

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS**  
**PRÓ-REITORIA DE PESQUISA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**ESTUDO DO BiNANOESTRUTURADO EM CONDIÇÕES**  
**DE ALTA PRESSÃO**

Aercio F. F. de F Pereira

Manaus-AM

2020

Aercio F. F de F Pereira

**ESTUDO DO BiNANOESTRUTURADO EM CONDIÇÕES  
DE ALTA PRESSÃO**

Defesa de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) como requisito parcial necessário para obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Sérgio Michielon de Souza

Orientador

Profa. Dra. Angsula Ghosh

Coorientadora

Manaus

2020

## Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

P436n Pereira, Aercio Filipe Franklim de Figueiredo  
Estudo do Bi nanoestruturado em condições de alta pressão /  
Aercio Filipe Franklim de Figueiredo Pereira . 2020  
89 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Sérgio Michielon de Souza  
Coorientadora: Angsula Ghosh  
Dissertação (Mestrado, em Física) - Universidade Federal do  
Amazonas.

1. Difração de raio x. 2. Método de Rietveld em altas pressões. 3.  
Bismuto. 4. Equação de Estado. 5. Teoria do Funcional da  
Densidade. I. Souza, Sérgio Michielon de. II. Universidade Federal  
do Amazonas III. Título

## Resumo

Uma mistura de  $\text{Bi}_{67}\text{Zn}_{33}$  foi submetida a 5 horas de moagem mecânica para homogeneização e nanometrização. A mistura foi investigada pelo método de difração de raio x com dispersão angular sobre condições não ambiente no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), usando uma célula de bigorna de diamante com membrana. A mistura apresentou as quatro transições de fase da estrutura do Bi até 44 GPa. Além disso, uma das fases exibiu uma estrutura incomensurável. Todos os difratogramas foram refinados usando os métodos de Rietveld, enquanto que, a fase incomensurável foi estudada usando o método de pseudo duas fases. O procedimento de refinamento produziu a variação da cela unitária, mapa de deformação, tamanho médio de cristalito como uma função da pressão. O módulo de compressibilidade foi obtido usando a equação de estado de Birch-Murnaghan. A teoria do funcional da densidade (DFT) foi usada para calcular o comportamento do Bi sobre pressão. Uma comparação detalhada foi realizada entre as medidas experimentais e as calculadas teoricamente.

**Palavras chave:** Difração de raio x; Método de Rietveld em altas pressões; Bismuto; Equação de Estado; Teoria do Funcional da Densidade.

## Abstract

A mixture of  $\text{Bi}_{67}\text{Zn}_{33}$  was subjected to 5 hours of mechanical milling for homogenization and nanometrization. The mixture was investigated by the angle-dispersive X-ray diffraction method under non-environmental conditions in the Brazilian Synchrotron Light Laboratory using a diamond anvil cell with a membrane. The mixture demonstrated four phase transitions of the Bi structure under pressure of 44 GPa. Moreover, one of the above phase exhibited an incommensurate structure. All the diffractograms were refined using the Rietveld method. However, the immeasurable structure was studied using the pseudo-two-phase method. The refinement procedure yielded the variation of unit cell, deformation map, and the average size crystallite as a pressure function. The compressibility was obtained using the Birch-Murnaghan equation of state. Density-functional theory was utilized to calculate the behavior of Bi under pressure. A detailed comparison was performed between the experimental measurements and the theoretical calculations.

**Keywords:** X ray Diffraction; Rietveld method in high pressure; Bismuth; State of Equation; Density functional Theory

## Lista de Figuras

Figura 2-1: Estrutura Bi-I nas projeções sobre c e a em a) e b). Em c) mostramos um pack de átomos.....	15
Figura 2-2: Estrutura Bi-II nas projeções sobre o eixo a em a), b em b), c em c) e d) mostramos um pack de átomos projetado sobre o eixo b.....	17
Figura 2-3: Estrutura aproximada do Bi-III. Em a) mostramos a estrutura host projetada sobre o eixo c, b) mostra a estrutura guest projetada sobre o eixo c, c) mostra a sobreposição da host e guest projetadas sobre o eixo b e em d) temos um pack de átomos da estrutura host-guest .....	18
Figura 2-4: Estrutura Bi-V numa na projeção sobre o eixo c.....	19
Figura 2-5: Os átomos contidos dentro de uma esfera de 3.65 Å para a diferentes fases de altas pressão do bismuto.....	20
Figura 3-1: Representação esquemática do material nanoestruturado formadas por átomos com arranjo cristalino(círculos verdes) e átomos sem arranjo cristalino (círculos roxos).	22
Figura 3-2 : Redes de Bravais, P são as primitivas, C são de base centrada, I são de corpo centrado, F são os de face centrada e R é a estrutura romboédrica. ....	25
Figura 3-3: Esquema de uma célula de bigorna de diamante.....	28
Figura 6-1: Padrão de difração experimental da amostra $\text{Bi}_{67}\text{Zn}_{33}$ moída durante 5h e a sobreposição do melhor ajuste encontrado pelo método de Rietveld .....	54
Figura 6-2: Padrões de difração medidos versus pressão para o $\text{Bi}_{67}\text{Zn}_{33}$ . As linhas pontilhadas são um guia para os olhos. Os triângulos em cor ciano indicam os picos pertencentes do Bi-II. Os “G” indicam os picos da gaxeta e “Z” indica o pico principal do zinco. ....	56
Figura 6-3: (a) Padrão de DRX experimental da amostra $\text{Bi}_{67}\text{Zn}_{33}$ em 3 GPa e sobreposta pelo melhor ajuste encontrado pelo método de Rietveld. Os Gs indicam os picos da gaxeta, o Z indica o pico distinguível do Zn e ZO indicam os picos de ZnO. (b) Parâmetros FWHM como função do ângulo de difração para a 2 e 3 GPa. (c) e (d) são representações bidimensionais das isosuperfícies do tensor de microdeformação de quarta ordem do cristal de Bi-I no plano ZxX e YxX, respectivamente.....	57
Figura 6-4: (a) Padrão de DRX experimental da amostra $\text{Bi}_{67}\text{Zn}_{33}$ em 4 GPa e sobreposta pelo melhor ajuste encontrado pelo método de Rietveld. Os Gs indicam os picos da gaxeta, o Zs indicam o pico distinguível do Zn e ZO indicam os picos de ZnO. (b)	

Parâmetros FWHM como função do ângulo de difração para o Bi-III em 4 e 7 GPa. As linhas tracejadas são um guia para os olhos. (c) e (d) são representações bidimensionais das isosuperfícies do tensor de microdeformação de quarta ordem do cristal de Bi-III no plano YxX e ZxX, respectivamente. .... 59

Figura 6-5: (a) Padrão de DRX experimental da amostra Bi<sub>67</sub>Zn<sub>33</sub> em 10 GPa e sobreposta pelo melhor ajuste encontrado pelo método de Rietveld. Os Gs indicam os picos da gaxeta, o Z indica o pico distinguível do Zn. (b) Parâmetros FWHM como função do ângulo de difração para o Bi-V entre 13 e 44 GPa. As linhas tracejadas são um guia para os olhos e o triangulo verde indica o Bi-III. (c) e (d) são representações bidimensionais das isosuperfícies do tensor de microdeformação de quarta ordem do cristal de Bi-V no plano YxX e ZxX, respectivamente. .... 61

Figura 6-6: a) Evolução do tamanho médio de cristalito como função da pressão e b) o comportamento da microdeformação nas direções do eixo z e plano basal xy como uma função da pressão para as fases Bi-I, Bi-II, Bi-III e Bi-V. .... 62

Figura 6-7: O volume normalizado das diferentes fases de alta pressão do Bi e do Zn, junto com o V<sub>0</sub>, B<sub>0</sub> e B' obtidos através do melhor ajuste com a EoS de Birch-Munagham de 3ª ordem. O V<sub>0</sub> para as fases do Bi esta normalizado pelo numero de atomos. .... 64

Figura 6-8: Super celular considerando a fase host (roxo) e guest (azul) sobrepostas. O modelo com 10 atomos antes e após o relaxamento na pressão de 4 GPa a) projecção em c e b) projecção em a. O modelo com 11 atomos antes e depois do relaxamento c) projecção em c e d) projecção em a. O modelo com 11 atomos antes e depois do relaxamento na pressão de 4 GPa e) projecção em c e f) projecção em a. O modelo com 32 atomos antes e depois do relaxamento g) projecção em c e h) projecção em a. .... 69

Figura 6-9: A comparacao do padrão de difração de 4 GPa e os modelos a) M10, b) M11 e c) M32. d) refinamento de Rietveld para 4 GPa com a estrutura M32. Onde G indica os picos da gaxeta, Z indica os picos do zinco e ZO indica os picos do oxido de zinco. 74

Figura 6-10: Volumes por atomo teoricos em função da pressão junto com melhor ajuste da EOS de Birch-Murnagham para o a) Bi-I e Bi-V e b) M10, M11 e M32. c) e d) Volumes teoricos e experimetais normalizados por V<sub>0</sub> por atomo em função da pressão. .... 75

## Lista de Tabelas

Tabela 3-1: Padrão de difração de pó como função das variáveis estrutura cristalina, amostra e parâmetros instrumentais. Os parâmetros mais importantes estão em negrito. ....	29
Tabela 6-1: Tamanho de cristalito por planos cristalino. ....	55
Tabela 6-2: Parâmetros de rede, volume, e os fatores de refinamento Rietveld reduzidos $\chi^2$ e $R_{wp}$ .....	65
Tabela 6-3: Posições dos átomos do M 32 como porcentagem dos parâmetros de rede. ....	72
Tabela 6-4: vales de parâmetros de incomensurabilidade para o modelo M10, M11 e M32 em função da pressão. ....	73

# Sumário

1	Introdução.....	10
1.1	Objetivos .....	12
1.1.1	Objetivo Geral .....	12
1.1.2	Objetivos Específicos.....	12
1.2	Organização da Dissertação .....	12
2	Revisão bibliográfica .....	13
2.1	O Bismuto .....	13
2.2	As transições de fase do bismuto em altas pressões .....	15
3	Fundamentação Teórica .....	21
3.1	Materiais nanoestruturado .....	21
3.2	Moagem mecânica .....	23
3.3	Difração de raios x.....	24
3.4	Medidas em altas pressões usando células de bigorna de diamante .....	26
3.5	Método de Rietveld.....	29
4	Teoria do Funcional da Densidade (DFT) .....	35
4.1	Equação de Schrödinger.....	36
4.2	Equações de Kohn-Sham .....	38
4.3	Funcionais de troca e correlação eletrônica .....	40
4.4	Teorema de Bloch (base de ondas planas) .....	41
4.5	Definição dos pontos k na Zona de Brillouin .....	42
4.6	Tratamento da descontinuidade na superfície de Fermi.....	43
4.7	O valor de corte da energia cinética (Energias de corte) .....	43
4.8	Pseudopotencias.....	45
4.9	Solução das equações de Kohn-Sham.....	46
4.10	Otimização geométrica .....	46
5	Materiais e Métodos.....	49
5.1	Procedimentos experimentais .....	49

5.2	Parâmetros do DFT .....	51
6	Resultados e Discussões.....	53
6.1	Experimental.....	53
6.2	Simulação Teórica .....	67
7	Conclusão .....	78
8	Referências .....	80

## 1 Introdução

O Bismuto nos anos recentes tem recebido considerável atenção. Primeiro devido a descoberta de seu estado supercondutor na forma de cristal único, em temperaturas muito baixas (PRAKASH et al., 2017). Segundo que quando submetido a altas pressões e temperaturas, o bismuto pode formar inexplicáveis ligações químicas com elementos imiscíveis como, por exemplo, Antimônio (Sb) (HÄUSSERMANN et al., 2004), Cobalto (Co) (TENCÉ et al., 2014), Cobre (Cu) (CLARKE et al., 2016) e Ferro (Fe) (WALSH et al., 2016). O. Degtyareva et. al. (DEGTYAREVA; MCMAHON; NELMES, 2004a) descreve de forma detalha as fases de alta pressão do Bi na forma bulk. Embora as transições de fase do Bi sejam bem conhecidas, uma delas se destaca por continuar intrigando a comunidade científica. O Bi-III é especial por apresentar uma incomensurabilidade entre as duas fases necessárias para descrevê-la, que faz com que o número de átomos dentro da célula unitária seja um número não inteiro. Como consequência direta os átomos que compõem essa fase tem de 9 a 10 átomos como vizinhos mais próximos (HEINE, 2000; KOLOBYANINA, 2002).

O caráter nanométrico de um material afeta de modo direto o comportamento em alta pressão. Primeiramente temos seus efeitos sobre a compressibilidade do material, que pode tornar se mais (CHEN et al., 2002; KUMAR; CORNELIUS; NICOL, 2007; OLSEN; GERWARD; JIANG, 2010) ou menos (HE et al., 2005) compressível dependendo dos átomos que o compõem. Além disso, pode ocorrer um translação da pressão onde ocorre uma transição, que agora passa a ocorrer em maiores valores de pressão (SAN-MIGUEL, 2006).

A moagem mecânica (MA) é um método de processamento de pó que envolve deformações plásticas capaz de produzir uma variedade de fases estáveis e metaestáveis incluindo soluções solidas, fases intermetálicas, materiais nano estruturados, e ligas amorfas tem sido sintetizadas usando esta técnica (REBELO et al., 2013; SURYANARAYANA, 2001) . Além disso os matérias nanométricos produzidos por esse método tem uma considerável componente interfacial composta por centros de defeitos (LIMA et al., 2000).

A fim de estudar a influencias sobre o Bi em escala nanométrica na presença de um material imiscível as altas pressões submetemos a mistura  $\text{Bi}_{67}\text{Zn}_{33}$  a moagem vibracional de alta energia. A mistura foi acomodada entre dois diamantes, que estavam imersos em gás Neônio, para o experimento de difração de raio x sincrotron (DRX) em altas pressões no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) (NELMES et al., 1999). O Zinco, que é imiscível com o Bi e possui estabilidade estrutural até 126 GPa (DEWAELE et al., 2008; KENICHI, 1997; SCHULTE; HOLZAPFEL, 1996). Caso o Zn não reaja nessas condições extremas de pressão pode se utiliza-lo como escala de pressão adicional. Os padrões de DRX foram simulados pelo métodos de Rietveld (RIETVELD, 1967). A teoria do funcional da densidade foi utilizada para obter um modulo de compressibilidade, que sera comparado aos valores experimentais. Portanto, nesse trabalho além de investigar a mistura Bi-Zn nanoestruturado em condições de pressão extremas, valida o modelo teórico.

## 1.1 Objetivos

### 1.1.1 Objetivo Geral

- Em temperatura ambiente investigar o efeito de altas pressões no Bi nanoestruturado submetido a moagem de alta energia.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar a estrutura do Bi através de medidas de difração de raio x seguido por refinamento Rietveld.
- Estudar o comportamento estrutural do Bi nanoestruturado em função da pressão e determinar o modulo de bulk usando a equação de estado de Birch-Murnaghan.
- Estudar o modelo de Haussermann para a super célula do Bi-III em função da pressão usando a teoria do funcional da densidade.
- Estudar teoricamente o comportamento estrutural do Bi em função da pressão e determinar o modulo de bulk usando a equação de estado Birch-Murnaghan.

## 1.2 Organização da Dissertação

A presente dissertação está dividida em 8 capítulos. No primeiro capítulo temos uma introdução e objetivos dessa dissertação. O segundo capítulo apresenta algumas das propriedades e estruturas observadas em pressão ambiente e condições de alta pressão do bismuto. No terceiro capítulo, apresentamos os materiais nanoestruturados e a moagem mecânica. Além de apresentar como são feitas as medidas em altas pressões e o método de Rietveld, que nos permite verificar quais mudanças quantitativas foram feitas. O quarto capítulo apresenta a teoria do funcional da densidade e os métodos utilizados para a obtenção dos dados da pesquisa. Em seguida temos, o quinto capítulo, no qual apresentamos a metodologia empregada na parte teoria e experimental. No sexto capítulo apresentamos os resultados e discussão, e por fim, apresentamos as conclusões no sétimo capítulo e referências no oitavo capítulo.

## 2 Revisão bibliográfica

Nesse capítulo iremos as diversas propriedades do bismuto e seu papel na descoberta de vários fenômenos físicos. Além disso, o bismuto apresenta uma sequência de 3 transições estruturais em menos de 10 GPa, que serão estruturalmente descritas em detalhes.

### 2.1 O Bismuto

O bismuto tem importante papel na descoberta de muitos fenômenos interessantes na física da matéria condensada (ÉDEL'MAN, 2006; MOTT; JONES, 1958; WILSON, 1932), tais como, os efeitos Seebeck, Nernst (ETTINGSHUSEN; NERNST, 1886), Shubnikov-de Haas, e de Haas-van Alphen (dHvA) (FUSEYA; OGATA; FUKUYAMA, 2015). Suas propriedades elétricas anômalas continuam gerar um considerável interesse científico (BEHNIA; MÉASSON; KOPELEVICH, 2007; HEREMANS et al., 1998, 2000; LI et al., 2008; MUNTYANU et al., 2006; TIAN et al., 2006; WEITZEL; MICKLITZ, 1991; YANG et al., 1999). A determinação da superfície de Fermi no Bi a partir das medidas dHvA (SHOENBERG, 1939) forneceu as bases para determinar a superfícies de Fermi de outros compostos. A estrutura cristalina romboédrica do Bi, que pode ser descrita a partir da distorção uma estrutura cubica distorcida, leva a uma série de fenômenos quânticos (BEHNIA; BALICAS; KOPELEVICH, 2007; WELLS et al., 2009). Algumas das propriedades chaves do Bi são uma pequena densidade de estados no nível de Fermi ( $4.2 \times 10^{-6}$  estados por eV por átomo), uma pequena superfície de Fermi ( $\sim 10^{-5}$  % da zona de Brillouin, que é formado por pequenos bolsões de elétrons e buracos), baixa energia de Fermi ( $E_F \approx 25$  meV), baixa densidade de portadores ( $n \approx 3 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup> em 4.2 K), e pequena massa efetiva para portadores de carga ( $m_{\text{eff}} \approx 10^{-3} m_e$ , onde  $m_e$  é massa do elétron livre (LIU; ALLEN, 1995; SMITH; BARAFF; ROWELL, 1964). A baixa energia de Fermi no Bi resulta em um grande caminho médio para o elétron que excede 2  $\mu\text{m}$  em 300 K, porque elétrons são impedidos pelas leis da conservação de interagirem com qualquer vibração da rede, exceto as mais longas (HARTMAN, 1969; PIPPARD; CHAMBERS, 1952; SONDHEIMER, 1952). Geralmente, as baixas temperaturas, o livre caminho médio é limitado pela dispersão devido a defeitos. No bismuto, devido ao longo comprimento de onda de Fermi (10 nm à 50 nm), os portadores

não são espalhados por defeitos pontuais ou impurezas. O grande livre caminho médio no Bi é limitado principalmente por defeitos não pontuais, como deslocamento. E em seu estado de monocristal de alta pureza (99.998%) apresenta supercondutividade em temperaturas abaixo de 0.53 mK (PRAKASH, OM; KUMAR, ANIL; TRAMIZHAVEL, A.; RAMAKRISHNAN, 2017).

Em altas pressões o bismuto, na forma *bulk*, apresenta uma queda na sua resistividade elétrica, após suas transições estruturais (ANDERSSON; SUNDQVIST; BÄCKSTRÖM, 1989). O bismuto na forma amorfa, filme fino, hetero-estrutura metálica, nanofios granula, e nanopartículas apresenta supercondutividade em altas pressões (HAKONEN; JR., 1991; HAMADA; YAMAKAWA; FUJITA, 1981; TIAN et al., 2009; WEITZEL; MICKLITZ, 1991). Além disso a fase de alta pressão incomensurável do bismuto apresenta supercondutividade do tipo II (BROWN et al., 2018).

O bismuto pode apresentar interações únicas com outros elementos quando submetido à altas pressões e altas temperaturas. Abaixo são apresentados alguns exemplos:

Os sistemas de bismuto-cobre apresentam um grande número de supercondutores contendo bismuto com propriedades não usuais; no sistema  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  existe uma coincidência do comportamento supercondutividade e isolante topológico (WRAY et al., 2010, 2011). O sistema binário Cu-Bi na fase amorfa na forma de filmes finos (AVERBACK et al., 1985) e a liga  $\text{Cu}_{11}\text{Bi}_7$ , sintetizada em condições não ambiente de pressão e temperatura, apreseem supercondutividade (CLARKE et al., 2016).

O diagrama de fase do sistema bismuto-cobalto é caracterizado pela separação de fase tanto no estado sólido, quanto no líquido em pressão atmosférica (ISHIDA; NISHIZAWA, 1990; STRAUMANIS, 1949). Tencé et al. (TENCÉ et al., 2014) reporta a liga  $\text{CoBi}_3$  em condições de alta pressão e temperatura. Além disso, verificaram a presença do estado supercondutor abaixo de 0.34 K.

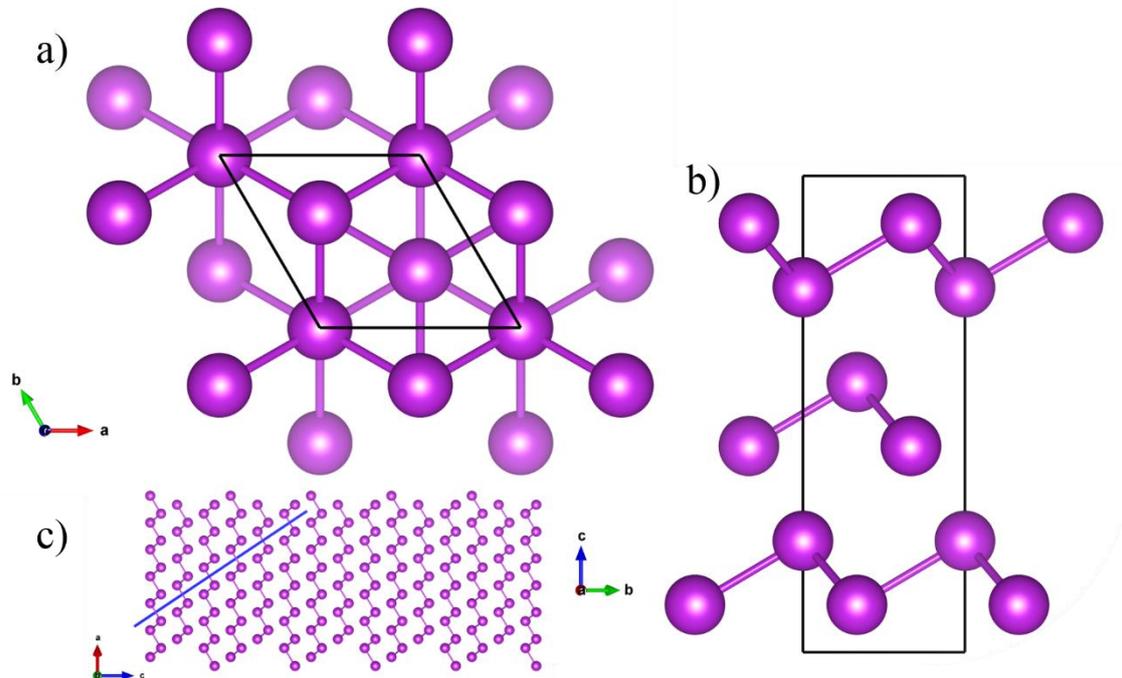
O ferro-bismuto são elementos imiscíveis no estado sólido. Quando submetidos a 1873 K, ambos os metais estão no estado líquido, observamos a solubilidade do bismuto no ferro é somente de 0.16 % (XU et al., 1993). Walsh et al (WALSH et al., 2016) reportam a formação da liga binária  $\text{FeBi}_2$  com estrutura tipo  $\text{Al}_2\text{Cu}$  em 30 GPa e 1500 K, que permaneceu estável até pressões menores que 2.9(1) GPa.

## 2.2 As transições de fase do bismuto em altas pressões

O bismuto em condições ambiente possui uma estrutura trigonal com eixo hexagonal com 6 átomos dentro da célula, grupo espacial R-3m, conhecida como B-I. A estrutura é caracterizada pela razão  $c/a$  e pelo parâmetro  $z$  da posição de Wyckoff 6c (0 0 z). Os planos atômicos formados pela estrutura são perpendiculares ao eixo  $c$ , como pode ser visto na Figura 2-1 b). Dentro dessas camadas os átomos do Bi se arranjam de modo a formar tetraedros, como pode ser visto na Figura 2-1 a). É fácil supor que o eixo  $c$  seja o eixo mais compressível da estrutura, por essa ser a direção de empilhamento das camadas.

Na Figura 2-1 c) mostramos um empacotamento de átomos do Bi-I numa projeção sobre o eixo  $b$ . A linha azul indica o plano (1 0 -2) que corresponde ao pico principal do padrão de difração dessa estrutura. Foi tomado o cuidado de adicionar o mesmo número de células unitárias em todas as direções. Dessa maneira poderíamos esperar que planos perpendiculares ao plano basal  $a$ - $b$  apresentem um maior tamanho de cristalito.

Figura 2-1: Estrutura Bi-I nas projeções sobre  $c$  e  $a$  em a) e b). Em c) mostramos um pack de átomos.



