.

Os materiais 6, 7 e 8, após a etapa de síntese e homogeneização, apresentaram-se com marcas de bolhas de diferentes tamamnhos distribuídas pela superfície externas. Nos BT6 e BT7 não visualizamos nenhuma bolha no cone inicial. No caso do BT8 inclusive no cone havia bolhas. Após o crescimento, estes cristais apresentaram uma quantidade de bolhas muito reduzida comparando-se aos BT2, 3, 4 e 5, como podemos ver na figura 4.4. Também o tratamento sob fluxo melhorou significativamente a superfície externa dos cristais, deixando-os mais brilhantes, com uma área "opaca" bem menor que no caso dos BT 2, 3, 4 e 5. Duas constatações nestes processos foram evidenciadas: a observação de tons mais escuros no cone inicial, característicos de

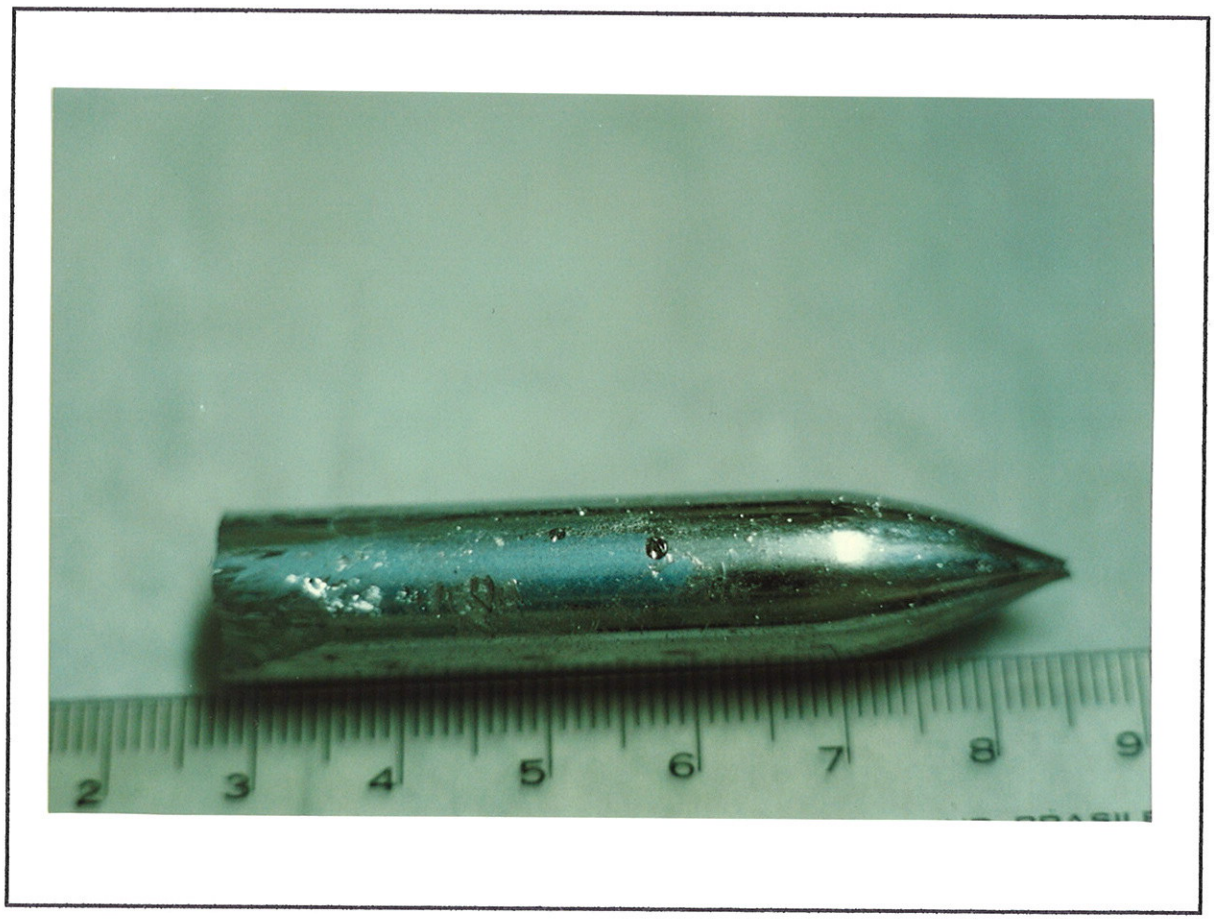


Figura 4.4 - Aspectos do cristal 7 após crescimento. Cristal com menor quantidade de bolhas que os anteriores.

Te (como veremos na análise de microscopia eletrônica - há presença de fase de Te ao longo destes cristais e isto pode estar associado a não homogeneização do material), e a continuidade da

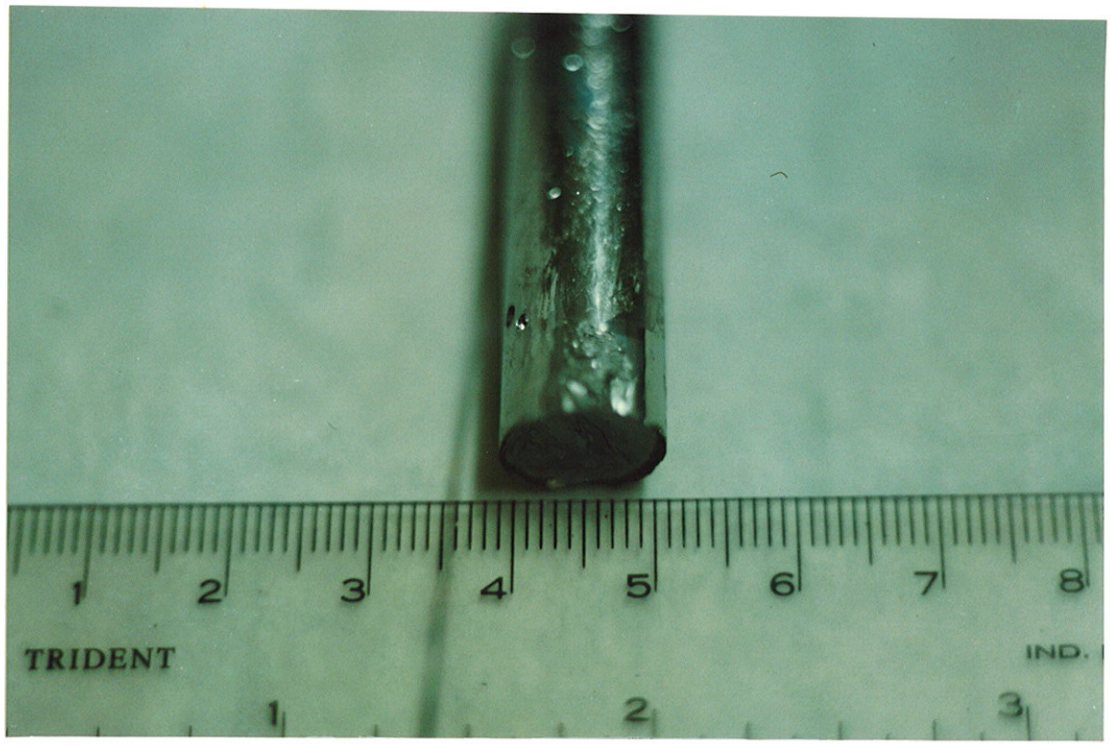


Figura 4.5 - Detalhe da face final do BT7, mostrando a pequena concavidade.

adesão dos cristais nas paredes das ampolas. Assim, apesar da melhora qualitativa do aspecto dos cristais, em relação aos anteriores, o processo de tratamento ainda não se apresentou satisfatório. Também passamos a verificar a dificuldade em controlar o aparecimento e a eliminação de bolhas. Tivemos informações dos materiais, em três diferentes etapas: após o tratamento inicial; após a síntese a 800 °C e após o crescimento. Vimos então que de uma etapa para outra, foi possível o surgimento em diferentes posições na ampola de bolhas, bem como o desaparecimento após alguma etapa sem haver um comportamento sistemático. Uma fotografia da face final característica dos materiais preparados na configuração A é mostrada na figura 4.5.

No tratamento do BT9 efetuamos uma fusão do mesmo modo que a fusão do BT8. Depois de selada a ampola reparamos que ficou um pequeno furo. A ampola foi quebrada, o material foi triturado, e colocado em nova ampola previamente limpa. Fizemos então uma fusão do composto sob vácuo (20 mTorr) . Após o resfriamento a ampola foi selada e efetuada a síntese. Ao retirar do forno a ampola estava trincada e foi então quebrada; o material foi triturado e carregado em nova ampola; o material foi aquecido rapidamente até começar a fundir quando foi fechada a válvula que permite o bombeamento de gases. Depois de fundido, o conjunto foi resfriado, foi feito

vácuo e a ampola foi selada. Depois de selada verificamos uma trinca na ampola. Ainda assim esta foi colocada no forno para crescimento. Estas várias fusões e bombeamentos acarretaram em consideráveis desvios da estequiometria, como veremos na análise de composição. O resultado deste cristal, BT9, o primeiro a ser preparado no forno B, foi um material mais escurecido, com tons de azul pela sua superfície externa, revelando oxidação. Uma quantidade de bolhas maior que a dos BT 6, 7 e 8 apareceu na superfície, como podemos notar na figura 4.6. A extremidade final deste material encontra-se mais plana que para os cristais crescidos no forno A, como podemos ver na figura 4.7.

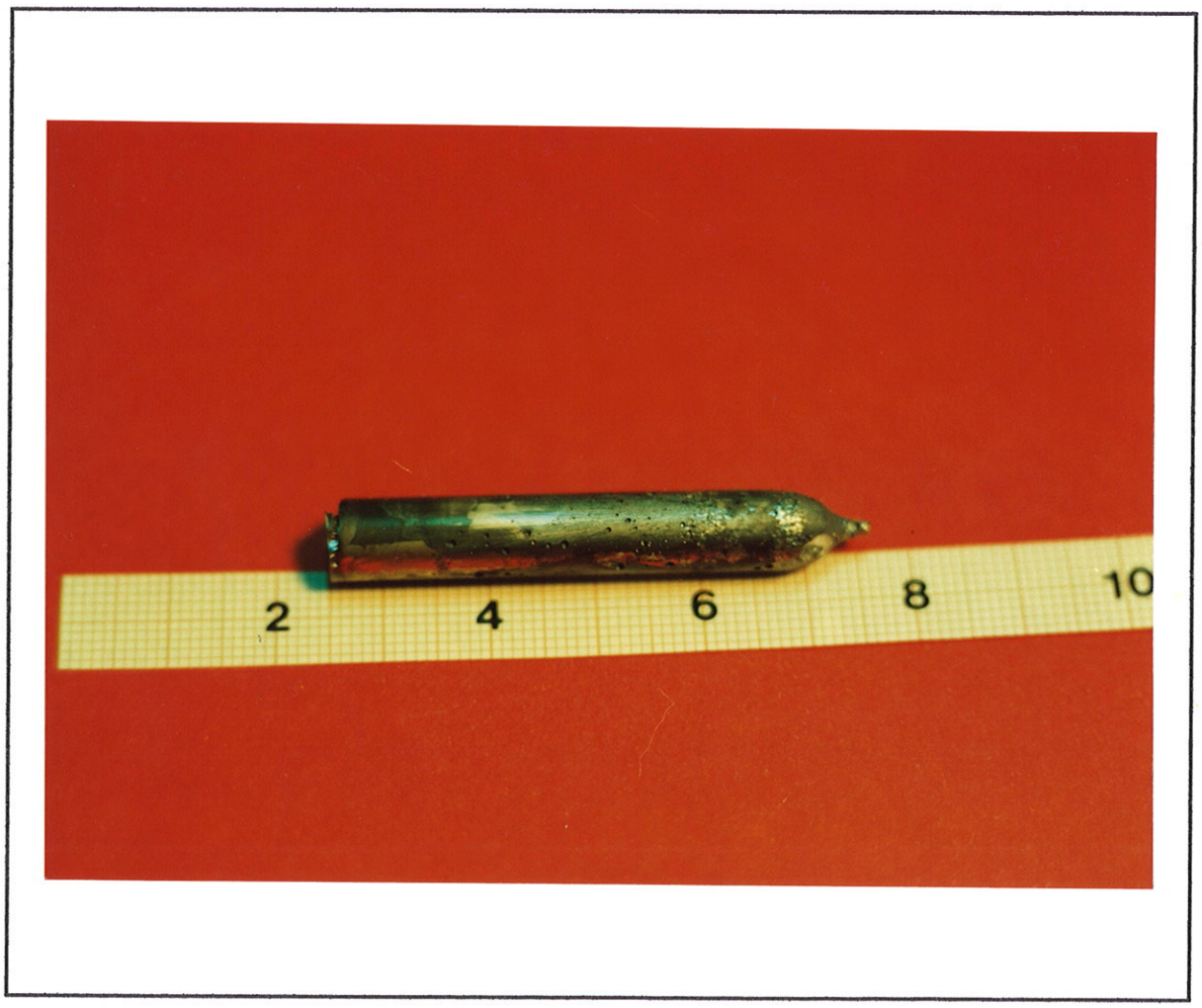


Figura 4.6 - Aspectos do BT9 , salientando a existência de bolhas e superfície oxidada, devido à trinca no processo de preparação.

Figura 4.7 - Detalhe da face final do BT9 que é praticamente plana

Do resultado do experimento BT9, resolvemos verificar a ação do telureto de bismuto na fase líquida sobre a ampola de quartzo e, deste modo, tentar evidenciar o que seria o responsável pelo molhamento do cristal. Uma ampola contendo bismuto e telúrio, nas proporções para formar telureto bismuto na composição estequiométrica, foi selada à vácuo, e sofreu uma fusão e um processo de síntese similar aos anteriores (12 h a 800 °C). Podemos notar na figura 4.8 o quanto óxidos existentes no material "atacam" o quartzo, deixando-o esbranquiçado, nas regiões onde não havia telureto de bismuto, e um filme de tonalidade dourada surgiu entre o material e a ampola.Atribuímos a estes resultados a formação de óxido entre bismuto e o quartzo, mas não quantificamos. Acreditamos ser o bismuto o principal formador de óxido com o quartzo, devido a grande quantidade de compostos existentes com óxido de bismuto e óxido de silício. Depois de quebrada a ampola, verificamos também que o material estava limpo, mas opaco, e que toda a "sujeira" ficou na ampola. Na figura 4.8, notamos também a quantidade de bolhas formada.

Após a forte evidência de formação de óxido, alteramos o procedimento experimental completamente. Na preparação do próximo cristal, BT10 (tipo-n), utilizamos um

Figura 4.8 - Ampola de quartzo "atacada" devido à reação de telureto de bismuto, e com superfície de contato com o material amarelada.

forno horizontal transparente onde se pode acompanhar o processo de fusão, em barquinhas, e submetidos a fluxo de gás.

Utilizamos o material reagido extraído da ampola mostrada na figura 4.8 e colocamos um excesso de massa de telúrio para que a fração molar inicial fosse 64.5 át % de telúrio. Efetuamos uma fusão, sob fluxo de gás (H_2 e N_2) num sistema horizontal e transparente. O fluxo de gás percorre o sistema desde o início do aquecimento até o resfriamento. O material resultante deste primeiro tratamento, apresenta-se muito brilhante, com alguns pontos de material não reagido (provavelmente o excesso de telúrio colocado) em diversas regiões. O material estava todo grudado na barquinha, mas depois de desgrudado não se via manchas amarelas, comumente encontradas após o primeiro tratamento, nesta superfície de contato. Este tratamento, acarreta em perda de massa, que supomos ser de telúrio, por este apresentar alta pressão de vapor. Calculamos qual deveria ser a composição deste composto nesta etapa. Foi feito um segundo tratamento, e o resultado foi de um material com mínimos pontos de "sujeira", na superfície livre e com aspecto

metálico. Medimos a perda de massa durante este tratamento e verificamos que a composição em porcentagem atômica final de Te foi de 63,7 át. %. Depois de retirado da barquinha, notamos que a superfície de contato se apresenta totalmente metálica sem nenhuma mancha. Há pequenas bolhas nesta superfície, a de maior diâmetro sendo (1,0 ± 0,5) mm. Após a retirada do telureto de bismuto , constatamos que finas camadas deste material permaneceram aderidas à barquinha e com traços de orientação de grãos, devido à grande anisotropia da condutividade térmica do composto. Para o carregamento da ampola, o material não foi triturado e sim partido em pedaços o suficiente para passarem pela haste de interligação junta-ampola.

O material depois de retirado do forno de crescimento apresentou-se com bastante bolhas. Comparativamente ao BT9 foram bolhas de maior diâmetro, estando por todo o cristal e em maior quantidade. O material grudou completamente na ampola deixando-a bastante esbranquiçada (semelhante à figura 4. 8). Não houve formação do cone de cristalização, e na metade do comprimento notamos uma trinca no cristal que corre todo o perímetro. Diante destes

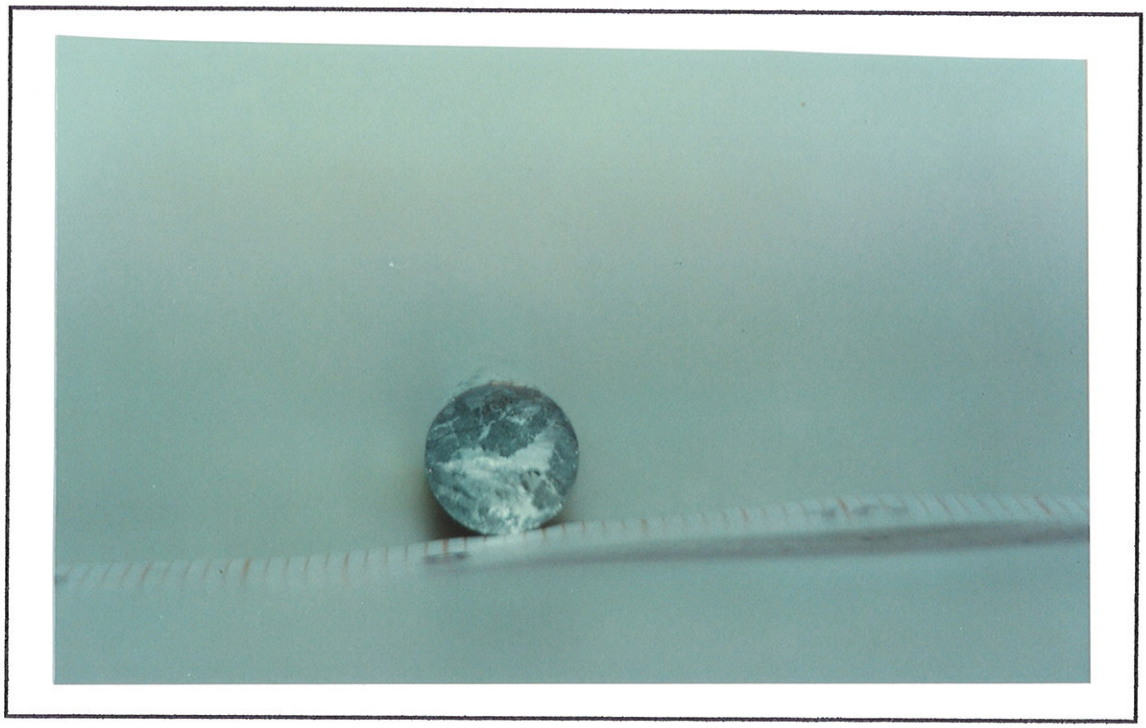


Figura 4.9 - Face final do BT10 a mais côncava dentre os materiais preparados, onde se nota diferenças de tonalidade devido a segregação

resultados, decidimos por fazer novo crescimento neste material. O material foi triturado desta vez, para que as partículas preenchessem o cone, garantindo sua formação. Após o segundo processo

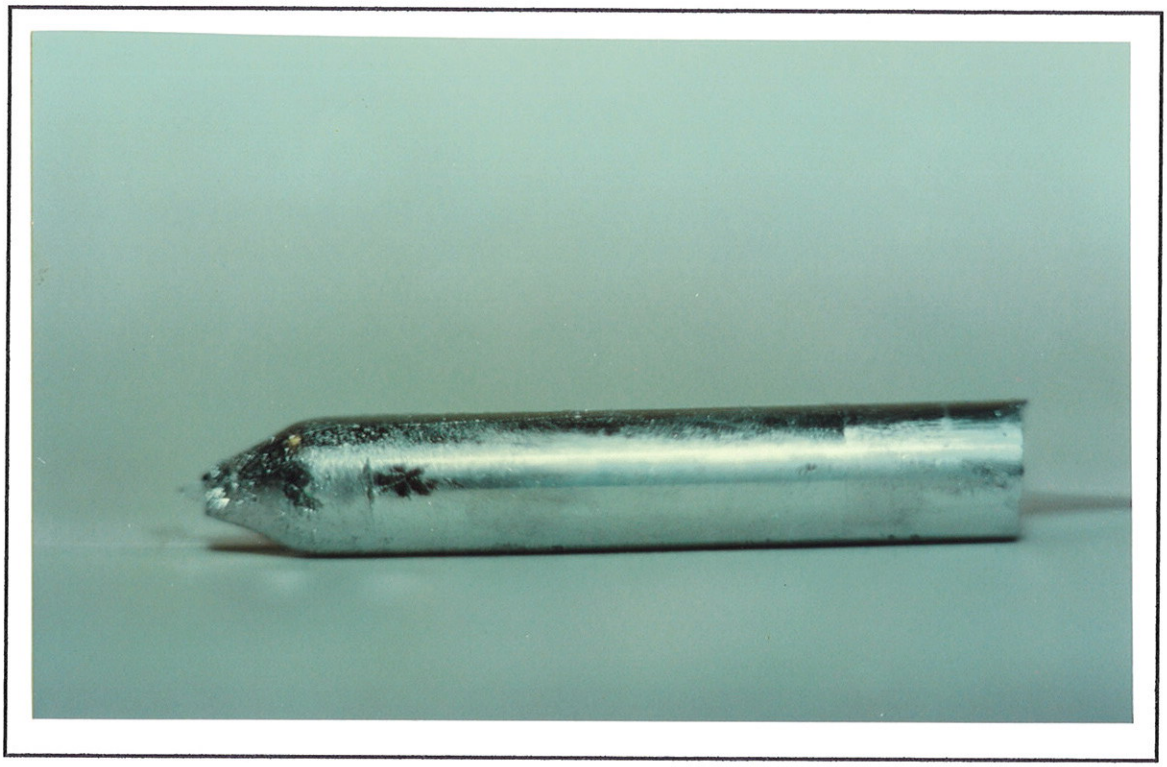


Figura 4.10 - Face do BT10 praticamente sem bolhas.

de crescimento, o material resultante estava extremamente brilhante, sem manchas de oxidação e a interface final foi pronunciadamente côncava. O material grudou completamente na ampola. Foi possível observarmos nesta face final, diferenças de tonalidades, conseqüência de segregação como vemos na figura 4.9. Este material tem uma região ao longo de toda a extensão em que não há bolhas (figura 4.10). Contudo ao longo de outra região (fazendo-se uma rotação de 90 ° em torno do eixo de crescimento) há uma grande quantidade de bolhas por toda a extensão (figura 4.11). É possível ter havido algum deslinhamento da ampola em relação ao eixo térmico do forno, devido à variação de massa na confeccção do *t* de sustentação da ampola.

Na preparação do BT11, utilizamos Bi e Te da Aldrich de baixa pureza (2 N). Cada elemento foi tratado individualmente, no sistema horizontal transparente sob fluxo de (H_2+N_2). Foram feitas diversas fusões até que o material desgrudasse da barquinha e estivesse sem manchas de oxidação. Parte de cada elemento tratado foi pesada para que a composição inicial do material antes de reagir fosse 64.5 at. % de Te. Os elementos foram fundidos e reagiram sob fluxo de gás e o resultado foi um material brilhante que não molhou a barquinha. Medimos a perda de massa neste processo de tratamento, considerando-se a massa perdida como sendo somente de Te, por ter

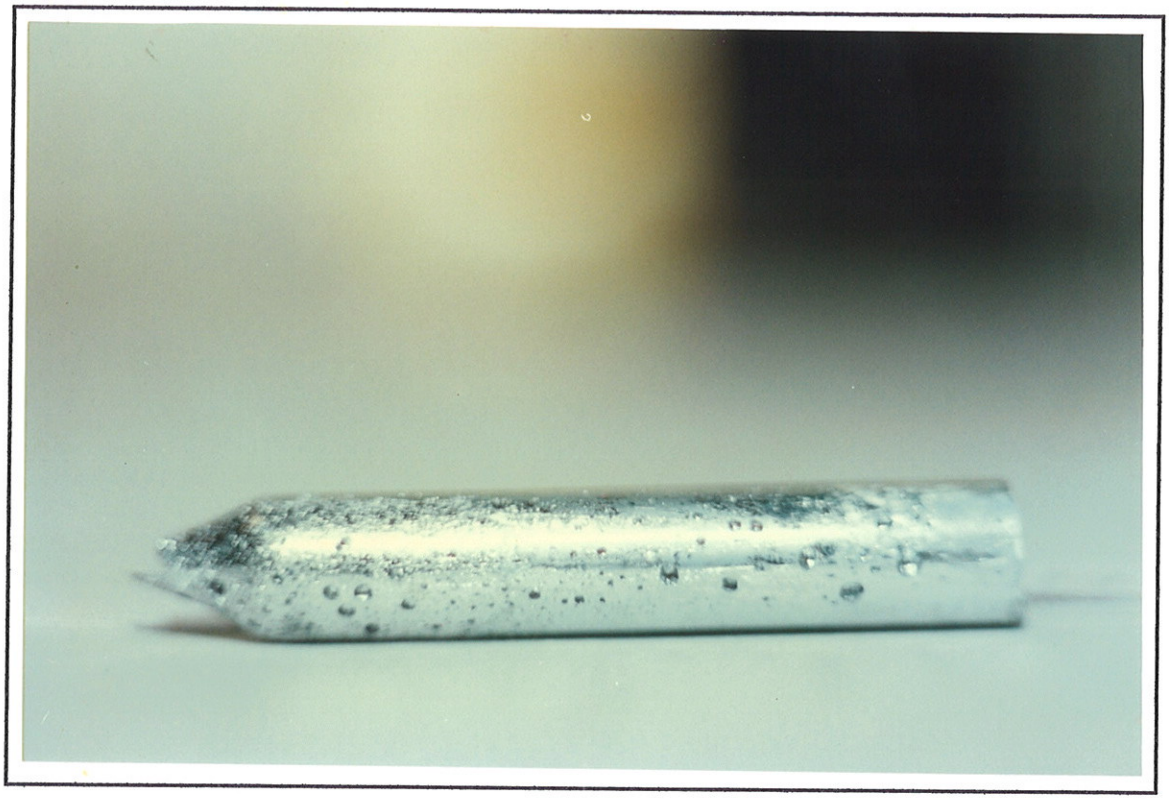


Figura 4.11 - Face girada de 90° da fotografia anterior mostrando a existência de bolhas

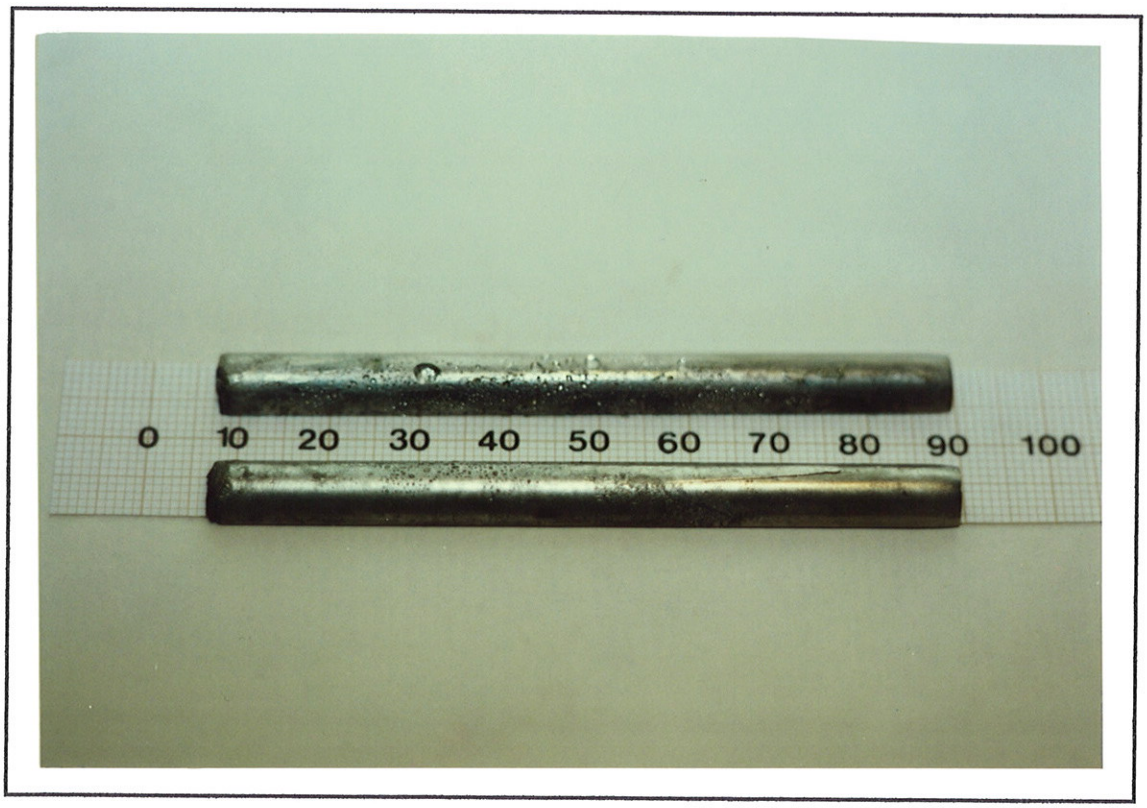


Figura 4.12 - BT11 cortado em duas metades, evidenciando a diferença no tamanho e quantidade de bolhas em cada uma.

maior pressão de vapor e a composição antes do crescimento passou a ser 64,2 át. % de Te e não os 64,5 át. % iniciais colocados.

