

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**PRODUÇÃO DE MATERIAIS TERMOELÉTRICOS EM ALTAS  
PRESSÕES**

**Camila Araújo de Figueirêdo**

Tese realizada sob a orientação do Prof. Dr. Cláudio Antônio Perottoni e co-orientação da Prof<sup>ª</sup>. Dra. Márcia Russman Gallas, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutora em Ciência dos Materiais<sup>a</sup>.

Porto Alegre

2012

---

<sup>a</sup>Trabalho Financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento e Pessoal de Nível Superior (CAPES)

# AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Cláudio Antônio Perottoni e a minha co-orientadora Márcia Russman Gallas pela infinita paciência, dedicação e disponibilidade para me orientar.

Aos professores Altair Soria e Naira Maria Balzaretto por me receberem muito bem no LAPMA.

Aos meus colegas Antonio Emel L. Villanueva, Pablo R. Rovani, Giovani R. Rodrigues, Gustavo R. Ramos e Renan F. Lorenzi que sempre estiveram dispostos a me ajudar neste trabalho.

Ao Dr. Eduardo Granado pela ajuda nos experimentos realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron e ao Dr. Jürgen Blumm da Netzsch Gerätebau GmbH pelas medidas da difusividade térmica.

E, em especial, aos meus pais pelo apoio e carinho e ao meu marido Igor Luiz Penso que sempre esteve ao meu lado oferecendo todo amor e compreensão que eu poderia desejar.

Obrigada!

# TRABALHOS RELACIONADOS À TESE

## ARTIGOS PUBLICADOS

- Perottoni, C. A., Miotto, F., Amorim, C.L.G., Gallas, M. R., and Figueirêdo, C.A., Charge density study of the high pressure phase of the CoSb<sub>3</sub> skutterudite. *Activity Report* (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron) **2010**.
- Miotto, F.; Figueirêdo, C.A.; Ramos, G.R.; Amorim, C.L.G.; Gallas, M.R.; Perottoni, C.A., Antimony desinsertion reaction from Sb<sub>x</sub>CoSb<sub>3-x</sub>. *J. Appl. Phys.* **2011**, *110*, 043529.

## RESUMOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

- Figueirêdo, C.A.; Gallas, M.R.; Perottoni, C.A., *High-pressure and high-temperature synthesis of the self-insertion compound Sb<sub>x</sub>CoSb<sub>3-x</sub>*. XXXII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Águas de Lindóia/Brasil, **2009**.
- Figueirêdo, C.A.; Gallas, M.R.; Perottoni, C.A., *High-pressure and high-temperature self-insertion reaction in CoSb<sub>3</sub>*. International School on Fundamental Crystallography, Montevidéo/Uruguai, **2010**.
- Figueirêdo, C.A.; Gallas, M.R.; Perottoni, C.A., *X-ray charge density study of Sb<sub>x</sub>CoSb<sub>3-x</sub>*. 2<sup>nd</sup> SMARTER Crystallography Workshop, Aveiro/Portugal, **2011**.

# SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b>	<b>ii</b>
<b>TRABALHOS RELACIONADOS À TESE</b>	<b>iii</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>iv</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b>	<b>v</b>
<b>ABREVIATURAS E SIGLAS</b>	<b>vi</b>
<b>RESUMO</b>	<b>x</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>xi</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2 CONSIDERAÇÕES GERAIS</b>	<b>5</b>
2.1 EFEITOS TERMOELÉTRICOS . . . . .	5
2.2 FIGURA DE MÉRITO . . . . .	8
2.3 COMPOSTOS COM ESTRUTURA DE ESCUTERUDITA . . . . .	11
2.3.1 Escuterudita $\text{CoSb}_3$ . . . . .	13
2.3.2 Escuterudita $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ . . . . .	15
<b>3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS E DE ANÁLISES</b>	<b>19</b>
3.1 SÍNTESE DO ANTIMONETO DE COBALTO . . . . .	19
3.2 GERAÇÃO DE ALTA PRESSÃO E ALTA TEMPERATURA . . . . .	21
3.3 SÍNTESE DA FASE DE AUTO-INserÇÃO . . . . .	27
3.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X . . . . .	28
3.5 ANÁLISE RIETVELD . . . . .	29

3.6	DISTRIBUIÇÃO DA DENSIDADE DE CARGA . . . . .	30
3.6.1	Método da Maximização da Entropia . . . . .	31
3.6.2	MEM-baseado no Ajuste do Padrão . . . . .	35
3.6.3	Cálculo da Carga Eletrônica . . . . .	37
3.7	DETERMINAÇÃO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA . . . . .	38
3.8	DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE SEEBECK . . . . .	38
3.9	DETERMINAÇÃO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA . . . . .	42
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>43</b>
4.1	AMOSTRAS DE $\text{CoSb}_3$ . . . . .	43
4.2	AMOSTRAS DE $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ . . . . .	44
4.3	DISTRIBUIÇÃO DA DENSIDADE DE CARGA . . . . .	49
4.4	CARACTERIZAÇÃO DA FASE $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ . . . . .	53
4.5	CONDUTIVIDADE TÉRMICA . . . . .	56
4.6	COEFICIENTE SEEBECK . . . . .	59
4.7	CONDUTIVIDADE ELÉTRICA . . . . .	61
4.8	FIGURA DE MÉRITO . . . . .	61
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>63</b>
<b>APÊNDICES</b>		
<b>A</b>	<b>DIAGRAMA DE FASES Co-Sb</b>	<b>65</b>
<b>B</b>	<b>TÉCNICA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X</b>	<b>66</b>
<b>C</b>	<b>ARQUIVOS DE ENTRADA E SAÍDA PARA O MPF</b>	<b>69</b>
<b>D</b>	<b>AFERIÇÃO DO DISPOSITIVO DE MEDIÇÃO DO COEFICIENTE SEEBECK</b>	<b>74</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>75</b>

# LISTA DE FIGURAS

1.1	Evolução da figura de mérito termoelétrica à temperatura ambiente, ao longo das últimas décadas. Adaptado de Majumdar. <sup>3</sup> . . . . .	2
2.1	Representação esquemática da montagem experimental para medição do coeficiente Seebeck. . . . .	6
2.2	Esquema de dispositivo termoelétrico baseado no efeito (a) Peltier e (b) Seebeck. Adaptado de Bell <sup>19</sup> . . . . .	7
2.3	Tradicional montagem de um dispositivo com um grande número de junções P-N conectados em série. Adaptado de Bell. <sup>19</sup> . . . . .	8
2.4	Eficiência de um dispositivo termoelétrico como função da temperatura da fonte quente para diferentes $Z\bar{T}$ , com $T_c = 298$ K. . . . .	10
2.5	Figura de mérito $Z\bar{T}$ de materiais termoelétricos do tipo N em função da temperatura. Adaptado de Snyder e Toberer. <sup>7</sup> . . . . .	11
2.6	Estrutura cristalina da escuterudita $\text{CoSb}_3$ . Em (a) dando ênfase à cavidade formada pelos átomos de Sb (rosa) e Co (azul) e em (b) representada por poliedros de primeira coordenação ( $\text{CoSb}_6$ ). . . . .	13
2.7	Mecanismos de espalhamento que reduzem a condutividade térmica do $\text{CoSb}_3$ em função da temperatura. Adaptado de Snyder e Toberer. <sup>7</sup> . . . . .	14
2.8	Coefficiente Seebeck de amostras de $\text{CoSb}_{3(1+x)}$ em função da temperatura. Na legenda está expressa a quantidade percentual de $x$ . Adaptado de Liu e colaboradores. <sup>52</sup> . . . . .	15
2.9	Dependência do volume relativo do $\text{CoSb}_3$ com a pressão, tal como obtido a partir das medidas de difração de raios X por dispersão de energia com a DAC. Os símbolos abertos e cheios referem-se ao aumento e diminuição da pressão, respectivamente. Adaptado de Kraemer, <i>et al.</i> <sup>13</sup> . . . . .	16

2.10	(a) Resistividade elétrica <i>ex situ</i> em função da temperatura para uma amostra rica na fase $Sb_xCoSb_{3-x}$ . (b) Resultados de consecutivas análises de DSC em uma mesma amostra rica na fase $Sb_xCoSb_{3-x}$ até a temperatura máxima, representada em cores diferentes. Adaptado de Miotto. <sup>15</sup> . . . . .	17
3.1	Em (a), fluxograma do procedimento de síntese do composto $CoSb_3$ e em (b), fotografia do tubo de sílica selado no final deste processo. . . . .	20
3.2	Esquema de um dispositivo pistão-cilindro. Adaptado de Soares. <sup>59</sup> . . . . .	21
3.3	Representação, em corte transversal, das câmaras de bigorna do tipo toroidal. <sup>62</sup>	22
3.4	Conjunto de elementos que são colocados dentro da gaxeta. Os elementos da direita são colocados dentro do cilindro de grafite. . . . .	22
3.5	Em (a), prensa de 400 tf e em (b) câmaras toroidais com uma gaxeta deformada no centro após processamento em alta pressão. . . . .	23
3.6	Em (a), montagem para calibração de pressão dentro da gaxeta e em (b), esquema ampliado da montagem do circuito elétrico. . . . .	24
3.7	Gráfico (a) que expressa a queda de potencial elétrico no material calibrante versus força aplicada pela prensa de 400 tf e (b) pressão na amostra versus força aplicada pela prensa. . . . .	25
3.8	Representação da montagem utilizada para calibração de temperatura. . . .	26
3.9	Gráfico da temperatura versus a potência aplicada nas câmaras toroidais a 2,5 GPa (rosa) e a 7,7 GPa (azul). Em cada pressão é ajustada uma reta de calibração. . . . .	26
3.10	Amostra processada a 7,7 GPa e 550 °C na prensa de 400 tf. . . . .	27
3.11	Refinamento estrutural pela análise Rietveld/MEM seguido pelo MPF em um processo iterativo. Adaptado de Izumi. <sup>75</sup> . . . . .	36
3.12	Sistema de fixação da amostra para medição do coeficiente Seebeck próximo à temperatura ambiente. . . . .	39
4.1	Padrão de DRX, com o resultado do refinamento Rietveld de uma amostra de antimoneto de cobalto. Os círculos representam os dados experimentais, a linha preta representa o perfil refinado e a linha azul a diferença entre o difratograma experimental e o calculado. As barras indicam as posições dos picos de Bragg do $CoSb_3$ (em cima) e do Sb (abaixo). O índice de Miller escrito em vermelho, corresponde ao pico mais intenso da fase Sb. . . . .	44

4.2	Padrões de DRX das amostras processadas a 7,7 GPa por 30 min e a (a) 200 °C, (b) 350 °C, (c) 550 °C e (d) 650 °C. O círculo cheio, os triângulos e o asterisco representam o(s) pico(s) mais intenso das fases $Sb_xCoSb_{3-x}$ , $CoSb_2$ e $Sb$ , respectivamente. . . . .	46
4.3	Razão em massa das fases $Sb_xCoSb_{3-x}$ e $CoSb_2$ , representada com triângulos vermelhos no eixo da esquerda, e quantidades percentuais em massa da fase $Sb_xCoSb_{3-x}$ representada com círculos azuis no eixo da direita, em diferentes temperaturas. As linhas pontilhadas servem como um guia para os olhos. . . . .	47
4.4	Razão em massa das fases $Sb_xCoSb_{3-x}$ e $CoSb_2$ representado com triângulos vermelhos no eixo da esquerda, e quantidades percentuais em massa de $Sb_xCoSb_{3-x}$ representado com círculos azuis no eixo da direita para amostras processadas a 7,7 GPa, 550 °C por diferentes tempos. As linhas pontilhadas são um guia para os olhos. . . . .	48
4.5	Refinamento Rietveld para amostra produzida em alta pressão e alta temperatura, usando o modelo estrutural do $CoSb_3$ como parâmetro inicial. Os círculos representam os dados experimentais, a linha preta o perfil refinado aos picos de Bragg e a linha azul a diferença entre os valores calculados e os experimentais. As barras indicam as posições dos picos de Bragg para $Sb_xCoSb_{3-x}$ (acima), $CoSb_3$ (meio) e $CoSb_2$ (abaixo). No detalhe é representado, através de isosuperfícies, a distribuição da densidade de carga para $Sb_xCoSb_{3-x}$ ( $22e/\text{Å}^3$ ). . . . .	49
4.6	Evolução da análise MPF para amostra produzida em alta pressão e alta temperatura a partir do modelo estrutural do $CoSb_3$ . Os círculos representam os dados experimentais, a linha preta o perfil refinado aos picos de Bragg e a linha azul a diferença entre os valores calculados e os valores experimentais. As barras indicam as posições dos picos de Bragg para $Sb_xCoSb_{3-x}$ (acima), $CoSb_3$ (meio) e $CoSb_2$ (abaixo). No detalhe está a distribuição da densidade de carga em 3D. . . . .	50

4.7	Resultado final da análise MPF para amostra produzida em alta pressão e alta temperatura, utilizando como partida os fatores de estrutura calculados com um modelo estrutural que tem um átomo no sítio $48h$ . Os círculos representam os dados experimentais, a linha preta o perfil refinado aos picos de Bragg e a linha azul a diferença entre os valores calculados e os valores experimentais. As barras indicam as posições dos picos de Bragg para $Sb_xCoSb_{3-x}$ (acima), $CoSb_3$ (meio) e $CoSb_2$ (abaixo). No detalhe, tem-se a distribuição da densidade de carga em 3D. . . . .	51
4.8	Resultado final da análise MPF para amostra produzida em alta pressão e alta temperatura, a $155\text{ }^\circ\text{C}$ . Os círculos representam os dados experimentais, a linha preta o perfil refinado aos picos de Bragg e a linha azul a diferença entre os valores calculados e experimentais. As barras indicam as posições dos picos de Bragg para $Sb_xCoSb_{3-x}$ (acima), $CoSb_3$ (meio) e $CoSb_2$ (abaixo). No detalhe está a distribuição da densidade de carga em 3D com isosuperfícies de $22\text{ e}/\text{Å}^3$ . . . . .	52
4.9	Padrões de DRX-S (a) da amostra #1 e (b) da amostra #2. As intensidades foram normalizadas com respeito a amplitude do pico 310 (mais intenso). As barras indicam as posições dos picos de Bragg para (a) $CoSb_3$ e (b) $Sb_xCoSb_{3-x}$ , $CoSb_3$ e $CoSb_2$ . O asterisco em (a) situa a posição do pico de Bragg mais intenso (012) do Sb. O detalhe em (a) é mostra a separação dos picos de Bragg do $Sb_xCoSb_{3-x}$ e $CoSb_{2,79}$ , e em (b) mostra a redução na intensidade dos três primeiros picos de Bragg. . . . .	54
4.10	Ampliação de duas regiões do padrão de DRX-S da amostra #2. Em (a) ampliando a região onde o pico de Bragg mais intenso da fase de Sb (012) deveria aparecer e em (b) os picos de Bragg 602, 635 e 660 da fase $Sb_yCoSb_{3-x}$ . . . . .	55
4.11	Resultado das medições da difusividade térmica $D$ em função da temperatura para (a) amostra #3 e em (b) para amostra #4. Os símbolos em vermelho representam a curva de aquecimento e os em azul a curva de resfriamento. . . . .	56
A.1	Diagrama de fases Co-Sb. Adaptado de Feschotte. <sup>56</sup> . . . . .	65
B.1	Representação esquemática (a) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron em Campinas (SP) e (b) da deflexão na trajetória dos elétrons produzindo luz síncrotron. Adaptado de LNLS. <sup>64</sup> . . . . .	67

B.2 Relação entre as direções do feixe incidente e do feixe difratado. Adaptado de Warren. <sup>103</sup> . . . . .	68
---	----

# LISTA DE TABELAS

3.1	Valores de pressão em que ocorrem as transformações de fase dos materiais de referência utilizados para calibração de pressão à temperatura ambiente. <sup>60</sup>	24
4.1	Sítio de simetria Wyckoff, fator de ocupação <i>occ.</i> , posições atômicas relativas e fator de deslocamento atômico isotrópico $B_i$ obtidos a partir do refinamento Rietveld aos dados de DRX-S. O número entre parênteses representa a incerteza na última casa decimal. . . . .	44
4.2	Quantidades pecentuais em massa das fases obtidas após os processamentos a diferentes pressões, a 450 °C por 30 min. Entre parênteses é representada a incerteza na última casa decimal. . . . .	45
4.3	Quantidades percentuais em massa das fases obtidas após os processamentos a 7,7 GPa por 30 min em diferentes temperaturas. Os números entre parênteses representam a incerteza na última casa decimal. . . . .	46
4.4	Quantidades percentuais em massa das fases presentes após os processamentos realizados a 7,7 GPa, 550 °C por diferentes tempos. Os números entre parênteses representam a incerteza na última casa decimal. . . . .	47
4.5	Difusividade térmica $D$ , capacidade calorífica $C_p$ , densidade $d$ e condutividade térmica $k$ , à temperatura ambiente. Os valores das propriedades termoelétricas das fases $\text{CoSb}_3$ , $\text{CoSb}_2$ e $\text{Sb}$ foram obtidos da literatura. <sup>89,97,98</sup> Os valores entre parênteses representam a incerteza na última casa decimal. . .	58
4.6	Condutividade térmica $k$ , coeficiente Seebeck $\alpha$ , condutividade elétrica $\sigma$ e figura de mérito $Z\bar{T}$ , a temperatura ambiente. O número entre parênteses representa a incerteza na última casa decimal. . . . .	62
D.1	Medidas experimentais para amostra de níquel a $T_{amb} = 18$ °C. . . . .	74
D.2	Coefficiente Seebeck, em $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ , medido experimentalmente ( $\alpha_{exp}$ ) e obtido da literatura ( $\alpha_l$ ) a temperatura ambiente. . . . .	75

# ABREVIATURAS E SIGLAS

$\alpha$	coeficiente Seebeck
$\beta_{ij}$	fator de temperatura atômico anisotrópico
$B_i$	fator de temperatura atômico isotrópico
$B_{ov}$	fator de temperatura global isotrópico
$C_p$	calor específico
$d$	densidade
$D$	difusividade térmica
DAC	câmara de bigornas de diamante
DRX	difração de raios X com radiação Cu $K\alpha$
DRX-S	difração de raios X em policristais com radiação síncrotron
DSC	calorimetria exploratória diferencial
$\Delta V$	diferença de potencial elétrico
$F(calc)$	fator de estrutura calculado para uma reflexão $hkl$
$F_c(imag.)$	parte imaginária do fator de estrutura calculado
$F_c(real)$	parte real do fator de estrutura calculado
$F_{hkl}$	fator de estrutura para os planos $hkl$
$F(obs)$	fator de estrutura observado para uma reflexão $hkl$
$G(obs)$	somatório das intensidades integradas das reflexões sobrepostas de um grupo
$hkl$	planos cristalográficos ou índices de Miller
$H_{hkl}$	vetor perpendicular aos planos $hkl$
$I(calc)$	intensidade integrada calculada para uma reflexão $hkl$
$I(obs)$	intensidade integrada observada para uma reflexão $hkl$
$k$	condutividade térmica

$k_E$	condutividade térmica devido aos elétrons
$k_L$	condutividade térmica devido a rede
$L$	número de reflexões sobrepostas de um grupo
$\lambda$	comprimento de onda
LAPMA	Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
MEM	método da maximização da entropia
$M_F$	número total de reflexões das fases
$M_G$	número total dos grupos das reflexões sobrepostas
$m_i$	multiplicidade da $i$ -ésima reflexão
MPF	método da maximização da entropia baseado no ajuste do padrão
$N_a, N_b$ e $N_c$	número de pixels ao longo dos eixos $A, B$ e $C$
$n_e$	número total de elétrons
$occ$	fator de ocupação
$\Omega_i$	região do espaço do átomo $i$
PGEC	<i>phonon glass and electron crystal</i>
$q_i$	carga atômica do átomo $i$
$R_B$	indicador Bragg
$R_E$	indicador esperado
$R_F$	indicador do fator de estrutura
$\rho_k$	densidade de carga normalizada na posição $r_k$ no espaço 3D
$\rho_k^*$	densidade de carga na posição $r_k$
$\rho_{xyz}$	densidade de carga na célula unitária
$R_P$	indicador do perfil
$R_R$	indicador Rietveld
$R_{wp}$	indicador ponderado
$S$	entropia da informação
$S_i$	indicador <i>goodness-of-fit</i>
$\sigma$	condutividade elétrica

$\sigma_e$	desvio padrão estimado
$T$	temperatura
$\tau_k$	densidade normalizada na posição $r_k$ que trás informação prévia
$Z_i$	número atômico do átomo $i$
$Z\bar{T}$	figura de mérito adimensional

# RESUMO

Amostras de antimoneto de cobalto, preparadas pela fusão de quantidades estequiométricas de Co e Sb, foram submetidas a diferentes condições de pressão, temperatura e tempo com objetivo de maximizar a produção de uma fase de alta pressão previamente observada em experimentos com uma câmara de bigornas de diamantes. A partir dos dados de difração de raios X (convencional e síncrotron), refinamentos Rietveld foram realizados para determinar a composição de fases e os parâmetros estruturais. O maior rendimento foi obtido a 7,7 GPa, 550 °C e, ao menos, 5 min de processamento (89(2)% em massa da fase de  $Sb_xCoSb_{3-x}$ ). O método de maximização da entropia foi utilizado para obtenção de mapas de densidade eletrônica da fase  $Sb_xCoSb_{3-x}$  à temperatura ambiente e a 155 °C. Os resultados revelaram uma distribuição de carga com um conjunto de seis máximos fora do centro da cavidade em condições ambiente, compatível com o sítio 12d do grupo espacial de simetria  $Im\bar{3}$ . A 155 °C a distribuição da densidade de carga associada ao átomo inserido na cavidade está uniformemente distribuída por cerca de 0,5 Å a partir do centro da cavidade (sítio 2a), ao longo de seis direções equivalentes. O pico endotérmico observado em resultados de calorimetria exploratória de varredura a 145 °C foi atribuído à transição reversível da espécie hospedeira, do sítio 12d para o sítio 2a. A carga total dentro da cavidade, obtida a partir da análise de Bader, foi de aproximadamente 50,6e. Isto confirma a hipótese original de que são átomos de Sb que se encontram dentro da cavidade do antimoneto de cobalto. Contudo, o mecanismo de formação da fase  $Sb_xCoSb_{3-x}$  em alta pressão e alta temperatura é diferente daquele nos experimentos com a câmara de bigornas de diamantes. Nas amostras processadas a 7,7 GPa e 550 °C são encontradas as fases  $Sb_{0,20}CoSb_{2,80}$ ,  $CoSb_{2,79}$  e  $CoSb_2$ , sendo que a primeira é formada pela inserção de Sb resultante da decomposição do antimoneto de cobalto. A condutividade térmica e o coeficiente Seebeck foram medidos para esta amostra e, usando modelos para materiais compósitos, as propriedades termoelétricas foram estimadas para as fases  $CoSb_{2,79}$  e  $Sb_{0,20}CoSb_{2,80}$ . A condutividade térmica do  $CoSb_{2,79}$  e  $Sb_{0,20}CoSb_{2,80}$  é igual a  $1,5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$  e  $1,4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$ , respectivamente, à temperatura ambiente. De acordo com os resultados obtidos para o coeficiente Seebeck, as fases  $CoSb_{2,79}$  e  $Sb_{0,20}CoSb_{2,80}$  apresentam comportamento semicondutor tipo n. A figura de mérito termoelétrica do  $Sb_{0,20}CoSb_{2,80}$  é cerca de 33% maior que a do  $CoSb_{2,79}$  à temperatura ambiente.

# ABSTRACT

Cobalt antimonide samples, prepared by melting stoichiometric quantities of Co and Sb, were submitted to different conditions of pressure, temperature and time, aiming to maximize the production of the high pressure phase previously observed in experiments with a diamond anvil cell. From x-ray powder diffraction data (both conventional and synchrotron), Rietveld refinements were performed to determine the phase composition and structural parameters. The maximum yield was obtained at 7.7 GPa, 550 °C and, at least, 5 min of processing (89(2)wt.% of  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  phase). The maximum-entropy method was used to obtain electronic charge density maps for  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  at room temperature and at 155 °C. The results revealed a charge distribution with a set of six maxima off the center of the cage at ambient conditions, compatible with 12*d* site of  $Im\bar{3}$  space group. At 155 °C the charge density distribution associated to the guest atom is evenly spread over about 0.5 Å from the center of the cage (2*a* site), along six equivalent directions. The endothermic peak previously observed in differential scanning calorimetry analysis at 145 °C was thus attributed to the reversible transition guest species, 12*d* site to 2*a* site. The total charge inside the cage, obtained from Bader's analysis, was approximately 50,6e. This confirms the original hypothesis that Sb atoms occupy the cages of the cobalt antimonide. However, the formation mechanism of the  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  phase at high pressure and high temperature is different from that in the experiments with the diamond anvil cell. Indeed, in samples processed at 7.7 GPa and 550 °C we observe the presence of  $\text{Sb}_{0.20}\text{CoSb}_{2.80}$ ,  $\text{CoSb}_{2.79}$  and  $\text{CoSb}_2$  phases, and evidences suggest that the former is formed by insertion of Sb resulting from decomposition of cobalt antimonide. Thermal conductivity and Seebeck coefficient were measured for this sample and, using models for composite materials, the thermoelectric properties were estimated for  $\text{CoSb}_{2.79}$  and  $\text{Sb}_{0.20}\text{CoSb}_{2.80}$  phases. Thermal conductivity of  $\text{CoSb}_{2.79}$  and  $\text{Sb}_{0.20}\text{CoSb}_{2.80}$  is  $1.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$  and  $1.4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$ , respectively, at room temperature. According to the results obtained for the Seebeck coefficient, the  $\text{CoSb}_{2.79}$  and  $\text{Sb}_{0.20}\text{CoSb}_{2.80}$  phases exhibit n-type semiconducting behavior. The thermoelectric figure of merit for  $\text{Sb}_{0.20}\text{CoSb}_{2.80}$  is about 33% greater than that for  $\text{CoSb}_{2.79}$  at room temperature.

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

A tecnologia termoelétrica tem se desenvolvido nos últimos anos como uma alternativa para o aproveitamento de energia e redução de problemas ambientais. De fato, dispositivos termoelétricos podem utilizar o calor rejeitado das máquinas na produção de energia elétrica (baseado no efeito Seebeck) ou podem produzir uma diferença de temperatura pela passagem de corrente elétrica (baseado no efeito Peltier), permitindo assim a refrigeração sem fluidos danosos ao ambiente.<sup>1</sup> A eficiência de um material termoelétrico é avaliada segundo a sua figura de mérito adimensional,  $Z\bar{T}$ , a qual é diretamente proporcional ao coeficiente Seebeck e à condutividade elétrica e inversamente proporcional à condutividade térmica.

Dispositivos construídos com materiais termoelétricos apresentam diversas vantagens quando comparados a soluções tradicionais. Por exemplo, são dispositivos silenciosos, não prejudicam o meio ambiente e podem ser construídos em tamanhos bem reduzidos.<sup>2</sup> Em contrapartida, os materiais termoelétricos disponíveis atualmente possuem baixa eficiência ( $Z\bar{T} \approx 1$ ) quando comparados com a atual tecnologia elétrica e térmica. Para competir, por exemplo, com a tecnologia de refrigeração convencional, deve-se construir um dispositivo termoelétrico que tenha  $Z\bar{T} \approx 3$ . Do ponto de vista físico, não há razões para que este valor não seja alcançado ou até mesmo ultrapassado. A evolução do  $Z\bar{T}$  com o passar dos anos pode ser observada na Figura 1.1.

Uma das dificuldades obtida na busca da ampliação da figura de mérito dos materiais termoelétricos reside no fato de que a condutividade térmica e a condutividade elétrica estão interligadas. Isto é, o aumento da condutividade elétrica resulta em um aumento proporcional da condutividade térmica. Uma estratégia utilizada para contornar este vínculo,

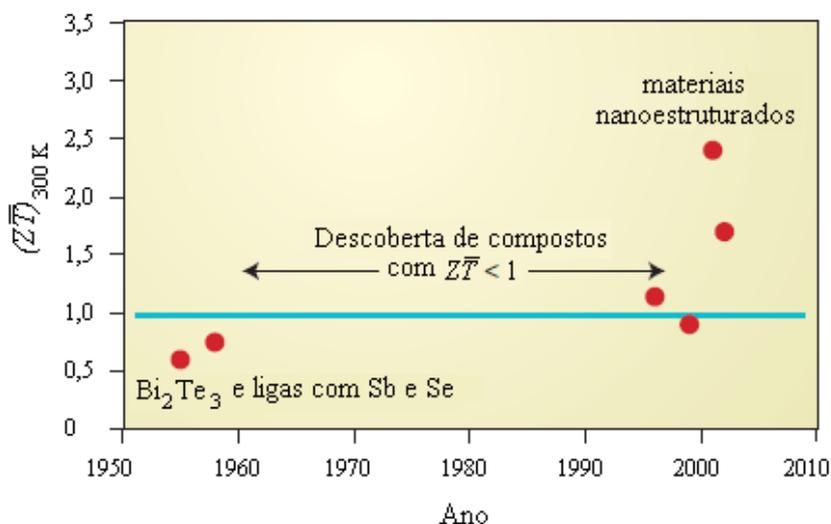


Figura 1.1: Evolução da figura de mérito termoelétrica à temperatura ambiente, ao longo das últimas décadas. Adaptado de Majumdar.<sup>3</sup>

é buscar potenciais materiais termoelétrico entre os compostos com estrutura aberta, como escuteruditas e clatratos.

As escuteruditas são compostos que apresentam grandes cavidades na sua estrutura cristalina, que podem ser ocupadas totalmente ou parcialmente por íons actínídeos, alcalinos terrosos ou lantanídeos, que interagem com o restante da estrutura sem a formação de ligações químicas no sentido tradicional. Disto resulta que estes hóspedes podem vibrar, em torno de sua posição de equilíbrio, de maneira quase que completamente decorrelacionada das vibrações do restante da estrutura.<sup>4-7</sup> O movimento executado pela espécie hóspede provoca o espalhamento incoerente dos fônons, resultando no aumento da figura de mérito termoelétrico através da redução da condutividade térmica, sem modificar significativamente a condutividade elétrica.

Neste trabalho foi estudada a escuterudita binária antimoneto de cobalto,  $\text{CoSb}_3$ , como um possível candidato a material termoelétrico com alta figura de mérito. Na literatura pode-se encontrar diversos estudos com o  $\text{CoSb}_3$  visando diminuir a condutividade térmica através da dopagem ou pela intercalação total ou parcial de átomos nas cavidades formadas pela sua estrutura cristalina, e assim, aumentar a figura de mérito.<sup>8-12</sup> Contudo, nesta tese, a possível redução da condutividade térmica na escuterudita  $\text{CoSb}_3$  é explorada para a fase obtida quando este material é submetido a alta pressão e a alta temperatura.

Em 2003, foi descoberto que quando o  $\text{CoSb}_3$  é submetido a pressões acima de 20 GPa, a temperatura ambiente, ocorre uma reação de auto-inserção, ou seja, átomos da es-

trutura cristalina colapsam para dentro da cavidade da escuterudita formando uma nova fase com volume molar maior que o do  $\text{CoSb}_3$  de partida.<sup>13,14</sup> Esta fase de auto-inserção, denominada  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ , fica retida após o alívio da pressão e pode ser obtida em pressões nem tão elevadas mas com aplicação simultânea de temperatura.<sup>13</sup> Sendo assim, o primeiro objetivo desta tese é encontrar as melhores condições de processamento (pressão, temperatura e tempo) para produzir amostras de  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  de grande volume.

A fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  pode, em princípio, apresentar um alto valor de  $Z\bar{T}$  porque, junto com o espalhamento dos fônons causado pelos átomos inseridos dentro das cavidades da estrutura cristalina, os defeitos criados na rede pelo colapso do átomo para dentro da cavidade também podem ajudar na redução da condutividade térmica. Além disso, um estudo recente demonstrou que a condutividade elétrica da fase de auto-inserção é cerca de vinte vezes maior que a do  $\text{CoSb}_3$ , o que também contribui para o aumento da figura de mérito termoelétrico.<sup>15</sup>

Até o presente trabalho ainda não se tinha evidências conclusivas acerca da natureza do átomo que era inserido na reação de auto-inserção do composto  $\text{CoSb}_3$ . Portanto, outro objetivo desta tese foi construir mapas da distribuição da densidade de carga eletrônica com a finalidade de determinar qual átomo é inserido para dentro da cavidade da escuterudita. Para isto, amostras com a fase de auto-inserção foram produzidas e caracterizadas por medidas de difração de raios X convencional e difração de raios X de alta resolução com radiação síncrotron. A distribuição da densidade de carga eletrônica na fase de auto-inserção foi obtida a partir dos fatores de estrutura extraídos dos dados de difração de raios X, usando o método de maximização da entropia. A carga eletrônica e, portanto, a identidade do átomo inserido em altas pressões, foi determinada integrando a distribuição de carga de acordo com o método Bader.<sup>16</sup>

Na ocasião em que a fase de auto-inserção foi descoberta, as amostras de  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  tinham um tamanho bastante reduzido, o que não permitiu realizar medidas das propriedades termoelétricas. Neste trabalho, amostras de  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  foram produzidas com um volume grande o suficiente para permitir as medições das propriedades termoelétricas. Portanto, como objetivo final deste trabalho, foram medidos o coeficiente Seebeck e a difusividade térmica do  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ , para finalmente estimar a sua figura de mérito adimensional à temperatura ambiente.

Nesta tese, no capítulo 2, são feitas algumas considerações gerais, ou seja, são descritos os efeitos termoelétricos (efeito Peltier e efeito Seebeck), a figura de mérito termo-

elétrico adimensional e são apresentados os compostos com estrutura de escuteruditas, em especial,  $\text{CoSb}_3$  e  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ .

Seguindo o desenvolvimento, tem-se no capítulo 3 o método utilizado para a síntese das escuteruditas e a geração da alta pressão e alta temperatura, a técnica de difração de raios X, a análise Rietveld e o método de determinação da distribuição de densidade de carga. Ainda neste capítulo, são descritas as condições utilizadas para realizar as medições da difusividade térmica, coeficiente Seebeck e condutividade elétrica.

Os resultados e as discussões são apresentados no capítulo 4. No último capítulo, as conclusões gerais serão revistas e discutidas em seu conjunto. Finalmente, encontram-se os apêndices, nos quais são descritas mais detalhadamente a técnica de difração de raios X, são apresentados exemplos de arquivos de entrada e de saída gerados para os cálculos do método da maximização da entropia e os detalhes de como o sistema de medição do coeficiente Seebeck foi aferido.

# CAPÍTULO 2

## CONSIDERAÇÕES GERAIS

Neste capítulo é feita uma breve revisão dos efeitos termoelétricos, da eficiência dos dispositivos termoelétricos e dos materiais com estrutura de escuterudita, em especial do antimoneto de cobalto ( $\text{CoSb}_3$ ) e sua fase produzida em altas pressões.

### 2.1 EFEITOS TERMOELÉTRICOS

Efeitos termoelétricos são fenômenos relacionados com o fluxo simultâneo de corrente elétrica e de calor em um sistema.<sup>17</sup> O primeiro fenômeno termoelétrico, chamado de efeito Seebeck, foi descoberto pelo físico alemão Thomas Johann Seebeck em 1821.<sup>2</sup> Este fenômeno pode ser observado quando dois materiais distintos,  $a$  e  $b$ , tem suas junções submetidas a uma diferença de temperatura  $\Delta T$ , gerando assim uma diferença de potencial elétrico  $\Delta V$ . Esta diferença de potencial depende tanto da diferença de temperatura quanto dos materiais envolvidos. Nessas condições, o coeficiente Seebeck é definido como

$$\alpha_{ab} = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (2.1)$$

Para medir o coeficiente Seebeck de uma determinada amostra,  $\alpha_a$ , é utilizado um segundo material cujo coeficiente Seebeck seja conhecido em função da temperatura. Na Figura 2.1 é representado um esquema da montagem experimental para medição do coeficiente Seebeck. Nesta situação, a amostra é colocada entre um reservatório térmico quente e outro frio, e são utilizados fios de cobre-níquel (Cu-Ni) e níquel-cromo (Ni-Cr) tanto para medir a temperatura na base e no topo da amostra quanto para medir a diferença de potencial

elétrico devido ao efeito Seebeck.

A temperatura no lado quente,  $T_q$ , é medida através da junção dos fios de Ni-Cr e Cu-Ni, representado na Figura 2.1 como  $AB$  e, no lado frio,  $T_f$ , com a junção dos fios  $CD$ . A diferença do potencial elétrico na amostra,  $\Delta V$ , é medida através dos fios de Ni-Cr ( $BD$ ) ou com os fios de Cu-Ni ( $AC$ ). Assim, o coeficiente Seebeck da amostra é dado por

$$\alpha_a = \frac{\Delta V}{\Delta T} + \alpha_{fio} \quad (2.2)$$

onde  $\Delta T = T_q - T_f$ ,  $\alpha_{fio}$  é o valor do coeficiente Seebeck do fio de Ni-Cr ou Cu-Ni utilizado para obter a diferença de potencial elétrico.

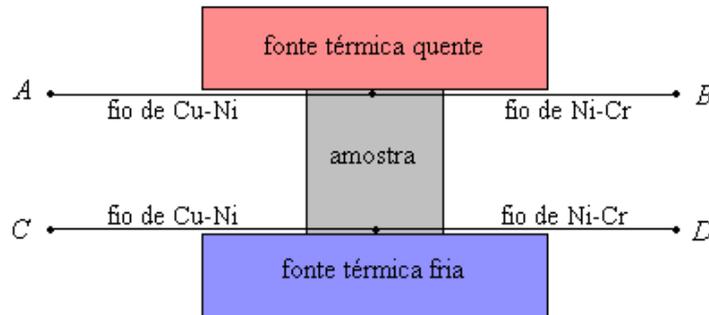


Figura 2.1: Representação esquemática da montagem experimental para medição do coeficiente Seebeck.

O segundo fenômeno termoeletrico, conhecido como efeito Peltier, foi observado pelo físico francês Jean Charles Athanase Peltier em 1834. O efeito Peltier consiste na criação de um gradiente de temperatura entre duas junções de dois materiais distintos  $a$  e  $b$  quando por eles atravessa uma corrente elétrica, observe a Figura 2.2 (a). O calor é absorvido por uma das junções e cedido na outra junção.<sup>18</sup> O fluxo de calor  $\dot{Q}$  gerado pela passagem de uma corrente elétrica  $i$  é proporcional à corrente que cruza o material e é dado por

$$\dot{Q} = \Pi_{ab}i \quad (2.3)$$

onde  $\Pi_{ab}$  é uma constante de proporcionalidade conhecida como coeficiente Peltier.<sup>1</sup>

Em 1851, William Thomson (Lord Kelvin) relacionou os efeitos Seebeck e Peltier e mostrou experimentalmente o terceiro efeito termoeletrico, o efeito Thomson. Esse efeito demonstra a capacidade de um material absorver ou liberar calor quando por ele passa uma corrente elétrica  $i$  e suas extremidades estão submetidas a uma diferença de tempera-

tura  $\Delta T$ .<sup>2,17</sup> O efeito Thomson pode ser expresso pela equação 2.4, onde  $\beta$  é o coeficiente Thomson, e a relação entre os efeitos Seebeck e Peltier pela equação 2.5.

$$\dot{Q} = \beta i \Delta T \quad (2.4)$$

$$\Pi = \alpha T \quad (2.5)$$

Na Figura 2.2 são esquematizados dois dispositivos termoelétricos utilizados para (a) refrigeração ou aquecimento e (b) para geração de energia. Os materiais semicondutores do tipo P e outro do tipo N estão conectados termicamente em paralelo e eletricamente em série. Ao aplicar uma tensão elétrica no dispositivo baseado no efeito Peltier, Figura 2.2 (a), a corrente elétrica irá se propagar pelos elétrons no material do tipo N e pelas lacunas no material do tipo P. A energia necessária para criar pares elétrons/lacunas é retirada do topo da junção P-N, refrigerando esta região. Na extremidade oposta, os elétrons e as lacunas recombinam-se, liberando calor e aquecendo a parte inferior deste dispositivo.<sup>19,20</sup>

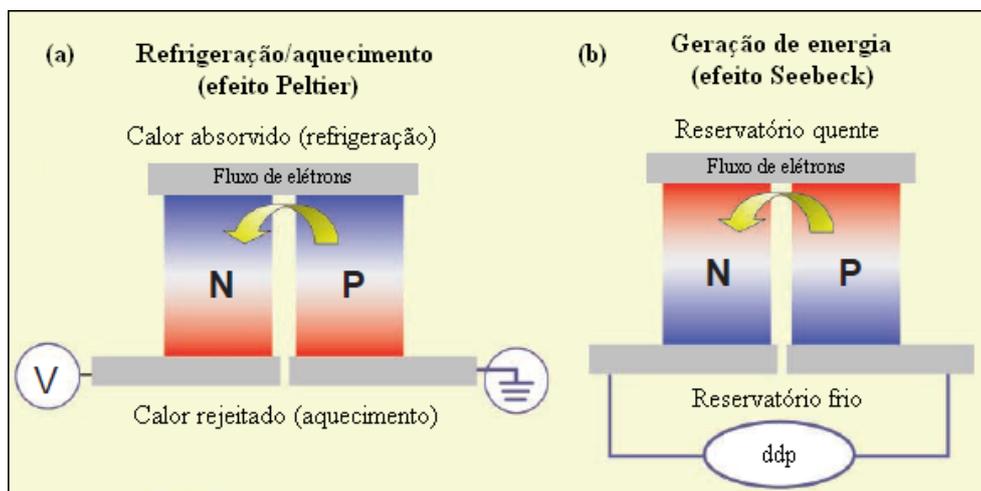


Figura 2.2: Esquema de dispositivo termoelétrico baseado no efeito (a) Peltier e (b) Seebeck. Adaptado de Bell<sup>19</sup>.

Quando o topo da junção P-N, na Figura 2.2 (b), é aquecido enquanto a parte inferior é resfriada, pares elétrons/lacunas são criados na extremidade quente, absorvendo calor durante o processo. Os pares migram para extremidade fria e este movimento gera um campo elétrico interno, originando a tensão Seebeck.<sup>19</sup>

A montagem tradicional de um dispositivo termoelétrico para refrigeração/aquecimento, com um grande número de junções P-N, pode ser observada na Figura 2.3, onde os pares P-N

estão conectados eletricamente em série.<sup>19</sup>

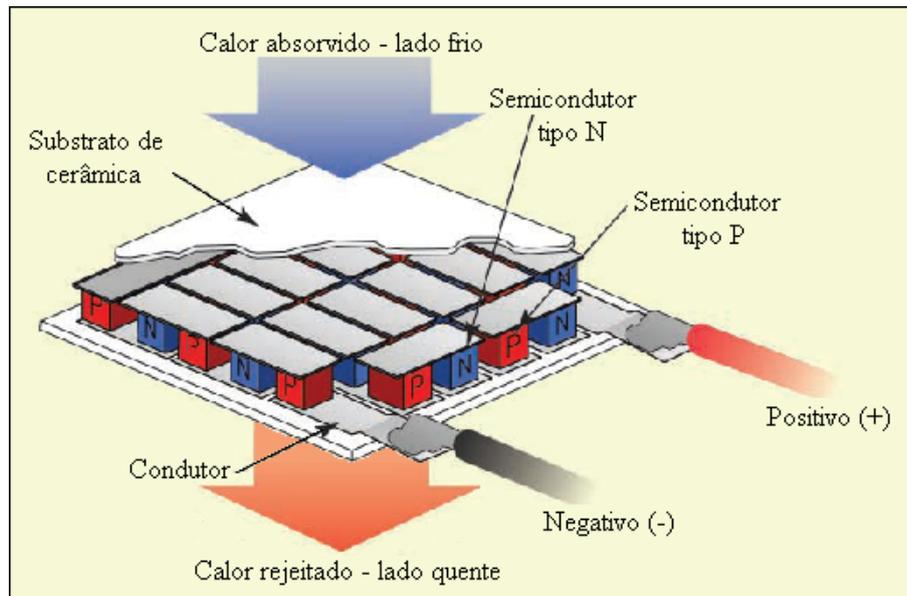


Figura 2.3: Tradicional montagem de um dispositivo com um grande número de junções P-N conectadas em série. Adaptado de Bell.<sup>19</sup>

## 2.2 FIGURA DE MÉRITO

A eficiência de um material termoelétrico é determinada a partir da sua figura de mérito adimensional  $Z\bar{T}$ , de acordo com a equação 2.6,

$$Z\bar{T} = \frac{\alpha^2 \sigma \bar{T}}{k} \quad (2.6)$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente Seebeck,  $\sigma$  é a condutividade elétrica,  $\bar{T}$  é a temperatura absoluta e  $k$  é a condutividade térmica.<sup>21</sup>

Em um dispositivo termoelétrico montado com materiais semicondutores do tipo P e do tipo N, a figura de mérito tem duas contribuições,

$$Z\bar{T} = \frac{(\alpha_P - \alpha_N)^2 (\sigma_P \sigma_N) \bar{T}}{[(k_N \sigma_P)^{1/2} + (k_P \sigma_N)^{1/2}]^2} \quad (2.7)$$

onde os índices P e N representam a propriedade de cada um dos materiais.<sup>2</sup>

Por sua vez, o desempenho de um dispositivo termoelétrico para refrigeração é dado por,

$$COD = \frac{1}{\eta_C} \frac{\frac{T_c}{T_h} \sqrt{1 + Z\bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z\bar{T}} + 1} \quad (2.8)$$

onde  $COD$  é o coeficiente de desempenho,  $\eta_C$  é a eficiência de Carnot ( $\eta_C = \frac{T_h - T_c}{T_h}$ ),  $T_c$  e  $T_h$  é a temperatura do lado frio e quente, respectivamente,  $Z\bar{T}$  é a figura de mérito adimensional e  $\bar{T} = \frac{T_h + T_c}{2}$ .<sup>22</sup>

Altos valores de  $Z\bar{T}$  implicam em alta eficiência energética e, portanto, um bom material termoelétrico deve ter elevada condutividade elétrica e coeficiente Seebeck combinada com baixa condutividade térmica. Materiais com  $Z\bar{T} < 1$  levam a dispositivo com menos de 25% da eficiência de Carnot.<sup>1</sup> Para competir com a atual tecnologia de refrigeração e geração de energia elétrica, é necessário obter materiais com  $Z\bar{T}$  igual ou maior que 3.<sup>22-24</sup>

Por exemplo, compostos formados de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  com  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (tais como  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  para termoelemento do tipo P) e  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  com  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (tais como  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  para termoelemento do tipo N), tem  $Z\bar{T} \approx 1$  a temperatura ambiente. Estes materiais permitem a criação de dispositivos com  $COD \approx 1$  e estão em desvantagem frente aos compressores de refrigeração, que tem  $COD$  entre 2 e 4 na mesma faixa de temperatura de trabalho.<sup>25</sup>

A eficiência de um dispositivo termoelétrico para geração de energia elétrica é dada pela seguinte relação,<sup>26</sup>

$$\eta = \eta_C \frac{\sqrt{1 + Z\bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z\bar{T}} + \frac{T_c}{T_h}} \quad (2.9)$$

A eficiência teórica  $\eta$ , como função da temperatura da fonte quente  $T_h$  é representada na Figura 2.4 para diferentes valores de  $Z\bar{T}$ . A linha tracejada na Figura 2.4 representa a eficiência máxima de um dispositivo termoelétrico, ou seja, o limite de Carnot (eficiência máxima de uma máquina térmica).

Para obter materiais que possam competir com a atual tecnologia em uma ampla faixa de temperatura,  $Z\bar{T}$  deve ser maximizado, o que implica em uma série de dificuldades. Os metais, por exemplo, possuem baixo coeficiente Seebeck e alta condutividade elétrica e térmica. Já os materiais semicondutores têm coeficiente Seebeck maior do que os metais

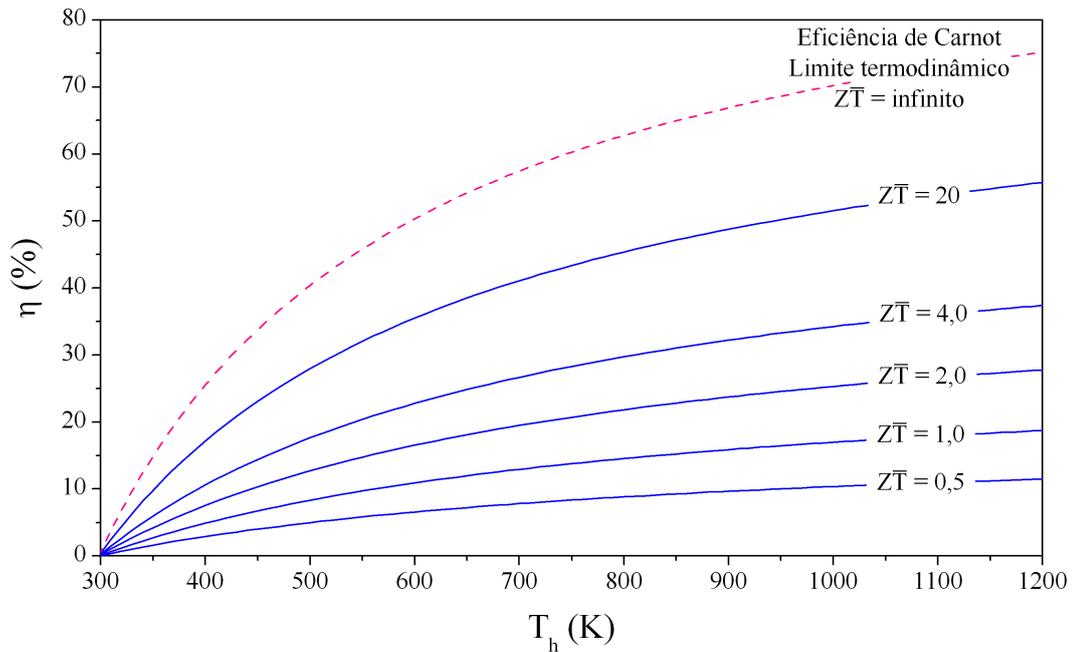


Figura 2.4: Eficiência de um dispositivo termoelétrico como função da temperatura da fonte quente para diferentes  $Z\bar{T}$ , com  $T_c = 298$  K.

e, ao serem dopados, podem aumentar significativamente os valores da sua condutividade elétrica.<sup>27-29</sup>

A condutividade térmica pode ser dividida em duas partes,  $k = k_L + k_E$ , sendo  $k_L$  a contribuição da rede e  $k_E$  a contribuição eletrônica. A contribuição da rede para a condutividade térmica é devido ao transporte de calor pelas vibrações da rede (fônons). A contribuição eletrônica é devido ao transporte de calor pelos elétrons e é descrita pela Lei de Wiedemann-Franz,  $k_E = L_o \sigma T$ , onde  $L_o$  é o número de Lorentz.<sup>7,27</sup>

Em materiais condutores de eletricidade cuja condutividade elétrica é elevada, a condutividade térmica é essencialmente caracterizada pela  $k_E$ . Nestes materiais, o aumento na condutividade elétrica causará um aumento proporcional na condutividade térmica. Portanto, uma das estratégias utilizadas para maximizar  $Z\bar{T}$  consiste em reduzir a condutividade térmica devido à contribuição da rede, usando diferentes mecanismos de espalhamento dos fônons.<sup>3</sup>

Os compostos de estrutura aberta, especialmente escuteruditas e clatratos, estão sendo bastante estudados como candidatos a materiais termoelétricos de alto desempenho devido à possibilidade de reduzir  $k_L$  com a substituição de átomos da rede ou pela inserção de átomos para dentro da cavidade criada no arranjo da sua estrutura cristalina.<sup>1,7-11,14,23,25,30-36</sup> Na Figura 2.5 pode ser observado a figura de mérito de alguns materiais com estrutura aberta em função da temperatura. Vale a pena ressaltar que um dado material termoelétrico tem um

valor máximo de  $Z\bar{T}$  numa dada temperatura. Portanto, para escolher um material termoelétrico deve-se saber em qual faixa de temperatura ele será utilizado.

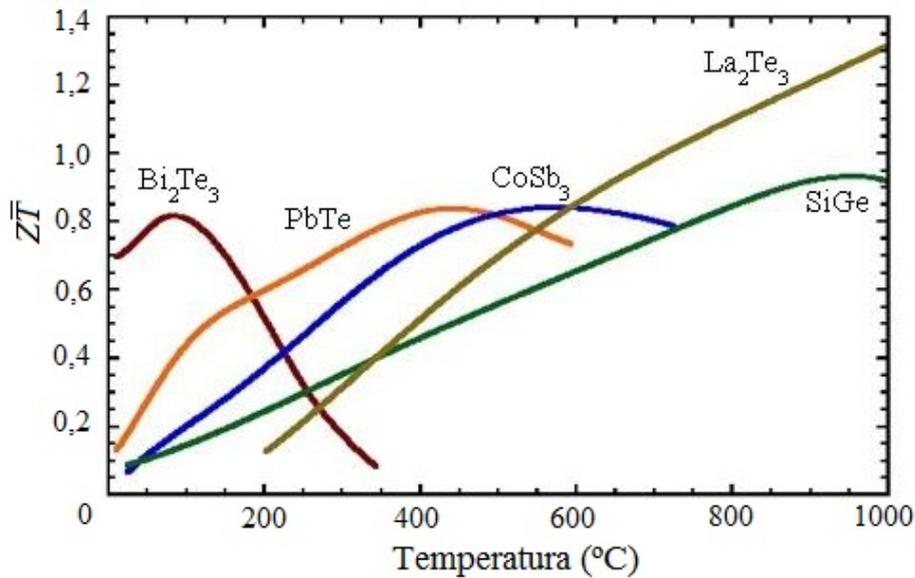


Figura 2.5: Figura de mérito  $Z\bar{T}$  de materiais termoelétricos do tipo N em função da temperatura. Adaptado de Snyder e Toberer.<sup>7</sup>

## 2.3 COMPOSTOS COM ESTRUTURA DE ESCUTERUDITA

Escuteruditas são compostos que possuem grandes cavidades em sua estrutura cristalina, que podem acomodar uma variedade de átomos. As escuteruditas binárias do tipo antimonetos ( $M_4Sb_{12}$ , onde  $M$  pode ser um átomo de Fe, Co, Rh, Ir), apresentam excelentes propriedades de transporte elétrico, tendo um dos maiores valores de mobilidade de lacunas  $\mu_p$  já registrado em um semiconductor<sup>a</sup> (acima de  $3000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a temperatura ambiente para o  $\text{CoSb}_3$  do tipo P).<sup>6</sup> Contudo, a condutividade térmica destas escuteruditas é muito elevada para aplicações termoelétricas.

Para reduzir o valor da condutividade térmica das escuteruditas binárias é possível preencher suas cavidades total ou parcialmente com íons alcalinos terrosos ou lantanídeos.<sup>1,11,25,33</sup> Em geral, escuteruditas com a cavidade preenchida apresentam a condutividade térmica reduzida em cerca de uma ordem de magnitude quando comparadas com estruturas vazias, aproximando-se da condutividade térmica de um vidro amorfo, sem apresentar

<sup>a</sup>Por exemplo,  $\mu_p$  na temperatura ambiente, é igual a  $1600 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $40 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  e  $30 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , para o diamante, SiC e GaN, respectivamente.<sup>37</sup>

alterações significativas em suas propriedades elétricas.

A primeira escuterudita que continha átomos inserido nas suas cavidades,  $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$ , foi sintetizada no final da década de 1970 por Jeitschko e colaboradores.<sup>38</sup> Após este trabalho, foram produzidas diversas escuteruditas com intercalação total ou parcial de átomos nas suas cavidades. Estas escuteruditas tem fórmula geral do tipo  $\text{RM}_4\text{X}_{12}$ , onde  $R$  é um átomo lantanídeo, actínídeo ou alcalino terroso,  $M = \text{Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir}$  e  $\text{X} = \text{P, As, Sb}$ .<sup>39</sup>

Em 1994, Slack e colaboradores propuseram que a condutividade térmica poderia ser reduzida nas escuteruditas ternárias porque os átomos inseridos dentro da cavidade poderiam vibrar livremente com grande amplitude, espalhando incoerentemente os fônons da rede.<sup>40</sup> Por causa desta característica, foi proposto que escuteruditas preenchidas seguem um modelo denominado *Phonon Glass and Electron Crystal* (PGEC), ou seja, possuem condutividade térmica semelhante à de um sólido amorfo e condutividade elétrica próxima à de um sólido cristalino.<sup>29,40,41</sup>

Em 1996, foi descoberto que algumas destas escuteruditas ternárias tinham excelentes propriedades termoelétricas acima da temperatura ambiente, despertando grande interesse para aplicações em dispositivos termoelétricos.<sup>23</sup> A partir de então, diversos tipos de escuteruditas ternárias foram produzidas e estudadas com o objetivo de descobrir novos materiais termoelétricos.

Em 2006, análises de espalhamento de nêutrons de alta resolução e cálculos *ab initio* dos fônons em escuteruditas totalmente preenchidas ( $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ ), realizadas por Koza *et al.*, mostraram que os átomos inseridos na cavidade da estrutura não estão inteiramente livres e seus modos vibracionais exibem um certo acoplamento com os modos do restante da estrutura. Estes resultados, no entanto, não invalidam a observação de que a presença de estruturas químicas endoédricas fracamente ligadas aos átomos da rede constitui a razão para a redução na condutividade térmica destes materiais.<sup>42,43</sup>

Mesmo ainda não estando totalmente esclarecido o mecanismo responsável pela redução da condutividade térmica nas escuteruditas parcialmente ou totalmente preenchidas, é fato que a inserção de átomos nesta estrutura reduz fortemente a condutividade térmica, fazendo com que estes materiais sejam bons candidatos para uso em dispositivos termoelétricos com alto desempenho ( $Z\bar{T} \geq 1$ ).

### 2.3.1 Escuterudita $\text{CoSb}_3$

A escuterudita binária antimoneto de cobalto,  $\text{CoSb}_3$ , possui estrutura cristalina cúbica (grupo espacial de simetria  $Im\bar{3}$ ), onde átomos de cobalto ocupam o sítio  $8c$  ( $1/4, 1/4, 1/4$ ) e átomos de antimônio ocupam o sítio  $24g$  ( $0, y, z$ ). Existem trinta e dois átomos na célula unitária do  $\text{CoSb}_3$  ( $Z = 8$ ) e seu parâmetro de rede, a temperatura e pressão ambiente, é igual a  $9,035(3) \text{ \AA}$ .<sup>44</sup>

Uma representação esquemática desta estrutura pode ser observada na Figura 2.6, onde em (a) pode ser visualizada a cavidade formada pelos primeiros vizinhos do sítio central ( $\text{Co}_8\text{Sb}_{12}$ ) e em (b) uma representação através de poliedros de primeira coordenação da célula unitária do  $\text{Co}_8\text{Sb}_{24}$ . O raio da cavidade desta escuterudita é de aproximadamente  $1,892 \text{ \AA}$ .<sup>45</sup>

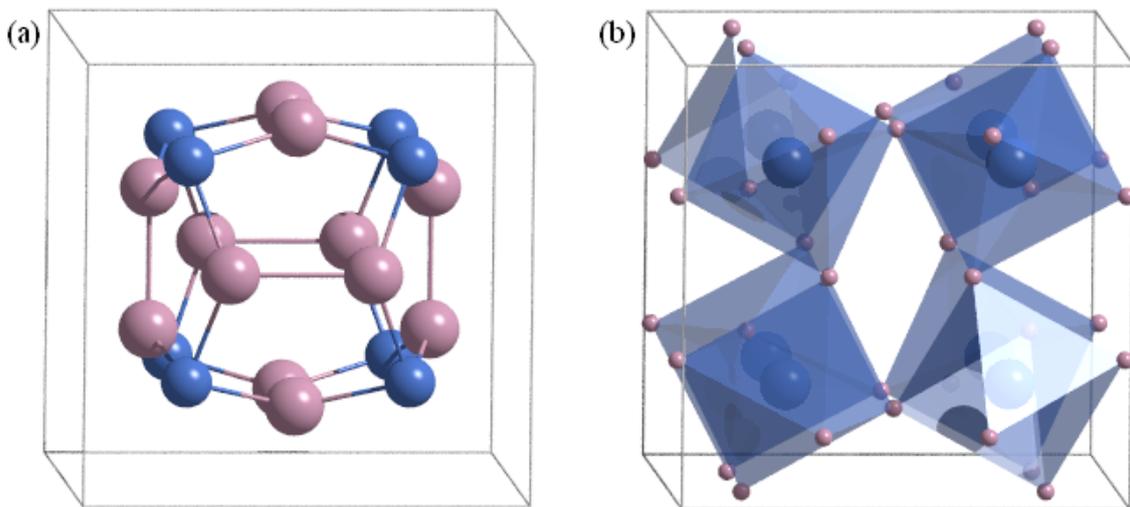


Figura 2.6: Estrutura cristalina da escuterudita  $\text{CoSb}_3$ . Em (a) dando ênfase à cavidade formada pelos átomos de Sb (rosa) e Co (azul) e em (b) representada por poliedros de primeira coordenação ( $\text{CoSb}_6$ ).