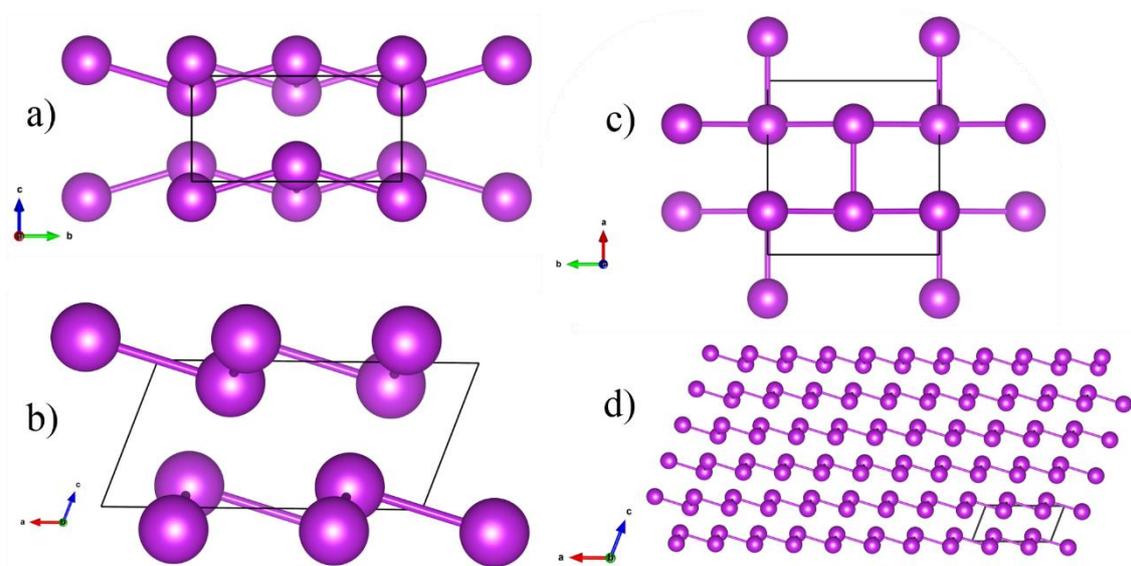
Fonte: Autor

Em altas pressões e temperatura ambiente o bismuto na forma bulk apresenta três transições de fase verificadas por medidas de difração de raio x, Raman e EXAFS in situ

(CHEN et al., 2016; DEGTYAREVA; MCMAHON; NELMES, 2004a; OLIJNYK; NAKANO; TAKEMURA, 2007). A primeira transição do Bi-I para o Bi-II é experimentalmente observada começar em 2.55-2.60 GPa (DEGTYAREVA; MCMAHON; NELMES, 2004a; OLIJNYK; NAKANO; TAKEMURA, 2007). A próxima transição é do Bi-II para o Bi-III que experimentalmente ocorre 2.69-2.75 GPa (DEGTYAREVA; MCMAHON; NELMES, 2004a). Por outro lado, teoricamente ocorre uma transição direta em 3.55 GPa do Bi-I para o Bi-III. (ULRICH; KARIN; NORRESTAM, 2002). A transição do Bi-III para o Bi-V ocorre experimentalmente na faixa de pressão de 7.67-8.5 GPa (DEGTYAREVA; MCMAHON; NELMES, 2004a; ONO, 2018), do ponto de vista teórico essa transição só é observadas em 15 GPa. Uma possível explicação para essas discrepâncias é a sensibilidade dessas transições a temperatura (ULRICH; KARIN; NORRESTAM, 2002). O Bi-V na forma de filme finos estudado por difração de raio x foi submetido 222 GPa sem apresentar mudanças estruturais (AKAHAMA; KAWAMURA; SINGH, 2002). A fase Bi-IV existe por ser necessário temperatura e pressão para sua observação não iremos descrevê-la nesse trabalho (CHAIMAYO et al., 2012). Abaixo são descritos do ponto de vista estrutural são descritas das fases de alta pressão Bi-II, Bi-III e Bi-V.

O Bi-II possui estrutura monoclinica com 4 átomos na célula unitária ocupando o sítio  $4i (x 0 z)$ , onde  $x = 0.25$  e  $z = 0.125$ , com grupo espacial  $C2/m$ . A Figura 2-2 a), b) e c) mostram a estrutura do Bi-II projetada sobre os eixos a, b e c. A primeira coisa a se notar é que a estrutura de camadas existente no Bi-I continua no Bi-II. Os tetraedros dentro das camadas se distorcem ao ponto de quase se tornarem coplanares, quase formando uma geometria molecular tipo T, como pode ser visto em Figura 2-2 c). Na Figura 2-2 d) podemos ver uma organização espacial parecida com o mostrado na Figura 2-2 c).

Figura 2-2: Estrutura Bi-II nas projeções sobre o eixo a em a), b em b), c em c) e d) mostramos um pack de átomos projetado sobre o eixo b.



Fonte: Autor

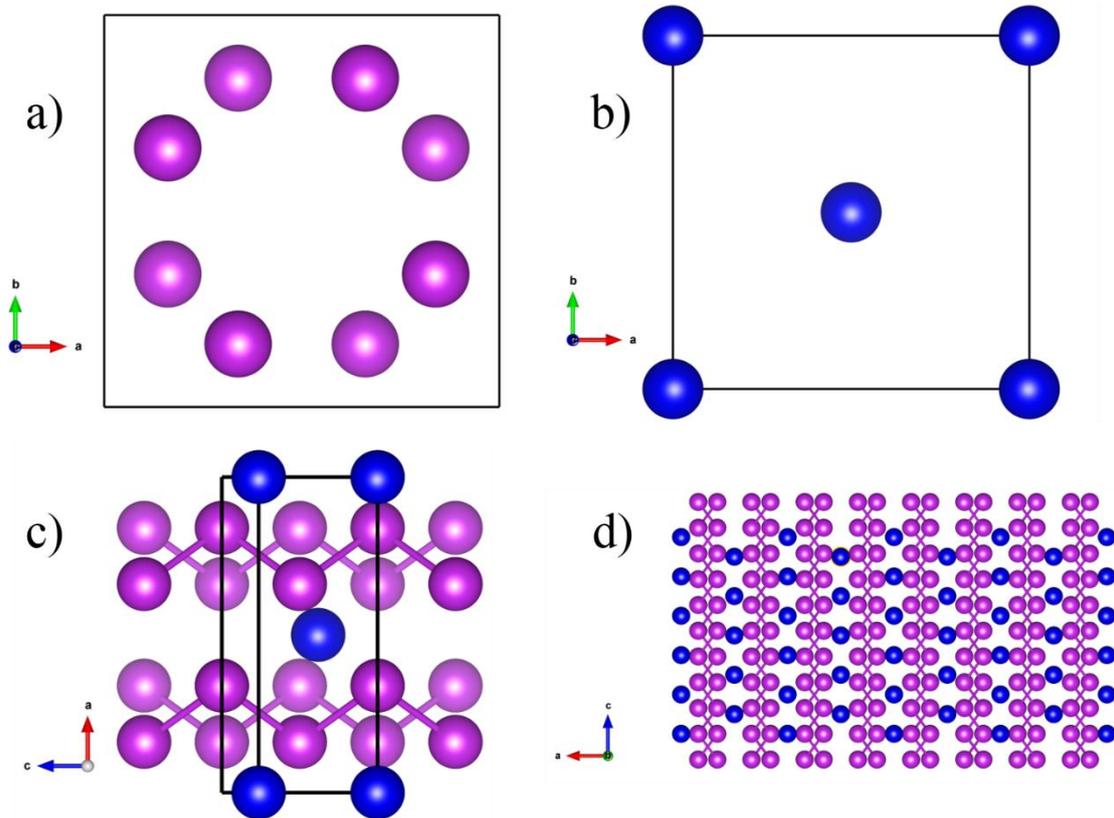
A estrutura do Bi-III é considerada uma estrutura complexa ou “estranha”, pois é necessárias duas redes cristalinas para descrever aproximadamente seu padrão de difração. Tal estrutura é chamada estrutura host-guest. A estrutura host é tetragonal de corpo centrado, com 8 átomos dentro da célula unitária ocupando a posição  $8h (x x + 1/2 0)$ , onde  $x \approx 0.15$ , grupo espacial  $I4/mcm$  (DEGTYAREVA; MCMAHON; NELMES, 2004b; SCHWARZ et al., 2003), mostrada na Figura 2-3 a). Os 8 átomos da estrutura host se arranjam em dois quadrados não coplanares e não alinhados, sendo um desses arranjos presentes nas faces ao longo do eixo c. A estrutura guest também é uma tetragonal de corpo centrado, que possui 2 átomos por célula unitária ocupando a posição  $2a (0 0 0)$  do grupo espacial  $I4/mmm$  (DEGTYAREVA; MCMAHON; NELMES, 2004b; SCHWARZ et al., 2003), como pode ser visto na Figura 2-3 b). Na célula unitária formada pela combinação da estrutura host e guest cada átomo teria aproximadamente 10 vizinhos mais próximos. O aproximado vem do fato dessas duas células unitárias possuírem os mesmos parâmetros de rede a e b, mas diferem em relação ao parâmetro de rede c, como mostra a Figura 2-3 c). Essa situação faz com que a estrutura cristalina do Bi-III seja chamada de incomensurável. A incomensurabilidade afeta o número de átomos dentro da célula unitária. Assim uma fórmula foi criada para relacionar o número de átomos na célula com o eixo incomensurável, que é mostrada abaixo:

$$total\ de\ atomos = 8 + 2x \left( \frac{c_H}{c_G} \right), \quad (2-1)$$

onde  $c_H$  e  $c_G$  são os parâmetros de rede  $c$  das fase host e guest, respectivamente, sua razão é conhecido como parâmetro de incomensurabilidade  $\gamma$  (DEGTYAREVA; MCMAHON; NELMES, 2004a).

Na Figura 2-3 d) mostramos um pack do Bi-III construído usando o modelo host-guest. Devido a incomensurabilidade da estrutura foi necessário colocar mais uma rede guest na direção  $c$  do pack. É interessante observar que o mesmo padrão de zig-zag presente no Bi-I, Figura 2-1 b), e Bi-II, Figura 2-2 a) e b) está presente no Bi-III.

Figura 2-3: Estrutura aproximada do Bi-III. Em a) mostramos a estrutura host projetada sobre o eixo  $c$ , b) mostra a estrutura guest projetada sobre o eixo  $c$ , c) mostra a sobreposição da host e guest projetadas sobre o eixo  $b$  e em d) temos um pack de átomos da estrutura host-guest

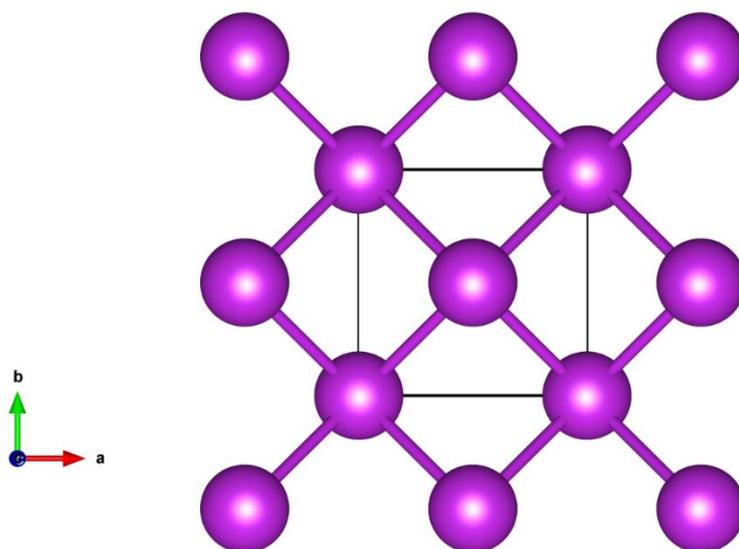


Fonte: Autor

O Bi-V é uma estrutura cúbica de corpo centrado com 2 átomos na célula unitária, que ocupando o sítio  $2a$  (0 0 0) no grupo espacial  $Im-3m$ . A Figura 2-4 mostra uma projeção da estrutura do Bi-V ao longo do eixo  $c$ . Nota-se a ausência de camadas e a formação de arranjos atômicos piramidais, que seriam observados no Bi-III se não fosse

uma estrutura incomensurável. É interessante notar que as transições de fase do Bi tendem diminuir de simetria no início e terminam atingindo um estado de alta simetria.

Figura 2-4: Estrutura Bi-V numa na projeção sobre o eixo *c*.

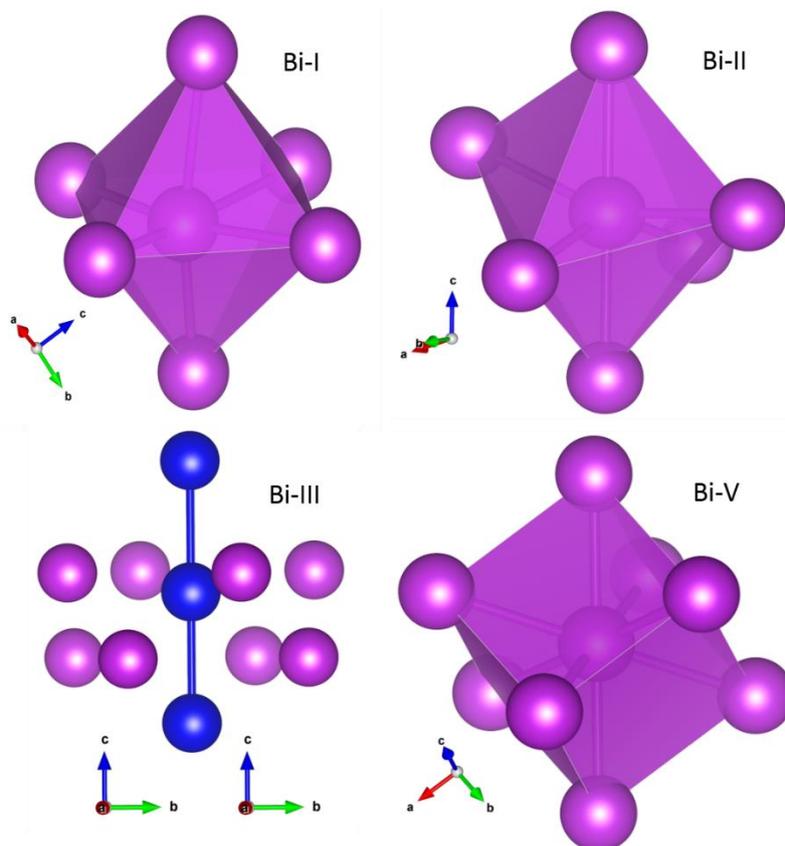


Fonte: Autor

Na Figura 2-5 mostramos os arranjos atômicos contidos dentro de uma esfera de 3.65 Å, para o Bi-I, Bi-II, Bi-III e Bi-V em 0.0, 2.7, 3.0 e 8.5 GPa (DEGTYAREVA; MCMAHON; NELMES, 2004a). Consideramos somente átomos cujos centros estão dentro da esfera. No Bi-I vemos a formação de um octaedro, onde o átomo central está fora do eixo e os quatro átomos equatoriais pertencendo ao mesmo plano do átomo central. As distâncias dentro do octaedro variam de 3.07-3.52 Å. Em Bi-II vemos também a formação uma estrutura octaédrica, só que ao contrário do Bi-I, aqui o átomo central está alinhado com o eixo e os átomos equatoriais são não coplanares com o átomo central. As distâncias dentro do octaedro variam entre 3.18-3.37 Å. No caso do Bi-III fazemos uma diferenciação dos átomos pertencentes a estrutura host, em magenta, e a estrutura guest, em azul. No Bi-III vemos uma formação octaédrica, com o átomo central alinhado ao eixo e os átomos equatoriais são coplanares, mas o átomo central não está contido nesse plano. Isso ocorre devido a incomensurabilidade das estruturas host-guest. Devido a essa mesma incomensurabilidade a esfera considera mais 4 átomos, que são coplanares e forma um plano paralelo ao equatorial, mas não estão alinhados com os átomos equatoriais. As distâncias dentro do “octaedro” variam de 3.23-3.29 Å, enquanto que a distância até esses “novos” átomos é de 3.63 Å. Assim de certo modo essa estrutura

complexa do Bi-III tem a “mesma” coordenação das demais fases do bismuto. É importante notar que a incomensurabilidade do Bi-III tende a diminuir com o aumento da pressão (DEGTYAREVA; MCMAHON; NELMES, 2004a), que faz com que o átomo central se aproxime do plano equatorial. E por último temos o Bi-V, que forma um hexaedro, com seu átomo central alinhado com o eixo e com 6 átomos na região equatorial, 3 acima e 3 abaixo do plano contendo o átomo central. As distâncias dentro do hexaedro são de 3.29 Å. Devido a esse comportamento poderíamos também interpretar essa formação como sendo um cubo de corpo centrado, que corresponde a estrutura cristalina dessa fase.

Figura 2-5: Os átomos contidos dentro de uma esfera de 3.65 Å para a diferentes fases de altas pressão do bismuto.



Fonte: Autor

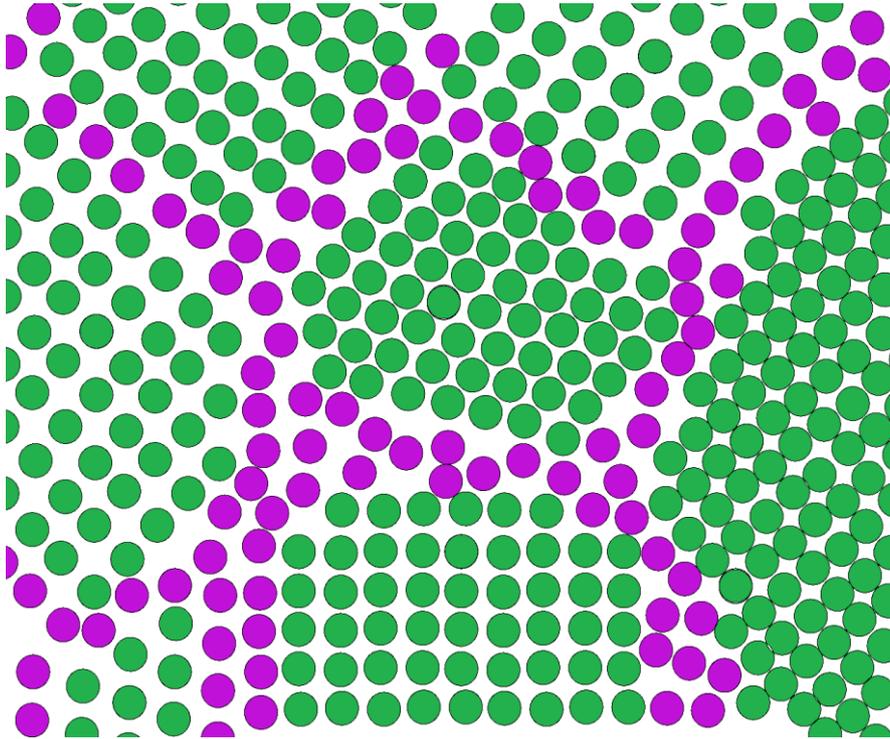
### 3 Fundamentação Teórica

No capítulo anterior descrevemos as propriedades e as características estruturais do bismuto em condições ambiente e de altas pressões. Contudo as questões sobre como é feito o experimento de altas pressões, como o raio x nos permite observar as mudanças estruturais e como extraímos informações dessas medidas será discutido nesse capítulo. Além disso, apresentaremos o método de moagem mecânica, que se caracteriza por produzir materiais nanoestruturados ricos em defeitos.

#### 3.1 Materiais nanoestruturado

Os materiais nanoestruturados são definidos como materiais policristalinos com fase única ou não com tamanho de grão (ou partícula) tipicamente menores que 100 nm, que são principalmente constituídos por cristalitos (GLEITER, 2000). O grão nanométrico pode ser dividido em duas partes: uma cristalina, que preserva a estrutura do material massivo (bulk), e outra interfacial formada pelos átomos das regiões de interface e de contorno de grão (GLEITER, 1992). A componente interfacial pode representar até 50 % de um grão de 5 nm, sendo que essa porcentagem diminui conforme o tamanho de grão aumenta (MEYERS; MISHRA; BENSON, 2006). Tal constituição do grão pode afetar significativamente as propriedades físicas e químicas do material, quando comparado aos materiais cristalinos convencionais.

Figura 3-1: Representação esquemática do material nanoestruturado formadas por átomos com arranjo cristalino(círculos verdes) e átomos sem arranjo cristalino (círculos roxos).



Fonte: Autor

Na Figura 3-1 representamos através do modelo de esferas rígidas um material nanoestruturado monofásico. Os cristallitos são representados pelos círculos verdes e os círculos roxos representam o contorno de grão, ou o encontro das bordas de diferentes cristallitos. As regiões roxas apresentam uma distribuição de distâncias interatômicas, onde não existe distância preferencial entre vizinhos. Devido a essa distribuição podemos dizer que essa região representa uma estrutura de estado sólido sem ordem de longo ou curto-alcance (ZHU et al., 1987). A ausência de qualquer tipo de ordem indica que o contorno de grão é um local onde os átomos não estão distribuídos da maneira mais eficiente possível. Assim o contorno de grão do ponto de vista cristalográfico pode ser considerado como centros de defeitos, que tem sua energia potencial minimizada no campo potencial gerado pelos cristallitos adjacentes. Como consequência disso a estrutura de contornos de grão depende da orientação relativa destes cristais.

A ideia básica dos materiais nanoestruturados é gerar uma nova classe de sólidos desordenados obtidos pela diminuição do tamanho dos cristallitos, de tal modo, que os centros de defeitos se igualem em porcentagem as partes cristalinas. Uma estrutura similar não pode ser gerada em sólidos desordenados termicamente, tais como os vidros. A

manipulação da componente interfacial, que é considerada um centro de defeitos, pode ser uma alternativa para gerar novos sólidos ou alterar propriedades desejadas para aplicações específicas.

### 3.2 Moagem mecânica

A moagem mecânica do ponto de vista prático consiste em submeter uma amostra em pó(s), ou não, de um elemento ou composto a choques mecânicos. A mistura é encerrada em um recipiente junto com esferas, sob algum tipo de atmosfera, i.e. ar ambiente ou gás inerte. O conjunto é montado em um moinho de bolas de alta energia. Durante a moagem ocorre a geração de centros de defeitos, que irão armazenar energia. Isso faz com que ocorra uma variação positiva na energia livre de Gibbs no sistema que está sofrendo a moagem. Sabe-se que a natureza sempre procura estados físicos com a menor variação de energia livre de Gibbs. Do ponto de vista termodinâmico um sólido livre de defeitos estruturais fora do equilíbrio corresponde a um cristal perfeito. Tal sólido possuiria a menor energia livre de Gibbs e suas propriedades físicas seriam bem definidas. Contudo tal sólido não é observado na natureza. A única maneira de obter tal sólido é de maneira artificial. Sabe-se que, as propriedades físicas dos cristais contendo defeitos apresentam desvios em relação aos cristais perfeitos. O desvio é diretamente proporcional a concentração de defeitos. Uma variação também ocorre na energia livre de Gibbs, pois centros de defeitos em sólidos armazenam energia. Portanto, as substâncias sob moagem mecânica podem ser transformadas em novas substâncias ou mudarem de fases cristalográficas visando alcançar estados de menor energia.

Durante a moagem, as forças de impacto causam cisalhamento nas partículas dos pós, resultando na redução do tamanho das partículas, gerando assim centros de defeitos e variação positiva na energia livre de Gibbs desses elementos. Neste trabalho, foi usado um sistema de ventilação para manter a temperatura dos cilindros de aço inoxidável próximo da temperatura ambiente. Assim, acredita-se que as variações na energia livre de Gibbs sejam consequência das reduções do tamanho dos cristalitos e da introdução de centros de defeitos nas partículas. Do ponto de vista estrutural o pó é um sistema metaestável. Sua composição pode ser dividida em duas componentes: uma cristalina que é a(s) estrutura(s) cristalográfica(s) originais e outra formada pelos centros de defeitos, denominados componente interfacial. É importante observar que o aumento do

tempo de moagem leva as partículas a alcançar um tamanho fixo (AHAMED; SENTHILKUMAR, 2010).

### 3.3 Difração de raios x

Na natureza de forma geral observamos minerais, que são encontrados em forma geométrica bem distintas. Esse fato levou a procura de uma maneira de descrever tal comportamento periódico.

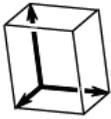
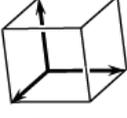
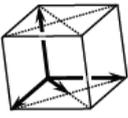
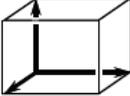
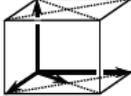
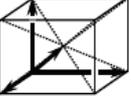
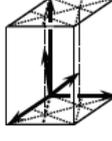
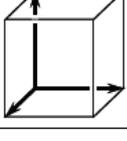
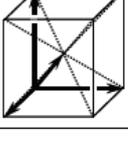
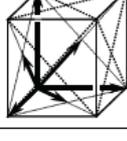
Essa busca levou em 1868, o francês August Bravais a demonstrar que, geometricamente, é possível preencher todo o espaço com somente 14 tipos de células unitárias, que corresponde a menor unidade de repetição. Essas redes são chamadas de redes de Bravais. Entretanto, essas redes são apenas entidades matemáticas. Quando colocamos átomos dentro desses sistemas forma-se redes cristalinas.(HAHN, 1983)

Na Figura 3-2 mostramos os 7 tipos de sistemas cristalinos (cúbico, tetragonal, ortorrômbico, romboédrico, monoclinico, hexagonal e triclinico), e suas possíveis configurações para cada sistema, assim formando as 14 redes de Bravais.