Como esta carga de material foi maior que para outros cristais, a ampola carregada foi colocada no forno para uma fusão preliminar e futura resselagem. Depois de efetuada a segunda selagem, a ampola foi colocada no forno para uma segunda fusão, onde o material permaneceu fundido por 12 h (T=630 °C) e foi lentamente resfriado. Após a primeira fusão o material apresentava bolhas a partir dos 35 mm do início da ampola. Na região final, observamos camadas ou estrias paralelas ao eixo da ampola e não havia bolhas nesta região. Depois da segunda fusão o material apresentava uma quantidade maior de bolhas, além destas serem de maior diâmetro e maior profundidade que as resultantes da primeira fusão. Na figura 4.12, vemos duas metades cortadas deste cristal após crescimento e a diferença entre uma e outra na quantidade de bolhas. Na figura 4.13 vemos o cone inicial, e que o plano de clivagem está paralelo ao eixo de

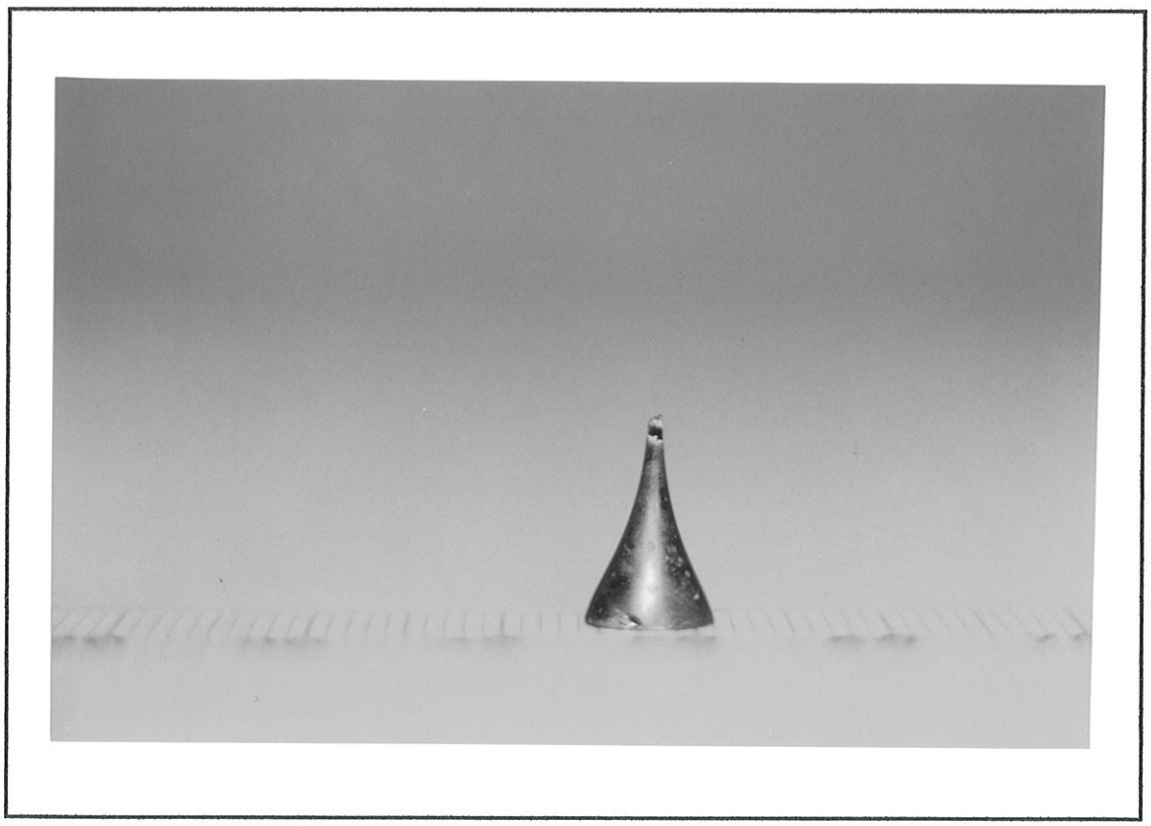


Figura 4.13 - Cone inicial do BT11 evidenciando plano de clivagem paralelo ao eixo de crescimento.

crescimento. Na figura 4.14, podemos ver numa metade polida a existência de segregação (que discutiremos em detalhes na seção 4.3.2) e como esta deixa a superfície mais porosa, mais

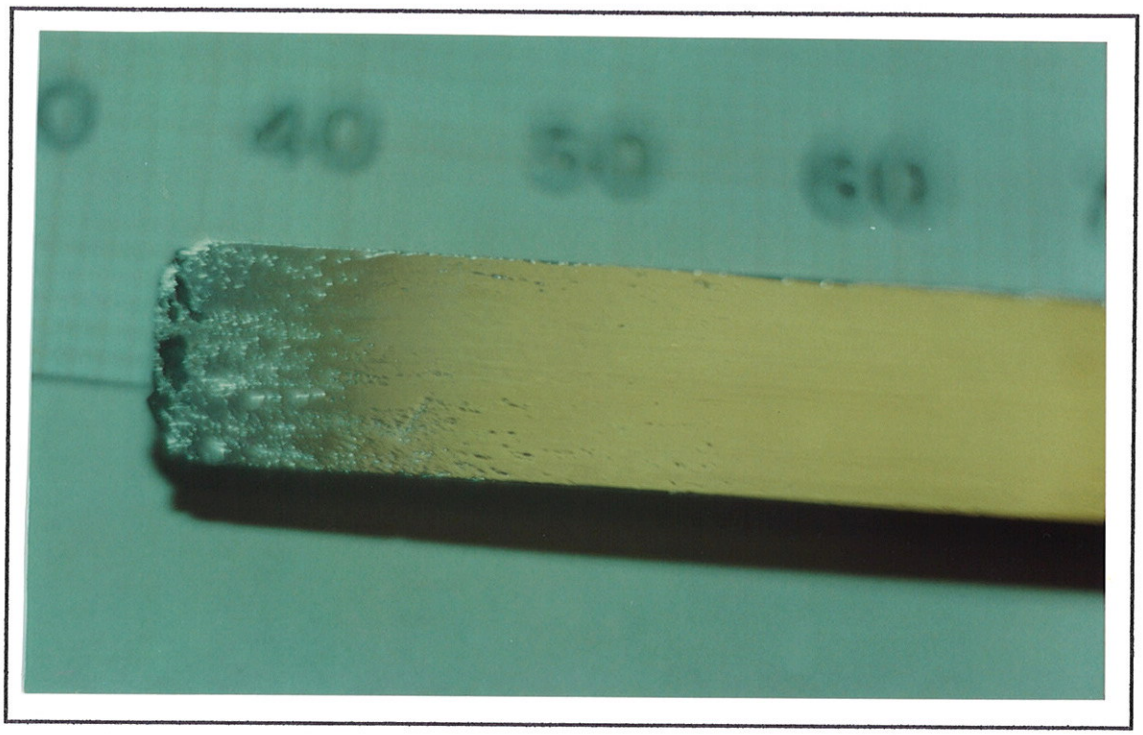


Figura 4.14 - Fotografia mostrando a presença de segregação na região final do BT11

esburacada. A tonalidade amarela no cristal é efeito da iluminação. Este material não aderiu à ampola. Retirado do forno, deslizava livremente dentro da ampola Obtivemos também grãos grandes com comprimento correspondente a quase toda a extensão do cristal. É importante salientar que este procedimento experimental possibilita o uso de materiais de partida de menor pureza química nominal, o que diminui em até cinco vezes o custo de preparação. Além disso, a metodologia pode ser utilizada em outros materiais metálicos ou semicondutores.

Desta família de teluretos de bismuto ainda procuramos verificar a existência de diferenças na forma da interface sólido/líquido nos cristais crescidos e a sua dependência com os sistemas de crescimento utilizados. O conhecimento da forma da interface pode nos fornecer informações sobre a distribuição de temperatura, o nível de tensão que o material pode estar suportando durante o processo de cristalização, a distribuição de impurezas no sólido, etc. Adotamos como procedimento a análise da extremidade final do cristal crescido e a forma de uma

linha que separava o cristal da região segregada; esta somente para cristais de condutividade elétrica do tipo-n.

Para os materiais preparados pela configuração A, as análises de extremidades finais mostraram-nos cristais com interface côncava. No entanto, este fato pode estar mascarado pelo molhamento do telureto de bismuto na ampola. Devido à tensão superficial a extremidade que vemos pode estar com uma maior concavidade do que a interface de crescimento real. Uma interface côncava é extremamente prejudicial ao processo de crescimento porque aumenta o nível de tensão mecânica nos cristais, favorece a inomogeneidade radial em composição e leva a obtenção de materiais com maior grau de policristalinidade, devido à nucleação espúria nas paredes da ampola. Nos experimentos realizados nesta configuração, verificamos que nossos cristais sempre foram policristalinos e com um grande número de grãos. No entanto, as análises de composições radiais não mostraram quaisquer variações dentro do limite da técnica de medida usada. Os materiais preparados no forno B, em que o gradiente de temperatura axial foi maior, o diâmetro da ampola menor e a estabilidade térmica muito maior, apresentaram a interface sólido/líquido quase plana, apesar do BT9 e BT10 terem molhado a ampola.

Apresentamos, na tabela 4.2 (página seguinte), os resultados resumidos dos diferentes processos de síntese para cada material, indicando características gerais como aderência ao quartzo, formação de bolhas, manchas de oxidação e forma da interface. Na tabela 4.3 (página 52) são mostradas algumas das características dos teluretos de bismuto preparados, tais como dimensões, forno de crescimento utilizado, velocidade de abaixamento, tipo de condutividade elétrica e composição de Te na fase líquida.

Tabela 4.2. Resultados do processo de síntese

Cristal	Vácuo alternado com fusão total dos materiais de partida	Vácuo sem fusão completa para reação dos materiais	Homogeneiza-ção (12 h a 800 °C)	Tratamento sob fluxo de gás dos elementos de partida	Resultados	
					quantidade de bolhas	aderência ao quartzo
BT1	Sim	Não	Sim	Não	muitas	Sim
BT2, 3,4 e 5	Não	Sim	Sim	Não	menor que BT1	Sim
BT6 e 7	Sim	Não	Sim	Não	poucas	Sim
BT8	Não	Sim	Sim	Não	poucas	Sim
BT9	Não	Não	Sim	Não	menor que BT2-5, maior que BT6-8	Sim
BT10	Não	Não	Não	Não	variável, dependendo da face	Sim
BT11	Não	Não	Não	Sim	43,45 ± 0,05	Não

Tabela 4.3 Equipamento utilizado, dimensões e velocidades de abaixamento dos materiais preparados.

Cristal	Tipo de condutividade elétrica	Composição na fase líquida de Te	Velocidade média de abaixamento (mm/h)	Comprimento total (mm)	Comprimento com diâmetro constante (mm)	Diâmetro (mm)	Sistema de crescimento utilizado
BT1	p	59,9 %	1,64 ± 0,01	54,90 ± 0,05	41,40 ± 0,05	13,00 ± 0,05	A
BT2	p	59,9 %	0,99 ± 0,01	57,30 ± 0,05	37,70 ± 0,05	12,95 ± 0,05	A
BT3	p	59,9 %	0,51 ± 0,01	55,65 ± 0,05	42,50 ± 0,05	12,95 ± 0,05	A
BT4	p	60,0 %	0,50 ± 0,01	70,90 ± 0,05	56,20 ± 0,05	11,65 ± 0,05	A
BT5	p	60,0 %	0,99 ± 0,01	58,90 ± 0,05	39,60 ± 0,05	13,10 ± 0,05	A
BT6	n	66,0 %*	1,63 ± 0,01	53,95 ± 0,05	44,40 ± 0,05	11,95 ± 0,05	A
BT7	n	66,0 %*	0,99 ± 0,01	53,45 ± 0,05	43,45 ± 0,05	11,65 ± 0,05	A
BT8	n	66,0 %*	0,47 ± 0,01	57,10 ± 0,05	43,60 ± 0,05	11,70 ± 0,05	A
BT9	p	59,9 %*	2,96 ± 0,02	50,70 ± 0,05	43,80 ± 0,05	7,60 ± 0,05	B
BT10	n	63,7 %**	2,90 ± 0,02	62,00 ± 0,05	39,90 ± 0,05	7,70 ± 0,05	B
BT11	n	64,2 %**	2,88 ± 0,02	101,00 ± 0,05	82,30 ± 0,05	7,90 ± 0,05	B

* inicial colocada antes de qualquer tratamento

** ao ser carregada a ampola para o crescimento, já tendo sido descontadas as perdas no processo de tratamento inicial.

4.3 A caracterização dos cristais

4.3.1 Difração de raios-X

Os cristais preparados clivam paralelamente ou com pequenos ângulos de inclinação em relação ao eixo de crescimento. Para uma amostra do BT8, medimos a inclinação de 9,9°. Os planos de clivagem (111) são chamados planos basais e são perpendiculares ao eixo de rotação de ordem três [44]. A identificação destes planos foi obtida através da técnica de retro-reflexão de Laue, colocando-se a face clivada (superfície espelhada) de um cristal perpendicularmente ao feixe de raios-X. O padrão de difração resultante, mostrado na figura 4.15, por exemplo, para uma amostra do BT8, em que os pontos estão bem definidos, confirmou a simetria de ordem 3, característica da estrutura cristalina do material.

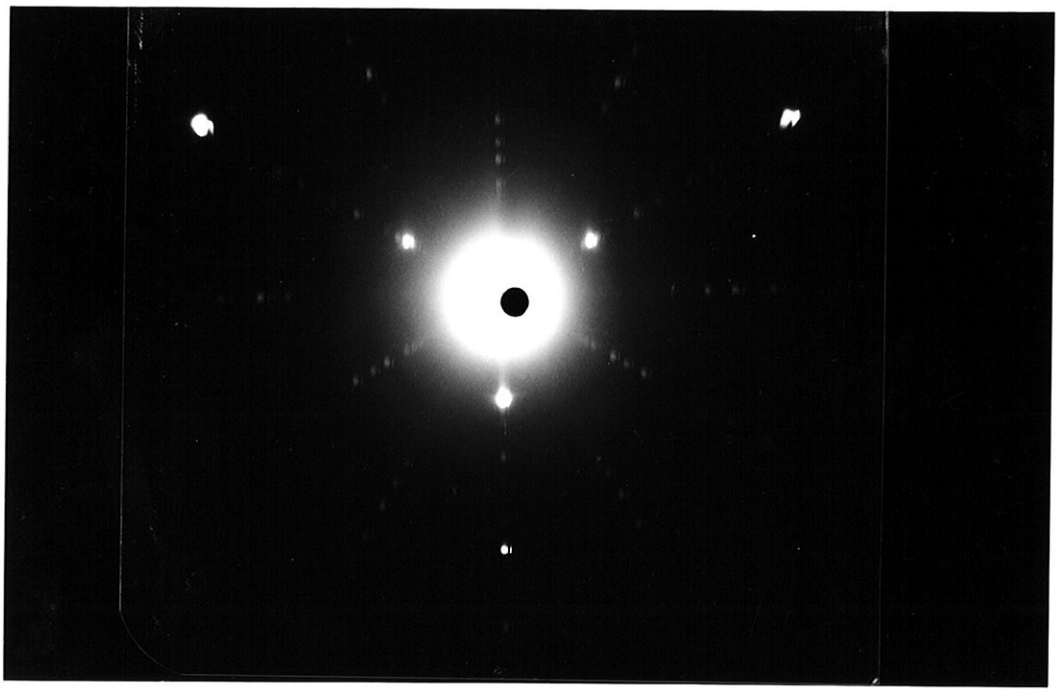


Figura 4.15 - Padrão de difração obtido pela técnica de retro-reflexão de Laue, para um cristal de telureto de bismuto.

Para a confirmação de fase sólida única que estávamos preparando, realizamos difração de raios-X pelo método de pó dos cristais crescidos. Amostras (tipo-p e tipo-n) a serem caracterizadas, foram trituradas e peneiradas, e as medidas foram realizadas utilizando-se um difratômetro Rigaku-Rotaflex modelo RU-200B, com tubo de cobre, radiação CuKα (comprimento de onda de 1,542 Å). Os máximos de difração foram medidos pelo procedimento de varredura por passo (step-scan) usando um passo de 0,02 °, no intervalo de 2θ de 5 a 100 °.

As diferenças entre os materiais tipo-p e tipo-n consistiram em alguns casos em variações na intensidade, não havendo deslocamento significativo de pico de um material para outro. Tendo obtido o difratograma, os resultados foram tratados utilizando-se o método de Rietveld para refinamento de estruturas[45,46]. A utilização deste método permitiu-nos obter os parâmetros de rede para o BT6, e os resultados são:

$$a = 4{,}391(3)\ \text{Å} \quad e \quad c = 30{,}520(6)\ \text{Å}$$

Estes resultados são concordantes com a literatura [30], embora não tenhamos conseguido um bom ajuste. Contudo, como o objetivo era verificar se o material consistia de fase única estes resultados foram satisfatórios. Nas figuras 4.16, (b), (c), (d), (e) e (f) estão as linhas mais intensas de outras fases possíveis (b), (c) e (d), bem como as linhas mais intensas dos elementos Bi (e) e Te (f). A linha mais intensa para todos coincide com a linha mais intensa do Bi_2Te_3. Além disso, os compostos BiTe e Bi_7Te_3 têm parâmetros de rede bastante distintos do Bi_2Te_3 segundo Abrikosov [4,19]. No caso dos elementos Bi e Te, além da linha mais intensa cair sobre a linha mais intensa de Bi_2Te_3 algumas outras linhas caem em posições em que não há reflexões. Assim o composto cujo difratograma é apresentado aparentemente é constituído por uma única fase. No entanto, as análises de microscopia óptica e eletrônica revelaram a presença de fase de Te no cone da amostra de onde foi triturado o material para ser analisado.

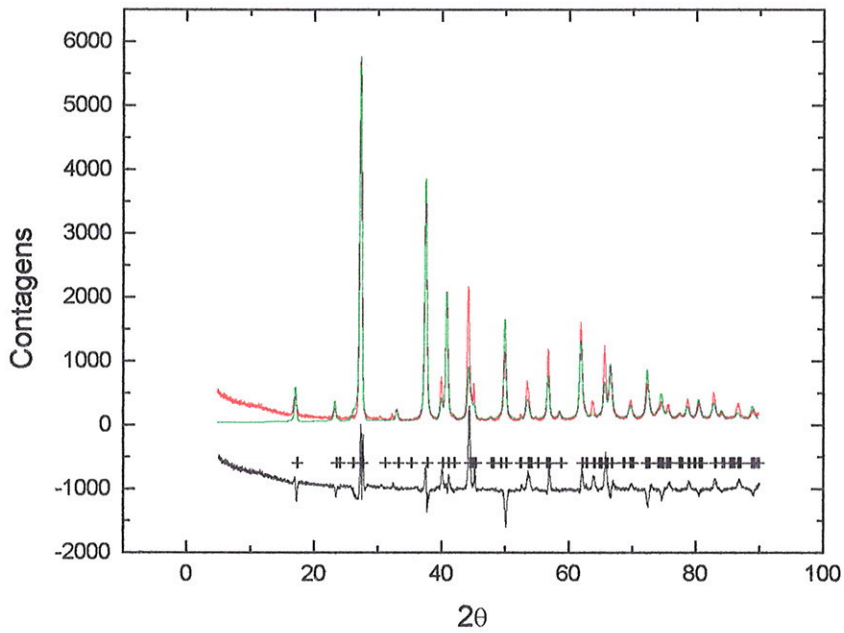


Figura 4.16 -(a) Difratograma do pó efetuado para BT6. A linha em vermelho é o difratograma experimental; em verde o calculado pelo método de Rietveld, as cruzes indicam os pontos de difração de Bragg e a curva em preto é a diferença entre o difratograma experimental e o teórico.

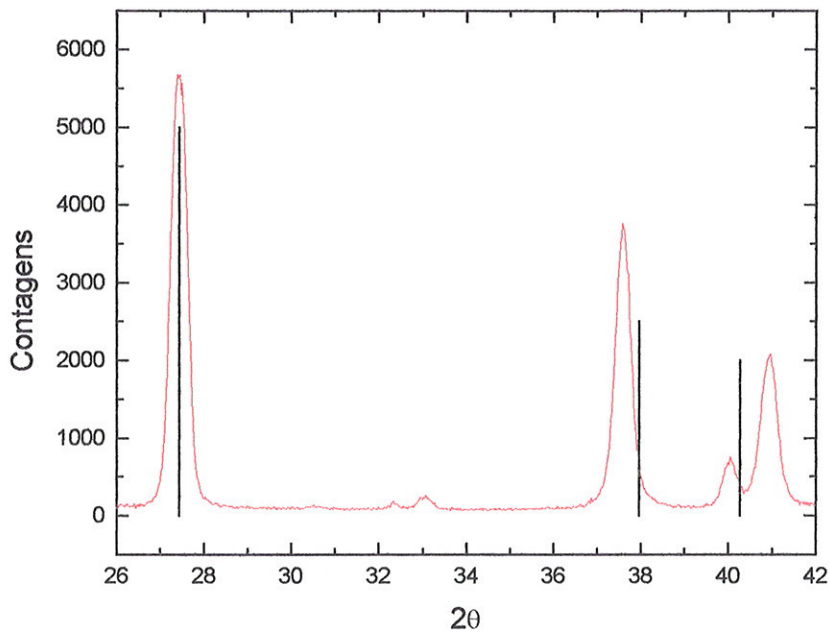


Figura 4.16 (b) - Região do difratograma experimental que contém as três linhas mais intensas da fase Bi_7Te_3

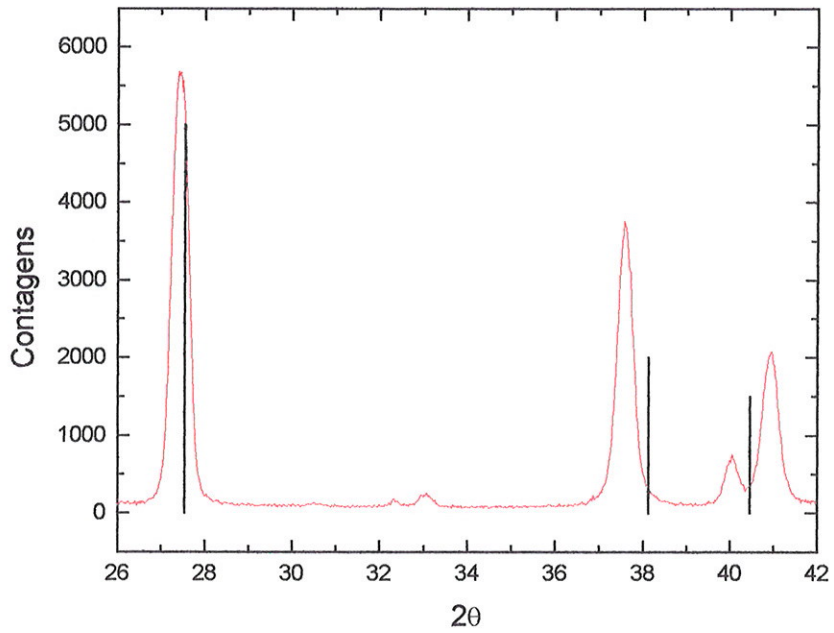


Figura 4.16 (c) - Região do difratograma experimental que contém as três linhas mais intensas da fase Bi_4Te_3

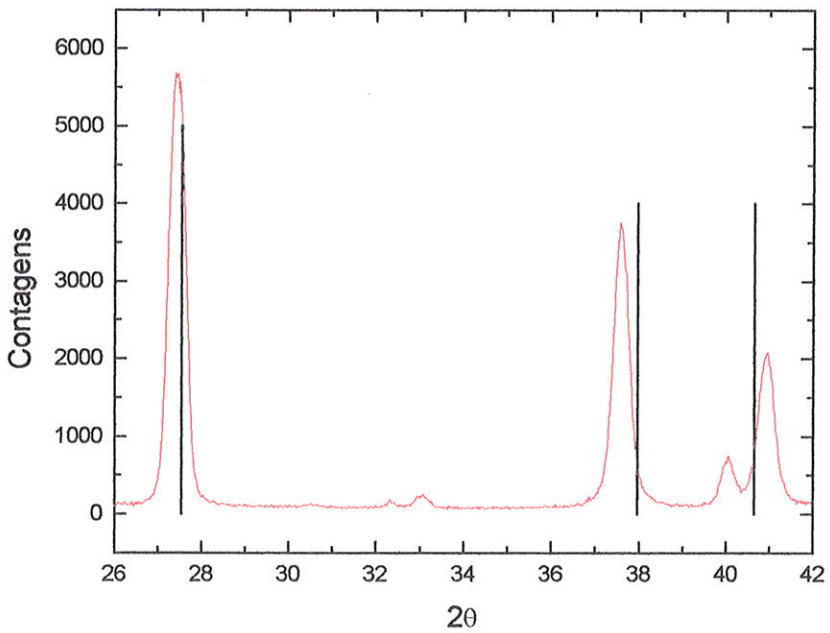


Figura 4.16 (d) - Região do difratograma experimental que contém as três linhas mais intensas da fase BiTe .

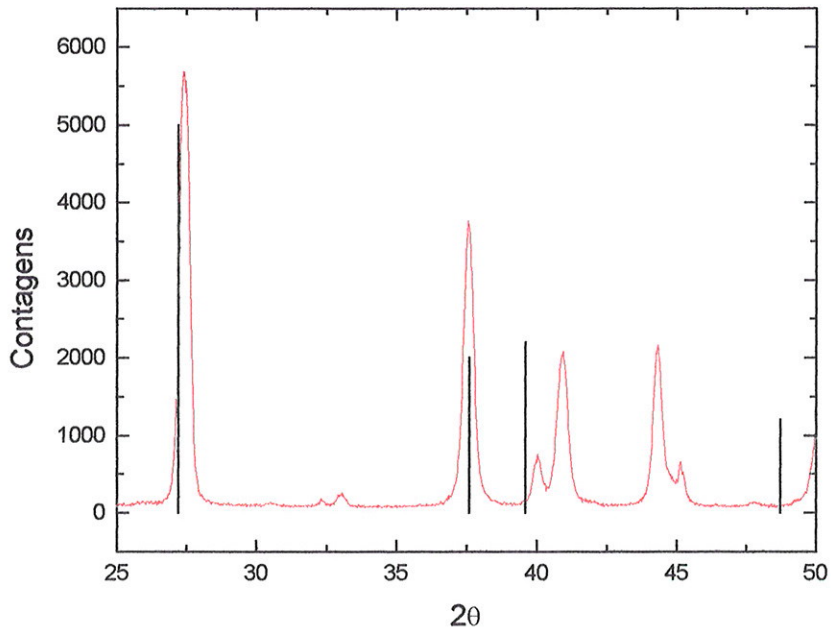


Figura 4.16 (e)- Região do difratograma experimental que contém as quatro linhas mais intensas do elemento Bi.

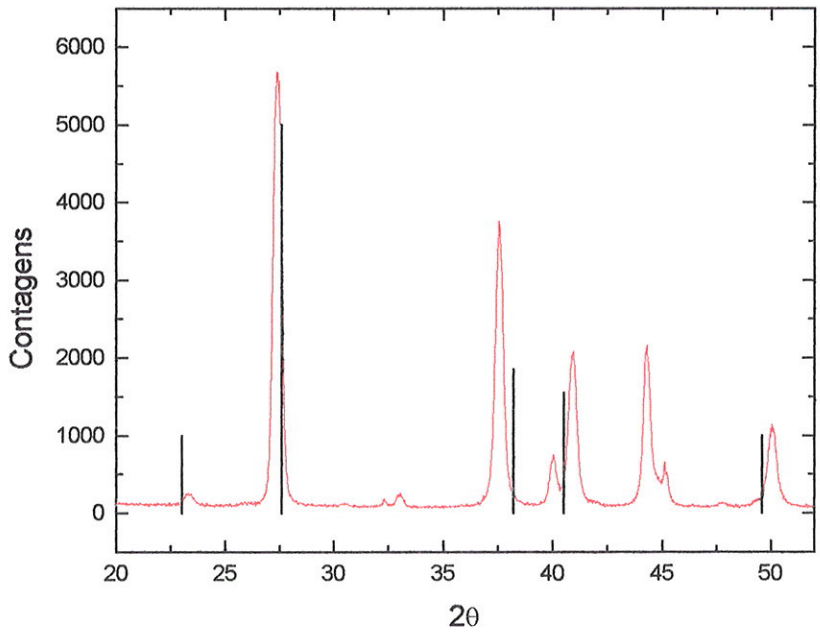


Figura 4.16 (f) - Região do difratograma experimental que contém as cinco linhas mais intensas do elemento Te.

4.3.2 Análise de microscopia eletrônica

As composições dos cristais foram medidas por meio de um sistema analisador dispersivo de energia (EDS)Link Systems QX2000 e um microscópio eletrônico de varredura ZEISS-DSM960. Um feixe de elétrons a uma tensão de 20 KV excitava a amostra e um sinal de raios-X característico na faixa de 0,5 a 10 KeV foram coletados num detetor de Si. A determinação quantitativa da composição porcentual em átomos dos elementos dos compostos, foi obtida a partir de padrões de elementos puros e com correção pelo método ZAF (Z, número atômico; A, absorção; F, fluorescência)[47,48].