A condutividade térmica do  $\text{CoSb}_3$  varia entre  $2,9$  a  $11 \text{ W/m}^\circ\text{C}$  a temperatura ambiente.<sup>35,46–50</sup> Entretanto, este valor pode ser bastante alterado por diferentes mecanismos de espalhamento. Na Figura 2.7 são apresentados três mecanismos de espalhamento que reduzem a condutividade térmica no  $\text{CoSb}_3$ . Em azul, a redução no valor de  $k$  ocorre pela interação elétron-fônon quando o  $\text{CoSb}_3$  é dopado. Em verde e vermelho, a substituição de átomos no sítio ocupado pelos átomos de Co ou Sb causam uma desordem na célula unitária criando defeitos pontuais e em lilás, átomos de Ce espalham fônons quando são inseridos na estrutura do  $\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ .<sup>7</sup>

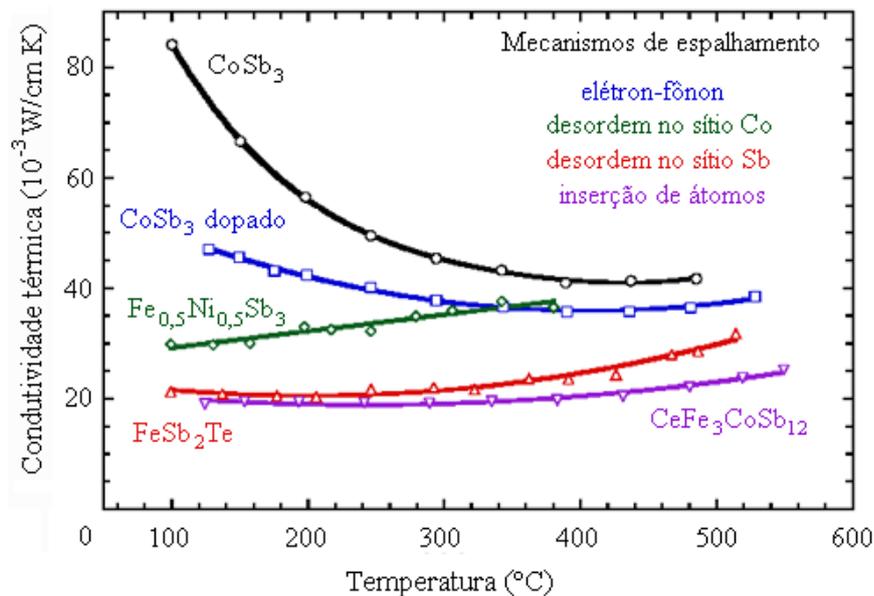


Figura 2.7: Mecanismos de espalhamento que reduzem a condutividade térmica do  $\text{CoSb}_3$  em função da temperatura. Adaptado de Snyder e Toberer.<sup>7</sup>

Diversos valores do coeficiente Seebeck são encontrados na literatura para o antimoneto de cobalto. Valores que mostram tanto um comportamento do tipo p quanto um comportamento do tipo n são observados, pois esta propriedade é influenciada por diversos fatores, tais como, defeitos na rede cristalina, impurezas, diferentes fases constituintes, fase não estequiométrica, entre outros.<sup>22,48,49</sup> Em geral, amostras estequiométricas de  $\text{CoSb}_3$  ou com deficiência de Co apresentam comportamento do tipo p e amostras com deficiência de antimônio, normalmente causada pela alta temperatura de síntese (acima de 600 °C), tem comportamento do tipo n.<sup>49,51,52</sup>

Na Figura 2.8 pode ser observado o comportamento do coeficiente Seebeck em função da temperatura de amostras de antimoneto de cobalto,  $\text{CoSb}_{3(1+x)}$ , preparadas com diferentes quantidades  $x$  de Sb.<sup>52</sup> As amostras preparadas com menos de 4% de excesso de Sb apresentam deficiência de Sb porque uma quantidade de Sb foi volatilizada durante a síntese. A amostra fabricada com 8% de excesso de Sb formou a fase  $\text{CoSb}_3$  mais a fase Sb. A amostra preparada com 6% de excesso de Sb tem a configuração mais próxima de uma amostra pura de  $\text{CoSb}_3$ . Em altas temperaturas, como a mobilidade das lacunas é muito maior do que a dos elétrons, as amostras com comportamento do tipo n deixam de ter como maioria os portadores devido aos elétrons e passam a ter como maioria os portadores devido as lacunas, neste caso, as amostras passam do tipo n para o tipo p.<sup>52</sup>

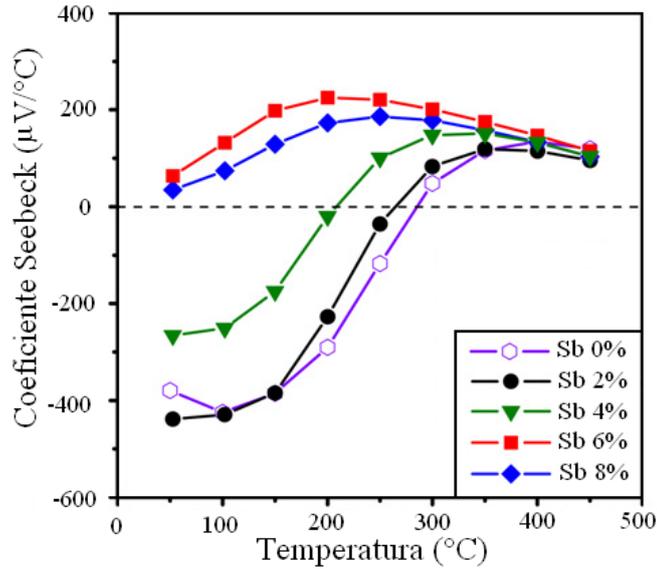


Figura 2.8: Coeficiente Seebeck de amostras de  $\text{CoSb}_{3(1+x)}$  em função da temperatura. Na legenda está expressa a quantidade percentual de  $x$ . Adaptado de Liu e colaboradores.<sup>52</sup>

A resistividade elétrica<sup>b</sup> do  $\text{CoSb}_3$  tem um comportamento característico de materiais semicondutores, ou seja, diminui com aumento da temperatura. Valores entre 100 até  $2000 \mu\Omega\cdot\text{m}$  para a resistividade elétrica são encontrados para amostras policristalinas de  $\text{CoSb}_3$ .<sup>36,47,49–51,53</sup> Um dos principais fatores que afetam a condutividade elétrica do  $\text{CoSb}_3$  é o tamanho de grão, sendo que quanto menor for o tamanho de grão, menor será a condutividade elétrica.<sup>51,54</sup> Isto ocorre porque o espalhamento dos portadores de carga aumenta conforme a densidade de contorno de grãos aumenta.<sup>54</sup> Contudo, os valores da resistividade elétrica tanto para o  $\text{CoSb}_3$  do tipo p quanto para o  $\text{CoSb}_3$  do tipo n, acima de  $450^\circ\text{C}$ , convergem para um mesmo valor.<sup>49,51</sup>

### 2.3.2 Escuterudita $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$

Por possuir uma estrutura aberta, ou seja, com baixo fator de empacotamento (aproximadamente 0,463), compostos como  $\text{CoSb}_3$  estão sujeitos à transições de fase estruturais quando submetidos a altas pressões. De fato, em 2007 um experimento realizado com a câmara de bigornas de diamante (diamond anvil cell, DAC) a temperatura ambiente revelou um tipo de reação de auto-inserção induzida por altas pressões (acima de 20 GPa) no composto  $\text{CoSb}_3$ . Nesta reação, átomos da estrutura (provavelmente antimônio) colapsam para

<sup>b</sup>A resistividade elétrica é igual ao inverso da condutividade elétrica, ou seja,  $\rho = 1/\sigma$ .

dentro da cavidade formada pelos átomos de Co e Sb originando uma nova fase, denominada  $Sb_xCoSb_{3-x}$ .<sup>13,14</sup> Esta nova fase, retida à pressão ambiente, possui um volume molar maior do que o da fase de partida. Na Figura 2.9 é representada a relação do volume relativo com a pressão de duas amostras de  $CoSb_3$ , tal como obtido a partir das medidas de difração de raios X com a DAC. As amostras submetidas a pressões de até 40 GPa (representadas com os símbolos abertos e linha tracejada) apresentaram, após o alívio da pressão (representado com os símbolos cheios e linha pontilhada), um volume relativo maior do que as amostras de partida. Indícios desta reação, denominada de reação de auto-inserção, também foram observados em pressões menores, em alta temperatura.<sup>13</sup> Reações de auto-inserção também foram observadas, em 2010, nos compostos de  $RhSb_3$  e  $IrSb_3$  a pressões de 20 GPa e 30 GPa, respectivamente, e temperatura ambiente.<sup>55</sup>

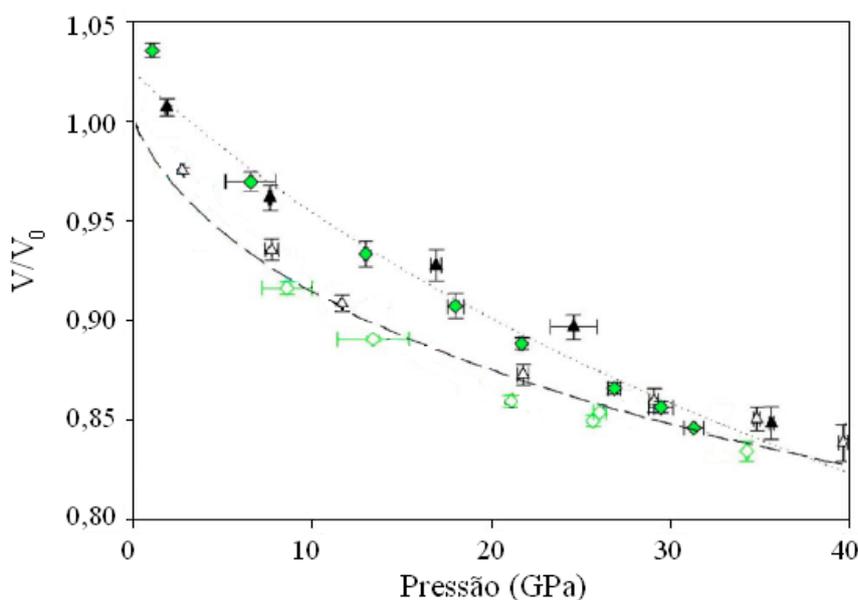


Figura 2.9: Dependência do volume relativo do  $CoSb_3$  com a pressão, tal como obtido a partir das medidas de difração de raios X por dispersão de energia com a DAC. Os símbolos abertos e cheios referem-se ao aumento e diminuição da pressão, respectivamente. Adaptado de Kraemer, *et al.*<sup>13</sup>

Relembrando que a condutividade térmica é a soma das contribuições da rede (fônons) e da contribuição eletrônica, e que para conseguir um material termoelétrico com alta figura de mérito ( $Z\bar{T} = \frac{\alpha^2 \sigma T}{k}$ ) é necessário ter alta condutividade elétrica combinada com baixa condutividade térmica, o composto  $Sb_xCoSb_{3-x}$  torna-se muito atrativo por sugerir que sua condutividade térmica seja reduzida não somente pelo átomo inserido na sua cavidade, mas também pela presença das vacâncias que irão se formar na sua estrutura cristalina. Outro fator que indica que este material pode ter um  $Z\bar{T}$  superior ao do  $CoSb_3$ , é o fato da sua

resistividade elétrica à temperatura ambiente, ser cerca de vinte vezes inferior à do  $\text{CoSb}_3$ , conforme os resultados exibidos na Figura 2.10 (a).<sup>15</sup>

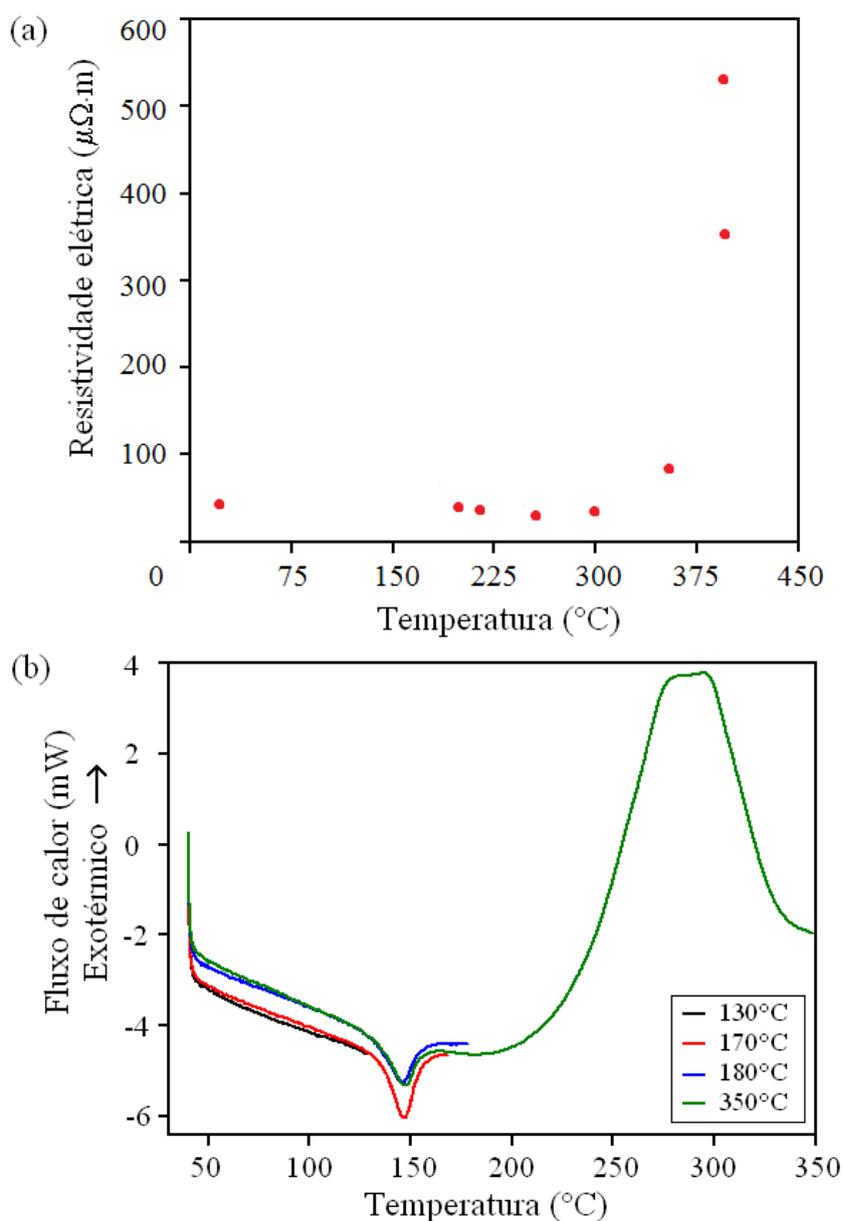


Figura 2.10: (a) Resistividade elétrica *ex situ* em função da temperatura para uma amostra rica na fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ . (b) Resultados de consecutivas análises de DSC em uma mesma amostra rica na fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  até a temperatura máxima, representada em cores diferentes. Adaptado de Miotto.<sup>15</sup>

A resistividade elétrica do  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ , medida segundo a técnica de quatro pontos, tem valor a temperatura ambiente de  $45(4) \mu\Omega\cdot\text{m}$  e conforme são realizados tratamentos térmicos, acima de  $350^{\circ}\text{C}$ , este valor converge para próximo do  $\text{CoSb}_3$ , que é de  $818(4) \mu\Omega\cdot\text{m}$  a temperatura ambiente. Este comportamento da resistividade elétrica é justificado pela reação de desinserção, ou seja,  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x} \rightarrow \text{CoSb}_3$ .<sup>15</sup> A reação de desinserção é melhor

observada em análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC), conforme apresentado na Figura 2.10 (b). Nas análises de DSC dois eventos térmicos são observados, o primeiro em torno de 145 °C e o segundo em torno de 280 °C. O primeiro evento térmico, endotérmico reversível, até o momento está sem uma explicação definitiva, enquanto que o segundo evento térmico, exotérmico irreversível, assinala a reação de desinserção, que é totalmente completada acima de 350 °C.<sup>15</sup>

Os principais objetivos desta tese são tentar produzir amostras puras de  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  com um tamanho que permita realizar medidas da condutividade térmica e coeficiente Seebeck para após estimar sua figura de mérito, esclarecer a natureza do pico endotérmico reversível apresentado nas análises de DSC e elucidar qual átomo colapsa para dentro da estrutura da escuterudita. Para realizar todos estes objetivos, no próximo capítulo são descritas as técnicas experimentais e as técnicas de análises que foram utilizadas para realizar este trabalho.

# CAPÍTULO 3

## TÉCNICAS EXPERIMENTAIS E DE ANÁLISES

Neste capítulo é descrita a síntese das amostras de  $\text{CoSb}_3$  e das amostras da fase de auto-inserção, os métodos utilizados para medir a condutividade térmica e o coeficiente Seebeck, e as condições em que os experimentos de difração de raios X, as análises Rietveld e a determinação da distribuição da densidade de carga foram realizadas.

### 3.1 SÍNTESE DO ANTIMONETO DE COBALTO

Amostras de  $\text{CoSb}_3$  foram preparadas por síntese direta a partir de seus elementos<sup>a</sup>, conforme descrito na literatura.<sup>31,41</sup> O processo da síntese pode ser visualizado resumidamente no fluxograma da Figura 3.1 (a). Quantidades estequiométricas de cobalto (99,9% - Johnson Matthey) e antimônio (99,999% - Atomergic Chem.) foram misturadas no interior de um tubo de sílica fundida recoberto internamente por um filme de carbono, obtido através da pirólise de acetona. O tubo, selado em vácuo (aproximadamente  $10^{-3}$  Pa), foi aquecido até 600 °C, a uma taxa de 2 °C/min, permanecendo por 3 horas nesta temperatura. Na segunda etapa da síntese, a ampola de sílica foi lentamente aquecida (0,5 °C/min) de 600 °C até 1050 °C e permaneceu nesta temperatura por 20 horas. A ampola com o material fundido foi rapidamente retirada do forno, resfriada com água em temperatura ambiente e recolocada no forno a 700 °C por 30 horas, a fim de garantir a formação da estrutura cristalina correta.<sup>14,57</sup> Uma fotografia da amostra ainda dentro do tubo de sílica, após o recozimento,

---

<sup>a</sup>O diagrama de fases Co-Sb pode ser visualizado no Apêndice A.<sup>56</sup>

pode ser visualizada na Figura 3.1 (b).

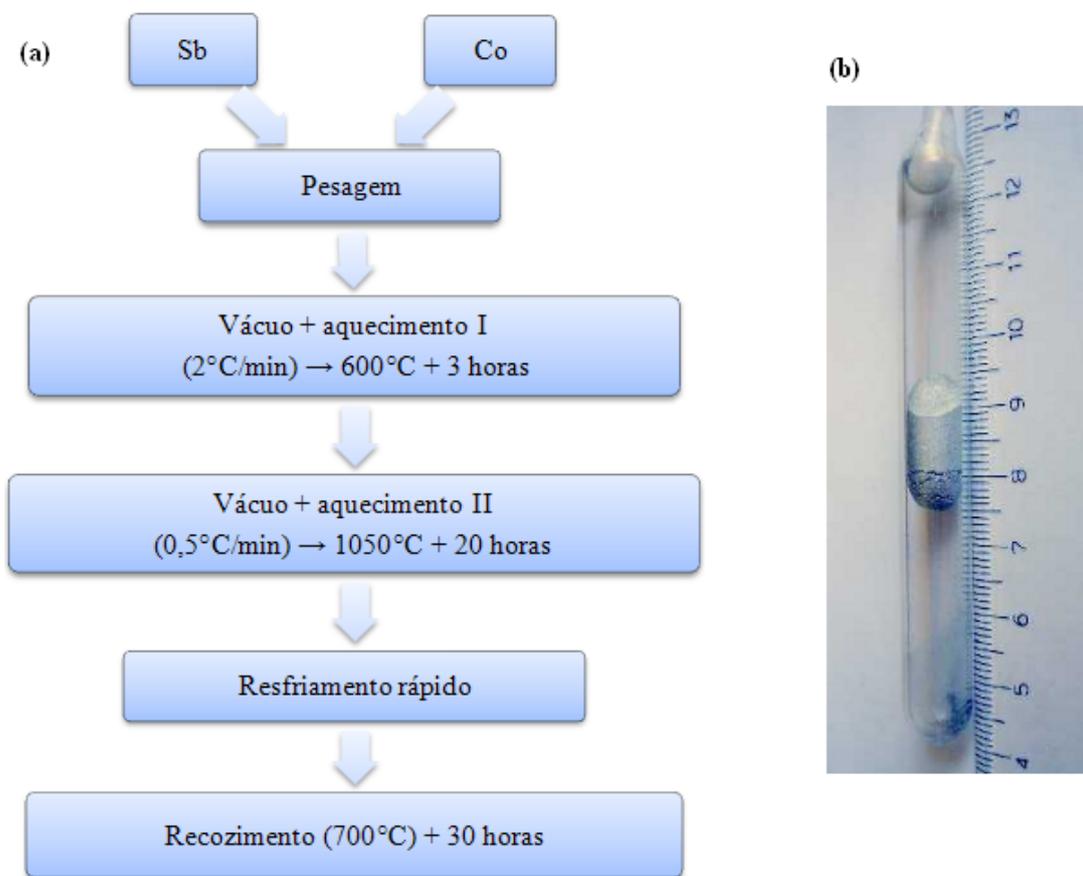


Figura 3.1: Em (a), fluxograma do procedimento de síntese do composto  $\text{CoSb}_3$  e em (b), fotografia do tubo de sílica selado no final deste processo.

Quatro lotes de amostras foram produzidas e cominuidas em um almofariz de ágata para realizar as análises por difração de raios X e confirmar a formação da escuterudita binária  $\text{CoSb}_3$ . Inicialmente, as amostras de  $\text{CoSb}_3$  continham cerca de 6% em massa de antimônio que não havia reagido. Para remover este excesso, foram realizados diferentes tratamentos térmicos à vácuo (aproximadamente  $10^{-3}$  Pa). No primeiro lote de amostras foi realizado um tratamento térmico durante 1 hora a  $600^\circ\text{C}$  e no segundo lote de amostras o tratamento térmico foi de 30 horas a  $420^\circ\text{C}$ . No terceiro lote de amostras, ao invés de realizar algum tipo de tratamento térmico para remoção do Sb que não reagiu, antes de abrir a ampola após o recozimento foram realizados novamente os aquecimentos I e II, o resfriamento rápido e o recozimento.

## 3.2 GERAÇÃO DE ALTA PRESSÃO E ALTA TEMPERATURA

Por se tratar de uma técnica não usual, a geração de alta pressão e alta temperatura utilizada neste trabalho será brevemente explicada antes de descrever o processo de síntese das amostras de auto-inserção.

O dispositivo pioneiro na geração de altas pressões (acima de 1 GPa)<sup>b</sup> foi a câmara pistão-cilindro, Figura 3.2. Este dispositivo consiste de um cilindro com pistões, feito de material de alta resistência mecânica, onde é colocada a amostra.<sup>58</sup> Os pistões são acionados por uma força externa  $F$  gerando uma pressão de compressão uniaxial sobre a amostra confinada em um volume  $V$ .<sup>59</sup>

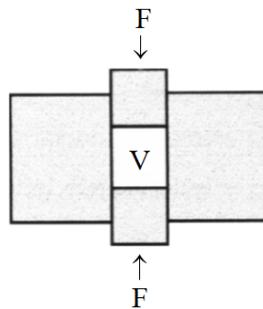


Figura 3.2: Esquema de um dispositivo pistão-cilindro. Adaptado de Soares.<sup>59</sup>

A pressão gerada neste sistema é limitada devido à baixa resistência mecânica do pistão e cilindro, atingindo no máximo cerca de 4 GPa.<sup>59</sup> Por este motivo, outras geometrias são utilizadas para geração de pressões mais elevadas, como por exemplo o sistema que utiliza câmaras de bigornas do tipo toroidal.<sup>60,61</sup> Este tipo de câmara permite atingir pressões de até 12 GPa com um volume de trabalho entre 0,3 a 1 cm<sup>3</sup>.<sup>62</sup>

As câmaras toroidais utilizadas neste trabalho são feitas de pistões construídos com metal duro (carbeto de tungstênio sinterizado com cobalto) cintados por anéis de aço embutidos sob interferência, mantendo-os num regime de compressão. Estas câmaras possuem um perfil que é a combinação de uma calota esférica central circundada por um semi-toróide, conforme pode ser observado na Figura 3.3. Entre as câmaras é colocada uma gaxeta que age como selo mecânico, sendo um transmissor de pressão quase hidrostático, termicamente estável, com baixo coeficiente de compressibilidade e baixa condutividade térmica.

A gaxeta é um disco cerâmico fabricada a partir de uma mistura de carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>), alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ligante álcool polivinílico (PVA - Airvol 540) e água

---

<sup>b</sup>1 GPa (gigapascal) = 10<sup>9</sup> Pa (pascal) = 10 kbar (quilobar) = 9869 atm (atmosferas)

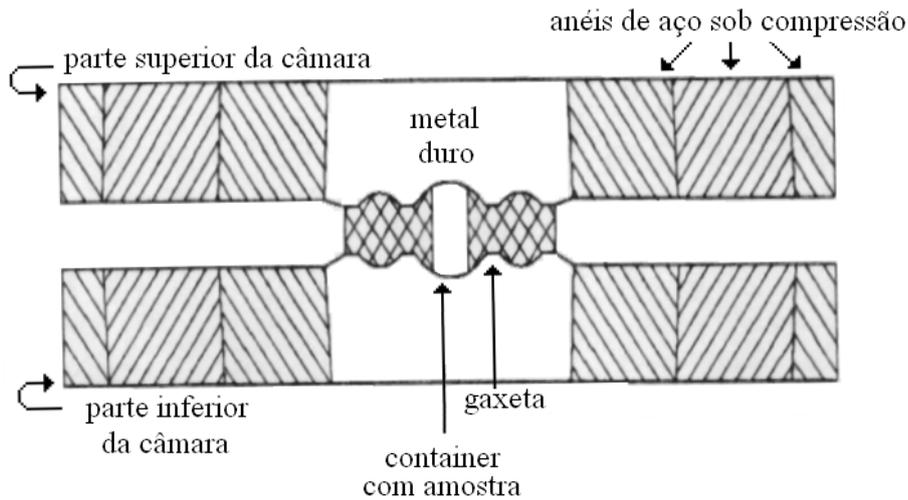


Figura 3.3: Representação, em corte transversal, das câmaras de bigorna do tipo toroidal.<sup>62</sup>

deionizada. Esta mistura sofre um processo controlado de secagem a 60 °C até atingir 4% de umidade em relação a massa da matéria seca contida na mistura. O perfil toroidal da gaxeta é obtido através da compactação do pó da mistura a aproximadamente 0,2 GPa em uma matriz apropriada. Após, as gaxetas são secas em uma estufa por uma hora à 100 °C.

Dentro da gaxeta é colocado um contêiner, formado por um conjunto de elementos, como mostrado na Figura 3.4. Cada peça tem as seguintes finalidades:

- cápsula e tampas de h-BN (nitreto de boro hexagonal): tem como objetivo confinar e isolar a amostra do grafite pois tem alta inércia química, boa condutividade térmica e, por ser um sólido macio, transmite a pressão com razoável isotaticidade.
- discos de pirofilite: proporcionam estabilidade mecânica.
- cilindro e tampas de grafite: devido à sua alta condutividade térmica e elétrica, funciona como um forno quando é permitida a passagem de corrente elétrica por ele.

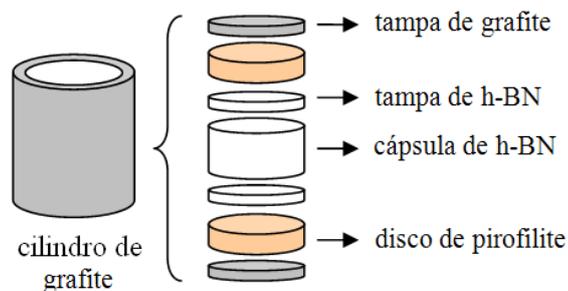


Figura 3.4: Conjunto de elementos que são colocados dentro da gaxeta. Os elementos da direita são colocados dentro do cilindro de grafite.

As dimensões da gaxeta e do conjunto de elementos descritos acima dependem do tamanho da câmara toroidal utilizada. As amostras processadas em alta pressão e alta temperatura foram produzidas em prensas hidráulicas de 400 tf e 1000 tf, no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA) da UFRGS. Na Figura 3.5 (a) pode ser observada uma fotografia da prensa hidráulica de 400 tf e, abaixo, na Figura 3.5 (b), a fotografia das câmaras toroidais com uma gaxeta deformada no centro, após um processamento em alta pressão nesta prensa.

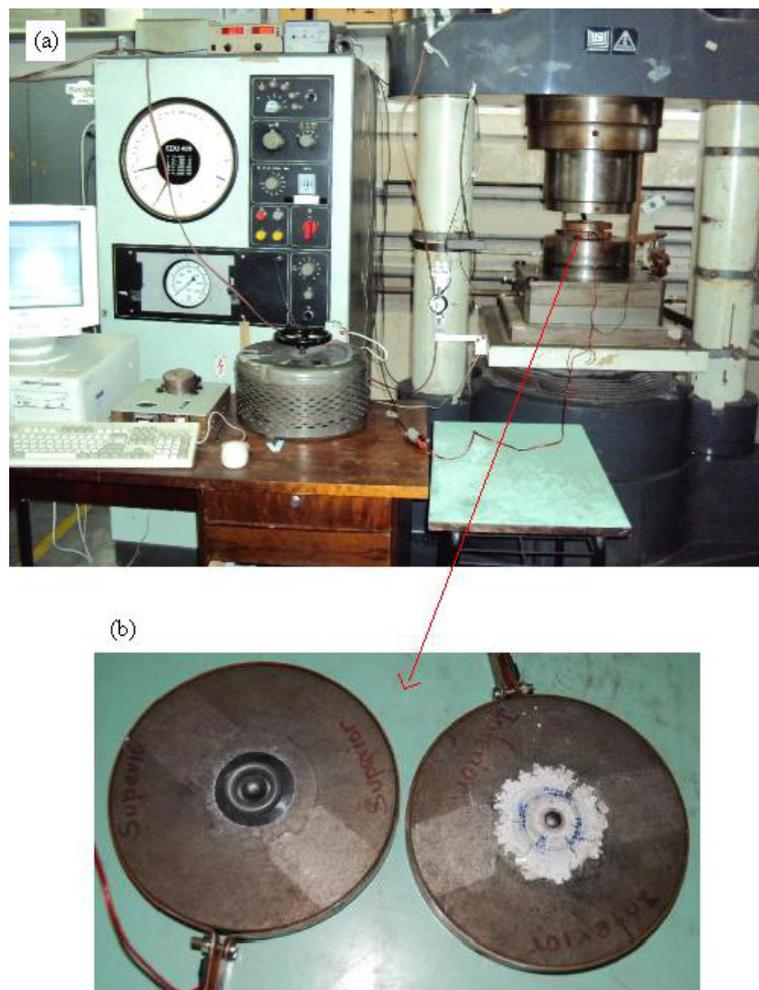


Figura 3.5: Em (a), prensa de 400 tf e em (b) câmaras toroidais com uma gaxeta deformada no centro após processamento em alta pressão.

Em função da geometria da câmara toroidal ser bastante complexa, a pressão a que a amostra está submetida não pode ser calculada simplesmente a partir da razão entre a força e área. Por isto, para conhecer a pressão que está sendo aplicada na amostra é realizada uma medida indireta, baseada no fato de que a resistividade elétrica de alguns materiais varia bruscamente quando sofrem transições de fase causadas pelo aumento da pressão.<sup>60</sup> Os materiais de referência utilizados neste trabalho foram o bismuto (Bi) e o itérbio (Yb). Os

valores de pressão em que ocorrem as transformações de fase sólido-sólido do Bi e do Yb à temperatura ambiente são mostrados na Tabela 3.1. Os materiais de referência da calibração de pressão são usualmente chamados de calibrantes.

Tabela 3.1: Valores de pressão em que ocorrem as transformações de fase dos materiais de referência utilizados para calibração de pressão à temperatura ambiente.<sup>60</sup>

Composto	Pressão (GPa)
Bismuto I-II	2,50
Bismuto II-III	2,67
Itérbio	4,0
Bismuto V-VII	7,7

Na calibração de pressão, o cilindro de grafite é cortado na horizontal e um pequeno circuito é centrado entre a tampa e a cápsula de h-BN. Este circuito é montado com finas e estreitas lâminas de calibrantes e cobre sobre um papel cartolina que tem como objetivo fazer o isolamento elétrico entre as duas partes do forno de grafite. Para a prensa de 400 tf, a cartolina tem área total de aproximadamente 38,5 mm<sup>2</sup>. Um esquema desta montagem pode ser observado na Figura 3.6.