Contudo os sólidos em sua maioria não são compostos por um único tipo de átomos, por isso se torna necessário a existência de um conjunto de operações que descreva a simetria ao redor de um ponto. Tal descrição é chamada de grupos pontuais e representa a simetria ou combinações de simetrias que levam a um padrão de repetição distinto. São necessários 32 grupos pontuais para descrever todas as moléculas conhecidas. (HAHN, 1983)

Adicionando aos grupos de simetria pontual, operações de translação obtém-se 230 grupos de simetria espaciais, que podem ser encaixadas dentro das redes de Bravais, que descrevem de forma única qualquer arranjo de objetos idênticos dispostos num retículo periódico infinito.

Figura 3-2 : Redes de Bravais, P são as primitivas, C são de base centrada, I são de corpo centrado, F são os de face centrada e R é a estrutura romboédrica.

Sistemas Cristalinos	P	C	I	F	R
Triclínica					
Monoclínica					
Ortorrômbica					
Tetragonal					
Hexagonal, Trigonal					
Cúbica					

Fonte : (VITALIJ K. PECHARSKY; PETER Y.ZAVALIJ, 2009)

Uma família de planos cristalográficos é definida como o conjunto de planos que possuem o mesmo vetor normal na rede cristalina. Todos os planos em uma mesma família são necessariamente: (1) paralelo um ao outro, e (2) igualmente espaçados. A distância entre planos cristalográficos vizinhos é chamada de distância interplanar ou espaçamento  $d$ , essa é a mesma distância que aparece na lei de Bragg. A família de planos cristalográficos é completamente discreta usando três índices inteiros  $h$ ,  $k$  e  $l$ , que são chamados índices cristalográficos ou Miller. Quando nos referimos a um plano, um tripleto de índices de Miller são sempre colocados entre parênteses:  $(hkl)$ . Os índices de Miller indicam os planos ao longo das famílias de planos  $(hkl)$  dividindo os vetores da rede (na borda da célula unitária)  $a$ ,  $b$  e  $c$  por  $h$ ,  $k$ , e  $l$  em partes iguais, respectivamente. Quando os planos são paralelos a um eixo cristalográfico, o índice de Miller correspondente é zero.

De modo geral os picos de um padrão de difração são identificados pelos planos que representam, portanto, relacionar os índices de Miller e  $\theta$  se faz necessário. A lei de Bragg relaciona a distância interplanar,  $d$ , e o ângulo,  $\theta$ , de incidência do raio  $x$ . A distância  $d$  e os índices de Miller podem ser correlacionados por ambos estarem relacionados à rede cristalina. Assim no geral escrevemos a Lei de Bragg da seguinte maneira:

$$2d_{hkl}\text{sen}\theta = n\lambda \quad (3-1)$$

onde  $d_{hkl}$  é a distância interplanar do plano (hkl).

Com as ferramentas mostradas até aqui é possível relacionar a posição dos picos no difratograma com os parâmetros de rede de um dado sistema cristalino. Com esse conhecimento podemos entender melhor como é feita o experimento de alta pressão. Além do por que é necessário a utilização de radiação sincrotron para sua realização.

#### 3.4 Medidas em altas pressões usando células de bigorna de diamante

Sabemos que a pressão gerada por uma força é inversamente proporcional a área. Graças a essa dependência podemos obter pressões na ordem de gigapascal, ou aproximadamente  $10^5$  atm utilizando forças diminutas, apenas diminuindo a área de contato.

A Figura 3-3 mostra um esquema de uma célula de bigorna de diamante ou DAC (do inglês *diamond anvil cell*). As faces dos diamantes podem ter um diâmetro de cerca de 400  $\mu\text{m}$ , que são lapidados de forma a serem paralelos. Na DAC um dos diamantes será fixado na base, que permanece fixa, o outro será fixado no pistão. O alinhamento dos diamantes é feito utilizando luz branca e verificando as franjas de interferência gerada. Na DAC no geral a força, que gera a pressão, é produzida e transmitida por um sistema mecânico. Tal método pode provocar um deslocamento da amostra durante as mudanças de pressão, além de não permitir um controle sensível na variação da pressão. Na tentativa de solucionar tais problemas surge a célula de bigorna de diamante á membrana ou MDAC (*Membrane Diamond Anvil Cell*), como o nome indica se adiciona uma membrana ao pistão. A força é gerada ao inflar a membrana com He, por estarmos

trabalhando com um gás podemos controlar sua entrada de forma suave, além de, poder medir a pressão dentro da membrana, permitindo assim um melhor controle da força gerada.

Como pode ser visto na Figura 3-3, o feixe de radiação entra perfeitamente paralela ao eixo da DAC, contudo, ao passar pela amostra difrata e gera um feixe divergente. Os raios divergentes, que correspondem aos picos de Bragg, tem uma divergência angular limitada pela abertura angular da DAC, que depende do tamanho do diamante. A angulação do raio em relação ao eixo da DAC é o próprio ângulo de Bragg. Assim se queremos medir o maior número de picos de Bragg devemos usar raio x de grande energia. Esse é um dos motivos de se usar radiação sincrotron nos experimentos de alta pressão. Além da alta intensidade e refinado foco ótico desse tipo de radiação.

A gaxeta, que é onde amostra fica, é feita de aço, rênio ou outros materiais, dependendo da aplicação. Sua principal função é permitir a criação de um ambiente fechado. Esse ambiente é feito pre-indentando a gaxeta usando os próprios diamantes da célula (MILETICH; ALLAN; KUHS, 2000). O centro dessa indentação, que deve ter uma espessura menor que o da gaxeta, será feito um furo. A gaxeta é posicionada dentro da DAC na mesma orientação em que foi pre-indentada. A pre-indentação aumenta a força do material da gaxeta e melhorando o selamento do furo (câmara) nos estágios iniciais da geração de pressão (KATRUSIAK, 2008). A quantidade de amostra usada é da ordem de microgramas, já que a câmara deve ter um diâmetro menor que a face do diamante. Além da amostra, na câmara também será colocado um meio transmissor de pressão, que pode ser um gás ou um líquido dependendo do range de pressão (KLOTZ et al., 2009), e um rubi, que servira como escala de pressão dentro da câmara.

No início do experimento de altas pressões é feito uma medida de uma amostra padrão. Essa medida é feita para obter-se os ângulos de rotação, a distância entre a amostra e o detector, e o centro dos anéis de difração. Os ângulos de rotação são usados para corrigir o alinhamento entre o feixe difratado e o detector. É necessário garantir que o feixe difratado seja normal ao plano do detector. A distância entre a amostra e o detector e centro do feixe são usados para realizar a conversão dos dados 2D para 1D.

A calibração da pressão usando o rubi pode ser feita de duas maneiras: técnicas de fluorescência e padrão de difração interno. Normalmente se usa a distância entre as duas bandas da fluorescência do rubi,  $\Delta\lambda$ , para a calibração da pressão, ao invés, da posição de

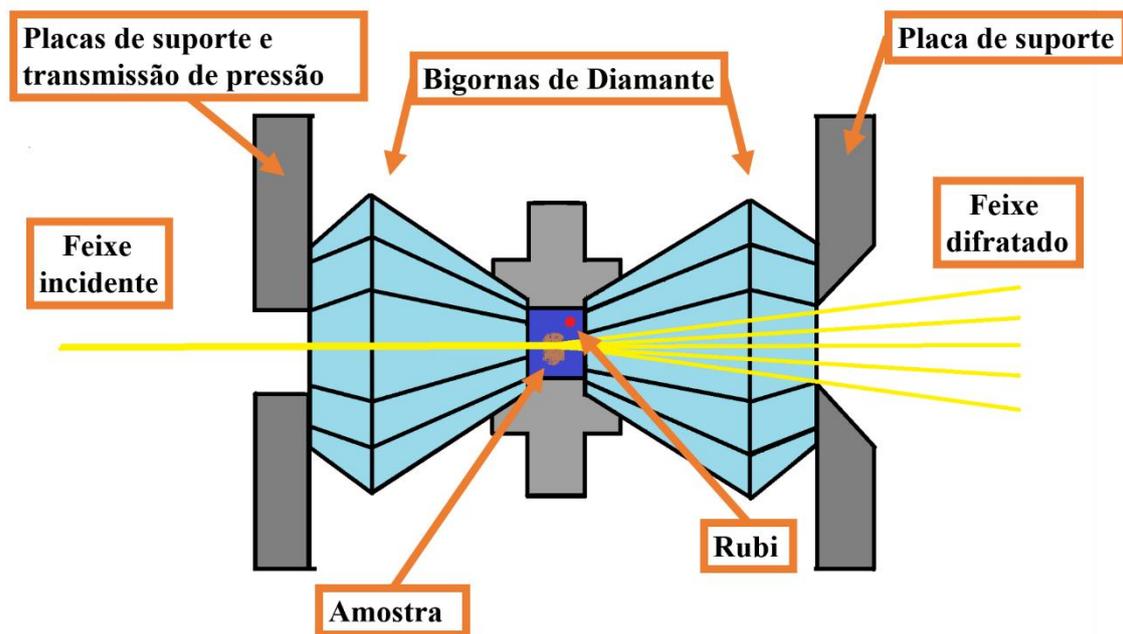
uma das bandas. A relação entre a pressão e  $\Delta\lambda$  é uma relação quase linear até 180 GPa, tendo a forma

$$\Delta p = \frac{1904}{B} \left[ \left( \frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^B - 1 \right], \quad (3-2)$$

onde  $B$  é uma constante que pode assumir os valores de 7.655 para compressão quase hidrostática e 5 para compressão não hidrostática (XU; MAO; BELL, 1986). Um fato importante é que a amostra e o rubi não devem se tocar dentro da câmara. No caso disso acontecer termos erros na leitura da pressão que está sendo transmitida hidrostáticamente para amostra.

Agora podemos nos aprofundar em na exploração dos dados de raio x que pode fornecer outros tipos de informação: como o tamanho das partículas, microdeformação, percentual de fase, correções devido a efeitos instrumentais. Para retirarmos essas informações precisamos utilizar um método que considere todos esses fatores externos.

Figura 3-3: Esquema de uma célula de bigorna de diamante.



Fonte: Autor

### 3.5 Método de Rietveld

Primeiramente deve-se relacionar as diferentes partes de um pico de difração aos parâmetros da amostra e instrumentais que os afetam. Na Tabela 3-1 listamos a dependência dos parâmetros de posição, forma e intensidade de um pico de difração com a estrutura cristalina, propriedades da amostra e parâmetros instrumentais.

Tabela 3-1: Padrão de difração de pó como função das variáveis estrutura cristalina, amostra e parâmetros instrumentais. Os parâmetros mais importantes estão em negrito.

Componentes do padrão	Estrutura cristalina	Propriedades da amostra	Parâmetro instrumental
Posição do pico	<b>Parâmetros da célula unitária</b> (a, b, c, $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ )	Absorção Porosidade	<b>Radiação (comprimento de onda)</b> Alinhamento instrumental Divergência axial do feixe.
Intensidade do pico	<b>Parâmetros atômicos</b> (x, y, z, B, etc.)	Orientação preferencial Absorção Porosidade	Geometria e configuração <b>Radiação (Lorentz, polarização)</b>
Forma do pico	Cristalinidade Desordem Defeitos	Tamanho de grão Tensão Estresse	<b>Radiação (pureza espectral)</b> <b>Geometria</b> <b>Condições do feixe</b>

Fonte : (VITALIJ K. PECHARSKY; PETER Y.ZAVALIJ, 2009)

O método de Rietveld (MR), que foi desenvolvido por Hugo M. Rietveld (RIETVELD, 1967) consiste em ajustar um padrão de difração teórico calculado a partir de uma estrutura referência, normalmente um arquivo de informação cristalográfica (*Crystallographic Information File*- CIF), ao padrão experimental. O ajuste é feito usando o método de matemáticos mínimos quadrados,  $M$ , definido como:

$$M = \sum_i w_i [Y_i(obs) - Y_i(cal)]^2, \quad (3-3)$$

em que  $w_i = 1/y_i$  é a função peso,  $Y_i(obs)$  é a intensidade observada e  $Y_i(cal)$  é a intensidade calculada para um padrão de raio X, a somatória é realizada sobre o total de pontos medidos.

A intensidade calculada de forma geral é a soma das contribuições,  $y_j$ , dos  $n$  picos de Bragg individualmente sobrepostos e o background,  $b(i)$ . Assim sendo, podemos descreve-la usando a seguinte expressão:

$$Y(i) = b(i) + \sum_{j=1}^n I_j [y_j(x_j) + 0.5y_j(x_j + \Delta x_j)] \quad (3-4)$$

onde  $I_j$  é a intensidade da  $j$ -ésima reflexão de Bragg,  $x_j = 2\theta_i - 2\theta_j$  e  $\Delta x_j$  é a diferença entre os ângulos de Bragg das componentes  $K\alpha_2$  e  $K\alpha_1$ , caso exista duplicação. A equação acima nos permite tratar a intensidade,  $I_j$ , e a forma (ou perfil),  $y_j$ , de um pico de maneira independentes. Primeiro iremos definir de modo geral a função para intensidade e suas dependências, posteriormente realizando o mesmo processo para a função perfil.

As funções de perfil mais comum são Gaussiana, Lorentziana, Pseudo-Voigt e Pearson-VII. As três primeiras funções são mostradas abaixo na mesma ordem:

$$G(x) = \sqrt{\frac{4\ln 2}{\pi\Gamma_G^2}} \exp[(-4\ln 2)x] \quad (3-5)$$

$$L(x) = \sqrt{\frac{4}{\pi\Gamma_L^2}} \frac{1}{(1 + 4x^2)} \quad (3-6)$$

$$PV(x) = (1 - \eta)G(x) + \eta L(x) \quad (3-7)$$

onde  $x$  é essencialmente o  $x_j$  da equação (3-4) dividido pelo FWHM do  $j$ -ésimo pico,  $\eta$  é uma função de mistura da pseudo-Voigt,  $\theta$  é o ângulo de Bragg,  $\Gamma_G$  e  $\Gamma_L$  são a largura a meia altura (do inglês Full Widths at Half Maximum -FWHM), que são mostras abaixo:

$$\Gamma_G = (U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W)^{\frac{1}{2}} \quad (3-8)$$

$$\Gamma_L = \frac{X}{\cos \theta} + Y \tan \theta \quad (3-9)$$

onde  $V$  e  $W$  são parâmetros instrumentais,  $X$  é o tamanho de cristalino isotrópico,  $Y$  e  $U$  são parâmetros para tensão isotrópica,  $\eta$  é uma função de mistura da pseudo-Voigt. A equação (3-8) é conhecida como fórmula de Caglioti.

A forma real de picos de Bragg raramente são bem descritas por uma única distribuição Gaussiana e Lorentziana. Normalmente, a forma do pico real está localizada em algum lugar entre as distribuições Gaussiana e Lorentziana. No caso da difração de nêutrons a forma do pico é tipicamente próxima de uma distribuição Gaussiana pura. Enquanto que na difração de raio x tende a ser uma combinação das duas. Uma maneira ideal seria convoluir as funções Lorentziana e Gaussiana em diferentes proporções. Contudo, tal convolução é um processo complexo, que requer uma integração numérica cada vez que um ou vários parâmetros da função forma de pico é modificado. No entanto, uma combinação linear muito simples das funções Gaussiana e Lorentziana é aproximadamente equivalente a convolução. Tal combinação linear é a definição da função pseudo-Voigt mostrada na eq. (3-7). O parâmetro de mistura  $\eta$  não possui sentido físico fora do range entre 0 e 1. Os extremos dessa faixa fazem com que a função pseudo-Voigt seja uma Gaussiana pura ( $\eta = 0$ ) ou uma Lorentziana pura ( $\eta = 1$ ). Termos adicionais são empregados nas eq. (3-8) e (3-9) de modo a melhorar o ajuste do perfil, assim surgindo as pseudo-Voigt modificadas. Um desses termos adicionais é o modelo proposto por P. Stephens (STEPHENS, 1999), que é descrito pela seguinte equação:

$$\Gamma_S(hkl) = \sqrt{\sum_{HKL} S_{HKL} h^H k^K l^L} \quad (3-10)$$

onde  $S_{HKL}$  são coeficientes e  $H, K$  e  $L$  (não são os mesmos dos índices de Miller  $hkl$ ), representam permutações de inteiro positivos restritos por  $H + K + L = 4$ . Esses coeficientes são restringidos pelos grupos pontuais. As restrições fazem com que os 15 coeficientes possíveis tenham relações entre si, de modo que, serão somente necessários alguns coeficientes para descrever a deformação.

A intensidade calculada para cada  $j$ -ésimo reflexão de Bragg pode ser obtida da formula;

$$I_j = K x p_{hkl} x L_{\theta} x P_{\theta} x A_{\theta} x T_{hkl} x E_{hkl} x |F_{hkl}|^2 \quad (3-11)$$

onde

$K$  é o fator de escala, que é, um multiplicador necessário para normalizar a intensidade observada experimentalmente com a intensidade absoluta calculada. A intensidade absoluta calculada é a intensidade total espalhada pela quantidade de uma célula unitária na direção  $\theta$ , definida pelo comprimento do correspondente vetor na rede recíproca. Contudo, o fator de escala é uma constante para cada fase e sua determinação depende do número, distribuição espacial, e estados dos centros espalhadores (átomos) na célula unitária.

$p_{hkl}$  é o fator de multiplicidade, que é, um multiplicador que considera o número de reflexões simétrica equivalentes.

$L_{\theta}$  é múltiplo de Lorentz, que definido pela geometria de difração. Anteriormente comentamos que ao realizarmos uma medida de difração por transmissão poderíamos obter um padrão bidimensional de pontos ou anéis. O fator de Lorentz nas medidas de reflexão tem como objetivo corrigir problemas gerados pela finitude do tamanho dos pontos e a variação do raio nos anéis de Debye.

$P_{\theta}$  é o fator de polarização, isto é, é um fator multiplicador, que considera uma polarização parcial da onda eletromagnética espalhada. A polarização parcial do feixe espalhado é algo inerente ao espalhamento da luz pela mateira.

$A_{\theta}$  é o multiplicador de absorção, que considera a absorção de ambos o feixe incidente e difratado e da porosidade não nula da amostra em pó. Um dos problemas mais comuns é a transparência da amostra com relação ao raio x e a absorção da borda K.

$T_{hkl}$  é o fator de orientação preferencial, isto é, um multiplicador, que considera a possibilidade de desvios da distribuição completamente randômica da orientação dos grãos. Nesse trabalho foi utilizado o modelo de orientação preferencial por harmônicos esféricos.

$E_{hkl}$  é o multiplicador de extinção, que considera a desvios do modelo de difração cinemática, que considera que um fóton espalhado não será espalhado novamente. Em pós, existe uma chance bem pequena e no geral esse fator pode ser negligenciado.

$F_{hkl}$  é o fator de estrutura (ou amplitude experimental), que é definido por detalhes da estrutura cristalina da matéria: como as coordenadas e tipos dos átomos, sua distribuição entre os diferentes sítios da rede, e movimentação térmica,  $B$ .

O entendimento de como o método de Rietveld funciona está claro, mas como avaliar se um refinamento está bom? Primeiramente é importante deixar claro que uma medida de raio x é um conjunto de pontos de intensidade em função de  $2\theta$ . Portanto, métodos estatísticos numéricos para comparar a intensidade teórica e experimental são indicados.

O fator de perfil ponderado R (do inglês *weighted profile R-factor*),  $R_{wp}$ , é definido pela seguinte equação (Young, 1993):

$$R_{wp}^2 = \frac{\sum_i w_i (y_{c,i} - y_{o,i})^2}{\sum_i w_i (y_{o,i})^2}, \quad (3-12)$$

onde  $y_{o,i}$  é a intensidade medida ou observada no  $i$ -ésimo valor de  $2\theta$ ,  $y_{c,i}$  é a intensidade calculada para o  $i$ -ésimo valor de  $2\theta$ , e  $w_i = 1/\sigma[y_{o,i}]$  sendo  $\sigma[y_{o,i}]$  a incerteza padrão da intensidade observada no  $i$ -ésimo valor de  $2\theta$ . A incerteza padrão é definida pela seguinte equação

$$\sigma[y_{o,i}] = \sqrt{\langle (y_{o,i} - \langle y_{o,i} \rangle)^2 \rangle} \quad (3-13)$$

Outro parâmetro de qualidade comumente usados é o “Chi quadrado”,  $\chi^2$ , definido da seguinte maneira (YOUNG, 1993):

$$\chi^2 = \frac{1}{N} \sum_i \frac{(y_{c,i} - y_{o,i})^2}{\sigma^2[y_{o,i}]} \quad (3-14)$$

Onde  $N$  é número total de pontos obtidos na medida de raio x. Ao definirmos o fator R esperado,  $R_{exp}$ , podemos escrever o parâmetro “Chi quadrado” em termo dos fatores R (YOUNG, 1993):

$$R_{exp}^2 = \frac{N}{\sum_i w_i (y_{o,i})^2} \quad (3-15)$$

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}^2}{R_{exp}^2} \quad (3-16)$$

É fácil perceber que o melhor valor da equação (3-12) são valores muito próximos de 1, pois nesse caso a intensidade calculada está mais próxima a intensidade experimental. Com verificado por Toby, B. H (TOBY, 2006) tanto o valor de  $R_{wp}$  e  $\chi^2$  sofrem uma redução drástica em seus valores quando mais evidente o background se torna. O caso limite onde o  $\chi^2 < 1$  pode ocorrer quando a intensidade dos picos é comparável ao do background. Por outro lado, um  $\chi^2 \approx 1$  ou  $\chi^2 > 1$  não significa necessariamente que seu refinamento está o melhor possível ou que esteja ruim, respectivamente. Portanto o valor de  $R_{wp}$  e  $\chi^2$  são parâmetros importantes, mas sozinho não podem definir um bom refinamento. Um bom refinamento considera três fatores: (1)  $R_{wp}$  e  $\chi^2$ , (2) a qualidade gráfica do refinamento e (3) a veracidade dos parâmetros obtidos pelo refinamento Rietveld (TOBY, 2006).

## 4 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Até esse ponto descrevemos toda a fundamentação teórica necessária para o entendimento dos resultados experimentais apresentados nesse trabalho. O próximo capítulo irá introduzir a teoria e ferramentas necessárias para a realização dos estudos dos cálculos teóricos usando a teoria do funcional da densidade (DFT).

O estudo das propriedades eletrônicas de sistemas em nível átomo/molecular é realizado solucionando a equação de Schrödinger. Contudo a mesmo para os sistemas mais simples apresenta grande dificuldade de solução. Dos vários métodos desenvolvidos para solucionar a equação de Schrödinger o atualmente mais utilizado é a Teoria do Funcional da Densidade (DFT – *Density Functional Theory*). A teoria se baseia no trabalhos de W. Kohn e P. Hohenberg, 1964, (HOHENBERG; KOHN, 1964), que introduziram um tratamento da mecânica quântica baseado na densidade eletrônica do sistema, e W. Kohn e L. J. Sham, 1965, (KOHN; SHAM, 1965) que introduziram os potenciais de troca e correlação. A combinação desses dois trabalhos deu origem as equações de Kohn-Sham.

A partir da aplicação do Teorema de Bloch podemos estender a aplicação do DFT a sistemas periódicos. O teorema precisa de um conjunto de pontos no espaço  $k$  bem definidos, sendo que, a maneira mais eficiente de defini-los é utilizar o método de Monkhorst-Pack (MONKHORST; PACK, 1976). Por compatibilidade com o teorema de Bloch expandisse as soluções das equações de Kohn-Sham em onda planas no espaço recíproco. E o truncamento dessa expansão torna-se um parâmetro importante no cálculo.

Além disso, nesse capítulo apresentaremos a metodologia utilizada no cálculo utilizando o DFT como: pseudopotenciais, otimização geométrica, tratamento da descontinuidade na superfície de Fermi (*smearing*) e solução das equações de Kohn-Sham.

## 4.1 Equação de Schrödinger

Na Física da matéria condensada as propriedades dos materiais podem ser obtidas conhecendo a função de onda que descreve o sistema. A função irá descrever as interações entre as partículas que compõem o sistema. Para obtermos essa função devemos resolver a equação de Schrödinger, mostrada a seguir.

$$H\Psi = i\hbar \frac{d\Psi}{dt} \quad (4-1)$$

onde  $H$  é o operador hamiltoniano do sistema,  $\hbar$  ( $\hbar = h/2\pi$ ) é a constante de Planck reduzida e  $\Psi$  é a função de onda do sistema.