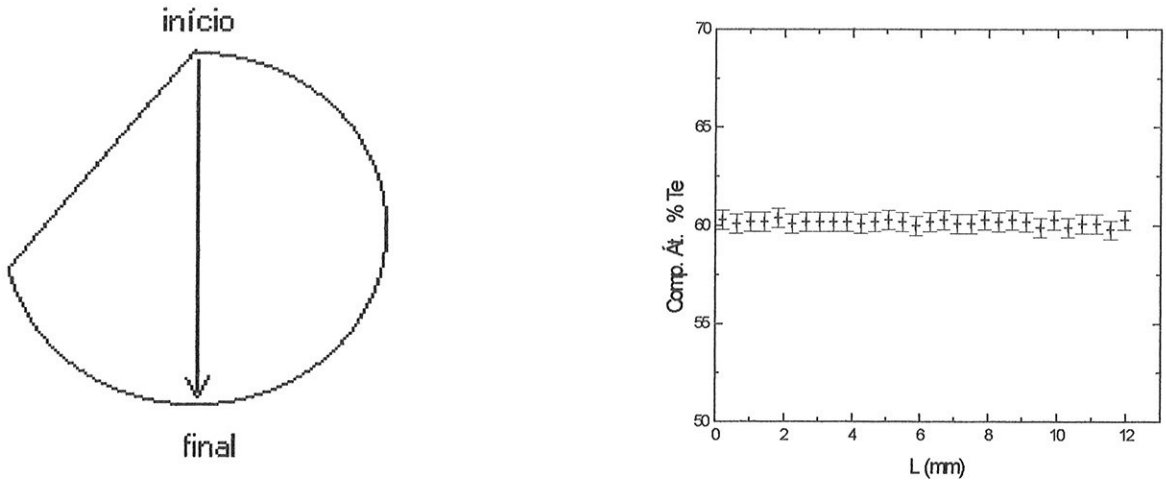
Realizamos também, usando o microscópio eletrônico, diversas micrografias salientando inomogeneidades existentes nos materiais. O contraste nas micrografias está relacionado a diferença de densidade (ou de outra forma, de número atômico). Assim elementos mais leves forneciam imagens mais escuras que os mais pesados.

As amostras a serem medidas, foram sistematicamente polidas com o procedimento que se segue: lapidação sobre lixas 1200 e 2000 respectivamente, utilizando-se etileno glicol como umectante; polimento sobre tecido (seda) com alumina com 1 μm de granulação; polimento final sobre feltro com alumina com 0,3 μm de granulação.

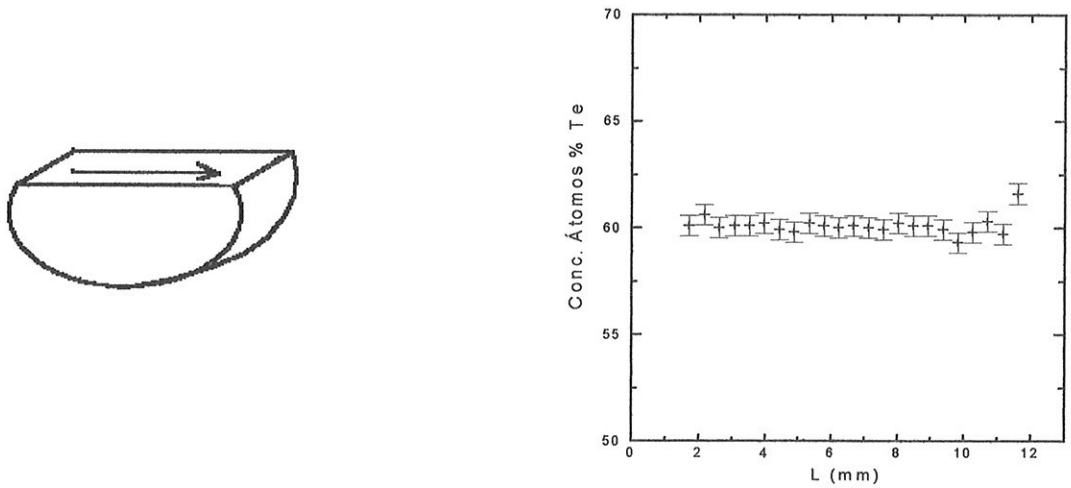
Foram utilizados dois modos distintos de análise: um manual, quando o feixe de elétrons que excitava a amostra varria a área da imagem visualizada no monitor, e outro chamado automático, quando o feixe de elétrons permanecia estacionário no centro da área visualizada. Neste último caso foi possível definirmos dois pontos caso se desejasse fazer medidas ao longo de uma linha e três pontos para definir uma matriz; as análises são feitas ponto a ponto sem a interferência do operador. A desvantagem deste modo é que a área medida é praticamente pontual estando restrita ao diâmetro do feixe.

A) Telureto de bismuto tipo-p

Nos cristais tipo-p, 2 e 5, fizemos análise de composição radial, em regiões finais de diferentes amostras e em planos distintos, conforme vemos na figura 4.17. Os materiais apresentaram uniformidade radial considerando-se a precisão da técnica de EDS. Como estes cristais foram preparados com a composição congruente e estequiométrica não detectamos



(a)



(b)

Figura 4.17 Análise de composição radial, identificando à esquerda os planos em que as medidas foram efetuadas.(a) BT2 e (b)BT5.

inomogeneidades apesar de terem molhado a ampola e de apresentarem uma interface sólido/líquido côncava. Na figura 4.18 , vemos a variação da composição axial em átomos % de telúrio nos cristais crescidos.

Os cristais 1, 3 e 5 foram bastante homogêneos, axialmente, ao passo que o cristal 2 apresentou algumas áreas na região final de maior concentração de telúrio. O cristal 4, nos 18mm iniciais, apresentou uma concentração de telúrio menor, na faixa de 55 a 58 %. Na região central o cristal estava homogêneo e na final, notamos algumas áreas com alta concentração de telúrio.

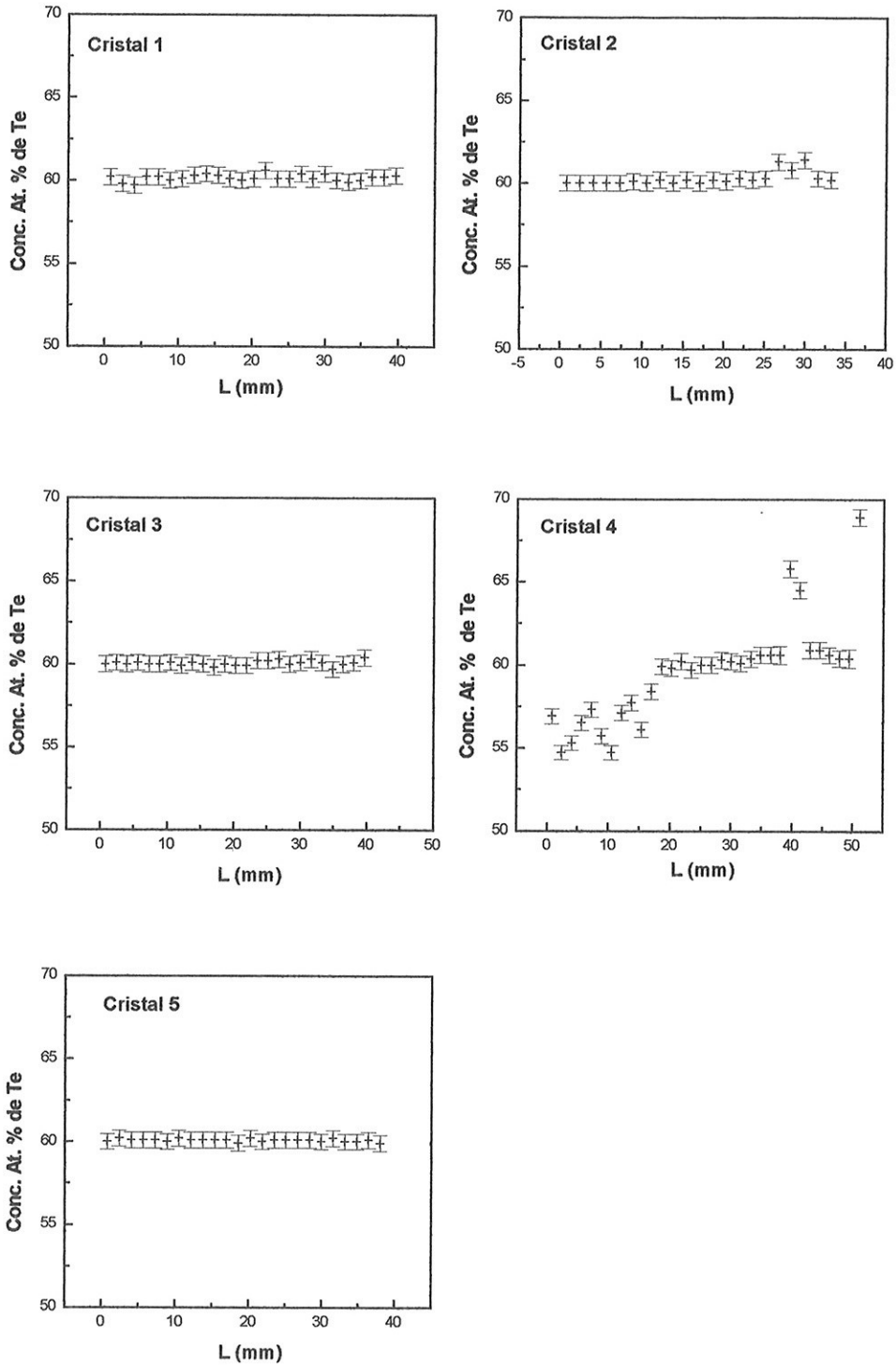


Figura 4.18 - Análise axial de composição para materiais tipo-p

Uma análise cuidadosa destes materiais por microscopia eletrônica, garantiu-nos que não houve fase de Te segregada ao longo dos cristais, como ocorreu nos cristais tipo-n, preparados com o mesmo sistema de crescimento A.

O cristal BT9 (preparado no forno B) sofreu um corte axial que passa pelo centro do cilindro do cristal. Numa das duas metades foi efetuado um mapeamento matricial de composicão, no modo automático, e o resultado podemos ver na figura 4.19.

Neste mapeamento percebemos uniformidade radial com exceção de um ponto no início, e o material tem composição uniforme até 75 % de seu comprimento constante. A partir deste ponto, a concentração de telúrio cai sensível e gradativamente até que no final do cristal a

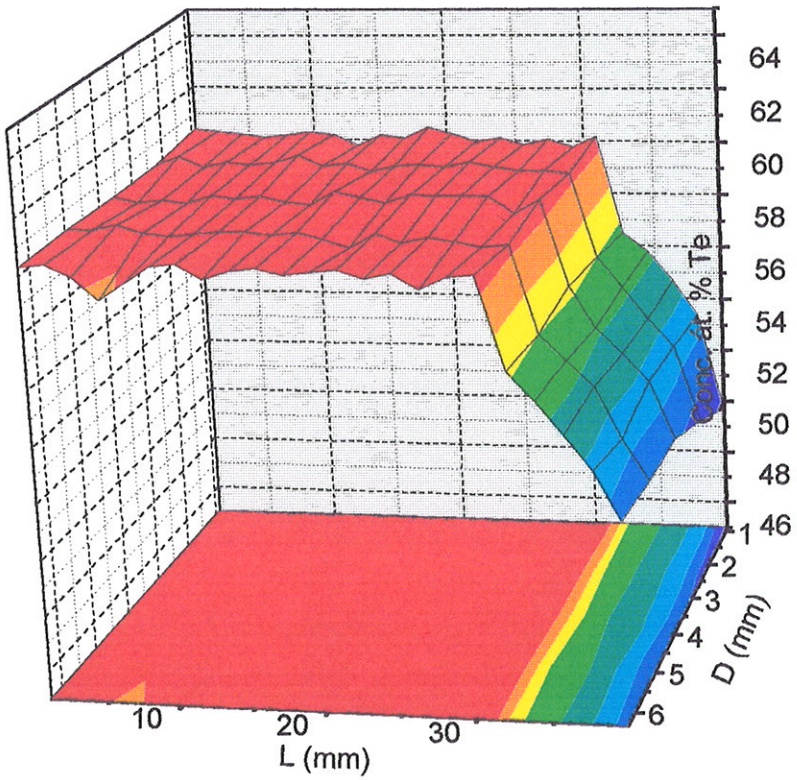


Figura 4.19 - Análise superficial matricial da região central do BT9

composição de telúrio está em torno de 50 át. % (10 át % menor que a composição estequiométrica). Da etapa de preparação, sabemos que o processo de crescimento foi realizado

estando a ampola trincada. Como telúrio tem alta pressão de vapor provavelmente ocorreram perdas durante o processo de crescimento.

B) Telureto de bismuto tipo-n

Fizemos também análise axial para os cristais 6, 7 e 8 todos tipo-n preparados no forno A. As medidas foram feitas sobre as superfícies externas dos cristais, no modo de análise automático. Os resultados estão na figura 4.20. Estes cristais tipo-n, foram preparados com composição na fase líquida de 66 at. % de Te, isto é, bastante distante do ponto de congruência, conforme o diagrama de fases. Os materiais tipo-n, de modo geral, apresentaram em suas regiões

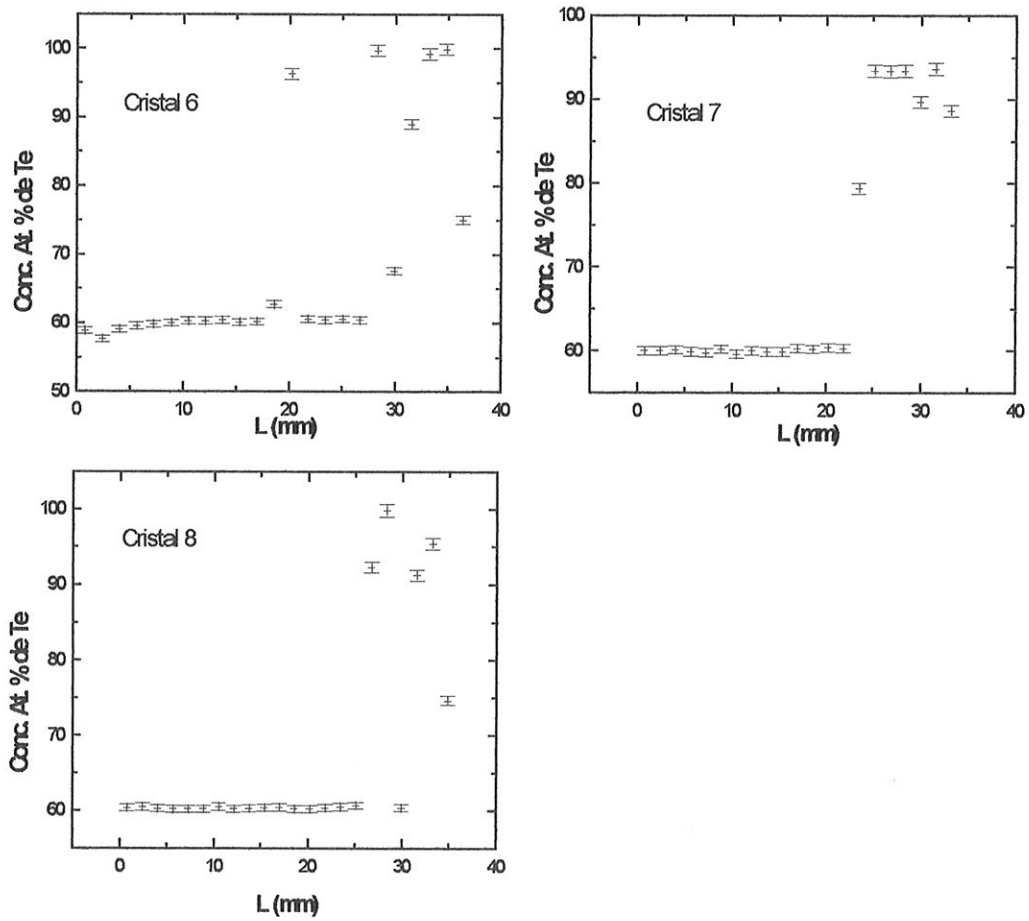


Figura 4.20. Análise axial dos cristais tipo-n

finais duas fases, uma de telureto de bismuto e outra rica em telúrio, resultado de uma solidificação eutética.

Para entendermos como isto acontece, devemos analisar o coeficiente de segregação do Te em matrizes de Bi_2Te_3. O coeficiente de segregação do telúrio em relação ao telureto de bismuto é menor que um, e deste modo, o telúrio vai sendo rejeitado na interface sólido-líquido, acumulando-se na fase líquida, o sólido ou a fração solidificada apresenta a composição do Bi_2Te_3 (60 át. % de Te), obedecendo ao diagrama de fases. No entanto, a medida que a fração solidificada aumenta, o volume de líquido diminui e a composição de Te neste aumenta até que a composição referente ao ponto eutético do diagrama de fases é atingido. A partir deste volume, teremos a coexistência das duas fases.

Observando o resultado do cristal 6, na figura 4.20, vemos um ponto analisado na região central (a aproximadamente 20 mm do início em que há uma explosão na composição de telúrio. Este fato nos indica a presença de uma fase de Te para dentro do cristal. Realizamos, então um estudo detalhado, através de microscopia óptica e eletrônica, da presença de Te segregado no cristal. A geometria cilíndrica original, foi quebrada, através de corte do cristal, para medidas do coeficiente Seebeck, e cada taruguinho cilíndrico resultante, foi novamente cortado na forma de paralelepípedo para medidas de resistividade. Na etapa de polimento, evidenciamos primeiro por microscopia óptica e depois por microscopia eletrônica, a presença por todo o cristal, mesmo nas regiões mais centrais, de grandes quantidades de telúrio segregado. Na figura 4.21 fazemos um

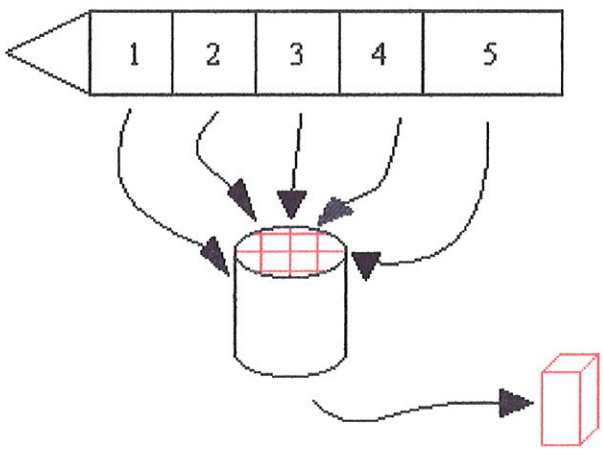


Figura 4.21 -As análises da presença da fase de Te foi efetuada nas amostras com geometria de paralelepípedo.

esboço dos cortes que o cristal sofreu para detalhar como foram efetuadas as análises das áreas segregadas. Na figura 4.22, podemos ver a segregação existente em uma das amostras, de comprimento (6,00 mm), evidenciando a face paralela ao eixo de crescimento,. Foram analisadas amostras de cada parte do cristal e todas apresentaram porcentagens semelhantes da fase de Te. Imagens com maiores amplificações revelaram que as áreas segregadas não obedeceram a nenhum padrão definido como podemos ver na seqüência de figuras 4.23 a 4.26.

Análises quantitativas de composição indicaram que se a medida era efetuada somente na área escura, a composição era praticamente 100 át. % de Te. Se feita numa pequena área clara dentro da região com segregação, a composição era a da fase Bi_2Te_3 , com 60 át. % de Te. Se, no entanto, a análise era realizada sobre uma área média que contém claros e escuros, a composição resultante era de 90 át. % de Te, composição correspondente ao ponto eutético do diagrama de fases.

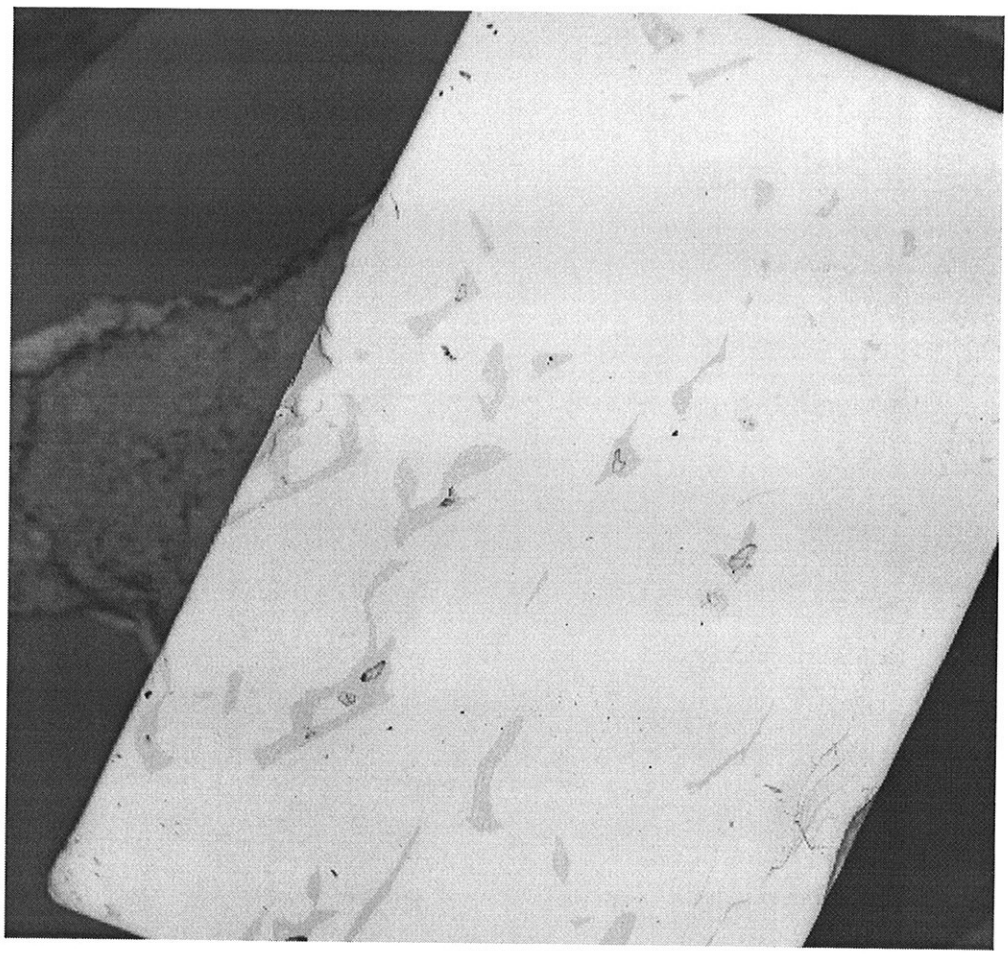


Figura 4.22 - Amostra da parte 2 do BT6. A largura da amostra é de 2mm e a fase rica em Te consiste nas áreas mais escuras da figura.

Na figura 4.23 vemos parte da amostra mostrada na figura 4.22, agora com amplificação de 200 vezes. Vemos que dentro da área segregada, há fase de telureto de bismuto, constituída por pequenos bastonetes descontínuos. Alguns conjuntos destes são paralelos entre si, mas de modo geral o que se tem é um não paralelismo entre as agulhas. Na figura 4.24 vemos que a fase de Bi_2Te_3 corresponde a regiões mais arredondadas e mais assimétricas (esta amostra pertence a parte 1, início do cristal). Na figura 4.25 temos uma imagem com amplificação de 200 vezes, e vemos que a área segregada é "maciça", isto é, não possui em seu interior a fase de Bi_2Te_3, é uma amostra da parte 3. Na figura 4.26, vemos que a fase Bi_2Te_3 é disposta na forma de bastões cilíndricos mais finos, mais compridos e com paralelismo maior comparativamente à imagem de 4.23.

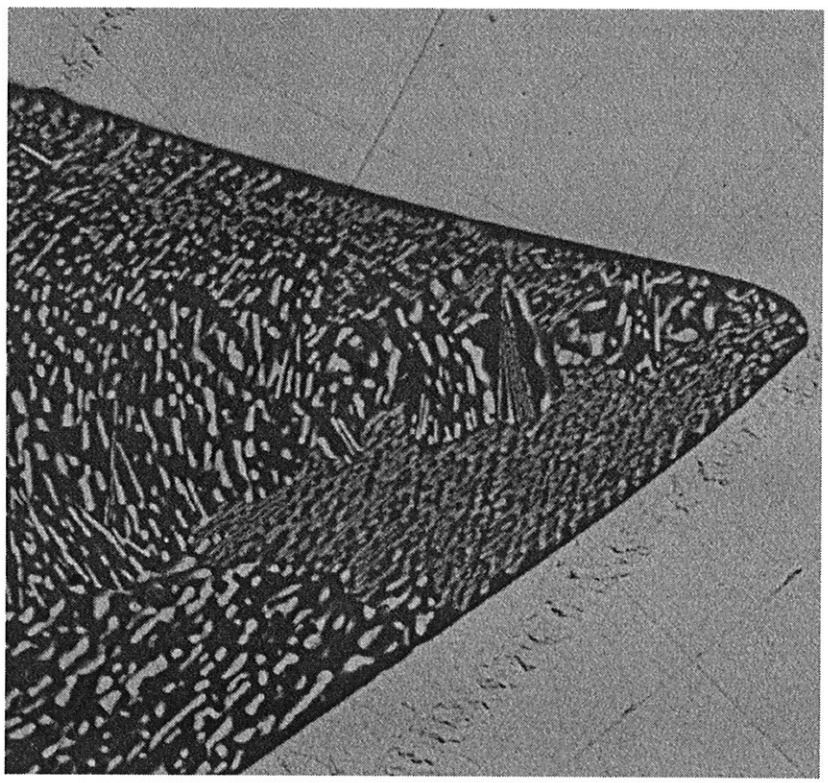


Figura 4.23 - Amostra da parte 2 do BT6 com ampliação de 200 vezes, isto é, o lado da figura corresponde a 430 μm. A área escura é rica em Te, e nota-se regiões mais claras com composição do telureto de bismuto. São bastonetes alinhados em grupos, mas os grupos entre si não são paralelos.

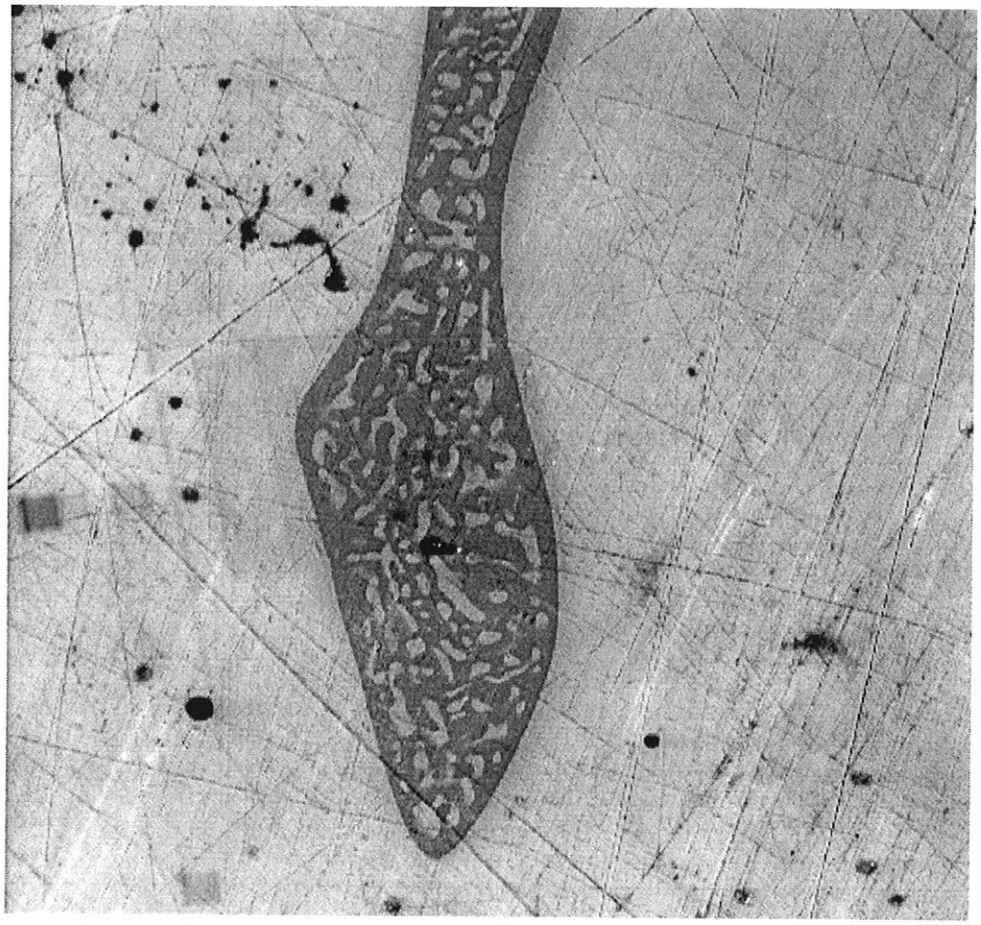


Figura 4.24. Amostra do BT6 parte 1. Salientando diferentes formas de segregação. O lado da figura corresponde a 430μm

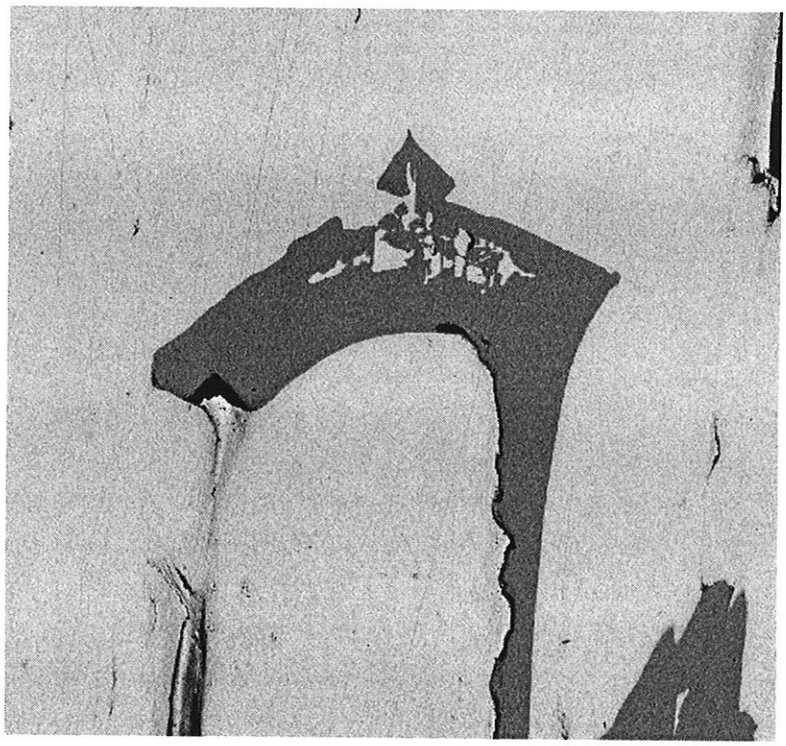


Figura 4.25. parte 3 do BT6, área segregada sem descontinuidades. Lado da figura correspondente a 430 μm

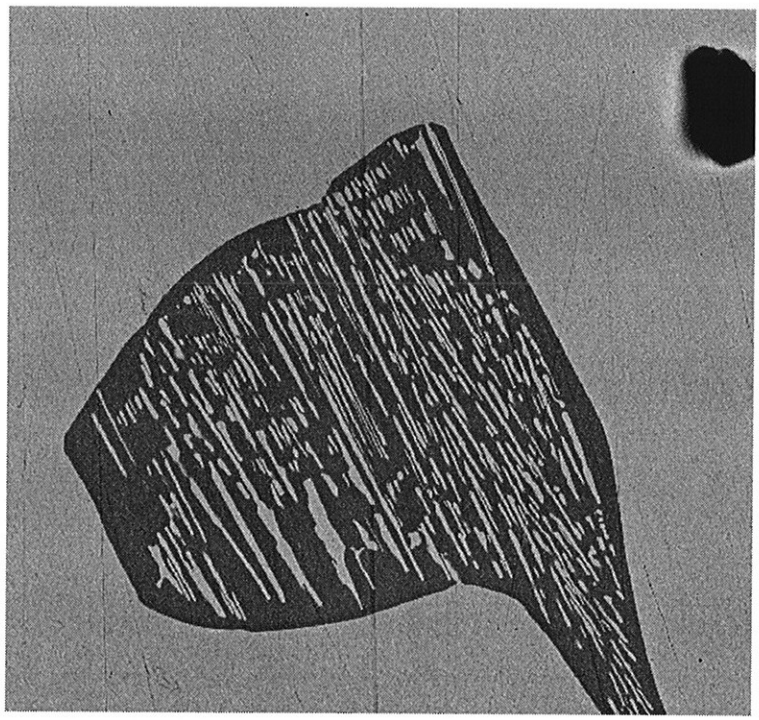


Figura 4.26 - Ampliação de 500 vezes, o que significa que o lado da figura possui 17,2 μm. Bastonetes dentro da área segregada, praticamente paralelos. Parte 4 do cristal BT6.