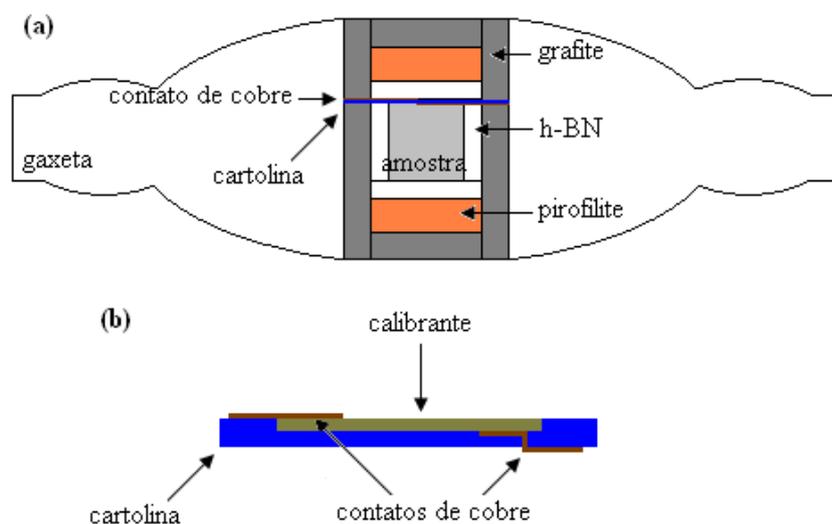


Figura 3.6: Em (a), montagem para calibração de pressão dentro da gaxeta e em (b), esquema ampliado da montagem do circuito elétrico.

Durante o processo de calibração de pressão, é aplicada uma corrente elétrica constante entre as câmaras e, conforme a força gerada pela prensa aumenta, é medida a diferença de potencial elétrico no material calibrante, a qual varia proporcionalmente com a resistência elétrica. Os sinais correspondentes à diferença de potencial e à força aplicada na prensa são

enviados para um computador, que expressa estas informações através de um gráfico, como mostrado na Figura 3.7 (a). Após determinar as forças onde ocorrem as variações bruscas na diferença de potencial dos calibrantes, é possível traçar uma curva que relaciona a pressão sobre a amostra com a força aplicada pela prensa, tal como mostrado na Figura 3.7 (b). A calibração de pressão é extremamente dependente da configuração utilizada no experimento e é reprodutível com uma precisão de  $\pm 0,5$  GPa para pressões próximas a 6,0 GPa.<sup>60,63</sup>

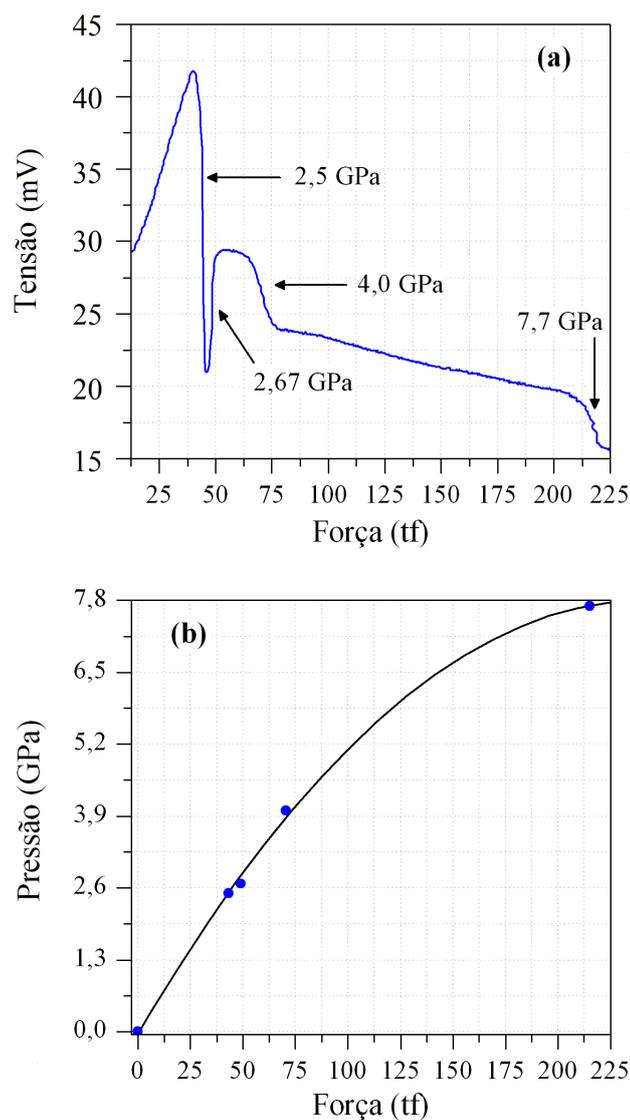


Figura 3.7: Gráfico (a) que expressa a queda de potencial elétrico no material calibrante versus força aplicada pela prensa de 400 tf e (b) pressão na amostra versus força aplicada pela prensa.

Para determinar a temperatura a que a amostra está sendo submetida, são realizadas calibrações de temperatura nas pressões em que se deseja estudar o material. Na montagem da calibração de temperatura é colocado um termopar dentro da gaxeta, de tal forma que atravesse perpendicularmente a lateral da amostra, conforme representado na Figura 3.8.

Uma vez que esta calibração é realizada, não há necessidade de utilizar termopar durante os processamentos.

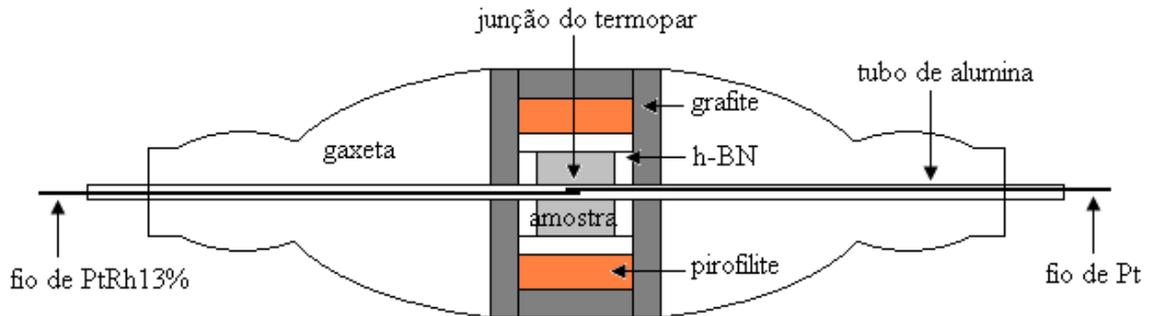


Figura 3.8: Representação da montagem utilizada para calibração de temperatura.

As calibrações de temperatura foram realizadas com um termopar do tipo R (Pt-PtRh13%) dentro de um tubo de alumina, com 1,7 mm de diâmetro externo, que tem por finalidade manter o isolamento elétrico. Tanto os fios que passam dentro do tubo de alumina quanto o próprio tubo de alumina que passa através da gaxeta e da amostra devem estar ajustados, evitando espaços livres que possam comprometer o experimento no momento da compressão.

A calibração de temperatura é realizada submetendo os terminais das câmaras toroidais a uma diferença de potencial elétrico (controlado por um transformador de potência), e medindo os sucessivos aumentos de temperatura no termopar. Um gráfico da temperatura no termopar versus a potência elétrica dissipada no forno de grafite que envolve a amostra é mostrado na Figura 3.9.

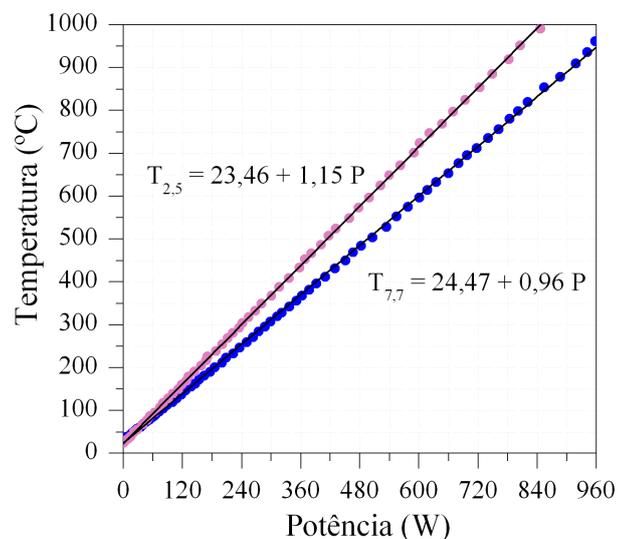


Figura 3.9: Gráfico da temperatura versus a potência aplicada nas câmaras toroidais a 2,5 GPa (rosa) e a 7,7 GPa (azul). Em cada pressão é ajustada uma reta de calibração.

Com as curvas ajustadas das calibrações de pressão e temperatura, é possível realizar experimentos mantendo o controle da força e da potência elétrica aplicada na prensa. Toda vez que o lote das gaxetas ou algum elemento que é colocado dentro das gaxetas é alterado, como por exemplo a amostra ou o tipo de grafite usado para confeccionar os cilindros, todas as calibrações devem ser refeitas.

### 3.3 SÍNTESE DA FASE DE AUTO-INSERÇÃO

A melhor condição de pressão, temperatura e tempo necessário para produzir amostras de auto-inserção ( $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ ) com as câmaras toroidais, foi determinado por meio de diferentes processamentos na prensa hidráulica de 400 tf. Inicialmente, o pó de  $\text{CoSb}_3$  foi pré-compactado em um aparato pistão-cilindro a 0,3 GPa gerando uma amostra cilíndrica com volume de aproximadamente  $18,4 \text{ mm}^3$ . A amostra pré-compactada foi cuidadosamente confinada dentro da cápsula de h-BN e inserida dentro do forno de grafite. Uma amostra típica resultante de um processamento a alta pressão e alta temperatura na prensa de 400 tf é mostrada na Figura 3.10. Estas amostras tinham aproximadamente 3 mm de diâmetro e 2,5 mm de altura.



Figura 3.10: Amostra processada a 7,7 GPa e 550 °C na prensa de 400 tf.

As pressões estudadas foram de 2,5 GPa, 4,0 GPa, 5,5 GPa e 7,7 GPa. A temperatura variou de 150 °C até 650 °C, e o tempo em que as amostras ficaram submetidas a uma determinada pressão e temperatura variou de 0,5 a 180 minutos. A pressão de 5,5 GPa foi obtida pela interpolação da curva de calibração de pressão determinada a partir dos 4 pontos fixos dos calibrantes.

A pressão ideal para produzir a fase de auto-inserção foi determinada mantendo fixa a temperatura e o tempo de processamento enquanto era variada a pressão. Após, a pressão e o tempo de processamento foram fixados enquanto era variada a temperatura. E por fim, a pressão e a temperatura eram mantidas fixas enquanto o tempo de processamento era variado.

### 3.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As análises por difração de raios X foram realizadas com a geometria Bragg-Brentano, em condições ambiente, com um difratômetro Siemens D500 do Instituto de Física da UFRGS e com um difratômetro Shimadzu XRD 6000 do Laboratório de Caracterização de Materiais da UCS. Ambos operaram com radiação Cu  $K\alpha$  ( $\lambda = 1,5404 \text{ \AA}$ ), com monocromador de grafite no feixe secundário e fizeram uma varredura angular de  $12^\circ$  a  $56^\circ$ .

Para as análises realizadas no difratômetro Siemens D500 a tensão e a corrente do tubo de Cu foram de 40 kV e 17,5 mA, respectivamente, em porta-amostra de vidro e com tempo de aquisição de 6,67 s para cada ponto. Para as medidas feitas com difratômetro Shimadzu XRD 6000 a tensão e a corrente do tubo de Cu foram de 40 kV e 30 mA, em porta-amostra de silício monocristalino (cortado no plano 511) e com tempo de aquisição de 4 s para cada ponto.

Análises de difração de raios X com radiação síncrotron foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas/SP, na linha de alta resolução XPD D10B. O modo de alta resolução permite separar picos de Bragg que estão muito próximos, como os picos da fase de  $\text{CoSb}_3$  e da fase de auto-inserção.<sup>64,65</sup>

A radiação síncrotron foi monocromatizada por um duplo cristal de Si(111). O feixe de raios X era 95% polarizado e tinha comprimento de onda  $\lambda = 1,23857 \text{ \AA}$ , tal como determinado através da análise dos picos de Bragg de uma amostra padrão de silício (NIST SRM640c).<sup>66</sup> As medidas foram realizadas com geometria  $\theta$ - $2\theta$  e com cristal analisador de Ge(111) instalado na frente do detector (cintilador). Os dados foram coletados numa faixa de  $10^\circ$  a  $120^\circ$ .

Para amostras medidas em condições ambiente, o porta-amostra utilizado foi de alumínio e, para medidas realizadas a  $155^\circ\text{C}$ , foi utilizado porta-amostra de cobre, no interior de um criostato, a uma pressão de  $10^{-5}$  Pa. O porta-amostra foi conectado ao goniômetro com quatro eixos ajustável no difratômetro circular Huber 4+2. O aquecimento das amostras foi realizado com um criostato comercial de circuito fechado de hélio que permitia a regulação da temperatura. Mais detalhes sobre a técnica de difração de raios X se encontram no Apêndice B.

### 3.5 ANÁLISE RIETVELD

O método Rietveld, cujo desenvolvimento iniciou-se em 1969, permite extrair informações detalhadas acerca de estruturas cristalinas e magnéticas a partir de dados de difração de nêutrons e raios X.<sup>67</sup> Este método, amplamente utilizado na área de Ciência dos Materiais, consiste no ajuste de um modelo teórico aos dados de difração de raios X ou nêutrons, otimizando os parâmetros visando à minimização dos desvios quadráticos entre os valores calculados e os experimentais.<sup>68</sup>

As análises Rietveld foram realizadas com os programas computacionais FullProf e Rietan-FP.<sup>69,70</sup> Uma função do tipo pseudo-Voigt foi usada para ajustar os perfis dos picos de Bragg. Os parâmetros específicos que foram refinados de cada fase foram os seguintes:

- Fator de escala;
- Parâmetros de rede e ângulos ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ );
- Parâmetros de largura a meia altura ( $U$ ,  $V$ ,  $W$ );
- Parâmetros de assimetria;
- Coordenadas fracionárias do  $i$ -ésimo átomo ( $x_i, y_i, z_i$ );
- Fator de temperatura ou deslocamento global isotrópico ( $B_{ov}$ );
- Fator de temperatura ou deslocamento atômico isotrópico ( $B_i$ );
- Fator de ocupação do  $i$ -ésimo átomo ( $occ$ ).

Os parâmetros globais refinados, ou seja, os parâmetros que dependem das condições experimentais, foram os seguintes:

- Parâmetros do background utilizando pontos ajustados manualmente no difratograma ou ajustando um polinômio de Legendre;<sup>71</sup>
- Ponto zero do detector (*zero-shift*);
- Deslocamento da superfície da amostra em relação ao eixo do goniômetro.

Quando utilizado um polinômio de Legendre para descrever o background, dez coeficientes foram ajustados. Nem sempre o fator de temperatura foi refinado porque quando

a qualidade dos dados experimentais era inferior, como por exemplo nos DRX de amostras sólidas compactadas (não cominuídas) este parâmetro convergia para valores não válidos fisicamente. Nestes casos, o fator de temperatura era mantido fixo com valores obtidos em refinamentos de melhor qualidade.

A ordem de refinamento de cada parâmetro foi cuidadosamente elaborada dependendo do formato da amostra (compactada ou pó), da qualidade dos dados experimentais e do equipamento utilizado. Através dos refinamentos Rietveld foi possível determinar as quantidades percentuais de cada fase presente nas amostras e determinar os fatores de estrutura utilizados como partida na construção da distribuição de carga da fase produzida em alta pressão e alta temperatura.

### 3.6 DISTRIBUIÇÃO DA DENSIDADE DE CARGA

A distribuição da densidade de carga de um material pode ser obtida através de medidas de difração de raios X, que fornecem informações do módulo quadrado do fator de estrutura,  $|F|^2$ . O fator de estrutura pode ser escrito como a transformada de Fourier da distribuição da densidade de carga  $\rho(\vec{r})$ ,

$$F(\vec{H}) = \int_V \rho(\vec{r}) e^{2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}} dV \quad (3.1)$$

onde  $V$  é o volume da célula unitária,  $\vec{H}$  é o vetor da rede recíproca e  $\vec{r}$  é o vetor posição.<sup>72,73</sup>

O vetor da rede recíproca é dado por  $\vec{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ , onde  $h$ ,  $k$  e  $l$  são os índices de Miller e  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$  e  $\mathbf{c}^*$  são os vetores do espaço recíproco<sup>c</sup>. Já o vetor posição é dado por  $\vec{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}$ , onde  $x$ ,  $y$  e  $z$  são as coordenadas cristalinas fracionárias e  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  e  $\mathbf{c}$  são os vetores base da célula unitária.

A distribuição da densidade de carga pode ser obtida pela transformada inversa de Fourier da expressão 3.1. Como  $F(\vec{H})$  não é contínuo e é diferente de zero apenas nos pontos da rede recíproca, a distribuição da densidade de carga pode ser escrita na forma discretizada,

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} F(\vec{H}) e^{-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}} \quad (3.2)$$

---

<sup>c</sup>Onde  $\mathbf{a}^* = 1/\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}^* = 1/\mathbf{b}$  e  $\mathbf{c}^* = 1/\mathbf{c}$ .

Resolvendo o produto entre os vetores  $\vec{H}\vec{r}$  da equação 3.2,

$$\rho_{xyz} = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (3.3)$$

Note que o fator de estrutura é uma grandeza complexa, caracterizada pelo seu módulo e ângulo de fase. Em um experimento de difração por raios X, a informação da fase da onda espalhada é perdida mas, como escrito inicialmente, é possível obter o módulo quadrado do fator de estrutura, que é diretamente proporcional a intensidade dos picos de Bragg.

Em um cristal com centro de simetria, existem centros de inversão em posições especiais na célula unitária e, portanto, a fase da onda espalhada é igual a 0 ou 180°. Neste caso, a parte imaginária dos fatores de estrutura é igual a zero. O composto CoSb<sub>3</sub> pertence a um grupo espacial de simetria centrosimétrico, portanto  $|F_{hkl}| = |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|$  e ambos são representados por números reais.

Os fatores de estrutura são obtidos através dos picos de Bragg do difratograma, mas a qualidade e quantidade destes picos são limitadas. Portanto, o método que utiliza a transformada de Fourier para determinar a  $\rho_{xyz}$  está sujeito a problemas, tais como a geração de densidade de cargas negativas e erros de truncamento da soma dos termos contendo os fatores de estrutura. Para corrigir estes problemas é necessário um método que permita extrair a melhor estimativa para  $\rho_{xyz}$  compatível com um conjunto finito de fatores de estrutura obtidos nas análises de difração de raios X. Uma estratégia utilizada para reduzir estes problemas é o método da maximização da entropia.

### 3.6.1 Método da Maximização da Entropia

O método da maximização da entropia (MEM, do inglês *Maximum-Entropy Method*), aplicado na área da Cristalografia, foi proposto em 1982 por Collins.<sup>74</sup> Quando utilizado para determinar a distribuição da densidade de carga a partir de dados de difração de raios X, este método tem algumas vantagens sobre o método da transformada de Fourier. Particularmente, com este método as reflexões sobrepostas e as reflexões não observadas podem ser levadas em consideração.<sup>70,75</sup>

O conceito da entropia usado no MEM foi criado em 1948 por Claude Shannon

como parte do desenvolvimento de uma teoria que visava obter informações de um sistema a partir da distribuição das probabilidades.<sup>76</sup> A entropia da informação de Shannon ( $S$ ) é dada por

$$S = - \sum_{j=1}^N P_j \log P_j \quad (3.4)$$

onde  $P_j$  é a distribuição de probabilidade do evento  $j$ .

A entropia de Shannon, no contexto físico, não é a entropia termodinâmica mas uma medida da quantidade de informação que falta para descrever um determinado sistema.<sup>77</sup> Em 1957, Jaynes aplicou a teoria estatística Bayesiana<sup>d</sup> no contexto da teoria de Shannon e relacionou a entropia termodinâmica e a entropia da informação propondo que a entropia termodinâmica deveria ser vista como uma aplicação da teoria da informação de Shannon, ou seja, a entropia termodinâmica pode ser interpretada como uma estimativa da quantidade de informação de Shannon necessária para definir o estado microscópico de um sistema.<sup>78,79</sup>

O MEM é aplicável a qualquer problema com espaço de hipóteses bem definido e que possua alguma informação inicial, ou seja, este método está sujeito a vínculos. Ao aplicar o MEM a dados de difração de raios X, com objetivo de determinar estruturas cristalinas, é obtida a distribuição de densidade de carga que é consistente as intensidades observadas nos dados de difração. Para isto, as intensidades das ondas espalhadas no espaço recíproco são convertidas em densidades de carga preenchendo o espaço real, podendo ser visualizadas em três dimensões.<sup>80</sup>

Sendo a distribuição da densidade de carga na célula unitária representada em pixels ( $N_a$ ,  $N_b$  e  $N_c$ ) ao longo dos eixos  $A$ ,  $B$  e  $C$ ,  $N (= N_a N_b N_c)$  o número total de pixels na célula unitária,  $\rho_k$  a densidade normalizada na posição  $\vec{r}$  no espaço 3D,  $\rho(\vec{r})$  a densidade na posição  $\vec{r}$ , e  $\tau_k$  a densidade normalizada na posição  $\vec{r}$  derivada de uma informação prévia, a entropia de informação é

$$S = - \sum_{k=1}^N \rho_k \ln \left( \frac{\rho_k}{\tau_k} \right) \quad (3.5)$$

---

<sup>d</sup>A teoria Bayesiana, derivada do Teorema de Bayes, permite quantificar a probabilidade condicionada a uma informação inicial, que pode estar incompleta ou equivocada.

com

$$\rho_k = \frac{\rho(\vec{r})}{\sum_{k=1}^N \rho(\vec{r})} \quad (3.6)$$

A entropia de informação da densidade de carga é maximizada sujeita aos seguintes vínculos,

$$\rho_k > 0, \quad (3.7)$$

$$C_F = \sum_1^{M_F} \left[ \frac{|F(calc) - F(obs)|}{\sigma_e(|F(obs)|)} \right]^2 = M_F, \quad (3.8)$$

$$C_N = \sum_{k=1}^N \rho_k = 1, \quad (3.9)$$

onde  $M_F$  é o número total de reflexões das fases conhecidas,  $F(calc)$  é o fator de estrutura calculado de uma reflexão  $hkl$ ,  $F(obs)$  é o fator de estrutura observado da reflexão  $hkl$  e  $\sigma_e$  é o desvio padrão estimado do  $|F(obs)|$ . A equação 3.7 impede que a distribuição da densidade de carga tenha valores negativos. O vínculo  $C_F$ , dado pela equação 3.8, garante a concordância entre as grandezas experimentais e as mesmas grandezas calculadas. O vínculo  $C_N$ , dado pela equação 3.9 de normalização, é um vínculo sobre o número total de elétrons na célula unitária.

As informações das reflexões sobrepostas podem ser acrescentadas no MEM adicionando o vínculo  $C_G$ ,

$$C_G = \sum_1^{M_G} \left[ \frac{|G(calc) - G(obs)|}{\sigma_e(|F(obs)|)} \right]^2 = M_G \quad (3.10)$$

com

$$G^2(calc) = \frac{\sum_{i=1}^L m_i |F(calc)|^2}{\sum_{i=1}^L m_i} \quad (3.11)$$

onde  $M_G$  é o número total dos grupos das reflexões sobrepostas,  $G(obs)$  é o somatório das

intensidades integradas das reflexões sobrepostas de um determinado grupo,  $L$  é o número de reflexões sobrepostas em um determinado grupo e  $m_i$  é a multiplicidade da  $i$ -ésima reflexão.

Os valores  $F(obs)$  são obtidos a partir da análise dos dados experimentais e  $F(calc)$  são calculados pela transformada de Fourier da densidade de carga  $\rho_k$ ,

$$F(calc) = n_e \sum_{k=1}^N \rho_k e^{2\pi i \vec{H} \vec{r}}, \quad (3.12)$$

onde  $n_e$  é o número total de elétrons da célula unitária.

Os vínculos expressos pelas equações 3.8, 3.9 e 3.10 são inseridos no cálculo da maximização da entropia pelo uso de multiplicadores de Lagrange.<sup>78</sup> Dado  $\lambda_l$  o multiplicador de Lagrange para  $C_F$  e  $C_G$  e  $\mu_l$  o multiplicador de  $C_N$ , tem-se<sup>81</sup>

$$Q = S - \frac{\lambda_l}{2} \left( \frac{C_F + C_G}{M_F + M_G} - 1 \right) - \mu_l (C_N - 1) \quad (3.13)$$

onde  $Q$  representa a quantidade de informação necessária para descrever  $\rho_k$  sujeita às restrições.

A equação 3.13 é maximizada quando o conjunto das derivadas parciais de  $Q$  com relação a  $\rho_k$ ,  $\lambda_l$  e  $\mu_l$  é igual a zero:

$$\frac{\partial Q}{\partial \rho_k} = 0 \quad (3.14)$$

$$\frac{\partial Q}{\partial \lambda_l} = 0 \quad (3.15)$$

$$\frac{\partial Q}{\partial \mu_l} = 0 \quad (3.16)$$

Resolvendo estas três derivadas parciais e o sistema gerado por elas, tem-se a densidade  $\rho_k$  ( $k = 1, 2, 3, \dots, N$ ),<sup>81</sup>

$$\rho_k = \frac{\tau_k}{Z} e^{(-\lambda_l \frac{\partial C}{\partial \rho_k})} \quad (3.17)$$

com

$$Z = \sum_{k=1}^N \tau_k e^{\left(-\lambda_l \frac{\partial C}{\partial \rho_k}\right)}, \quad (3.18)$$

$$C = \frac{C_F + C_G}{2(M_F + M_G)} \quad (3.19)$$

O valor de  $\rho_k$  em cada ponto da cela unitária é refinado por um processo iterativo até que a densidade de carga seja compatível com os fatores de estrutura observados das reflexões  $hkl$  e das reflexões sobrepostas. Como  $\tau_k$  é obtido dos fatores de estrutura encontrados pelo refinamento Rietveld dos dados experimentais, para minimizar o viés introduzido pelo modelo estrutural, o método da maximização da entropia baseado no ajuste do padrão, MPF (do inglês *MEM-based Pattern Fitting*), foi usado para a determinar a distribuição de densidade de carga da fase de auto-inserção.<sup>70,82,83</sup>

### 3.6.2 MEM-baseado no Ajuste do Padrão

O método da maximização da entropia baseado no ajuste do padrão (MPF) é um processo iterativo no qual os fatores de estrutura iniciais são extraídos da análise de Rietveld e a primeira densidade de carga é obtida com o MEM. Um novo conjunto de fatores de estrutura é, por sua vez, calculado pela transformada de Fourier das distribuição de densidade de carga obtidas da análise MEM. Estes fatores de estrutura são fixados e utilizados para ajustar um novo padrão de difração aos dados experimentais, refinando somente os parâmetros não relacionados à estrutura, isto é, fator de escala, perfil dos picos de Bragg, parâmetros de rede e background (não incluindo posições atômicas).<sup>75</sup> Deste refinamento resulta um novo conjunto de fatores de estrutura que retorna para o MEM. Este processo iterativo continua até que a convergência seja alcançada.<sup>83</sup> Um esquema resumido deste procedimento pode ser observado na Figura 3.11.

A distribuição da densidade de carga da fase de auto-inserção foi construída a partir dos dados de DRX-S de alta resolução. As análises Rietveld e os refinamentos do padrão ajustado (MPF) foram realizados com o programa computacional Rietan-FP.<sup>70,82,83</sup> Os cálculos de maximização da entropia foram calculadas com o programa PRIMA e a visualização, em 3D, das distribuições de carga na célula unitária foi realizada com o programa

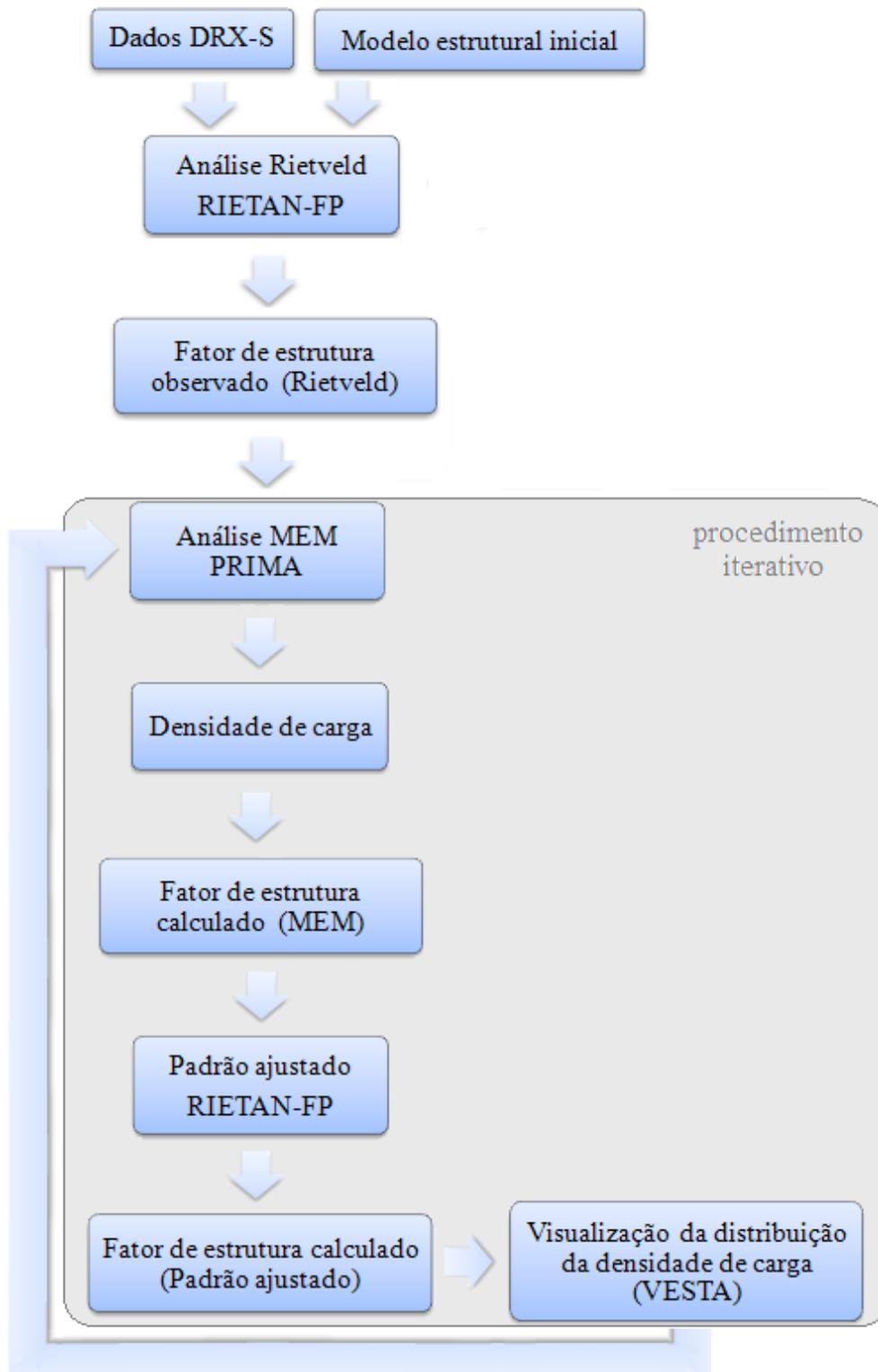


Figura 3.11: Refinamento estrutural pela análise Rietveld/MEM seguido pelo MPF em um processo iterativo. Adaptado de Izumi.<sup>75</sup>

VESTA<sup>e,72</sup>

Um total de 215 fatores de estrutura foram obtidos experimentalmente e usados nestes cálculos. A célula unitária foi dividida em  $100 \times 100 \times 100$  pixels e o número total de elétrons foi fixado em 1440e. O modelo estrutural inicial utilizado para realizar o refinamento Rietveld foi o do  $\text{CoSb}_3$ .<sup>44</sup> Uma função split pseudo-Voigt foi usada para ajustar o perfil dos picos de Bragg e um polinômio de Legendre com 10 parâmetros ajustáveis foi traçado para descrever o background.<sup>71</sup> No Apêndice C pode ser observado um exemplo de arquivo de entrada e saída usados no processo de MPF.

