

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**  
**COORDENADORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO**  
**Programa de Pós-Graduação em Materiais**

**REAÇÃO DE DESINSERÇÃO EM  $Sb_xCoSb_{3-x}$**

**FERNANDA MIOTTO**

Caxias do Sul

2010

**FERNANDA MIOTTO**

**REAÇÃO DE DESINSERÇÃO EM  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$**

Dissertação realizada sob orientação do Prof. Cláudio Antônio Perottoni e Profa. Cintia Lugnani Gomes de Amorim, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul visando a obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais<sup>1</sup>.

Caxias do Sul, julho de 2010.

---

<sup>1</sup> Trabalho Financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ).

## **“Reação de desinserção em $Sb_xCoSb_{3-x}$ ”**

Fernanda Miotto

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Caxias do Sul, março de 2010.

### Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Cláudio Antônio Perottoni (Orientador)

Universidade de Caxias do Sul (UCS)

---

Profa. Dra. Cintia Lugnani Gomes de Amorim (Co-orientadora)

Universidade de Caxias do Sul (UCS)

---

Profa. Dra. Letícia Mendonça Ferreira

Universidade Federal de Pelotas (UFPel)

---

Prof. Dr. Eduardo Kirinus Tentardini

Universidade de Caxias do Sul (UCS)

---

Prof. Dr. Guilherme Holsbach Costa

Universidade de Caxias do Sul (UCS)

---

Prof. Dr. Gabriel Vieira Soares

Universidade Federal do Rio Grande Sul (UFRGS)

## **Agradecimento**

Ao professor Cláudio Antônio Perottoni, orientador deste trabalho, pela oportunidade, dedicação e paciência.

À professora Cintia Amorim, co-orientadora deste trabalho pela orientação, amizade e disposição em ajudar, meu mais profundo agradecimento.

À professora Janete pela ajuda e por ceder o material do Laboratório de Materiais Cerâmicos (LMCer).

Ao Laboratório de altas pressões e materiais avançados – LAPMA - da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), por gentilmente ceder os materiais de referência utilizados neste trabalho

Aos meus colegas e amigos do laboratório de física e materiais cerâmicos; Camila, Gustavo, Rodrigo e Renan pela imensa ajuda e amizade.

Ao pessoal da oficina de vidros, ao seu Júlio da oficina de física pela ajuda na confecção dos suportes, ao Rodrigo do almoxarifado da física, à Margarida da secretaria do PGMAT pela ajuda.

Aos meus amigos Ana, Paula, Jair e Michele, pelo incentivo e amizade. Trago vocês sempre em meu coração.

Ao José Arthur pelo amor, incentivo e principalmente paciência durante todos os momentos.

Aos meus pais e irmão, por tudo. Não existem palavras suficientes para expressar tudo aquilo que sinto por vocês.

## Resumo

O composto  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  foi produzido em altas pressões e altas temperaturas em uma reação de auto-inserção a partir da escuterudita binária  $\text{CoSb}_3$ . A reação de auto-inserção é caracterizada pelo colapso de átomos de Sb para o sítio 2a, no interior das cavidades formadas pelos átomos de Co e Sb na estrutura da escuterudita. A reação inversa, de desinserção de Sb, ocorre quando o composto  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  é aquecido à pressão ambiente. O acompanhamento desta reação de desinserção por meio de medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC), difração de raios X (DRX) e de resistividade elétrica constitui o objetivo principal deste trabalho. A amostra de  $\text{CoSb}_3$  foi sintetizada conforme rota proposta pela literatura. A síntese foi confirmada por meio de DRX, e não foi observada a presença de fases contaminantes. Amostras cilíndricas da fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  foram obtidas submetendo  $\text{CoSb}_3$  a pressões de 7,7 GPa e temperaturas de até 550°C, com o auxílio de prensas hidráulicas e câmaras toroidais disponíveis no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados – LAPMA – no Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – IF/UFRGS. A presença da fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  foi comprovada por meio de análises de DRX. Para determinação da resistividade elétrica de amostras ricas de fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  foi desenvolvido um sistema DC, aplicável a amostras cilíndricas de pequeno volume tal como as obtidas em altas pressões e altas temperaturas. A aferição do sistema foi feita através de medidas de resistividade elétrica de materiais de referência (NIST-SRM 1461 e NIST-SRM 8426). As medidas de DSC revelaram a presença de dois eventos térmicos. Um pico endotérmico foi observado em 118°C e não está associado a alterações estruturais e nem a variações significativas na resistividade elétrica. O evento exotérmico, que inicia em 180°C, constitui a assinatura da desinserção dos átomos de Sb do interior da escuterudita, como verificado por análises de DRX e medidas elétricas. Após aquecimento até 350°C, a amostra rica na fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  retorna à fase estável,  $\text{CoSb}_3$ . A reação de desinserção obedece a uma cinética de primeira ordem, cuja entalpia de transição é de aproximadamente 50 J /g e uma energia de ativação de 83 kJ/mol. A resistividade elétrica à temperatura ambiente de amostras ricas em  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  é cerca de dez vezes inferior à do  $\text{CoSb}_3$ . Este resultado, aliado possivelmente a uma baixa condutividade térmica, sugere que a fase de auto-inserção  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  pode constituir um material termoelétrico de alto desempenho.

Palavras-chaves: escuterudita; altas pressões e altas temperaturas; materiais termoelétricos; difração de raios X; calorimetria exploratória diferencial; resistividade elétrica.

## Abstract

The compound  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  was produced at high pressures and high temperatures in a self-insertion reaction from the binary skutterudite  $\text{CoSb}_3$ . The self-insertion reaction is characterized by the collapse of Sb atoms to the 2a site, into the cage formed by the Co and Sb atoms in the skutterudite structure. The opposite reaction, *i.e.*, Sb desinsertion, occurs when the  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  compound is heated at room pressure. This desinsertion reaction was followed by means of differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD) and electrical resistivity measurements, and its study constitutes the main objective of this work. The  $\text{CoSb}_3$  sample was synthesized as described in the literature. The synthesis was confirmed by XRD, and the presence of contaminant phases was not observed. Cylindrical samples of the  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  phase were obtained by submitting  $\text{CoSb}_3$  at pressures of 7.7 GPa and temperatures up to 550°C, with the aid of a toroidal high pressure cell available at the Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados - LAPMA – in the Instituto de Física of the Universidade Federal do Rio Grande do Sul - IF/UFRGS. The presence of the  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  phase was confirmed by XRD analysis. In order to determine the electrical resistivity of samples rich in  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  phase, a DC system was developed which is applicable to small volume cylindrical samples such as those obtained at high pressures and high temperatures. The calibration of the DC system was made by measurements of the electrical resistivity of reference materials (NIST-SRM 1461 and NIST-SRM 8426). The DSC measurements revealed the presence of two thermal events. An endothermic peak was observed at 118°C which is not associated to structural changes neither significant variation in the electrical resistivity. The exothermic event that starts at 180°C is the signature of the desinsertion of Sb atoms from the skutterudite cage, as verified by XRD analysis and electrical measurements. After heating to 350°C, the sample rich in the  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  phase converts back to the stable phase,  $\text{CoSb}_3$ . The desinsertion reaction follows a first-order kinetics, with a transition enthalpy of approximately 50 J/g and an activation energy of 83 kJ/mol. The electrical resistivity at room temperature of samples rich in  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  is about ten times smaller than that of  $\text{CoSb}_3$ . This result, along with a possible low thermal conductivity, suggests that  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  may constitute a high performance thermoelectric material.

Keywords: skutterudite; high pressures and high temperatures; thermoelectric materials; x-ray diffraction, differential scanning calorimetry, electrical resistivity.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Dispositivo termoelétrico para a produção de energia. Quando o calor flui através da junção P-N, uma diferença de potencial é gerada por efeito Seebeck. ....	5
Figura 2 – Dispositivo termoelétrico para refrigeração. Quando corrente elétrica flui através da junção termoelétrica surge um gradiente de temperatura através do efeito Peltier. ....	6
Figura 3 – Evolução da figura de mérito termoelétrica à temperatura ambiente, ao longo dos anos.....	9
Figura 4 – Estrutura cristalina do composto $\text{CoSb}_3$ , representada por células cúbicas de cobalto (esferas claras), onde estão inseridos anéis retangulares de antimônio (esferas escuras).....	12
Figura 5 – Representação esquemática da estrutura de escuterudita. (a) Poliedros de primeira coordenação $(\text{FeCo})\text{Sb}_6$ e esferas verdes representando o sítio 2a. (b) As esferas azuis, vermelhas e verde representam respectivamente os átomos M, X e Ln na fórmula geral $\text{Ln}_x\text{M}_8\text{X}_{24}$ .....	13
Figura 6 – Condutividade térmica da rede para a escuterudita binária $\text{CoSb}_3$ e para estruturas preenchidas.....	14
Figura 7 – Dependência do volume relativo da cela unitária do $\text{CoSb}_3$ , com a pressão, tal como obtido a partir de medidas de difração de raios X por dispersão em energia com uma câmara de bigornas de diamante. Símbolos abertos e cheios se referem ao aumento e à diminuição da pressão, respectivamente.....	15
Figura 8 - Perfil dos picos de difração 310 e 312 de uma amostra de $\text{CoSb}_3$ previamente submetida a 35 GPa. Os círculos representam os dados experimentais, a linha sólida representa o ajuste de duas gaussianas aos dados experimentais mais um background linear (linha pontilhada) .....	16
Figura 9 – Fluxograma do procedimento de síntese da escuterudita $\text{CoSb}_3$ . Adaptado da referência.....	17
Figura 10 - (a) Prensa de 1000 tf utilizada para obtenção das amostras com fase de auto-inserção. (b) amostra processada a 7,7 GPa e 550°C.....	18
Figura 11 - Difração de raios X por planos de átomos obedecendo a lei de Bragg.....	20
Figura 12 – Diagrama esquemático de um síncrotron ilustrando a geração de raios X.....	21
Figura 13 – Amostra de espessura uniforme e forma arbitrária. Os pontos A, B, C e D são os quatro pequenos contatos elétricos localizados na periferia da amostra.....	23

Figura 14 – Amostra cilíndrica com a localização dos quatro contatos elétricos. ....	24
Figura 15 – Montagem experimental utilizada na determinação da resistividade elétrica DC	26
Figura 16 – Sistema de medida de um DSC de fluxo de calor. 1 dsico, 2 forno, 3 tampa, 4 termopares, 5 programador e controlador, S cadinho com a amostra, R cadinho com o material de referência, $\Phi_{FS}$ taxa do fluxo de calor do forno para o cadinho da amostra, $\Phi_{FR}$ taxa do fluxo de calor do forno para o cadinho com o material de referência, $\Phi_m$ taxa do fluxo de calor medido, k fator de calibração	28
Figura 17 – Taxa do fluxo de calor medido $\Phi_m$ (curva esquemática). ....	29
Figura 18 – (a) Sistema para determinação da resistividade elétrica <i>in situ</i> em função da temperatura. (b) Amostra acondicionada em um suporte de alumina com quatro contatos elétricos. Os contatos foram feitos com cola prata.....	31
Figura 19 – Resultado da análise de Rietveld do difratograma da amostra 1. Os círculos representam os dados experimentais, enquanto que a linha contínua representa o perfil refinado. A linha inferior indica a diferença entre o difratograma calculado e o experimental.....	32
Figura 20 – Padrões de difração de raios X para: Amostra 1 – CoSb <sub>3</sub> ; Amostra 2 – 2,5 GPa, 500°C, 60 min + 7,7 GPa, 550°C, 60 min; Amostra 3 – 2,5 GPa, 500°C, 60 min + 7,7 GPa, 550°C, 60 min; Amostra 4 – 2,5 GPa, 500°C, 60 min + 7,7 GPa, 600°C, 90 min Amostra 5 – 2,5 GPa, 500°C, 60 min + 7,7 GPa, 550°C, 60 min; Amostra 6 – 2,5 GPa, 500°C, 60 min + 7,7 GPa, 550°C, 60 min. No detalhe pode-se observar os picos de Bragg das amostras 3 a 7 ligeiramente deslocados em relação a amostra. ....	33
Figura 21 – Padrões de DRX da amostra 2 obtidos a pressão e temperatura ambiente (a) Universidade de Caxias do Sul e (b) Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. O detalhe nas figuras (a) e (b) evidencia a separação dos picos de Bragg.....	35
Figura 22 – Resultado da análise de DSC para a amostra 3 processada em altas pressões com a fase Sb <sub>x</sub> CoSb <sub>3-x</sub> .....	36
Figura 23 – Resultado da análise de DSC para a amostra 4 processada em altas pressões com a fase Sb <sub>x</sub> CoSb <sub>3-x</sub> .....	37
Figura 24 – Padrões de difração de raios X à temperatura ambiente para a amostra 4 antes e após tratamentos térmicos.....	38
Figura 25 - Varredura com a amostra 6 com a fase Sb <sub>x</sub> CoSb <sub>3-x</sub> com o disco de índio sobre a face superior da amostra.....	39

Figura 26 - Resistividade elétrica <i>in situ</i> em função da temperatura para a amostra 5. O ponto em vermelho no gráfico em detalhe representa a incerteza das medidas.....	40
Figura 27 – Resistividade elétrica <i>ex situ</i> em função da temperatura de tratamento para a amostra 5.....	41
Figura 28 – Padrões de DRX da amostra 5 à temperatura ambiente antes e após tratamentos térmicos. No detalhe é possível observar que com o aumento da temperatura de tratamento os picos de Bragg tendem a retornar às suas posições originais. ....	42

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Condições de processamento das amostras com a fase de auto-inserção.....	19
Tabela 2 – Comparação do parâmetro de rede do composto $\text{CoSb}_3$ sintetizado no Laboratório de Física da UCS com valores encontrados na literatura.....	33
Tabela 3 – Composição de fases (percentual em massa), percentual de ocupação do sítio 2a e parâmetro de rede das fases $\text{CoSb}_3$ e $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ para as amostras 1a 6.....	34
Tabela 4 – Composição de fases (percentual em massa), percentual de ocupação do sítio 2a e parâmetro de rede das fases $\text{CoSb}_3$ e $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ da amostra 4 antes e após os tratamentos térmicos.....	42

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2 CONSIDERAÇÕES GERAIS</b> .....	4
2.1 Efeitos Termoelétricos .....	4
2.2 Figura de Mérito .....	7
2.3 Escuterudita.....	11
2.1 Efeito da aplicação de altas pressões em compostos com estrutura de escuterudita .....	15
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	17
3.1 Síntese da escuterudita $\text{CoSb}_3$ .....	17
3.2 Preparação de amostras com a fase de auto-inserção $\text{Sb}_x\text{CoSb}_3$ .....	18
3.3 Técnicas experimentais de análise .....	19
3.3.1 Difração de raios X (DRX).....	19
3.3.2 Determinação da resistividade elétrica.....	23
3.3.2.1 Técnica de van der Pauw .....	23
3.3.2.2 Técnica de Kumar .....	25
3.3.2.3 Sistema de medidas .....	27
3.3.3 Estudo da reação de desinserção $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x} \rightarrow \text{CoSb}_3$ .....	28
3.3.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	29
3.3.3.2 Resistividade Elétrica .....	31
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	33
4.1 Caracterização das amostras.....	33
4.2 Estudo da desinserção.....	37
4.2.1 Análise por DSC .....	37
4.2. Resistividade elétrica .....	41
<b>5 CONCLUSÃO</b> .....	45
<b>6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	46
<b>7 ANEXOS</b> .....	50

Anexo A: Cálculo para obtenção do fator de correção geométrico [FCG] para determinação da resistividade elétrica.....	51
Anexo B: Aferição do sistema de medição de resistividade elétrica.....	53

# 1 Introdução

Materiais termoelétricos têm sido empregados já há vários anos para geração de energia elétrica e em dispositivos de refrigeração sem partes móveis. No entanto, a ampla utilização destes materiais, substituindo dispositivos convencionais de refrigeração baseados no ciclo de expansão e compressão de um fluido refrigerante, ainda não se concretizou devido à baixa eficiência dos dispositivos termoelétricos disponíveis, que não ultrapassa 10% da eficiência teórica máxima [1]. A eficiência de um material termoelétrico é expressa em termos da sua figura de mérito,  $ZT$ . Atualmente, os melhores módulos termoelétricos comerciais à temperatura ambiente possuem  $ZT \approx 1$ . Para a construção de dispositivos termoelétricos competitivos com a tecnologia de refrigeração convencional, a figura de mérito dos materiais termoelétricos deve ser elevada para algo em torno de  $ZT \approx 3$ . Do ponto de vista físico, não há razões para que esse valor não seja alcançado e, até mesmo, ultrapassado [2-4].