Uma amostra foi polida em três faces vizinhas e perpendiculares duas a duas a fim de verificarmos a existência ou continuidade da segregação entre duas faces (uma delas paralela ao eixo de crescimento). Observamos que não houve continuidade entre uma face e outra e que a presença da segregação independe do plano ser paralelo ou perpendicular ao eixo de crescimento.

Outro padrão observado e quantificado, e presente somente em alguns materiais tipo-n, foram uns bastonetes de geometria retangular bem definida, mostrado na figura 4.27. A medida de composição em diversos bastonetes indicou grande aumento da concentração de Bi (68,6 ± 0,6) át. %. Os materiais 7 e 8 também apresentaram a fase de Te ao longo do corpo do cristal, mas em menor quantidade que o cristal 6, embora as medidas de composição, figura 4.20, não nos forneçam esta informação. As oscilações nas regiões finais (figura 4.20), principalmente no caso do cristal 8, onde aparece uma composição de 60 át. % depois de se ter a coexistência das fases e quando o resultado médio deveria ser 90 át. % de Te (composição do ponto eutético) é devido ao mapeamento pontual.

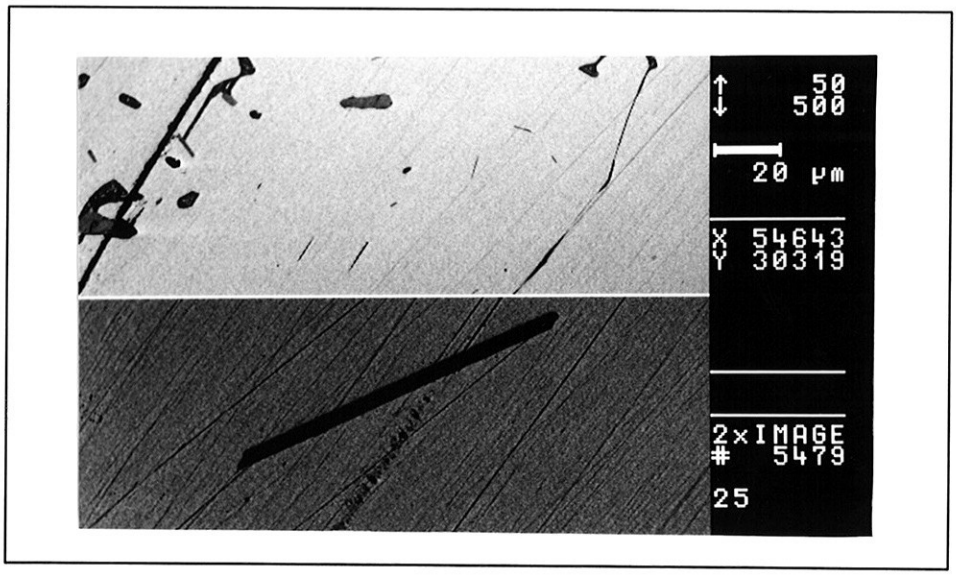


Figura 4.27 - Imagem salientando bastonete com maior concentração de bismuto no BT6

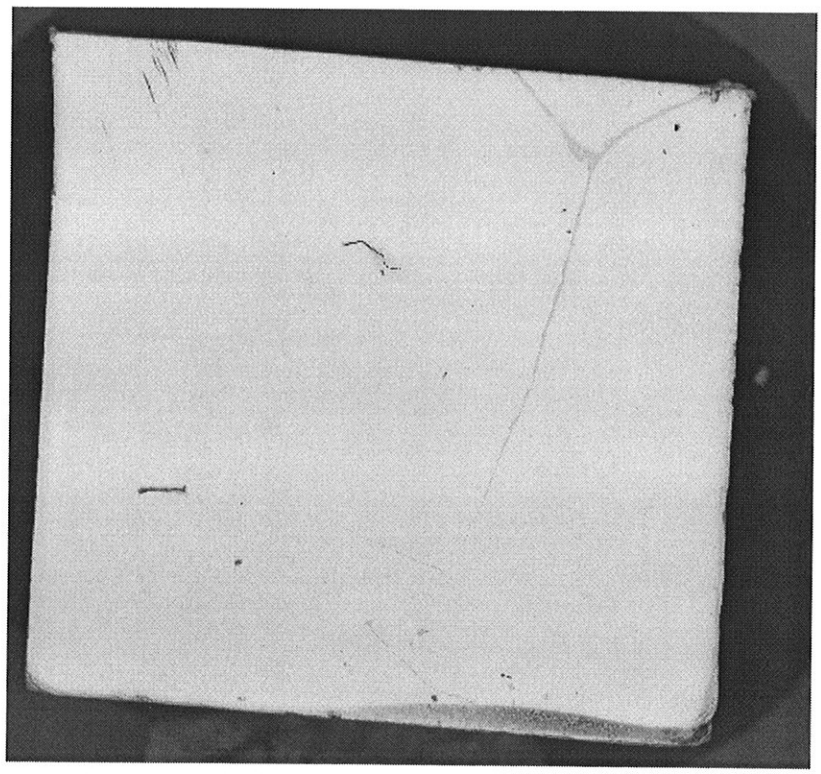


Figura 4.28 - Região inicial do cristal BT7. A área segregada de Te, corresponde ao formato em y na figura e separa dois grãos distintos. O lado da amostra é de 2mm

Adotamos a mesma seqüência de cortes do cristal 6 para os cristais 7 e 8. Na figura 4.28 vemos a face de uma amostra da parte 1 do cristal 7. Esta face é perpendicular ao eixo de crescimento e a segregação presente é semelhante a uma trinca. O resultado da composição medida

é 99.7 at. % de Te. Esta amostra quando analisada no microscópio óptico, apresenta dois contrastes diferentes (claro e escuro), separados pela linha de segregação. Ao provocarmos uma rotação de 90 ° em torno do eixo perpendicular à superfície da amostra, estes contrastes invertem-se. Isto evidencia a separação de dois grãos distintos. Foram analisadas duas regiões, uma dentro do contraste claro e a outra dentro de escuro; as composições são coincidentes e em torno de 60 át. % de Te. Na micrografia apresentada na figura 4.29, vemos a linha de separação das duas regiões, para o cristal BT8.

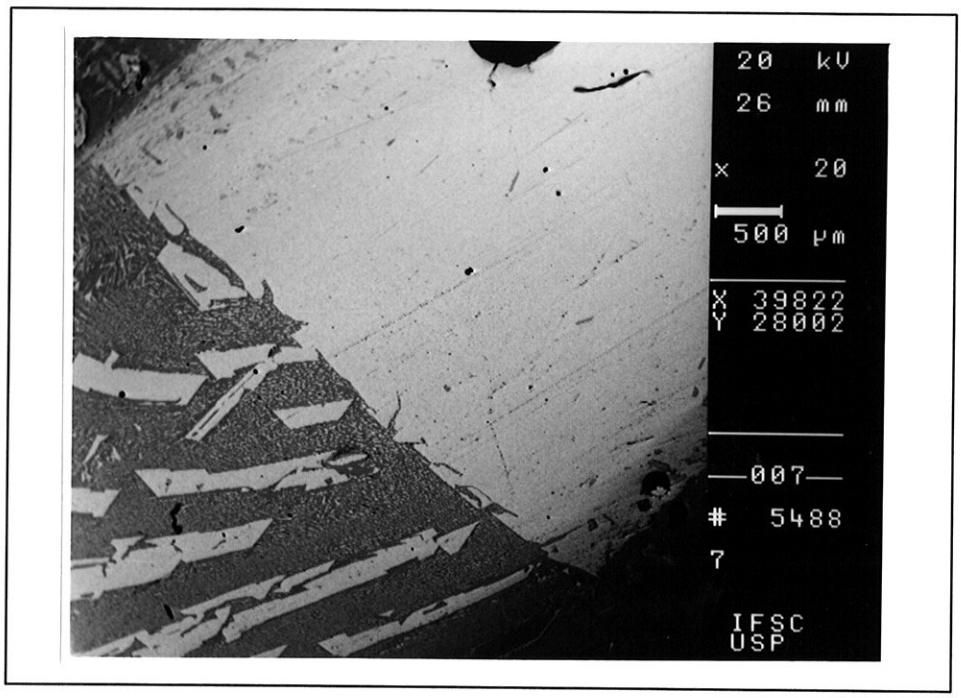
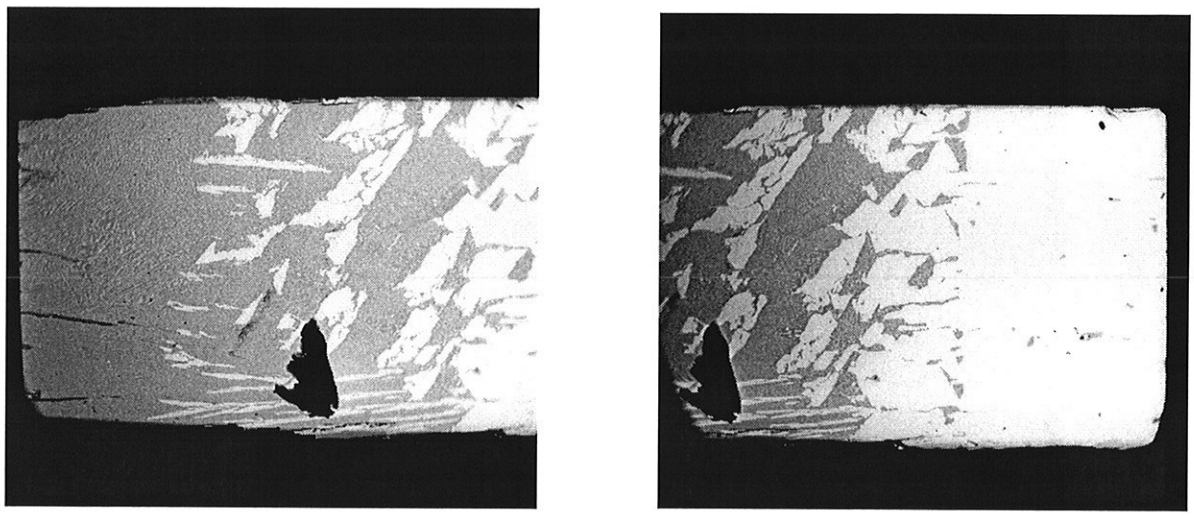


Figura 4.29 - Micrografia mostrando a separação entre duas fases no BT8

Na figura 4.30 (a) e (b) vemos para o cristal 7 como evolui a fase de Bi_2Te_3 para uma região onde ve-se uma mescla de Bi_2Te_3 e composição eutética e para a região final composta unicamente pela composição eutética.

Numa tentativa de compreendermos a presença da fase de telúrio ao longo dos cristais de BT6 a BT8, estimamos o gradiente de superresfriamento constitucional na interface sólido/líquido, através da equação 3.4. Primeiro, no entanto, calculamos o gradiente de concentração na interface, através da equação 3.3, considerando que o coeficiente de difusão do Te na fase líquida é da ordem de $3x10^{-5}cm^2/s$ [35]. O coeficiente de segregação



(a) (b)

Figura 4.30- Região final do BT7 (a) extremidade final. (b) região complementar de (a). Comprimento de (a) 9,22 mm e de (b) 8,35 mm.

efetivo para estes cristais é de 0.91. Deste modo, o gradiente de concentração na interface pode ser estimado para as diferentes velocidades de abaixamento das ampolas de crescimento (1,63 mm/h, BT6; 0,99 mm/h, BT7; 0,47 mm/h, BT8). A inclinação da curva liquidus estimada do diagrama de fases é de - 2,2 °C/at % de Te.

Finalmente, devemos conhecer o gradiente de temperatura axial na fase líquida e na interface para determinarmos se haverá ou não condições para o aparecimento do superresfriamento constitucional. Como estes cristais foram crescidos no equipamento A e não havia acesso para determinação do perfil de temperatura axial e, conseqüentemente, a determinação do gradiente de temperatura na interface, estimamos-o através da equação 3.1. Consideramos a condutividade térmica do líquido como sendo de aproximadamente 5 vezes à do sólido, com base nas informações das condutividades térmicas para os elementos puros [42]. Assim, o gradiente de temperatura do líquido na interface determinado é de aproximadamente 5 °C/cm.

Retornando à equação 3.4 e substituindo os valores estimados dos gradientes de concentração e temperatura e a inclinação da curva liquidus, encontramos sempre que $dS/dz)_{z=0}$ é maior do que zero (para o BT6, 13,3 °C/cm; para o BT7, 7,2 °C/cm; e BT8, 1,1 °C/cm). Este resultado, apesar de estimado, possibilita-nos associar a presença da fase de Te ao longo dos cristais BT6 a BT8 a um processo de superresfriamento constitucional. Além

disso, a existência de marcas de bolhas nos cristais é uma evidencia de que havia gás adsorvido na fase líquida durante o processo de crescimento dos cristais. Estas bolhas de gás podem também ter contribuído à formação da fase de Te, pois a liberação de uma bolha na interface sólido/líquido modifica sua forma rapidamente através da transferência de calor e massa. Considerando que num processo em que o líquido encontra-se superresfriado e, ao mesmo tempo, temos deformação na interface devido a liberação de bolhas de gás, podemos, então, associar a distribuição aleatória de uma fase de Te nos cristais de Bi_2Te_3, com condutividade elétrica do tipo n, a estes dois efeitos simultaneamente.

A obtenção de cristais de BT do tipo n tão inomogêneos, levou-nos a:

- diminuir o excesso de Te colocado inicialmente na fase líquida; e
- desenvolver um novo sistema de crescimento, onde houvesse possibilidade de eliminar o efeito do superresfriamento constitucional.

A preparação dos BT10 e BT11, foi efetuada, então, utilizando-se outro processo de síntese (já otimizado utilizando-se fluxo de H_2/N_2, como discutido anteriormente) e outro sistema de crescimento (forno B). Nestes materiais, também medimos o perfil de concentração do Te ao longo do cristal. A figura 4.31 mostra os resultados da análise efetuada no centro do cristal

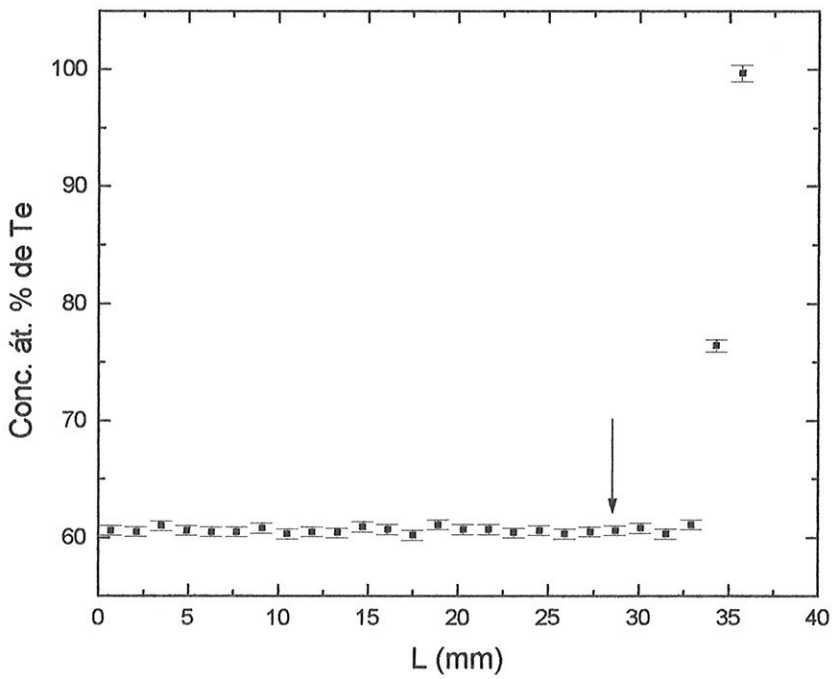
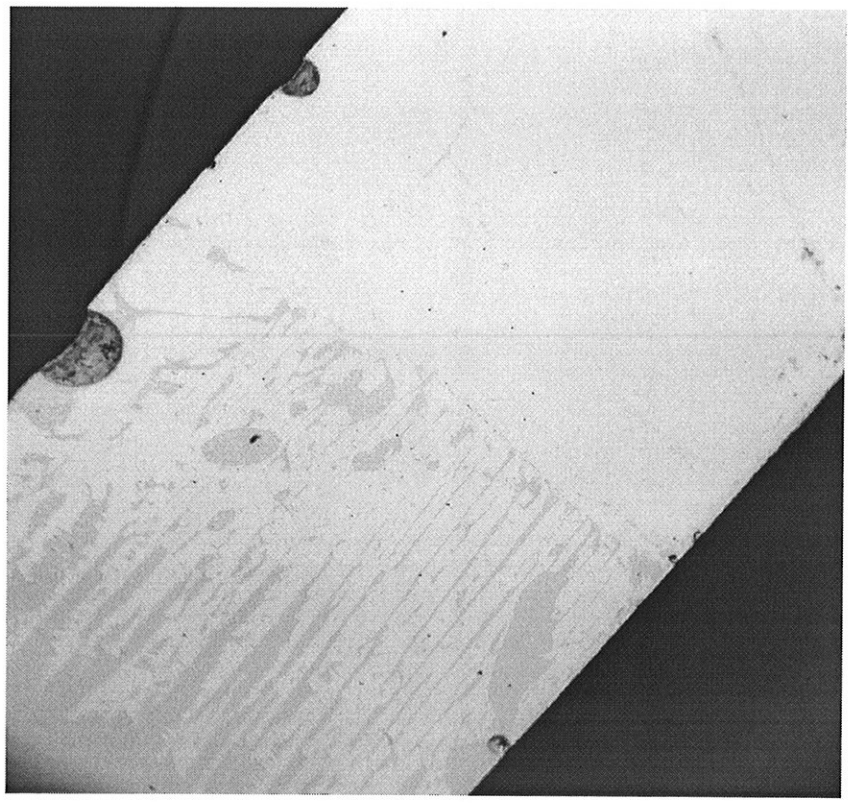
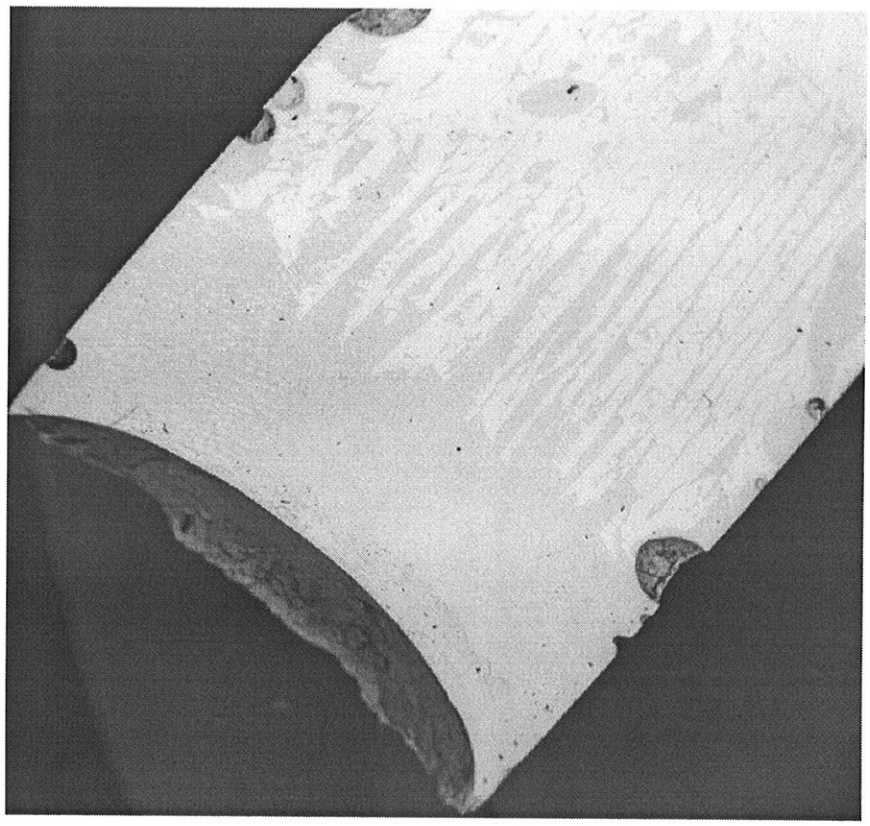


Figura 4.31 - Análise de composição axial para BT10 tipo-n



(a)



(b)

Figura 4.32 (a) e (b). Regiões finais do BT10.Largura do cristal 7 mm.

BT10 no modo automático. A seta indica o ponto em que há início de presença de fase de Te no cristal. Os resultados posteriores em torno de 60 át. % são conseqüência da metodologia de medida adotada ser praticamente pontual.

Nas figuras 4.32 (a) e (b) vemos a região final deste cristal. Em (a), uma linha separatória quase perpendicular ao eixo do cristal, que marca o início da segregação, revela que a interface sólido-líquido antes do aparecimento da segunda fase era praticamente plana. Na figura 4.32 (b), a região final é toda de Bi_2Te_3 + Te (mais escura) e que não há linha separatória bem definida da região anterior para esta.

O cristal BT11 foi analisado em sua região central, no modo manual, e o perfil de concentração medido está na figura 4.33, onde identificamos os pontos da região final de solidificação. A primeira linha pontilhada , que passa sobre o ponto 24, marca o início da presença de segregação e a linha que passa sobre o ponto 27 indica a região a partir da qual a solidificação é completamente eutética. Também fizemos a análise de composição ao longo do

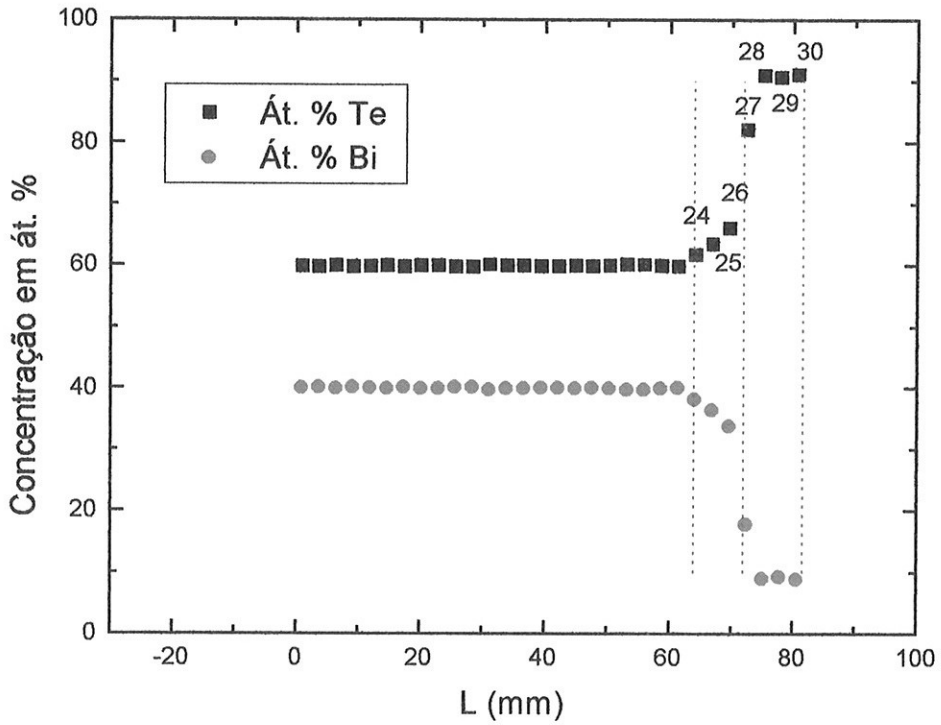


Figura 4.33 - Análise axial de composição do cristal BT11, crescido no forno B. As barras de erro estão contidas nos pontos experimentais.

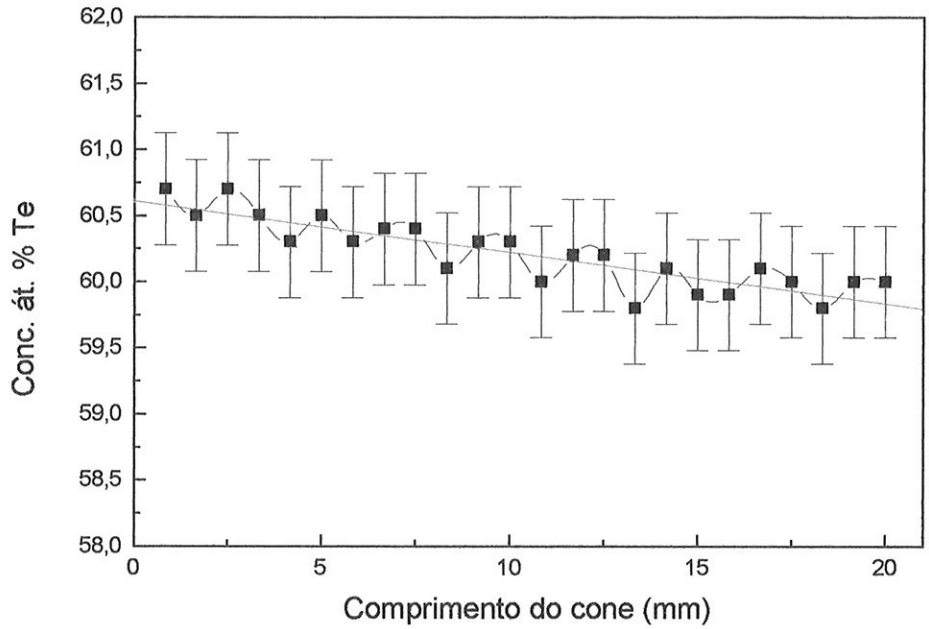
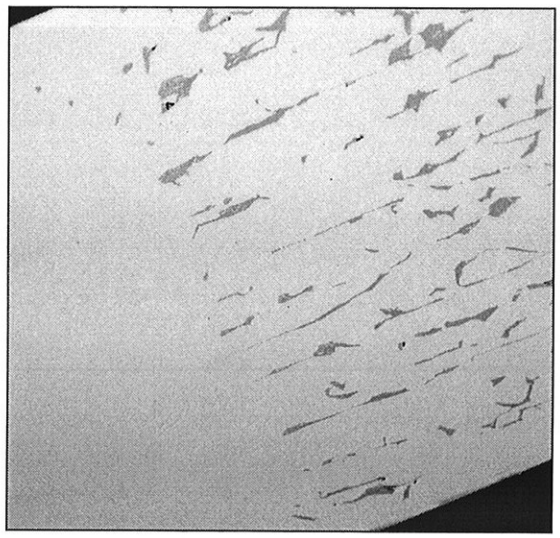


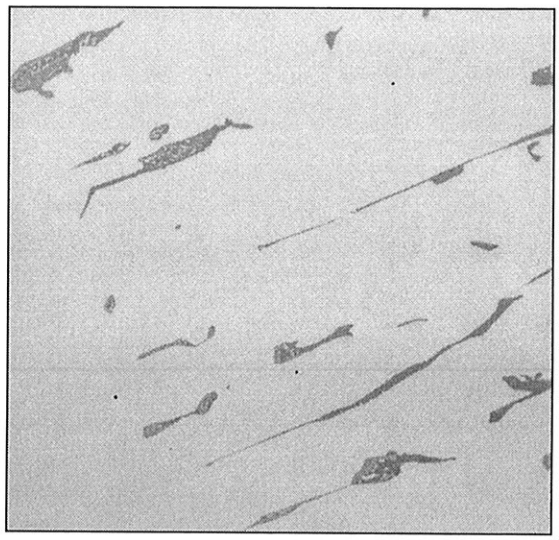
Figura 4.34 - Análise de composição do cone inicial do BT11.

cone inicial, como mostrado na figura 4.34. A composição é uniforme em ambos os perfis e está em torno de 60,0 átomos porcentuais de Te, sem considerarmos a região final de solidificação. A composição inicial de soluto colocada na fase líquida foi 64,2 át. % de Te, e a composição do sólido manteve-se em 60,0 át. % de Te o que resultou num coeficiente de segregação efetivo de 0,935.