Em um sistema de muitos corpos composto por  $M$  núcleos e  $N$  elétrons. O Hamiltoniano do sistema deve considerar as energias cinéticas dos elétrons e núcleos, as interações coulombianas elétron-núcleo, núcleo-núcleo e elétron-elétron. Escrevendo o hamiltoniano do sistema seguindo a ordem descrita acima temos:

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^M \frac{\hbar^2}{2m_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^M \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (4-2)$$

onde  $m_i$  é a massa do  $i$ -ésimo elétron,  $m_I$  é a massa do  $I$ -ésimo núcleo,  $\nabla_i^2$  e  $\nabla_I^2$  são os Laplacianos sobre as posições dos elétrons e dos núcleos, respectivamente,  $e$  é a carga elementar,  $\epsilon_0$  é a constante de permissividade do vácuo,  $Z_I$  e  $Z_J$  são os números atômicos do  $I$ -ésimo e  $J$ -ésimo núcleos, respectivamente,  $\mathbf{r}_i$  e  $\mathbf{r}_j$  são as posições dos elétrons, enquanto  $\mathbf{R}_I$  e  $\mathbf{R}_J$  são as posições dos núcleos. Como a equação (4-2) não depende explicitamente do tempo podemos usar a equação de Schrödinger independente do tempo

$$H\psi = E\psi, \quad (4-3)$$

onde  $E$  é a energia total do sistema e  $\psi$  é a função de onda do sistema independente do tempo. Substituindo (4-2) em (4-3) temos

$$\begin{aligned}
& \left[ - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^M \frac{\hbar^2}{2m_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \right. \\
& \quad \left. + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^M \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \psi \\
& = E_{tot} \psi
\end{aligned} \tag{4-4}$$

A equação (4-4) descreve completamente o comportamento do sistema no equilíbrio. No intuito de simplificar a equação (4-4) passa-se do Sistema Internacional (SI) para o sistema de unidades atômicas. Nesse sistema a energia, a distância, a massa e a carga elétrica têm como unidade a energia  $E_H$ , o raio de Bohr,  $a_0$ , a massa do elétron,  $m_i$ , e a carga do elétron,  $e$ , respectivamente. Ao reescrevermos a eq. (4-4) em unidades atômicas temos

$$\begin{aligned}
& \left[ - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^M \frac{1}{2m_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^M \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \right. \\
& \quad \left. + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \psi = E_{tot} \psi
\end{aligned} \tag{4-5}$$

Dado nosso interesse no comportamento dos elétrons nesse trabalho aplicaremos a aproximação de Born-Oppenheimer (BORN; OPPENHEIMER, 1927). A aproximação consiste em considerar que os núcleos estão fixos em posições conhecidas. As bases dessa aproximação estão no fato da massa dos núcleos ser muito maior que a dos elétrons. Ao aplicarmos essa aproximação na equação (4-5) o segundo termo se anula e o quarto termo torna se uma constante. Além disso, o terceiro termo pode ser reescrito para depender explicitamente somente da posição dos elétrons. Por último, vamos considera a energia total do sistema em relação a repulsão coulombiana dos núcleos. Assim temos

$$\left[ - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N V_n(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \psi = E_{tot} \psi \tag{4-6}$$

## 4.2 Equações de Kohn-Sham

Atualmente o melhor método de resolver a equação de Schrödinger para muitos corpos é usando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). A teoria se baseia nos seguintes teoremas propostos por W. Kohn e P. Hohenberg em 1964 (HOHENBERG; KOHN, 1964):

**Teorema 1:** *Para qualquer sistema de partículas submetidos a um potencial externo  $V_{ext}(\mathbf{r})$ , esse será unicamente determinado pela densidade do estado fundamental  $n_0(\mathbf{r})$ , exceto por uma constante.*

**Teorema 2:** *Pode-se definir um funcional universal para a energia  $E[n]$ , que depende da densidade  $n(\mathbf{r})$  para qualquer potencial externo,  $V_{ext}(\mathbf{r})$ . Para um  $V_{ext}(\mathbf{r})$  particular, a energia exata do estado fundamental do sistema é o mínimo global desse funcional. A densidade  $n(\mathbf{r})$  que minimiza a energia é a densidade do estado fundamental exata,  $n_0(\mathbf{r})$ .*

A aplicação desses teoremas a um sistema de muitos corpos está condicionada a obter uma equação para energia, que seja um funcional da densidade. No geral, essa equação é composta por duas partes: uma representando a energia cinética do sistema e outro representando o potencial externo aplicado ao sistema. Sendo ambas funcionais da densidade das partículas no sistema. Uma das principais dificuldades em obter a equação da energia é determinar o funcional da energia cinética.

Com o intuito de contornar essa problema Kohn e Sham (KOHN; SHAM, 1965) propuseram usar o funcional da energética cinética de uma sistema de partículas não interagentes mantendo a densidade real. Usando a notação de Dirac e tirando o valor esperado da energia da equação (4-6) obtemos a seguinte equação

$$E_{HK}(n) = T(n) + E_{int}(n) + \int n(\mathbf{r})V_{ext}d\mathbf{r} \quad (4-7)$$

Onde  $E_{HK}$  é o funcional de Hohenberg-Kohn,  $T$  é o funcional da energia cinética do sistema interagente,  $E_{int}$  é a energia devido as interações das partículas,  $n$  é a densidade dos  $N$  elétrons independentes, e  $V_{ext}$  é o potencial externo. Considerando a energia do

potencial de Hartree,  $E_{Hartree}$ , e a energia cinética do sistema não interagente,  $T_S$ , ambos sendo funcionais da densidade  $n$ , pode-se reescrever a eq. (4-7)

$$E_{HK}(n) = T_S(n) + E_{Hartree}(n) + \int n(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{XC}. \quad (4-8)$$

onde  $E_{xc}$  é a energia de troca e coleção definida por Kohn e Sham (KOHN; SHAM, 1965) da seguinte maneira:

$$E_{XC} = [T(n) - T_S(n)] + [E_{int}(n) - E_{Hartree}(n)] \quad (4-9)$$

Na eq. (4-8) temos dois termos desconhecidos  $n(\mathbf{r})$  e  $E_{xc}$ . Portanto conhecendo a energia de troca e correlação exata poderíamos obter a densidade do sistema real de forma exata, e por consequência a função de onda exata que descreve o sistema. Contudo a energia de troca e correlação inevitavelmente precisa de aproximações para ser obtidas, logo nossa densidade também é uma aproximação. A minimização da energia total,  $E_{HK}$ , em relação a densidade,  $n$ , nos leva a equação de Kohn-Sham para a  $i$ -ésima partícula

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \right] \Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i, \quad (4-10)$$

onde  $\varepsilon_i$  é a energia do  $i$ -ésimo estado. Definindo um potencial efetivo da forma

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \quad (4-11)$$

podemos agora reescrever a eq. (4-10) de modo a ficar mais parecido com a equação de Schrödinger

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i. \quad (4-12)$$

### 4.3 Funcionais de troca e correlação eletrônica

Para utilizarmos o método de Kohn-Sham precisamos determinar o potencial de troca e correlação (XC). A energia de troca e correlação pode ser escrita na forma

$$E_{XC}[n] = \int n(\mathbf{r})\varepsilon_{XC}[n(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad (4-13)$$

$\varepsilon_{XC}$  a energia de troca e correlação.

As aproximações mais utilizadas para os funcionais XC são da densidade local (do inglês *Local Density Approximations-LDA*) e a do gradiente generalizada (do inglês *Generalized Gradient Approximations-GGA*) ou gradiente corrigido.

Na aproximação LDA (CEPERLEY; ALDER, 1980; PERDEW; ZUNGER, 1981) supõe-se um gás de elétrons homogêneo, no qual a densidade eletrônica varia pouco próxima a um ponto  $\mathbf{r}$ . Tal consideração nos permite reescrever a densidade do sistema real como composta por várias densidades de sistemas homogêneos. Nos permitindo as reescrever o  $E_{XC}$  da seguinte forma:

$$E_{XC}(n) \cong E_{XC}^{LDA}(n) = \int n(\mathbf{r})[\varepsilon_X(n(\mathbf{r})) + \varepsilon_C(n(\mathbf{r}))]d\mathbf{r}, \quad (4-14)$$

onde  $\varepsilon_X$  é o termo de troca e  $\varepsilon_C$  o termo de correlação. O termo  $\varepsilon_X$  pode ser facilmente obtido pelo operador de troca de Hartree-Fock. O termo  $\varepsilon_C$  apresenta grande complexidade na sua obtenção mesmo para sistemas totalmente homogêneos. Tal dificuldade leva a várias funcionais de troca e correlação para o funcional de troca.

No caso em que a densidade eletrônica seja intensamente não homogênea a aproximação LDA não forneceria bons resultados. Entre as várias maneiras de melhorar a aproximação LDA a mais largamente utilizado é a aproximação GGA (PERDEW et al., 1992; PERDEW; BURKE; WANG, 1996). Nessa aproximação além de considerarmos a densidade eletrônica total também consideramos o gradiente da densidade em cada ponto do espaço. Assim nossa energia de XC teria forma

$$E_{XC}^{GGA} = \int \varepsilon_{XC}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))d\mathbf{r}. \quad (4-15)$$

Por existirem várias maneiras de incluir o gradiente da densidade no funcional de XC existem vários funcionais GGA. O funcional produzido por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996) é um dos mais utilizados

nos cálculos de estado sólido. Além desses dois tipos de aproximações existem as híbridas que consideram a combinação da LDA, GGA e a energia de troca exata de Hartree.

Toda a teoria aborda até esse ponto nos possibilita estudar as propriedades eletrônicas de sistemas atômicos/moleculares. Por outro lado, durante o desenvolvimento da teoria não consideramos se os átomos estavam organizados de alguma forma. Esse fato nos impede num primeiro momento de estudar a matéria no estado sólido, que no geral apresenta a organização periódica de longo alcance. Para podermos aplicar nosso desenvolvimento teórico aos sólidos temos que utilizar o teorema de Bloch, que será descrito na próxima sessão.

#### 4.4 Teorema de Bloch (base de ondas planas)

Um corpo sólido é descrito como sendo constituído pela repetição de um conjunto de átomos/ moléculas. Assim o potencial gerado por esse conjunto de átomos deve se repetir por todo o espaço. F. Bloch demonstrou que a solução da equação de Schrödinger para um potencial periódico possui a seguinte forma espacial (KITTEL, 1978):

$$\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4-16)$$

onde a função  $u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ , corresponde a  $i$ -ésima função de onda, tem a mesma periodicidade espacial do cristal,  $\mathbf{r}$  são vetores do espaço real e  $\mathbf{k}$  são vetores do espaço recíproco ou espaço  $k$ . Aplicando essa a eq. (4-16) eq. (4-10) obtemos as seguintes equações

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i,\mathbf{k}}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4-17)$$

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \left[ -\frac{1}{2}(\nabla^2 - \mathbf{k}^2) + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i,\mathbf{k}}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

$$\left[ -\frac{1}{2}(\nabla + \mathbf{k})(\nabla - \mathbf{k}) + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i,\mathbf{k}}u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4-18)$$

A periodicidade do sistema faz com que os vetores  $\mathbf{k} = -\mathbf{k}$ . Assim podemos reescrever os a equação acima da seguinte maneira

$$\left[ -\frac{1}{2}(\nabla + \mathbf{k})^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i,\mathbf{k}} u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (4-19)$$

o termo adicional que surgiu nas equações de Konh-Sham corresponde a energia cinética de uma onda plana. Para um dado  $\mathbf{k}$  obteremos um conjunto discreto de autovalores, cujo tamanho do conjunto é ditado pelo índice  $i$ , formando assim as bandas de energia.

Portanto, para utilizar a solução de Bloch precisamos determinar um conjunto de ondas planas que irá representar a periodicidade do sistema. No entanto, qual o melhor método para definir um conjunto de ondas planas? Essa pergunta será respondida na próxima sessão.

#### 4.5 Definição dos pontos $\mathbf{k}$ na Zona de Brillouin

A representação da célula unitária de um sólido no espaço recíproco é chamado de Zona de Brillouin, é nesse espaço que o teorema de Bloch é aplicado. O espaço recíproco tem um conjunto infinito de pontos  $\mathbf{k}$ . Assim o método para escolha desses pontos  $\mathbf{k}$  deve produzir um conjunto de pontos capaz de contemplar toda a zona de Brillouin. Dos vários métodos existentes o mais utilizado é o proposto por Monkhorst e Pack desenvolvido em 1976 (MONKHORST; PACK, 1976), nele os pontos do espaço  $\mathbf{k}$  são definidos pela expressão

$$\mathbf{k}_{n_1, n_2, n_3} = \sum_{i=1}^3 \frac{2n_i - N_i - 1}{2N_i} \mathbf{b}_i, \quad (4-20)$$

onde os  $\mathbf{b}_i$  ( $i = 1, 2$  e  $3$ ) são os vetores da rede recíproca que formam a base da rede recíproca,  $N_i$  é o número de pontos no espaço  $\mathbf{k}$  na direção  $\mathbf{b}_i$  e  $n_i = 1, 2, \dots, N_i$ . Os valores de  $N_1, N_2$  e  $N_3$  irá definir o tamanho do nosso espaço recíproco discreto.

#### 4.6 Tratamento da descontinuidade na superfície de Fermi

As funções ao serem integradas no espaço  $\mathbf{k}$  nem sempre são contínuas. Nesse caso existem espaços ocupados e desocupados, a fronteira entre eles é chamada superfície de Fermi, que é energeticamente muito estreita. No caso dos metais essa região apresenta uma área significativa do espaço  $k$ . Para que a convergência ocorra com a precisão desejada são necessário muitos pontos do espaço  $k$  próximos das fronteiras da superfície de Fermi. A alta densidade desses pontos aumenta o custo computacional. Assim é necessário utilizar técnicas para suavizar a região de descontinuidade próxima a superfície de Fermi.

A técnica do *smearing* cria uma janela de energia ao redor da energia de Fermi. Dentro dessa janela as funções de onda são permitidas ter um número de ocupação fracionada (MICHELINI; DIEZ; JUBERT, 1998). Isso faz com que o número de pontos necessários para convergência seja muito menor quando comparado ao caso no qual o método não é utilizado. As funções disponíveis no pacote *Quantum Espresso* para suavizar as funções próximas a superfície de Fermi são a função de Fermi-Dirac, Gaussiana, o método de Methfessel-Paxton (METHFESSEL; PAXTON, 1989) e o método de Marzari-Vanderbit (MARZARI et al., 1999).

#### 4.7 O valor de corte da energia cinética (Energias de corte)

A função  $u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  do Teorema de Bloch precisa ser representada de forma compacta, eficiente e precisa numericamente. Assim é conveniente representa-la numa base de funções que pode ter um número finitos de termo. Entre as bases disponíveis computacionalmente temos *Gaussian-type orbitals*, *Slater-type orbitals* (DITCHFIELD; HEHRF; POPLÉ, 1971; HUZINAGA, 1964), *Muffin-Tin orbitals* (LAMBRECHT; ANDERSEN, 1986) , *Plane Waves*, e *Argumented Plane Waves ou Plane Argumented Waves* (SJÖSTEDT; NORDSTRÖM; SINGH, 2000). Cada uma dessas bases apresenta suas vantagens e desvantagens dependendo do tipo de sistema a ser modelado.

A função  $u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  por possuir a mesma periodicidade do cristal é conveniente expandi-la em uma base de ondas planas. Reescrevendo a função  $u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$

$$u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G} < |\mathbf{G}_{cut}|} C_{\mathbf{G}} \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \quad (4-21)$$

onde  $\mathbf{G}$  é o vetor da rede recíproca,  $C_{\mathbf{G}}$  é o coeficiente da expansão, e  $\mathbf{G}_{cut}$  é o vetor de corte. Substituindo a equação (4-21) na equação (4-16) e fazendo a mudança de variável  $\mathbf{G} = \mathbf{k} + \mathbf{G}'$ , obtemos

$$\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k} + \mathbf{G}' < |\mathbf{G}_{cut}|} C_{\mathbf{k} + \mathbf{G}'} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}] \quad (4-22)$$

Na equação acima vê-se que a função de onda depende diretamente dos valores de  $\mathbf{G}$  mais uma constante  $\mathbf{k}$ , pois a função de onda é solucionada para cada valor de  $\mathbf{k}$ . Soma-se a isso o fato de que os estados de mais baixa energia são os que mais contribuem no cálculo das grandezas de interesse. Portanto podemos definir no espaço recíproco uma esfera centrada em  $\mathbf{k}$ , cujo raio é definido pelo vetor de corte. O vetor de corte pode ser definido pela energia cinética de uma onda plana, em unidades atômicas

$$T = \frac{1}{2} |\mathbf{G}_{cut}|^2. \quad (4-23)$$

O truncamento da base em uma energia de corte finita vai levar a um erro na energia total obtida e suas derivações. É possível reduzir a magnitude do erro de uma maneira sistemática aumentando o valor da energia de corte. No pacote *Quantum espresso* esse parâmetro é definido pelo parâmetro **ecutwfc**.

Assim como expandimos a função de onda em uma base de ondas planas podemos fazer o mesmo com as equações de Kohn-Sham. Substituindo a equação (4-22) em (4-12)

$$\sum_{\mathbf{G}' < \mathbf{G}'_{cut}} \left[ \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}'|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V_{eff}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] C_{i,\mathbf{k} + \mathbf{G}'} = \varepsilon_i C_{i,\mathbf{k} + \mathbf{G}}. \quad (4-24)$$

A somatória para o potencial efetivo é também truncada num valor conveniente de  $\mathbf{G}$ . No pacote *Quantum espresso* a energia de corte para o potencial é definida pelo

parâmetro **ecutrho**. O tamanho da base de ondas planas para os potenciais depende do tipo de pseudopotencial utilizado.

#### 4.8 Pseudopotencias

A equação (4-10) pode ser solucionada para todos os elétrons no sistema, mas nem todos esses elétrons são importantes para uma dada propriedade física ou química. No caso de sólidos ou moléculas as propriedades físicas e químicas dependem quase que exclusivamente dos elétrons de valência. Os elétrons do caroço possuem funções de onda que oscilam fortemente no espaço real (PICKETT, 1989; FUCHS, SCHEFFLER, 1999), por possuírem grande energias quando comparado aos elétrons externos. Uma maneira de considerar somente os elétrons mais externos é utilizar pseudopotenciais. Neles são usadas pseudo funções de onda para os elétrons do caroço e funções de onda reais para os elétrons de valência. A forma geral para um pseudopotencial é

$$V_{NL} = \sum_{lm} |lm\rangle V_l(lm) \langle lm| \quad (4-25)$$

onde  $|lm\rangle$  são harmônicos esféricos e  $V_l$  é o pseudopotencial para o momento angular  $l$ . Os pseudopotencias que usam o mesmo potencial para todas as componentes do momento angular da função de onda são chamados de pseudopotencial local. Um pseudopotencial local é uma função somente da distância até o núcleo. (PAYNE et al., 1992).

Os pseudopotencias podem ser classificados por sua dureza em *hard*, *soft* e *ultrasoft*. Tal classificação se baseia no tamanho da base de ondas planas necessária para sua descrição precisa. Portanto, os *hard* são os que necessitam dos maiores valores da energia de corte, enquanto os tipos *ultrasoft* são os que necessitam das menores energias.

Os pseudopotenciais atualmente normalmente são tipo *Norm-conserving* ou *ultrasoft*. O primeiro é usado para construir os pseudopotencias classificados em *hard* e *soft*. Nele as pseudo funções de onda devem ter a mesma norma que a da função de onda para todos os elétrons dentro da região do caroço, por isso o nome de conservação da norma (*Norm-conserving*). Além disso, as pseudo funções de onda e a função para todos os elétrons devem ser idênticas fora da região do caroço (HAMANN; SCHLÜTER; CHIANG, 1979). A segunda, como o nome indica, é usada para construir os pseudopotenciais classificados como *ultrasoft*. Nela é permitida a existência de uma

diferença entre a norma das pseudo funções de onda e da função de onda para todo os elétrons dentro da região do carço (VANDERBILT, 1990).

#### 4.9 Solução das equações de Kohn-Sham

Nas sessões anteriores foi apresentada a teoria para chegar as equações de Kohn-Sham e as ferramentas numéricas necessárias para sua solução. Portanto falta apresentar como é feita a solução das equações de Kohn-Sham numericamente. Como os potenciais são dependentes da densidade, que por sua vez dependem das funções de onda. O procedimento autoconsistente pode ser aplicado, pois a solução depende de um resultado anterior. Esse procedimento consiste nos seguintes passos:

1. Inicialmente utiliza-se uma função de onda tentativa para obter a densidade eletrônica.
2. Calcula-se o potencial de Hartree, o potencial de troca e correlação, ambos dependem explicitamente da densidade, e o potencial externo.
3. Com os potenciais determinados resolvemos as equações (4-10) das quais obtém-se a função de onda do sistema, e assim a nova densidade eletrônica.
4. Na etapa final do processo de interação se compara a densidade usada no início do processo e a obtida no fim do processo. Para um dado critério de diferenças entre as densidades, existem duas possibilidades:
  - a) No caso em que a convergência é atingida. O resultado obtido será usado como ponto de partida para se calcular as propriedades eletrônicas.
  - b) No caso em que não ocorra convergência. O processo descrito de 1 á 3 será repetido até que ocorra a convergência.

#### 4.10 Otimização geométrica

Até o momento somos capazes de obter todas as propriedades eletrônicas de um sistema cujos os átomos estejam em posições fixas, mas não sabemos se essas posições são as de menor energia. Portanto, é necessidade o emprego de métodos que nos permitam variar as posições e a energia de forma consistente.

A otimização geométrica consiste em variar os parâmetros de rede ou posições atômicas de modo a atingir uma configuração de menor energia e menor tensão entre os átomos. No pacote *Quantum Espresso* existem dois tipos de cálculos de otimização geométrica o **relax**, onde as posições atômicas são parâmetros dinâmicas, e o **vc-relax**, no qual os parâmetros de rede e posições atômicas se tornam parâmetros dinâmicos. Os algoritmos disponíveis no pacote *Quantum Espresso* (GIANNOZZI et al., 2009) são: o algoritmo de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) (HEAD; ZERNER, 1995; R. FLETCHER, 1987) e o de Beeman amortecido (BEEMAN, 1976). Nesse último método ainda podemos escolher entre a lagrangiana estendida de Parrinello-Rahaman (LAIO; PARRINELLO; MARTON, 2003) e a nova lagrangiana estendida de Wnetzcovitch. No caso de sólidos o algoritmo BFGS é o mais indicado, pois o algoritmo Beeman foi criado primeiramente para o tratamento de líquidos.

O método BFGS pertence aos métodos quase-Newtonianos, que é uma das classes de técnicas de otimização hill-climbing. Essa classe de técnicas busca pelo ponto estacionário de uma função, que preferencialmente apresentem derivada segunda contínua. Os métodos quase-Newtonianos são generalizações do método da secante para encontrar a raiz da primeira derivada para problemas multidimensionais.

Os critérios de convergência para o método BFGS no cálculo **relax** são a força total no sistema e a energia total. Como padrão são usados os valores de 0.001 Ry/a.u para força e 0.0001 Ry para energia. Esses valores podem ser alterados usando as bandeiras **forc\_conv\_thr** para força e **etot\_conv\_thr** para energia. No cálculo **vc-relax** um critério extra é adicionado relacionado a pressão no sistema. O valor padrão é 0.5 kbar que pode ser alterado usando a bandeira **press\_conv\_thr**.

No cálculo **relax** os vetores **G** obtidos a partir da estrutura de entrada são utilizados em todos os passos do método BFGS. Isso pode gerar imprecisão no cálculo dos coeficientes da expansão para função de onda devido a mudança na posição dos átomos, que leva a imprecisão na energia total do sistema. Para verificar esse efeito é realizado um cálculo auto consistente após o método BFGS atingir a convergência considerando os vetores **G** para as novas posições atômicas. No caso de não ser mantido é necessário refazer o cálculo aumentando o valor do **ecutwfc** ou k-points, mas isso no geral só acontece para mudanças drásticas nas posições ou quando os testes dos k-points e **ecutwfc** não são feitos corretamente. No cálculo **vc-relax** os vetores **G** e ondas planas obtidos da

estrutura de entrada são utilizados em todos os passos dos métodos BFGS. Assim além da imprecisão na energia total causada pelos vetores **G** temos também a causada pelas ondas planas, que também gera imprecisão na pressão total calculado. A pressão total no último passo do BFGS e no auto consistentes serão diferentes, mas considerando o **press\_conv\_thr** utilizado pode não ser necessário refazer o cálculo. As medidas para solucionar o problema de precisão na energia total são os mesmos do cálculo **relax**.

## 5 Materiais e Métodos

O capítulo irá apresentar como foram realizadas as medidas de difração de raios x em pressão ambiente e altas pressão. Quais modelos foram usados nos resultados obtidos pelo método de Rietveld. Além disso, informaremos quais foram os parâmetros usados nos cálculos usando a teoria do funcional da densidade (*Density Functional Theory* – DFT).

### 5.1 Procedimentos experimentais

A mistura binária dos pós de Bi (Alfa Aesar, 99.999% de pureza) e Zn (Alfa Aesar, 99.9% de pureza), na razão de 3:1, foi selada junto com esferas de aço em um jarro, também de aço, sob atmosfera de argônio. A razão do peso das bolas-pós (BPR – *Ball-to-Powder weight Ratio*- da sigla em inglês) foi 10:1. Um moinho vibratório do tipo SPex foi usado para moagem em temperatura ambiente. Após 5 h de moagem foi feita uma medida de difração de raio x no difratômetro PANanalytical modelo Empyrean com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$ ) e filtro de Níquel do Laboratório de Matérias (LabMat) da UFAM.

O experimento de altas pressões foi realizado na linha XDS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron brasileiro (LNLS), com radiação síncrotron monocromática de  $0.6199 \text{ \AA}$ , utilizando uma célula de bigorna de diamante com membrana. Um cristal duplo de Si (311), resfriado com nitrogênio, foi usado como monocromador. O néônio como meio transmissor de pressão garante quase-hidrostaticidade até 50 GPa, com até 1% de erro na pressão determinada por fluorescência do rubi (KLOTZ et al., 2009). A pressão no meio de Neônio foi determinada pelo deslocamento da fluorescência de um micro-lasca de rubi. A distância entre a amostra e o detector (277.24mm) e o alargamento instrumental foram calibrados usando uma amostra padrão de  $\text{CeO}_2$ . Os anéis de Debye-Scherrer foram convertidos e tratados usando o programa FIT2D (HAMMERSLEY et al., 1996).