Uma das estratégias para obtenção de materiais com elevado fator de mérito termoelétrico consiste na busca por materiais com elevada condutividade elétrica, cuja condutividade térmica seja reduzida por algum mecanismo de espalhamento de fônons (*electron crystal and phonon glasses*) [1-6]. Dentre os materiais que se enquadram nessa categoria podemos citar compostos de estrutura aberta, especialmente escuteruditas e clatratos [7-9].

Nos últimos anos tem crescido o interesse por compostos de estrutura aberta, com cavidades parcialmente preenchidas com espécies químicas (átomos ou íons) que interagem com o restante da estrutura sem a formação de ligações químicas no sentido tradicional [10-14]. No caso da estrutura de escuterudita, íons lantanídeos se encontram no interior de uma cavidade superdimensionada. Como consequência, a espécie hóspede pode vibrar em torno da sua posição de equilíbrio de maneira quase que completamente descorrelacionada com as

vibrações do restante da estrutura<sup>2</sup>. A vibração da espécie hóspede no interior das cavidades provoca o espalhamento incoerente de fônons da rede hospedeira, resultando na diminuição da condutividade térmica. Como a condutividade elétrica não é significativamente afetada pela vibração da espécie hóspede, surge a possibilidade de novos materiais termoelétricos de alto desempenho [10-18].

Um fenômeno inédito de auto-inserção induzida por altas pressões em  $\text{CoSb}_3$  foi reportado recentemente [8,18]. Quando submetida a altas pressões (acima de 20 GPa), esta escuterudita retorna à pressão ambiente com um volume molar superior ao de partida. Evidências sugerem que este efeito ocorre possivelmente devido à auto-inserção de átomos de antimônio no interior da cavidade da estrutura da escuterudita, que assume a forma  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  com  $x \leq 0,25$  [8,18].

A mesma fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  pode ser preparada em pressões não tão elevadas, porém, em altas temperaturas, utilizando-se câmaras toroidais de grande volume. Estas câmaras permitem a obtenção de amostras de grande volume (quando comparadas às amostras comumente obtidas [8,18]), ideais para o estudo da reação de desinserção, ou seja, a saída do átomo do interior da cavidade da escuterudita,  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x} \rightarrow \text{CoSb}_3$ , que ocorre durante o aquecimento à pressão ambiente das amostras com fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ , produzidas em altas pressões e altas temperaturas. Para acompanhar este processo, foram realizadas análises de difração de raios X (DRX) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Também foi desenvolvido um sistema para medição da resistividade elétrica, aplicável a amostras de pequeno volume usado para determinação da resistividade elétrica da escuterudita  $\text{CoSb}_3$  e da fase de auto-inserção –  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ .

No capítulo 2 desta dissertação são descritos os fenômenos termoelétricos, a figura de mérito termoelétrica, a estrutura de escuterudita e o efeito da aplicação de altas pressões e altas temperaturas em escuteruditas.

---

<sup>2</sup>Evidências recentes sugerem que esta descrição não é muito precisa [15,16].

No capítulo seguinte são descritas as técnicas experimentais utilizadas neste trabalho e a metodologia de aquisição e análise de dados. Inicialmente é apresentado o método de síntese e processamento das amostras. Após, são descritas as técnicas de caracterização e, particularmente, o equipamento desenvolvido para a medição da resistividade elétrica, aplicável a amostras cilíndricas produzidas em altas pressões e altas temperaturas.

No capítulo 4 são apresentados os principais resultados obtidos no decorrer deste trabalho e sua discussão.

No último capítulo são revistas as principais conclusões deste trabalho. Finalmente, a dissertação apresenta no Anexo A, o procedimento empregado no cálculo do fator de correção geométrico utilizado na determinação da resistividade elétrica de amostras cilíndricas e, no Anexo B, o resultado da aferição do sistema implementado para obtenção da resistividade elétrica.

## 2 Considerações gerais

Neste capítulo são discutidos aspectos gerais relativos aos efeitos termoelétricos, a figura de mérito termoelétrica e à estrutura de escuterudita, objeto de estudo desta dissertação. Também é feita uma descrição do fenômeno que ocorre quando  $\text{CoSb}_3$ , com estrutura de escuterudita, é submetido a altas pressões e altas temperaturas.

### 2.1 Efeitos Termoelétricos

Refrigeração com dispositivos de estado sólido e geração de energia baseados em fenômenos termoelétricos são conhecidos desde a descoberta do efeito Seebeck e do efeito Peltier no século XIX [14].

Em 1821, Thomas Seebeck observou que uma diferença de potencial elétrico surge entre dois materiais condutores elétricos distintos quando suas junções são submetidas a diferentes temperaturas. A tensão produzida nestas circunstâncias é

$$V_{AB} = \int_{T_1}^{T_2} (\alpha_A - \alpha_B) dT \quad (1)$$

onde  $\alpha_A$  e  $\alpha_B$  são os coeficientes Seebeck referentes a cada material, e  $T_1$  e  $T_2$  referem-se às temperaturas das juntas quente e fria. O coeficiente Seebeck é pequeno para metais (da ordem de 1 a 10  $\mu\text{V/K}$ ) e grande para semicondutores (da ordem de  $10^2$  a  $10^3$   $\mu\text{V/K}$ ), conseqüentemente dispositivos termoelétricos típicos são construídos a partir de materiais semicondutores [3].

A Figura 1 apresenta o esquema de um dispositivo termoelétrico utilizado para geração de energia. Os semicondutores estão conectados eletricamente em série e termicamente em paralelo. Quando a junção P-N, no topo da Figura 1, é aquecida enquanto a parte inferior é resfriada (produzindo um gradiente de temperatura), pares elétron/lacuna são

criados na extremidade quente, absorvendo calor durante o processo. Os pares difundem termicamente para a extremidade fria. Este movimento é responsável pela migração das cargas elétricas. A elevada concentração de portadores de carga na extremidade fria gera um campo elétrico interno que resiste à difusão adicional, originando a tensão Seebeck. O efeito Seebeck é a base de operação dos termopares, amplamente utilizados em sistema de medida de temperatura [2,19].

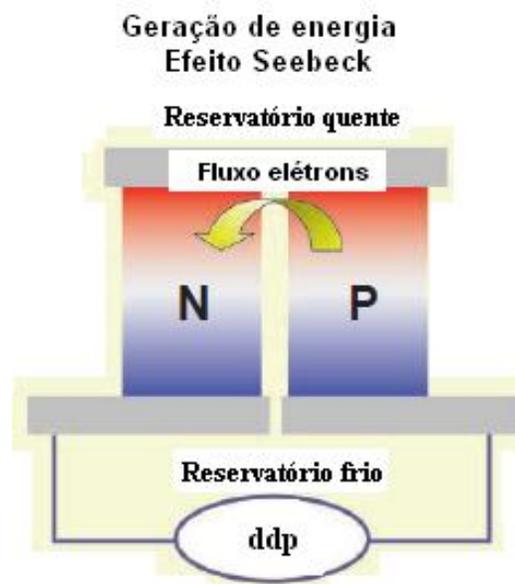


Figura 1 – Dispositivo termoelétrico para produção de energia. Quando o calor flui através da junção P-N, uma diferença de potencial é gerada por efeito Seebeck. Adaptado de [2].

Em 1834, Jean Peltier, trabalhando com um circuito semelhante ao de Seebeck, descobriu que passando uma corrente elétrica através da junção de dois materiais condutores elétricos distintos surge um gradiente de temperatura entre eles [20]. Este fenômeno, chamado de efeito Peltier, é a base para muitos dispositivos termoelétricos de refrigeração.

O fluxo de calor  $Q$  gerado pela passagem de uma corrente elétrica  $I$  é proporcional à corrente que cruza o material é dado por

$$Q = \pi I \quad (2)$$

em que  $\pi$  é uma constante de proporcionalidade conhecida por coeficiente Peltier [5]. Em dispositivos termoelétricos utilizado para refrigeração o par termoelétrico consiste em um material do tipo p e um do tipo n. Estes dois materiais estão interconectados por uma barra metálica (Figura 2). Neste dispositivo a corrente elétrica é propagada pelos elétrons nos materiais do tipo n e pelas lacunas (propagando-se na direção oposta) nos materiais do tipo p. Se a tensão é aplicada na junção, pares elétron/lacuna são criados próximos à junção. Os elétrons irão fluir, a partir da junção, para o material do tipo n e as lacunas para o material do tipo p. A energia para criar os pares provem da junção no topo da Figura 2, absorvendo calor e refrigerando-a. Na extremidade oposta, os elétrons e as lacunas recombina-se durante este processo, liberando calor e aquecendo a parte inferior do dispositivo [2,17].

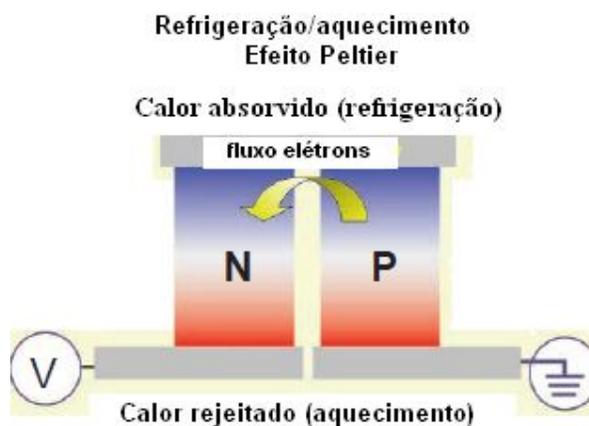


Figura 2 – Dispositivo termoelétrico para refrigeração. Quando corrente elétrica flui através da junção termoelétrica surge um gradiente de temperatura através do efeito Peltier. Adaptado de [2].

Além do calor transferido devido ao fluxo de cargas, outros efeitos devem ser considerados. O calor também flui da extremidade quente para a fria devido ao efeito Joule, que é proporcional a resistência ( $R$ ) do dispositivo e ao quadrado da corrente ( $I^2$ ). Além disso, se a temperatura no topo da junção for menor do que na base (Figura 2), o calor irá fluir no sentido contrário devido ao gradiente de temperatura. Este fluxo é descrito por

$$\frac{dQ}{dt} = \lambda \Delta T \quad (3)$$

onde  $\lambda$  é a condutividade térmica do dispositivo. Estes efeitos limitam o gradiente de temperatura do dispositivo. Deste modo, como o efeito Peltier é proporcional à corrente e o aquecimento Joule é proporcional ao quadrado da corrente, o maior gradiente de temperatura no dispositivo será atingido para um valor de corrente proporcional a  $\frac{\pi^2}{R\lambda}$  [1,2,14].

Kelvin, em 1854, demonstrou que os coeficientes Peltier e Seebeck relacionam-se de acordo com

$$\pi_{AB} = \alpha_{AB} T \quad (4)$$

onde  $T$  é a temperatura [5].

## 2.2 Figura de Mérito

Considerando uma amostra termoelétrica, cujas extremidades são mantidas em temperaturas constantes, porém diferentes, há o surgimento de um gradiente de temperatura  $\nabla T$ . Esta diferença de temperatura provocará uma densidade de corrente termoelétrica  $J_e^{\nabla T} = -\sigma \alpha \nabla T$ .

Se um campo elétrico  $E$  é aplicado, a densidade de corrente total é

$$J_e = J_e^E + J_e^{\nabla T} = \sigma E - \sigma \alpha \nabla T \quad (5)$$

Com uma contribuição proveniente do gradiente de temperatura ( $J_e^{\nabla T}$ ) e outra do campo elétrico ( $J_e^E$ ).

A densidade de corrente térmica  $J_Q$  pode ser analisada de maneira similar. Em um campo elétrico zero, mas sujeito a um gradiente de temperatura, a densidade de corrente térmica é dada por  $J_Q^{\nabla T} = -\lambda_0 \nabla T$ , onde  $\lambda_0$  é a condutividade térmica. Se um campo elétrico é

aplicado, a corrente induzida de elétrons contribuirá para a corrente térmica através do termo  $J_Q^{\nabla T} = J_e^E \pi = J_e^E \alpha T$ , e a corrente térmica total será

$$J_Q = J_Q^E + J_Q^{\nabla T} = J_e^E \sigma T - \lambda_0 \nabla T \quad (6)$$

Dois efeitos são negligenciados nestas expressões. Primeiro, o efeito Joule, que é irrelevante para pequenas correntes. Segundo, o efeito Thomson pode ser desconsiderado para pequenas diferenças de temperatura ou se o coeficiente Seebeck for independente da temperatura.

A partir da equação (5) pode-se obter uma expressão para a corrente elétrica causada pela aplicação de um campo elétrico externo

$$J_e^E = J_e + \alpha \nabla T \quad (7)$$

Substituindo (7) em (6) obtém-se

$$J_Q = \pi J_e - \lambda \nabla T \quad (8)$$

Esta equação mostra que a corrente térmica total é a soma de duas contribuições: uma que depende do coeficiente Peltier e da corrente elétrica, e uma que varia com o gradiente de temperatura. Assim, uma nova condutividade térmica total é definida, que leva em consideração o efeito térmico do campo elétrico induzido termoeletricamente:

$\lambda = \lambda_0 \left(1 - \frac{\alpha^2 \sigma}{\lambda_0} T\right) = \lambda_0 - \alpha^2 \sigma T$ . Reorganizando esta expressão obtém-se

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\lambda} T \quad (9)$$

em que  $Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\lambda}$ ,  $\alpha$  é o coeficiente Seebeck ( $\text{V K}^{-1}$ ),  $\sigma$  é a condutividade elétrica ( $\text{W}^{-1} \text{m}^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura absoluta (K) e  $\lambda$  é a condutividade térmica ( $\text{W K}^{-1} \text{m}^{-1}$ ) [5]. Esta relação é de particular importância na investigação de materiais termoelétricos.

Como a eficiência de um dispositivo termoelétrico depende dos materiais utilizados em sua construção, os esforços das pesquisas atuais baseiam-se em desenvolver novos materiais com eficiência mais elevada e de baixo custo. Em cinco décadas, os melhores valores para a figura de mérito termoelétrico à temperatura ambiente cresceram de aproximadamente 0,6 para 1,0 (Figura 3) [4].

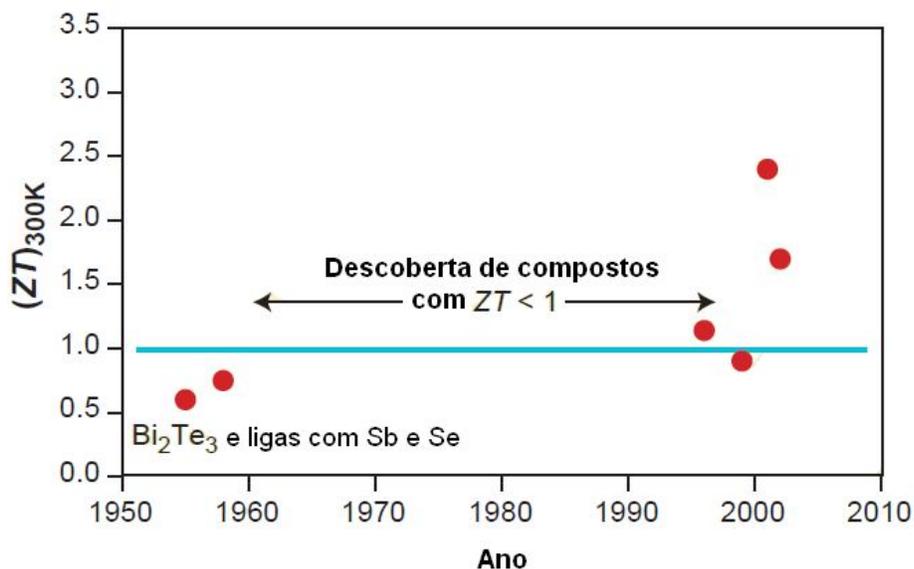


Figura 3 – Evolução da figura de mérito termoelétrica à temperatura ambiente, ao longo dos anos. Adaptado de [4].