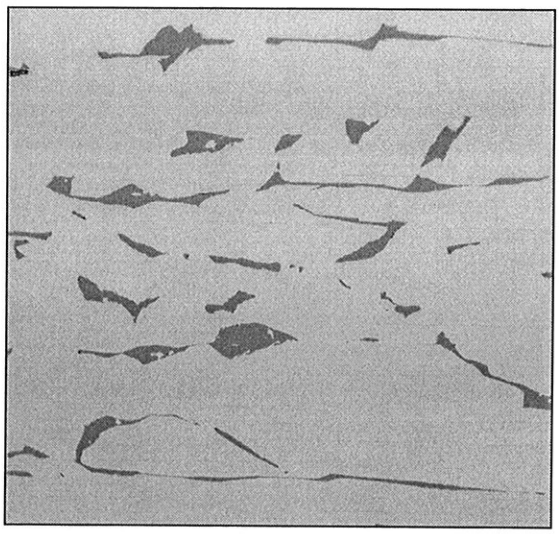
Estudamos detalhadamente por microscopia eletrônica a região final de solidificação deste cristal. Nosso objetivo foi o de procurar estabelecer em que momento ocorria o aparecimento da região eutética. Os resultados das micrografias estão mostradas na figura 4.35. De (a) até (j) estão as imagens correspondentes às áreas analisadas, dos pontos 24 a 30 da figura 4.33. A imagem (a) é do ponto 24 com menor amplificação para que se veja o diâmetro do cristal e a linha separatória inteira, enquanto que em (b) a imagem corresponde à área analisada deste mesmo ponto. Através da imagem (a), podemos inferir que a forma da interface era plana observando-se a linha separatória das regiões. Nas imagens que se seguem, isto é, caminhando-se em direção à extremidade do cristal, verificamos que a porcentagem de área segregada aumentou, e este fato refletiu-se no aumento da concentração média medida (pontos 25 a 27). A partir deste ponto até a extremidade (ponto 30) ocorreu uma cristalização eutética, com a concentração média próxima de 90,0 at.% de Te, correspondendo a composição do ponto eutético do diagrama de fases do Bi-Te. A morfologia dos grãos de Bi_2Te_3 e o seu espaçamento não são bem definidos, mas os grãos maiores, em média, são do tipo aciculares.



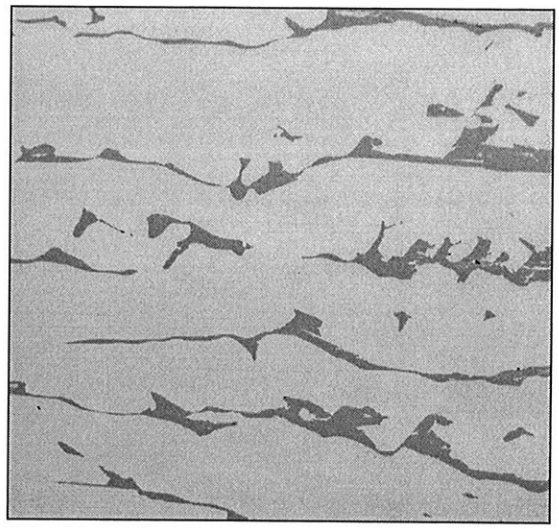
(a) ponto 24 - aumento 15 vezes



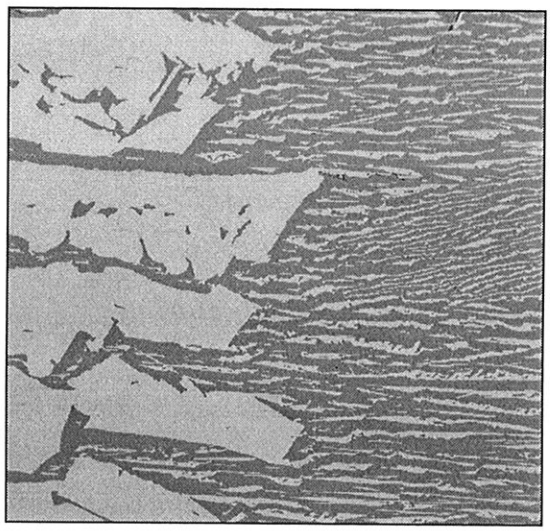
(b) ponto 24 - aumento 34 vezes



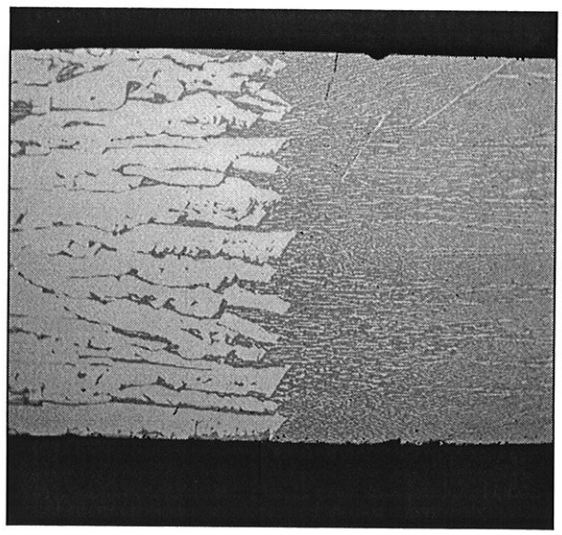
(c) ponto 25 - aumento 34 vezes



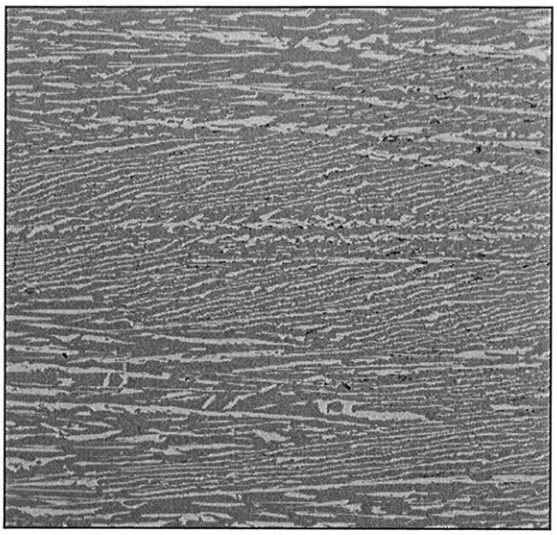
(d) ponto 26 - aumento 34 vezes



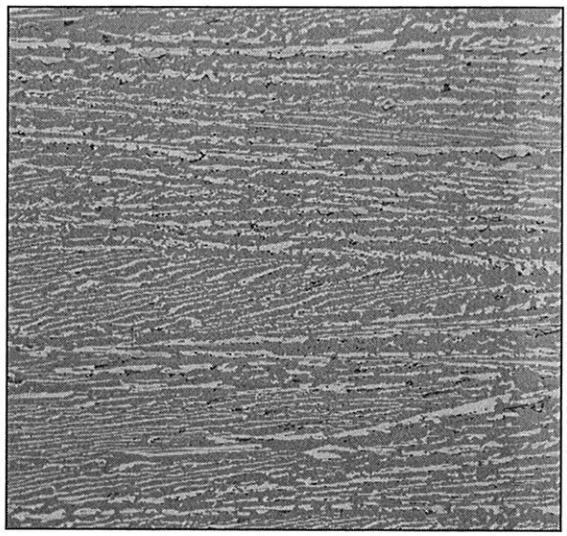
(e) ponto 27 - aumento 34 vezes



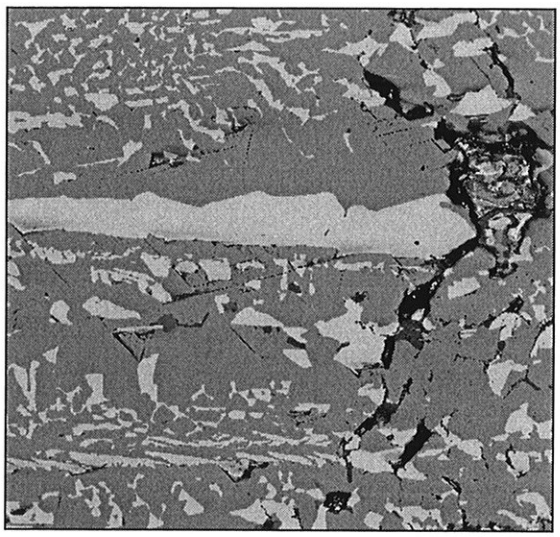
(f) ponto 27 - aumento 10 vezes



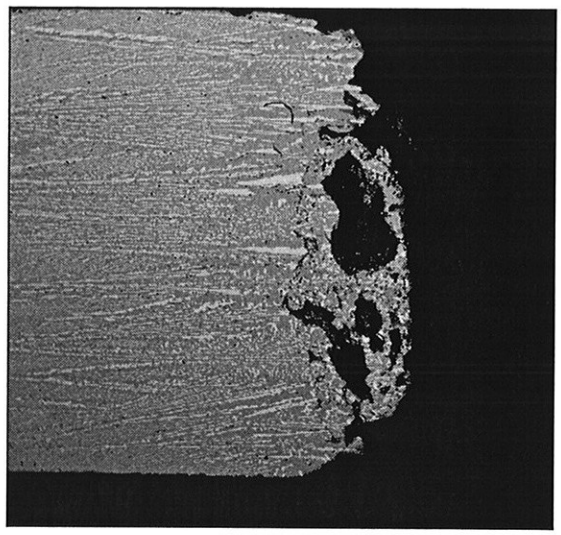
(g) ponto 28 - aumento 34 vezes



(h) ponto 29 - aumento 34 vezs



(i) *ponto 30 - aumento 86 vezes*



(j) ponto 30 - aumento 12 vezes

Figura 4.34 - Imagens da região final do BT11. Aumentos de 34 vezes correspondem ao quadrado da figura de lado igual a 2,54 mm. Aumento de 15 vezes corresponde a lado igual a 5,76 mm. Aumento de 12 vezes corresponde a lado igual a 7,20 mm. Aumento de 10 vezes correspode a lado igual a 8,64 mm. Aumento de 86 vezes corresponde a lado igual a 1,00 mm

A análise de composição e a de microscopia eletrônica dos BT10 e BT11 não revelaram a presença de fase de Te distribuida ao longo destes cristais, assegurando-nos que o sistema de crescimento desenvolvido e as condições de crescimento adotadas foram acertadas na eliminação do fenômeno de superresfriamento constitucional durante o processo de crescimento de cristais com características elétricas do tipo n.

4.3.3 Medidas do coeficiente Seebeck

A montagem experimental utilizada para a determinação do coeficiente Seebeck consistiu em manter-se estabilizada uma diferença de temperatura através da amostra, utilizando-se como fontes quente e fria banhos com temperatura controlada. A diferença de temperatura aplicada sobre a amostra foi medida através de termopares de Cobre/Constantan. A face de contato dos banhos com a amostra eram discos de cobre, cada um com um furo de 1,0 mm no sentido radial para a colocação dos termopares e aos quais foram soldados fios finos de cromel e de alumel, separadamente para leitura da tensão termoelétrica. A instrumentação utilizada para esta leitura consistiu em dois microvoltímetros HP (3478A de 5 e 1/2 dígitos e 3458A de 8 dígitos).

A diferença de potencial Seebeck do circuito (fio/amostra/fio) foi medida e o coeficiente Seebeck da amostra foi obtido através da equação:

$$\alpha_{am} = \left(\Delta V / \Delta T\right)_{medido} + \alpha_{fio}$$

onde o coeficiente Seebeck dos fios são: $\alpha_{cromel} = +23\ \mu V/K$ e $\alpha_{alumel} = -1`7\ \mu V/K$ [49]:

O tipo de condutividade elétrica da amostra foi dado pelo sinal da tensão termoelétrica. Se um material é tipo-n o sinal da tensão é positivo, se o fio conectado à polaridade

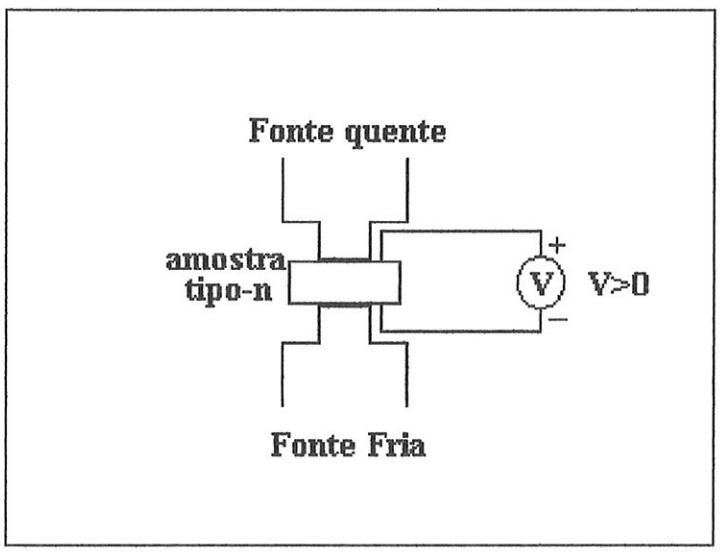


Figura 4.36 - Sistema para determinação do tipo de condutividade através do efeito Seebeck.

positiva do voltímetro estiver na fonte quente, se o material for tipo-p o sinal é negativo, conforme o esquema da figura 4.36 .

O coeficiente Seebeck de diversos cristais tipo-p e tipo-n foram determinados em função do comprimento do cristal. O gradiente de temperatura aplicado é sempre paralelo ao eixo de crescimento. A relação $\Delta V/\Delta T$ nesta faixa foi bastante linear. O erro do coeficiente angular da reta ajustada foi pequeno (menor que 1 %), e o sistema apresentou boa reprodutibilidade (dentro de 5 %). Foram medidas amostras com diferentes geometrias, sendo que a potência termoelétrica não foi alterada. Amostras cilíndricas foram extraídas dos cristais 1, 2, 4, 5, 6, 7 e 8; amostras semi cilíndricas: extraídas do cristal 3; amostras no formato de paralelepípedo extraídas da região central dos cristais 9, 10 e 11.

A) Materiais tipo-p

Na figura 4.37, mostramos os resultados da potência termoelétrica em função do comprimento para os cristais tipo-p preparados na configuração A.

A potência termoelétrica medida ao longo dos cristais 3 e 5 foi praticamente constante, e os valores coincidiram com os valores existentes na literatura, 220 a 240 μV/k[21, 22, 25, 50]. Os resultados para o cristal 1, revelaram homogeneidade do coeficiente Seebeck, na maior parte do comprimento, com uma diminuição na região final.

O cristal 2, na maior parte de sua dimensão, tem potência termoelétrica da ordem dos cristais anteriores, mas as duas últimas amostras apresentaram uma queda no valor absoluto do coeficiente Seebeck. Na última ocorreu uma mudança no tipo de condutividade, de p para n, e a intensidade do coeficiente Seebeck caiu à metade. O cristal 4, com potência termoelétrica praticamente constante, tem valores ótimos até aproximadamente 40 mm de comprimento a partir da região inicial. Nos 6 mm seguintes, embora a condutividade elétrica permanecesse tipo-p, a potência termoelétrica caiu à metade. Na próxima região houve inversão no tipo de condutividade, passando o material a ser tipo-n e o valor do coeficiente Seebeck e muito próximo de zero. Na extremidade final a condutividade voltou a ser tipo-p, mas com valor bastante reduzido. Neste processo de medida a estabilização da tensão Seebeck, gerada na amostra, foi muito lenta no tempo (aproximadamente 45 minutos após a estabilização do gradiente de temperatura) e completamente diferente de todas as demais medidas, em que a estabilização da

tensão foi imediata após a estabilização do gradiente de temperatura.

O coeficiente Seebeck é função da concentração de portadores através das funções de Fermi, conforme mostrado nas equações 2.3 a 2.6. Deste modo, para concentrações de portadores mais elevadas o coeficiente Seebeck diminui (caso dos metais, que têm quantidade muito alta de portadores livres e portanto coeficiente Seebeck extremamente baixo). Lembrando que da estrutura do Bi_2Te_3 cada átomo de Te em excesso contribui com um elétron de condução, podemos relacionar os resultados de potência termoelétrica com os resultados de composição estequiométrica. Assim os cristais 1, 3 e 5 mais homogêneos em composição foram também homogêneos em termos de coeficiente Seebeck.

Satterthwaite e Ure [17] mostraram que, para materiais do tipo-p, uma variação na concentração de telúrio na fase líquida de 59 a 63 at. %, não altera, significativamente, a intensidade do coeficiente Seebeck. O cristal 4 na região inicial tem uma concentração de Te entre 55 e 58%. Identificando a concentração correspondente à fase líquida, a partir do diagrama de fases, temos uma variação grande de 30 a 42 at. %. Os resultados de coeficiente Seebeck, nesta região indicaram condutividade tipo-p e alta intensidade. Assim para a região p é possível ter variações em composição sem haver variação em potência termoelétrica.

Por outro lado, quando a variação de composição ocorre na região dos 60 at.% de Te, onde ocorre inversão no tipo de condutividade elétrica, pequenas alterações significam grandes variações na intensidade do coeficiente Seebeck, como pudemos verificar nas regiões finais dos cristais 2 e 4.

Vale ainda salientar que podem ocorrer variações de composições em regiões muito pequenas, praticamente pontuais, e que as medidas de potência termoelétrica foram realizadas através de área e ao longo de espessura consideráveis. O resultado obtido é o efeito líquido, isto é, se temos uma variação de at. % de telúrio no sentido tipo-n, numa região maior que é tipo-p, o resultado final pode fornecer um coeficiente Seebeck com menor intensidade, característico de material tipo-p.

Os resultados de coeficiente Seebeck em função do comprimento para o BT9, preparado no forno B, estão na figura 4.38.

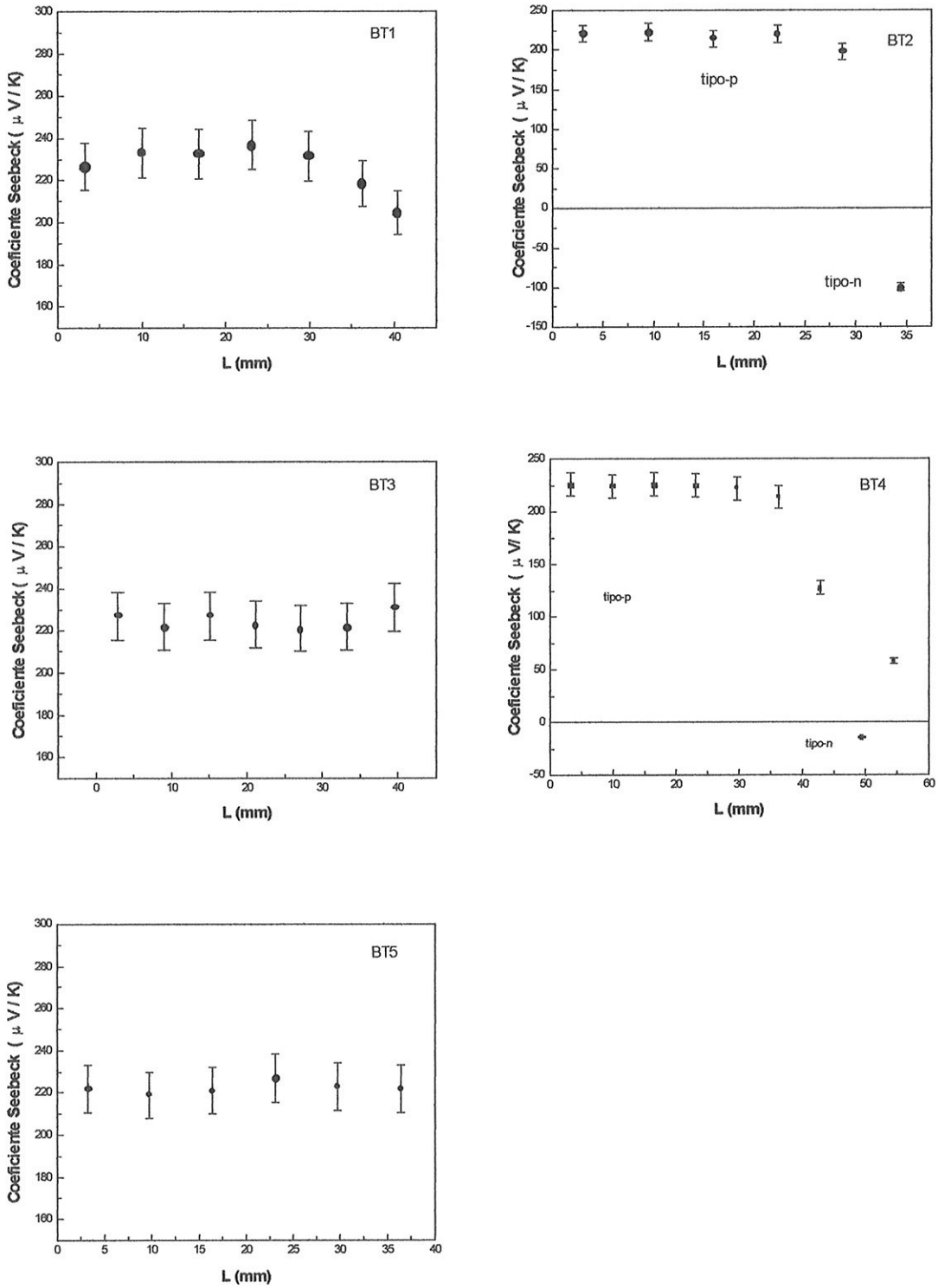


Figura 4.37 Análise axial da potência termoelétrica. para materiais tipo-p, BT1 a BT5.

Este material, cujo mapeamento de concentração apresentou uma diminuição gradativa na concentração de Te, tem nos resultados de potência termoelétrica uma correspondência bastante grande, adequada ao modelo de que cada átomo contribui com um portador de carga. Analisando a

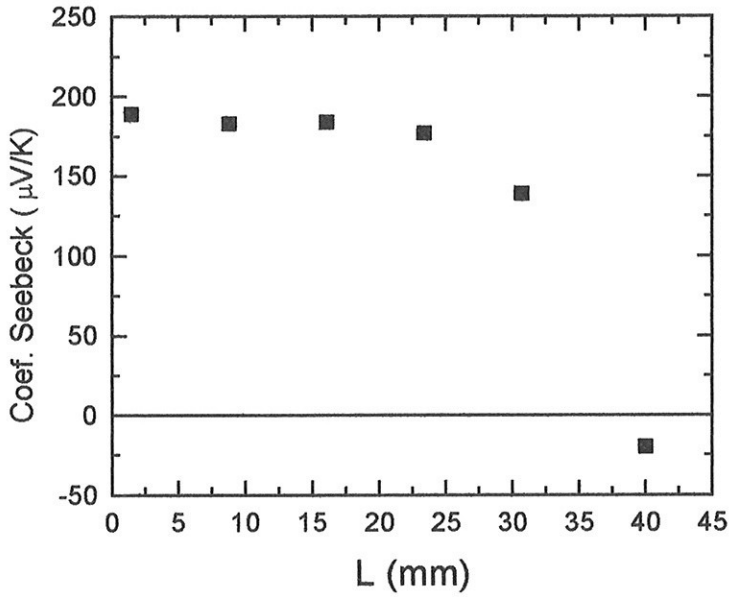


Figura 4.38 - Análise axial de coeficiente Seebeck para BT9.

figura 4.38, verificamos que temos uma região de potência termoelétrica constante, e após 25 mm do comprimento do cristal, a intensidade desta diminui gradativamente assim como a concentração de Te diminui. A esta diminuição podemos associar a existência de excesso grande de buracos que provocam a queda na intensidade da potência termoelétrica. O fato de medirmos na região final, uma amostra de condutividade tipo-n e com intensidade pequena, é coerente com os resultados relatados por Abrikosov, que na região de concentração de Te (55a 50 át. %) o telureto de bismuto apresenta uma condutividade elétrica tipo-n de baixa intensidade.

B) Materiais tipo-n

Os resultados de potência termoelétrica para os cristais tipo-n, BT6, BT7 e BT8 estão mostrados na figura 4.39. Os três materiais apresentaram um comportamento característico, com considerável diminuição do coeficiente Seebeck ao longo do comprimento. O último ponto em cada gráfico representa uma amostra maior que as anteriores, que contém a região final de solidificação. Na figura correspondente ao cristal 7, o ponto com valor de $L < 0$ significa

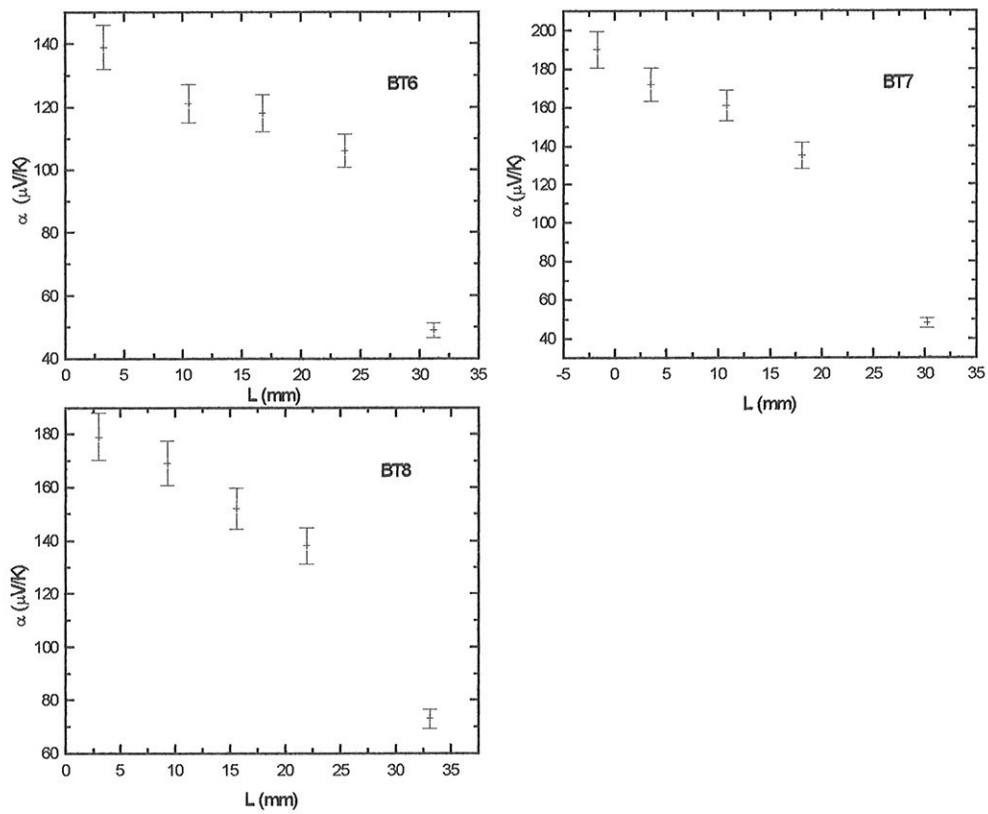


Figura 4.39 Análise axial de potência termoelétrica para BT6, 7 e 8 (tipo-n) Está graficado o módulo da potência termoelétrica,não se considerando o sinal negativo.

que esta medida foi efetuada em uma amostra do cone de crescimento, pois consideramos como origem do comprimento o ponto a partir do qual o diâmetro do cristal permanece constante. Os cristais 7 e 8 crescidos com velocidades de 1,00 e 0,48 mm/h, respectivamente, têm o máximo coeficiente Seebeck medido, em torno de -180 μV/K ao passo que o maior valor obtido para o cristal 6, cuja velocidade de abaixamento foi 1,63 mm/h, é -140 μV/K. As velocidades de crescimento que utilizamos, são consideradas baixas para este compostos, uma vez que diversos autores têm preparados estes materiais com velocidades que vão desde alguns mm/h até cm/h [7, 20,22,23]. Todos estes cristais apresentaram superresfriamento constitucional e o BT6, preparado com maior velocidade apresentou maior quantidade de fase segregada. A presença da fase segregada é o fator responsável pela diminuição do coeficiente Seebeck. Esta diminuição pode ser

explicada de forma qualitativa, considerando-se circulação de corrente entre as fases diferentes (Bi_2Te_3 e Te). Quando um material que contém fases segregadas tem uma diferença de temperatura aplicada, condição experimental para se medir o coeficiente Seebeck, correntes são desenvolvidas e circulam de uma fase a outra devida a diferença no coeficiente Seebeck entre as fases, conseqüentemente a tensão termoelétrica desenvolvida é menor que a tensão num material homogêneo.

Este fato foi consistente com os nossos resultados para o BT10 e 11, preparados no forno B, e que não apresentando fase de Te (a não ser na região final, o que é inerente ao processo de solidificação) tiveram os máximos coeficientes Seebecks medidos com valores iguais ou superiores aos já reportados na literatura.