### 3.6.3 Cálculo da Carga Eletrônica

O valor da carga eletrônica associado a um máximo da distribuição da densidade de carga pode ser obtido segundo o formalismo de Bader.<sup>16</sup> Este método oferece uma maneira auto-consistente de partição de cargas atômicas baseado na teoria AIM (*Atoms in Molecules*), ou seja, o sistema é dividido em regiões tridimensionais determinadas pela superfície de fluxo zero,

$$\nabla\rho(\vec{r}) \cdot \hat{n} = 0 \quad (3.20)$$

onde  $\nabla\rho(\vec{r})$  é o vetor gradiente da densidade de carga total e  $\hat{n}$  é o vetor unitário normal à superfície de partição.<sup>84</sup> Neste contexto, o átomo é delimitado pela superfície de fluxo zero.

O valor da carga atômica atribuída a um átomo  $i$  é determinado pela integral sobre a região de fluxo zero ao redor do respectivo máximo de densidade de carga,

$$q_i = \int_{\Omega_i} \rho(\vec{r}) dr \quad (3.21)$$

onde  $\Omega_i$  é a região do espaço em torno do átomo  $i$ .

Com o resultado obtido da distribuição da densidade de carga, uma estimativa do valor da carga de cada átomo da célula unitária da escuterudita foi determinada com um programa de análise Bader.<sup>16,85-87</sup> No método Bader, os átomos não são necessariamente

---

<sup>e</sup>Estes programas computacionais são gratuitos e podem ser obtidos nas páginas: [http : //homepage.mac.com/fujioizumi/download/downloadEng.html](http://homepage.mac.com/fujioizumi/download/downloadEng.html) e [http : //www.geocities.jp/kmo\\_mma/crystal/en/vesta.html](http://www.geocities.jp/kmo_mma/crystal/en/vesta.html).

esféricos, isto é, a posição dos centróides de carga não precisam coincidir com as coordenadas nucleares.<sup>88</sup>

### 3.7 DETERMINAÇÃO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA

A condutividade térmica  $k$  foi calculada a partir da medida da difusividade térmica  $D$  através da seguinte relação,

$$k = DC_p d \quad (3.22)$$

onde  $C_p$  é a capacidade calorífica e  $d$  é a densidade da amostra.

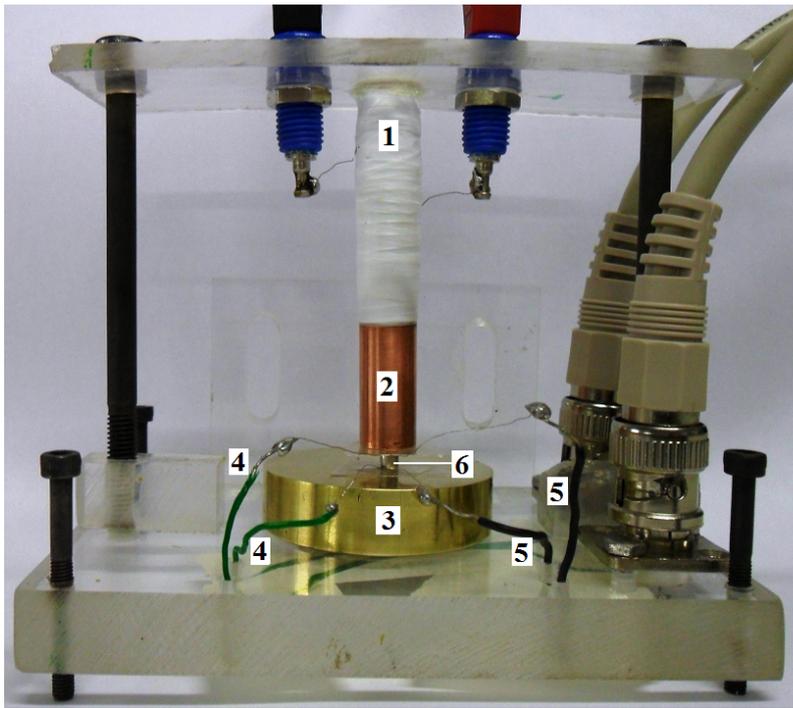
As medidas da difusividade térmica foram realizadas por *laser flash heating*, com um equipamento Netzsch LFA 427, no Laboratório da Netzsch em Selb, na Alemanha, em atmosfera de argônio entre a temperatura ambiente até 400 °C. As faces das amostras foram revestidas com grafite de modo a aumentar a absorção do laser pela superfície frontal e para aumentar a emissividade da superfície oposta.

As amostras utilizadas nestes experimentos foram preparadas nas mesmas condições das amostras utilizadas para medição do coeficiente Seebeck, ou seja, uma amostra de antimoneto de cobalto compactada a 2,5 GPa, 500 °C por 30 min e outra a 7,7 GPa, 550 °C por 10 min. Estas amostras foram produzidas na prensa de 1000 tf e tinham formato cilíndrico com cerca de 6 mm de diâmetro por 4 mm de altura.

O mesmo valor de  $C_p$  foi utilizado para o calcular a condutividade térmica do  $\text{CoSb}_3$  e da fase de alta pressão e alta temperatura, e este valor foi obtido da literatura.<sup>89</sup> As densidades foram calculadas a partir da razão entre a massa e o volume da amostra.

### 3.8 DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE SEEBECK

A medida do coeficiente Seebeck foi realizada com um dispositivo construído por Gustavo R. Ramos no Laboratório de Física da UCS. Este dispositivo é constituído de um multímetro digital Fluke 8846A de alta impedância ( $Z \approx 10 \text{ G}\Omega$ ), uma fonte de corrente contínua Minipa MPL-1303, uma chave seletora e um sistema de fixação da amostra (Figura 3.12).



- 1 - resistência elétrica
- 2 - cilindro maciço de cobre (reservatório quente)
- 3 - disco de latão (reservatório frio)
- 4 - fios de Ni-Cr
- 5 - fios de Cu-Ni
- 6 - amostra

Figura 3.12: Sistema de fixação da amostra para medição do coeficiente Seebeck próximo à temperatura ambiente.

A fonte de corrente contínua permite aquecer controladamente uma resistência elétrica que está enrolada no cilindro maciço de cobre que, por sua vez, está em contato com o topo da amostra (isolada eletricamente). A parte inferior da amostra, também isolada eletricamente, está em contato com um disco de latão que funciona como um dissipador de calor. Dois pares de fios de Ni-Cr e Cu-Ni são unidos com auxílio de uma solda ponto e cada junção é colocada em contato com o topo e com a base da amostra. A chave seletora permite medir a diferença de potencial elétrico entre os fios de Ni-Cr ou Cu-Ni, que estão conectados no topo e na base da amostra e, também, a temperatura no topo ( $T_q$ , temperatura do ponto quente) ou na base ( $T_f$ , temperatura do ponto frio), através da junção dos fios Ni-Cr/Cu-Ni (termopar do tipo E).

Partindo da definição do coeficiente Seebeck, a ddp entre  $T_q$  e  $T_f$  é

$$\Delta V = \int_{T_{amb}}^{T_q} \alpha_{fio} dT + \int_{T_q}^{T_f} \alpha_a dT + \int_{T_f}^{T_{amb}} \alpha_{fio} dT \quad (3.23)$$

onde  $\Delta V$  é a diferença de potencial elétrico medida com um determinado fio (Ni-Cr ou Cu-Ni),  $\alpha_{fio}$  é o valor do coeficiente Seebeck do fio utilizado para obter a ddp,  $\alpha_a$  é o valor do coeficiente Seebeck da amostra e  $T_{amb}$  é a temperatura ambiente. Rearranjando a equa-

ção 3.23,

$$\Delta V = \int_{T_f}^{T_q} \alpha_{fio} dT + \int_{T_q}^{T_f} \alpha_a dT \quad (3.24)$$

$$\Delta V = \int_{T_f}^{T_q} (\alpha_{fio} - \alpha_a) dT \quad (3.25)$$

Para pequenas variações de temperatura  $T_q - T_f$ ,

$$\Delta V = (\alpha_{fio} - \alpha_a)(T_q - T_f) \quad (3.26)$$

Neste caso, o coeficiente Seebeck da amostra pode ser obtido de

$$\alpha_a = \alpha_{fio} + \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (3.27)$$

onde  $\Delta T = T_f - T_q$ .

Contudo, para obter  $\alpha_a$  é necessário conhecer  $\alpha_{fio}$  do chromel (Ni-Cr) ou do constantan (Cu-Ni) em função da temperatura. Como não foram encontradas expressões para estes coeficientes em função da temperatura, foram utilizadas informações sobre a ddp em função da temperatura para os termopares do tipo T e tipo E, conforme descrito a seguir.

Considerando um termopar do tipo T, composto por fios de cobre (Cu) e constantan (Cu-Ni), a ddp nos terminais é

$$V_{tp,T} = \int_{T_{ref}}^T \alpha_{Cu} dT + \int_T^{T_{ref}} \alpha_{Cu-Ni} dT \quad (3.28)$$

onde  $\alpha_{Cu}$  é o coeficiente Seebeck do cobre,  $\alpha_{Cu-Ni}$  o coeficiente Seebeck do constantan,  $T$  é a temperatura da junta quente do termopar e  $T_{ref}$  é a temperatura de referência.

Isolando o termo que contém  $\alpha_{Cu-Ni}$  e derivando em relação à temperatura,

$$\int_{T_{ref}}^T \alpha_{Cu-Ni} dT = \int_{T_{ref}}^T \alpha_{Cu} dT - V_{tp,T} \quad (3.29)$$

$$\alpha_{Cu-Ni} = \alpha_{Cu} - \frac{d}{dT} V_{Tp,T} \quad (3.30)$$

Expressões para  $\alpha_{Cu}$  e para  $V_{Tp,T}$  podem ser obtidas na literatura, levando a uma expressão para  $\alpha_{Cu-Ni}$  em função da temperatura<sup>26</sup>

$$\alpha_{Cu-Ni} = 0,041T \left[ e^{\frac{-T}{93}} + 0,1232 - \frac{0,442}{1 + \left(\frac{T}{172,4}\right)^3} \right] + 0,804 - \sum_{i=1}^8 (9-i)p_{i,T}(T-273,15)^{8-i} \quad (3.31)$$

onde  $p_{i,T}$  são coeficientes de um polinômio.<sup>90</sup>

De maneira análoga, para um termopar do tipo E (chromel-constantan), a ddp nos terminais é

$$V_{Tp,E} = \int_{T_{ref}}^T \alpha_{Ni-Cr} dT + \int_T^{T_{ref}} \alpha_{Cu-Ni} dT \quad (3.32)$$

onde  $\alpha_{Ni-Cr}$  é o coeficiente Seebeck do chromel. Procedendo como acima,

$$\alpha_{Ni-Cr} = 0,804 + 0,041T \left[ e^{\frac{-T}{93}} + 0,1232 - \frac{0,442}{1 + \left(\frac{T}{172,4}\right)^3} \right] + \sum_{i=1}^{10} (11-i)p_{i,E}(T-273,15)^{10-i} - \sum_{i=1}^8 (9-i)p_{i,T}(T-273,15)^{8-i} \quad (3.33)$$

Substituindo a expressão 3.31 ou 3.33 (dependendo dos fios utilizados para medir a ddp) em 3.27, é obtido o valor do coeficiente Seebeck para amostra. Este sistema de medição foi aferido com uma amostra de níquel e uma amostra da escuterudita ternária  $LaFe_3CoSb_{12}$ , conforme descrito no Apêndice D.

### 3.9 DETERMINAÇÃO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

A condutividade elétrica foi calculada a partir das medidas de resistividade elétrica realizadas por Fernanda Miotto.<sup>15</sup> A resistividade elétrica foi determinada utilizando a técnica de quatro pontos aplicada em amostras com formato cilíndrico.<sup>91</sup>

As medições foram realizadas em uma amostra de antimoneto de cobalto compactada na prensa de 400 tf a 2,5 GPa, 500 °C por 30 minutos e outra rica na fase de alta pressão e alta temperatura, também produzida na prensa de 400 tf. As amostras foram submetidas a diversos tratamentos térmicos, à vácuo, e somente após de se resfriar até a temperatura ambiente a resistividade elétrica era medida. O resultado obtido para amostra submetida a alta pressão e alta temperatura (7,7 GPa e 550 °C) pode ser observado na Figura 2.10 (a), página 17.

# CAPÍTULO 4

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados da síntese do  $\text{CoSb}_3$ , os processamentos realizados em diferentes condições de pressão, tempo e temperatura com objetivo de produzir uma amostra pura e de grande volume da fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ , os mapas de distribuição da densidade de carga da fase de auto-inserção, à temperatura ambiente e a 155 °C, e os resultados de condutividade térmica e do coeficiente Seebeck das amostras produzidas neste trabalho.

### 4.1 AMOSTRAS DE $\text{CoSb}_3$

Todas amostras produzidas de antimoneto de cobalto continham entre 4% a 6%, em massa, de antimônio livre. Em algumas amostras, esta quantidade de Sb foi removida por sublimação através de diferentes tratamentos térmicos após a síntese. Porém, posteriormente, a etapa de tratamento térmico foi extinta pois poderia estar também removendo o Sb da estrutura do  $\text{CoSb}_3$ , conforme reportado na literatura.<sup>48,92</sup> A partir desta observação, a quantidade de Sb em excesso foi reduzida, a cerca de 2% em massa, repetindo novamente todo o processo da síntese após o recozimento.

O parâmetro de rede das amostras produzidas de antimoneto de cobalto foi de 9,035(2) Å e está de acordo com os dados da literatura.<sup>13,35,44</sup> A Figura 4.1 ilustra o padrão de DRX (com refinamento Rietveld) de uma amostra produzida de antimoneto de cobalto, identificando os índices de Miller ( $hkl$ ) de cada pico de Bragg da fase  $\text{CoSb}_3$  e o pico de Bragg mais intenso da fase Sb (012, em vermelho).

Na Tabela 4.1 são apresentados os parâmetros estruturais refinados do antimoneto

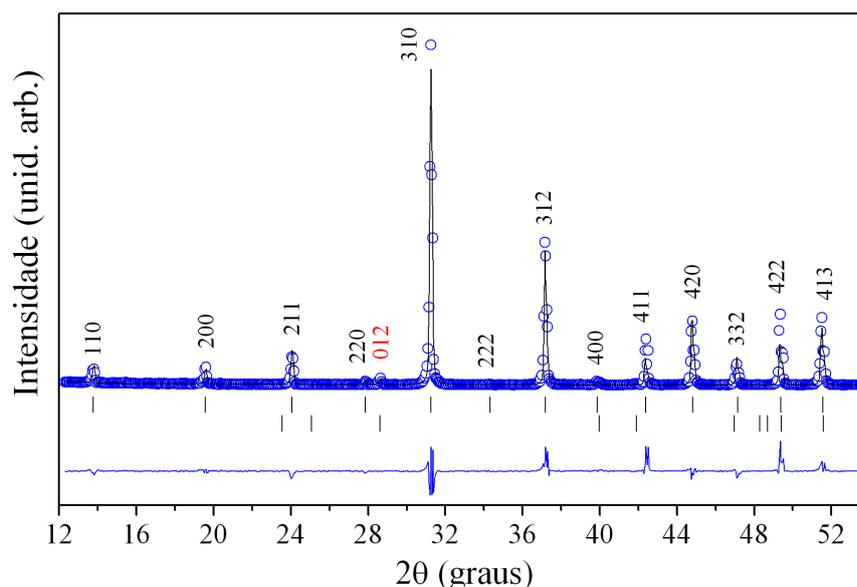


Figura 4.1: Padrão de DRX, com o resultado do refinamento Rietveld de uma amostra de antimoneto de cobalto. Os círculos representam os dados experimentais, a linha preta representa o perfil refinado e a linha azul a diferença entre o difratograma experimental e o calculado. As barras indicam as posições dos picos de Bragg do  $\text{CoSb}_3$  (em cima) e do Sb (abaixo). O índice de Miller escrito em vermelho, corresponde ao pico mais intenso da fase Sb.

de cobalto. O refinamento do fator de ocupação do átomo de Sb mostrou que foi produzido  $\text{CoSb}_{2,79}$  ao invés de  $\text{CoSb}_3$ , resultado compatível com a presença de Sb residual na amostra. Mesmo se toda quantidade de Sb presente na amostra tivesse reagido com o cobalto, a razão molar Sb/Co seria de 2,81/1, indicando que uma certa quantidade de antimônio volatilizou durante a síntese. Liu e colaboradores tem reportado que a volatilização de Sb ocorre quando no processo da síntese do  $\text{CoSb}_3$  é ultrapassada a temperatura de 600 °C em vácuo.<sup>49,52</sup>

Tabela 4.1: Sítio de simetria Wyckoff, fator de ocupação *occ.*, posições atômicas relativas e fator de deslocamento atômico isotrópico  $B_i$  obtidos a partir do refinamento Rietveld aos dados de DRX-S. O número entre parênteses representa a incerteza na última casa decimal.

Átomo	sítio	<i>occ.</i>	x/a	y/a	z/a	$B_i$ (Å <sup>2</sup> )
Co	8c	1	1/4	1/4	1/4	0,42(5)
Sb	24g	0,93(1)	0	0,3365(2)	0,1587(2)	0,54(6)

## 4.2 AMOSTRAS DE $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$

Diversas amostras de  $\text{CoSb}_{2,79}$  foram submetidas a diferentes condições de processamento (variando pressão, temperatura e tempo), com objetivo de produzir a máxima quan-

tidade da fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ . A melhor pressão de processamento foi determinada mantendo fixa a temperatura em 450 °C e o tempo de processamento em 30 min.

Para reduzir as variáveis do refinamento Rietveld, a quantidade percentual em massa para a fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  foi calculada usando o modelo estrutural do  $\text{CoSb}_3$  com o átomo de Co no sítio 8c (1/4,1/4,1/4) e o átomo de Sb ocupando parcialmente o sítio 24g (0,y,z) e o sítio 2a (0,0,0). Para as fases  $\text{CoSb}_3$ ,  $\text{CoSb}_2$  e Sb, o fator de ocupação de cada átomo foi mantido fixo em 100% e o fator de deslocamento global isotrópico foi fixado em 0,5 Å<sup>2</sup>.

Nenhuma reação de auto-inserção foi obtida a pressões inferiores a 5,5 GPa e uma pequena quantidade de  $\text{CoSb}_2$  foi observada, veja na Tabela 4.2. A 7,7 GPa a fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  é obtida. Contudo, nem todo  $\text{CoSb}_{2,79}$  é convertido em  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ , pois uma parte sofre a reação de decomposição,  $\text{CoSb}_{2,79} \rightarrow \text{CoSb}_2 + 0,79\text{Sb}$ .

Nos experimentos feitos por Kraemer na DAC,<sup>13,14</sup> amostras da fase de auto-inserção eram obtidas a partir de 20 GPa a temperatura ambiente. Como a máxima pressão suportada pelas câmaras toroidais usadas neste trabalho é de 7,7 GPa, todos experimentos daqui em diante foram realizados neste limite de pressão e a tentativa de reduzir as fases contaminantes foi explorada ajustando a melhor condição de temperatura e tempo de processamento.

Tabela 4.2: Quantidades percentuais em massa das fases obtidas após os processamentos a diferentes pressões, a 450 °C por 30 min. Entre parênteses é representada a incerteza na última casa decimal.

Pressão (GPa)	$\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ (%)	$\text{CoSb}_{2,79}$ (%)	$\text{CoSb}_2$ (%)	Sb (%)
2,5	0	100(2)	0	0
4,0	0	98(2)	2(1)	0
5,5	0	98(2)	2(1)	0
7,7	75(2)	7(1)	18(1)	0

A temperatura de processamento foi otimizada mantendo fixa a pressão em 7,7 GPa, o tempo de processamento em 30 min e variando a temperatura de 150 °C até 650 °C. Alguns padrões de DRX das amostras processadas em diferentes temperaturas podem ser observados na Figura 4.2, onde o círculo cheio representa o pico mais intenso da fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ , os triângulos os três picos mais intensos da fase  $\text{CoSb}_2$  e o asterisco o pico mais intenso de Sb. Observe, no detalhe da Figura 4.2, que a partir de 350 °C aparecem picos à esquerda dos picos de Bragg da fase  $\text{CoSb}_{2,79}$  e, conforme os picos da esquerda vão aumentando de intensidade, os picos de  $\text{CoSb}_{2,79}$  vão diminuindo. Note também que quanto maior a temperatura,

maior é a redução na intensidade dos quatro primeiros picos de Bragg.

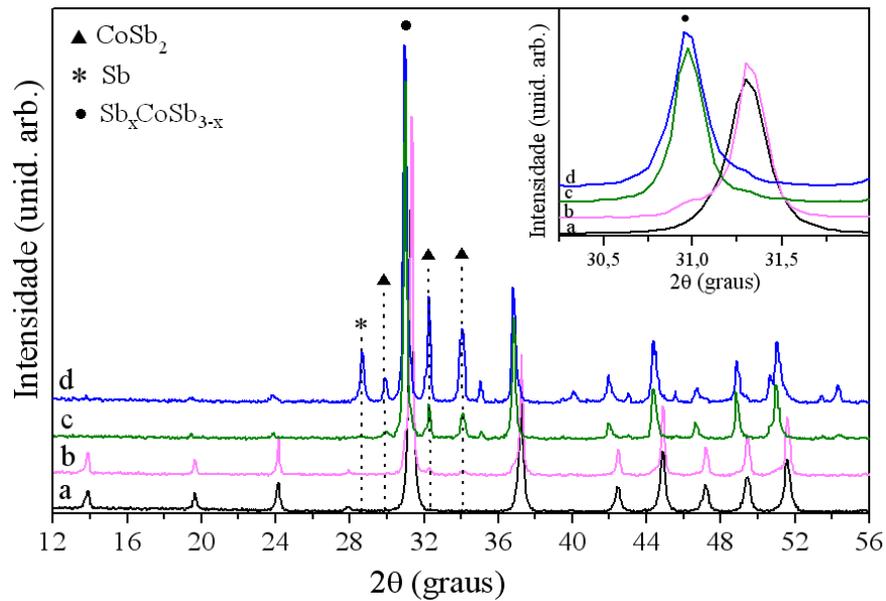


Figura 4.2: Padrões de DRX das amostras processadas a 7,7 GPa por 30 min e a (a) 200 °C, (b) 350 °C, (c) 550 °C e (d) 650 °C. O círculo cheio, os triângulos e o asterisco representam o(s) pico(s) mais intenso das fases  $Sb_xCoSb_{3-x}$ ,  $CoSb_2$  e  $Sb$ , respectivamente.

Na Tabela 4.3 estão as quantidades percentuais em massa de cada fase formada após os processamentos a 7,7 GPa por 30 min em diferentes temperaturas. Acima de 350 °C a 7,7 GPa, paralelamente à reação de auto-inserção, sempre é observada a formação da fase  $CoSb_2$ .

Tabela 4.3: Quantidades percentuais em massa das fases obtidas após os processamentos a 7,7 GPa por 30 min em diferentes temperaturas. Os números entre parênteses representam a incerteza na última casa decimal.

Temperatura (°C)	$Sb_xCoSb_{3-x}$ (%)	$CoSb_{2,79}$ (%)	$CoSb_2$ (%)	$Sb$ (%)
200	0	100	0	0
350	18(1)	77(2)	5(1)	0
450	60(1)	24,6(8)	15,4(9)	0
550	73(1)	9,4(3)	17,3(6)	0,3(2)
650	55(2)	4,1(7)	34(1)	6,9(4)

Como a quantidade da fase de auto-inserção aumenta junto com a quantidade de  $CoSb_2$ , a temperatura ideal foi determinada observando a maior razão entre  $Sb_xCoSb_{3-x}$  e  $CoSb_2$  junto com a maior quantidade de  $Sb_xCoSb_{3-x}$ , veja na Figura 4.3. Entre 350 °C e 550 °C a razão  $Sb_xCoSb_{3-x}/CoSb_2$  permanece praticamente constante e a 550 °C é obtida

a maior quantidade em massa de  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ . Estes resultados indicam que a 7,7 GPa a melhor temperatura de processamento é de 550 °C. Acima desta temperatura, a indesejável reação de decomposição prevalece.

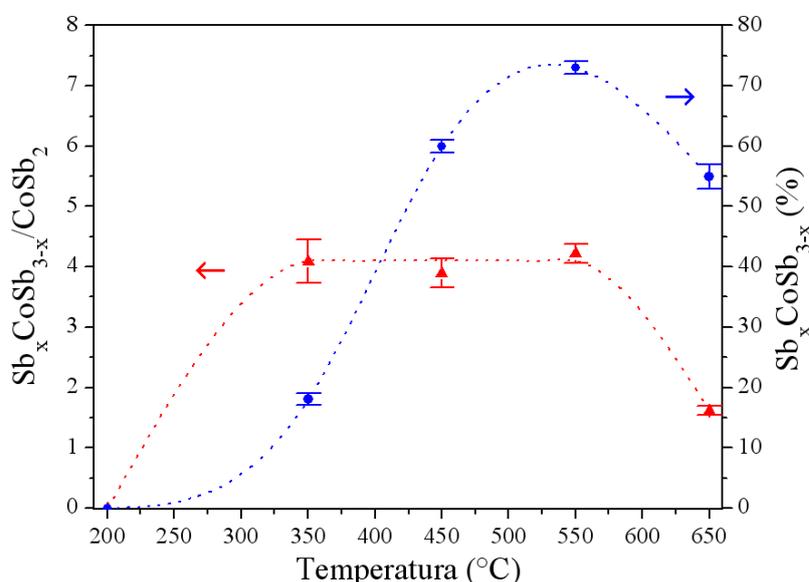


Figura 4.3: Razão em massa das fases  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  e  $\text{CoSb}_2$ , representada com triângulos vermelhos no eixo da esquerda, e quantidades percentuais em massa da fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  representada com círculos azuis no eixo da direita, em diferentes temperaturas. As linhas pontilhadas servem como um guia para os olhos.

Mantendo fixa a pressão em 7,7 GPa e a temperatura em 550 °C, o próximo passo foi encontrar o melhor tempo de processamento. Na Tabela 4.4 é apresentada as quantidades percentuais em massa de cada fase formada após os processamentos com diferentes tempos.

Tabela 4.4: Quantidades percentuais em massa das fases presentes após os processamentos realizados a 7,7 GPa, 550 °C por diferentes tempos. Os números entre parênteses representam a incerteza na última casa decimal.

Tempo (min)	$\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ (%)	$\text{CoSb}_{2,79}$ (%)	$\text{CoSb}_2$ (%)	Sb (%)
0,5	79(1)	9,9(5)	9,1(5)	2,0(2)
1	82(1)	6,5(5)	9,0(7)	2,5(2)
5	89(2)	1,0(2)	8,4(5)	1,6(2)
10	89(2)	2,5(3)	7,4(6)	1,1(3)
12	88(3)	2,2(1)	8,0(7)	1,8(4)

Nos experimentos realizados com 30 s de duração a reação de decomposição já é observada, junto com a formação da fase de  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ . Em até 5 min de processamento

a quantidade da fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  aumenta e, após este período, esta quantidade permanece constante. Na Figura 4.4 pode ser observada que a razão entre as fases  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  e  $\text{CoSb}_2$  também se mantém constante após 5 min e a quantidade máxima de  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  é obtida. Portanto, dentro das limitações experimentais, a melhor condição de processamento para obter a maior quantidade da fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  com a menor quantidade de fases contaminantes, é submeter amostras de  $\text{CoSb}_{2,79}$  a 7,7 GPa, 550 °C, por 5 minutos ou mais.

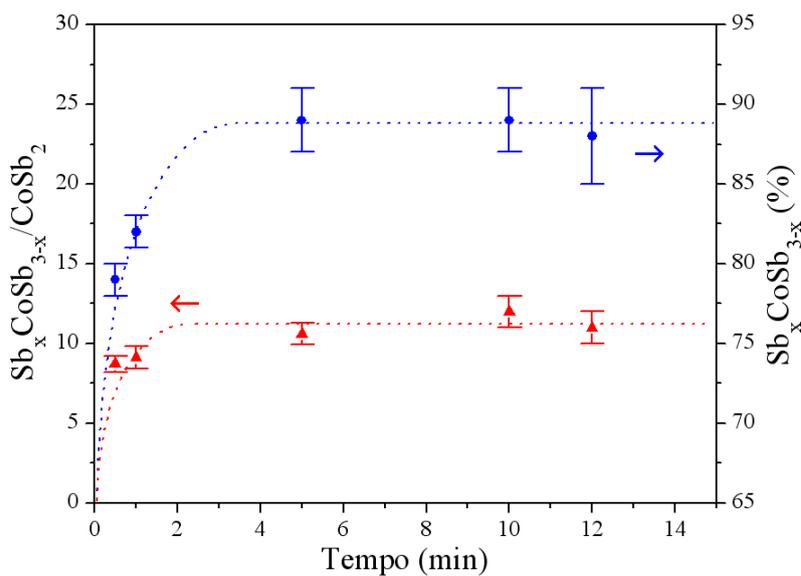


Figura 4.4: Razão em massa das fases  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  e  $\text{CoSb}_2$  representado com triângulos vermelhos no eixo da esquerda, e quantidades percentuais em massa de  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  representado com círculos azuis no eixo da direita para amostras processadas a 7,7 GPa, 550 °C por diferentes tempos. As linhas pontilhadas são um guia para os olhos.

Devido à limitação de pressão imposta pela câmara toroidal, não foi possível obter uma amostra pura com a fase de auto-inserção. De fato, pelo menos duas reações paralelas ocorrem quando amostras de  $\text{CoSb}_{2,79}$  são submetidas a 7,7 GPa e 550 °C. Uma delas, a reação de decomposição, a qual leva a formação de fases contaminantes ( $\text{CoSb}_2$  e Sb) e a outra, a reação de auto-inserção e/ou de inserção, gerando  $\text{Sb}_y\text{CoSb}_{3-x}$  (com  $y = x$  para a reação de auto-inserção). A reação de inserção foi incluída como uma possível reação, porque a quantidade molar de Sb livre é menor do que a esperada quando se obtém a fase  $\text{CoSb}_2$  devido à reação de decomposição do  $\text{CoSb}_{2,79}$  (veja nas Tabelas 4.2 e 4.3 que, em certas ocasiões, não é observada a fase Sb). Para comprovar que são átomos de Sb que são inseridos dentro da cavidade da estrutura da escuterudita, nos processamentos a alta pressão e alta temperatura, na próxima seção serão discutidos os resultados dos mapas da distribuição de densidade de carga.