Para competir com a atual tecnologia de refrigeração é necessário construir dispositivos termoelétricos com  $ZT \approx 3$ . Do ponto de vista físico não há motivos para que este valor não seja alcançado e até mesmo ultrapassado [3,4,10]. Pesquisas recentes conduzidas com materiais nanoestruturados têm levado a obtenção de  $ZT \approx 2,5$  à temperatura ambiente (Figura 3). Desta forma, materiais com  $ZT \geq 3$  representariam uma revolução na indústria de refrigeração, tanto do ponto de vista ambiental (já que dispositivos termoelétricos não

utilizam fluidos refrigerantes, potencialmente danosos ao meio ambiente) como do ponto de vista econômico (já que representa um mercado da ordem de bilhões de dólares anuais) [1].

Para obter uma elevada eficiência, deve-se buscar materiais com elevados valores de  $\alpha$  e  $\sigma$  e com pequenos valor de  $\lambda$ . Uma das estratégias que tem sido exploradas para obtenção de materiais com elevada figura de mérito termoelétrico consiste na redução de  $\lambda$  sem afetar  $\alpha$  e  $\sigma$  [2,10,20,21]

A condutividade térmica pode ser dividida em duas partes: a eletrônica ( $\lambda_e$ ) e a da rede ( $\lambda_l$ ), desta forma a condutividade total é escrita como

$$\lambda_t = \lambda_e + \lambda_l \quad (10)$$

A contribuição eletrônica deve-se ao transporte de calor pelos elétrons (ou lacunas) e pode ser descrito pela lei de Wiedemann-Franz

$$\lambda_e = L_0 \sigma T \quad (11)$$

onde  $L_0$  é uma constante [22].

A contribuição da rede para condutividade térmica deve-se ao transporte de calor por fônons (vibrações quantizadas que se propagam pelo material). Em materiais com elevada condutividade elétrica,  $\lambda_e$  predomina e a condutividade térmica total é descrita somente pela lei de Wiedemann-Franz (a contribuição da rede é negligenciada), por este motivo, elevados valores de ZT não são encontrados em metais [21-25].

Em materiais semicondutores a condutividade térmica possui as duas contribuições: a eletrônica e a da rede, entretanto, nestes materiais,  $\lambda_l \gg \lambda_e$  e o desafio é tentar minimizar  $\lambda_l$  [1-6].

Uma das tentativas para se obter tais propriedades consiste na síntese de materiais com um grande número de átomos por célula unitária ou utilizar ligas para preparar materiais com estruturas complexas. O grande número de átomos por célula unitária diminui uma fração dos

modos de vibração (fônons) que transportam o calor de maneira eficiente [24]. Outra tentativa baseia-se na desordem causada pela substituição atômica aleatória em ligas, que agem espalhando os fônons e, portanto, reduzindo a condutividade térmica [1]. Estes mecanismos de espalhamento de fônons reduzem a condutividade térmica do material para valores semelhantes ao de sólidos amorfos, mas mantêm as propriedades elétricas de um sólido cristalino (*electron crystal and phonon glasses* - PGEC) [26]. O conceito PGEC é, atualmente, uma forma elegante de apresentar as idéias discutidas na década de 50 de que para uma máxima eficiência termoelétrica, um material deve apresentar, simultaneamente, a menor condutividade térmica possível e os maiores valores possíveis para a condutividade elétrica e para o coeficiente Seebeck [27]. Dentre os materiais que se enquadram nestas categorias, pode-se citar compostos de estrutura aberta, especialmente clatratos e escuteruditas [7-9].

### 2.3 Escuterudita

A palavra “escuterudita” deriva de Skutterud, nome da região da Noruega onde foi observada a primeira ocorrência do mineral  $\text{CoAs}_3$ , protótipo deste tipo de estrutura. As primeiras escuteruditas estudadas eram compostos binários e, hoje, são sintetizadas escuteruditas com três ou até quatro elementos distintos [5].

As escuteruditas estão separadas em três grupos: antimonetos, fosfetos e arsenetos. Os compostos com estrutura de escuterudita podem ser representados por  $\text{MX}_3$ , onde  $\text{M} = \text{Co}, \text{Ir}$  ou  $\text{Rh}$  e  $\text{X} = \text{As}, \text{P}$  ou  $\text{Sb}$ . Esta estrutura apresenta simetria cúbica de corpo centrado, grupo espacial  $Im-3$ , com 8 fórmulas por célula unitária, sendo que o metal (M) ocupa o sítio 8c e o elemento de grupo 9 (X) ocupa o sítio 24g [11,28].

A estrutura da escuterudita  $\text{CoSb}_3$  pode ser representada como uma célula cúbica com os átomos M nos vértices. Nesta representação, fica evidente a presença de seis anéis

retangulares, cada um deles constituído por quatro antimônios, ao longo das direções [100], [010], [001] como ilustrado na Figura 4 [29].

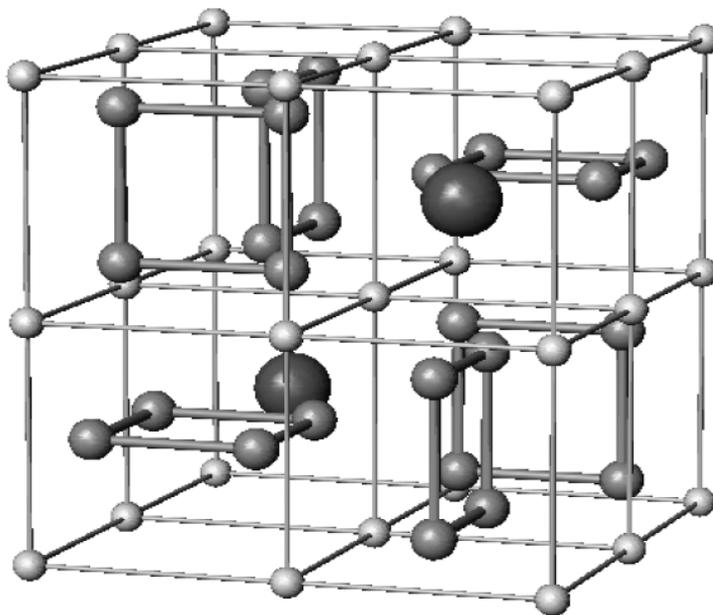


Figura 4 – Estrutura cristalina do composto  $\text{CoSb}_3$ , representada por células cúbicas de cobalto (esferas claras), onde estão inseridos anéis retangulares de antimônio (esferas escuras). Adaptado de [29].

Uma característica importante desta classe de compostos é a presença de uma grande cavidade em torno do sítio 2a, que pode ser totalmente ou parcialmente preenchida com espécies hóspedes (Figura 5). A célula unitária cúbica da escuterudita preenchida possui fórmula geral  $\text{RM}_4\text{X}_{12}$ , onde R = La, Ce, Pr, Nd, ou Eu; M = Ru, Fe ou Os; e X = P, As ou Sb. Por exemplo, a escuterudita preenchida  $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ , objeto de intenso estudo dentro desta classe de compostos, possui estrutura semelhante à do  $\text{CoSb}_3$ , com 34 átomos por célula unitária e dois átomos de La ocupando o sítio 2a (0,0,0). Os átomos de Fe e Co ocupam simultaneamente o sítio 8c e os átomos de antimônio ocupam o sítio 24g. A Figura 5 apresenta a estrutura da escuterudita  $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$  [3,5,10,11].

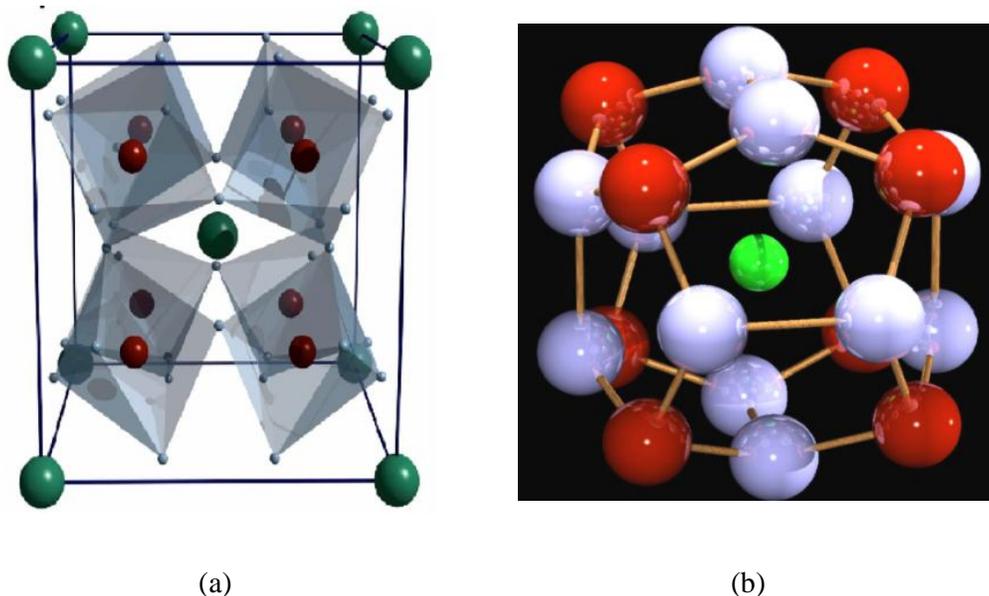


Figura 5 – Representação esquemática da estrutura de escuterudita. (a) Poliedros de primeira coordenação  $(\text{FeCo})\text{Sb}_6$  e esferas verdes representando o sítio 2a. (b) As esferas azuis, vermelhas e verde representam respectivamente os átomos M, X e Ln na fórmula geral  $\text{Ln}_x\text{M}_8\text{X}_{24}$ . Adaptado de [8].

Na figura 5 (b) o raio da cavidade em torno do íon lantânio é de aproximadamente 3,5 Å enquanto que o raio iônico do  $\text{La}^{+3}$  é de 1,36 Å. Assim, pode se concluir que a cavidade é superdimensionada frente ao tamanho do íon confinado [8].

Através de análises de difração de nêutrons, grandes parâmetros de deslocamento atômico foram reportados para os íons lantânio no composto  $\text{La}_{0,75}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ , indicando que estes íons estão fracamente ligados ao restante da estrutura. Desta forma, estes íons podem “chacoalhar” (do inglês *rattle*) e espalhar incoerentemente os fônons da rede resultando em uma considerável redução da condutividade térmica deste material [5].

As escuteruditas possuem elevado coeficiente Seebeck e alta condutividade elétrica e por esta razão são materiais com grande potencial para aplicações termoelétricas. Entretanto, escuteruditas binárias exibem elevada condutividade térmica [5,30,31]. O maior esforço na investigação destes compostos, principalmente para aplicações termoelétricas, deve-se ao fato de que os átomos inseridos na cavidade desta estrutura tem um grande efeito na propagação

dos fônons. Escuteruditas com a cavidade preenchida apresentam uma 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 alterações substanciais em suas propriedades elétricas [5]. Desta forma, escuteruditas preenchidas possuem a condutividade térmica semelhante à de um sólido amorfo e condutividade elétrica próxima à de um sólido cristalino, como proposto por Slack [26]. A Figura 6 apresenta a condutividade térmica da rede para a escuterudita binária  $\text{CoSb}_3$  e para escuteruditas preenchidas.

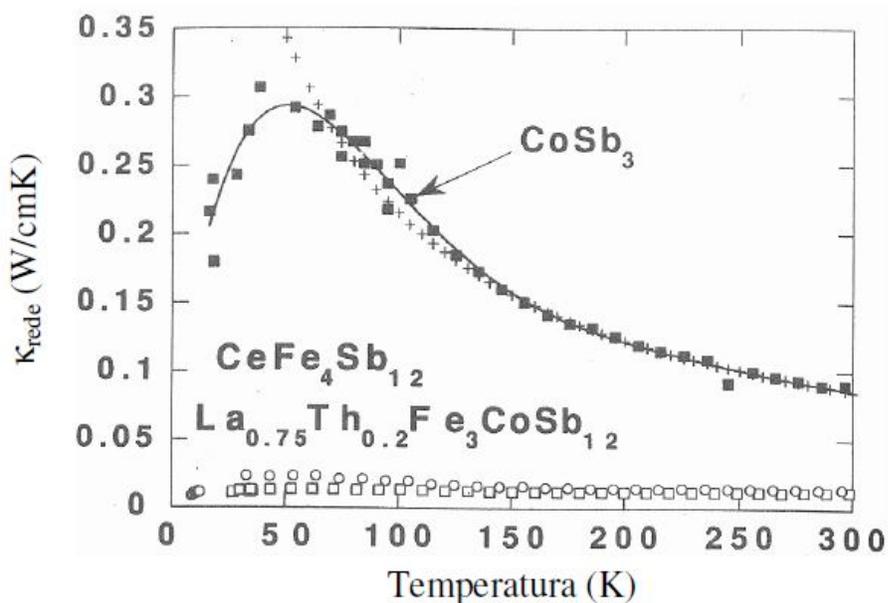


Figura 6 – Condutividade térmica da rede para a escuterudita binária  $\text{CoSb}_3$  e para estruturas preenchidas. Adaptado de [5].

Entretanto, análises de espectroscopia de nêutrons e cálculos *ab initio* dos fônons nos compostos  $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$  e  $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$  apresentam resultados que estão em desacordo com o modelo original de *electron crystal and phonon glasses (PGEC)*. Nestes compostos, os átomos inseridos na cavidade da estrutura de escuterudita não estão inteiramente livres para executar os modos de “chocalho” 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 do *framework* constituem a razão para a reduzida condutividade térmica das escuteruditas ternárias [15].

## 2.4 Efeito da aplicação de altas pressões em compostos com estrutura de escuterudita

Dada a sua estrutura aberta, ou seja, com baixo fator de empacotamento, compostos com estrutura de escuterudita estão sujeitos à transições de fase estruturais em pressões relativamente baixas e, portanto, têm sido objeto de estudo em experimentos a altas pressões e altas temperatura. Como resultado deste estudo, foi observado um efeito inédito de auto-inserção induzida por altas pressões com o composto  $\text{CoSb}_3$  [8,9,18,32] (Figura 7).

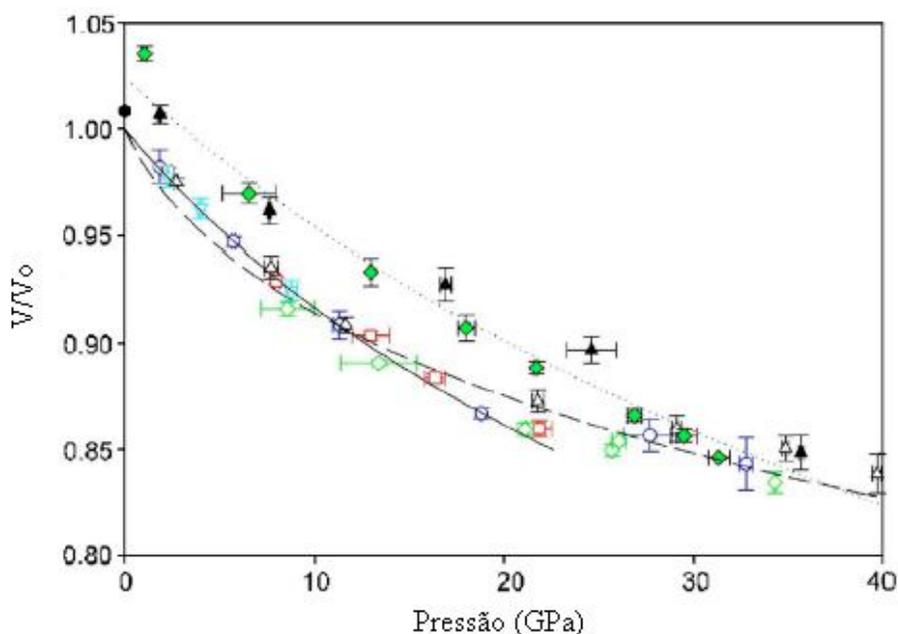


Figura 7 – Dependência do volume relativo da cela unitária do  $\text{CoSb}_3$ , com a pressão, tal como obtido a partir de medidas de difração de raios X por dispersão em energia com uma câmara de bigornas de diamante. Símbolos abertos e cheios se referem ao aumento e à diminuição da pressão, respectivamente. Adaptado de [8].