Na figura 4.40 estão os resultados da análise axial do coeficiente Seebeck para o BT10 e na 4.41 temos os resultados da análise do BT11. A diminuição no coeficiente Seebeck ao longo do cristal, presente nos dois resultados, indica aumento na concentração de portadores, o que reflete o enriquecimento de Te na fase líquida [17].

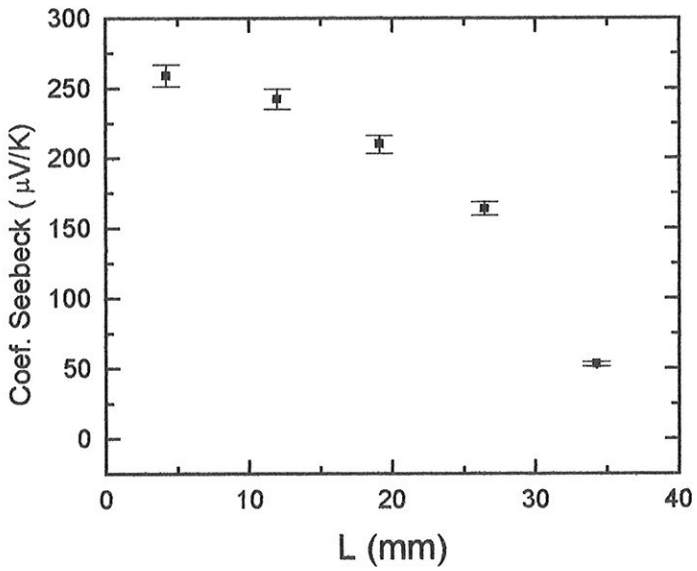


Figura 4.40 - Análise axial do coeficiente Seebeck para o BT10

Há acentuada melhora na qualidade dos BT10 e 11 em relação aos BT6 a 8, indicada pela intensidade máxima obtida do coeficiente Seebeck. Dentre os materiais 6 a 8, obtivemos uma única amostra com coeficiente próximo a 200 μV/K. Entre BT10 e 11, mesmo havendo diminuição do coeficiente, até aproximadamente 50 % do comprimento, em ambos os

cristais obtivemos coeficientes acima de 200 μV/K . Os fatores que levaram a este bons resultados foram a otimização no processo de síntese e a eliminação do fenômeno de superresfriamento constitucional; utilizando um sistema de crescimento com melhor acoplamento térmico e maior gradiente de temperatura axial na interface sólido-líquido.

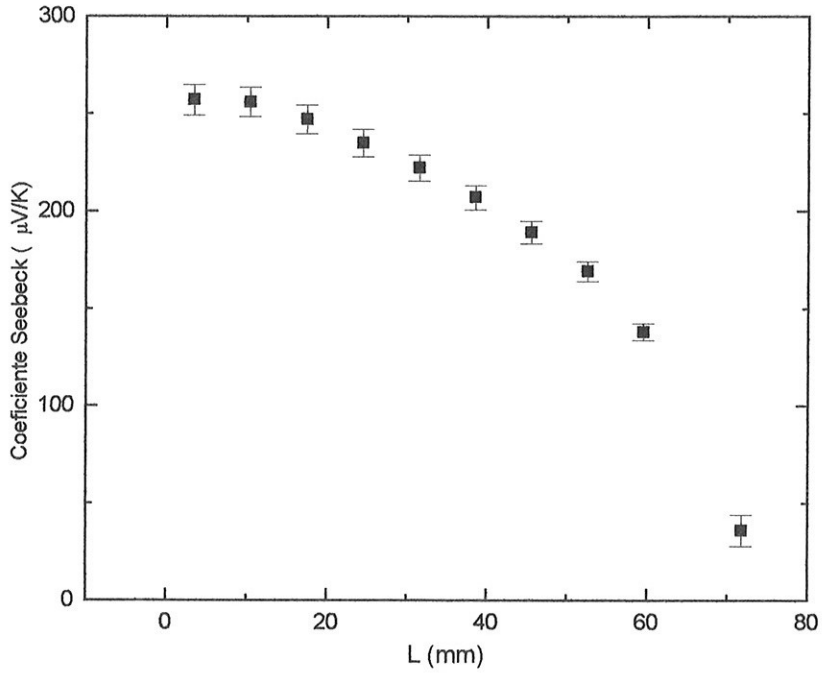


Figura 4.41 -Análise axial de coeficiente Seebeck para o BT11.

4.3.4 Medidas de resistividade elétrica

As medidas de resistividade à temperatura ambiente foram realizadas, utilizando-se uma fonte de corrente Keithley 224, um amplificador lock-in, SR510 da Stanford Research Instruments (para medidas A.C), um microvoltímetro HP 3478A (para medidas D.C) e os dados foram coletados num PC286 através de interfaciamento com uma placa GPIB e programa de aquisição. Os contatos de corrente foram feitos através de placas de circuito impresso adequadamente corroídas para se ter cobre sobre toda a área da amostra. Os contatos de tensão, foram feitos através de parafusos cujas pontas foram usinadas e tinham um

diâmetro de 0,2 mm.

Medimos as resistividades de diversas amostras preparadas na configuração A e os resultados estão na tabela 4.3. A indexacão das amostras foi efetuada da seguinte forma: algarismo antes do ponto indica o número do cristal, algarismo depois do ponto indica qual parte, a partir do início do cristal, a amostra foi extraída, e quando há um segundo ponto, o algarismo depois dele indica outra amostra medida na mesma posição axial do cristal.

Tabela 4.3. Medida de resistividade para diferentes amostras dos cristais preparados na forno A.

amostra	material tipo	ρ ($\mu\,\Omega$ m)
1.1	p	$(5{,}2 \pm 0{,}3)$
1.4	p	$(5{,}5 \pm 0{,}3)$
2.1.1	p	$(14{,}8 \pm 0{,}3)$
3.3	p	$(7{,}7 \pm 0{,}3)$
4.1	p	$(7{,}6 \pm 0{,}3)$
4.6	p	$(12{,}0 \pm 0{,}3)$
5.4.2	p	$(13{,}5 \pm 0{,}3)$
5.5	p	$(9{,}0 \pm 0{,}3)$
6.1	n	$(1{,}0 \pm 0{,}2)$
6.2	n	$(3{,}9 \pm 0{,}3)$
6.4	n	$(3{,}4 \pm 0{,}3)$
8.1	n	$(4{,}4 \pm 0{,}3)$

Os materiais de condutividade tipo-p apresentaram valores de resistividades típicos havendo variações entre 5 e 20 $\mu\Omega$ m. Já os resultados dos materiais tipo-n consistiram em valores sistematicamente menores, e esta diminuição em intensidade é devida a presença da fase rica em Te.

Para identificarmos possíveis variações de resistividade radiais, foram realizadas medidas em diversas amostras de uma mesma parte de um cristal (conforme esboço na figura 4.21). Os resultados mostrando as dispersões estão na figura 4.42. Esta discussão se restringe

aos materiais tipo-p, que radialmente se mostraram homogêneos em composição e que pelas imagens do microscópio eletrônico não encontramos nenhum traço de fase, ou área segregada. O intuito desta análise foi verificar que amostras que apresentavam contornos de grãos, mesmo não apresentando variação de composição, apresentaram variações de resistividade. Os materiais tipo-n, como já vimos, apresentaram inomogeneidades muito maiores, e que foram detectadas em outras caracterizações, não foram radialmente analisados.

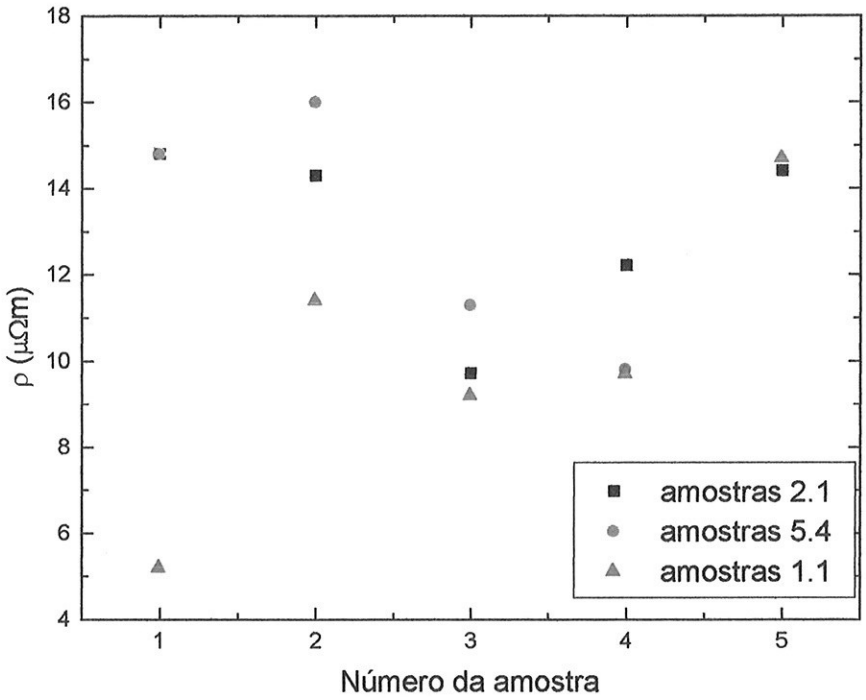


Figura 4.42 - Análise em diversas amostras de uma mesma parte para materiais tipo-p.

Dentre os materiais preparados no forno B, efetuamos um estudo do comportamento da resistividade ao longo do cristal para o BT11, e o resultado está na figura 4.43. As medidas de resistividade na região inicial do cristal foram próximas aos valores obtidos para materiais tipo-p e muito diferente dos materiais tipo-n que apresentaram fase segregada de Te. A resistividade diminui ao longo do cristal, indicando aumento na concentração de portadores, fato já indicado nas medidas de coeficiente Seebeck. As duas últimas medidas foram efetuadas na região final onde não havia fase única. A penúltima medida foi efetuada numa região onde a porcentagem da fase segregada ainda era pequena (região correspondente às imagens 4.34 (b) e (c)), e a intensidade é muito similar a dos BT6 a

8 conforme a tabela 4.3. O último ponto do gráfico, resultado de medida sobre a extremidade final (região correspondente às imagens 4.34 (h) e (i)), onde a solidificação foi eutética, a resistividade voltou aumentar devido à grande quantidade de Te. Assim, se a quantidade de Te presente numa amostra fosse pequena, o valor da resistividade diminuia, se, no entanto a quantidade de Te constituisse parte considerável do volume medido, a resistividade tendia a aumentar em relação a um material homogêneo, mas com alta concentração de portadores.

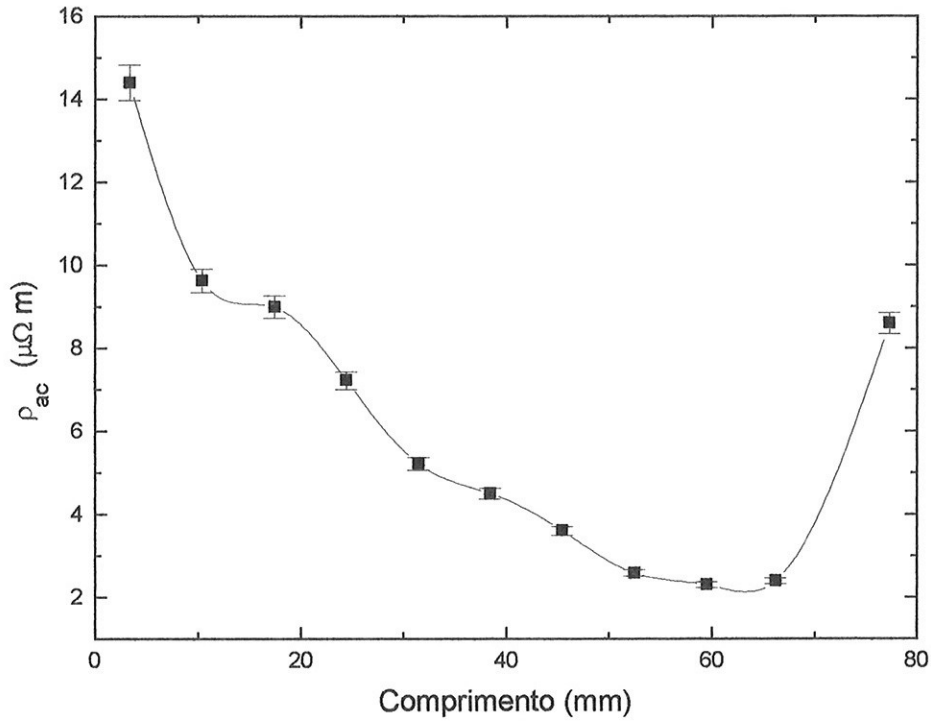


Figura 4.43- Medida de resistividade ao longo do cristal BT11 (tipo-n).A linha é somente uma guia para os olhos.

4.3.5 Medida do número de mérito

O índice de mérito foi medido à temperatura ambiente, utilizando-se o método de Harman [50]. A medida de resistividade, em regime de corrente contínua (DC), neste materiais que possuem grande efeito Peltier, difere consideravelmente da resistividade AC. Esta relação entre resistividades determina o número de mérito através da relação:

$$Z = 1/T \{[\rho_{dc} - \rho_{ac}]/\rho_{ac}\}$$

onde T é a temperatura média das faces da amostra, que não difere muito da temperatura ambiente. Um resultado típico para obtenção de Z é mostrado na figura 4.44, e na tabela 4.4 estão alguns valores medidos em diversas amostras, sendo que nossos resultados estão próximos aos valores típicos para estes materais.

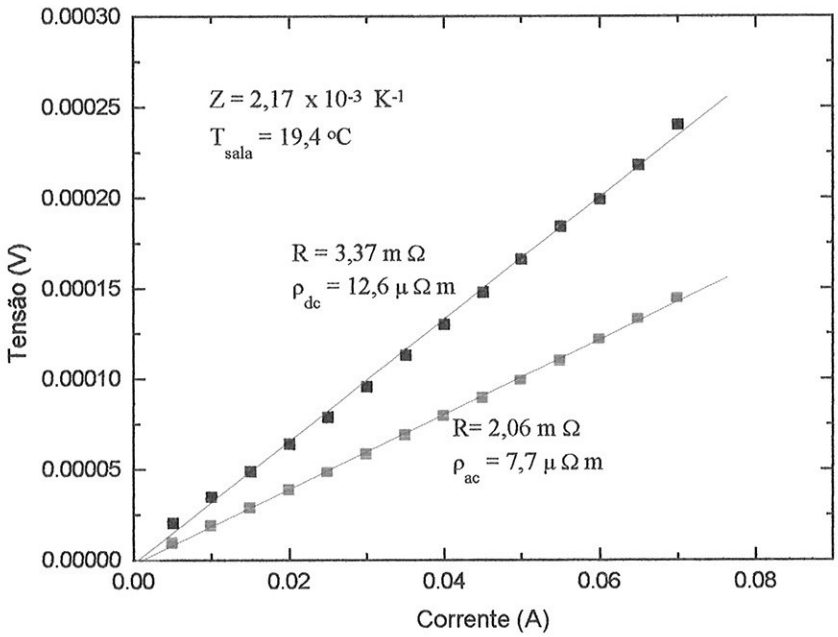


Figura 4. 44 - Número de mérito medido para a amostra 5.5

Tabela 4.4. Número de mérito para materiais preparados na configuração A.

amostra	material tipo	$Z(10^{-3}K^{-1})$	amostra	material tipo	$Z(10^{-3}K^{-1})$
1.1.1	p	2,4±0,2	4.3	p	1,4±0,1
1.4	p	0,9±0,1	5.1	p	1,3±0,1
2.5	p	1,6±0,2	5.5	p	2,2±0,2
3.3	p	1,7±0,2	6.4	n	1,5±0,2
4.1	p	1,2±0,1	11.8	n	1,6±0,2

CAPÍTULO 5

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE TELURETO DE ANTIMÔNIO E DE TELURETOS DE BISMUTO E ANTIMÔNIO

5.1 Telureto de antimônio

O telureto de antimônio em si não é um material termoelétrico eficiente; possui potência termoelétrica baixa, e o conjunto de suas propriedades termoelétricas, faz com que o número de mérito seja reduzido. No entanto, é interessante sua utilização para formação de soluções sólidas com telureto de bismuto, pois a condutividade térmica de rede diminui, e consequentemente há um aumento no número de mérito. O objetivo em prepará-lo neste trabalho, consistiu em observar se sua preparação era compatível com os procedimentos utilizados, se o cristal resultante constituiu-se em uma única fase, e se o coeficiente Seebeck, indicativo do potencial termoelétrico, era comparável com os valores da literatura. Conhecidos tais resultados, o objetivo principal então foi a formação de soluções sólidas de teluretos de bismuto e antimônio com diferentes frações molares.

5.1.1 Tratamento inicial, crescimento e aspectos do telureto de antimônio

O telúrio utilizado foi proveniente da Aldrich, com 2N de pureza. Antes de ser utilizado na preparação do telureto de antimônio, foi fundido separadamente num forno horizontal e transparente, sob fluxo de H_2 e N_2 onde era possível acompanhar a sua limpeza durante todo o processo. Depois do processo de limpeza (visualmente mostrava um caráter metálico), foram misturadas partes trituradas deste telúrio com Sb de 6N de pureza da Johnson Matthey, para formação do composto estequiométrico. A reação do material foi efetuada no

mesmo forno horizontal transparente, e também sob fluxo de gás. Depois de reagido o material foi triturado, colocado numa ampola previamente limpa e efetuou-se a selagem desta sob alto vácuo. O crescimento do material foi efetuado no forno B, com velocidade média de (2,88 ± 0,02) mm/h e um gradiente de temperatura na interface sólido-líquido de 52 °C/cm. O comprimento total do cristal resultante foi de (40,70 ± 0,05) mm. Descontando-se o cone inicial, o comprimento de diâmetro constante corresponde a (27,50 ± 0,05) mm e o diâmetro foi (7,60 ± 0,05) mm. O material aprensentou-se completamente solto dentro da ampola, após o crescimento, como podemos ver na figura 5.1. Também observamos que o material apresentou muitas bolhas na região do cone, mas que além desta região inicial o material apresentou-se praticamente sem bolhas. O plano de clivagem do cristal ficou levemente inclinado em relação ao eixo de crescimento.

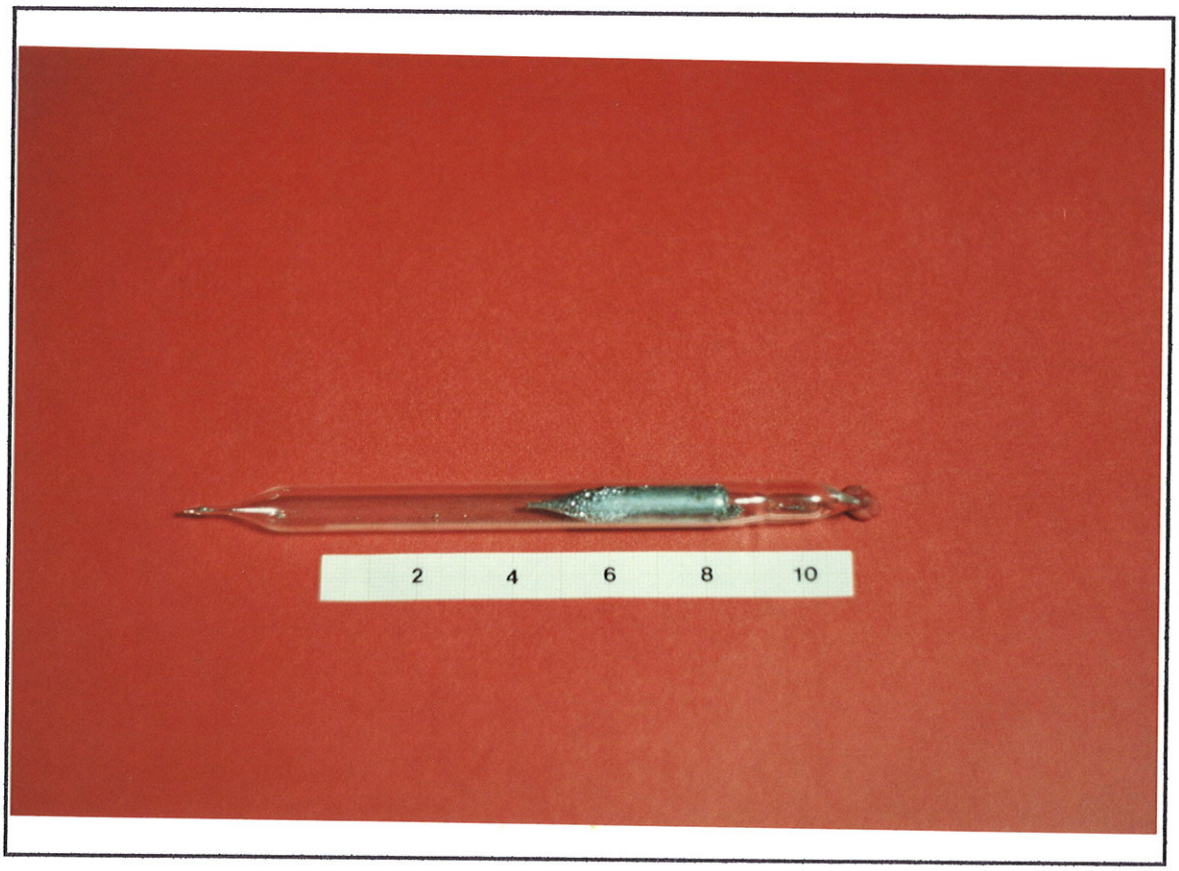


Figura 5.1 - Aspectos após crescimento do ST1 evidenciando que o material não aderiu à parede da ampola

5.1.2 Caracterização

5.1.2.1 Difração de raios-X

Fizemos sobre uma superfície clivada, difração de raios-X utilizando a técnica de Laue. Similarmente ao telureto de bismuto, o padrão de difração resultante confirmou a estrutura hexagonal, com planos de clivagem (111) perpendicular ao eixo de simetria de ordem três característico da estrutura.

Parte do cone inicial foi triturado, e na figura 5.2 vemos os resultados do difratograma do pó obtido. As linhas em vermelho representam as linhas do composto Sb_2Te_3, dado pela tabela da ASTM (Amercian Society Testing for materials). Há completa coincidência entre nosso resultado experimental e o tabelado. Além disso, não

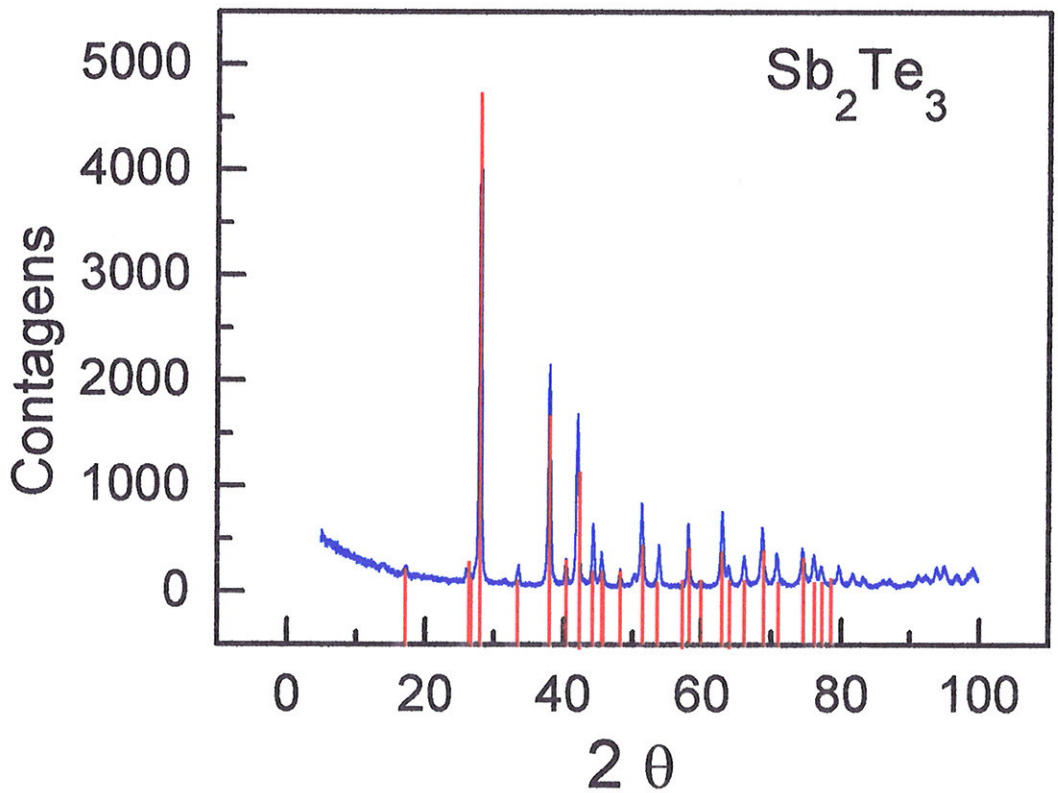


Figura 5.2 - Difratograma obtido a partir do pó do cone inicial do ST1

identificamos fase de Te. Diferentemente do telureto do bismuto em que as linhas mais intensas das fases de telúrio e de bismuto se sobrepõem aos picos do composto, neste caso dentre as cinco linhas mais intensa da fase de Te, apenas uma coincide com pico do composto. As demais são suficientemente separadas e, portanto, é mais fácil verificar a não presença da fase de Te.

5.1.2.2 Análise de composição

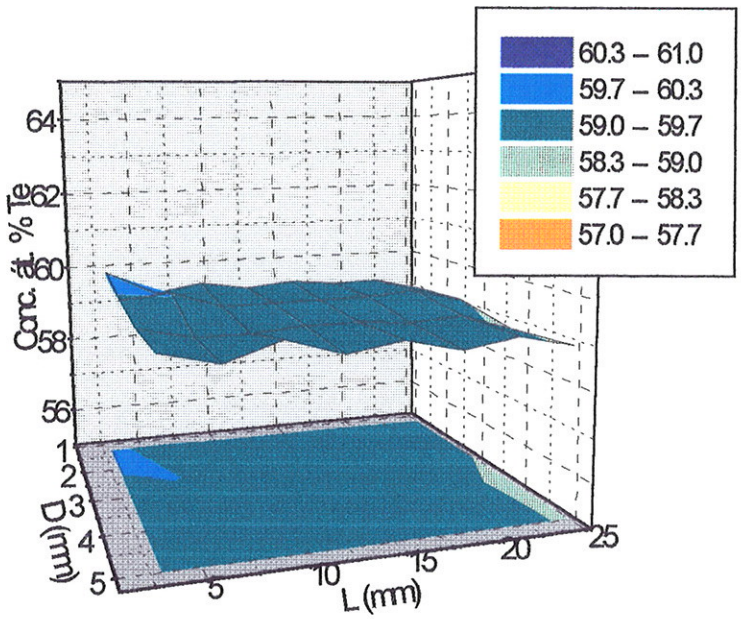


Figura 5.3 - Mapeamento superficial de composição em átomos % de Te, no telureto de antimônio

Utilizamos a técnica de EDS para fazer um mapeamento superficial e pontual na região central do cristal. O resultado está mostrado na figura 5.3, e o cristal obtido foi bastante homogêneo, axial e radialmente. Preparado na composição estequiométrica,

constatamos que ocorreu um maior desvio na estequiometria do telureto de antimônio do que para o telureto de bismuto. A composição média medida ficou em (59,6 $\pm$ 0,5) át. % de Te.

5.1.2.3 Coeficiente Seebeck

O coeficiente Seebeck do ST1 foi medido numa amostra da região inicial do cristal. O resultado medido de 72μV/K, está muito próximo de 80μV/K, relatado por diversos autores na literatura [16,50].

5.2 Soluções sólidas de telureto de bismuto e antimônio

5.2.1 Tratamento inicial, crescimento e aspectos das soluções sólidas

O procedimento adotado para o tratamento inicial destas soluções sólidas foi o seguinte: os elementos Bi e Te foram tratados individualmente antes de serem utilizados para a formação dos compostos. Foi feita a fusão sob fluxo de gás e quando necessário, foram efetuadas várias fusões até o elemento apresentar-se sem bolhas e a superfície sem camada visível de óxido (não raro acontecer do material resultante da primeira fusão apresentar tonalidades azuladas e/ou alaranjadas característicos da presença de óxido). Diversas tentativas de limpeza química foram feitas, com soluções de diferentes ácidos. Nenhuma delas se mostrou eficaz na limpeza do telúrio, mas para o bismuto imersões rápidas em soluções de HNO_3 seguidas de polimento com papel ajudaram a eliminar as camadas superficiais de óxido.Tais limpezas foram efetuadas entre duas fusões sucessivas.