### 4.3 DISTRIBUIÇÃO DA DENSIDADE DE CARGA

A distribuição da densidade de carga para a fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  foi calculada através do método da maximização da entropia (MPF), usando os dados de DRX-S de uma amostra fabricada a 7,7 GPa, 550 °C por 20 min. O resultado do refinamento Rietveld da amostra produzida em alta pressão e alta temperatura, usando como parâmetro inicial um modelo idêntico ao  $\text{CoSb}_3$ ,<sup>44</sup> pode ser visualizado na Figura 4.5.

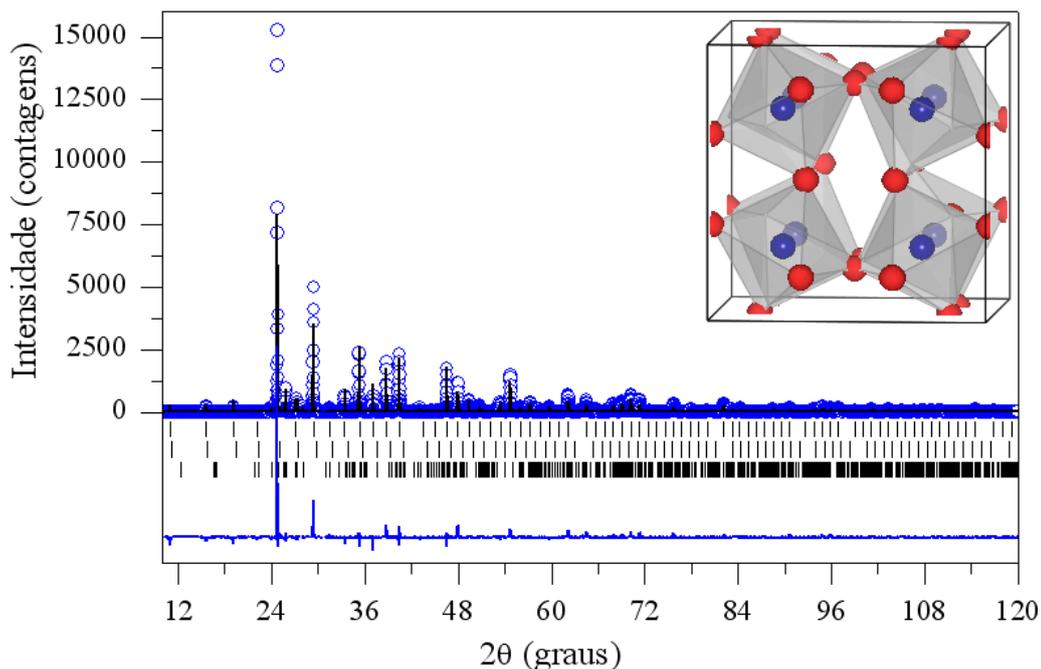


Figura 4.5: Refinamento Rietveld para amostra produzida em alta pressão e alta temperatura, usando o modelo estrutural do  $\text{CoSb}_3$  como parâmetro inicial. Os círculos representam os dados experimentais, a linha preta o perfil refinado aos picos de Bragg e a linha azul a diferença entre os valores calculados e os experimentais. As barras indicam as posições dos picos de Bragg para  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  (acima),  $\text{CoSb}_3$  (meio) e  $\text{CoSb}_2$  (abaixo). No detalhe é representado, através de isosuperfícies, a distribuição da densidade de carga para  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  ( $22e/\text{Å}^3$ ).

Observe na Figura 4.5, através da linha azul desta figura, que existe uma significativa diferença entre o modelo calculado e os dados experimentais. Isto ocorre porque no modelo proposto a cavidade está vazia em torno do sítio  $2a$  (0,0,0) e não existe nenhuma vacância na estrutura da escuterudita. A distribuição da densidade de carga obtido do conjunto de fatores de estrutura calculados no refinamento Rietveld é mostrada no detalhe da Figura 4.5, onde em azul é representada a distribuição de carga dos átomos de cobalto e em vermelho dos átomos de antimônio. Os indicadores de confiabilidade para este refinamento foram  $R_{wp} = 35,726\%$ ,  $R_p = 24,437\%$ ,  $S_i = 2,985$  e para fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ ,  $R_B = 22,807\%$  e

$R_F = 10,753\%$ .

A partir dos fatores de estrutura calculados na análise Rietveld/MEM, o processo iterativo do MPF foi realizado até que a convergência tenha sido atingida. O resultado final desta análise está representado na Figura 4.6. Os indicadores de confiabilidade para as fases presentes foram  $R_{wp} = 21,532\%$ ,  $R_P = 16,701\%$  e  $S_i = 1,799$  e para fase  $Sb_xCoSb_{3-x}$ ,  $R_B = 9,012\%$  e  $R_F = 3,652\%$ . A densidade de carga, exibida no detalhe da Figura 4.6, apresenta uma distribuição de carga não-esférica em torno do sítio central 2a (0,0,0), demonstrando que à temperatura ambiente realmente existem átomos dentro da cavidade e estes ocupam uma posição próxima ao centro.

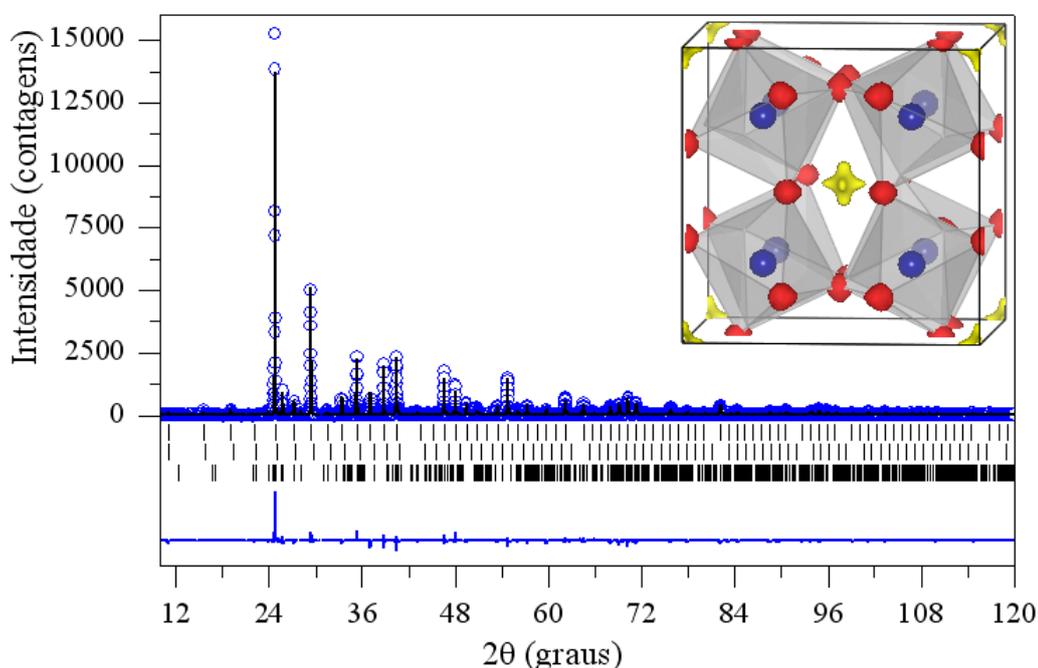


Figura 4.6: Evolução da análise MPF para amostra produzida em alta pressão e alta temperatura a partir do modelo estrutural do  $CoSb_3$ . Os círculos representam os dados experimentais, a linha preta o perfil refinado aos picos de Bragg e a linha azul a diferença entre os valores calculados e os valores experimentais. As barras indicam as posições dos picos de Bragg para  $Sb_xCoSb_{3-x}$  (acima),  $CoSb_3$  (meio) e  $CoSb_2$  (abaixo). No detalhe está a distribuição da densidade de carga em 3D.

Para acelerar o processo iterativo do MPF e obter um resultado de melhor acordo com os valores experimentais, os cálculos da distribuição da densidade de carga foram refeitos usando um modelo estrutural no qual, além dos átomos de Co no sítio  $8c$  e do Sb no sítio  $24g$ , um átomo de Sb foi inserido ocupando parcialmente o sítio geral  $48h$  ( $x,y,z$ ). Com este novo conjunto de fatores de estrutura obtidos da análise Rietveld/MEM, foi dado início aos cálculos MPF, o qual não leva em conta as posições atômicas. O resultado final

deste novo procedimento pode ser observado na Figura 4.7. Os indicadores de confiabilidade destes cálculos foram  $R_{wp} = 19,177\%$ ,  $R_p = 13,599\%$ ,  $S_i = 1,602$  e para fase  $Sb_xCoSb_{3-x}$ ,  $R_B = 1,875\%$  e  $R_F = 1,659\%$ .

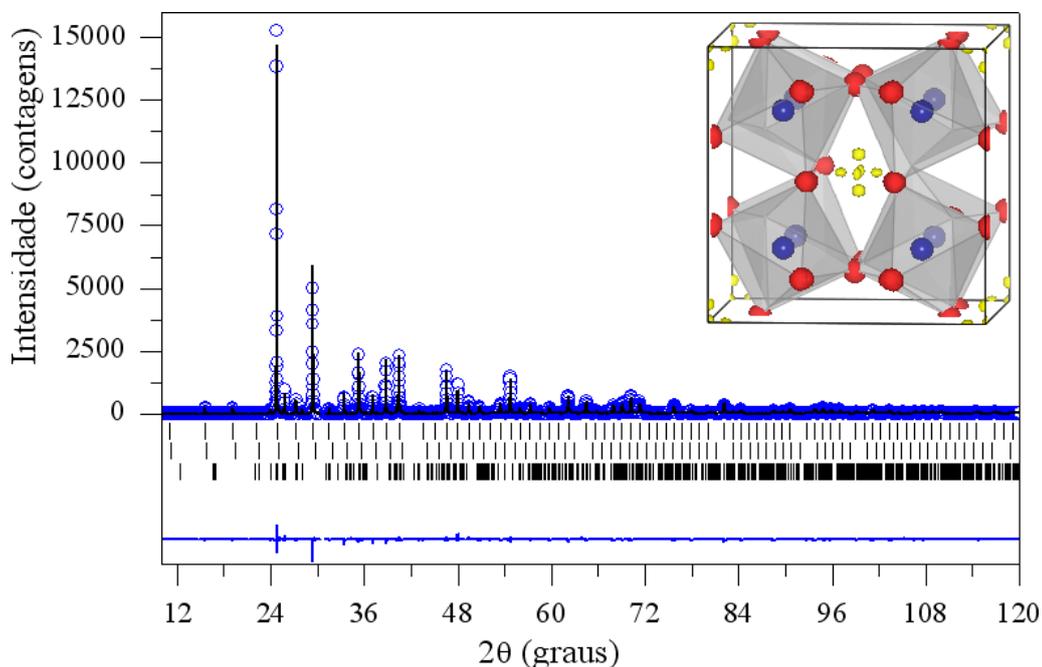


Figura 4.7: Resultado final da análise MPF para amostra produzida em alta pressão e alta temperatura, utilizando como partida os fatores de estrutura calculados com um modelo estrutural que tem um átomo no sítio  $48h$ . Os círculos representam os dados experimentais, a linha preta o perfil refinado aos picos de Bragg e a linha azul a diferença entre os valores calculados e os valores experimentais. As barras indicam as posições dos picos de Bragg para  $Sb_xCoSb_{3-x}$  (acima),  $CoSb_3$  (meio) e  $CoSb_2$  (abaixo). No detalhe, tem-se a distribuição da densidade de carga em 3D.

A nova distribuição da densidade de carga, que pode ser visualizada no detalhe da Figura 4.7, exhibe um conjunto de seis máximos próximo ao centro da cavidade. O valor total da carga dentro da cavidade, ou seja, a soma dos seis máximos, foi de  $50.6e$ . Isto confirma que são átomos de antimônio que estão dentro da cavidade da escuterudita, já que o antimônio tem 51 elétrons e o cobalto 27 elétrons.

O formato da distribuição da densidade de carga no interior da cavidade é consistente com uma estrutura de defeitos, pois as vacâncias da rede, que provavelmente são distribuídas entre todas as posições equivalentes do Sb nas paredes da cavidade, fazem com que os átomos de Sb inseridos nas cavidades não tenham uma ordenação particular na estrutura cristalina da fase  $Sb_xCoSb_{3-x}$  à temperatura ambiente. As posições dos máximos da distribuição da densidade de carga no interior da cavidade refletem a distribuição de átomos de antimônio em seis sítios equivalentes em torno do centro da cavidade, o qual é consis-

tente com o sítio  $12d$  ( $x,0,0$ ) do grupo espacial de simetria  $Im\bar{3}$ . Além disso, de acordo com o refinamento Rietveld dos dados de DRX-S, a distância entre o átomo de Sb dentro da cavidade até o centro da cavidade (sítio  $2a$ ) pode ser estimada em cerca de  $0,35 \text{ \AA}$ , à temperatura ambiente.

Para investigar o evento reversível endotérmico observado em medidas de DSC (Figura 2.10 (b)), foi realizada uma análise MPF com dados de DRX-S a  $155 \text{ }^\circ\text{C}$ . Esta análise teve como ponto de partida os fatores de estrutura calculados por um modelo estrutural com átomos de Sb ocupando parcialmente os sítios  $24g$  e  $48h$ , e átomos de Co ocupando o sítio  $8c$ . O resultado final deste processo iterativo pode ser visualizado na Figura 4.8. Os indicadores de confiabilidade foram os seguintes:  $R_{wp} = 18,206\%$ ,  $R_P = 13,168\%$ ,  $S_i = 1,604$  e para fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ ,  $R_B = 3,165\%$  e  $R_F = 1,407\%$ .

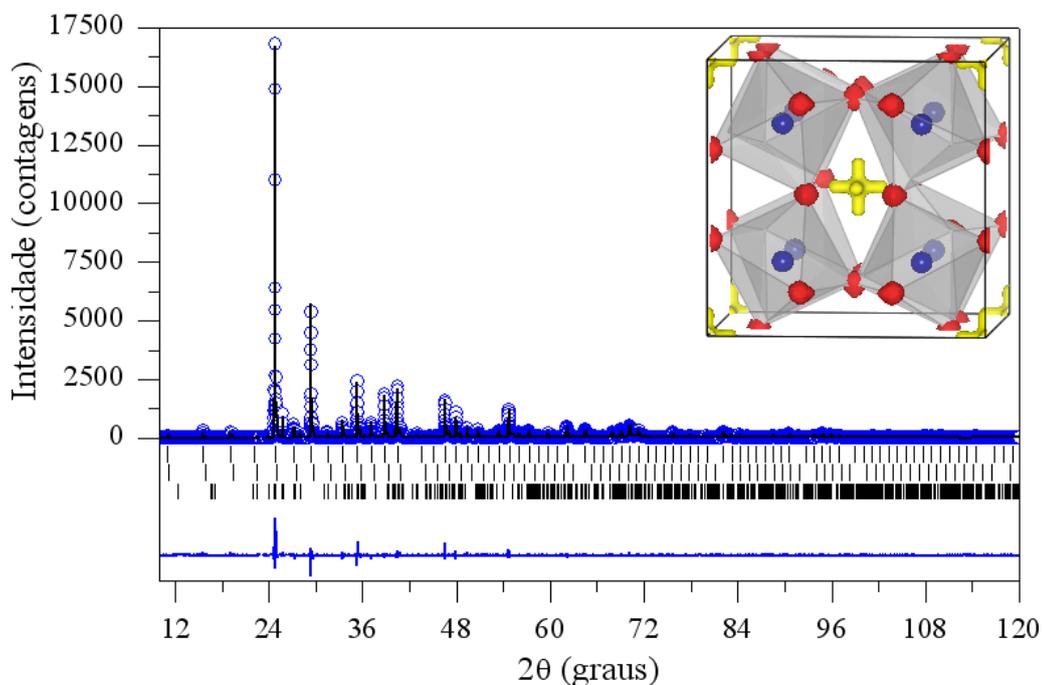


Figura 4.8: Resultado final da análise MPF para amostra produzida em alta pressão e alta temperatura, a  $155 \text{ }^\circ\text{C}$ . Os círculos representam os dados experimentais, a linha preta o perfil refinado aos picos de Bragg e a linha azul a diferença entre os valores calculados e experimentais. As barras indicam as posições dos picos de Bragg para  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  (acima),  $\text{CoSb}_3$  (meio) e  $\text{CoSb}_2$  (abaixo). No detalhe está a distribuição da densidade de carga em 3D com isosuperfícies de  $22 \text{ e/\AA}^3$ .

No detalhe da Figura 4.8, pode-se notar que a densidade de carga associada ao átomo inserido na cavidade está, a  $155 \text{ }^\circ\text{C}$ , distribuída uniformemente por cerca de  $0,5 \text{ \AA}$  do centro da cavidade ao longo de seis direções equivalentes. Possivelmente este formato da distribuição da densidade de carga é associado aos átomos de Sb que a esta temperatura,



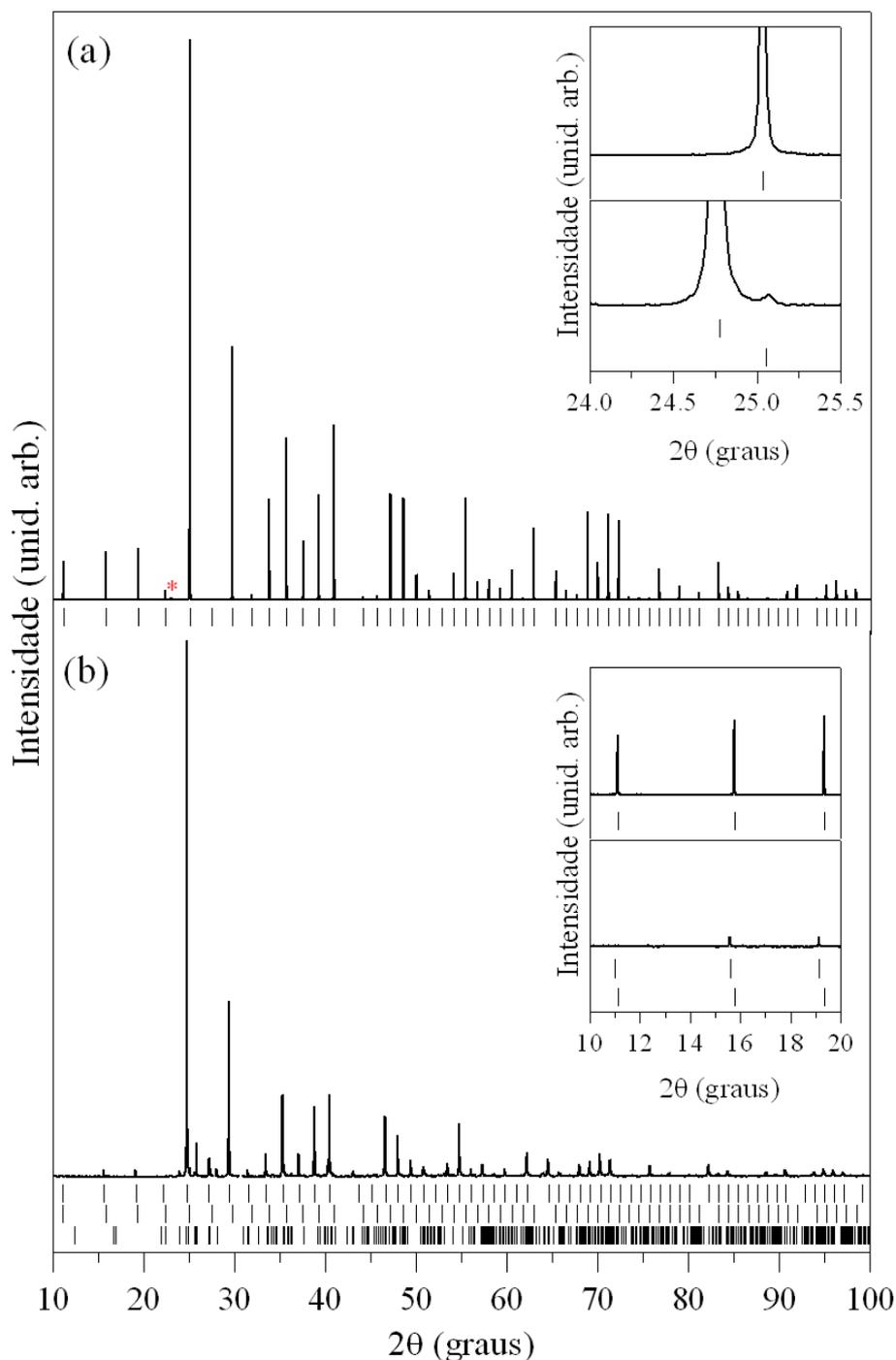


Figura 4.9: Padrões de DRX-S (a) da amostra #1 e (b) da amostra #2. As intensidades foram normalizadas com respeito a amplitude do pico 310 (mais intenso). As barras indicam as posições dos picos de Bragg para (a)  $\text{CoSb}_3$  e (b)  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ ,  $\text{CoSb}_3$  e  $\text{CoSb}_2$ . O asterisco em (a) situa a posição do pico de Bragg mais intenso (012) do Sb. O detalhe em (a) é mostra a separação dos picos de Bragg do  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  e  $\text{CoSb}_{2,79}$ , e em (b) mostra a redução na intensidade dos três primeiros picos de Bragg.

Nos diferentes refinamentos Rietveld, um vínculo mantendo a quantidade total de Sb foi imposta, sendo esta igual à quantidade inicial de Sb na amostra de  $\text{CoSb}_{2,79}$ . O melhor refinamento obtido para a fase  $\text{Sb}_y\text{CoSb}_{3-x}$  foi para  $x \approx y = 0,20(1)$ , isto é,  $\text{Sb}_{0,20}\text{CoSb}_{2,80}$

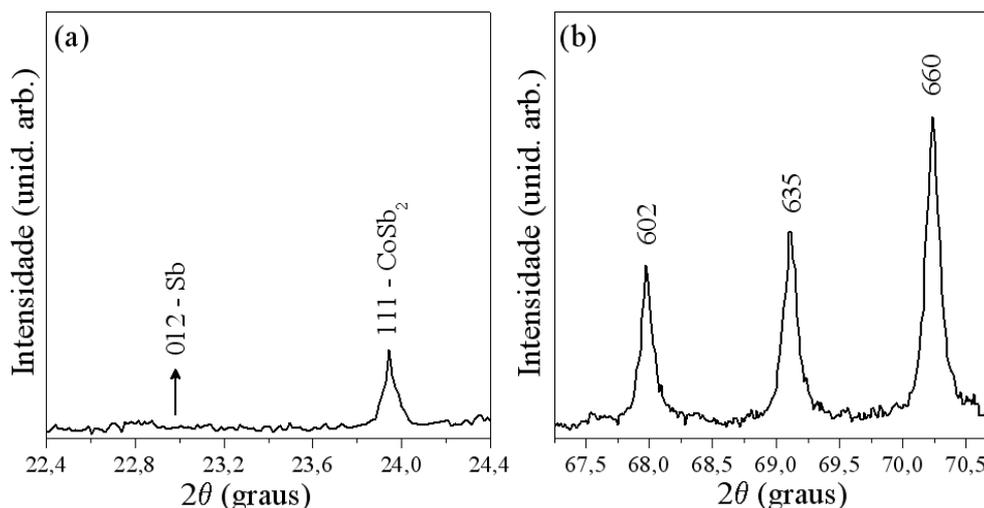


Figura 4.10: Ampliação de duas regiões do padrão de DRX-S da amostra #2. Em (a) ampliando a região onde o pico de Bragg mais intenso da fase de Sb (012) deveria aparecer e em (b) os picos de Bragg 602, 635 e 660 da fase  $Sb_yCoSb_{3-x}$ .

com parâmetro de rede igual a  $9,129(3) \text{ \AA}$ .

A fase  $Sb_{0,20}CoSb_{2,80}$  é mais rica em Sb que a fase de partida,  $CoSb_{2,79}$ , levando à conclusão que a fase produzida em alta pressão e alta temperatura resulta da inserção dos átomos de Sb formados pela decomposição do  $CoSb_{2,79}$ . O mecanismo de formação da fase  $Sb_{0,20}CoSb_{2,80}$  obtida neste trabalho é, assim, qualitativamente diferente daquele responsável pela formação da fase de auto-inserção a altas pressões e temperatura ambiente reportado por Kraemer.<sup>13</sup>

Em um experimento complementar, uma amostra de  $CoSb_{2,79}$  com excesso de Sb ( $CoSb_{2,79}:Sb = 1:0,5$ ) foi submetida a 7,7 GPa, 550 °C por 30 min com a finalidade de observar a reação de inserção. Após o processamento, foi realizada uma análise de DRX. O refinamento Rietveld dos dados de DRX revelaram três fases distintas, sendo estas, em percentuais de massa, 87% de  $Sb_{0,25}CoSb_3$  (com parâmetro de rede igual a  $9,127(1) \text{ \AA}$ ), 8% de  $CoSb_2$  e 5% de Sb. Nos dados de DRX não foi possível observar picos de Bragg relacionados a fase de partida  $CoSb_{2,79}$ , possivelmente porque todo  $CoSb_{2,79}$  reagiu com o excesso de Sb. Com este experimento foi possível demonstrar que, a alta pressão e a alta temperatura, o excesso inicial de Sb passa a ocupar as vacâncias da rede cristalina e é inserido na cavidade do  $CoSb_{2,79}$ . Este experimento também dá suporte à conclusão de que a 7,7 GPa e 550 °C a fase  $CoSb_{2,79}$  sofre predominantemente uma reação de decomposição seguido da reação de inserção de Sb.

Sabendo agora que a 7,7 GPa e 550 °C o  $CoSb_{2,79}$  sofre uma reação de inserção, a

razão pela qual o Sb endoédrico está deslocado do centro da cavidade não é necessariamente devido as vacâncias da rede que acreditava-se surgir devido a reação de auto-inserção. Como a fase  $\text{Sb}_{0,20}\text{CoSb}_{2,80}$  vem do  $\text{CoSb}_{2,79}$ , já existem inicialmente vacâncias na rede e isto pode reduzir a simetria esférica do potencial no centro da cavidade causando a descentralização do Sb endoédrico. Outra sugestão para o formato da distribuição da densidade de carga dentro da cavidade da escuterudita  $\text{Sb}_{0,20}\text{CoSb}_{2,80}$  poderia ser a formação de dímeros Sb-Sb, tal como parece acontecer com o sódio no clatrato  $\text{Na}_x\text{Si}_{34}$ .<sup>93</sup>

## 4.5 CONDUTIVIDADE TÉRMICA

A condutividade térmica  $k$  foi calculada a partir de resultados de difusividade térmica  $D$  obtidos com uma amostra de  $\text{CoSb}_{2,79}$  compactada a 2,5 GPa, 500 °C durante 30 min (denominada amostra #3) e com uma amostra processada a 7,7 GPa, 550 °C por 10 min (denominada amostra #4). Estas amostras foram produzidas da mesma forma que as amostras utilizadas nas medições da resistividade elétrica.<sup>15</sup>

Os resultados das medições da difusividade térmica em função da temperatura podem ser observados na Figura 4.11 (a) para a amostra #3 e (b) para amostra #4. Para a amostra #3 foram realizadas cinco medições e para amostra #4 apenas uma, porque após 350 °C ocorre a total desinserção do átomo de antimônio de dentro da estrutura de escuterudita.

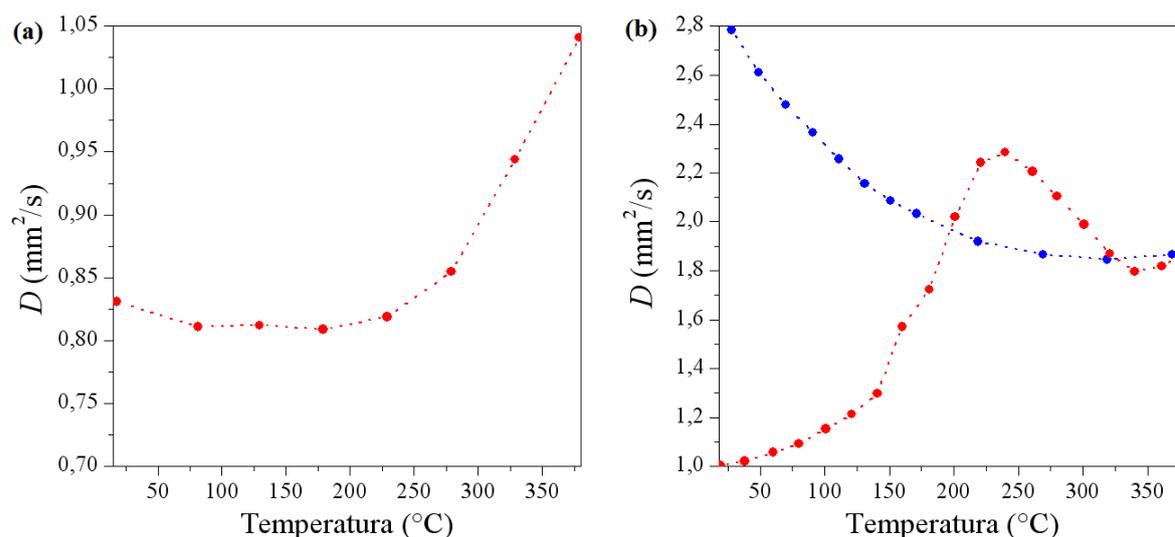


Figura 4.11: Resultado das medições da difusividade térmica  $D$  em função da temperatura para (a) amostra #3 e em (b) para amostra #4. Os símbolos em vermelho representam a curva de aquecimento e os em azul a curva de resfriamento.

Na curva de aquecimento da Figura 4.11 (b), em torno de 145 °C ocorre uma mu-

dança na declividade da curva de difusividade térmica, provavelmente associado à mudança de sítio 12d para o sítio 2a. A partir de 350 °C a reação de desinserção é totalizada e o valor da difusividade térmica começa a crescer novamente. Contudo, após a desinserção, o valor da difusividade térmica não retorna ao mesmo valor expresso na Figura 4.11 (a) porque na amostra #4, além de existir a contribuição de três fases diferente, esta amostra sofreu um tratamento térmico reduzindo a quantidade de defeitos.

Devido à existência de mais de uma fase nas amostras #3 e #4, os valores da condutividade térmica e das outras propriedades termoelétricas das fases  $\text{Sb}_{0,20}\text{CoSb}_{2,80}$  e  $\text{CoSb}_{2,79}$  foram calculados utilizando modelos baseados na aproximação de materiais compósitos.<sup>94,95</sup> Nestes modelos é assumido que os grãos das diferentes fases são esféricos, sem orientação preferencial e estão dispersos simetricamente. De acordo com estes modelos, a condutividade térmica é dada por

$$\sum_i v_i \frac{k_i - k}{k_i + 2k} = 0 \quad (4.1)$$

onde  $v_i$  é a fração volumétrica da fase  $i$ ,  $k_i$  e  $k$  são as condutividades térmicas das fases  $i$  e do compósito, respectivamente.

Para o cálculo da condutividade térmica das amostras compósitas (amostras #3 e #4), realizado com a equação 3.22 ( $k = DC_p d$ ), a capacidade calorífica foi obtida como<sup>96</sup>

$$C_p = \sum_i w_i C_{pi} \quad (4.2)$$

onde  $w_i$  é a fração em massa e  $C_{pi}$  é a capacidade calorífica da fase  $i$ . Os valores necessários para calcular a condutividade térmica das amostras compósitas e os valores calculados para as fases  $\text{Sb}_{0,20}\text{CoSb}_{2,80}$  e  $\text{CoSb}_{2,79}$  se encontram na Tabela 4.5.