A escuterudita  $\text{CoSb}_3$ , quando submetida à pressões superiores a 20 GPa, retorna à pressão ambiente com volume molar superior ao de partida. Os resultados obtidos em experimentos de difração de raios X por dispersão em energia foram corroborados por resultados de microdifração de raios X por dispersão angular no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas). A Figura 8 ilustra resultados obtidos que demonstram a presença de duas fases na amostra processada em altas pressões: uma destas fases apresenta picos largos, com um parâmetro de rede superior ao da fase de partida [18].

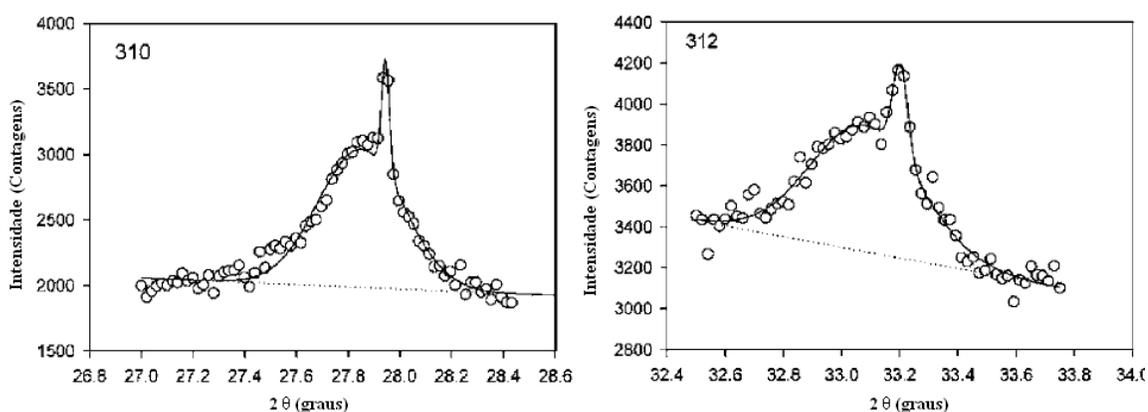


Figura 8 - Perfil dos picos de difração 310 e 312 de uma amostra de  $\text{CoSb}_3$  previamente submetida a 35 GPa. Os círculos representam os dados experimentais, a linha sólida representa o ajuste de duas gaussianas aos dados experimentais mais um background linear (linha pontilhada). Adaptado de [18].

Este efeito anômalo tem sua explicação na auto-inserção de átomos de antimônio no interior da cavidade da estrutura de escuterudita. Quando a amostra é recuperada à pressão ambiente a pressão química exercida pelos átomos de antimônio inseridos provoca o aumento observado no parâmetro de rede do  $\text{CoSb}_3$  modificado em altas pressões, que pode ser tratado como  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  [8,9,18,32]. A mesma fase pode ser preparada em pressões não tão elevadas (até 7,7 GPa), porém em altas temperaturas utilizando câmaras toroidais de grande volume [33]. A reação inversa àquela provocada pela aplicação de altas pressões, ou seja, a reação de desinserção do Sb, constitui o objeto de estudo desta dissertação.

### 3 Metodologia

Neste capítulo é descrito o método para obtenção das amostras utilizadas neste trabalho bem como as técnicas experimentais de análise.

#### 3.1 Síntese da escuterudita $\text{CoSb}_3$

A amostra de escuterudita  $\text{CoSb}_3$  (Amostra 1) foi preparada por síntese direta conforme descrito no fluxograma da Figura 9.

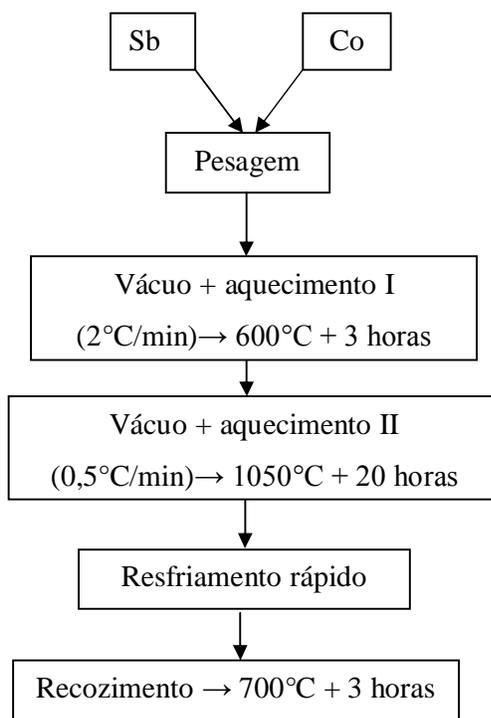


Figura 9- Fluxograma do procedimento de síntese da escuterudita  $\text{CoSb}_3$ . Adaptado de [34].

Quantidades estequiométricas de cobalto (99,9% - Johnson Matthey) e antimônio (99,999% - Atomergic Chem.) foram misturadas no interior de um tubo de sílica recoberto internamente por um filme de carbono, obtido através da pirólise de acetona. O tubo selado em vácuo ( $P \approx 10^{-5}$  mbar) foi aquecido até  $600^\circ\text{C}$ , a uma taxa de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ , permanecendo por 3 horas nesta temperatura. Na segunda etapa da síntese, a ampola de sílica foi lentamente

aquecida ( $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) de  $600^{\circ}\text{C}$  até  $1050^{\circ}\text{C}$  e permaneceu nesta temperatura por 24 horas. A ampola com o material fundido foi rapidamente retirada do forno, resfriada com água em temperatura ambiente e recolocada no forno a  $700^{\circ}\text{C}$  por 30 horas, a fim de garantir a formação da estrutura cristalina correta [8,34].

### 3.2 Preparação de amostras com a fase de auto inserção $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$

A preparação de amostras com a fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  em alta pressão e alta temperatura (amostras 2, 3, 4, 5 e 6) foi conduzida com o auxílio de prensas hidráulicas e câmaras toroidais (Figura 10) disponíveis no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados – LAPMA – no Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – IF/UFRGS. Com este sistema, amostras cilíndricas com cerca de 3 mm de diâmetro e 3 mm de altura foram preparadas em pressões de até 7,7 GPa e temperaturas inferiores a  $600^{\circ}\text{C}$  (Figura 10).



(a)



(b)

Figura 10 - (a) Prensa de 1000 tf utilizada para obtenção das amostras com fase de auto-inserção. (b) amostra processada a 7,7 GPa,  $550^{\circ}\text{C}$  por 60 minutos.

A exploração das condições de síntese é parte do trabalho de doutorado de uma aluna do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PGCIMAT) da UFRGS [33].

A tabela 1 apresenta as condições de processamento para obtenção das amostras 2, 3, 4, 5, 6 e 7 da fase  $Sb_xCoSb_{3-x}$  e um resumo das técnicas de análises às quais as amostras foram submetidas. As amostras passaram por dois processos consecutivos, pois observou-se que este procedimento reduz a decomposição de  $CoSb_3$  em  $CoSb_2$  e  $Sb$  [33].

Tabela 1 – Condições de processamento das amostras com a fase de auto-inserção.

Amostra	Pressão (GPa)	Temperatura (°C)	Tempo (minutos)	Técnica de análise
1	-	-	-	DRX, $\rho$ ( <i>ex situ</i> )
2	2,5	500	60	DRX (UCS e LNLS)
	7,7	550	60	
3	2,5	500	60	DRX, DSC
	7,7	550	60	
4	2,5	500	60	DRX, DSC
	7,7	550	90	
5	2,5	500	60	DRX $\rho$ ( <i>in situ</i> e <i>ex situ</i> )
	7,7	550	60	
6	2,5	500	60	DRX, DSC (k)
	7,7	550	60	

### 3.3 Técnicas experimentais de análise

#### 3.3.1 Difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X é indicada para a identificação das fases cristalinas presentes em um material. Isto é possível porque em um material cristalino os átomos estão posicionados em um arranjo repetitivo ou periódico de longo alcance e a distância entre os planos cristalinos é comparável ao comprimento de onda dos raios X [35].

A condição para interferência construtiva entre as frentes de onda produzidas por átomos de um determinado conjunto de planos cristalográficos equivalentes é dado pela lei de Bragg

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (12)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $d_{hkl}$  é a distância interplanar e  $2\theta$  é o ângulo entre o feixe incidente e o feixe difratado. A Figura 11 representa a situação na qual se cumpre a lei de Bragg.

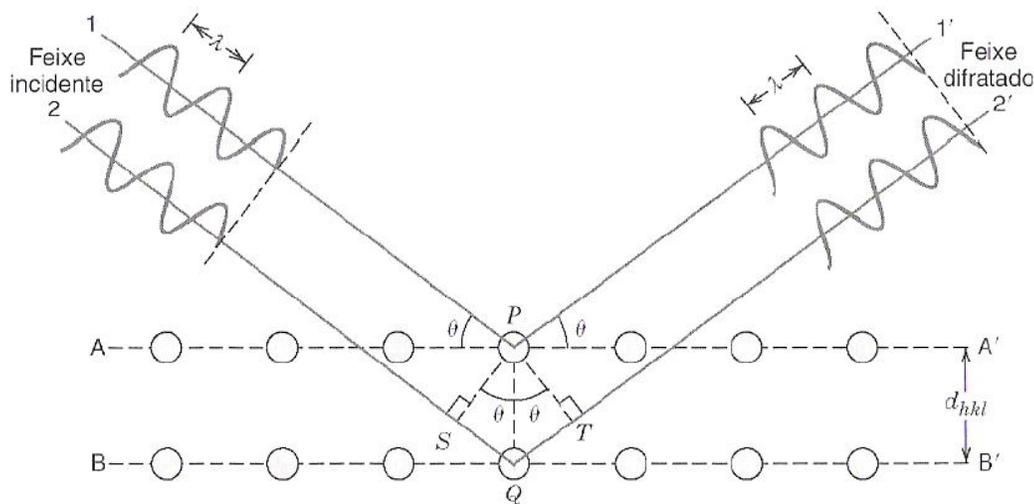


Figura 11– Difração de raios X por planos de átomos obedecendo a lei de Bragg. Adaptado de [35].

Os valores de  $d_{hkl}$  dependem da estrutura cristalina do material. Desta forma, o padrão de difração de raios X será característico do cristal que o produziu [35].

Uma das técnicas mais comuns de difração emprega uma amostra pulverizada ou policristalina na forma de um pó muito fino. Cada partícula do pó é um pequeno cristal, orientado aleatoriamente em relação ao ângulo incidente. Isto garante que pelo menos algumas partículas estejam orientadas da forma apropriada. O difratômetro é o equipamento utilizado para determinar os ângulos nos quais ocorre a difração em amostras na forma de pó [36].

Todas as amostras utilizadas neste trabalho foram caracterizadas por difração de raios X (DRX). O equipamento utilizado foi o difratômetro Shimadzu XRD 6000 da Universidade de Caxias do Sul. As análises de DRX foram realizadas com fendas de divergência (DS) e

espalhamento (SS) de  $1^\circ$  e fenda de recepção (RS) de 0,30 mm, utilizando radiação  $\text{CuK}_\alpha$  de 8,04 keV ( $\lambda = 1,5404 \text{ \AA}$ ) e monocromador de grafite no feixe secundário. A tensão e a corrente no tubo de Cu foram de 40 kV e 30 mA, respectivamente. A varredura angular entre  $12^\circ$  e  $56^\circ$  foi conduzida com um passo de  $0,05^\circ$  e tempo de aquisição de 4 s para cada ponto. Para determinar a composição de fases das amostras, os difratogramas foram analisados utilizando o método de Rietveld, com o auxílio do programa FullProf [33,35].

Fontes de radiação síncrotron foram desenvolvidas no início dos anos 60. Nestes anéis (Figura 12), um feixe de elétrons se movimenta em uma órbita circular, controlada por um campo magnético, em velocidades relativísticas.

A radiação eletromagnética é produzida pela aceleração das partículas carregadas em direção ao centro do círculo. A direção do feixe de raios X emitidos é tangencial à trajetória do feixe de elétrons. [36]

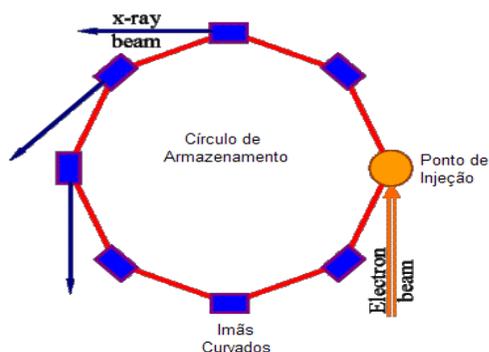


Figura 12 – Diagrama esquemático de um síncrotron ilustrando a geração de raios X. Adaptado de [36].

A amostra 2 (2,5 GPa, 500°C, 60 min + 7,7 GPa, 550°C, 60 min) foi cominuída e uma pequena porção foi separada para análise de difração de raios X de amostras policristalinas (linha XPD D10B) no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – Campinas, Brasil [38]. Este experimento foi realizado utilizando um difratômetro Huber no modo de alta resolução. A

amostra foi colocada em um porta-amostra de alumínio sobre uma pequena quantidade de graxa de vácuo e as medidas foram realizadas utilizando geometria  $\theta$ - $2\theta$ . A radiação síncrotron com energia de 10,01 keV ( $\lambda = 1,23857 \text{ \AA}$ ) foi monocromatizada por um cristal Si de (111) e, após incidência na amostra, por um analisador de Ge (111). O modo de alta resolução é particularmente útil para minimizar a superposição de picos de Bragg das fases  $\text{CoSb}_3$  e  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ , [38]. A varredura angular entre  $10^\circ$  e  $120^\circ$  foi conduzida com passo de  $0,015^\circ$  com fendas de divergência (DS) e espalhamento (SS) de 3 mm e fenda de recepção (RS) de 2 mm.

### **3.3.2 Determinação da Resistividade elétrica**

A resistividade elétrica foi obtida através de duas técnicas. A primeira é empregada para amostras de forma arbitrária, porém de pequena espessura. A segunda técnica, descrita por Kumar *et al* [39], pode ser empregada para a determinação da resistividade elétrica de amostras com qualquer espessura, porém com formato cilíndrico. Esta técnica é mais adequada para a determinação da resistividade elétrica de amostras cilíndricas produzidas em altas pressões e altas temperaturas. Na etapa de aferição do sistema montado para a medição da resistividade elétrica, os resultados obtidos com a técnica de Kumar [39] foram comparados aos obtidos pela tradicional técnica de van der Pauw [40].

#### **3.3.2.1 Técnica de van der Pauw**

Na técnica de van der Pauw, a resistividade elétrica de uma amostra plana com forma arbitrária é determinada com quatro contatos sucessivos A, B, C e D na periferia, da amostra (Figura 13) [41]. A corrente elétrica circula na amostra por um par de contatos (AB) e induz uma diferença de potencial no outro par de contatos (CD).

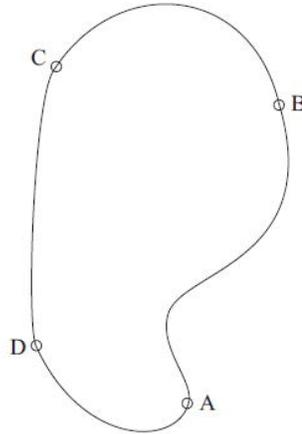


Figura 13 – Amostra de espessura uniforme e forma arbitrária. Os pontos A, B, C e D são os quatro pequenos contatos elétricos localizados na periferia da amostra. Adaptado de [41].