O método de Rietveld, implementado no pacote GSAS, foi aplicado nos padrões de raio x, seguindo as diretrizes recomendadas pela IUCr (do inglês *International Union of*

*Crystallografy*) (MCCUSKER et al., 1999). O background foi ajustado usando a função polinomial Chebyshev. O perfil das curvas foi ajustado usando a função pseudo-Voigt modificada de Thompson-Cox-Hasting. As partes Gaussiana ( $\Gamma_G$ ) e Lorentziana ( $\Gamma_L$ ), como implementada no pacote GSAS, estão mostrados a seguir

$$\Gamma_G = \left[ \left( U + (1 - \eta)^2 d_{hkl}^4 \Gamma_S^2(hkl) \right) \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{P}{\cos^2 \theta} \right]^{1/2} \quad (5-1)$$

$$\Gamma_L = \eta d_{hkl}^2 \Gamma_S(hkl) \tan \theta + \frac{X + X_e \cos \phi}{\cos \theta} \quad (5-2)$$

onde os termos adicionais são P, que corresponde ao tamanho de cristalito isotrópicos,  $X_e$  expressa o efeito de tamanho de cristalino anisotrópico,  $\phi$  é o ângulo entre o vetor reflexão e seu respectivo eixo de deformação,  $\Gamma_S(hkl)$  expressa a tensão anisotrópica na rede cristalina, que faz parte modelo anisotrópica de Stephens (STEPHENS, 1999). É importante observar que o termo de tensão anisotrópica está presente tanto em  $\Gamma_G$  quanto em  $\Gamma_L$ , tendo sua contribuição ponderada pelo fator de mistura  $\eta$ . No pacote GSAS os parâmetros de alargamento-deformação obtidos pelo modelo de Stephens podem ser graficamente apresentados, em termos de uma superfície 3D, ou mapa de isosuperfície, que utiliza a dependência direcional da variação da microdeformação com  $hkl$  (LEINEWEBER, 2011). O mapa é feito utilizando a equação mostra abaixo:

$$S_S(hkl) = \frac{\pi d_{hkl}^2}{18000} \Gamma_S(hkl) \cdot 100\%. \quad (5-3)$$

As formulações de  $\Gamma_S$  usadas foram:

Para estrutura cubica (m3 e m3m)

$$\Gamma_S(hkl) = \sqrt{S_{400}(h^4 + k^4 + l^4) + 3S_{220}(h^2 l^2 + h^2 k^2 + k^2 l^2)} \quad (5-4)$$

Para estrutura tetragonal (4/mmm)

$$\Gamma_S(hkl) = \sqrt{S_{400}(h^4 + k^4) + S_{004}l^4 + 3S_{220}h^2 k^2 + 3S_{202}(h^2 l^2 + k^2 l^2)} \quad (5-5)$$

Para estrutura hexagonal (6/m e 6/mmm)

$$\Gamma_S(\text{hkl}) = \sqrt{S_{400}(h^4 + k^4 + 3h^2k^2 + 2h^3k + 2hk^3) + S_{004}l^4 + 3S_{202}(h^2l^2 + k^2l^2 + hkl^2)} \quad (5-6)$$

O tamanho de cristalito foi calculado usando a formula de Scherrer, que é mostrada abaixo:

$$D(\text{\AA}) = \frac{0.91\lambda}{\beta_L \cos\theta} \quad (5-7)$$

Onde  $\lambda$  é o comprimento de onda usado na difração,  $\theta$  é o ângulo de Bragg em radianos e  $\beta_L$  é função do FWHM,  $\Gamma$ , e do  $\eta$ , como mostrado abaixo:

$$\beta_L = \frac{\pi\Gamma}{2} (0.72928\eta + 0.19289\eta^2 + 0.07783\eta^3). \quad (5-8)$$

O modulo bulk e volume em pressão zero das fases em alta pressão foi obtido usando o programa EOSfit7 (ANGEL, 2000). No programa os dados do volume em função da pressão são ajustados usando uma equação de estado (do inglês *Equation of State-EoS*). Todas as fases foram ajustas usando o Birch-Munaghan de 3ª ordem, que mostrado abaixo:

$$P = \frac{3}{2}B_0 \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{5}{3}} \left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}} - 1\right] \left\{1 + \frac{3}{4}(B' - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}} - 1\right]\right\}, \quad (5-9)$$

onde  $V_0$  e  $B_0$  são, respectivamente, o volume e o módulo de bulk em pressão ambiente, e  $B'$  é a derivada primeira do módulo de bulk com a pressão.

## 5.2 Parâmetros do DFT

O programa VESTA foi usado na edição e visualização dos arquivos de informação cristalográfica (CIF) e geração dos padrões de raios-x a partir do arquivo CIF. Todas as imagens estruturais usadas nesse trabalho foram feitas nesses programas (MOMMA; IZUMI, 2011)

Experimentalmente o modelo host-guest incomensurável para o Bi-III faz com que o número de átomos dentro da cela unitária varie entre 10 e 11 (DEGTYAREVA; MCMAHON; NELMES, 2004a). Com o intuito de verificar o arranjo atômico e o volume

por átomo desses limites foram construídas duas supercélulas uma com 10 (M10) e outra com 11 (M11) átomos dentro da cela unitária. Os parâmetros de rede da fase host em 4GPa obtidos pelo método Rietveld foram usados nas super células M10 e M11 ( $a = 8.6278 \text{ \AA}$  e  $c = 4.2202 \text{ \AA}$ ). Além disso, avaliaremos modelo de 32 átomos de Haussermann et al. (ULRICH; KARIN; NORRESTAM, 2002) (M32) em função da pressão usando o mesmo parâmetro de rede  $a$  dos modelos anteriores e  $c = 12.6606 \text{ \AA}$ .

Os cálculos teóricos foram realizados utilizando DFT com pseudopotenciais e base de ondas planas como implementado no código PWscf do pacote *Quantum Espresso* (GIANNOZZI et al., 2009). O programa CIF2CELL foi usado para passar os arquivos CIF para o formato lido pelo *Quantum Espresso* (BJÖRKMAN, 2011). O pseudopotencial usado é tipo *Norm-conserving* com funcional Perdew-Burke-Ernezerhof (PBE) (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996) com base na aproximação do gradiente generalizado (GGA – *Gradient Generalized Approximation*). A função *smearing* utilizada foi a Gaussiana. Para as interações na zona de Brillouin utilizou-se as seguintes grades de k-points; 6 x 6 x 6 para o Bi-I e Bi-V, 12 x 12 x 12 para o Bi-II e 4 x 4 x 4 para o M10, M11 e M32. As estruturas foram relaxadas sem qualquer restrição nas pressões experimentais no qual cada fase foi observada. O corte para energia cinética das ondas planas para o Bi-I, Bi-II, M10, M11, M32 e Bi-V são respectivamente 50, 95, 110, 100, 120 e 80 Ry. Os critérios de convergência usados durante o relaxamento estrutural foram 0.001 Ry/a.u para força, 0.0001 Ry para energia total e 0.5 kbar para pressão. O programa XCrySDen foi usado na edição e visualização das estruturas de entrada e saída do *Quantum Espresso* (KOKALJ, 2000). Os cálculos foram realizados usando o *cluste* do Laboratório de Simulação e Modelagem Computacional (LSMC) da UFAM.

## 6 Resultados e Discussões

Neste capítulo apresentaremos as medidas de difração de raio x referentes ao bismuto em condições ambiente e altas pressões. O método de Rietveld como implementado no pacote GSAS nos permitiu obter o tamanho médio de cristalito, o mapa de deformação, parâmetros de rede em função da pressão. O que nos permitiu avaliar o comportamento desses parâmetros em função da pressão para o Bi-I, Bi-III, Bi-V.

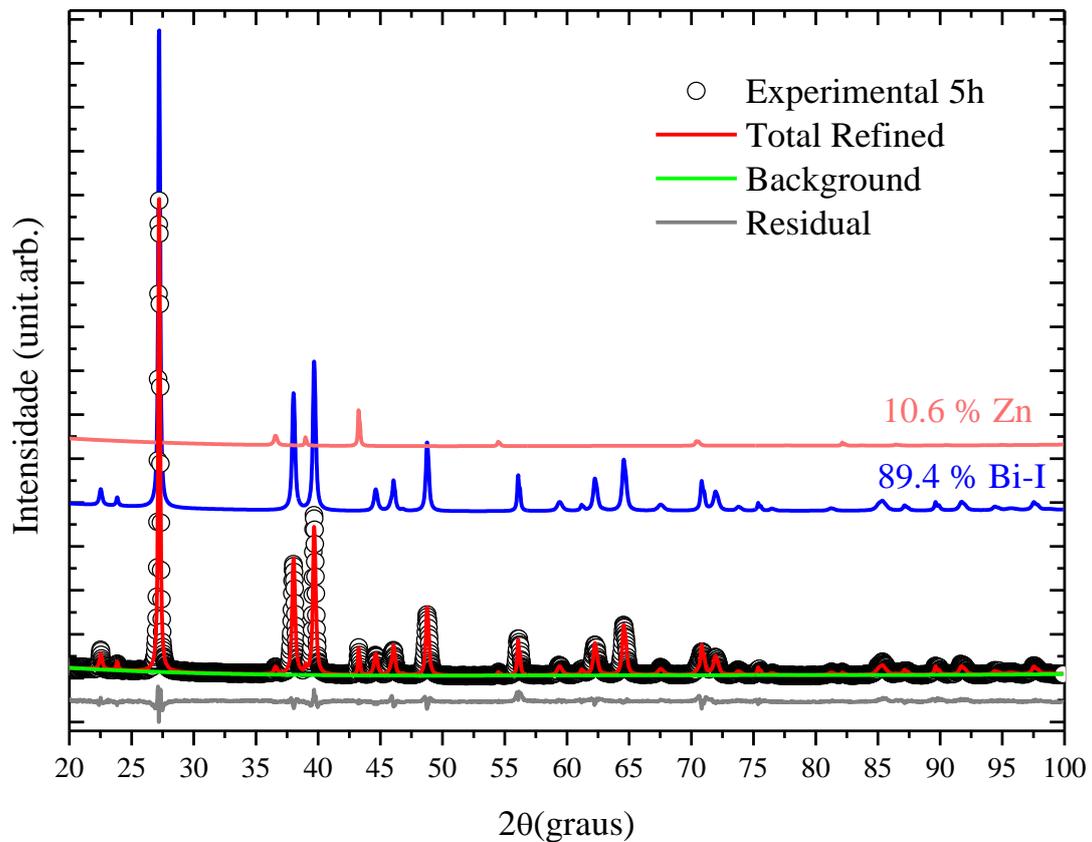
Além disso, os parâmetros de rede em função da pressão foram calculados teoricamente utilizando a teoria do funcional da densidade (*Density Functional Theory* – DFT) para todas as fases de alta pressão do Bi. Em particular estudamos o comportamento estrutural do modelo teórico reportado pela literatura para a fase host-guest incomensurável Bi-III. Nessa dissertação foram construídos duas supercélulas para avaliar o número de átomo não inteiro da fase Bi-III.

### 6.1 Experimental

Começamos à análise pelo padrão de difração de raio x em condições ambiente da mistura de pós de Bi (Alfa Aesar, 99.999% de pureza) e Zn (Alfa Aesar, 99.9% de pureza), na razão de 3:1, (Bi<sub>67</sub>Zn<sub>33</sub>) foi selada junto com esferas de aço em um jarro, também de aço, sob atmosfera de argônio moída por 5h e refinado usando o método de Rietveld, mostrado na Figura 6-1. Duas fases foram identificadas, a fase de Bi-I do tipo A7, que corresponde a uma estrutura trigonal, grupo espacial R-3m, cartão ICSD n° 64703 e a fase de Zn hexagonal, grupo espacial P63/mmc, cartão ICSD n° 64990. O refinamento Rietveld obtido apresenta os seguintes parâmetros de qualidade  $\chi^2 = 3.119$  e  $wRp = 12.09\%$ . Os parâmetros de rede obtidos para o Bi foram  $a = b = 4.54581(9)$  Å e  $c = 11.8592(5)$  Å,  $V_0 = 212.230(7)$  Å<sup>3</sup>, estão de acordo com o reportado pela literatura para pressão ambiente (DEGTYAREVA; MCMAHON; NELMES, 2004a). As fases foram quantificadas e a porcentagem de massa para cada fase obtido foi de 89.4 % de Bi e 10.6 % de Zn. A massa pesada para os elementos foi de 0.86840 g para o Bi e 0.13481 g para Zn, sendo a massa total 1g. Assim observa-se um razoável acordo entre a massa medida e fração de massa obtida pelo método de Rietveld, sendo essa uma evidência da

homogeneidade da amostra. Na Tabela 6-1 mostramos o tamanho de cristalito obtido usando a equação (5-7) para os três planos mais intensos do Bi e Zn. O tamanho de cristalito apresenta anisotropia para ambas as fases. A anisotropia no tamanho de cristalito é um indicio de que os grãos sejam aproximadamente elipsoidais (JACOBS; ALIVISATOS, 2001). O tamanho médio de cristalito é de 40.7 nm e 34.3 nm para o Bi e o Zn, respectivamente.

Figura 6-1: Padrão de difração experimental da amostra  $\text{Bi}_{67}\text{Zn}_{33}$  moída durante 5h e a sobreposição do melhor ajuste encontrado pelo método de Rietveld



Fonte: Autor

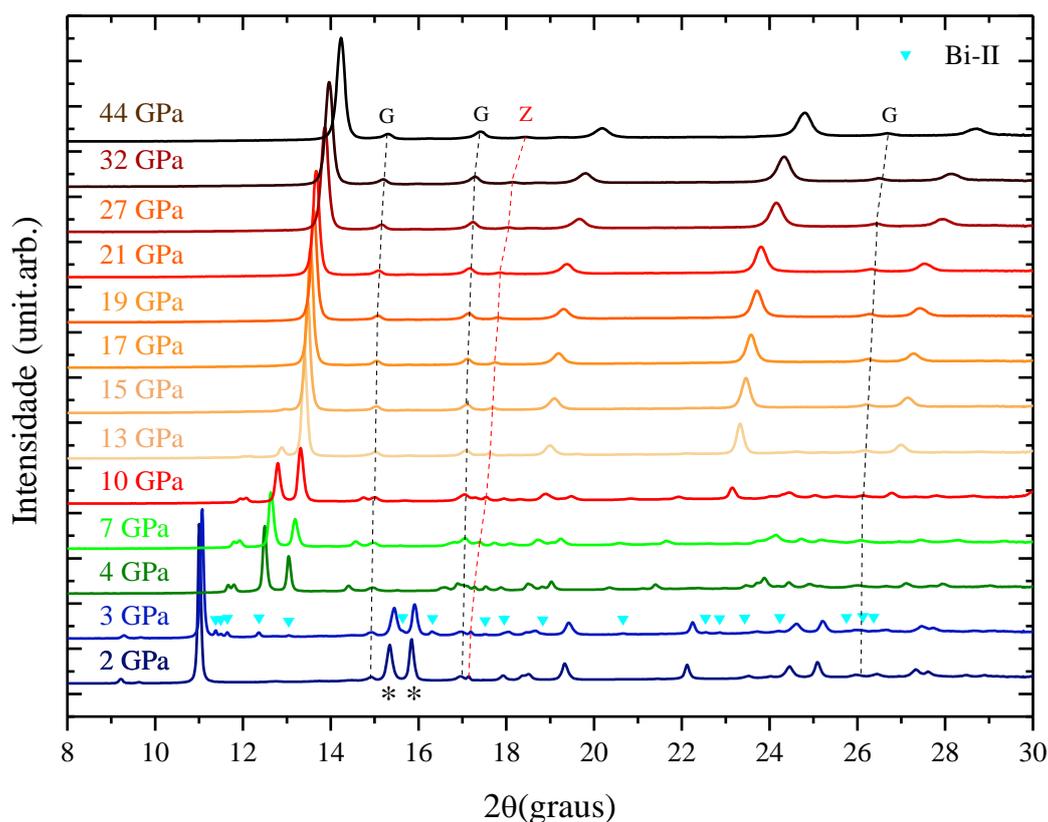
Tabela 6-1: Tamanho de cristalito por planos cristalino.

Elemento	Plano	Tamanho de cristalito (nm)
Bi	10-2	52.3
	104	33.8
	110	36.1
Zn	002	26.1
	100	26.2
	101	50.4

A Figura 6-2 mostra os padrões de difração de raios x medidos *in situ*. Na primeira medida sincrotron realizada em 2 GPa foi detectado a presença ZnO tipo wurtzita. Esta fase, devido sua pequena quantidade e a superposição com os picos das fases majoritárias acaba por desaparecer com o aumento da pressão. Os picos indicados pelas linhas tracejadas pretas foram identificados como Rênio hexagonal, que compõem a gaxeta. A literatura não reporta transições estruturais para o Zn em função da pressão, sendo a maior pressão já utilizada de 126 GPa (KENICHI, 1997; SCHULTE; HOLZAPFEL, 1996). O pico mais intenso do Zn está indicado pela linha tracejada vermelha na Figura 6-2 . Não se observou qualquer transição de fase para o Zn, assim como não foi observado formação de ligação com o Bi na pressão máxima de 44 GPa. A pressão hidrostática aplicada ao Bi nanoestruturado fez o volume da rede diminuir, por consequência, deslocando os picos de Bragg para altos valores de  $2\theta$ . Rebelo et al. (REBELO et al., 2017) reportam que o Sb-I, que possui a mesma estrutura tipo A7 do Bi-I, passa por uma fase cúbica em 8.5 GPa. A passagem é marcada pela aproximação dos picos correspondentes aos planos (1 0 4) e (1 1 0) da estrutura A7, que estão indicados por asteriscos na Figura 6-2 . A distância relativa entre esses planos para Bi-I de 2 para 3 GPa diminui em 4.4 %. Assim não observávamos a fase cúbica para o Bi-I devido a sua curta faixa de estabilidade. Em 3 GPa observa-se o surgimento da fase Bi-II de estrutura monoclinica, grupo espacial C12/m1, identificada usando o cartão ICSD n° 409752. Entre 4 e 7 GPa observa se fase única do Bi-III. A pressão de 10 GPa é uma pressão intermediária na transição do Bi-III para o Bi-V, grupo espacial Im-3m, cartão ICSD N° 52725. De 13 a 17 GPa observa se o

final da transição do Bi-III para o Bi-V. Entre 17 e 44 GPa verifica se somente o deslocamento para direita e alargamento dos picos pertencentes ao Bi-V. É interessante notar que Degtyareva et al (DEGTYAREVA; MCMAHON; NELMES, 2004a) reporta que a transição do Bi-I para Bi-II está completa em 2.7 GPa, enquanto que a transição do Bi-III para Bi-V começa 7.7 GPa e está finalizada em 9.7 GPa. O deslocamento da pressão de transição para maiores valores de pressão é um comportamento característico de cristalitos de ordem nanométrica (KUMAR; CORNELIUS; NICOL, 2007; LI; LIU, 2016; OLSEN; GERWARD; JIANG, 2010). Em amostras feitas por moagem mecânica esse comportamento pode ser atribuído a eliminação de defeitos, em especial da componente interfacial (TRICHÊS et al., 2009).

Figura 6-2: Padrões de difração medidos versus pressão para o  $\text{Bi}_{67}\text{Zn}_{33}$ . As linhas pontilhadas são um guia para os olhos. Os triângulos em cor ciano indicam os picos pertencentes do Bi-II. Os “G” indicam os picos da gaxeta e “Z” indica o pico principal do zinco.

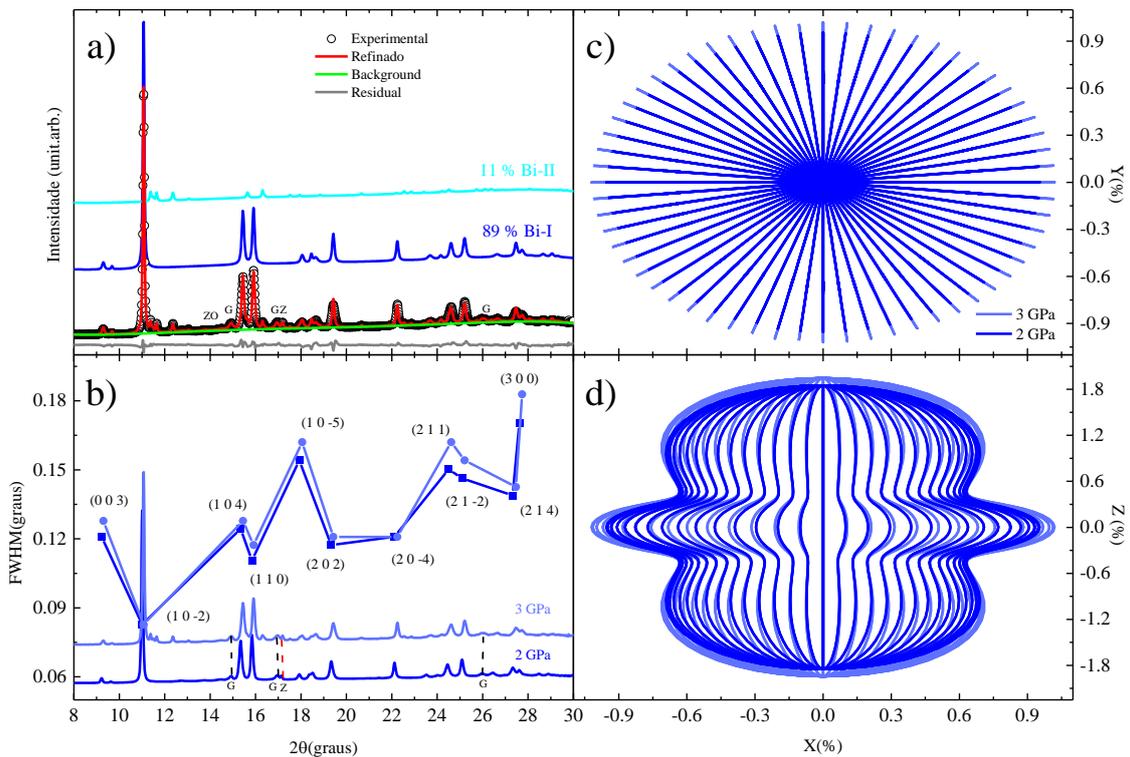


Fonte: Autor

Em 19 GPa observou se um pico correspondente ao Neônio, meio transmissor de pressão, cristalino com estrutura cúbica, grupo espacial Fm-3m, cartão ICSD nº 24602.

Hemley et al. (HEMLEY et al., 1989) estuda o comportamento do neônio cristalino até 110 GPa e reportam o neônio cristalino em 10 GPa. A partir disso verificou se que o pico principal do Ne coincide com o pico principal do Zn em 10 GPa, assim dificultando uma identificação imediata.

Figura 6-3: (a) Padrão de DRX experimental da amostra  $\text{Bi}_{67}\text{Zn}_{33}$  em 3 GPa e sobreposta pelo melhor ajuste encontrado pelo método de Rietveld. Os Gs indicam os picos da gaxeta, o Z indica o pico distinguível do Zn e ZO indicam os picos de ZnO. (b) Parâmetros FWHM como função do ângulo de difração para a 2 e 3 GPa. (c) e (d) são representações bidimensionais das isosuperfícies do tensor de microdeformação de quarta ordem do cristal de Bi-I no plano  $\text{ZxX}$  e  $\text{YxX}$ , respectivamente.



Fonte: Autor

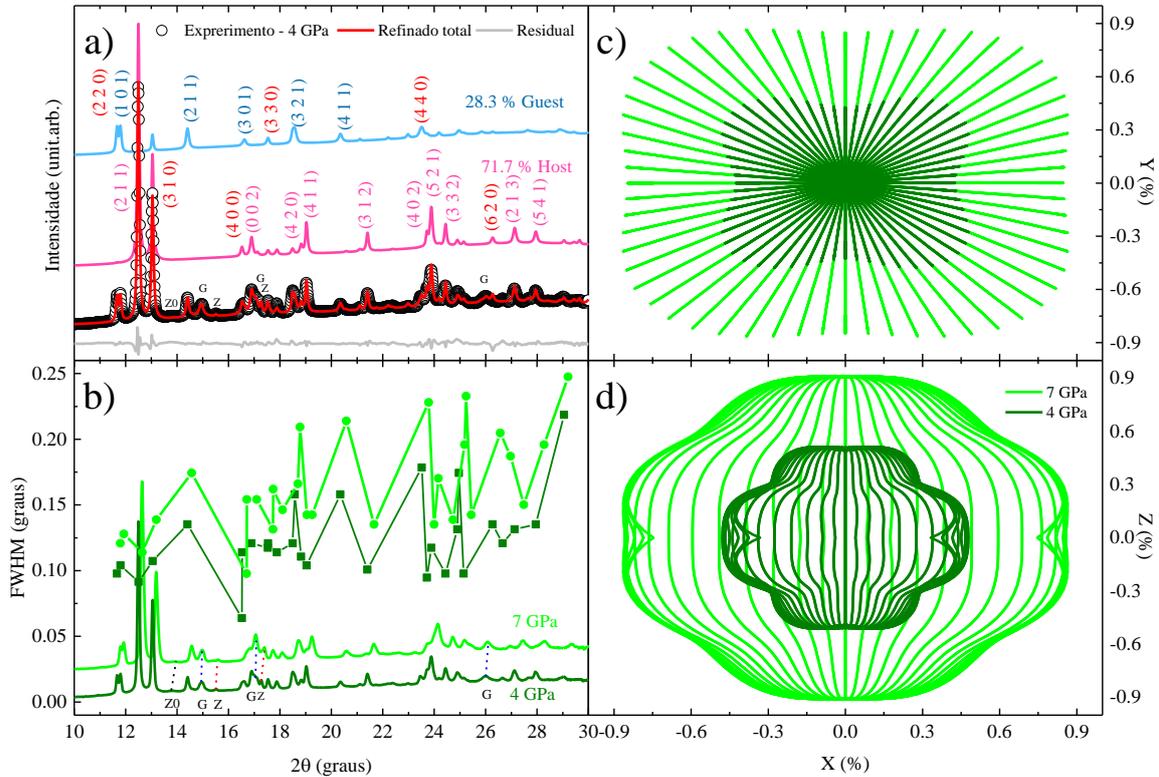
Todos os Difractogramas foram refinados pelo método de Rietveld e na Tabela 6-2 mostramos os parâmetros de confiabilidade  $R_{wp}$  e  $\chi^2$ . Estes valores indicam um bom acordo entre ambos o refinado e o experimental. Os resultados dos refinamentos são discutidos a seguir:

Na Figura 6-3 (a) mostra o refinamento Rietveld da medida de 3 GPa e a deconvolução das fases mais importantes. As fases foram quantificadas e em 89% de Bi-I e 11% de Bi-II. Na Figura 6-3 (b) plotamos a FWHM em função de  $2\theta$  para os picos da fase Bi-I em 2 e 3 GPa. Observamos que o FWHM não é uma função monotônica do

ângulo, evidenciando o comportamento anisotrópico da largura de linha. Os planos mais afetados pela pressão foram (1 1 0), (1 0 -5), (2 1 1), (2 1 -2) e (3 0 0) que sofreram um aumento de 5.7 %, 4.9 %, 7.3 %, 5.1 % e 7.0 %, respectivamente. É interessante notar que os planos (1 0 -2) e (2 0 -4), que pertencem à mesma família, praticamente não tiveram um aumento no seu FWHM. Tal comportamento indica uma ausência de modificação nessas regiões cristalinas.