Depois de tratados individualmente os elementos foram pesados e colocados em proporções desejadas numa barquinha de quartzo para a realização do processo de síntese. Colocamos um excesso de Te, que é o elemento de maior pressão de vapor para compensar as perdas, como já mencionamos anteriormente. O resultado da análise de composição do resíduo existente na parede do forno de síntese, revelou ser este constituído praticamente só

por telúrio; a quantificação dos demais elementos (bismuto e antimônio) ficou abaixo do limite de confiabilidade do sistema. O cálculo da razão das massas, de antes e depois da síntese, confirmou que a quantidade de excesso de telúrio colocada foi adequada. Na figura 5.4 mostramos a aspecto do material após uma primeira fusão. Nesta etapa, ele ainda apresentou bastante sujeira e aderiu às paredes da barquinha. Na figura 5.5, podemos ver o material já

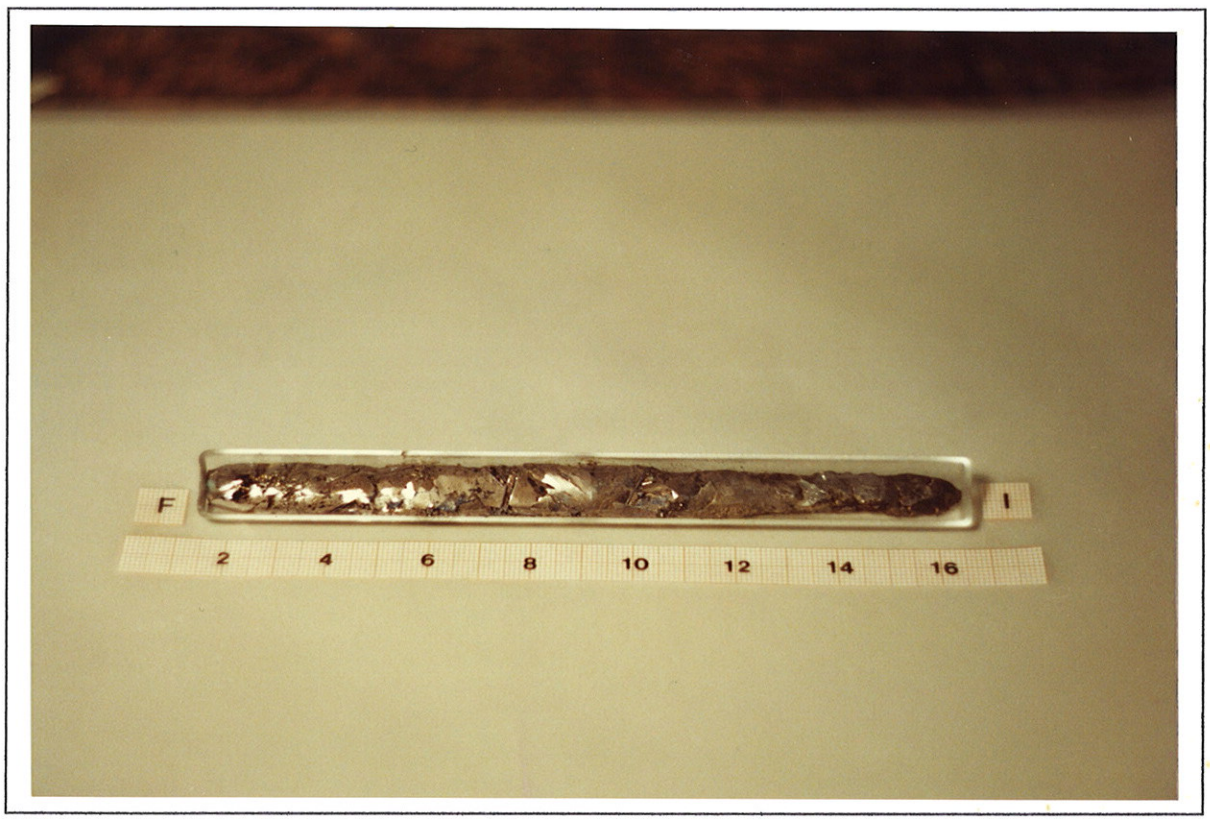


Figura 5.4 - BST2 aspectos após a primeira fusão sob fluxo de gás

tratado, e verificou-se uma nítida correspondência entre a posição das bolhas no material e as marcas de sujeira na barquinha.

Depois do composto ter reagido e estar aparentemente o mais limpo possível (visualmente), a barra resultante foi quebrada para o carregamento da ampola e foi colocada sob alto vácuo, por no mínimo 4 h. Só então a ampola foi selada. Em alguns experimentos foi necessário efetuarmos uma fusão antes do processo de crescimento, para que depois de fundido o volume de material fosse menor na ampola. Então foi realizada nova selagem da ampola, que com menor comprimento foi possível ser passada completamente através do

gradiente de temperatura do forno. Dos materiais resultantes deste processo, nenhum deles molhou a ampola, e alguns (BST2 e BST3) apresentaram uma quantidade mínima de bolhas (figuras 5.6 e 5.7). O BST 1, apresentou grandes bolhas na região do cone e no início do comprimento constante. Além disso, o plano de clivagem estava com uma inclinação muito grande em relação ao eixo de crescimento, como observamos no cone na figura 5.8. Este material clivou naturalmente durante o processo de polimento na metade de sua extensão, e foi clivado posteriormente em outras posições. Cada plano de clivagem está sempre paralelo ao plano de clivagem do cone. Os materiais crescidos apresentaram a menor quantidade de grãos possível, e conseguimos um monocristal no experimento BST3. Na figura 5.9, podemos ver a face clivada. As características dos cristais crescidos estão resumidamente mostradas na tabela 5.1.

Figura 5.5 - Associação de bolhas no material à marcas de sujeira na barquinha.

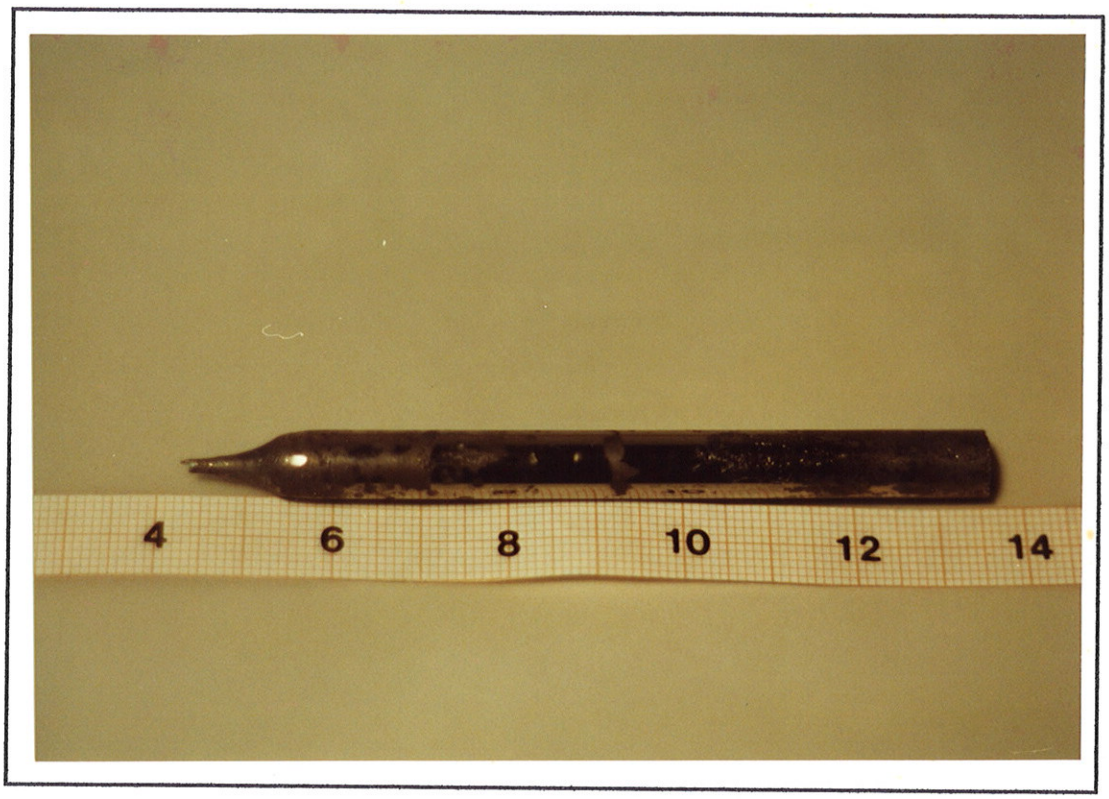


Figura 5.6 - Aspectos do BST2 - Cone clivado paralelo ao eixo de crescimento

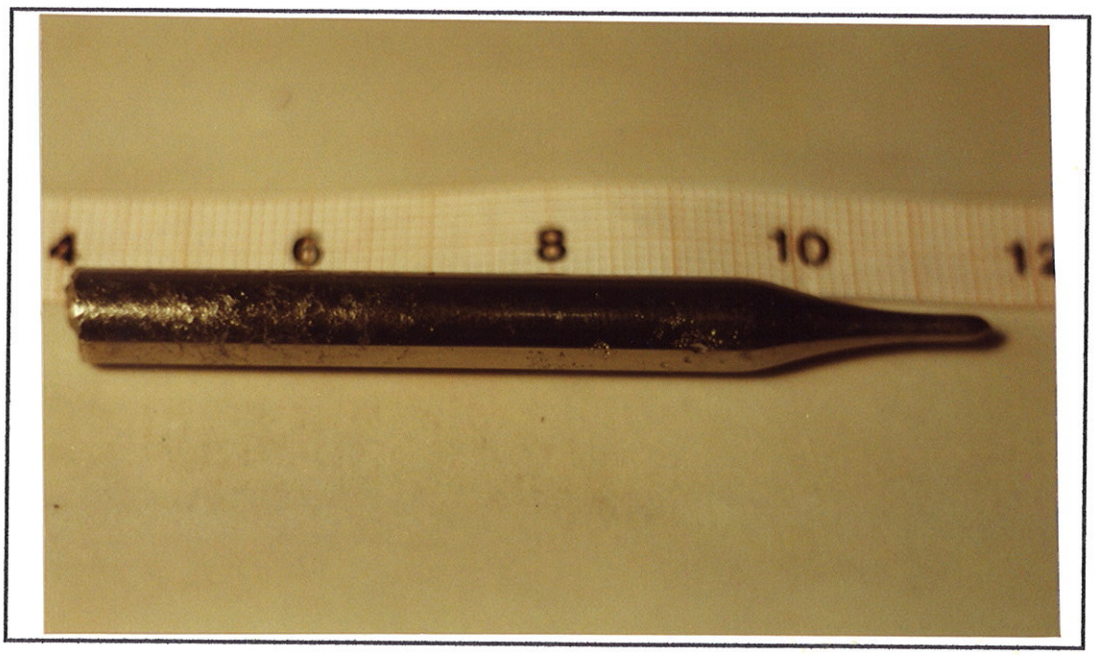


Figura 5.7 - BST3 -Aspecto após o crescimento, quantidade mínima de bolha na superfície

Figura 5.8 - Aspectos do BST1 após o crescimento,material com grandes bolhas no início e cone clivado obliquamente.

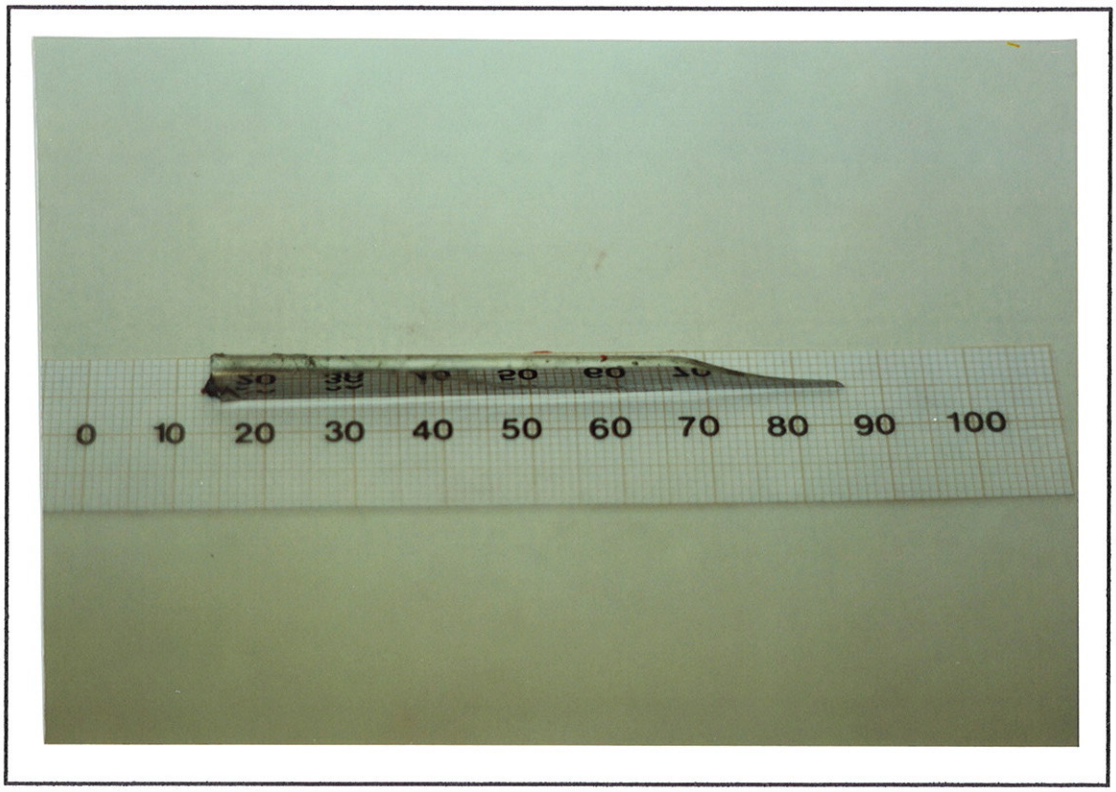


Figura 5.9 -Face clivada do BST3 mostrando um único grão em toda extensão do material e paralelo ao eixo de crescimento.

Tabela 5.1 - Características das ligas $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$

Cristal	Velocidade média de abaixamento (mm/h)	Fração molar de ST de partida	Excesso em massa de Te colocado	Comprimento total (mm)	Comprimento com diâmetro constante (mm)	Diâmetro (mm)
BST1	2,87 ± 0,02	x=0,75	2% *	52,50 ± 0,05	44,20 ± 0,05	7,90 ± 0,05
BST2	2,91 ± 0,02	x=0,10	2%*	94,20 ± 0,05	79,60 ± 0,05	7,60 ± 0,05
BST3	2,87 ± 0,02	x=0,45	2%*	72,50 ± 0,05	54,00 ± 0,05	7,70 ± 0,05
BST4	2,79 ± 0,02	x=0,75	(2+5)%*	56,00 ± 0,05	45,50 ± 0,05	7,70 ± 0,05

* consideramos este excesso de 2 % em massa, só para conpensar perdas durante o tratamento inicial, o material que tem de fato excesso são os 5% do BST4.

5.2.2 A caracterização das soluções sólidas

5.2.2.1 Difração de raios-X

O procedimento utilizado para indexação destes cristais foi idêntico ao usado anteriormente para o telureto de bismuto. O padrão de difração resultante, mostrado na figura 5.10 para uma amostra do BST4, revelou a simetria para a estrutura romboédrica confirmando a orientação da face clivada (111).

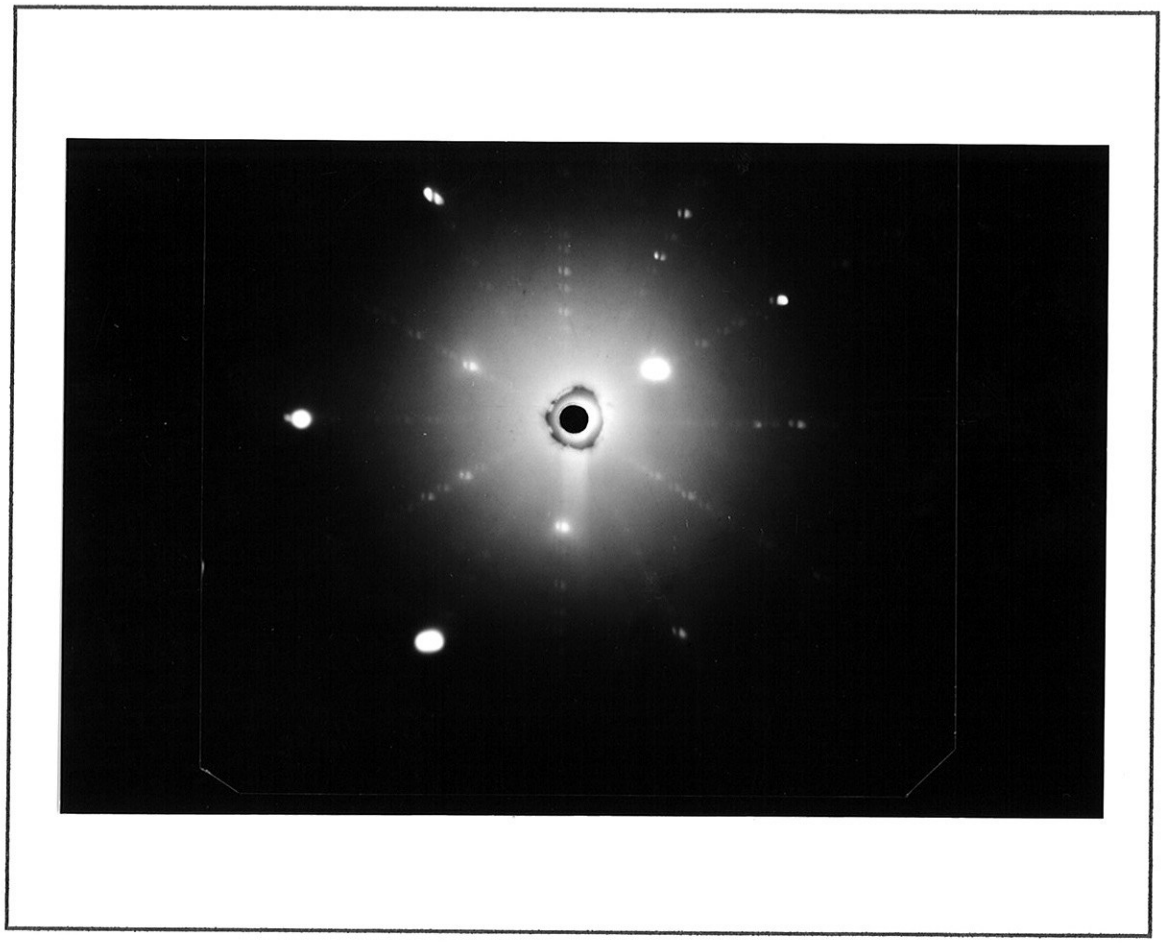


Figura 5.10 - Padrão de reflexão de Laue para BST 19.

5.2.2.2 Análise de composição

A técnica utilizada foi a descrita para o telureto de bismuto, e as análises efetuadas foram todas no modo automático, com feixe estacionário. Verificamos que o coeficiente de segregação de Sb_2Te_3 em relação à matriz Bi_2Te_3 era ligeiramente maior que um. Além disso, verificamos que o excesso de Te colocado no início do processo de preparação não afetou os materiais. Efetuamos mapeamentos pontuais na superfícies centrais de cada cristal. Para o BST1 apresentamos o mapeamento total, e para os demais apresentamos somente os resultados referentes a uma linha central da superfície mapeada, isto é, a linha que passa muito próxima ao eixo do cilindro do cristal.

O BST1 foi preparado na razão molar BT:ST de 25:75. Os resultados de composição, apresentados na figura 5.11, nos mostram que esta razão foi levemente menor no começo do cristal, isto é, a concentração de antimônio foi um pouco maior que a colocada. No cristal como um todo a composição manteve-se em torno de 30 át %, o correspondente à razao de 75 % molar, e houve um decréscimo ao final com um aumento muito pequeno da concentração de bismuto. Isto confirma o fato do coeficiente de

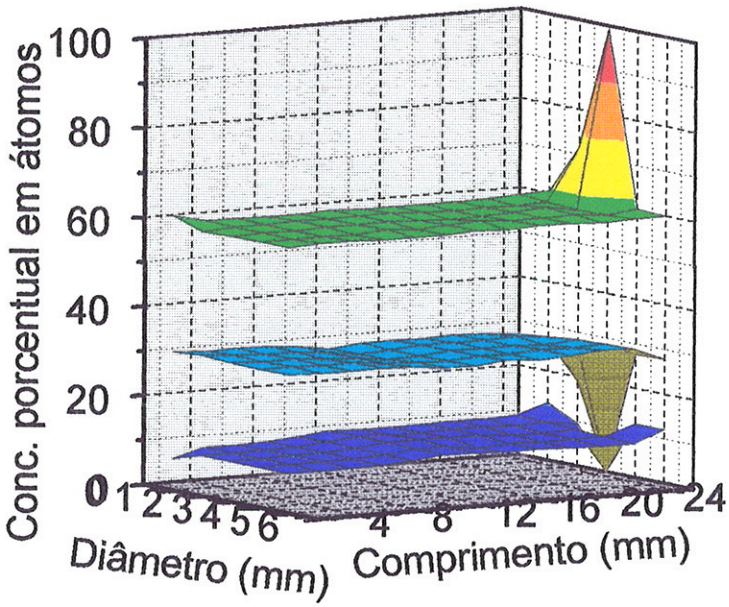


Figura 5.11 - Mapeamento superficial de composição - BST 16. O plano em verde indica concentração em át % de Te, o plano em azul claro concentraçãoem át. % de Sb e em azul escuro a concentração de Bi.

segregação do ST ser ligeiramente maior que um. Um único ponto na extremidade final, revelou presença de Te em quase 100 át. %. Este era um ponto isolado e o mapeamento é sobre uma área muito pequena (feixe estacionário). De modo geral não foi detectada fase de Te ao longo do cristal, nem a região final apresentou segregação representativa.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ex. 1
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
2573
INSTITUTO DE FÍSICA

A análise do BST2 (90BT:10ST), cujos resultados são mostrados na figura 5.12, revelou a presença de cobre na primeira metade da amostra. Os materiais de partida, foram os mesmos utilizados nos cristais anteriores, e não apresentaram em nenhuma análise a presença de cobre. Em nenhuma etapa do processo de preparação, houve contato com material que pudesse contaminar o cristal. Contudo, a serra de corte utilizada neste

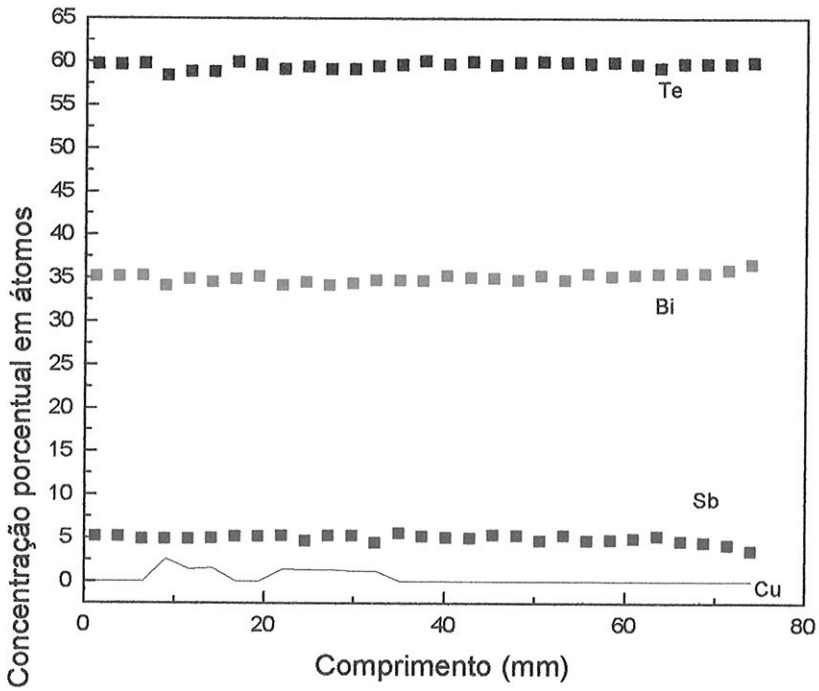


Figura 5.12 - Linha da Região central do BST2 onde foi feita a análise de composição. As barras de erro estão contidas nos pontos experimentais.

caso foi um disco que tem sua superfície cobreada. Por apresentar uma trinca ao longo de seu comprimento, este cristal sofreu um polimento muito superficial, sem desgaste na fase de lapidação. Depois de obtidos os resultados de composição, mesmo arriscando clivar o material foi feito um polimento, gastando-se camada considerável na etapa de lapidação. Foram feitas novas análises de composição e constatamos que haviamos eliminado o cobre superficial. Este resultado mostra a importânica e o cuidado que se deve ter no manuseio

destes cristais, principalmente, no desenvolvimento de componentes para a fabricação de dispositivos.

O BST2 apresentou em sua região final uma área segregada de comprimento de 4,07 mm (medido no microscópio eletrônico). As composições desta fase foram quantificadas separadamente e por isso não constam da figura 5.12. A figura 5.13 mostra a região de duas fases e sua distribuição. A região mais clara consiste na liga Bi-Sb-Te e as mais escuras a fase rica em Te. Vemos que esta região segregada apresenta um padrão completamente distinto daquele anterior, dos telureto de bismuto tipo-n.

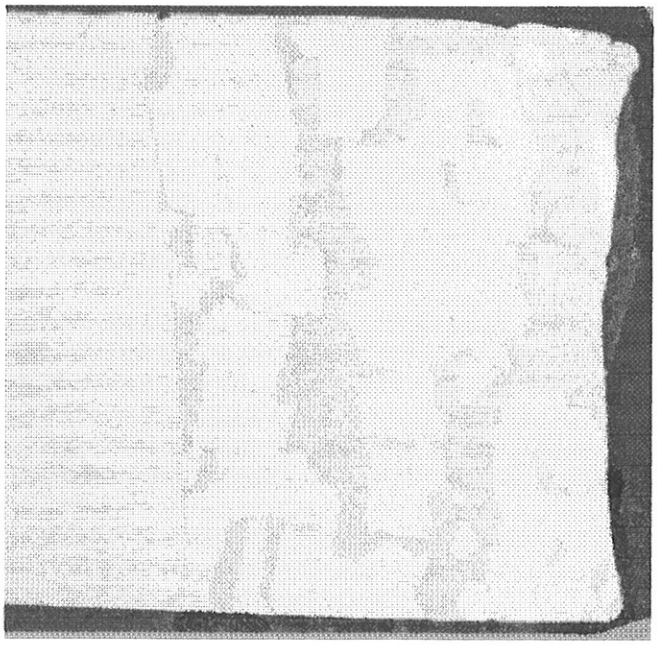


Figura 5.13 - Região final do BST2.

O BST3 (55BT:45ST) também cortado na mesma serra, na primeira análise também apresentou cobre em toda a sua extensão. Depois de refeito o polimento, o cristal apresentou-se bastante homogêneo, sem presença de fase segregada de Te e de cobre, tanto ao longo do cristal, e como em qualquer ponto da região final.

O BST4 (25BT:75ST) foi preparado com a mesma composição que o BST1, mas foi colocada além da massa para compensação das perdas no tratamento, 5 % em peso de Te.

Este material apresentou as mesmas características do BST1, sendo homogêneo axialmente, conforme mostrado na figura 5.14, mas foi visível uma pequena região final de fase de Te segregada (3,00 mm). Não foi evidenciado Te dissolvido ao longo do cristal, embora haja relatos na literatura de que isto ocorre nesta composição e para este excesso de Te colocado.

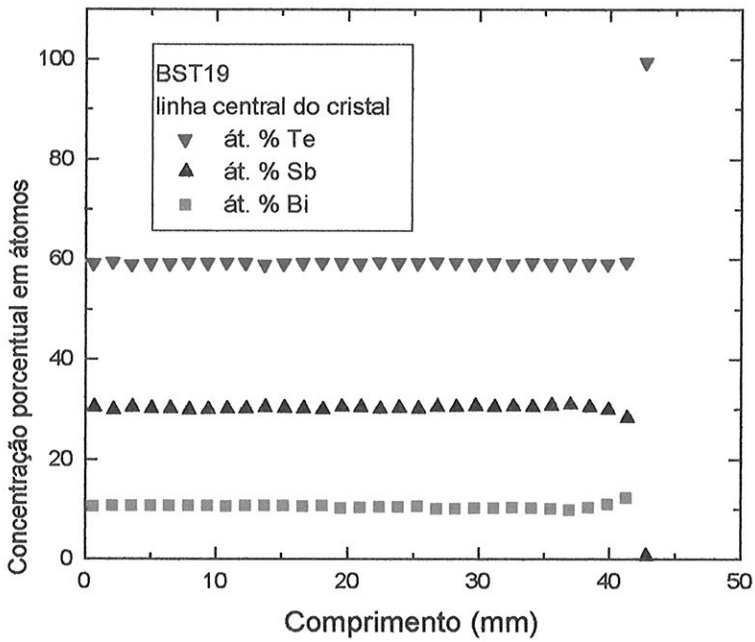


Figura 5.14 - Análise axial de concentração do BST4.

5.2.2.3 Medidas de coeficiente Seebeck

Os resultados da análise do coeficiente Seebeck para o BST1 estão apresentados na figura 5.15 (a). Como dissemos, este material clivou obliquamente em relação ao eixo de crescimento. As amostras foram cortadas sempre em planos paralelos aos de clivagem, para que o gradiente de temperatura aplicado também estivesse paralelo.

Por este motivo, a abscissa do gráfico não é o comprimento e sim uma fração relativa deste. Cada ponto indicado corresponde ao centro da amostra medida. A exceção da parte inicial e da final, temos um aumento contínuo de potência termoelétrica, que está relacionado à diminuição da concentração de antimônio ao longo do cristal (k_{ef}^{Sb} >1). Comportamento semelhante e na mesma faixa de intensidade possui o BST4, como podemos ver na figura 5.15.b., cuja única diferença do BST1, é o excesso de massa do telúrio. O excesso de telúrio não pareceu modificar nem a intensidade nem o comportamento do coeficiente Seebeck, e não se constituiu em fase segregada ao longo do cristal. A potência termoelétrica da pequena região final segregada não foi quantificada.