Para calcular a resistividade elétrica deste tipo de amostra algumas condições devem ser satisfeitas:

- a) Os contatos devem ser suficientemente pequenos e estar localizados na borda da amostra;
- b) A amostra deve ser contínua e homogênea;
- c) As superfícies da amostra devem ser planas e paralelas;

A resistência  $R_{AB,CD}$  da amostra é definida como a diferença de potencial entre os pontos C e D ( $V_C - V_D$ ) dividida pela corrente elétrica que entra na amostra pelo contato A e deixa a amostra pelo contato B ( $I_{AB}$ ). Definindo de forma similar a resistência  $R_{BC,DA}$ , pode-se mostrar que  $R_{AB,CD}$  e  $R_{BC,DA}$  satisfazem a relação

$$\exp\left(\frac{-\pi R_{AB,CD}d}{\rho}\right) + \exp\left(\frac{-\pi R_{BC,DA}d}{\rho}\right) = 1 \quad (13)$$

onde  $\rho$  é a resistividade do material e  $d$  é espessura da amostra [42].

Embora esta técnica permita obter a resistividade de amostras com forma arbitrária, a espessura deve ser muito menor que a largura e o comprimento da amostra [42]. Por este motivo,

para determinar a resistividade elétrica de amostras cilíndricas, tais como as produzidas em altas pressões, que possuem baixa resistência mecânica (o que impede que sejam cortadas), emprega-se uma técnica que leva em consideração a espessura finita da amostra [39].

### 3.3.2.2 Técnica de Kumar

Nesta técnica, a amostra é um cilindro sólido uniforme de raio  $r_0$ , espessura  $d$  e condutividade elétrica  $\sigma$ . Coordenadas cilíndricas,  $(r, \theta, z)$ , são utilizadas para localizar os quatro contatos elétricos sobre a face superior da amostra (Figura 14). A face circular inferior e as laterais do cilindro são consideradas eletricamente isoladas.

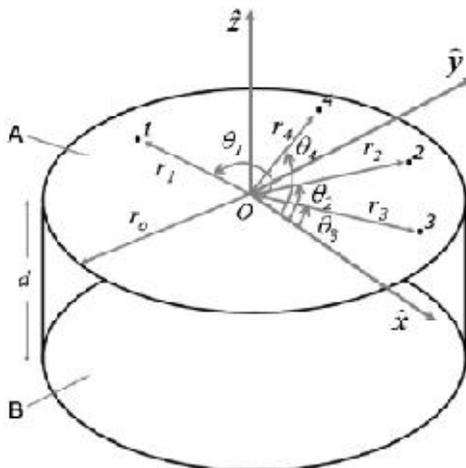


Figura 14 – Amostra cilíndrica com a localização dos quatro contatos elétricos. Adaptado de [39].

O potencial elétrico  $\varphi(r, \theta, z)$  na amostra é obtido pela solução da equação de Laplace

$$\nabla^2(r, \theta, z) = 0 \quad (14)$$

sujeita às condições de contorno:

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial Z}\right)_{Z=0} = \frac{I_0}{\sigma_r} [\delta(r - r_1)\delta(\theta - \theta_1) - \delta(r - r_2)\delta(\theta - \theta_2)] \quad (15)$$

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial Z}\right)_{Z=-d} = 0 \quad (16)$$

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial r}\right)_{r=r_0} = 0 \quad (17)$$

A equação (15) representa uma corrente  $I_0$  entrando na amostra em  $(r_1, \theta_1, 0)$  e saindo em  $(r_2, \theta_2, 0)$ . As condições de contorno (16) e (17) implicam que as fronteiras da amostra estão eletricamente isoladas.

A solução particular deste problema fornece a diferença de potencial entre os contatos 3 e 4,

$$\begin{aligned} \Delta\varphi_{34} = & \varphi(r_3, \theta_3, 0) - \varphi(r_4, \theta_4, 0) \\ & \sum_{n=2}^{\infty} C_{40n}'' [1 + \exp(-2K_{0n}d)] \\ & x [J_0(k_{0n}r_3) - J_0(k_{0n}r_4) + \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} [1 + \exp(-2K_{mn}d)] \\ & x \left\{ \begin{aligned} & [J_m(K_{mn}r_3)(C_{3mn}^* \sin(m\theta_3)) + C_{4mn}^* \cos(m\theta_3)] \\ & - [J_m(K_{mn}r_4)(C_{3mn}^* \sin(m\theta_4)) + C_{4mn}^* \cos(m\theta_4)] \end{aligned} \right\} \end{aligned} \quad (18)$$

As coordenadas dos contatos elétricos na amostra são argumentos das constantes  $C_{3mn}^*$  e  $C_{4mn}^*$  (ver anexo A). Para medidas de quatro pontos, a resistividade elétrica,  $\rho$ , está relacionada com a medida da resistência,  $R_{12,34}$ , e com a diferença de potencial elétrico,  $\Delta\varphi_{34}$ , através da relação

$$\rho_{12,34} = [FCG]R_{12,34} \quad (19)$$

onde  $[FCG]$  é um fator de condição geométrica (ver anexo A). De forma similar são obtidos  $\rho_{34,12}$ ,  $\rho_{23,14}$  e  $\rho_{14,23}$  e com a média destes quatro valores é obtida a resistividade da amostra em  $\Omega.m$ . A média sobre os valores obtidos alternando os contatos garante que eventuais tensões de contato não afetem o valor obtido para a resistividade elétrica da amostra.

Os contatos na amostra foram feitos através de fios de cobre com espessura de 0,11 mm. Para garantir um bom contato elétrico entre o fio e a amostra foi utilizada uma suspensão coloidal de prata (Silver Conductive Ink – Alfa Aesar). A ponta do fio de cobre é

mergulhada na solução e então é colocada diretamente sobre a amostra. Apesar de o contato elétrico ocorrer imediatamente deve-se permitir que estes sequem por aproximadamente 24 horas para garantir a resistência mecânica necessária para manipular os contatos sem que eles se desprendam da amostra. Após as 24 horas é necessário remover o excesso de cola prata da amostra com o auxílio de um bisturi e uma lupa. Antes de iniciar as medições é preciso certificar-se que as resistências entre os contatos sejam pequenas e similares entre si.

### 3.3.2.3 Sistema de medição de resistividade DC

Para que as medições realizadas sejam independentes das resistências de contato foi necessário construir uma fonte de corrente constante DC [43]. O sistema desenvolvido neste trabalho se encontra representado na Figura 15.

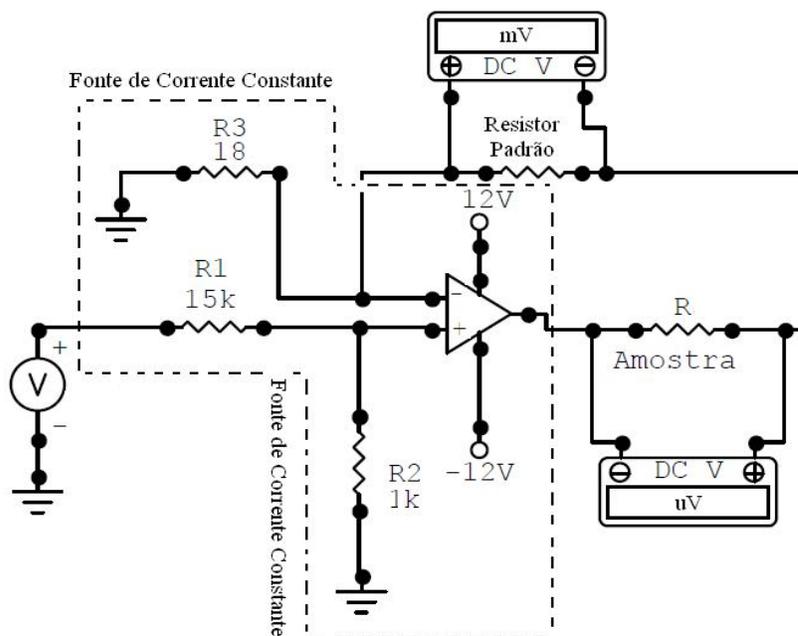


Figura 15 – Montagem experimental utilizada na determinação da resistividade elétrica DC.

As resistências R1 e R2 atuam como divisores de tensão na entrada não inversora do amplificador operacional. Um sinal de tensão contínua - 4,5 V - (gerada por uma placa de aquisição de dados IOtech DaqTemp 7A) alimenta a fonte de corrente constante. A corrente circula através da amostra por um par de contatos e induz uma diferença de potencial em

outro par de contatos, que é medida com um multímetro digital Fluke 8846A de alta impedância ( $Z \approx 10 \text{ G}\Omega$ ).

A corrente que circula pela amostra nunca excedeu 20 mA evitando assim a criação de um gradiente de temperatura (e, conseqüentemente, um potencial Seebeck).

Para aferir o sistema de medição da resistividade foram utilizados dois materiais certificados pelo National Institute of Standards and Technology (NIST, EUA), grafite SRM 8426 e aço austenítico SRM 1461 [44]. Duas amostras de cada material foram confeccionadas para o procedimento de aferição, duas em formato de trevo de quatro folhas, para uso com a técnica de van der Pauw, e duas em formato cilíndrico, tal como as amostras preparadas em altas pressões e altas temperaturas nas câmaras toroidais. Medidas de resistividade elétrica *in situ* em função da temperatura foram realizadas para o grafite em formato cilíndrico. Os resultados obtidos para aferição do sistema encontram-se no anexo B.

### 3.3.3 Estudo da reação de desinserção $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x} \rightarrow \text{CoSb}_3$

Para o estudo da desinserção, as amostras contendo a fase de auto-inserção  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ , produzidas em altas pressões e altas temperaturas, foram submetidas a diferentes tratamentos térmicos e o seu comportamento em altas temperaturas e as mudanças na estrutura foram acompanhadas através de medidas de resistividade elétrica ( $\rho$ ), difração de raios X (DRX) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Estas análises foram realizadas durante e após os tratamentos térmicos. Todas as amostras, processadas em altas pressões e altas temperaturas foram caracterizadas por DRX na Universidade de Caxias do Sul. A composição de fases destas amostras foi obtida pela análise do difratograma de acordo com o método de Rietveld [45].

### 3.3.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial é uma técnica de análise térmica que mede o fluxo de calor diferencial entre uma amostra e um material de referência [46]. A técnica de DSC permite investigar transições de fases, reações químicas e propriedades térmicas de materiais [47].

Em um DSC de fluxo de calor a amostra e um material de referência são depositadas em panelas metálicas e logo após seladas. As panelas são colocadas simetricamente sobre um disco de metal e a troca de calor entre o forno e as panelas ocorre pelo disco. Os sensores de temperatura estão conectados ao disco (Figura 16).

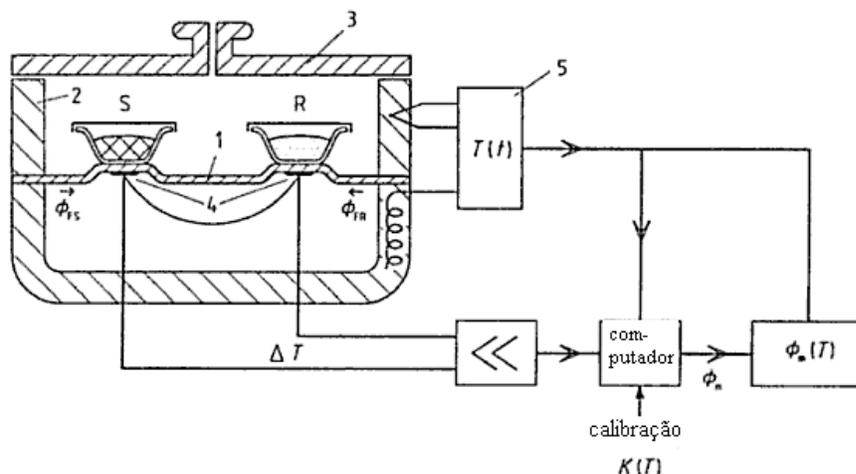


Figura 16 – Sistema de medida de um DSC de fluxo de calor. 1 disco, 2 forno, 3 tampa, 4 termopares, 5 programador e controlador, S cadinho com a amostra, R cadinho com o material de referência,  $\Phi_{FS}$  taxa do fluxo de calor do forno para o cadinho da amostra,  $\Phi_{FR}$  taxa do fluxo de calor do forno para o cadinho com o material de referência,  $\Phi_m$  taxa do fluxo de calor medido,  $k$  fator de calibração. Adaptado de [48]

Quando o arranjo é perfeitamente simétrico o fluxo de calor na amostra e na referência é o mesmo. Para uma condição de fluxo de calor estacionário, o sinal medido  $\Delta T$  (diferença de temperatura entre a amostra e a referência) é nulo. Se o equilíbrio no estado estacionário é perturbado por uma transição na amostra, um sinal diferente de zero é gerado e é proporcional à diferença entre as taxas de fluxo de calor entre a amostra e a referência:

$$\Phi_{FS} - \Phi_{FR} \sim -\Delta T \text{ com } \Delta T = T_S - T_R \quad (20)$$

Como não existe uma simetria térmica perfeita no sistema de medidas não é possível obter a mesma identidade térmica das amostras, mesmo fora do intervalo de transição, sempre haverá um sinal  $\Delta T$  que depende da temperatura e das propriedades da amostra [48].

O sinal  $\Delta T$  medido no DSC é sempre obtido como uma tensão elétrica. A taxa do fluxo de calor  $\Phi_m$  (m = medido) é obtido pela multiplicação deste sinal  $\Delta T$  por uma fator de calibração k

$$\Phi_m = \Delta\Phi_S - \Delta\Phi_R = -k\Delta T \quad (21)$$

O sinal medido no DSC é  $\Phi_m$  (em  $\mu W$  ou  $mW$ ). A calibração do equipamento é feita acompanhando uma transição (geralmente a fusão) de um material de referência (usualmente In) [48].

Como a área dos picos observados no DSC está relacionada com a energia envolvida no processo, medidas de DSC permitem determinações quantitativas. Como os padrões utilizados para a calibração possuem uma variação de entalpia conhecida, normalmente de fusão, a área do pico de fusão do material de referência é comparada com a área do processo apresentado pela amostra [47]. Uma curva de DSC para uma amostra genérica pode ser vista Figura 17.

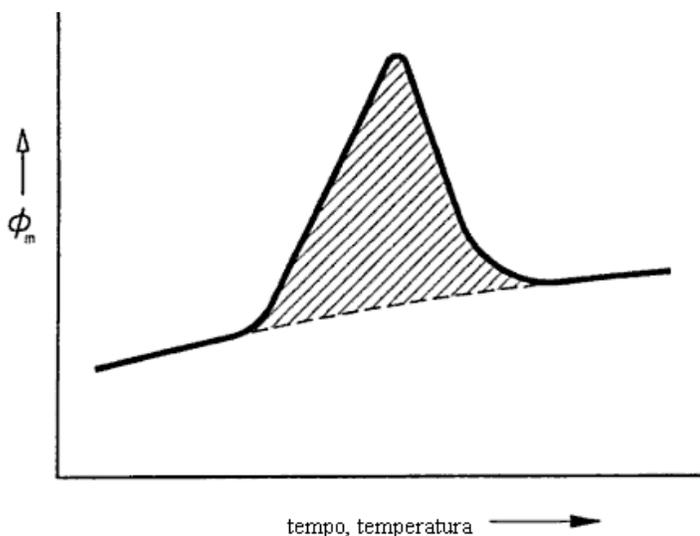


Figura 17 – Taxa do fluxo de calor medido  $\Phi_m$  (curva esquemática). Adaptado de [46]

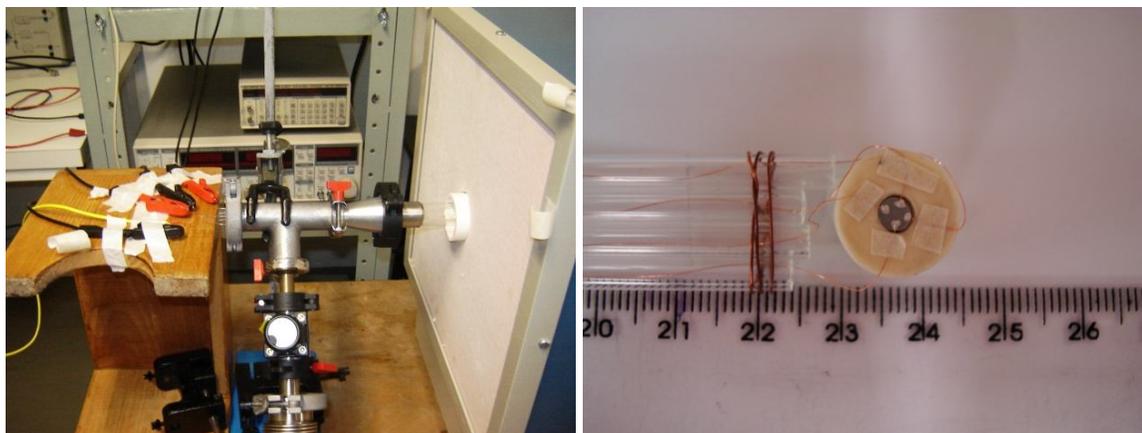
Ensaio de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizados com o equipamento Q2000 da TA Instruments em atmosfera de argônio para as amostras com fase de auto-inserção. O fluxo de gás durante as medições foi ajustado para 50 mL/min e as amostras foram acondicionadas em cadinhos de alumínio. Estes ensaios permitiram determinar a temperatura em que ocorre a desinserção, a variação da entalpia associada a esta reação, a cinética deste fenômeno e a reversibilidade dos eventos [49].