Na Figura 6-3 (c) e (d) mostram duas perspectivas diferentes do mapa de microdeformação do Bi-I em função da pressão. Os mapas foram calculados usando a equação (5-6). A distância entre a origem e a superfície representa o tamanho da microdeformação em uma dada direção. O aumento da tensão na direção z com o aumento da pressão foi de 0.1 %. No plano basal, a microdeformação variou 0.07 %. Tal comportamento na deformação era esperado, já que a estrutura do Bi-I tem planos perpendiculares ao eixo z e paralelos ao plano basal. O pequeno aumento na deformação da estrutura pode ser atribuído a transição de fase do Bi-I para Bi-II, que impede o aumento da tensão estrutural.

Figura 6-4: (a) Padrão de DRX experimental da amostra  $\text{Bi}_{67}\text{Zn}_{33}$  em 4 GPa e sobreposta pelo melhor ajuste encontrado pelo método de Rietveld. Os Gs indicam os picos da gaxeta, o Zs indicam o pico distinguível do Zn e ZO indicam os picos de ZnO. (b) Parâmetros FWHM como função do ângulo de difração para o Bi-III em 4 e 7 GPa. As linhas tracejadas são um guia para os olhos. (c) e (d) são representações bidimensionais das isosuperfícies do tensor de microdeformação de quarta ordem do cristal de Bi-III no plano YxX e ZxX, respectivamente.



Fonte: Autor

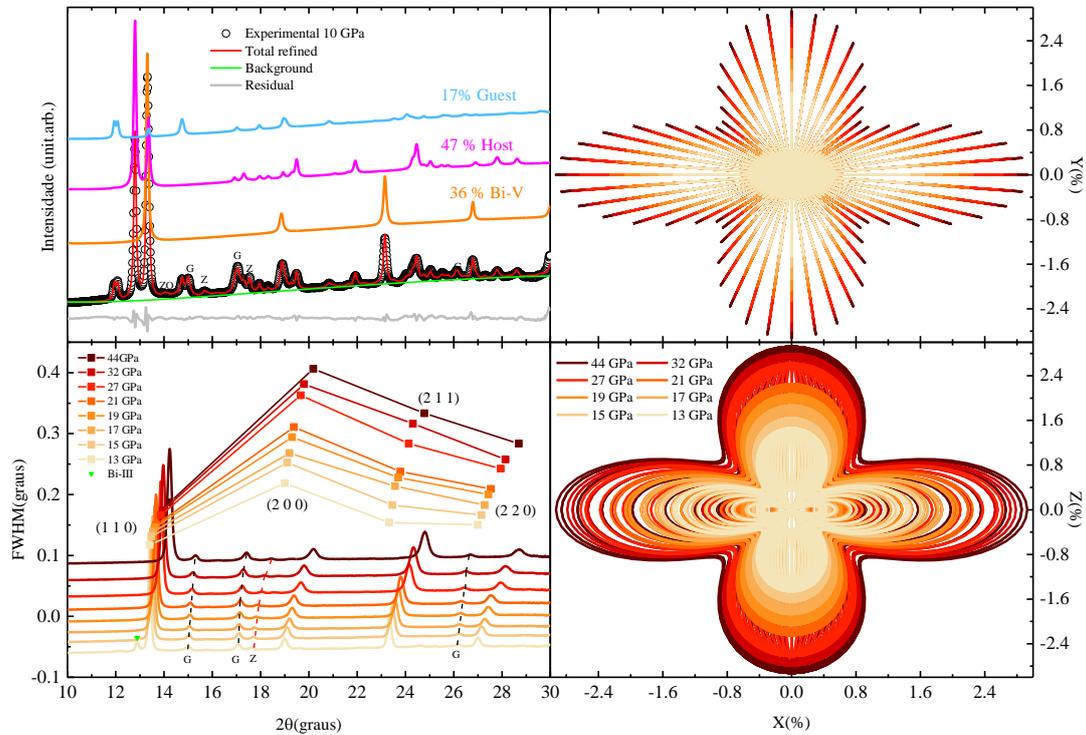
Rebello et al. (REBELO et al., 2017) salientam que o método de Rietveld aplicado ao Sb-II, que é do tipo-Ba-IV, necessita da utilização do modelo de Stephen (deformação anisotrópica) e do modelo de FDO-Função Distribuição de Orientação-(orientação preferencial) para obter um refinamento razoável. Nesse trabalho aplicamos o método de Rietveld usando a técnica de “pseudo two-phase” (MCMAHON; DEGTAREVA; NELMES, 2000). O maior desafio em utilizar esse modelo é a intensidade dos planos (1 1 0) e (2 0 0) no padrão teórico, que não é nem próximo do observado experimental para estruturas do tipo Ba-IV (DEGTAREVA; MCMAHON; NELMES, 2004a; MCMAHON et al., 2000; REBELO et al., 2017). Com o intuito de evitar dificuldades nos refinamentos das medidas em 4 e 7 GPa vamos considerar os padrões a partir de  $10^\circ$  em  $2\theta$ , assim desconsiderando a influência desses planos no refinamento.

A Figura 6-4 a) mostra o melhor refinamento obtido para a medida em 4 GPa, a deconvolução das fases host (ICSD#51674) e guest (ICSD#51675) e a indexação dos picos. Aqui optamos por usar a identificação dos planos pelas fases, ao invés, do grupo espacial quadri-dimensional, pois permite evidenciar as diferentes contribuições dos planos de cada fase. As fases host e guest contribuem de maneiras diferentes para o padrão como um todo, sendo que a fase host contribui com 71.7 wt %, enquanto que a fase guest contribui com 28.3 wt %. Os planos em vermelho indicam planos que pertencem a ambas as fases e possuem a mesma posição em  $2\theta$ . O fato deles possuírem a mesma posição está relacionado ao fato de não possuírem contribuições do eixo c, que é o eixo incomensurável. O plano (2 2 0) tem uma contribuição quase inteiramente da fase guest, enquanto que nos planos (3 1 0) e (6 2 0) quem mais contribui é a fase host. Em  $2\theta = 26.66^\circ$  observamos um pico que a literatura reporta pertencer ao Bi-III (DEGTYAREVA; MCMAHON; NELMES, 2004a; MCMAHON; DEGTYAREVA; NELMES, 2000), que não é ajustado usando o modelo host-guest.

Na Figura 6-4 b) mostra o FWHM do Bi-III em função do  $2\theta$  para o Bi-III em 4 e 7 GPa. A curva do FWHM para o Bi-III foi construída considerando a fase- host ou guest- que mais contribui para cada pico. Vemos a presença de anisotropia no alargamento dos picos do Bi-III. A contribuição para o FWHM do plano (3 3 0) é igual em ambas as fases. O modelo de Stephens (STEPHENS, 1999) apresenta duas equações para descrever a deformação anisotrópica de uma rede tetragonal. A escolha de uma dessas equações depende de quantos eixos de simetria a estrutura possui. A partir do grupo espacial da estrutura host e guest verifica se que ambas são descritas pela equação (5-5).

A Figura 6-4 c) e d) mostram os mapas de deformação para o Bi-III nos planos  $YxX$  e  $ZxX$ , respectivamente. O mapa de deformação para o Bi-III foi obtido através da média ponderada dos mapas de deformação individuais para as fases host e guest. A escolha da média pondera se baseia no fato das fases não contribuem de forma igual para o FWHM de cada pico, como pode ser visto na Figura 6-4 a). O peso de cada fase é igual a fração de massa de cada uma das fases para o Bi-III, que é aproximadamente o mesmo em 4 e 7 GPa. O aumento da deformação em função da pressão foi de aproximadamente 0.40 % e 0.43% na direção z e plano basal, respectivamente. A pequena diferença na deformação indica uma isotropia na deformação ao longo dos eixos da estrutura do Bi-III

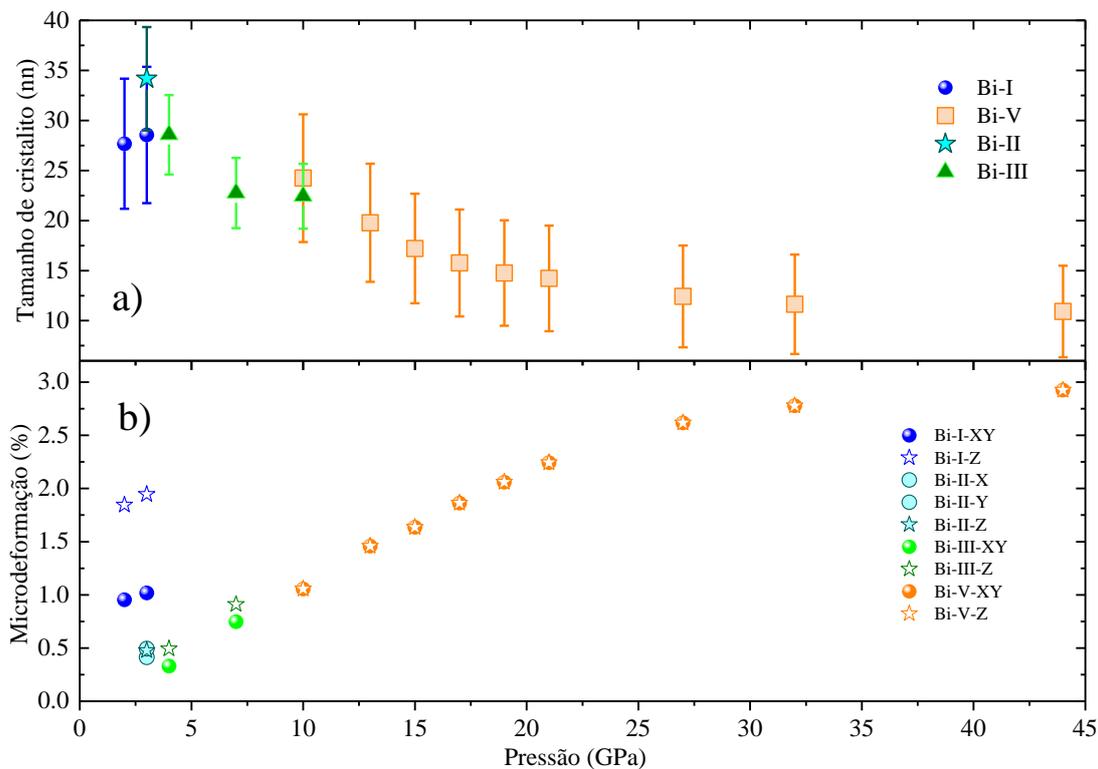
Figura 6-5: (a) Padrão de DRX experimental da amostra  $\text{Bi}_{67}\text{Zn}_{33}$  em 10 GPa e sobreposta pelo melhor ajuste encontrado pelo método de Rietveld. Os Gs indicam os picos da gaxeta, o Z indica o pico distinguível do Zn. (b) Parâmetros FWHM como função do ângulo de difração para o Bi-V entre 13 e 44 GPa. As linhas tracejadas são um guia para os olhos e o triângulo verde indica o Bi-III. (c) e (d) são representações bidimensionais das isosuperfícies do tensor de microdeformação de quarta ordem do cristal de Bi-V no plano  $YxX$  e  $ZxX$ , respectivamente.



Fonte: Autor

Na Figura 6-5 (a) mostra o melhor refinamento obtido para a medida em 10 GPa juntamente com as deconvoluções da fase host, guest e Bi-V. Nele observamos que a fase host + guest contribuem com 64 wt %, enquanto a fase Bi-V contribui com 36 wt %. Assim verifica-se que em 10 GPa a fase Bi-III ainda é a majoritária. Figura 6-5 (b) mostramos o FWHM em função de  $2\theta$ , evidenciando a anisotropia no alargamento, da fase Bi-V de 13 à 44 GPa. O triângulo verde em 13 GPa sinaliza o pico mais intenso remanescente do Bi-III. O aumento do FWHM com a pressão para os planos (1 1 0), (2 0 0), (2 1 1) e (2 2 0) foi de 60 %, 85 %, 118 % e 91 %, respectivamente. O modelo de Stephens (STEPHENS, 1999) foi aplicado usando a equação (5-6). A Figura 6-5 (c) e (d) mostram os mapas de deformação para o Bi-V nos planos  $YxX$  e  $ZxX$ , respectivamente. O aumento da deformação nas direções x, y e z foi de 1.45 %. Tal comportamento justifica o plano (2 0 0) ser o plano que mais se alarga com o aumento da pressão.

Figura 6-6: a) Evolução do tamanho médio de cristalito como função da pressão e b) o comportamento da microdeformação nas direções do eixo z e plano basal xy como uma função da pressão para as fases Bi-I, Bi-II, Bi-III e Bi-V.



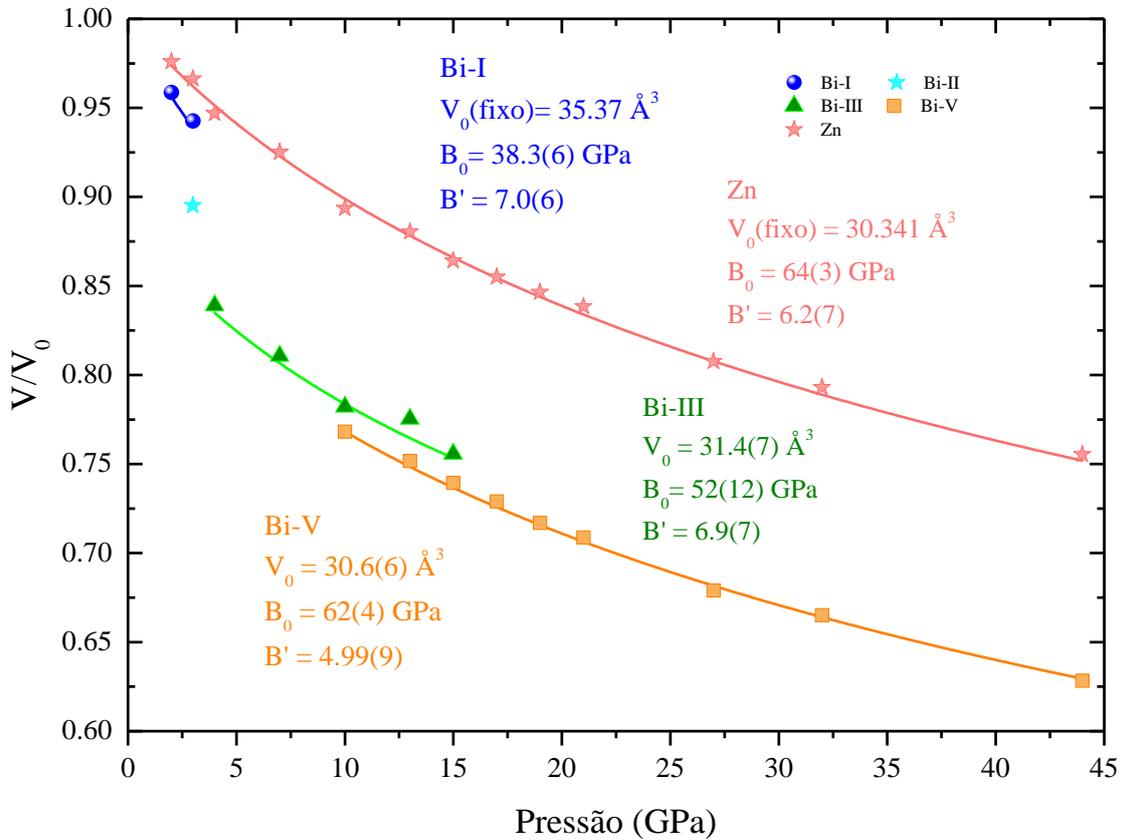
Fonte: Autor

A Figura 6-6 mostra o tamanho de cristalito médio como função da pressão, que foram calculados usando a equação (5-7), para as diferentes fases de alta pressão do Bi. Os planos usados para o Bi-I foram (1 0 -2), (1 0 4) e (1 1 0) que correspondem aos picos mais intensos e bem fitados, como pode ser visto na Figura 6-3 b). É importante evidenciar que o tamanho de cristalito para esses planos apresenta anisotropia, como observado em pressão ambiente. O tamanho médio de cristalino dessa fase diminuiu 33% entre pressão ambiente e 2 GPa, tal variação era esperado devido a compactação da amostra. O tamanho médio de cristalito para fase Bi-II foi calculado considerando os planos (2 0 0), (0 0 1), (0 2 0), (1 1 -1) e (2 0 -1), que correspondem aos picos mais intensos entre  $11.38^\circ$  e  $13.06^\circ 2\theta$ . O tamanho médio de cristalito para a fase Bi-III foi calculado usando os planos (2 2 0), (1 0 1), e (3 1 0) considerando o FWHM mostrados na Figura 6-4 b). Degtyareva et. al (DEGTYAREVA; MCMAHON; NELMES, 2004a) reporta um processo de recristalização na transição do Bi-I para o Bi-II e do Bi-II para o Bi-III, que foi atribuído ao baixo ponto de fusão do Bi-II. É observado um crescimento no tamanho médio de cristalito entre 2 e 4 GPa, onde ocorre a transição da fase Bi-I para

Bi-II e Bi-II para Bi-III. Contudo o crescimento do tamanho de cristalito observado está dentro da barra de erro. Entre 4 e 7 GPa observamos uma redução no tamanho médio de cristalito de aproximadamente 21 %, e não observou-se redução no tamanho de cristalito entre 7 e 10 GPa. Para o Bi-V foram usados os planos (1 1 0), (2 0 0) e (2 1 1) que correspondem aos picos mais intensos, como pode ser visto na Figura 6-5 b). O tamanho médio de cristalito na transição do Bi-III e Bi-V em 10 GPa é aproximadamente igual, isso pode ser atribuído ao fato de estarmos no meio da transição do Bi-III para o Bi-V. O comportamento do tamanho de cristalito do Bi-V em função da pressão pode ser dividido em duas partes (MARQUARDT et al., 2011; POFFO et al., 2012). Na primeira faixa ocorre uma considerável diminuição no tamanho de cristalito, onde tivemos uma diminuição de aproximadamente 45 % entre 10 e 32 GPa. A grande variação no tamanho de cristalito pode ser atribuída a extinção de sítios atômicos vacantes e eliminação de defeitos. Já a segunda faixa corresponderia a uma “estabilidade” do tamanho de cristalito. Não é possível calcular o tamanho médio de cristalito para o Bi-III, em 13 e 15 GPa, devido a sua baixa porcentagem de fase.

Figura 6-6 b) mostra a variação da microdeformação ao longo do eixo z e no plano basal xy como função da pressão. Primeiramente é importante citar que houve um aumento de 94 % e 124 % na microdeformação no eixo Z e plano basal X-Y, respectivamente, entre 2 GPa e pressão ambiente. Na transição do Bi-I para o Bi-II observamos uma grande diminuição na microdeformação, que em porcentagem foi de 75 % no eixo Z e 68 % no plano basal-XY. Tal redução pode ser atribuída ao aumento no tamanho de cristalito observado. Na transição entre Bi-II e o Bi-III observa um relaxamento no plano basal (29 %) e um pequeno aumento na microdeformação no eixo z (2%). De 4 para 7 GPa observamos um aumento aproximadamente constante da microdeformação no plano basal-XY e ao longo do eixo Z. Em 10 GPa não calculamos a microdeformação para o Bi-III, pois o mapa depende da porcentagem de fase e nessa pressão temos outra fase com grande contribuição para o padrão difração. Após a transição a microdeformação do Bi-V tende a aumentar até atingir uma saturação, o que está condizente com o observado para o tamanho de cristalito.

Figura 6-7: O volume normalizado das diferentes fases de alta pressão do Bi e do Zn, junto com o  $V_0$ ,  $B_0$  e  $B'$  obtidos através do melhor ajuste com a EoS de Birch-Munaghan de 3ª ordem. O  $V_0$  para as fases do Bi esta normalizado pelo numero de atomos.



Fonte: Autor

A Figura 6-7 mostra o volume das diferentes fases do Bi normalizado pelo volume em pressão ambiente. Os volumes em pressão ambiente mostrados estão normalizados pelo número de átomos na célula unitária de cada fase. O volume das fases host e guest em 4 GPa são ~50 % e ~18 % maiores que o Bi-I em pressão ambiente, respectivamente. O número de átomos da estrutura host-guest depende do parâmetro de incomensurabilidade como descrito pela equação (2-1).

Os valores dos parâmetros de incomensurabilidade ( $\gamma$ ) foram então calculados para as pressões 4, 7, 10, 13 e 15 GPa, são estes 1.311, 1.310, 1.311, 1.303 e 1.314, respectivamente. Esses valores são similares aos valores obtidos para outras matérias de estrutura similar (1.404 para Sr-V em 56 GPa (MCMAHON; DEGTYAREVA; NELMES, 2000); 1.309 para Bi-III em 6.8 GPa (NELMES et al., 1999); 1.307 Sb-II em 12.4 GPa (DEGTYAREVA; MCMAHON; NELMES, 2004a); 1.233 para Sb<sub>2</sub>Te em 18.4

GPa (KRBAL et al., 2011); 1.296 para Ag-In-Sb-Te em 12.4 GPa (KRBAL et al., 2011); 1.378 para Ba-IV em 12.9 GPa (NELMES et al., 1999)).

Degtyareva et al (DEGTYAREVA; MCMAHON; NELMES, 2004a) descrevem os módulos de *bulk* do Bi-I, Bi-III e Bi-V como sendo 38.2(5), 53(1) e 56(5) GPa, respectivamente. Os módulos de bulk obtidos neste trabalho usando a eq. (5-9) para as fases Bi-I, Bi-III e Bi-V foram 38.3(6), 52(12) e 62(4) GPa, respectivamente. O módulo de bulk obtido para o Zn foi de 64(3) GPa, enquanto que a literatura reporta o valor de 60 GPa (DEWAELE et al., 2008; KENICHI, 1997; SCHULTE; HOLZAPFEL, 1996). Constatamos que o módulo de bulk para o Bi-III, Bi-V e Zn é ~ 7%, ~ 11 %, e ~7 %, respectivamente, maiores que o reportado pela literatura. Essa diferença pode ser causada pela microestrutura da amostra, como observado em outros materiais nanométricos (CHEN et al., 2002; HE et al., 2005; KUMAR; CORNELIUS; NICOL, 2007)

Tabela 6-2: Parâmetros de rede, volume, e os fatores de refinamento Rietveld reduzidos  $\chi^2$  e  $R_{wp}$ .

Pressão (GPa)	Fase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	$R_{wp}$ (%)	$\chi^2$
2.0	Bi-I	4.49841(9)		11.5708(5)	202.775(7)	2.68	0.02618
	Zn	2.6635(4)		4.771(3)	29.52(2)		
3.0	Bi-I	4.4789(1)		11.4767(6)	199.389(7)	2.69	0.02562
	Bi-II*	6.672(2)	6.110(1)	3.3033(7)	126.21(3)		
	Zn	2.6597(8)		4.771(3)	29.23(2)		
	Guest	8.6290(8)		3.2189(4)	239.68(4)		
4.0	Host	8.6278(2)		4.2202(2)	314.15(1)	2.20	0.01688
	Zn	2.652(1)		4.702(6)	28.64(3)		
7.0	Guest	8.534(1)		3.1830(5)	231.84(7)	2.40	0.01928
	Host	8.5314(4)		4.1699(3)	303.50(2)		
	Zn	2.6416(9)		4.630(5)	27.98(2)		
10.0	Guest	8.429(1)		3.1444(6)	223.42(8)	2.17	0.01577
	Host	8.4272(5)		4.1219(4)	292.72(2)		
	Bi-V		3.78427(9)		54.193(4)		
	Zn	2.6282(8)		4.518(4)	27.04(2)		
13.0	Guest	8.37(1)		3.142(4)	219.9(5)	2.89	0.02780
	Host	8.370(1)		4.095(1)	289.9(9)		

	Bi-V	3.75617(6)	52.995(3)		
	Zn	2.616(2)	4.49(1)	26.63(4)	
	Guest	8.387(9)	3.051(8)	214.6(5)	
15.0	Host	8.38(2)	4.06(2)	285(1)	3.11 0.03363
	Bi-V	3.73572(7)	52.134(3)		
	Zn	2.621(2)	4.392(6)	26.14(3)	
17.0	Bi-V	3.71809(7)	51.400(3)		2.96 0.03071
	Zn	2.612(2)	4.38(1)	25.86(6)	
19.0	Bi-V	3.69729(8)	50.542(3)		3.19 0.03591
	Zn	2.600(2)	4.374(7)	25.60(3)	
21.0	Bi-V	3.68334(9)	49.972(4)		3.64 0.04472
	Zn	2.594(3)	4.374(6)	25.36(5)	
27.0	Bi-V	3.63109(9)	47.875(4)		3.51 0.04200
	Zn	2.584(3)	4.23(1)	24.43(5)	
32.0	Bi-V	3.60597(9)	46.889(4)		3.49 0.04340
	Zn	2.569(4)	4.20(2)	23.98(6)	
44.0	Bi-V	3.53831(9)	44.298(3)		3.28 0.03719
		2.532(6)	4.11(3)	22.8(1)	

\*  $\beta = 110.42(2)$

## 6.2 Simulação Teórica

Os cálculos usando a teoria do funcional da densidade (*Density Functional Theory* – DFT) foram realizados utilizando os parâmetros descritos no capítulo 5. As estruturas do Bi-I, Bi-II e Bi-V, que estão descritas na sessão 2.2, foram relaxadas livremente nas pressões medidas experimentalmente. A maior parte dessa sessão será dedicada a discutir a supercélula reportada pela literatura para estudos teóricos da fase host-guest incomensurável do Bi-III, devido à sua complexidade. No final da sessão realizamos uma comparação detalhada do volume experimental e teórico.