A condutividade térmica obtida das fases  $\text{CoSb}_{2,79}$  e  $\text{Sb}_{0,20}\text{CoSb}_{2,80}$  é menor que a do  $\text{CoSb}_3$  ( $3,0 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$ ) e do  $\text{CoSb}_3$  com átomos de In inseridos na cavidade ( $2,7 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$ ).<sup>45,51</sup> Diversos estudos sobre a variação no valor da condutividade térmica de amostras policristalinas do  $\text{CoSb}_3$  já foram reportados.<sup>49,54,99</sup> Nestes estudos, foi concluído que a condutividade térmica do  $\text{CoSb}_3$  é reduzida por três fatores, sendo estes, a grande quantidade de contornos de grãos, a deficiência de Sb na rede cristalina e a alta porosidade das amostras.

Uma tentativa de investigar a microestrutura das amostras #3 e #4 foi realizada atra-

Tabela 4.5: Difusividade térmica  $D$ , capacidade calorífica  $C_p$ , densidade  $d$  e condutividade térmica  $k$ , à temperatura ambiente. Os valores das propriedades termoelétricas das fases  $\text{CoSb}_3$ ,  $\text{CoSb}_2$  e  $\text{Sb}$  foram obtidos da literatura.<sup>89,97,98</sup> Os valores entre parênteses representam a incerteza na última casa decimal.

Amostras	$D$ ( $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$C_p$ ( $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ )	$d$ ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	$k$ ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ )
$\text{CoSb}_3$	-	239	7,6	3,0
$\text{CoSb}_2$	-	268	8,3	11,8
$\text{Sb}$	-	207	6,7	24,3
#3	0,83(4)	238	7,6	1,50(1)
#4	1,01(5)	240	7,5	1,82(2)
$\text{CoSb}_{2,79}$	-	-	7,2	1,5(1)
$\text{Sb}_{0,20}\text{CoSb}_{2,80}$	-	-	7,4	1,4(2)

vés de microscopia eletrônica de varredura (MEV), porém não foi possível distinguir as fases e nem visualizar os contornos de grãos mesmo com 100.000x de ampliação. Possivelmente isto se deve ao fato de não existir contraste suficiente entre as fases ou as fases possuírem tamanho de domínio próximo a 100 nm. Nas análises de DRX da amostra #3, não há alargamento dos picos de Bragg, o que sugere que o tamanho de domínio não deve ser inferior a 100 nm.

Portanto, o pequeno tamanho de domínio junto com a deficiência de Sb na rede cristalina das amostras produzidas neste trabalho, poderiam ser, pelo menos em parte, a causa do reduzido valor da condutividade térmica. A grande quantidade de contorno de grãos e os defeitos da rede atuam como pontos de imperfeições, provocando o espalhamento dos fônons. Valores em torno de  $1,6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$  são obtidos para amostras de  $\text{CoSb}_3$  com tamanho médio de grão de aproximadamente 150 nm.<sup>54,100</sup>

Como mencionado no capítulo 2, a condutividade térmica total de um material consiste na contribuição da rede  $k_L$  e na contribuição eletrônica  $k_E$ . A contribuição eletrônica pode ser calculada a partir da Lei de Wiedemann-Franz,  $k_E = L_o \sigma T$ , onde  $L_o$  é o número de Lorentz ( $2,44 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$ ). Descontando a contribuição eletrônica da condutividade térmica total, é possível obter o valor da condutividade térmica devido a contribuição da rede. Para a fase  $\text{Sb}_{0,20}\text{CoSb}_{2,80}$ ,  $k_L$  é igual a  $1,2(2) \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ , o que representa cerca de 86% da condutividade térmica total. A redução de 14% da  $k_L$  ocorreu porque o átomo de Sb inserido dentro da cavidade da escuterudita vibra com grande amplitude ( $\text{ADP}^a = 0,04 \text{ \AA}^2$ )

<sup>a</sup>ADP = deslocamento atômico anisotrópico.

causando o espalhamento incoerente dos fônons. Um comportamento semelhante foi observado na escuterudita de antimoneto de cobalto com átomo de tálio inserido na cavidade, onde ADP é igual a  $0,05 \text{ \AA}^2$  e a  $k_L$  representa 76% da condutividade térmica total.<sup>36</sup>

Para o  $\text{CoSb}_{2,79}$ ,  $k_L$  é igual a  $1,5(1) \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$ , o que representa quase 100% da condutividade térmica total, ou seja, a contribuição devido aos elétrons é mínima. Em geral, nas escuteruditas binárias a condutividade térmica decorre principalmente devido ao transporte de calor pelos fônons. Valores de  $k_L$  maiores que 90% da condutividade térmica total tem sido reportados para o  $\text{CoSb}_3$ .<sup>6,48</sup>

## 4.6 COEFICIENTE SEEBECK

A medida do coeficiente Seebeck foi realizada com duas amostras processadas nas mesmas condições que as amostras #3 e #4, isto é, a 2,5 GPa, 500 °C por 30 min e a 7,7 GPa, 550 °C por 10 min, respectivamente. Os coeficientes Seebeck das fases  $\text{CoSb}_{2,79}$  e  $\text{Sb}_{0,20}\text{CoSb}_{2,80}$  foram calculados com a seguinte expressão desenvolvida para materiais compósitos,<sup>95</sup>

$$\sum_i v_i \frac{k_i/\alpha_i - k/\alpha}{k_i/\alpha_i + 2k/\alpha} = 0 \quad (4.3)$$

onde  $v_i$  é a fração volumétrica da fase  $i$ ,  $k_i$  e  $k$  são as condutividades térmicas, e  $\alpha_i$  e  $\alpha$  são os coeficientes Seebeck das fases  $i$  e do compósito.

O coeficiente Seebeck medido para as amostras #3 e #4 é negativo, indicando um comportamento do tipo n. O  $\text{CoSb}_3$  é intrinsecamente do tipo p. Entretanto, em um estudo sobre as propriedades termoelétricas do  $\text{CoSb}_3$  nanocristalino, foram obtidos valores de  $-181 \mu\text{V}\cdot\text{°C}^{-1}$  e  $-185 \mu\text{V}\cdot\text{°C}^{-1}$  para amostras com tamanho médio de grão de 250 nm e 150 nm, respectivamente.<sup>100</sup> O coeficiente Seebeck calculado para a fase  $\text{CoSb}_{2,79}$  foi de  $-191(3) \mu\text{V}\cdot\text{°C}^{-1}$  e para a fase  $\text{Sb}_{0,20}\text{CoSb}_{2,80}$  foi de  $-49(4) \mu\text{V}\cdot\text{°C}^{-1}$ . O sinal negativo destas amostras é consistente com os valores reportados na literatura para amostras de antimoneto de cobalto com deficiência de Sb na rede cristalina.<sup>51,52</sup> Por exemplo, a 50 °C, o  $\text{CoSb}_{2,72}$  possui  $\alpha = -400 \mu\text{V}\cdot\text{°C}^{-1}$  (tipo n), o  $\text{CoSb}_{2,77}$  tem  $\alpha = 19,7 \mu\text{V}\cdot\text{°C}^{-1}$  (tipo p) e  $\text{CoSb}_{2,87}$ ,  $\alpha = 99,3 \mu\text{V}\cdot\text{°C}^{-1}$  (tipo p).<sup>49</sup>

Nos trabalhos que reportam a evolução do coeficiente Seebeck com a temperatura,

todas amostras de antimoneto de cobalto do tipo n após uma determinada temperatura passam a ter comportamento do tipo p, ou seja, passam a ter valores de coeficiente Seebeck positivo. Esta mudança de comportamento do coeficiente Seebeck ocorre porque o antimoneto de cobalto obedece a teoria de duas bandas, isto é, o coeficiente Seebeck tem a contribuição dos elétrons e das lacunas descrito como<sup>40</sup>

$$\alpha = \frac{\alpha_E \sigma_E + \alpha_L \sigma_L}{\sigma_E + \sigma_L} \quad (4.4)$$

onde  $\alpha_E$  e  $\alpha_L$  são os coeficientes Seebeck dos elétrons e das lacunas que servem como portadores, e  $\sigma_E$  e  $\sigma_L$  são as condutividades elétricas devido a contribuição dos elétrons e das lacunas. Desta forma, o sinal do coeficiente Seebeck total não é uma simples comparação do número de elétrons e lacunas, mas é determinado pelo valor de  $\alpha_E \sigma_E$  e  $\alpha_L \sigma_L$ .

Na teoria de duas bandas é possível um material com a maioria dos portadores negativos ter um coeficiente Seebeck positivo, desde que o valor de  $\alpha_E \sigma_E$  seja menor do que o  $\alpha_L \sigma_L$ . Devido a grande diferença entre a massa efetiva dos elétrons e das lacunas no  $\text{CoSb}_3$ , a mobilidade das lacunas é cerca de 10 vezes maior que a dos elétrons, numa mesma concentração de portadores, enquanto que o coeficiente Seebeck  $\sigma_E$  é apenas cerca de 1,3 vezes maior que o  $\sigma_L$ .<sup>101</sup> Portanto,  $\alpha_L \sigma_L$  é maior que  $\alpha_E \sigma_E$ , justificando o sinal positivo do  $\text{CoSb}_3$  intrínseco. Contudo, conforme aumenta a quantidade de vacâncias causada pela deficiência de Sb na rede cristalina do antimoneto de cobalto, em uma determinada quantidade Sb, o coeficiente Seebeck inverte seu sinal e aumenta seu valor absoluto.<sup>49</sup>

Outro fator que pode afetar o valor do coeficiente Seebeck em escuteruditas é a pressão na qual as amostras foram produzidas. Em um estudo recente, foi demonstrado que amostras de  $\text{Te}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12-x}$  produzidas a 1,8 GPa e 630 °C apresentam  $\alpha$  entre  $-180 \mu\text{V} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$  e  $-100 \mu\text{V} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ , enquanto que as amostras feitas a 3,7 GPa e 630 °C tem  $\alpha$  entre  $-360 \mu\text{V} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$  e  $-330 \mu\text{V} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ . O aumento da pressão de síntese pode aumentar a densidade de contornos de grãos, reduzindo a condutividade térmica pelo espalhamento dos fônons, e também pode diminuir a concentração dos portadores, reduzindo a condutividade elétrica e aumentando o coeficiente Seebeck absoluto.<sup>9</sup>

De modo a verificar a influência da aplicação de pressão nas amostras deste trabalho, como experimento complementar, foi medido o coeficiente Seebeck da amostra de  $\text{CoSb}_{2,79}$  como obtida a partir da síntese (descrita na seção 3.1), e comparado com o valor

obtido da mesma amostra compactada a 2,5 GPa, 500 °C por 30 min. Para a amostra de CoSb<sub>2,79</sub> obtida a partir da síntese, o coeficiente Seebeck foi de -88(1) μV·°C<sup>-1</sup>, sendo este valor cerca de 54% menor que o da mesma amostra compactada a 2,5 GPa e 500 °C. Com este experimento, pode-se concluir que a aplicação de pressão nas amostras de CoSb<sub>2,79</sub> aumenta o valor absoluto do coeficiente Seebeck.

## 4.7 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

As condutividades elétricas das fases CoSb<sub>2,79</sub> e Sb<sub>0,20</sub>CoSb<sub>2,80</sub> foram calculadas a partir das medidas realizadas por Miotto,<sup>15</sup> usando o modelo desenvolvido para materiais compósitos,<sup>94,95</sup>

$$\sum_i v_i \frac{\sigma_i - \sigma}{\sigma_i + 2\sigma} = 0 \quad (4.5)$$

onde  $v_i$  é a fração volumétrica da fase  $i$ ,  $\sigma_i$  e  $\sigma$  são as condutividades elétricas das fases  $i$  e do compósito, respectivamente.

A condutividade elétrica calculada para a fase CoSb<sub>2,79</sub> foi de 0,114(1)·10<sup>4</sup> Ω<sup>-1</sup>·m<sup>-1</sup> e da fase Sb<sub>0,20</sub>CoSb<sub>2,80</sub> foi de 2,1(4)·10<sup>4</sup> Ω<sup>-1</sup>·m<sup>-1</sup>. O valor obtido para o CoSb<sub>2,79</sub> é compatível com valores reportados na literatura do antimoneto de cobalto com deficiência de Sb e tamanho de grão na escala nanométrica.<sup>36,49,51,52</sup>

## 4.8 FIGURA DE MÉRITO

A Tabela 4.6 resume as propriedades termoelétricas e a figura de mérito adimensional, calculada a partir da equação  $Z\bar{T} = \frac{\alpha^2 \sigma \bar{T}}{k}$ , para as fases CoSb<sub>2,79</sub> e Sb<sub>0,20</sub>CoSb<sub>2,80</sub>. Os valores das propriedades termoelétricas das fases CoSb<sub>2</sub> e Sb utilizados para este cálculo também estão expressos na Tabela 4.6 e foram obtidos da literatura.<sup>89,97,98</sup>

O valor de  $Z\bar{T}$  obtido para fase CoSb<sub>2,79</sub> está de acordo com os valores obtidos para amostras de antimoneto de cobalto do tipo n.<sup>48,51</sup> A figura de mérito da fase Sb<sub>0,20</sub>CoSb<sub>2,80</sub> é cerca de 33% maior que a do CoSb<sub>2,79</sub> a temperatura ambiente. Contudo, este valor ainda é pequeno para aplicações termoelétricas próximo à temperatura ambiente. Considerando que o  $Z\bar{T}$  para o antimoneto de cobalto aumenta em cerca de 730% a 450 °C, seria interessante

Tabela 4.6: Condutividade térmica  $k$ , coeficiente Seebeck  $\alpha$ , condutividade elétrica  $\sigma$  e figura de mérito  $Z\bar{T}$ , a temperatura ambiente. O número entre parênteses representa a incerteza na última casa decimal.

Amostra	$k$ ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$ )	$\alpha$ ( $\mu\text{V}\cdot\text{°C}^{-1}$ )	$\sigma$ ( $10^4\cdot\Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ )	$Z\bar{T}$
CoSb <sub>2</sub>	11,8	34(4)	29(3)	-
Sb	24,3	35	256,4	-
#3	1,50(1)	-179(3)	0,122(1)	0,0078(7)
#4	1,82(2)	-42(1)	2,2(2)	0,0064(7)
CoSb <sub>2,79</sub>	1,5(1)	-191(3)	0,114(1)	0,0083(7)
Sb <sub>0,20</sub> CoSb <sub>2,80</sub>	1,4(2)	-49(4)	2,1(4)	0,011(3)

medir a dependência com a temperatura da figura de mérito da fase Sb<sub>0,20</sub>CoSb<sub>2,80</sub> até a temperatura na qual esta fase converte-se em antimoneto de cobalto.<sup>48</sup>

Altos valores de  $Z\bar{T}$  implica em encontrar um material que possua alto coeficiente Seebeck e condutividade elétrica combinado com baixa condutividade térmica. No caso do CoSb<sub>2,79</sub>, o aumento no valor de  $Z\bar{T}$  poderia ocorrer com aumento na pressão de compactação desta amostra, pois assim, o tamanho médio dos grãos seria reduzido e a quantidade de contornos de grãos reduziria ainda mais a condutividade térmica. Na fase Sb<sub>0,20</sub>CoSb<sub>2,80</sub>, pode-se observar através dos dados da Tabela 4.6 que, apesar de  $\sigma$  ter aumentado cerca de 18 vezes em relação ao CoSb<sub>2,79</sub>, a figura de mérito teve um baixo valor porque  $\alpha$  reduziu cerca de 4 vezes. O coeficiente Seebeck é uma propriedade muito sensível à quantidade de defeitos. Portanto, para aumentar o valor de  $Z\bar{T}$  da fase Sb<sub>0,20</sub>CoSb<sub>2,80</sub> é preciso estudar formas de aumentar o valor absoluto do coeficiente Seebeck.

# CAPÍTULO 5

## CONCLUSÕES

A escuterudita antimoneto de cobalto foi produzida pela fusão estequiométrica de Co e Sb. O refinamento dos parâmetros estruturais revelou que foi produzida a fase  $\text{CoSb}_{2,79}$  ao invés de  $\text{CoSb}_3$ . Isto ocorreu porque em torno de 6,3% mols de Sb volatizaram durante a síntese e cerca de 0,7% mols de Sb não reagiram com o cobalto, permanecendo como uma fase contaminante nas amostras de  $\text{CoSb}_{2,79}$ .

Diversas amostras de antimoneto de cobalto foram submetidas a diferentes condições de processamento (pressão, temperatura e tempo), com o objetivo de produzir amostras de  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  com volume suficiente para medir suas propriedades termoelétricas. Contudo, dentro do limite de pressão imposto pela câmara toroidal de alta pressão, não foi possível obter amostras puras da fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ , sendo que a fase  $\text{CoSb}_2$  (resultante da reação de decomposição do  $\text{CoSb}_{2,79}$ ) sempre aparece. O maior rendimento foi obtido submetendo as amostras de  $\text{CoSb}_{2,79}$  a 7,7 GPa, 550 °C, por 5 minutos ou mais.

Análises de DRX-S na temperatura ambiente e a 155 °C foram realizadas com uma amostra rica em  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ . A partir destas medidas, mapas da distribuição da densidade de carga da fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  foram construídos e permitiram identificar que são átomos de Sb que estão dentro da cavidade da escuterudita produzida em alta pressão e alta temperatura. Como a nova estrutura produzida em alta pressão e alta temperatura é oriunda de uma estrutura de defeitos, isto poderia reduzir a simetria esférica do potencial no centro da cavidade justificando a posição descentralizada do Sb endoédrico.

O evento endotérmico reversível em torno de 145 °C, observado por Miotto<sup>15</sup> nas análises de DSC, foi esclarecido com a construção do mapa da densidade de carga a 155 °C. Este evento ocorre devido a uma transição reversível, na qual os átomos de Sb do interior da

cavidade deixam o sítio  $12d$  e passam a ocupar o sítio central  $2a$ .

A não observação do pico de Bragg do Sb livre, resultante da decomposição do  $\text{CoSb}_{2,79}$ , nos dados de DRX-S das amostras processadas em alta pressão e alta temperatura, sugere que a fase formada nestas condições é resultante de uma reação de inserção. O refinamento Rietveld dos dados de DRX-S mostraram que a fase produzida a 7,7 GPa e 550 °C é  $\text{Sb}_{0,20}\text{CoSb}_{2,80}$ , ou seja, possui maior quantidade de Sb quando comparado com a fase de partida ( $\text{CoSb}_{2,79}$ ). Em um experimento complementar, no qual foi adicionado excesso de Sb a uma amostra de  $\text{CoSb}_{2,79}$  e esta foi submetida a 7,7 GPa, 550 °C por 30 min, foi novamente observada a reação de inserção do Sb para dentro da cavidade do  $\text{CoSb}_{2,79}$ , formando a fase  $\text{Sb}_{0,25}\text{CoSb}_3$ . Este experimento dá suporte à conclusão de que a 7,7 GPa e 550 °C a fase  $\text{CoSb}_{2,79}$  sofre predominantemente uma reação de decomposição seguida da inserção de Sb, diferente do mecanismo responsável pela formação da fase de auto-inserção produzida em alta pressão e temperatura ambiente.<sup>13</sup>

A difusividade térmica (e, a partir dela, a condutividade térmica), o coeficiente Seebeck e a condutividade elétrica foram medidas para uma amostra de  $\text{CoSb}_{2,79}$  compactada a 2,5 GPa, 500 °C por 30 min e outra processada a 7,7 GPa, 550 °C por 10 min. Usando modelos baseados na aproximação de materiais compósitos,<sup>94,95</sup> estas propriedades foram calculadas para as fases  $\text{CoSb}_{2,79}$  e  $\text{Sb}_{0,20}\text{CoSb}_{2,80}$  à temperatura ambiente.

O reduzido valor da condutividade térmica para o  $\text{CoSb}_{2,79}$  e  $\text{Sb}_{0,20}\text{CoSb}_{2,80}$ , pode ser justificado pelo pequeno tamanho de grão e o consequente espalhamento dos fônons. O coeficiente Seebeck mostrou um comportamento do tipo n, compatível com amostras de antimoneto de cobalto com deficiência de Sb na rede cristalina, tal como reportado na literatura.<sup>51,52</sup> A condutividade elétrica da fase  $\text{Sb}_{0,20}\text{CoSb}_{2,80}$  é cerca de 18 vezes maior do que o da fase  $\text{CoSb}_{2,79}$ , à temperatura ambiente. Por outro lado, o coeficiente Seebeck da fase  $\text{Sb}_{0,20}\text{CoSb}_{2,80}$  é cerca de 4 vezes inferior, em módulo, ao da fase  $\text{CoSb}_{2,79}$ .

Finalmente, a figura de mérito da fase  $\text{Sb}_{0,20}\text{CoSb}_{2,80}$  mostrou ser cerca de 33% maior do que a do  $\text{CoSb}_{2,79}$  à temperatura ambiente. De acordo com dados da literatura,<sup>48</sup> a figura de mérito do antimoneto de cobalto aumenta em cerca de 730% da temperatura ambiente até 450 °C. Isto sugere que seria interessante medir as propriedades termoelétricas da fase  $\text{Sb}_{0,20}\text{CoSb}_{2,80}$  próximo à temperatura em que ocorre a desinserção do átomo de Sb. Além disso, poderia ser explorado o efeito das condições de processamento sobre o coeficiente Seebeck das amostras, uma vez que este costuma exibir grande variação e, conseqüentemente, tem um grande efeito sobre a figura de mérito.

# APÊNDICE A

## DIAGRAMA DE FASES Co-Sb

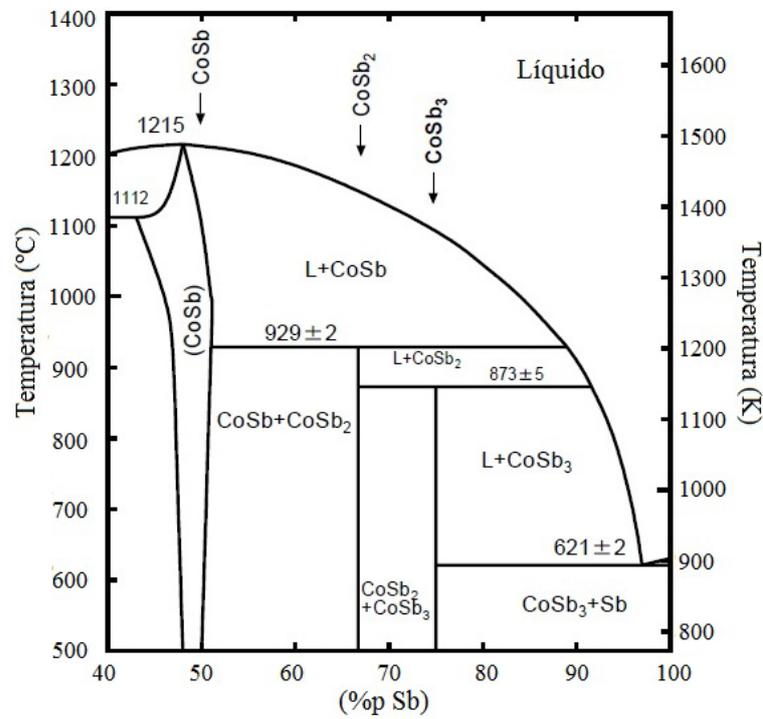


Figura A.1: Diagrama de fases Co-Sb. Adaptado de Feschotte.<sup>56</sup>

## APÊNDICE B

# TÉCNICA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A técnica de difração de raios X, amplamente utilizada para caracterização de materiais, é um procedimento de análise não destrutivo, que pode fornecer informações a respeito da distribuição dos átomos em um material na ordem do comprimento de onda dos raios X (aproximadamente  $1 \text{ \AA}$ ).<sup>102</sup>

Nos equipamentos de difração de raios X convencionais (DRX), a produção dos raios X ocorre em tubos de raios X. Estes tubos possuem um filamento de tungstênio que emite elétrons quando aquecido pela passagem de uma corrente elétrica. Os elétrons são acelerados em direção a um alvo que pode ser de cobre, tungstênio, molibdênio, níquel, entre outros. Ao interagir com os átomos do alvo, os elétrons emitem fótons cuja energia varia continuamente até um valor superior igual a  $eV$ , onde  $e$  é a carga do elétron e  $V$  é a diferença de potencial elétrico entre o filamento e o alvo no tubo de raios X. A interação dos elétrons com os átomos do alvo também provoca a formação de lacunas nos níveis eletrônicos destes últimos. O preenchimento destas lacunas por elétrons de níveis superiores de energia levam à emissão da radiação característica, que depende do material de que o alvo é constituído. Os raios X utilizados em difração tem comprimento de onda entre aproximadamente  $0,5$  e  $2,5 \text{ \AA}$ .<sup>102</sup>

Raios X também são produzidos quando um feixe de elétrons que se move a velocidades próximas à velocidade da luz é defletido por campos magnéticos numa órbita circular, observe esquema na Figura B.1 (a). O feixe defletido produz radiação em vários comprimentos de onda, chamada de luz síncrotron. A luz síncrotron se propaga em um cone estreito na direção tangencial a órbita, conforme pode ser visualizado na Figura B.1 (b). As principais vantagens que a radiação síncrotron tem em relação as fontes convencionais de raios X

incluem alto grau de polarização, sintonia da energia dos fótons, baixa divergência e monocromaticidade.<sup>65</sup>

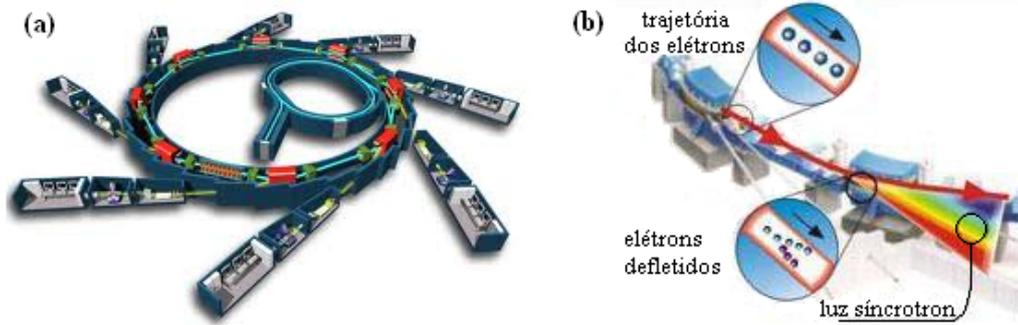


Figura B.1: Representação esquemática (a) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron em Campinas (SP) e (b) da deflexão na trajetória dos elétrons produzindo luz síncrotron. Adaptado de LNLS.<sup>64</sup>

Ao atingir um material (amostra) o feixe de raios X pode ser espalhado elasticamente, sem perda de energia, pelos elétrons do átomo (espalhamento coerente). As ondas espalhadas sofrem interferências construtivas e destrutivas dando origem ao fenômeno de difração. Considerando um feixe de raios X, não polarizado, incidindo num material na direção  $s_0$ , com um ângulo  $\theta$  aos planos cristalográficos  $hkl$  e com comprimento de onda  $\lambda$ , conforme a Figura B.2, tem-se máximos de difração quando o vetor  $H_{hkl}$  (vetor perpendicular aos planos  $hkl$ ) for paralelo a  $(s - s_0)/\lambda$ ,

$$\left| \frac{s - s_0}{\lambda} \right| = n | H_{hkl} | \quad (\text{B.1})$$

Nesta expressão,  $s_0$  e  $s$  são vetores unitários na direção do feixe incidente e difratado,  $n = 1, 2, \dots$  e  $H_{hkl}$  tem magnitude igual ao espaçamento da rede recíproca,  $d^*$ . Portanto, para o cumprimento da condição de máximo de difração os ângulos entre os feixes incidente e difratado com os planos  $hkl$  devem ser iguais.

Como  $d^* = 1/d_{hkl}$ , onde  $d_{hkl}$  é a distância interplanar, pode-se reescrever a equação B.1 de acordo com

$$| H_{hkl} | = \frac{1}{d_{hkl}} \quad (\text{B.2})$$

$$\left| \frac{s - s_0}{\lambda} \right| = \frac{2 \operatorname{sen} \theta}{\lambda} \quad (\text{B.3})$$

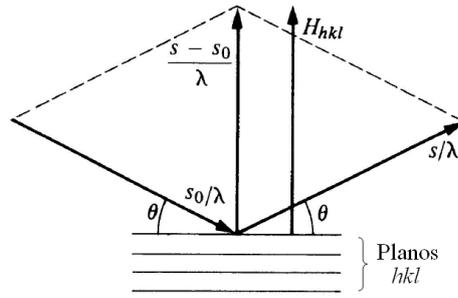


Figura B.2: Relação entre as direções do feixe incidente e do feixe difratado. Adaptado de Warren.<sup>103</sup>

Rearranjando a equação B.1 com as equações B.2 e B.3, obtemos a lei de Bragg

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (\text{B.4})$$

Se incidirmos um feixe de raios X monocromático sob diferentes ângulos sobre uma amostra, o feixe difratado pode ser medido por um detector de raios X, posicionado adequadamente, produzindo um gráfico denominado perfil de difração ou difratograma.

Quanto maior o número de planos orientados na condição de máximo, maior será a intensidade do pico de difração. Para conseguir um bom difratograma de uma amostra policristalina, o ideal é ter cristais orientados aleatoriamente de forma a garantir que todos os possíveis planos cristalográficos da amostra cumpram a condição de máximo. Para obter esta orientação aleatória utiliza-se o método do pó.

Em um cristal com  $n$  átomos, a intensidade da radiação espalhada é proporcional ao módulo do fator de estrutura ao quadrado,  $|F_{hkl}|^2$ . O fator de estrutura pode ser expresso como o somatório sobre todos os átomos da célula unitária,

$$F_{hkl} = \sum_1^n f_n e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)} \quad (\text{B.5})$$

onde  $f_n$  é o fator de espalhamento atômico para o  $n$ -ésimo átomo da célula unitária, que tem coordenadas  $x_n$ ,  $y_n$  e  $z_n$ . O fator de espalhamento atômico depende do número atômico e do comprimento de onda incidente. A onda espalhada por todos os átomos de um conjunto de planos com índices  $hkl$  pode ser diferente caso os átomos sejam diferentes.<sup>102</sup>

# APÊNDICE C

## ARQUIVOS DE ENTRADA E SAÍDA PARA O MPF

O procedimento iterativo através do MPF inicia com o arquivo gerado pelo programa Rietan-FP, que é utilizado pelo programa PRIMA como estimativa inicial da distribuição da densidade de carga. O programa PRIMA calcula, com o método da maximização da entropia, os novos fatores de estrutura correspondente a distribuição da densidade de carga. Com estes novos fatores de estrutura o padrão de difração de raios X é novamente refinado com o programa Rietan-FP e seu arquivo de saída retorna para o PRIMA. Este processo é repetitivo até que seja obtida convergência dos fatores de estrutura observados e calculados. Um exemplo de um arquivo de saída do Rietan-FP e de um arquivo de entrada e saída do PRIMA é mostrado a seguir.