Ensaio de DSC foram realizados na tentativa de estimar a condutividade térmica da amostra com fase de auto-inserção através da técnica de Camirand [50]. Esta técnica considera as resistências térmicas totais envolvidas na medição e são utilizadas amostras cilíndricas com diferentes espessuras, que são colocadas diretamente sobre o forno da amostra no calorímetro. Um fino disco de índio (substância utilizada para calibração do equipamento, com ponto de fusão bem definido) é colocado sobre a face superior da amostra. O forno de referência permanece vazio. Conforme o sistema é aquecido, o índio funde e a temperatura de fusão permanece constante. Uma varredura é realizada para medir o fluxo de calor diferencial produzido durante a fusão do índio. A curva obtida aumenta linearmente durante a fusão e diminui exponencialmente após a fusão completa. A medida da inclinação durante a fusão permite determinar a condutividade térmica da amostra.

### **3.3.3.2 Resistividade elétrica**

A resistividade elétrica obtida para a amostra 1 (determinada conforme descrito na seção 3.3.2.2). Em seguida a amostra foi confinada em um tubo de sílica evacuado ( $P = 10^{-6}$  mbar) e submetida a tratamento térmico (170°C por 60 minutos). Após resfriar até temperatura ambiente, a resistividade elétrica da amostra foi novamente determinada. Para medidas de resistividade elétrica em função da temperatura, a amostra, com fase de auto-inserção  $Sb_xCoSb_{3-x}$ , com quatro contatos elétricos foi confinada no interior de um tubo de sílica. O tubo permaneceu evacuado ( $P = 10^{-5}$  mbar) durante a realização do experimento

utilizando sistema de alto vácuo (difusora + mecânica) Boc Edwards. Um termopar do tipo K foi confeccionado, colocado no interior do tubo e mantido próximo a amostra, de modo a acompanhar a temperatura durante a medição. O tubo com a amostra e o termopar foi introduzido em um forno tubular Sanchis, conforme pode ser visto na Figura 18.



(a)

(b)

Figura 18 – (a) Sistema para determinação da resistividade elétrica *in situ* em função da temperatura. (b) Amostra acondicionada em um suporte de alumina com quatro contatos elétricos. Os contatos foram feitos com cola prata.

Medições *in situ* foram realizadas desde a temperatura ambiente até 170°C. Após, uma nova análise de DRX foi realizada a fim de observar possíveis alterações na estrutura do material.

Para temperaturas entre 180°C e 400°C foram realizadas medições *ex situ*. Após cada aquecimento em vácuo ( $P = 10^{-6}$  mbar), além da determinação da resistividade elétrica, foram realizadas análises de DRX para acompanhar o fenômeno de desinserção.

## 4 Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os principais resultados obtidos no decorrer deste trabalho, com os compostos  $\text{CoSb}_3$  e  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  através das técnicas utilizadas.

### 4.1 – Caracterização das amostras

A amostra 1, sintetizada conforme descrito na seção 3.1, foi caracterizada por meio de DRX. A análise de Rietveld do padrão de DRX da amostra revelou a presença de 98% em massa da fase  $\text{CoSb}_3$  e uma pequena quantidade residual de Sb, da ordem de 2% em massa (Figura 19).

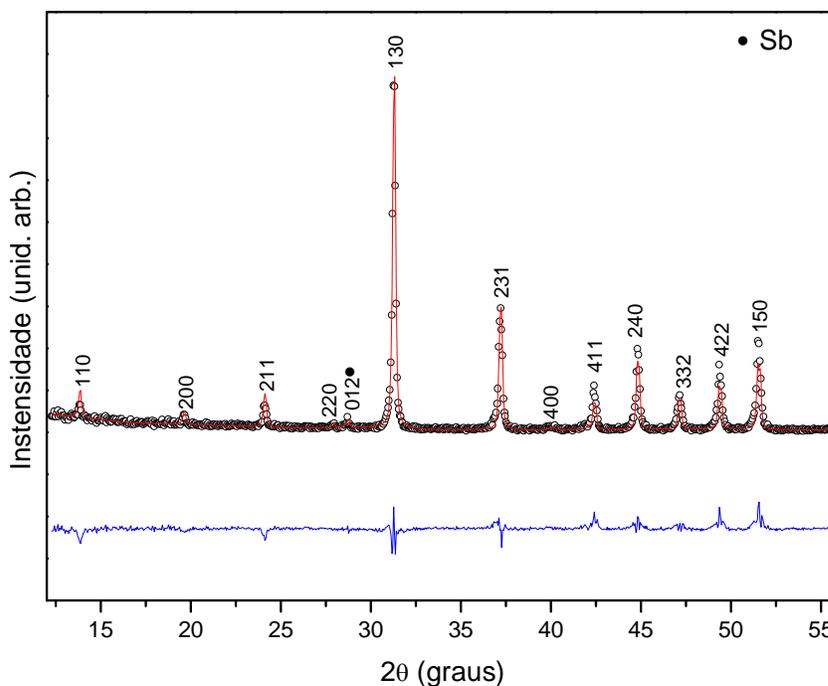


Figura 19 – Resultado da análise de Rietveld do difratograma da amostra 1. Os círculos representam os dados experimentais, enquanto que a linha contínua representa o perfil refinado. A linha inferior indica a diferença entre o difratograma calculado e o experimental.

O valor do parâmetro de rede obtido para o composto  $\text{CoSb}_3$  está de acordo com os valores apresentados na literatura (Tabela 2).

Tabela 2 – Comparação do parâmetro de rede do composto  $\text{CoSb}_3$  sintetizado no Laboratório de Física da UCS com valores encontrados na literatura.

Parâmetro de rede ( $\text{\AA}$ )	Referências
9,0385(3)	[3,51,52]
9,035	[53]
9,0305	[54]
9,039(6)	[neste trabalho]

Com a amostra 1 foram obtidas as amostras com fase de auto-inserção. A Figura 20 apresenta os padrões de DRX para as amostras 3, 4, 5 e 6 submetidas a pressões de até 7,7 GPa e temperaturas de até 550°C.

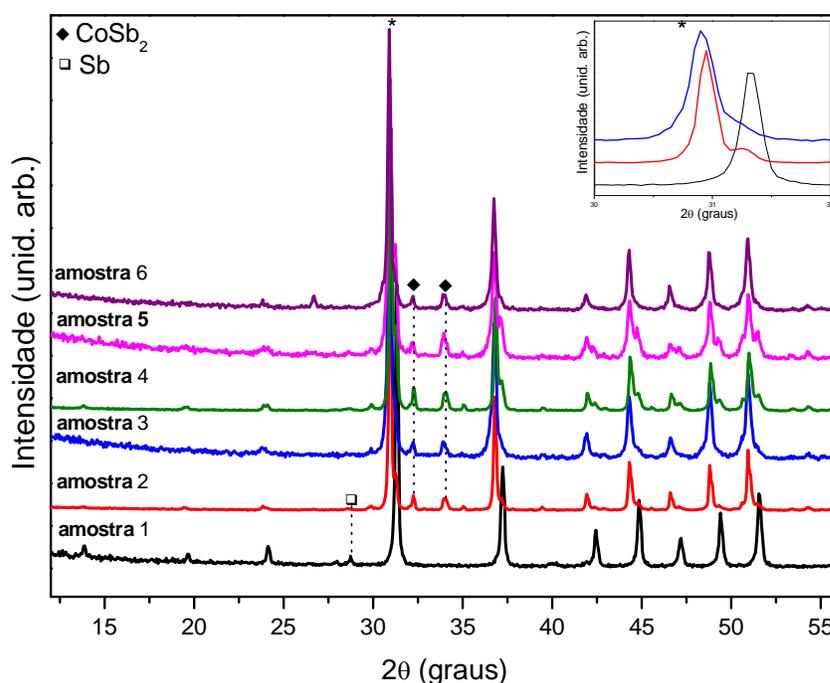


Figura 20 – Padrões de difração de raios X para: Amostra 1 –  $\text{CoSb}_3$ ; Amostra 2 – 2,5 GPa, 500°C, 60 min + 7,7 GPa, 550°C, 60 min; Amostra 3 – 2,5 GPa, 500°C, 60 min + 7,7 GPa, 550°C, 90 min; Amostra 4 – 2,5 GPa, 500°C, 60 min + 7,7 GPa, 550°C, 90 min; Amostra 5 – 2,5 GPa, 500°C, 60 min + 7,7 GPa, 550°C, 60 min; Amostra 6 – 2,5 GPa, 500°C, 60 min + 7,7 GPa, 550°C, 60 min. No detalhe pode-se observar os picos de Bragg das amostras 3 a 7 ligeiramente deslocados em relação a amostra 1.

Embora exibam a mesma série de picos de Bragg da amostra de partida (amostra 1), observou-se nesses picos um pequeno deslocamento em direção a ângulos menores e uma

diminuição na intensidade dos picos de baixo ângulo, indicando a formação da fase de auto-inserção conforme reportado na literatura [18].

As amostras, ao retornarem à pressão ambiente, apresentaram um volume superior ao de partida, pois o parâmetro de rede da nova fase para as amostras 2 a 6 aumentou em relação ao da amostra de  $\text{CoSb}_3$ .

A Tabela 3 apresenta as frações em massa obtidas através da análise de Rietveld dos padrões de difração, os parâmetros de rede das fases  $\text{CoSb}_3$  e  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  e o fator de ocupação do sítio 2a da fase de inserção.

Tabela 3 – Composição de fases (percentual em massa), percentual de ocupação do sítio 2a e parâmetro de rede das fases  $\text{CoSb}_3$  e  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  para as amostras 1 a 6.

Amostra	Sb (%)	CoSb <sub>2</sub> (%)	CoSb <sub>3</sub>		Sb <sub>x</sub> CoSb <sub>3-x</sub>		Occ (%)
			(%) da fase	a (Å)	(%) da fase	a (Å)	
1	1,8(5)	-	98(2)	9,039(6)	-	-	
2	0,5(2)	9(1)	8(1)	9,040(3)	82(2)	9,127(1)	68(19)
3	-	5(1)	5(2)	9,033(9)	90(6)	9,125(1)	59(5)
4	-	7(1)	12(1)	9,039(3)	81(3)	9,126(1)	63(2)
5	-	9(1)	15(2)	9,038(5)	76(4)	9,126(5)	68(5)
6	-	8(1)	-	-	92(4)	9,130(1)	59(2)

A presença de fases contaminantes ( $\text{CoSb}_2$  e Sb) indica que reações paralelas ocorrem quando o  $\text{CoSb}_3$  é submetido a altas pressões e altas temperaturas. Uma das dificuldades para quantificação das fases presentes nas amostras deve-se à sobreposição dos picos de Bragg das fases  $\text{CoSb}_3$  e  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ .

Para visualizar a separação destes picos, foi realizada uma análise de alta resolução de difração de raios X no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. A Figura 21 apresenta os padrões de DRX para as análises realizadas na Universidade de Caxias do Sul e no LNLS com a amostra 2.

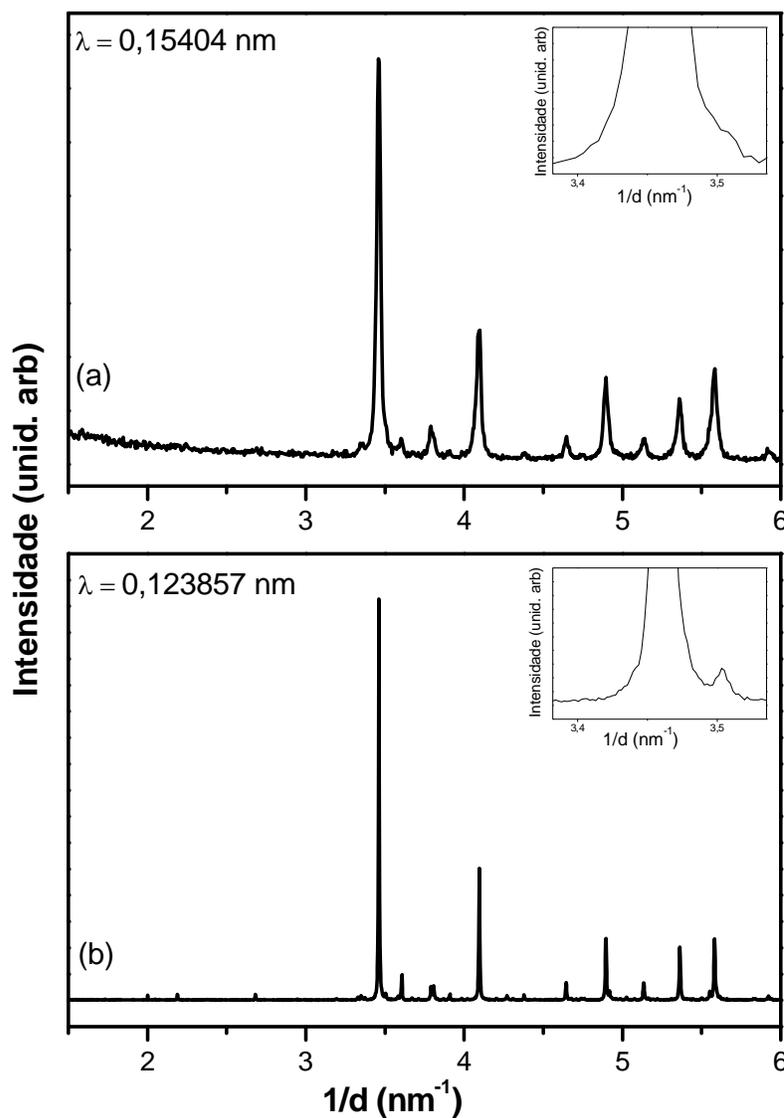


Figura 21 – Padrões de DRX da amostra 2 obtidos à pressão e temperatura ambiente (a) Universidade de Caxias do Sul e (b) Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. O detalhe nas figuras (a) e (b) evidencia a separação dos picos de Bragg.

Na Figura 21(b) pode-se observar a presença de duas fases distintas ( $\text{CoSb}_3$  e a fase de auto-inserção) na amostra processada em altas pressões. O detalhe destaca a separação dos picos de Bragg das duas fases. Este efeito não pode ser visualmente identificado na nas análises realizadas na UCS, Figura 21(a), devido à menor resolução do equipamento de DRX convencional.

## 4.2 – Estudo da desinserção

### 4.2.1 Análise por DSC

A Figura 22 mostra o resultado da primeira análise de DSC para a amostra 3 (2,5 GPa, 500°C, 60 minutos + 7,7 GPa, 550°C, 60 minutos).