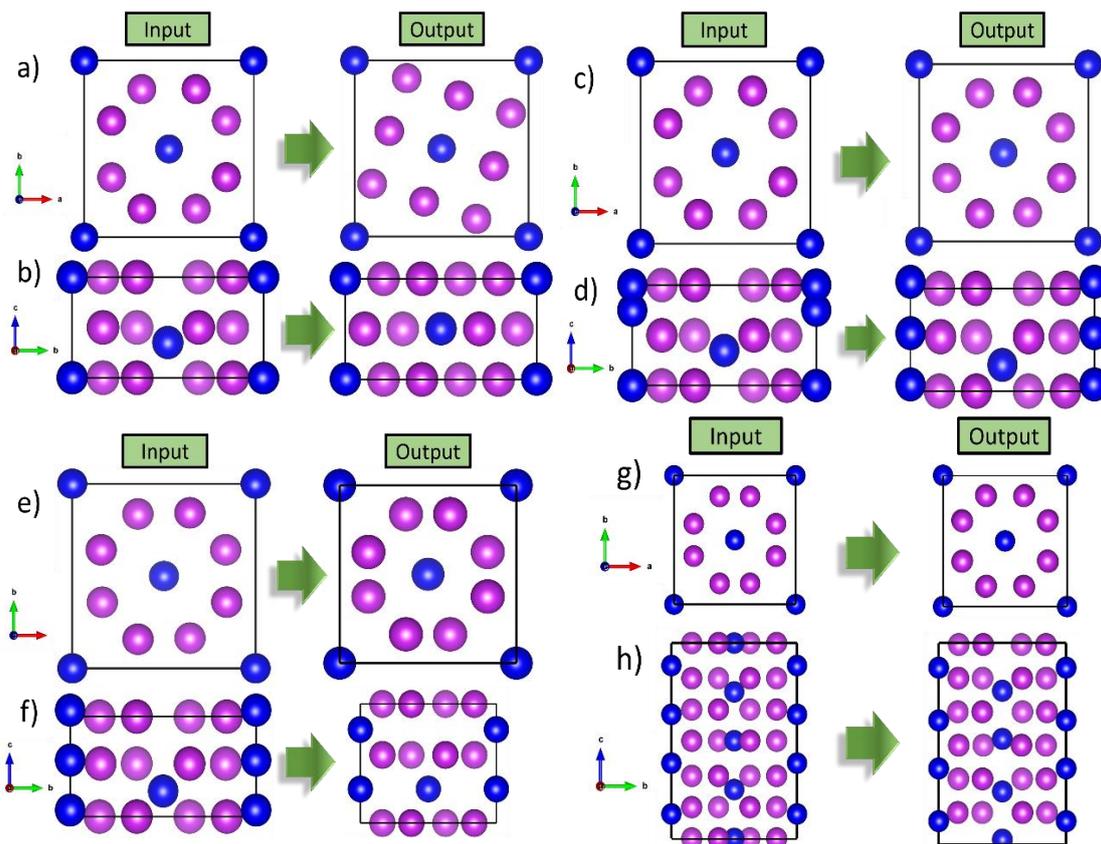
Em alguns casos o caráter metálico da estrutura não exige a utilização do *smearing* no cálculo. Tal comportamento é observado para as fases Bi-I e Bi-II, que são metálicas, e isso nos permite avaliar qual a influência do *smearing* sobre os parâmetros de rede. O Bi-I não apresentou diferenças perceptíveis nos parâmetros de rede após relaxamento estrutural sem a utilização do *smearing*. Esse resultado pode ser atribuído ao fato dessa fase possuir baixa ocupação na energia de Fermi (CHEN et al., 2016; ULRICH; KARIN; NORRESTAM, 2002). Por outro lado, a fase Bi-II apresenta sem (com) a atualização de *smearing* os seguintes parâmetros de rede  $a = 7.79477 \text{ \AA}$  ( $6.85155 \text{ \AA}$ ),  $b = 4.51019 \text{ \AA}$  ( $6.0998 \text{ \AA}$ ),  $c = 4.64991 \text{ \AA}$  ( $3.32768 \text{ \AA}$ ) e  $\beta = 123.9^\circ$  ( $112.5^\circ$ ). Essa variação pode ser atribuída à alta condutividade do Bi-II em relação ao Bi-I e sua alta ocupação da energia de Fermi (ANDERSSON; SUNDQVIST; BÄCKSTRÖM, 1989). A estrutura após o relaxamento é possível devido à alta liberdade disponível na estrutura monoclinica para encontrar um estado “ideal”, que possivelmente tem uma menor ocupação no nível de Fermi. O Bi-V e os modelos do Bi-III exigem a utilização de *smearing* no processo de relaxamento estrutural. Portanto, nos impedindo de fazer essa avaliação para essas fases.

A fase do Bi-III é a que apresenta maior dificuldade para ser estudada teoricamente, pois sua estrutura cristalina experimental não é bem definida. Haussermann et al. (ULRICH; KARIN; NORRESTAM, 2002) propõem uma super célula com 24 átomos host (4 células unitárias host) e 8 átomos guest (3 células unitárias guest) sobrepostas ao longo do eixo  $c$ , que leva a um total de 32 átomos dentro da célula unitária. Nessa supercélula usamos os parâmetros  $a$  da fase host e o  $c = 12.4926 \text{ \AA}$ , que é um múltiplo do parâmetro de rede  $c$  da fase host,  $c_H$ , e guest,  $c_G$ . O parâmetro de incomensurabilidade obtido para essa supercélula 1.33, que corresponde basicamente ao valor comensurável de  $c_H/c_G$ . Chen

et al. (CHEN et al., 2016) utilizou essa supercelula para calcular espectros de XANES (absorção de raio x próximo a borda estrutural) e verificando seu bom acordo com as medidas experimentais.

Experimentalmente o modelo host-guest incomensurável para o Bi-III faz com que o número de átomos dentro da cela unitária varie entre 10 e 11 (DEGTYAREVA; MCMAHON; NELMES, 2004a). Com o intuito de verificar o arranjo atômico e o volume por átomo desses limites foram construídas duas supercelulas uma com 10 (M10) e outra com 11 (M11) átomos dentro da cela unitária. Os parâmetros de rede da fase host em 4GPa obtidos pelo método Rietveld foram usados nas super células M10 e M11 ( $a = 8.6278 \text{ \AA}$  e  $c = 4.2202 \text{ \AA}$ ). Além disso, avaliaremos o Haussermann et al. (ULRICH; KARIN; NORRESTAM, 2002) (M32) em função da pressão usando o mesmo parâmetro de rede  $a$  dos modelos anteriores e  $c = 12.6606 \text{ \AA}$ . Durante a discussão das supercelulas será feita diferenciação entre os átomos da fase host e os átomos da fase guest.

Figura 6-8: Super celular considerando a fase host (roxo) e guest (azul) sobrepostas. O modelo com 10 átomos antes e após o relaxamento na pressão de 4 GPa a) projeção em c e b) projeção em a. O modelo com 11 átomos antes e depois do relaxamento c) projeção em c e d) projeção em a. O modelo com 11 átomos antes e depois do relaxamento na pressão de 4 GPa e) projeção em c e f) projeção em a. O modelo com 32 átomos antes e depois do relaxamento g) projeção em c e h) projeção em a.



Fonte: Autor

Na Figura 6-8 a) e b) mostram as supercelulas construídas com 10 átomos antes e depois do relaxamento estrutural mantendo os parâmetros de rede fixos. Como estamos usando os parâmetros de rede da fase host na estrutura de input (entrada) a distância entre os átomos da fase host é mantido. Por outro lado, não preservamos a estrutura de corpo centrado dos átomos da fase guest, como podemos na Figura 6-8 b) estrutura input. Na estrutura relaxada os átomos da fase guest tende a ficar em uma estrutura de corpo centrado. Isso levou os átomos da fase host no centro a se afastarem, deformando a estrutura característica da fase host, como pode ser visto na Figura 6-8 a). Após um relaxamento em 4 GPa os parâmetros de rede passam a ser  $a = 8.85613 \text{ \AA}$  e  $c = 3.85147 \text{ \AA}$ . As posições dos átomos não mudam entre o relaxamento sem e com pressão A

diferença percentual entre os parâmetros de rede inicial e final são de + 2.64 % e -8.74 % para a e c, respectivamente.

Na Figura 6-8 c) e d) mostram a supercelula construída com 11 átomos antes e após o relaxamento estrutural mantendo os parâmetros de rede fixos. A supercelula com 11 átomos (M11) apresenta um átomo extra na posição (0.0 0.0 0.75) de modo a ficar a uma distância de 3.22 Å do átomo (0.0 0.0 0.0). Tal critério faz com que os átomos da fase guest mantenham o arranjo de corpo centrado. Contudo ocorreu sobreposição entre os átomos (0.0 0.0 0.75) e a repetição do átomo (0.0 0.0 0.0), como pode ser visto na Figura 6-8 d) input. Após o relaxamento os átomos da fase guest na base, centro e extra mudaram suas posições para (0.0 0.0 0.065), (0.5 0.5 0.255) e (0.0 0.0 0.565), respectivamente. O átomo extra se posicionou de modo a ficar alinhado aos átomos host no centro da cela. A sobreposição observada na estrutura de input se desfaz. Após o relaxamento a distância entre os átomos guest (0.0 0.0 0.0) e (0.0 0.0 0.75) passa de 3.22 Å para 2.10 Å. É interessante notar como a estrutura M11 apresenta uma estrutura guest tetragonal de corpo centrado e uma tetragonal simples intercalados ao longo da cadeia host.

Figura 6-8 e) e f) mostram as supercelula com 11 átomos após relaxamento das posições (input) e após a estrutura ser relaxada em 4 GPa (output). Os átomos da base (0.0 0.0 0.065) e centro (0.5 0.5 0.255) após o relaxamento estrutural em 4 GPa passaram para as posições (0.0 0.0 0.285) e (0.5 0.5 0.285), respectivamente. Com essa movimentação esses átomos passaram a serem coplanares num plano perpendicular ao eixo Z. O átomo guest extra passa da posição (0.0 0.0 0.565) para a posição (0.0 0.0 0.738) o que faz com que a distância ao átomo da base passe a ser 3.14 Å. Essa distância é 2.48 % menor que o parâmetro de rede c experimental da fase guest em 4 GPa (3.22 Å). No relaxamento das posições não observamos mudanças nas distâncias entre os átomos host. Após o relaxamento estrutural esses átomos mantiveram a organização em planos, mas a distância entre esses planos se alterou. Essa mudança pode ser claramente atribuída a presença do átomo guest do centro que se posicionam entre os planos. Na presença desse átomo guest a distância entre os planos hosts ao longo do eixo Z é de 3.61 Å, enquanto que na sua ausência passa a ser de 2.68 Å. Essa última distância é 27 % maior que a distância observada experimentalmente para a fase host em 4 GPa (2.11 Å). É interessante notar que a fase guest perdeu sua estrutura tetragonal de corpo centrado.

Os parâmetros de rede após o relaxamento estrutural em 4 GPa são  $a = 7.57216$  Å e  $c = 6.28425$  Å. A diferença percentual entre os parâmetros de rede inicial e final são de -12.23 % e +48.92 % para  $a$  e  $c$ , respectivamente. A contração observada nos parâmetros de rede da base explica por que os átomos host parecem mais próximos na Figura 6-8 e) output. A variação considerável no parâmetro de rede  $c$  pode ser atribuído a presença do átomo extra, já que não é observado comportamento similar para o M10. É importante notar que, o M11 tende a mesma estrutura após o relaxamento em 4GPa com ou sem um pré-relaxamento como parâmetros de rede fixos.

Figura 6-8 g) e h) mostramos as super células construídas com 32 átomos antes e após a estrutura relaxada em 4GPa, respectivamente. Primeiramente observamos que átomos host e guest na base da supercélula se afastaram ao longo do eixo Z. Sendo que o átomo guest passa da posição (0.0 0.0 0.0) para (0.0 0.0 0.024), enquanto os átomos host passam de  $z = 0.0$  para  $z = 0.992$ . Isso faz com que não ocorra sua repetição na parte de cima da célula unitária, como pode ser visto na Figura 6-8 h). Os átomos da fase host passam a se distribuir de maneira uniforme em torno do eixo Z, como pode ser visto na Figura 6-8 g).

Os parâmetros de rede após o relaxamento estrutural em 4 GPa são  $a = 8.73147$  Å e  $c = 13.01095$  Å. Que apresenta uma variação percentual de + 1.20 % e + 2.78 % para  $a$  e  $c$ , respectivamente. O grupo espacial que melhor e com menos átomos reproduz a estrutura relaxada foi a P4cc, que difere do grupo P4/nnc reportado pela literatura (ULRICH; KARIN; NORRESTAM, 2002). No grupo espacial P4cc são necessários somente 7 átomos, cujas as posições atômicas são mostradas na Tabela 6-3, para descrever a estrutura.

O parâmetro de incomensurabilidade é um importante parâmetro na análise da incomensurabilidade das fases host e guest. Como nos modelos temos combinações entre as duas estruturas vamos definir que  $c_G$  corresponde a distância entre dois átomos da fase guest que tenham a posição (0 0 z) e  $c_H$  corresponde a distância na direção z entre dois anéis idênticos da fase host.

A Tabela 6-4 mostra os parâmetros  $c_H$ ,  $c_G$  e de incomensurabilidade  $\gamma$  para os modelos M10, M11 e M32 em cada pressão. O modelo M10 apresenta valores de  $c_H$  e  $c_G$  iguais em todas as pressões, logo seu parâmetro de incomensurabilidade é 1. O M11 apresenta dois valores de  $c_G$  que se alternam ao longo do eixo Z, mas a diferença ocorre

na quarta casa após o ponto. O M32 também apresenta dois valores para  $c_G$  e  $c_H$  que se alternam ao longo do eixo Z. Sendo que os valores de  $c_G$  apresentam uma diferença na primeira casa após o ponto, enquanto os valores de  $c_H$  apresentam divergência na terceira casa após o ponto. Devido a esse comportamento temos que definir dois parâmetros de incomensurabilidade para M32 um  $\gamma_{\max}$  e  $\gamma_{\min}$ , que consideram os maiores e menores valores de  $c_H$  e  $c_G$ , respectivamente.

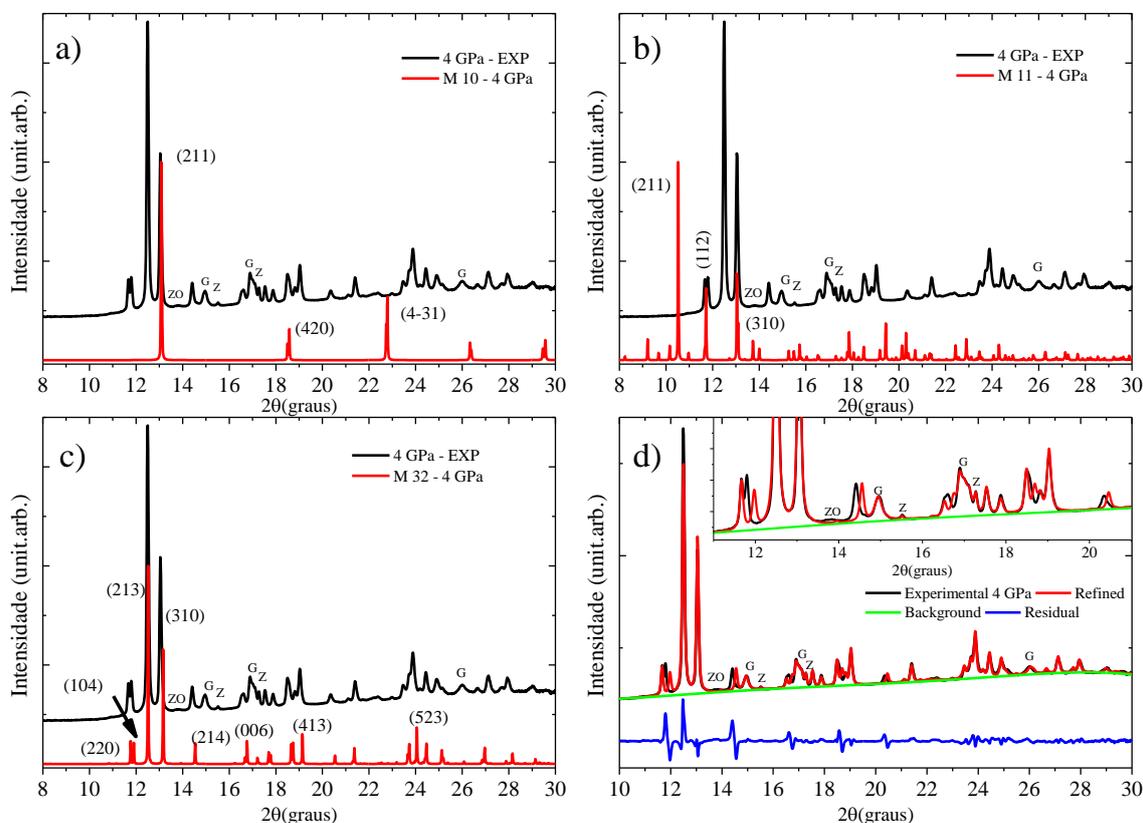
Tabela 6-3: Posições dos átomos do M 32 como porcentagem dos parâmetros de rede.

Átomos	x	y	z
Bi1(host)	0.341934	0.849951	0.158505
Bi2(host)	0.154989	0.655633	0.325236
Bi3(host)	0.350355	0.842031	0.492323
Bi4(guest)	0.500000	0.500000	0.026333
Bi5(guest)	0.000000	0.000000	0.116069
Bi6(guest)	0.500000	0.500000	0.263331
Bi7(guest)	0.000000	0.000000	0.377552

Tabela 6-4: vales de parâmetros de incomensurabilidade para o modelo M10, M11 e M32 em função da pressão.

Pressão (GPa)	$c_H$ (Å)	$c_G$ (Å)	$\gamma$
M10			
4.015	3.85417	3.85417	1.000
6.966	3.80127	3.80127	1.000
9.986	3.75328	3.75328	1.000
12.980	3.71682	3.71682	1.000
14.985	3.69423	3.69423	1.000
M11			
3.998	6.28425	3.14194 3.14231	2.000
6.972	6.19489	3.09726 3.09763	2.000
9.983	6.11972	3.05970 3.06002	2.000
12.941	6.05339	3.02659 3.02680	2.000
15.017	6.01223	3.00609 3.00614	2.000
M32			
3.991	4.34353	3.10309	1.400
	4.34445	3.40215	1.277
6.991	4.26593	3.07691	1.386
	4.27220	3.32622	1.284
9.987	4.22563	3.06637	1.378
	4.22754	3.27399	1.291
13.004	4.16684	3.03418	1.373
	4.16680	3.21683	1.295
15.001	4.14190	3.02259	1.370
	4.14066	3.19022	1.298

Figura 6-9: A comparação do padrão de difração de 4 GPa e os modelos a) M10, b) M11 e c) M32. d) refinamento de Rietveld para 4 GPa com a estrutura M32. Onde G indica os picos da gaxeta, Z indica os picos do zinco e ZO indica os picos do óxido de zinco.



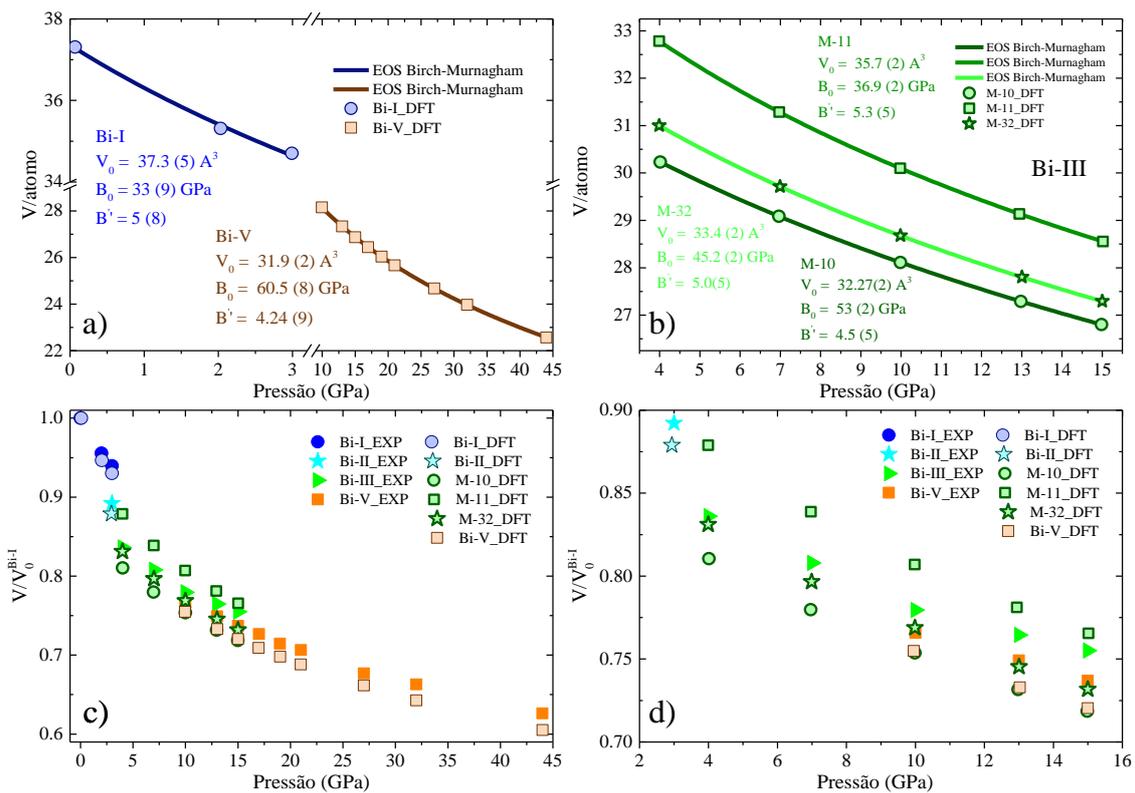
Fonte: Autor

As Figura 6-9 a), b) e c) mostram o padrão de difração experimental obtido para 4 GPa junto com os teóricos obtidos para o M10, M11 e M32. As indexações mostradas consideram um grupo espacial P4 para todos os modelos. O raio x teórico do modelo M10 não se mostra suficiente para descrever o raio x experimental. Por outro lado, o modelo M11 apresenta mais semelhanças com o padrão experimental, que o modelo M10. É interessante notar que o plano mais intenso de ambos os modelos é o mesmo. O modelo M32 é o que apresenta maior semelhanças com o padrão de difração experimental. É interessante notar que os três modelos apresentam poucos planos em comum.

Na Figura 6-9 d) mostramos o melhor refinamento Rietveld obtido para 4 GPa usando o M32. O modelo M32 foi usado no método de Rietveld considerando o grupo espacial P4, de rede romboédrica como no modelo host-guest incomensurável. Assim verificamos que alguns dos picos experimentais são bem reproduzidos pelo M32, enquanto outros embora apareçam estão na posição errada.

Ao comprarmos Figura 6-9 c) e Figura 6-4 a) podemos verificar que os picos não ajustados pelo modelo M32 correspondem aos picos ajustados pela fase guest. Isso pode ser atribuído as diferenças observadas nos valores de  $c_G$  para esse modelo. Essas observações reforçam a existência da incomensurabilidade das fases host e guest. Portanto o modelo de Degtyareva et al. (DEGTYAREVA; MCMAHON; NELMES, 2004a) ainda apresenta maior facilidade de convergência e produz ajustes de melhor qualidade que o modelo proposto por Haussermann et al. (ULRICH; KARIN; NORRESTAM, 2002).

Figura 6-10: Volumes por atomo teóricos em função da pressão junto com melhor ajuste da EOS de Birch-Murnagham para o a) Bi-I e Bi-V e b) M10, M11 e M32. c) e d) Volumes teóricos e experimentais normalizados por  $V_0$  por atomo em função da pressão.



Fonte: Autor

O experimento de altas pressões tem como um dos objetivos verificar a compressibilidade dos materiais, que pode ser quantificado através do modulo de bulk. Sendo esse último uma medida da variação do volume em função da pressão. Com o

intuito de melhor visualizarmos esse parâmetro é conveniente normalizar o volume por seu valor em pressão ambiente.