Exemplo de um arquivo de saída do programa Rietan-FP que é utilizado no programa PRIMA como estimativa inicial da distribuição da densidade de carga:

```
SbxCoSb3-x
#      a      b      c      alpha      beta      gamma
      9.12650  9.12650  9.12650  90.00000  90.00000  90.00000
#      POP1      POP2  IPTYP  JPH  JPK  JPL
      0.0000000  0.0000000  -1    0    0    0
#  NX  NY  NZ  SPG  ORG  VOL
    100 100 100 204   1   A
# s
    2.075413E-07  8.239059E-10
# Total amplitude      dummy
      1440.000      0.0000000
# NREF1 (número de reflexões independentes)
    200
```

#	h	k	l	F'o' (R)	F'o' (I)	F'o'	I'o'
	1	1	0	-9.3802948	0.0000000	9.3802948	1.162059E-02
	2	0	0	-81.5614929	0.0000000	81.5614929	0.220444
	2	1	1	-46.4346275	0.0000000	46.4346275	0.191159
	2	2	0	6.9477501	0.0000000	6.9477501	1.610514E-03
	1	3	0	735.3375244	0.0000000	735.3375244	14.4826
	3	1	0	-283.9189453	0.0000000	283.9189453	2.15905
...							
	10	6	4	-35.3228722	0.0000000	35.3228722	7.619328E-03
	6	10	4	-104.3252258	0.0000000	104.3252258	6.646353E-02
# NREF2 (número de reflexões sobrepostas)							
0							
# NREF3 (número de reflexões não observadas)							
15							
#	h	k	l				
	12	3	1				
	8	9	3				
...							
	9	9	0				
	8	7	7				

Exemplo de um arquivo de entrada do programa PRIMA:

```

*****
#                               SETTINGS                               #
*****

# The type of the MEM data set file.
# 0: (a) X-ray diffraction data or (b) neutron diffraction data of a compound
#   containing no element with a negative coherent-scattering length.
# 1: Neutron diffraction data of a compound containing at least one element
#   with a negative coherent-scattering length.
0

# Which prior densities will you use?
# 0: Uniform densities.
# 1: Densities recorded in a file.
1

# The approximation mode.
# 0: 0th order single-pixel approximation.
# 1: Nonlinear single-pixel approximation with the Newton-Raphson method.
0

# Will you use the G-constraint?
# 0: No.
# 1: Yes.
0

# Which initial Lagrangian multiplier will you use (IM_type)?
# 0: The value written in this file.

```

```

# 1: The value calculated by PRIMA.
# 2: The value written in the MEM data set file.
1

# The initial Lagrangian multiplier (dummy if IM_type = 1 or 2).
0.02000

# The coefficient, t, to adjust the Lagrangian multiplier.
0.010

# The coefficient, E, to adjust estimated standard deviations.
# (dummy for MEM data set file, *.mem)
2000.00

# Will you save a feedback data file?
# 0: Yes (output only individual structure factors).
# 1: Yes (output structure factors including those for grouped reflections
# and estimated for unobserved reflections).
# 2: No.
1

# Will you save an epsilon(Gauss) distribution data file?
# 0: Yes (raw data file, *_eps.raw).
# 1: Yes (Igor Text file, *_eps.pat).
# 2: No.
1

# The maximum number of MEM iterations.
999999

# Save output files
# 0: Only when C <= 1;
# for the constraint C, refer to Eq. (15) in the LaTeX document.
# 1: Yes.
0

```

Exemplo de um arquivo de saída do programa PRIMA com os novos fatores de estrutura que são utilizados no programa Rietan-FP para realizar o MPF:

```

*****
PRIMA
Ver. 3.7
A Fortran 90 Program to Determine Electron/Nuclear Densities
from X-Ray and Neutron Diffraction Data
-----
Copyright (C) 2003-2008
Ruben A. Dilanian and Fujio Izumi
***** Data and settings for MEM analysis *****

```

Title: SbxCoS<sub>3</sub>-x

Lattice parameters:

a = 9.12650      b = 9.12650      c = 9.12650  
alpha = 90.00000    beta = 90.00000    gamma = 90.00000  
V = 760.174

Space group: I m  $\bar{3}$  (204)

Setting number: 1

International Tables for Crystallography, Vol. A

Numbers of reflections used in MEM analysis:

NREF1(F) = 200  
NREF2(G) = 0  
NREF3(E) = 15

Number of pixels in the asymmetric unit = 22126  
Number of pixels in the unit cell = 1000000 (100 X 100 X 100)

Number of electrons in the unit cell (X-ray diffraction): 1440.000

Prior density distribution is from file.

0th order single-pixel approximation

Analyzed by using the F-constraint (no G-constraint).

Initial lambda = 0.593695 (calculated by PRIMA)

Coefficient, t, to adjust lambda = 0.010

Coefficient, E, to adjust estimated standard deviations = 2000.00

CONSTR = 0.2072087E+01    RF = 1.000000  
CONF = 0.4144175E+03    wRF = 1.000000  
CONG = 0.0000000E+00

\*\*\*\*\* End of MEM analysis \*\*\*\*\*

lambda = 1.009279  
Number of cycles = 71  
CONSTR = 0.9974367E+00    RF = 0.017580  
CONF = 0.1994873E+03    wRF = 0.019581  
CONG = 0.0000000E+00

-----  
The constraints have been satisfied.  
-----

CPU times:

Preparations for MEM analysis = 9.531 s  
MEM analysis = 10.156 s  
Estimation of additional F's = 2.141 s

Total CPU time = 21.828 s

\*\*\*\*\* List of structure factors \*\*\*\*\*

h	k	l	Fobs (R)	Fobs (I)	FMEM(R)	FMEM(I)	D/S(F)	sigma(F)
1	1	0	-9.38029	0.00000	-10.38601	0.00000	1.0336	0.9731
2	0	0	-81.56149	0.00000	-80.23399	0.00000	0.6811	1.9489
2	1	1	-46.43463	0.00000	-45.72721	0.00000	0.5940	1.1910
2	2	0	6.94775	0.00000	6.84667	0.00000	0.0522	1.9357
1	3	0	735.33752	0.00000	716.76978	0.00000	7.1218	2.6072
3	1	0	-283.91895	0.00000	-279.76550	0.00000	1.8603	2.2326
...								
10	6	4	-35.32287	0.00000	-35.74415	0.00000	0.0931	4.5249
6	10	4	-104.32523	0.00000	-102.41444	0.00000	0.4219	4.5290

\*\*\*\*\* List of structure factors estimated for additional reflections \*\*\*\*\*

h	k	l	FMEM(R)	FMEM(I)
12	3	1	-58.69260	0.00000
8	9	3	-99.33600	0.00000
...				
9	9	0	-120.35662	0.00000
8	7	7	-72.11069	0.00000

# APÊNDICE D

## AFERIÇÃO DO DISPOSITIVO DE MEDIÇÃO DO COEFICIENTE SEEBECK

O dispositivo construído para medir o coeficiente Seebeck foi aferido com uma amostra de níquel (99,995% - Kurt J. Lesker Company) e uma amostra da escuterudita ternária  $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$  (preparada conforme descrito por Liu *et al.*<sup>57</sup>). Foram aplicadas nas amostras seis temperaturas diferentes e para cada  $\Delta T$  era medida 500 vezes a ddp devido ao efeito Seebeck com o fio de Cu-Ni, mais 500 vezes com o fio de Ni-Cr.

Na Tabela D.1 estão os valores da corrente  $i$  e tensão  $V_{\text{fonte}}$  sintonizado com a fonte de corrente contínua, as temperatura medidas com os termopares no topo ( $T_q$ ) e na base ( $T_f$ ) da amostra de Ni, e a média das diferenças de potencial elétrico medidas com os fios de Cu-Ni ( $\Delta V_{\text{Cu-Ni}}$ ) e Ni-Cr ( $\Delta V_{\text{Ni-Cr}}$ ). O número entre parênteses nos  $\Delta V$  são referentes aos desvios padrões das 500 medições. As temperaturas no topo e na base inferior da amostra foram calculadas para um termopar do tipo E a partir da medida da ddp dos fios ( $V_{\text{topo}}$  e  $V_{\text{inf}}$ ).

Tabela D.1: Medidas experimentais para amostra de níquel a  $T_{\text{amb}} = 18^\circ\text{C}$ .

$i$ (A)	$V_{\text{fonte}}$ (V)	$V_{\text{topo}}$ ( $\mu\text{V}$ )	$T_q$ ( $^\circ\text{C}$ )	$V_{\text{inf}}$ ( $\mu\text{V}$ )	$T_f$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta V_{\text{Cu-Ni}}$ ( $\mu\text{V}$ )	$\Delta V_{\text{Ni-Cr}}$ ( $\mu\text{V}$ )
0,07	1	92,7(3)	19,5	77,6(3)	19,3	-6,5(3)	8,1(3)
0,13	2	341,2(7)	23,6	297,2(8)	22,9	-17,1(3)	27,6(3)
0,21	3	714,4(4)	29,7	628,0(4)	28,3	-31,9(4)	57,0(3)
0,28	4	1212,0(4)	37,8	1064,7(8)	35,4	-50,1(5)	97,0(3)
0,50	5	1803,4(8)	47,3	1581,0(9)	43,7	-73,6(8)	149,6(3)
0,43	6	2515(2)	58,4	2183(3)	53,2	-106(2)	225,6(7)

Os valores do coeficiente Seebeck para as amostras de Ni e  $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ , calculados de acordo com a equação 3.27 a partir das medidas experimentais e obtidos da literatura,<sup>23,98</sup> podem ser

comparados na Tabela D.2.

Tabela D.2: Coeficiente Seebeck, em  $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ , medido experimentalmente ( $\alpha_{exp}$ ) e obtido da literatura ( $\alpha_l$ ) a temperatura ambiente.

Amostras	$\alpha_{exp}$	$\alpha_l$
Ni	-16,4(6)	-15
LaFe <sub>3</sub> CoSb <sub>12</sub>	110,3(1)	100(2)

Tanto os resultados calculados para amostra de LaFe<sub>3</sub>CoSb<sub>12</sub> quanto para amostra de Ni mostraram que o dispositivo desenvolvido é robusto para realização de medidas do coeficiente Seebeck a temperatura ambiente. Vale a pena ressaltar que as medidas do coeficiente Seebeck são muito delicadas e qualquer defeito, impurezas no material, mau contato térmico ou mau posicionamento dos termopares influenciam muito no resultado final.

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Nolas, G.S.; Sharp, J.; Goldsmid, H.J., *Thermoelectrics - Basic Principles and New Materials Developments*; Materials Science; Springer, 2001; Vol. 45.
- [2] Rowe, D.M.; Bhandari, C.M., *Modern Thermoelectrics*; Reston Publishing Company, Inc.: Reston, Virginia, 1983.
- [3] Majumdar, A., *Science* Thermoelectricity in Semiconductor Nanostructures. **2004**, *303*, 777.
- [4] Nolas, G.S.; Slack, G.A.; Morelli, D.T.; Tritt, T.M., *J. Appl. Phys.* The Effect of Rare-earth Filling on the Lattice Thermal Conductivity of Skutterudites. **1996**, *79*, 4002.
- [5] Tritt, T.M.; Nolas, G.S.; Slack, G.A.; Ehrlich, A.C.; Gillespie, D.J.; Cohn, J.L., *J. Appl. Phys.* Low-temperature Transport Properties of the Filled and Unfilled IrSb<sub>3</sub> Skutterudite System. **1996**, *79*, 8412.
- [6] Morelli, D.T.; Caillat, T.; Fleurial, J.-P.; Borshchevsky, A.; Vandersande, J.; Chen, B.; Uher, C., *Phys. Rev. B* Low-temperature Transport Properties of *p*-type CoSb<sub>3</sub>. **1995**, *51*, 9622.
- [7] Snyder, G.J.; Toberer, E.S., *Nature* Complex Thermoelectric Materials. **2008**, *7*, 105.
- [8] Liu, W.S.; Zhang, B.P.; Li, J.F.; Zhang, H.L.; Zhao, L.D., *J. Appl. Phys.* Enhanced Thermoelectric Properties in CoSb<sub>3-x</sub>Te<sub>x</sub> Alloys Prepared by Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering. **2007**, *102*, 103717.
- [9] Deng, L.; Jia, X.P.; Su, T.C.; Jiang, Y.P.; Zheng, S.Z.; Guo, X.; Ma, H.A., *Mater. Lett.* The thermoelectric properties of Co<sub>4</sub>Sb<sub>12-x</sub>Te<sub>x</sub> synthesized at different pressure. **2011**, *65*, 1057.
- [10] Mi, J.L.; Zhao, X.B.; Zhu, T.J.; Tu, J.P., *Mater. Lett.* Nanosized La filled CoSb<sub>3</sub> prepared by a solvothermal-annealing method. **2008**, *62*, 2363.
- [11] Shi, X.; Zhang, W.; Chen, L.D.; Yang, J.; Uher, C., *Phys. Rev. B* Theoretical Study of the Filling Fraction Limits for Impurities in CoSb<sub>3</sub>. **2007**, *75*, 235208.

- [12] Takizawa, H.; Miura, M.; Ito, M.; Suzuki, T.; Endo, T., *J. Alloy. Compd.* Atom Insertion into the CoSb<sub>3</sub> Skutterudite Host Lattice Under High Pressure. **1999**, *282*, 79.
- [13] Kraemer, A.C.; Gallas, M.R.; Jornada, J.A.H.da; Perottoni, C.A., *Phys. Rev. B* Pressure-induced Self-insertion Reaction in CoSb<sub>3</sub>. **2007**, *75*, 1.
- [14] Kraemer, A.C., Efeitos da aplicação de altas pressões sobre compostos com estrutura de es-cuterudita. Dissertação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, 2003; Curso de Pós-Graduação em Física.
- [15] Miotto, F., Reação de desinserção em Sb<sub>x</sub>CoSb<sub>3</sub>. Dissertação, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2010; Programa de Pós-Graduação em Materiais.
- [16] Tang, W.; Sanville, E.; Henkelman, G., *J. Phys.: Condens. Matter* A Grid-based Bader Analysis Algorithm without Lattice Bias. **2009**, *21*, 4204.
- [17] Callen, H.B., *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, Second ed.; John Wiley & Sons, Inc., 1985.
- [18] Bulusu, A.; Walker, D.G., *Superlatt. Microstr.* Review of Electronic Transport Models for Thermoelectric Materials. **2008**, *44*, 1.
- [19] Bell, L.E., *Science* Cooling, Heating, Generating Power, and Recovering Waste Heat with Thermoelectric systems. **2008**, *321*, 1457.
- [20] Mahan, G.D., *Solid State Phys.* Good Thermoelectrics. **1998**, *51*, 81.
- [21] Kleinke, H., *Chem. Mater.* New Bulk Materials for Thermoelectric Power Generation: Clathrates and Complex Antimonides. **2010**, *22*, 604.
- [22] Sharp, J.W.; Jones, E.C.; Williams, R.K.; Martin, P.M.; Sales, B.C., *J. Appl. Phys.* Thermoelectric Properties of CoSb<sub>3</sub> and Related Alloys. **1995**, *78*, 1013.
- [23] Sales, B.C.; Mandrus, D.; Williams, R.K., *Science* Filled Skutterudite Antimonides: a new class of thermoelectric materials. **1996**, *272*, 1325.
- [24] Vining, C.B., *Nature Materials* An Inconvenient Truth about Thermoelectrics. **2009**, *8*, 83.
- [25] Chen, G.; Dresselhaus, M.S.; Dresselhaus, G.; Fleurial, J.-P.; Caillat, T., *Int. Mater. Rev.* Recent Developments in Thermoelectricmaterials. **2003**, *48*, 45.
- [26] Rowe, D.M., *Thermoelectric Handbook Macro to Nano*, 1 ed.; CRC Press: CRC, Boca Raton, FL/Taylor & Francis, London, 2006.

- [27] Kittel, C., *Introdução a física do estado sólido*, 8 ed.; Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- [28] Hermann, R.P.; Grandjean, F., *Am. J. Phys.* Einstein Oscillators that Impede Thermal Transport. **2005**, *73*, 110.
- [29] Sales, B.C., *Curr. Opin Solid State Mater. Sci.* Novel Thermoelectrics Materials. **1997**, *2*, 284.
- [30] Perottoni, C.A., Transições de fase em compostos de estrutura aberta sob altas pressões. Tese, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, 2000; Curso de Pós-Graduação em Física.
- [31] Kraemer, A.C.; Jornada, J.A.H.da; Perottoni, C.A., *Solid State Commun.* Isothermal Equation of State for the Skutterudites  $\text{CoSb}_3$  and  $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ . **2005**, *133*, 173.
- [32] Nolas, G.S.; Morelli, D.T.; Tritt, T.M., *Annu. Rev. Mater. Sci.* Skutterudites: a phonon-glass-electron crystal approach to advanced thermoelectric energy conversion applications. **1999**, *29*, 89.
- [33] Watcharapasorn, A.; DeMattei, R.C.; Feigelson, R.S.; Caillat, T.; Borshchevsky, A.; Snyder, G.J.; Fleurial, J.-P., *J. Appl. Phys.* Preparation and Thermoelectric Properties of some Phosphide Skutterudite Compounds. **1999**, *86*, 6213.
- [34] Alboni, P.N.; Ji, X.; He, J.; Gothard, N.; Hubbard, J.; Tritt, M.T., *J. Electron. Mater.* Synthesis and Thermoelectric Properties of Nano-Engineered  $\text{CoSb}_3$  Skutterudite Materials. **2007**, *36*, 711.
- [35] Nolas, G.S.; Cohn, J.L.; Slack, G.A., *Phys. Rev. B* Effect of Partial Void Filling on the Thermal Conductivity of Skutterudites. **1998**, *58*, 164.
- [36] Sales, B.C.; Chakoumakos, B.C.; Mandrus, D., *Phys. Rev. B* Thermoelectric Properties of Thallium-filled Skutterudites. **2000**, *61*, 2475.
- [37] Yacobi, B.G., *Semiconductors Materials: an introduction to basic principles*; Microdevices; Kluwer Academic, 2003.
- [38] Jeitschko, W.; Braun, D., *Acta Crystallogr. B*  $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$  with Filled  $\text{CoAs}_3$ -type Structure and Isotypic Lanthanoid-transition Metal Polyphosphides. **1977**, *33*, 3401.
- [39] Meisner, G.P.; Morelli, D.T.; Hu, S.; Yang, J.; Uher, C., *Phys. Rev. Lett.* Structure and Lattice Thermal Conductivity of Fractionally Filled Skutterudites: Solid Solutions of Fully Filled and Unfilled end Members. **1998**, *80*, 3551.

- [40] Slack, G.A.; Rowe, D.M., *CRC Handbook of Thermoelectrics*; CRC-Press, 1995.
- [41] Sales, B.C.; Mandrus, D.; Chakoumakos, B.C.; Keppens, V.; Thompson, J.R., *Phys. Rev. B Filled Skutterudite Antimonides: Electron Crystals and Phonon Glasses*. **1997**, *56*.
- [42] Koza, M.M.; Johnson, M.R.; Viennois, R.; Mutka, H.; Girard, L.; Ravot, D., *Nat. Mater.* Breakdown of Phonon Glass Paradigm in La- and Ce-filled  $F_4Sb_{12}$  Skutterudites. **2008**, *7*, 805.
- [43] Koza, M.M.; Johnson, M.R.; Viennois, R.; Mutka, H.; Girard, L.; Ravot, D., *Dynamics of La and Ce filled  $xFe_4Sb_{12}$  Skutterudite Structures*; ICT; XXV International Conference on Thermoelectrics: Vienna, Austria, 2006.
- [44] Schmidt, Th.; Kliche, G.; Lutz, H.D., *Acta Crystallogr. C* Structure Refinement of Skutterudite-Type Cobalt Triantimonide,  $CoSb_3$ . **1987**, *C43*, 1678.
- [45] Mallik, R.C.; Stiewe, C.; Karpinski, G.; Hassdorf, R.; Müller, E., *J. Electronic Materials* Thermoelectric properties of  $Co_4Sb_{12}$  skutterudite materials with partial In filling and excess In additions. **2009**, *38*, 1337.
- [46] Peng, J.; Yang, J.; Song, X.; Chen, Y.; Zhang, T., *J. Alloy. Compd.* Effect of Fe Substitution on the Thermoelectric Transport Properties of  $CoSb_3$ -based Skutterudite Compound. **2006**, *426*, 7.
- [47] Dong, N.; Jia, X.; Su, T.C.; Yu, F.R.; Tian, Y.J.; Jiang, Y.P.; Deng, L.; Ma, H.A., *J. Alloy. Compd.* HPHT Synthesis and Thermoelectric Properties of  $CoSb_3$  and  $Fe_{0.6}Co_{3.4}Sb_{12}$  Skutterudites. **2009**, *480*, 882.
- [48] Kawaharada, Y.; Kurosaki, K.; Uno, M.; Yamanaka, S., *J. Alloy. Compd.* Thermoelectric properties of  $CoSb_3$ . **2001**, *315*, 193.
- [49] Liu, Wei-Shu; Zhang, Bo-Ping; Li, Jing-Feng; Zhao, Li-Dong, *J. Phys. D: Appl. Phys.* Thermoelectric property of fine-grained  $CoSb_3$  skutterudite compound fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering. **2007**, *40*, 566.
- [50] Mallik, R. C.; Jung, Jae-Yong; Das, V. D.; Ur, Soon-Chul; Kim, Il-Ho, *Solid State Commun.* Thermoelectric Properties of  $Sn_2Co_8Sb_{24}$  Skutterudites. **2007**, *141*, 233.
- [51] Zhang, J. X.; Lu, Q. M.; Liu, K. G.; Zhang, L.; Zhou, M. L., *Mater. Lett.* Synthesis and thermoelectric properties of  $CoSb_3$  compounds by spark plasma sintering. **2004**, *58*, 1981.

- [52] Liu, Wei-Shu; Zhang, Bo-Ping; Li, Jing-Feng; Zhao, Li-Dong, *J. Phys. D: Appl. Phys.* Effects of Sb Compensation on Microstructure, Thermoelectric Properties and Point Defect of CoSb<sub>3</sub> Compound. **2007**, *40*, 6784.
- [53] Kim, I. H.; Park, K. H.; Ur, S. C., *J. Alloy. Compd.* Thermoelectric Properties of Sn-doped CoSb<sub>3</sub> Prepared by Encapsulated Induction Melting. **2007**, *442*, 351.
- [54] Toprak, M. S.; Stiewe, C.; Platzek, D.; Williams, S.; Bertini, L.; Müller, E.; Gatti, C.; Zhang, Y.; Rowe, M.; Muhammed, M., *Adv. Funct. Mater.* The impact of nanostructuring on the thermal conductivity of thermoelectric CoSb<sub>3</sub>. **2004**, *14*, 1189.
- [55] Matsui, K.; Hayashi, J.; Akahira, K.; Ito, K.; Takeda, K.; Sekine, C., *Journal of physics: Conference Series* Pressure-induced Irreversible Isosymmetric Transition of TSb<sub>3</sub> (T = Co, Rh and Ir). **2010**, *215*, 1.
- [56] Feschotte, P.; Lorin, D., *J. Less-Common Met.* Les Systemes Binaires Fe-Sb, Co-Sb et Ni-Sb. **1989**, *155*, 255.
- [57] Liu, H.; Wang, J.; Hu, X.; Hao, X.; Wei, J.; Gong, B., *Prog. Cryst. Growth. Charact. Mat.* Polycrystalline LaFe<sub>3</sub>CoSb<sub>12</sub> Material Manufactured by Melt-freeze-annealing Method. **2000**, *40*, 285.
- [58] Perottoni, C.A.; Jornada, J.A.H.da, *Revista de Física Aplicada e Instrumentação* Artigo de Revisão - Física de Altas Pressões e a Câmara de Bigornas de Diamante. **2004**, *17*.
- [59] Soares, S.R.S, Sinterização de TiB<sub>2</sub> em Altas Pressões. Tese, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, 2003; Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais.
- [60] Sherman, W.F.; Stadtmüller, A.A., *Experimental Techniques in High Pressure Research*; Wiley, 1987.
- [61] Bradley, C.C., *High Pressure Methods in Solid State Research*; Butterworths, 1969.
- [62] Institute for high pressure physics, [www.hppi.troitsk.ru/products/Toroid2/Toroid1.htm](http://www.hppi.troitsk.ru/products/Toroid2/Toroid1.htm), 2008.
- [63] Khvostantsev, L.G., *High Temp. High Press.* A Verkh-niz (up-down) Toroid Device for Generation of High Pressure. **1984**, *16*, 165.
- [64] Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, LNLS, [www.lnls.br](http://www.lnls.br), 2011.
- [65] Sherer, J., [http://www.wix.com/joaosherer/difracao-raios-x#!\\_xpd](http://www.wix.com/joaosherer/difracao-raios-x#!_xpd), 2011.

- [66] Ferreira, F.F.; Granado, E.; Carvalho, Jr.S.W.; Kycia, D.B.; Droppa, R.Jr., *J. Synchrotron Radiat.* X-ray Powder Diffraction Beamline at D10B of LNLS: Application to the Ba<sub>2</sub>FeReO<sub>6</sub> double perovskite. **2006**, *13*, 46.
- [67] Rietveld, H.M., *J. Appl. Cryst.* A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. **1969**, *2*, 65.
- [68] Young, R.A., *The Rietveld Method*; International Union of Crystallography Monographs on Crystallography; Oxford University Press, 1995; Vol. 5.
- [69] Rodríguez-Carvajal, J., *Physica B* Recent Advances in Magnetic Structure Determination by Neutron Powder Diffraction. **1993**, *192*, 55.
- [70] Izumi, F.; Momma, K., *Solid State Phenom.* Three-dimensional Visualization in Powder Diffraction. **2007**, *130*, 15.
- [71] Howard, C.J., *J. Appl. Crystallogr.* The Approximation of Asymmetric Neutron Powder Diffraction Peaks by Sums of Gaussians. **1982**, *15*, 615.
- [72] Momma, K.; Izumi, F., *J. Appl. Crystallogr.* VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. **2008**, *41*, 653.
- [73] Coppens, P., *Synchrotron Radiation Crystallography*; Academic Press, 1992.
- [74] Collins, D.M., *Nature* Electron Density Images from Imperfect Data by Iterative Entropy Maximization. **1982**, *298*, 49.
- [75] Izumi, F., *Solid State Ionics* Beyond the Ability of Rietveld Analysis: MEM-based Pattern Fitting. **2004**, *172*, 1.
- [76] Shannon, C.E., *The Bell System Technical Journal* A Mathematical Theory of Communication. **1948**, *27*, 379.
- [77] Collins, D.M., *Acta Crystallogr. D* Entropy on Charge Density: Making the Quantum Mechanical Connection. **1993**, *D49*, 86.
- [78] Jaynes, E.T., *Phys. Rev.* Information Theory and Statistical Mechanics. **1957**, *106*, 620.
- [79] Jaynes, E.T., *Phys. Rev.* Information Theory and Statistical Mechanics. II. **1957**, *108*, 171.
- [80] Gilmore, C.J., *Acta Crystallogr.* A Maximum Entropy and Bayesian Statistics in Crystallography: a Review of Practical Applications. **1996**, *A52*, 561.

- [81] Kumazawa, S.; Takata, M.; Sakata, M., *Acta Crystallogr. A* On the Single-pixel Approximation in Maximum-entropy Analysis. **1995**, *A51*, 47.
- [82] Izumi, F.; Dilanian, R.A., *Transworld Research Network* Recent Research Developments in Physics. **2002**, *3*, 699.
- [83] Izumi, F.; Kumazawa, S.; Ikeda, T.; Hu, W.-Z.; Yamamoto, A.; Oikawa, K., *Mater. Sci. Forum* MEM-Based Structure-Refinement System REMEDY and its Applications. **2001**, *378-381*, 59.
- [84] Oliveira, B.G.; de Araújo, R.C.M.U., *Quim. Nova* Relação entre transferência de carga e as interações intermoleculares em complexos de hidrogênio heterocíclicos. **2007**, *30*, 791.
- [85] Sanville, E.; Kenny, S.D.; Smith, R.; Henkelman, G., *J. Comp. Chem* An Improved Grid-based Algorithm for Bader Charge Allocation. **2007**, *28*, 899.
- [86] Henkelman, G.; Arnaldsson, A.; Jónsson, H., *Comput. Mater. Sci.* A Fast and Robust Algorithm for Bader Decomposition of Charge Density. **2006**, *36*, 254.
- [87] Bader Charge Analysis, <http://theory.cm.utexas.edu/bader/>, 2010.
- [88] Guadagnini, P.H.; Bruns, R.E.; de Souza, A.A., *Quim. Nova* Cargas Atômicas em Moléculas. **1996**, *19*, 148.
- [89] Xu-qiu, Y.; Zhai, Peng-cheng; Liu, Li-sheng; Zhang, Qing-jie., *J. Appl. Phys.* Thermodynamic and Mechanical Properties of Crystalline CoSb<sub>3</sub>: A Molecular Dynamics Simulation Study. **2011**, *109*, 123517.
- [90] NIST ITS-90 Thermocouple Database, [http://srdata.nist.gov/its90/main/its90\\_main\\_page.html](http://srdata.nist.gov/its90/main/its90_main_page.html), 2011.
- [91] Kumar, V.S.; Kelekanjeri, G.; Gerhardt, R.A.A., *Meas. Sci. Technol.* A closed-form solution for the computation of geometric correction factors for four-point resistivity measurements on cylindrical specimens. **2008**, *19*, 025701.
- [92] Zhao, D.; Tian, C.; Liu, Y.; Zhan, C.; Chen L., *J. Alloy. Compd.* High Temperature Sublimation Behavior of Antimony in CoSb<sub>3</sub> Thermoelectric Material During Thermal Duration Test. **2011**, *509*, 3166.
- [93] Tournus, F.; Masenelli, B.; Mélinon, P.; Connétable, D.; Blase, X., *Phys. Rev. B* Guest displacement in silicon clathrates. **2004**, *69*, 035208.

- [94] Landauer, R., *J. Appl. Phys.* The Electrical Resistance of Binary Metallic Mixtures. **1952**, *23*, 779.
- [95] Sonntag, J., *J. Phys.: Condens. Matter* Thermoelectric Power in Alloys with Phase Separation (composites). **2009**, *21*, 1.
- [96] Mitchell, B. S., *An Introduction to Materials Engineering and Science for Chemical and Materials Engineers*; Wiley: New Jersey, 2004.
- [97] Caillat, T., *J. Phys. Chem. Solids* Preparation and Thermoelectric Properties of  $\text{Ir}_3\text{Co}_{3-x}\text{Sb}_2$  Alloys. **1996**, *57*, 1351.
- [98] Lide, D.R., *Handbook of Chemistry and Physics*, 76 ed.; CRC Press: New York, 1995.
- [99] Anno, H.; Hatada, K.; Shimizu, H.; Matsubara, K.; Notohara, Y.; Sakakibara, T.; Tashiro, H.; Motoya, K., *J. Appl. Phys.* Structural and Electronic Transport Properties of Polycrystalline *p*-type  $\text{CoSb}_3$ . **1998**, *83*, 5270.
- [100] Mi, J.L.; Zhu, T.J.; Zhao, X.B., *J. Appl. Phys.* Nanostructuring and thermoelectric properties of bulk skutterudite compound  $\text{CoSb}_3$ . **2007**, *101*, 054314.
- [101] Caillat, T.; Borshchevsky, A.; Fleurial, J.-P., *J. Appl. Phys.* Properties of single crystalline semiconducting  $\text{CoSb}_3$ . **1996**, *80*, 4442.
- [102] Cullity, B.D.; Stock, S.R., *Elements of X-ray Diffraction*, 3 ed.; Prentice Hall, 2001.
- [103] Warren, B.E., *X-ray Diffraction*; Dover, 1990.