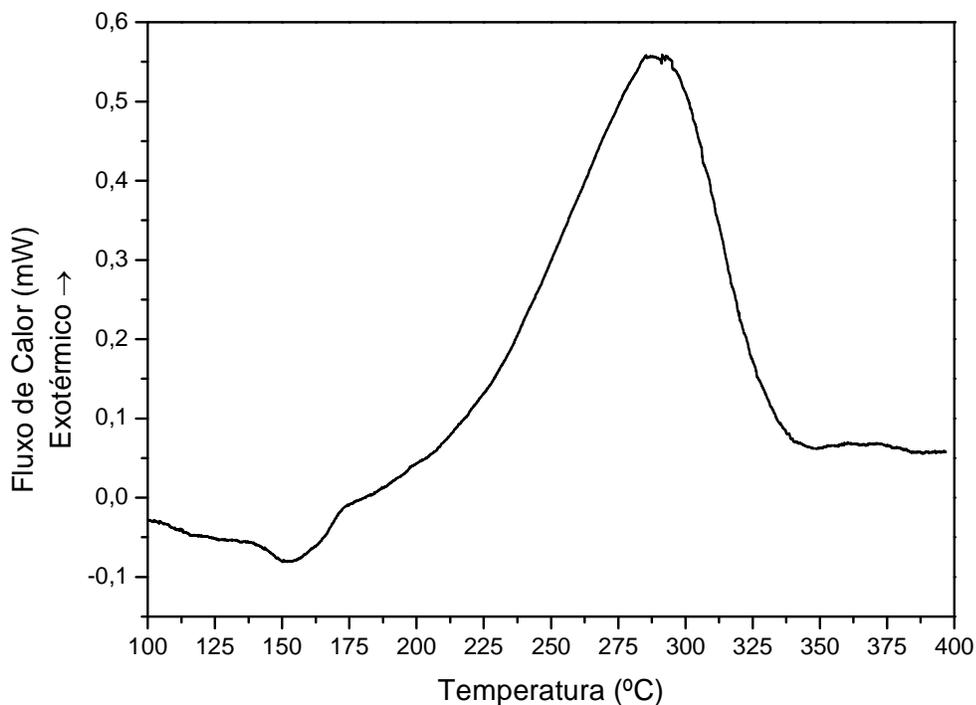


Figura 22 – Resultado da análise de DSC para a amostra 3 processada em altas pressões com a fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ .

A Figura 22 mostra um pico endotérmico que inicia em 118°C. A entalpia desta transição é de 0,67 J/g. O pico exotérmico está associado a um fenômeno irreversível, já que na segunda varredura sua presença não foi observada. A entalpia desta transição é de aproximadamente 50 J/g. O fato de o pico ser exotérmico fornece um indício de que a estrutura está retornando para a fase estável, isto é,  $\text{CoSb}_3$ . Esta reação obedece a uma cinética de primeira ordem, com energia de ativação de 83 kJ/mol [49].

A Figura 23 mostra o resultado das análises de DSC para a amostra 4 após ser submetida a quatro varreduras consecutivas até temperaturas máximas de 130°C, 170°C,

180°C e 350°C. Estes ensaios foram realizados a fim de determinar a reversibilidade dos processos observados na amostra 3. Após cada varredura a amostra foi resfriada até temperatura ambiente e analisada por DRX a fim de avaliar possíveis alterações estruturais.

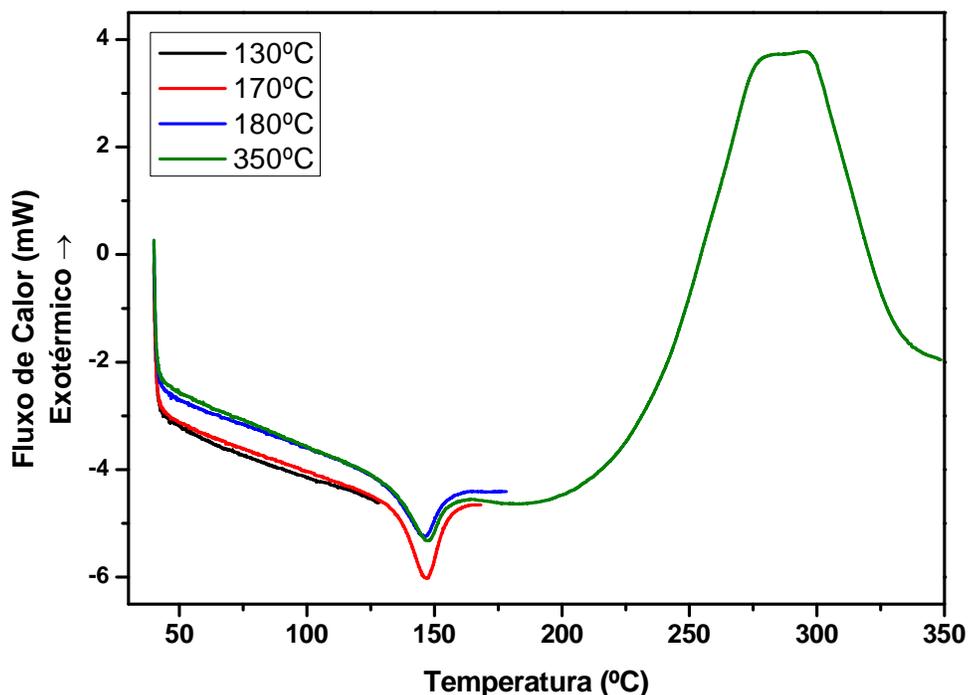


Figura 23 - Resultado da análise de DSC para a amostra 4 processada em altas pressões com a fase  $Sb_xCoSb_{3-x}$

A Figura 23 mostra que o pico endotérmico (também observado na Figura 22) está associado a uma transição de fase reversível. O pico exotérmico é a assinatura da desinserção nas análises de DSC, já que após aquecer a amostra até 350°C e refazer a varredura ele não volta a aparecer. Medidas de DRX da amostra previamente aquecida a temperaturas imediatamente inferiores e superiores aquelas em que o pico exotérmico é observado comprovam que esta transição está associada ao fenômeno de desinserção dos átomos de antimônio do interior da cavidade da escuterudita (Figura 24).

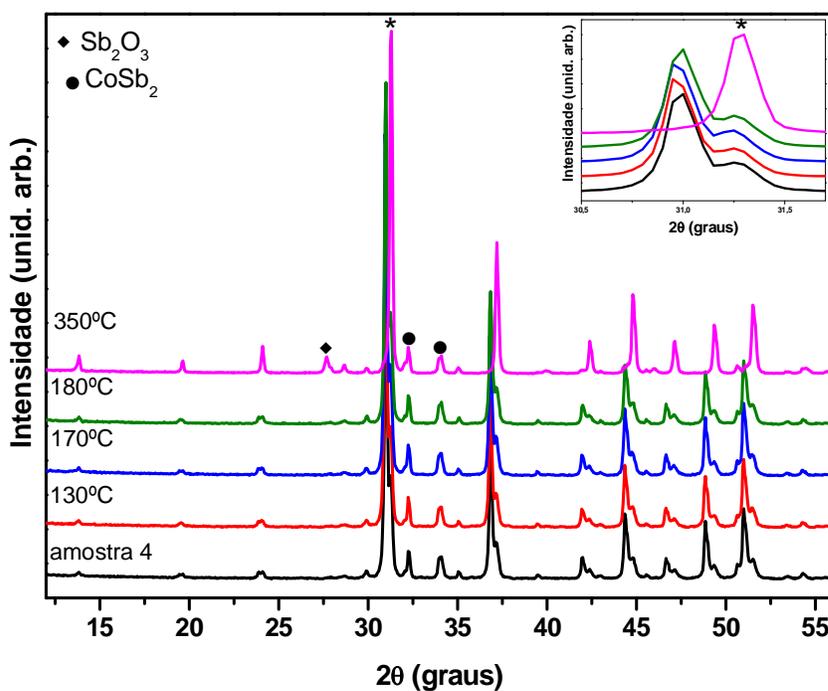


Figura 24 - Padrões de difração de raios X à temperatura ambiente para a amostra 4 antes e após tratamentos térmicos.

Os padrões de DRX (Figura 24) da amostra submetida a temperaturas inferiores e superiores ao primeiro evento endotérmico reversível observado no DSC mostram que este evento não está associado a nenhuma grande variação estrutural. Por outro lado, após o aquecimento até 350°C pode-se observar uma variação estrutural significativa. A intensidade dos picos de baixo ângulo aumenta e os picos de Bragg retornam para ângulos maiores (detalhe da Figura 24).

Uma particularidade surgiu durante as medida de condutividade térmica para a amostra 6. O pico de fusão do índio apresenta duas inclinações distintas, uma entre a faixa de transição de fase e outra próxima à temperatura de fusão do índio (Figura 25).

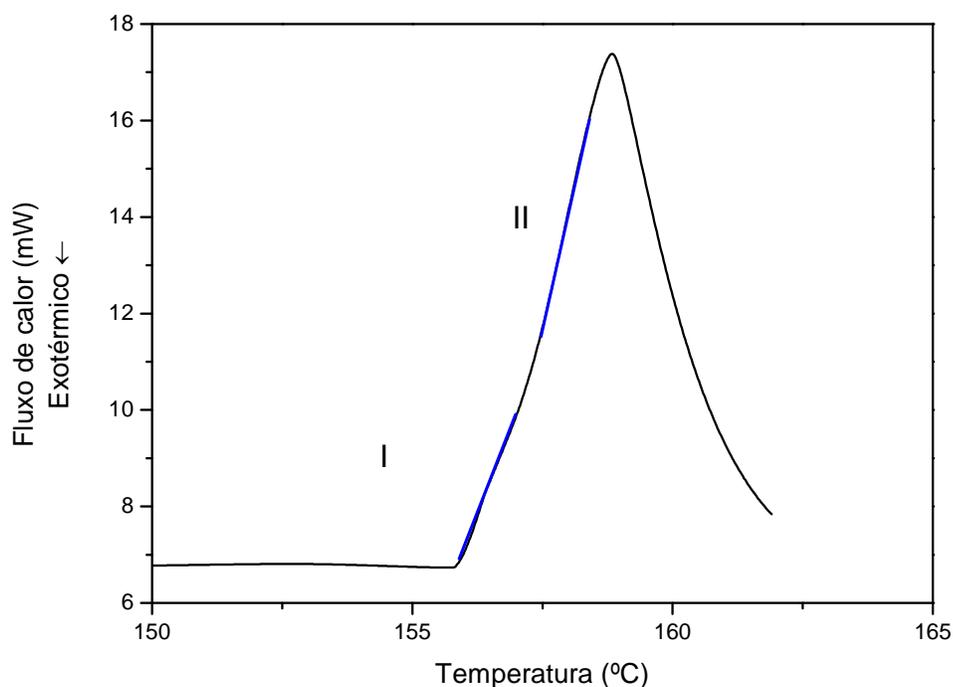


Figura 25 - Varredura com a amostra 6 com a fase  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  com o disco de índio sobre a face superior da amostra.

Na Figura 25 é possível observar uma sutil variação da condutividade térmica entre 155°C e 158°C. Os resultados destas medidas ainda estão sendo avaliados quanto a viabilidade desta técnica para a determinação da condutividade térmica de escuteruditas. Apesar das dificuldades para aplicação desta técnica com as amostras de interesse, a inflexão do pico de fusão do índio sobre a amostra com a fase de inserção  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  lançou uma luz sobre a possível natureza do pico endotérmico observado nas medidas de DSC com esta amostra, em torno de 118°C. De fato, os fenômenos ocorrem simultaneamente e sugerem a possibilidade de que o átomo de Sb não se encontra no centro da cavidade da escuterudita, na fase de inserção, mas ligado a outro(s) átomo(s) de Sb, ocupando um sítio próximo à parede interna da cavidade. O pico endotérmico, reversível, observado nas medidas de DSC corresponderia, então, ao rompimento desta(s) ligação(ões) Sb-Sb e, acima de 118°C, o Sb ocuparia o sítio 2a no centro da cavidade da escuterudita, alterando assim a condutividade térmica da amostra.

Desta forma, abre-se a possibilidade de um material cuja condutividade térmica seja controlável, ou seja,  $\lambda$  varia de maneira não linear. Esta interpretação é, ainda, especulativa.

#### 4.2.2 Resistividade Elétrica

A resistividade elétrica para amostra 1 (CoSb<sub>3</sub>) foi de 818,4  $\mu\Omega\cdot m$  e nenhuma alteração nesta grandeza foi observada após o tratamento térmico. Os valores típicos de resistividade elétrica para amostras policristalina de CoSb<sub>3</sub> variam entre 400 e 1000  $\mu\Omega\cdot m$  [55-59].

A Figura 26 apresenta o gráfico com os resultados de resistividade elétrica *in situ* em função da temperatura para a amostra 5.

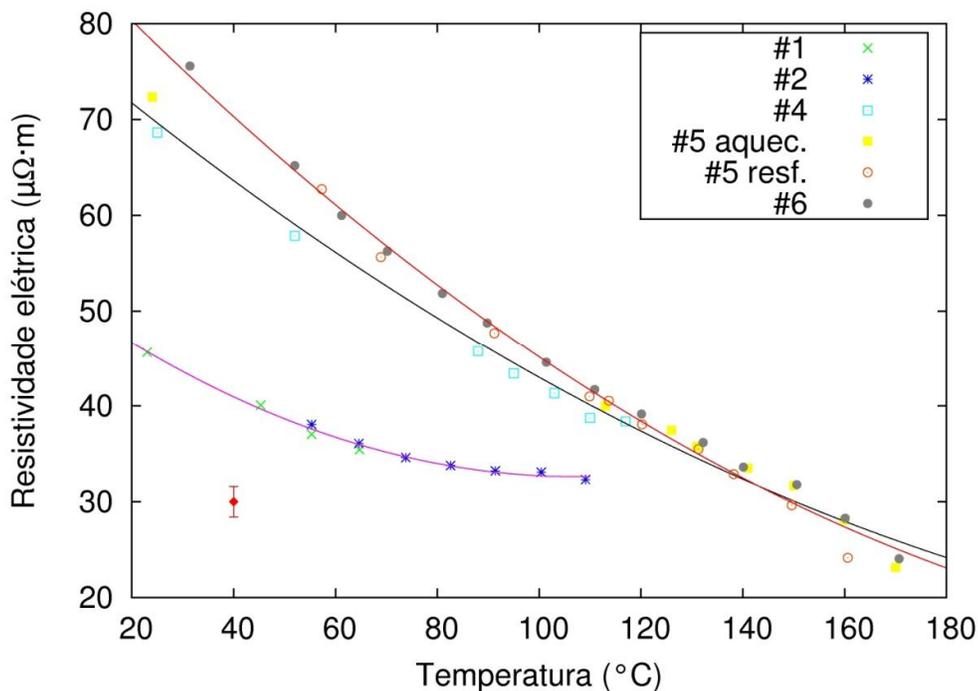


Figura 26 - Resistividade elétrica *in situ* em função da temperatura para a amostra 5. O ponto em vermelho no gráfico em detalhe representa a incerteza das medidas.

A amostra exibe comportamento semicondutor, pois a resistividade elétrica diminuiu com o aumento da temperatura até 170°C. Após o segundo tratamento térmico observou-se uma mudança na resistividade elétrica, cuja origem ainda está sendo investigada [60]. O ponto em vermelho exibe a incerteza típica dos resultados nos dois gráficos.

Na faixa de temperatura da transição reversível observada no DSC nenhuma mudança abrupta na resistividade elétrica da amostra é observada o que está de acordo com as medidas de DRX onde nenhuma alteração estrutural é perceptível.

A Figura 27 apresenta o gráfico com os valores obtidos de resistividade *ex situ* em função da temperatura de tratamento para a amostra 5.