Na escala de pressão que estamos trabalhando o volume experimental em pressão “ambiente” tem uma pressão de aproximadamente 0.0001 GPa. Um nível tão alto de precisão na pressão teórica demandaria uma grande quantidade de tempo computacional. Portanto é mais conveniente obter o volume em “pressão ambiente” teórico através de um ajuste dos volumes com uma EOS.

Na Figura 6-10 a) mostramos o melhor ajuste da EOS de Birch-Murnaghan de terceira ordem para o Bi-I e Bi-V. A literatura reportar que o pseudopotencial com funcional de troca e correlação do tipo GGA tende a superestimar os parâmetros de rede em 1-2 % dos valores experimentais (KOCH; HOLTHAUSEN, 2001). No caso dos volumes poderíamos esperar desvios em relação ao experimental entre 1- 8 %. O volume em pressão ambiente teórico obtido para o Bi-I foi de 37.3 (5) Å<sup>3</sup>, que é 5.46 % maior que o experimental. O módulo de bulk obtido para o Bi-I e Bi-V foram 33 (9) GPa ( $B_{\text{exp}} = 38.3(6)$  GPa) e 60.5 (8) GPa ( $B_{\text{exp}} = 62(4)$  GPa), respectivamente, que estão em bom acordo com os valores experimentais obtidos nesse trabalho.

Na Figura 6-10 b) mostramos o melhor ajuste da EOS de Birch-Murnaghan de terceira ordem para o M10, M11 e M32. Os módulos de bulk obtidos foram 53(2) GPa, 36.9(2) GPa e 45.2(2) GPa para o M10, M11 e M32, respectivamente. É interessante notar que o modelo M10 é o que possui o módulo de bulk mais próximo do experimental (52(12) GPa). Tal comportamento é curioso considerando que o M10 não conserva a estrutura do modelo host-guest incomensurável.

Na Figura 6-10 c) mostramos o volume por átomo normalizado pelo volume  $V_0$  do Bi-I teórico para os volumes teóricos e experimental para os experimentais. A tendência apresentada pelos volumes teóricos está em bom acordo com o observado experimentalmente. É interessante notar que o volume por átomo sofre uma redução de aproximadamente 40 % entre 0 a 44 GPa. Com a normalização podemos verificar que o volume teórico do Bi-I, Bi-II e Bi-V são 0.9 % ( $P = 2$  GPa), 1.5 % ( $P = 3$  GPa) e 2.43 % ( $P = 17$  GPa) menores que os observados experimentalmente. O aumento na diferença entre os volumes teórico e experimental pode ser atribuído aos pseudopotenciais, que suavizam os elétrons do caroço.

Figura 6-10 d) mostramos os volumes por átomo normalizados pelo volume  $V_0$  do Bi-I para região de pressão onde se observa experimentalmente o Bi-III. Como era esperado o volume experimental do Bi-III está entre os volumes por átomo do M10 e M11. É interessante notar como o volume experimental do Bi-III tende a se aproximar dos valores obtidos para o M11. Tal comportamento está de acordo com a tendência observada experimentalmente na literatura (DEGTYAREVA; MCMAHON; NELMES, 2004a) de aumento no número de átomos no modelo host-guest incomensurável. O modelo M32 é o que apresenta o melhor com relação ao volume por átomo com o modelo host-guest incomensurável entre 4 e 10 GPa, que corresponde a faixa de estabilidade do Bi-III em altas pressões. O aumento da pressão faz com que o volume do M32 se afaste dos valores experimentais.

## 7 Conclusão

As transformações de fase induzidas por pressão no sistema  $\text{Bi}_{67}\text{Zn}_{33}$  nanoestruturado, produzido por moagem mecânica, usando difração de raio x de uma fonte sincrotron e refinamento pelo método de Rietveld. O Bi passa por todas as transições estruturais induzidas por pressão reportados pela literatura, enquanto que nenhuma transição de fase foi observada para o Zn como reportado pela literatura. O deslocamento nas pressões críticas de transição é uma característica de matérias nanométricos, mas no caso de amostra deitas por moagem mecânicas podemos associar tal comportamento a eliminação do contorno de grão, que é um tipo de defeito. O método da “pseudo two phase” foi usado no refinamento dos padrões contendo a fase Bi-III. Os parâmetros de rede para o Bi-III  $a$  e  $b$  convergem naturalmente para os mesmos valores, enquanto os parâmetros de rede  $c$  tendem a fazer  $\gamma = 1.31$ , dentro da faixa de estabilidade do Bi-III. A compressibilidade do cristal foi investigada usando a equação de Birch-Murnaghan.

A microdeformação aumenta com o aumento da pressão quase linearmente para o Bi-I e Bi-III. Na transição entre o Bi-I e Bi-II observamos uma considerável diminuição da microdeformação. Na sequência temos a transição do Bi-II para Bi-III que também apresenta uma pequena redução na microdeformação. No caso do Bi-V observa se um comportamento aproximadamente logarítmico da microdeformação. O tamanho médio de cristalito sofre um aumento na transição do Bi-I para Bi-II, esse comportamento foi observado pela literatura. O tamanho médio de cristalito diminui na transição Bi-II para Bi-III e do Bi-III para o Bi-V o tamanho de cristalito se mantém o mesmo, sendo que posteriormente o Bi-V apresenta uma tendência a diminuir e se mantém estável com o aumento da pressão. Embora a barra de erro dos tamanhos médios de cristalito seja grande é notável o bom acordo observado entre as tendências do tamanho de cristalito e da microdeformação com a pressão.

Os cálculos usando a teoria do funcional da densidade apresentaram bons resultados em relação ao modulo de bulk do Bi-I, Bi-II e Bi-V. Os modelos para o Bi-III nos permitiram verificar que o modelo host-guest incomensurável realmente apresenta o volume por átomo de uma estrutura entre 10 e 11 átomos. O modelo M32 apresenta um bom acordo entre o volume por átomo teórico e experimental na faixa entre 4 e 10 GPa,

mas apresenta crescente divergência com o aumento da pressão. Além disso, o de Rietveld nos permitiu verificar que o modelo M32 descreve razoavelmente bem o padrão de difração do Bi-III, contudo ainda não consegui superar o modelo host-guest incomensurável. No entanto o modelo M32 ainda é a melhor opção para o tratamento teórico do Bi-III. O módulo de bulk do M10 foi o que mais se aproximou do observado a partir do modelo host-guest incomensurável.

## 8 Referências

AHAMED, H.; SENTHILKUMAR, V. Role of nano-size reinforcement and milling on the synthesis of nano-crystalline aluminium alloy composites by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 505, n. 2, p. 772–782, 2010.

AKAHAMA, Y.; KAWAMURA, H.; SINGH, A. K. Equation of state of bismuth to 222 GPa and comparison of gold and platinum pressure scales to 145 GPa. **Journal of Applied Physics**, v. 92, p. 5892–5897, 2002.

ANDERSSON, G.; SUNDQVIST, B.; BÄCKSTRÖM, G. A high-pressure cell for electrical resistance measurements at hydrostatic pressures up to 8 GPa : Results for Bi , Ba ,. **Journal Applied Physics**, v. 65, 1989.

ANGEL, R. J. Equations of State. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 41, p. 35–59, 2000.

AVERBACK, R. S. et al. ION BEAM MIXING AND SUPERCONDUCTIVITY IN Cu-Bi. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B7**, v. 8, p. 556–560, 1985.

BEEMAN, D. Some Multistep Methods for Use in Molecular Dynamics Calculations. **Journal of Computational Physics**, v. 139, p. 130–139, 1976.

BEHNIA, K.; BALICAS, L.; KOPELEVICH, Y. Signatures of Electron Fractionalization in Ultraquantum Bismuth. **Science**, v. 317, p. 1729–1732, 2007.

BEHNIA, K.; MÉASSON, M.-A.; KOPELEVICH, Y. Oscillating Nernst-Ettingshausen Effect in Bismuth across the Quantum Limit. **Physical Review Letters**, v. 98, p. 166602–166606, 2007.

BJÖRKMAN, T. CIF2Cell : Generating geometries for electronic structure programs ☆. **Computer Physics Communications**, v. 182, n. 5, p. 1183–1186, 2011.

BORN, VON M.; OPPENHEIMER, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. **Annalen Der Physik**, v. 389, p. 457–484, 1927.

BROWN, P. et al. Strong coupling superconductivity in a quasiperiodic host-guest structure. **Science Advances**, v. 4, p. 1–6, 2018.

- CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. **Physical Review Letter**, v. 45, n. 7, p. 566–569, 1980.
- CHAIMAYO, W. et al. High Pressure Research : An crystal study of Bi-IV. n. October 2014, p. 37–41, 2012.
- CHEN, B. et al. Particle-size effect on the compressibility of nanocrystalline alumina. **Physical Review B**, v. 66, n. 144101, p. 2–5, 2002.
- CHEN, H.-Y. et al. Phase transition of solid bismuth under high pressure. **Chin. Phys. B**, v. 25, p. 108103–108109, 2016.
- CLARKE, S. M. et al. Discovery of a Superconducting Cu – Bi Intermetallic Compound by High-Pressure Synthesis. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 55, p. 13446–13449, 2016.
- DEGTYAREVA, O.; MCMAHON, M. I.; NELMES, R. J. High-pressure structural studies of group-15 elements. **High Pressure Research**, v. 24, n. 3, p. 319–356, 2004a.
- DEGTYAREVA, O.; MCMAHON, M. I.; NELMES, R. J. Pressure-induced incommensurate-to-incommensurate phase transition in antimony. **Physical Review B**, v. 70, n. 18, p. 1–5, 2004b.
- DEWAELE, A. et al. Compression curves of transition metals in the Mbar range: Experiments and projector augmented-wave calculations. **Physical Review B**, v. 78, p. 1–13, 2008.
- DITCHFIELD, R.; HEHRF, W. J.; POPL, J. A. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods . IX . An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules. **J. Chem. Phys.**, v. 54, p. 724, 1971.
- ÉDEL'MAN, V. S. Electrons in bismuth. **Advances in Physics**, v. 25, p. 555–613, 2006.
- ETTINGSHUSEN, VON A. R.; NERNST, W. Azrftreten electromotorischer Erdifte in Ketnllplcctten, zuelche. **Ann. Phys. Chem.**, v. 265, p. 343–347, 1886.
- FUSEYA, Y.; OGATA, M.; FUKUYAMA, H. Transport Properties and Diamagnetism of Dirac Electrons in Bismuth. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 84, p. 012001, 2015.
- GIANNOZZI, P. et al. Q UANTUM ESPRESSO : a modular and open-source software

- project for quantum simulations of materials. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 21, p. 395502–395521, 2009.
- GLEITER, H. Nanostructured Materials. **Advanced Materials**, v. 4, n. 7-8, p. 474–481, 1 jul. 1992.
- GLEITER, H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. **Acta Materialia**, v. 48, p. 1–29, 2000.
- HAHN, T. (ED.). **ITC-International Tables for Crystallography**. [s.l.] The International Union of Crystallography, 1983. v. A
- HAKONEN, P. J.; JR., G. N. Electrical transport in bismuth whiskers at millikelvin temperatures. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 3, p. 7153–7160, 1991.
- HAMADA, T.; YAMAKAWA, K.; FUJITA, F. E. Superconductivity of vacuum-deposited bismuth films. **J. Phys. F: Metal Phys.**, v. 11, p. 657–670, 1981.
- HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M.; CHIANG, C. Norm-Conserving Pseudopotential. **Physical Review Letters**, v. 43, p. 20–23, 1979.
- HAMMERSLEY, A. P. et al. Two-dimensional detector software: From real detector to idealised image or two-theta scan. **High Pressure Research**, v. 14, n. 4–6, p. 235–248, 1 jan. 1996.
- HARTMAN, R. Temperature Dependence of the Low-Field Galvanomagnetic Coefficients of Bismuth. **Physical Review**, v. 181, p. 1070–1086, 1969.
- HÄUSSERMANN, U. et al. Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> under high pressure : Effect of alloying on the incommensurate Bi-III type composite structure. **Physical Review B**, v. 69, p. 1–10, 2004.
- HE, Y. et al. High-pressure behavior of SnO<sub>2</sub> nanocrystals. **Physical Review B**, v. 72, p. 212102, 2005.
- HEAD, J. D.; ZERNER, M. C. A Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno optimization procedure for molecular geometries. **Chemical Physics Letters**, v. 122, n. 3, p. 264–270, 1995.
- HEINE, V. As weird as they come. **Nature**, v. 403, p. 836, 24 fev. 2000.

HEMLEY, R. J. et al. X-ray diffraction and equation of state of solid neon to 110 GPa. **Physical Review B**, v. 39, n. 16, p. 11820–11827, 1989.

HEREMANS, J. et al. Magnetoresistance of bismuth nanowire arrays: A possible transition from one-dimensional to three-dimensional localization. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 58, p. 10091–10095, 1998.

HEREMANS, J. et al. Bismuth nanowire arrays: Synthesis and galvanomagnetic properties. **Physical Review B**, v. 61, p. 2921–2930, 2000.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 136, p. 864–871, 1964.

HUZINAGA, S. Gaussian-Type Functions for Polyatomic Systems. I. **J. Chem. Phys.**, v. 42, p. 1293, 1964.

ISHIDA, K.; NISHIZAWA, T. Bi-Co (Bismuth-Cobalt). **Binary Alloy Phase Diagrams, II Ed., Ed. T.B. Massalski**, v. 1, p. 725–728, 1990.

JACOBS, K.; ALIVISATOS, A. P. Nanocrystals as Model Systems for Pressure-Induced Structural Phase Transitions. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 41, p. 59–72, 2001.

KATRUSIAK, A. High-pressure crystallography. **Acta Crystallographica**, v. A64, p. 135–148, 2008.

KENICHI, T. Structural study of Zn and Cd to ultrahigh pressures. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 56, n. 9, p. 5170–5179, 1997.

KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. quinta ed. [s.l.] John Wiley & Sons, Ltd, 1978.

KLOTZ, S. et al. Hydrostatic limits of 11 pressure. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, p. 075413–075420, 2009.

KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. **A Chemist's Guide to Density Function Theory**. Second Edi ed. [s.l.] WILEY-VCH, 2001. v. 3

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, n. 0, p. 1133–1138, 1965.

- KOKALJ, A. XCrySDen — a new program for displaying crystalline structures and electron densities. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, v. 17, p. 176–179, 2000.
- KOLOBYANINA, T. N. “Weird” crystal structures of elements at high pressure. **Physics-Uspekhi**, v. 45, n. 12, p. 1203, 2002.
- KRBAL, M. et al. Intrinsic complexity of the melt-quenched amorphous Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> memory alloy. **Physical Review B**, v. 83, n. 054203, p. 1–8, 2011.
- KUMAR, R. S.; CORNELIUS, A. L.; NICOL, M. F. Structure of nanocrystalline ZnO up to 85 GPa. **Current Applied Physics**, v. 7, p. 135–138, 2007.
- LAIO, A.; PARRINELLO, M.; MARTON, R. Predicting Crystal Structures: The Parrinello-Rahman Method Revisited. **Physical Review Letters**, v. 90, p. 075503, 2003.
- LAMBRECHT, W. R. L.; ANDERSEN, O. K. Minimal basis sets in the linear muffin-tin orbital method: Application to the diamond-structure crystals C, Si, and Ge. **Physical Review B**, v. 34, n. 4, p. 2439, 1986.
- LEINEWEBER, A. Understanding anisotropic microstrain broadening in Rietveld refinement. **Zeitschrift für Kristallographie**, v. 226, p. 905–923, 2011.
- LI, L. et al. Phase Transitions of Dirac Electrons in Bismuth. **Science**, v. 321, p. 547–551, 2008.
- LI, Q.-J.; LIU, B.-B. High pressure structural phase transitions of TiO<sub>2</sub> nanomaterials. **Chinese Physical Society**, v. 25, p. 076107, 2016.
- LIMA, J. C. DE et al. Thermodynamic considerations about the formation of alloys by mechanical alloying. **Physical Review B**, v. 62, n. 13, p. 8871–8877, 2000.
- LIU, Y.; ALLEN, R. E. Electronic structure of the semimetals Bi and Sb. **Physical Review B**, v. 52, p. 1566–1577, 1995.
- MARQUARDT, H. et al. Elastic properties of MgO nanocrystals and grain boundaries at high pressures by Brillouin scattering. **Physical Review B**, v. 84, n. 064131, p. 1–9, 2011.
- MARZARI, N. et al. Thermal Contraction and Disorder of the Al (110) Surface. **Physical Review Letters**, n. 110, p. 2–5, 1999.

- MCCUSKER, L. B. et al. Rietveld refinement guidelines. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, n. 1, p. 36–50, 1999.
- MCMAHON, M. I. et al. Observation of the incommensurate barium-IV structure in strontium phase V. **Physical Review B**, v. 61, n. 5, p. 3135–3138, 2000.
- MCMAHON, M. I.; DEGTYAREVA, O.; NELMES, R. J. Ba-IV-Type Incommensurate Crystal Structure in Group-V Metals. **Physical Review Letters**, v. 85, p. 4–7, 2000.
- METHFESSEL, M.; PAXTON, A. T. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. **Physical Review B**, v. 40, n. 6, p. 3616–3621, 1989.
- MEYERS, M. A.; MISHRA, A.; BENSON, D. J. Mechanical properties of nanocrystalline materials. **Progress in Materials Science**, v. 51, p. 427–556, 2006.
- MICHELINI, M. C.; DIEZ, R. P. I. S.; JUBERT, A. H. A Density Functional Study of Small Nickel Clusters. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 70, p. 693–701, 1998.
- MILETICH, R.; ALLAN, D. R.; KUHS, W. F. High-Pressure Single-Crystal Techniques. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 41, p. 445–519, 2000.
- MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal , volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 44, p. 1272–1276, 2011.
- MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. **Physical Review B**, v. 13, n. 12, p. 5188–5192, 1976.
- MOTT, N. F.; JONES, H. The theory of the properties of metals and alloys. **Courier Corporation**, 1958.
- MUNTYANU, F. M. et al. Experimental magnetization evidence for two superconducting phases in Bi bicrystals with large crystallite disorientation angles. **Physical Review B**, v. 73, p. 132508–132512, 2006.
- NELMES, R. J. et al. Self-hosting incommensurate structure of barium IV. **Physical Review Letters**, v. 83, n. 20, p. 4081–4084, 1999.
- OLIJNYK, H.; NAKANO, S.; TAKEMURA, K. First- and second order Raman

scattering in Sb and Bi at high pressure. **Physica Status Solidi B**, v. 244, p. 3572–3582, 2007.

OLSEN, J. S.; GERWARD, L.; JIANG, J. Z. High-Pressure Behavior of Nano Titanium Dioxide. **High Pressure Research**, v. 22, p. 385–389, 2010.

ONO, S. High-pressure phase transition of bismuth. **High Pressure Research**, v. 38, p. 414–421, 2018.

PAYNE, M. C. et al. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy molecular dynamics and conjugate gradients calculations : **Reviews of Modern Physics**, v. 64, p. 1045, 1992.

PERDEW, J. P. et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. **Physical Review B**, v. 46, n. 11, p. 6671–6717, 1992.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, v. 77, p. 3865–3868, 1996.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; WANG, Y. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. **Physical Review B**, v. 54, n. 23, p. 16533–16539, 1996.

PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximation for many-electron system. **Physical Review B**, v. 23, n. 10, p. 5048–5071, 1981.

PIPPARD, A. B.; CHAMBERS, R. G. The Mean Free Path of Conduction Electrons in Bismuth The Mean Free Path of Conduction Electrons in Bismuth. **Proc. Phys. Soc. A**, v. 65, p. 955–956, 1952.

POFFO, C. M. et al. Structural and optical studies of FeSb<sub>2</sub> under high pressure. **Physica B**, v. 407, p. 4686–4694, 2012.

PRAKASH, OM; KUMAR, ANIL; TRAMIZHAVEL, A.; RAMAKRISHNAN, S. Evidence for bulk superconductivity in pure bismuth single crystals at ambient pressure. **Science**, v. 1, n. January, p. 52–55, 2017.

PRAKASH, O. et al. Evidence for bulk superconductivity in pure bismuth single crystals at ambient pressure. **Science**, v. 355, p. 52–55, 2017.

R. FLETCHER. **Practical Methods of Optimization**. second edi ed. [s.l.] John Wiley & Sons, Ltd, 1987.

REBELO, Q. H. F. et al. Structural and vibrational investigations on Ge<sub>34</sub>Sb<sub>66</sub> solid solutions produced by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 575, p. 80–85, 2013.

REBELO, Q. H. F. et al. High pressure x-ray diffraction studies of the nanostructured Ge<sub>34</sub>Sb<sub>66</sub>solid solution produced by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 722, p. 131–137, 2017.

RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta**, v. 22, p. 151–152, 1967.

SAN-MIGUEL, A. Nanomaterials under high-pressure. **Chemical Society Reviews**, v. 35, p. 876–889, 2006.

SCHULTE, O.; HOLZAPFEL, W. B. Effect of pressure on the atomic volume of Zn , Cd , and Hg up to 75 GPa. **Physical Review B**, v. 53, n. 2, 1996.

SCHWARZ, U. et al. Structure and stability of the modulated phase Sb-II. **Physical Review B**, v. 67, n. 21, p. 1–7, 2003.

SHOENBERG, D. The Magnetic Properties of Bismuth . III . Further Measurements on the de Haas-Van Alphen Effect. **Proc. R. Soc. Lond. A**, v. 170, p. 341–364, 1939.

SJÖSTEDT, E.; NORDSTRÖM, L.; SINGH, D. J. An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method. **Solid State Communications**, v. 114, p. 15–20, 2000.

SMITH, G. E.; BARAFF, G. A.; ROWELL, J. M. Effective g Factor of Electrons and Holes in Bismuth. **Physical Review**, v. 115, p. 1118–1124, 1964.

SONDHEIMER, E. H. The Thermal Conductivity of Metals at Low Temperatures. **Proc. Phys. Soc. A**, v. 65, p. 562–564, 1952.

STEPHENS, P. W. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, n. 2, p. 281–289, 1999.

- STRAUMANIS, M. E. The Precision Determination of Lattice Constants by the Powder and Rotating Crystal Methods and Applications. **J. Appl. Phys.**, v. 20, p. 726–734, 1949.
- SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, p. 1–184, 2001.
- TENCÉ, S. et al. CoBi<sub>3</sub> – the first binary compound of cobalt with bismuth: high-pressure synthesis and superconductivity. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 26, p. 6, 2014.
- TIAN, M. et al. Observation of Superconductivity in Granular Bi Nanowires Fabricated by Electrodeposition. **Nano Letters**, v. 6, p. 2773–2780, 2006.
- TIAN, M. et al. Superconductivity and Quantum Oscillations in Crystalline Bi Nanowire. **Nano Letters**, v. 9, p. 3196–3202, 2009.
- TOBY, B. H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? **Powder Diffraction**, v. 21, p. 67–70, 2006.
- TRICHÊS, D. M. et al. High-pressure phase transformation of nanometric ZnSb prepared by mechanical alloying. **Journal of Applied Physics**, v. 106, p. 3–8, 2009.
- ULRICH, H.; KARIN, S.; NORRESTAM, R. Comparative Study of the High-Pressure Behavior of As, Sb, and Bi. **Journal American Chemical Society**, v. 124, n. 14, p. 15359–15367, 2002.
- VANDERBILT, D. soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. **Physical Review B**, v. 41, n. 11, p. 7892–7895, 1990.
- VITALIJ K. PECHARSKY; PETER Y. ZAVALIJ. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials**. 2<sup>a</sup> edição ed. [s.l.] Spring Science+Business Media, 2009.
- WALSH, J. P. S. et al. Discovery of FeBi<sub>2</sub>. **ACS Cent. Sci**, v. 11, p. 867–871, 2016.
- WEITZEL, B.; MICKLITZ, H. Superconductivity in Granular Systems Built from Well-Defined Rhombohedral Bi Clusters: Evidence for Bi-Surface Superconductivity. **Physical Review Letters**, v. 66, p. 385–388, 1991.
- WELLS, J. W. et al. Nondegenerate Metallic States on Bi (114): A One-Dimensional Topological Metal. **Physical Review Letters**, v. 102, p. 096803–096807, 2009.

- WILSON, A. H. The Theory of Metals . I. **Proc. R. Soc. Lond. A**, p. 594–606, 1932.
- WRAY, L. A. et al. Observation of topological order in a superconducting doped topological insulator. **Nature Physics**, v. 6, p. 855–859, 2010.
- WRAY, L. A. et al. A topological insulator surface under strong Coulomb , magnetic and disorder perturbations. **Nature Physics**, v. 7, p. 32–37, 2011.
- XU, J. et al. Dissolution equilibrium of Bi vapour in liquid Fe and influence of Ni and Mn. **Acta Metall. Sin.**, v. 29, p. 65–68, 1993.
- XU, J. A.; MAO, H. K.; BELL, P. M. High-Pressure Ruby and Diamond Fluorescence : Observations at 0 . 21 to 0 . 55 Terapascal. **Science**, v. 232, n. 4756, p. 1404–1406, 1986.
- YANG, F. Y. et al. Large Magnetoresistance of Electrodeposited Single-Crystal Bismuth Thin Films. **Science**, v. 284, n. May, p. 1335–1338, 1999.
- YOUNG, R. A. **The Rietveld Method**. New York: Oxford University Press, 1993.
- ZHU, X. et al. X-ray diffraction studies of the strcture of nanometer-sized crystalline materials. **Physical Review B**, v. 35, n. 17, 1987.