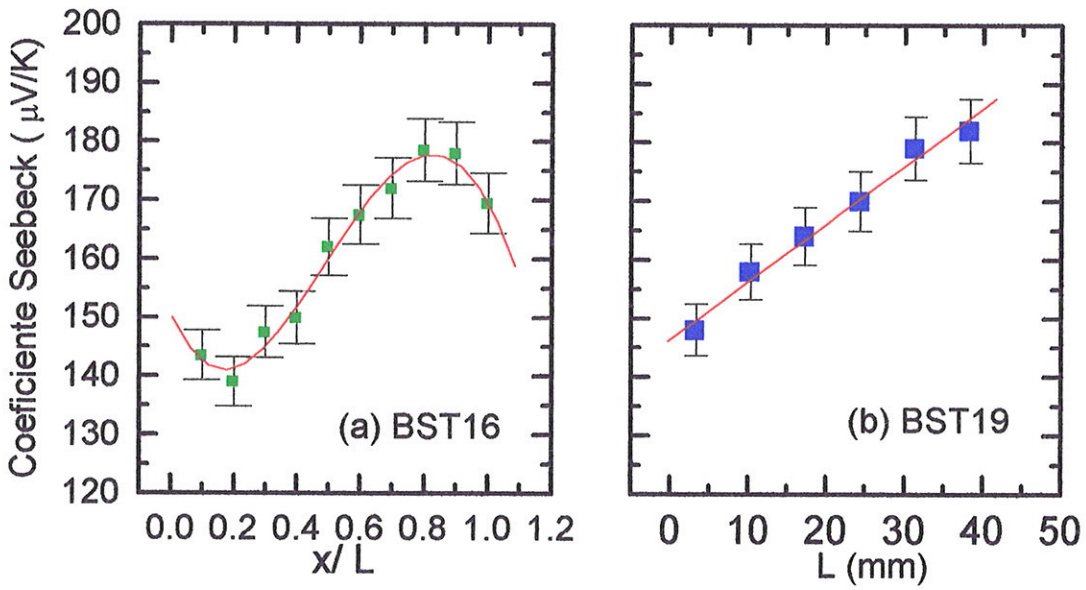


Figura 5.15 - Coeficiente Seebeck para os cristais (a) BST1 e (b) BST4. O eixo das ordenadas é o mesmo para os dois gráficos e o zero no eixo das abscissas corresponde ao primeiro ponto a partir do diâmetro constante.

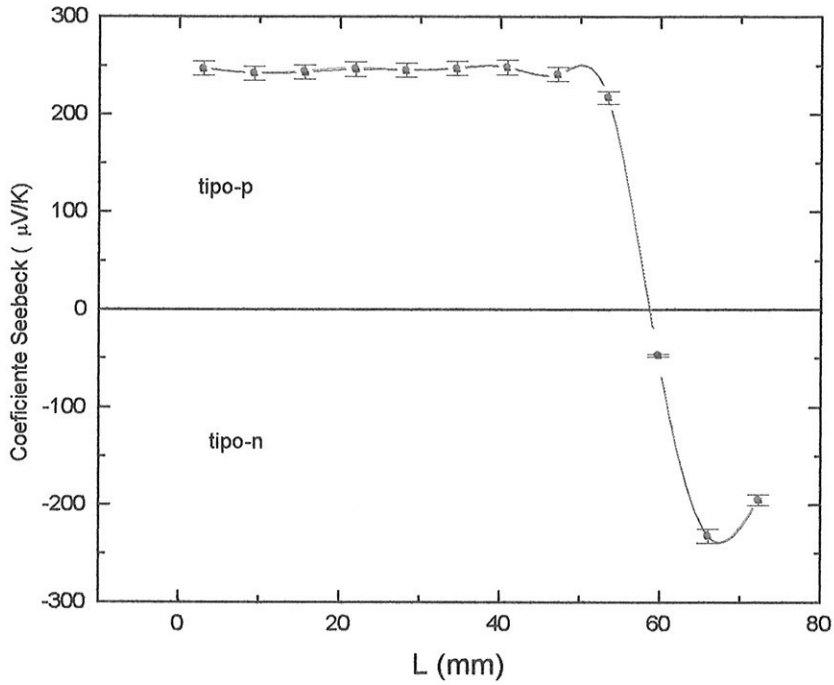


Figura 5.16 - Análise axial de coeficiente Seebeck para o BST2.

O cristal BST2 apresentou condutividade tipo-p, como desejado, em quase toda sua extensão (figura 5.16) e alto coeficiente Seebeck (em média 240 μV/K). Próximo a 60 mm de comprimento do cristal, houve uma inversão no tipo de condutividade, e a amostra apresentou pequena intensidade de coeficiente Seebeck. As amostras seguintes apresentaram condutividade elétrica do tipo n e valores absolutos de coeficiente Seebeck elevados. Como este material apresentou uma região final segregada, mostrada na figura 5.13, provavelmente a quantidade de Te no sólido, nas amostras que antecederam a esta região, é maior do que no início do cristal, ainda que isto não tenha sido identificado pela análise de composição. Este aumento foi suficiente para inverter o tipo de condutividade elétrica e modificar sensivelmente a intensidade do coeficiente Seebeck.

O BST3, cujas frações molares são BT55:ST45, apresentou pequenas oscilações na intensidade do coeficiente Seebeck, mostradas na figura 5.17. O tipo de condutividade é p como esperado, e os valores estão entre 150 e 160 μV/K. Como o

material em composição não mostrou nenhuma tendência, é de se esperar que o coeficiente Seebeck, seja também homogêneo, e as frações molares colocadas estão próximas.

Na figura 5.18 apresentamos os máximos valores de coeficiente Seebeck obtidos para as diferentes composições das soluções sólidas $(Bi_{(1-x)}Sb_x)_2Te_3$. As

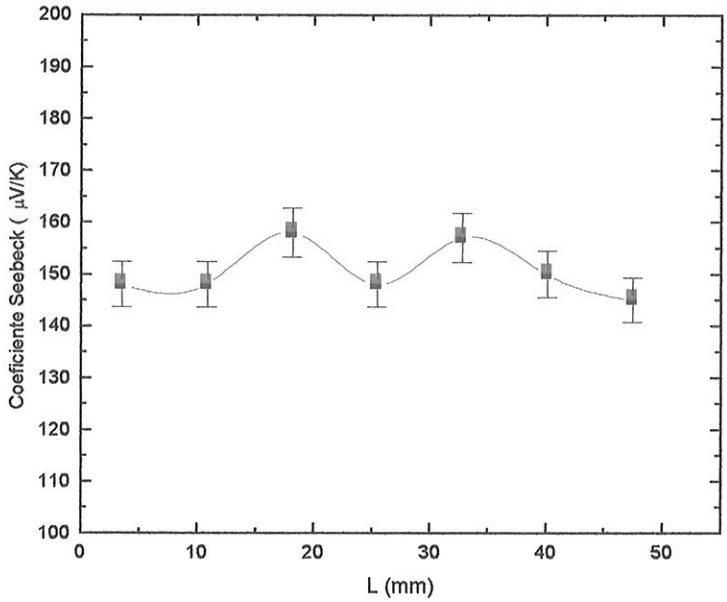


Figura 5.17 - Coeficiente Seebeck do BST3. Pontos em vermelho indicam que a medida foi realizada utilizando-se fio de alumel e pontos em azul indicam que a medida foi realizada utilizando-se fios de cromel no circuito termoelétrico.

intensidades obtidas eo comportamento da curva foram semelhantes aos resultados publicados por Testardi [52] e de J.D. Shim [53,54]..

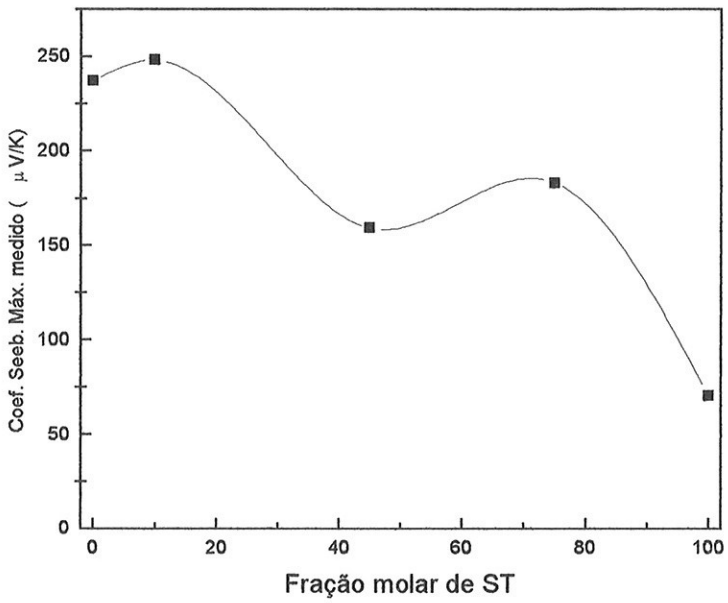


Figura 5.18 - Coeficiente Seebeck em função da fração molar de telureto de antimônio.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

Desenvolvemos neste trabalho como contribuição original ao crescimento de cristais de Bi_2Te_3 e $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ um estudo detalhado do processo de síntese e preparação destes materiais, bem como uma abordagem qualitativa sobre a variação do coeficiente Seebeck em função do comprimento destes cristais.

A metodologia empregada no processo de síntese destes materiais semicondutores nos possibilitou comprovar a importância desta etapa, principalmente na preparação de cristais de Bi_2Te_3. Os complicadores na síntese deste composto, como a rápida oxidação do elemento bismuto e a alta pressão de vapor do telúrio, dificultam a sua preparação e, posteriormente, o seu crescimento na forma monocristalina. Para atingirmos a condição de completo não molhamento dos cristais nas paredes das ampolas utilizadas nos processos de crescimento dos cristais, os resultados de cada experimento efetuado foram usados como realimentação na otimização do processo de síntese.

Neste processo otimizado para a preparação de telureto de bismuto e suas soluções sólidas, os elementos de partida e a própria reação acontece sob fluxo contínuo de uma mistura gasosa redutora (H_2/N_2), o que pode levar à perda da estequiometria dos compostos, principalmente devido a evaporação do telúrio. Para compensar esta perda um excesso de telúrio foi introduzido (aproximadamente 2% em peso) na composição inicial desejada. Os resultados dos processos de crescimento de cristais, sintetizados a partir deste procedimento, levaram ao não molhamento dos cristais na ampola, a uma drástica diminuição do número de grãos e, conseqüentemente, a um valor absoluto do coeficiente Seebeck, para materiais com condutividade do tipo n, maior, como pudemos demonstrar neste trabalho. Além disso, o excesso de telúrio colocado na composição de partida foi suficiente para garantirmos a estequiometria dos cristais.

Dois sistemas de crescimento de cristais pela técnica de Bridgman foram empregados. No primeiro, um equipamento existente no Grupo de Crescimento de

Cristais - USP, São Carlos, para crescimento de halogenetos alcalinos, o gradiente de temperatura axial na interface sólido/líquido (estimado em 29 $^{o}C/cm$) não pode ser alterado, devido ao desenho específico do elemento de aquecimento de grafite. No segundo, desenvolvido por nós, o perfil e o gradiente de temperatura axial podem ser alterados facilmente. O sistema é constituído de dois fornos resistivos abertos e com controle de temperatura independentes. A grande capacidade térmica deste sistema possibilitou-nos crescer cristais de Bi_2Te_3 e $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ com flutuações térmicas menores do que $1^{o}C$.

Os cristais crescidos no primeiro equipamento foram somente de Bi_2Te_3, com condutividade elétrica do tipo p e n. A maioria dos Bi_2Te_3, do tipo p, foram homogêneos em composição e em coeficiente Seebeck. No entanto, todos os cristais molharam a ampola e, conseqüentemente, apresentaram um maior grau de policristalinidade. Os resultados de resistividade de diversas amostras (5 a 15$\mu\Omega$.m), juntamente com os valores determinados para o número de mérito (1,5 a 2,5 10^{-3} K^{-1}) estão em bom acordo com os já reportados na literatura. A obtenção destes bons resultados, apesar da baixa qualidade cristalina das amostras, deveu-se ao fato de que Bi_2Te_3 preparados a partir de composição estequiométrica sempre são do tipo p e não alteram tanto o coeficiente Seebeck.

Situação bastante diferente é a dos materiais tipo n, que para exibirem este tipo de condutividade têm que ser preparados com a composição distante do ponto de estequiometria e, portanto, requerem uma condição de crescimento muito mais estável para evitar-se, por exemplo, inomogeneidades. Estes cristais com condutividade elétrica do tipo n, apresentaram os mesmos problemas dos tipo p, com o agravante do aparecimento de uma fase rica em telúrio ao longo de todo o cristal. A presença desta fase diminuiu a intensidade do coeficiente Seebeck, como pudemos constatar comparando o máximo valor medido (a primeira parte de cada material) entre diferentes cristais. O BT11 apresentou menor coeficiente Seebeck, 140 $\mu V/K$, que os BT 12 e 13 (200 e 180 $\mu V/K$, respectivamente) e proporcionalmente uma maior área da fase rica em telúrio. Esta fase foi estudada em detalhes através de micrografias efetuadas ao microscópio eletrônico, não apresentando um padrão único. Em algumas regiões ela é homogênea e

em outras é constituída internamente por bastonetes mais claros, cuja composição é a do Bi_2Te_3. A quantidade desta fase independe se a face é paralela ou perpendicular ao eixo de crescimento do cristal. No caso dos BT12 e 13, que apresentaram esta fase em menor quantidade, conseguimos identificar ao menos em uma amostra que ela está presente no contorno de grão.

O aparecimento desta fase rica em Te pode ser associado à instabilidade na interface sólido/líquido e a um processo de superresfriamento constitucional localizado. Neste caso, o padrão de inclusões da fase rica em telúrio será variável ao longo do cristal, como pudemos verificar, a exceção da região final, onde certamente este mecanismo deve ser o predominante até atingirmos o ponto eutético.

Os cristais de Bi_2Te_3 e $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$, com condutividades do tipo p e n, preparados no equipamento por nós desenvolvido, por outro lado, mostraram-se ausentes da fase rica em telúrio, a exceção da extremidade final, quando o volume da fase líquida restante é pequena e a concentração de telúrio é aumentada (coeficiente de segregação ser menor do que um em relação ao Bi_2Te_3), que é inevitável a solidificação desta fase e a da fase eutética. O maior controle do processo de crescimento e a maior estabilidade térmica conseguida neste sistema, possibilitou-nos preparar cristais com baixo grau de policristalinidade, sendo que, em alguns cristais BT 21 , BST 17 e 18, conseguimos extrair grãos únicos que cobriam toda a sua extensão.

A intensidade do coeficiente Seebeck obtido nas regiões iniciais dos Bi_2Te_3 é superior (250 μV/K, para BT tipo n) aos relatados na literatura. Acreditamos que este resultado está intimamente ligado a otimização do processo de síntese e a melhor condição do processo de crescimento (gradiente de temperatura axial e velocidade de abaixamento da ampola), comparados aos já reportados anteriormente. A diminuição do coeficiente Seebeck em função do comprimento do cristal pode ser entendida considerando-se o aumento do número de portadores livres, devido ao pequeno aumento de concentração do Te; mesmo que não detectável na técnica de EDS. Este comportamento é qualitativamente coerente com o fato de que dopantes, com coeficiente de segregação menor do que um, aumentam sua concentração no sólido ao longo do

comprimento do cristal. Desse modo, a medida do coeficiente Seebeck é uma ferramenta poderosa na análise de homogeneidade nestes materiais.

Nas soluções sólidas de telureto de bismuto e antimônio verificamos que existe um pequena diminuição da concentração de antimônio ao longo do cristal ($k^{Sb} > 1$, na matriz de Bi_2Te_3). O comportamento do coeficiente Seebeck ao longo do comprimento está diretamente relacionado à variação da concentração de antimônio, como pudemos mostrar neste trabalho. Deste modo, como a concentração de Sb diminui com o comprimento do cristal, o coeficiente Seebeck aumenta. É importante salientar que o telureto de antimônio apresenta um baixo valor de coeficiente Seebeck, principalmente, devido a alta quantidade de vacâncias em sua estrutura cristalina.

Acreditamos, assim, que nossos resultados poderão ser de grande valia para futuros trabalhos na área de preparação de materiais, favorecendo o domínio desta tecnologia no país e o desenvolvimento de dispositivos termoelétricos.

Futuramente, estudos de novas composições e o desenvolvimento de protótipos de dispositivos de refrigeração são nossos objetivos.

APÊNDICE

OS EFEITOS TERMOELÉTRICOS

Efeito Seebeck: Quando dois materiais diferentes são colocados em contato e na extremidade de cada um deles estabelece-se, externamente, uma diferença de temperatura, então uma força eletromotriz é desenvolvida nas extremidades, e podemos escrever:

$$\Delta V = \alpha_{12} \Delta T \qquad \textbf{A.1}$$

onde

α_{12} ... potência termoelétrica ou coeficiente Seebeck relativo aos dois materiais

ΔV ... diferença de potencial

ΔT ... diferença de temperatura

Efeito Peltier: Quando dois materiais diferentes são colocados em contato e por eles faz-se circular uma corrente I, então há liberação de calor em uma extremidade e absorção na outra. Podemos escrever:

$$Q = \Pi_{12} I \qquad \textbf{A.2}$$

onde

Q ... calor liberado em uma das junções

Π_{12} ... coeficiente Peltier entre os materiais 1 e 2

Enquanto α_{12} e Π_{12} correspondem a um par de materiais, valores absolutos para um único material podem ser definidos. Se α_1 e Π_1 são os valores absolutos dos coeficientes Seebeck e Peltier para um material, 1, e α_2 e Π_2 são os coeficientes para um material 2, então valem as seguintes relações :

$$\alpha_{12} = \alpha_1 - \alpha_2 \qquad \textbf{A.3}$$

$$\Pi_{12} = \Pi_1 - \Pi_2 \qquad \textbf{A.4}$$

Efeito Thomson: Envolve a liberação ou absorção de calor num dado material conduzindo corrente elétrica que tem um gradiente de temperatura finito ao longo de seu comprimento.

O Número de Mérito

Visto que a aplicação prática de efeitos termoelétricos é, em grande extensão, um problema de materiais, é mais desejável ter uma figura de mérito que caracterize o potencial de vários sólidos. Vale salientar que se tem um produto adimensional de constantes de materiais que preenche esta função admiravelmente. Como os efeitos termoelétricos podem ser usados para aquecimento, refrigeração ou geração de eletricidade, o tratamento para obtenção deste número de mérito pode ser feito de várias formas.

Contudo, fora o provável desejo de diferentes dependências das constantes dos materiais com a temperatura, para diferentes aplicações, a mesma expressão analítica para o número de mérito se obtem a partir de qualquer tratamento. Consideraremos de agora em diante o caso de um refrigerador.

Seja um circuito fechado contendo um gerador e dois braços de materiais diferentes (figura A.1). Como queremos o número de mérito de um material, suponha um material no estado supercondutor (isto é, com resistividade elétrica, coeficiente seebeck e

coeficiente Thomson nulos) e que tenha tal razão favorável de comprimento para secção transversal que qualquer calor conduzido através do braço seja desprezível. No braço normal, temos: J , a densidade de corrente, as duas junções a T_0 e T_1 onde $T_0 < T_1$. Na junção onde a corrente entra no braço normal em T_0, o calor é absorvido na taxa $J \alpha T_0$ (com dimensões de potência / comprimento ^{2}) . Simultaneamente, calor conduzido ao longo do braço normal é K dT/dx na junção. Por simplicidade dizemos que o gradiente de temperatura é dado por $(T_1 - T_0)/L$, onde L é o comprimento do braço normal.

O efeito líquido da taxa de refrigeração por unidade de área é:

$$\dot{Q} = \frac{dQ}{dT} = J\alpha T_0 - K\frac{\Delta T}{L} \qquad \textbf{A.5}$$

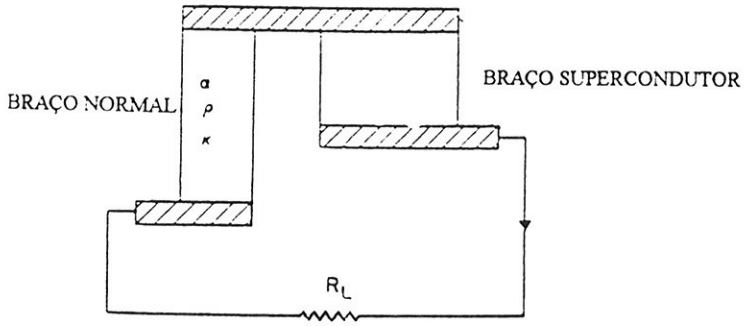


Figura A.1. Circuito gerador com par de materiais, para dedução do número de mérito.

A potência para fornecer a corrente I pelo circuito por unidade de área é o produto da densidade de corrente e a soma da força eletromotriz termoelétrica desenvolvida e a diferença de potencial causada por efeito Joule , portanto:

$$\dot{W} = \frac{dW}{dt} = J(\theta + J\overline{\rho}L) \qquad \textbf{A.6}$$

onde

θ ... força eletromotriz termoelétrica do braço normal

ρ ... resistividade média do braço normal

expandindo a força eletromotriz termoelétrica,

$$\theta = \alpha\Delta T\left(1 + \frac{N\Delta T}{2\alpha T_0}\right) \qquad \textbf{A.7}$$

O segundo termo pode ser desprezado para $\Delta T/T_0$ pequeno.

O coeficiente de desempenho do refrigerador é a razão das quantidades

$$\frac{\dot{Q}}{\dot{W}} = C_0 \frac{1 - \dfrac{K\Delta T}{JL\alpha T_0}}{1 + \dfrac{J\overline{\rho}L}{\alpha\Delta T}} \qquad \textbf{A.8}$$

onde $C_0 = T_0 / \Delta T$.

Maximizando o coeficiente de desempenho em relação a JL, temos:

$$JL = \frac{K \Delta T}{T_0 \alpha}\left(1 + \sqrt{1 + \frac{\alpha^2 T_0}{K \rho}}\right) \qquad \textbf{A.9}$$

$$\zeta = \frac{\alpha^2 T_0}{K \rho} \qquad \textbf{A.10}$$

ζ é o produto adimensional de constantes do material mencionado acima.

A extensão para dois materiais em estados normais é direta.

$$\frac{\dot{Q}}{\dot{W}} = \frac{\dot{Q}_1 A_1 + \dot{Q}_2 A_2}{\dot{W}_1 A_1 + \dot{W}_2 A_2} \qquad \textbf{A.11}$$

onde A_1 e A_2 são as áreas dos braços.

A expressão é um máximo quando,

$$\frac{\dot{Q}_1}{\dot{W}_1} = \frac{\dot{Q}_2}{\dot{W}_2} \qquad \textbf{A.12}$$

ou quando,

$$\frac{J_1 L_1}{J_2 L_2} = \frac{A_2}{A_1} = \sqrt{\frac{K_1 \rho_2}{K_2 \rho_1}} \qquad \textbf{A.13}$$

por conveniência, foi feito $L_1 = L_2$ e $I = J_1A_1 = J_2A_2$, assim temos:

$$\zeta_{12} = \frac{\left(\alpha_1 + \alpha_2\right)^2 T_0}{\left(\sqrt{K_1\rho_1} + \sqrt{K_2\rho_2}\right)^2} \qquad \textbf{A.14}$$

Mais comumente se utiliza um parâmetro conveniente para descrever o número de mérito de um material, definido por:

$$Z = \frac{\alpha^2}{K\rho} = \frac{\zeta}{T_0} \qquad \textbf{A.15}$$

que tem dimensões de inverso de temperatura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1]. A. F. Ioffe

Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling;

Infosearch Ltd. Londres (1957)

[2]. N. J. Goldsmid and Douglas

Br. J. Appl. Phys. 5, 386 (1954)

[3]. F. D. Rosi, B. Abeles e R. V. Jensen

J. Phys. Chem. Solids, 10, 191 (1959)

[4]. Abrikosov, V. F. Bankina, L. V. Porestkayz, L. E. Shelimova e E. V. Skudnova

Monographs in Semiconductor Physics, vol 3

Semiconducting II-VI, IV-VI, and V-VI Compounds

Plenum Press, New York (1969)

[5]. H. J. Goldsmid

J. Appl. Phys, 32,2198 (1961)

[6]. W. M. Yim and F. D. Rosi

Solid State Electronic, 15, 1121 (1972)

[7]. R. A. Laudise, W. A. Sunder, R. L. Barns, R. J. Cava e T. Y. Kometani

J. Crystal Growth 94, 53 (1989)

[8]. V. A. Kulbachinskii et al

Phys, Stat. Sol. (b), 169, 157 (1992)

[9]. S. Biswas and R. Bhattacharya

Phys. Stat. Sol (a) 127, 499 (1991)

[10]. Korzhuev and T. E. Svechnikov

Sov. Phys. Solid State,25, 1288 (1991)

[11]. N.B. Brandt and V. A. Kulbachinskii

Semicond. Sci. Technol., 7, 907 (1992)

[12]. Korzhuev and T. E. Svechnikova

Sov. Phys. Solid State, 34, 263 (1992)

[13]. C. H. Champness, P. T. Chiang e P. Parekh
Can. J. Phys, 43, 653 (1965)

[14]. R. Sehr e L. R. Testardi
J. Phys. Chem. Solids 23, 1219 (1962)

[15]. P. Lostak, R. Novotny e L. Benes
J. Cryst. Growth 94, 656, (1989)

[16]. T. C. Harman, F. J. Paris, S. E. Miller e L. H. Goering
J. Phys. Chem. Solids, 2, 181 (1957)

[17]. C. H. Satterhwaite and R. J. Ure Jr.
Phys. Rev., 108, 1164 (1957)

[18]. A. Brown e B. Lewis
J. Phys. Chem. Solids 23, 1597 (1962)

[19]. N. Kh. Abrikosov and L. V. Poretskaya
Neorg. Mater. 1, 503 (1965)

[20]. G. J. Cosgrove, J. P. McHugh e W.A. Tiller
J. Appl. Phys, 32, 621 (1961)

[21]. W. M. Yim and E. V. Fitzke
J. Electrochem, Soc., 115, 556, (1968)

[22]. C. H. Champness, P.T. Chiang, K. Grabowski e W. B. Muir
J. Appl. Phys, 39, 4177 (1968)

[23]. D. Ilzycer, M. Sinvani, R. Dukhan, R. Weingartem e M. Shiloh
J. Cryst. Growth 87, 107, (1988)

[24]. W. A. Tiller K. A. Jackson, J. W. Rutter e B. Chalmers
Acta Met. 1, 428 (1953)

[25]. J. P. Fleurial, L. Gailliard, R. Triboulet, H. Scherrer e S. Scherre r
J. Phys. Chem. Solids, 49, 1237 (1988)

[26]. T. Caillat, M. Carle, D. Perrin, H. Schrrer e S. Schrrer
J. Phys. Chem. Solids 53, 11121 (1992)

[27]. S. Scherrer et al
Proc. of the IX Int. Conf. on Thermoelectrics (USA), 1-15 (1990)

[28]. Heon Phil Ha, Young Whan Cho, J. Young Bym e Jae Dong Shim
J. Phys. Chem. Solids 55, 1233 (1994)

[29]. Paul W. Lange
Naturwissenchaten, 27, 133 (1939)

[30]. C. H. Champness
Cap. 8 - Tellurides for Thermoelectric applications

[31]. J. M. Smith R. J. Knight e C. W. Spencer
J. Appl. Phys, 33, 7 (1962)

[32]. Kinoshita et al
J. Cryst. Growth 67, 375, (1984)

[33]. A. F. Ioffe
Proceedings of the international conf. On Electrons Transport in metals and solids issued as a supllementary number of the Canadian Journal of Physics, 34, 12A, 1342 (1956)

[34]. P.W. Bridgman
Proc. Amer. Acad, Arts Sci. 60, 305, (1925)

[35]. J. C. Brice
in "The Growth of Crystals From the Melt", North-Holland Publishing Company, (1965)

[36]. R. A. Laudise
in "The growth of Single Crystals" Prentice-Hall Inc, (1960)

[37]. J. B. Mullin
in "Crystal Growth and Caracterization", Proceedings of the ISSCG2 Springschool, Japan 1974, edited by R. Ueda e J. B. Mullin, North-Holland Paublishing Company, (1975)

[38]. H. J.Goldsmid
in "Materials Used in Semiconductor Devices" , edited by C. H. Hogarth, John Wiley & Sons, (1965)

[39]. D.T. J. Hurle
in "Crystal Growth of Eletronic Materials" edited by E. Kaldis, Elsevier Science Publishers B.V, (1985).

[40]. W.W. Mullins e R. F. Sekerka
J. Appl. Phys., 34, 323, (1963)

[41]. J.A. Burton, R. C. Prim e W. P. Slichter

J. Chem. Phys, 21, 1987, (1953)

[42]. W. A. Tiller

in "The art and Science of Growing Crystals" edited by J. J. Gilman (1963)

[43]. C. J. Lima

Dissertação de mestrado, IFQSC-USP (1990).

[44]. A. Sagar e J. W. Faust. Jr.

J. Appl. Phys, 38, 482 (1967)

[45]. H. M. Rietveld

J. Appl. Cryst., 2, 65 (1969)

[46]. R. A. Young

"Using the Rietveld Method AT RSS-92"; CPB Publication (1992)

[47]. D.B. Holt

in "Crystal Growth of Eletronic Materials" edited by E. Kaldis, Elsevier Science Publishers B.V, (1985).

[48]. M. A. Aegerter e M.A. P. Silva

"Apostila de microscopia eletrônica de varredura e microanálise de raios-X", IFSC-USP, (1994)

[49]. T.C. Harman et al

in "Thermoelectricity", edited by Paul H. Egli, John Wiley & Sons Inc. (1960)

[50].T. C. Harman, J. H. Cahn e M. J. Logan

J. Appl. Phys., 30, 1351 (1959)

[51]. L. Gailliard

Tese de Doutoramento apresentada ao Instituto Nacional Politécnico de Lorraine, França (1989)

[52]. L. R. Testardi, J, N Bierly Jr e F. J. Donahoe

J. Phys. Chem. Solids, 23, 1209 (1962)

[53]. J. D. Shim e D.B. Hyun

Proc. of the IX Int. Conf. on Thermoelectrics (USA), 27 (1990)

[54]. H.W. Jeon, H. P. Ha, D. B Hyun e J. D. Shim
J. Phys. Chem. Solids, 52, 579 (1991)