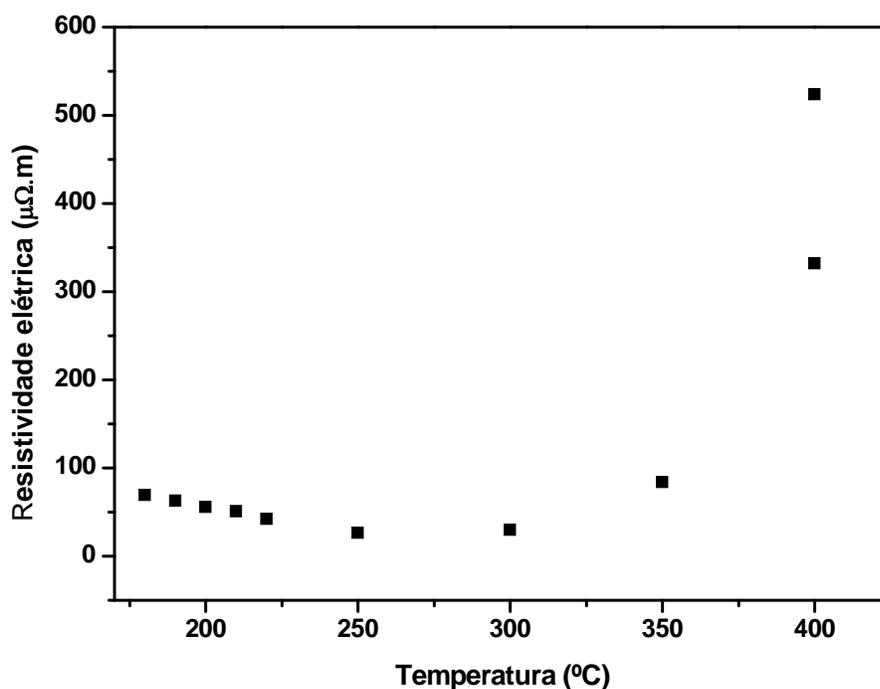


Figura 27 – Resistividade elétrica *ex situ* em função da temperatura de tratamento para a amostra 5.

O gráfico da resistividade elétrica *ex situ* em função da temperatura na Figura 27 mostra que, para temperaturas superiores a 300°C, a resistividade elétrica tende ao valor obtido para a amostra 1 ( $\rho > 500 \mu\Omega.m$ ). Este resultado sugere que a amostra está retornando para sua fase estável,  $CoSb_3$ , o que coincide com o segundo evento térmico observado nas medidas de DSC. Este efeito também é visível nas análises de DRX, já que com o aumento da temperatura de tratamento os picos de Bragg tendem a retornar às suas posições originais (Figura 28).

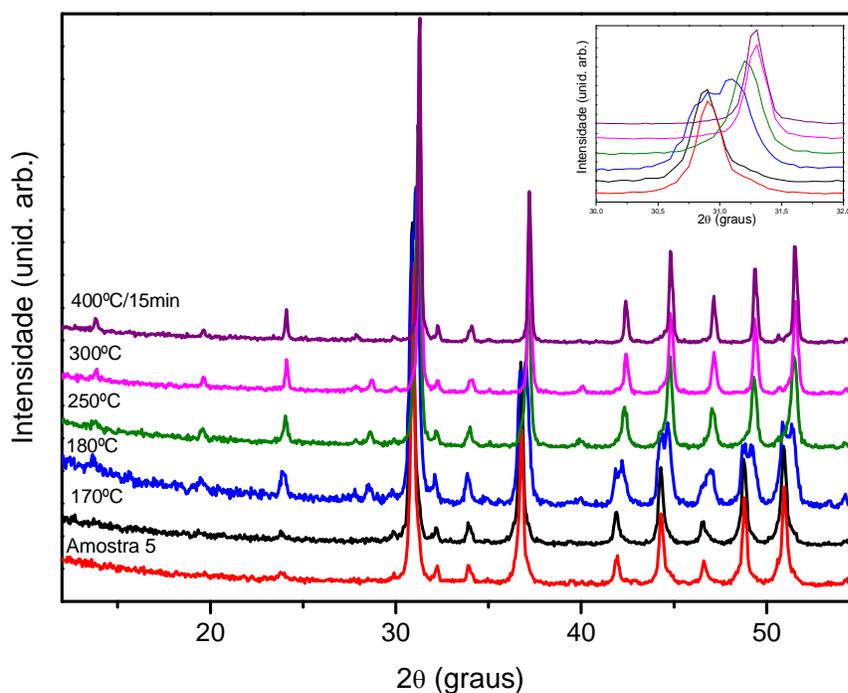


Figura 28 – Padrões de DRX da amostra 5 a temperatura ambiente antes e após tratamentos térmicos. No detalhe é possível observar que com o aumento da temperatura de tratamento os picos de Bragg tendem a retornar às suas posições originais.

A Tabela 4 apresenta os resultados da análise de Rietveld dos padrões de DRX da amostra 5 antes dos tratamentos térmicos e após ser submetida a 170°C, 180°C, 250°C, 300°C e 400°C por 15 minutos.

Tabela 4 – Composição de fases (percentual em massa), percentual de ocupação do sítio 2a e parâmetro de rede das fases  $\text{CoSb}_3$  e  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$  para amostra 4 antes e após os tratamentos térmicos.

Temperatura de Tratamento (°C)	Sb (%)	CoSb <sub>2</sub> (%)	CoSb <sub>3</sub>		Sb <sub>x</sub> CoSb <sub>3-x</sub>		Occ (%)
			(%) da fase	a (Å)	(%) da fase	a (Å)	
0	-	5(1)	5(2)	9,033(9)	90(6)	9,125(1)	59(5)
109	-	6(1)	5(1)	9,039(9)	90(5)	9,125(1)	68(5)
170	-	6(1)	35(6)	9,048(6)	59(7)	9,124(2)	73(7)
180	1,9(8)	9(2)	48(6)	9,047(9)	42(2)	9,123(7)	66(7)
250	3,8(9)	6(1)	90(5)	9,035(1)	-	-	-
300	3,0(8)	6(1)	91(4)	9,036(4)	-	-	-
400/15min	-	7(2)	93(5)	9,038(5)	-	-	-

A resistividade elétrica da amostra rica em  $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ , à temperatura ambiente é cerca de dez vezes inferior à da amostra 1 ( $\text{CoSb}_3$ ). Este resultado sugere que esta fase constitui um excelente candidato a material termoelétrico de alto desempenho.

## 5 Conclusão

O comportamento da fase de auto-inserção  $Sb_xCoSb_{3-x}$  (obtida a partir da escuterudita  $CoSb_3$  processada a pressões de até 7,7 GPa e 550°C) quando submetida a uma série de tratamentos térmicos foi estudado através de análises de difração de raios X (DRX), calorimetria exploratória de varredura (DSC) e resistividade elétrica. Este estudo foi conduzido de modo a procurar compreender como os efeitos térmicos observados por DSC se refletem nas medidas elétricas e como eles estão relacionados com mudanças na estrutura cristalina das amostras. Para determinação da resistividade elétrica das amostras foi desenvolvido um sistema DC aplicável a amostras cilíndricas de pequeno volume. O estudo da evolução da fase de auto-inserção através de medidas de DSC revelou dois eventos térmicos. Os efeitos de cada evento sobre as propriedades elétricas e a estrutura cristalina do material foram analisados por medições de resistividade elétrica e DRX. Os resultados de DRX comprovam que o evento exotérmico acima de 180°C, observado por DSC, é a assinatura da reação de desinserção. Este evento reflete, também, nas medidas elétricas, já que com o aquecimento a resistividade elétrica da amostra rica na fase  $Sb_xCoSb_{3-x}$  tende a retornar à valores próximos ao da fase  $CoSb_3$ . Resultados preliminares de medidas de condutividade térmica da amostra  $Sb_xCoSb_{3-x}$  sugerem que o átomo de Sb endoédrico pode ocupar um sítio próximo à parede da cavidade e não o sítio 2a à temperatura ambiente. O pico endotérmico que inicia em 145°C, observado nas análises de DSC corresponderia, então, à transição na qual o átomo de Sb passa a ocupar o sítio 2a. A resistividade elétrica da amostra rica em  $Sb_xCoSb_{3-x}$ , à temperatura ambiente é cerca de dez vezes inferior à da amostra 1 ( $CoSb_3$ ). Este resultado sugere a necessidade de medidas de condutividade térmica e coeficiente Seebeck de modo a avaliar o potencial desta fase como material termoelétrico de alto desempenho.

## 6 Referências Bibliográficas

- [1] DISALVO, F. J. Thermoelectric cooling and power generation. *Science* **285**, (1999).
- [2] BELL, L. E. Cooling, Heating, Generation Power, and Recovering Waste Heat with Thermoelectric systems. *Science* **321**, (2008).
- [3] NOLAS, G. S.; MORELLI, D. T.; TRITT, T. M. Skutterudites: a phonon-glass-electron crystal approach to advanced thermoelectric energy conversion applications. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **29**, (1999).
- [4] MAJUMDAR, A.; Thermoelectricity in Semiconductor Nanostructures. *Science*, **303**, (2004).
- [5] NOLAS, G. S.; SHARP, J.; GOLDSMID, H. J. *Thermoelectrics – Basic Principles and New Materials Developments*. Berlin, Springer, 2001.
- [6] SALES, B. C. et al. Filled skutterudite antimonides: electron crystals and phonon glasses. *Phys. Rev. B* **56**, (1997).
- [7] PEROTTONI, C. A. Transições de fase em compostos de estrutura aberta sob altas pressões. Porto Alegre: Curso de Pós Graduação em Física – UFRGS, 2000. Tese.
- [8] KRAEMER, A. C. Efeitos da aplicação de altas pressões sobre compostos com estrutura de eskerudita. Porto Alegre: Curso de Pós-Graduação em Física – UFRGS, 2003. Dissertação de Mestrado.
- [9] KRAEMER, A. C., PEROTTONI, C. A.; da JORNADA, J. A. H. Isothermal equation of state for the skutterudites  $\text{CoSb}_3$  and  $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ . *Solid State Commun.* **133**, (2005).
- [10] SALES, B. C., MANDRUS, D., WILLIAMS, R. K. Filled skutterudite antimonides: a new class of thermoelectric materials. *Science* **272**, (1996).
- [11] MEISNER, G. P. et al., Structure and lattice thermal conductivity of fractionally filled skutterudites: solid solutions of fully filled and unfilled and members. *Phys. Rev. Lett.* **80**, (1998).
- [12] NOLAS, G. S., COHN, J. L., SLACK, G. A. Effect of partial void filling on the thermal conductivity of skutterudites. *Phys. Rev. B* **58**, (1998).
- [13] CHAKOUMAKOS, B. C., et al. Disparate atomic displacements in skutterudites type  $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ , a model for thermoelectric behavior. *Acta Crystallogr. B* **55**, (1999).
- [14] CHEN, G.; DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; FLEURIAL, J. P.; CAILLAT, T. Recent developments in thermoelectric materials. *Int. Mat. Rev.* **48**, (2003).
- [15] KOZA, M. M. et al Breakdown of phonon glass paradigm in La- and Ce-filled  $\text{F}_4\text{Sb}_{12}$  skutterudites. *Nat. Mater.* **7**, (2008).

- [16] MARTINOTTO, A. L. Reação de auto-inserção em materiais termoelétricos com estrutura de escuterudita. Tese de doutorado – PGCIMAT/ UNIVERSIDADE Federal do Rio Grande do Sul (em andamento).
- [17] MAHAN, G. D. Good thermoelectrics. *Solid State Phys.* **51**, 81 (1998).
- [18] KRAEMER, A. C., GALLAS, M. R., da JORNADA, J. A. H., PEROTTONI, C. A. Pressure-Induced self-inertion reaction in CoSb<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B* **75**, (2007).
- [19] MONREAL, J. Thermoelectrics: Material advancements and market applications. Massachusetts Institute of Technology. September 2007. Masters Degree thesis.
- [20] BULUSU, A. WALKER, D.G. Review of electronic transport models for thermoelectric materials. *Superlatt. Microstr.* **44**, (2008).
- [21] MORELLI, D, T.; MEISNER, G. P. Low temperature properties of the filled skutterudite CeFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>. *J. Appl. Phys.* **77**, (1995).
- [22] KITTEL, C. *Introdução a física do estado sólido*. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- [23] HERMANN, R. P.; GRANDJEAN, F. Einstein oscillators that impede thermal transport. *Am. J. Phys.* **73**, (2005).
- [24] PRYTZ, O. Electronic structure and bonding in thermoelectric skutterudites. University of Oslo. June 2007. Doctor Degree thesis.
- [25] SALES, B. C. Novel thermoelectrics materials. *Curr. Opin Solid State Mater. Sci.* **2**, (1997).
- [26] SLACK, G. A. In: ROWE, D. M. (ed.) *CRC Handbook of Thermoelectrics*. p. 407 (1995).
- [27] VINING, C. B., Half-full glasses. *Nat.Mater.* **7**, (2008).
- [28] KAWAHARADA, Y. et al., Thermoelectric properties of CoSb<sub>3</sub>. *J. Alloys Comp.* **315** (2007).
- [29] DEVOS, L.; LOSSALLE, M.; WALLART, X. Bonding in skutterudites: combined experimental and theoretical characterization of CoSb<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B* **63**, 12 (2001).
- [30] WOJCIECHOWSKI, K. T., Study of transport properties of Co<sub>1-x</sub>Rh<sub>x</sub>Sb<sub>3</sub>. *J. Alloys Comp.* **439** (2007).
- [31] MI, J. L. et al., Solvothermal synthesis and electrical transport properties of skutterudite CoSb<sub>3</sub>. *J. Alloys Comp.* **417** (2006).
- [32] MATSUI, K. et al., Pressure-induced irreversible isosymmetric transition of TSb<sub>3</sub> (T = Co, Rh and Ir). *J. Phys. Conf. Ser.* **215** (2010).

- [33] FIGUEIRÊDO, C. A., Produção de novos materiais termoelétricos em altas pressões. Tese de doutorado – PGCIMAT/ UNIVERSIDADE Federal do Rio Grande do Sul (em andamento).
- [34] LIU, H. et al., Polycrystalline  $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$  material manufactured by melt-freeze-annealing method. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mat.* **40** (2000).
- [35] CULLITY B. D; STOCK, S. R. *Elements of x-ray diffraction*. 3.ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2001.
- [36] PECHARSKY, Vitalij K.; ZAVALIJ, Peter Y.. *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. New York: Springer, 2005.
- [37] FullProf Suite. Crystallographic tools for Rietveld, profile matching & Integrated intensity refinements of x-ray and/or neutron data. Disponível em < <http://www.ill.eu/sites/fullprof/> > Acesso em 24 Jan. 2009.
- [38] FERREIRA, F. F., GRANADO, E., CARVALHO, Jr. S. W., KYCIA, D. B., DROPPA, R. Jr. X-ray powder diffraction beamline at D10B of LNL: Application to the  $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$  double perovskite, *J. Synchrotron Radiat.* **13**, (2006).
- [39] KUMAR, V. S., KELEKANJERI, G., GERHARDT, R. A. A closed-form solution for the computation of geometric correction factors for four-point resistivity measurements on cylindrical specimens. *Meas. Sci. Technol.* **19**, (2008).
- [40] van der PAUW, L. J. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Res. Repts* **13**, (1958).
- [41] ROBERT, R.; BERLEZE, S. M. Teorema de van der Pauw. *Rev. Bras. Ensino Fís.* **29**, (2007).
- [42] Resistivity and Hall Measurements. National Institute of Standards and technology. Semiconductors Electronics Division, Electronics and Electrical Engineering Laboratory. Disponível em < <http://www.eeel.nist.gov/812/fig4.htm> >. Acesso em 12 Jan. 2009.
- [43] HOROWITZ, P., HILL, W. *The art of electronics*. 2ed. Cambridge: University Press. p. 180 (1989).
- [44] NIST Standard Reference Materials. National Institute of Standards and technology Disponível em <http://srdata.nist.gov/gateway/gateway?property=thermal+conductivity> . Acesso em 14 jun. 2009
- [45] YOUNG, R. A.; International Union of Crystallography. *The Rietveld method*. Oxford: Oxford University Press, (1993).
- [46] HÖHNE, G.; HEMMINGER, W.; FLAMMERSHEIM, H.-J., *Differential scanning calorimetry: an introduction for practitioners*. 2.ed. Berlin; New York: Springer, c2003.
- [47] BERNAL, C. et Al. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais – DSC. *Quim. Nova*, **5**, (2002).

- [48] DANLEY, R. L. New heat flux DSC measurement technique. *Thermochim. Acta.* **395** (2003).
- [49] BORCHARDT, H. J; DANIELS, F. The application of differential thermal analysis to the study of reaction kinetics. *J. Am. Chem. Soc.* **79**, (1957).
- [50] CAMIRAND, C. P. Measurement of thermal conductivity by differential scanning calorimetry. *Thermochim. Acta.* **417** (2004).
- [51] SCHIMIDT, T.; KLICHE, G.; LUTZ, H.D. Structure refinement of skutterudite type cobalt triantimonide  $\text{CoSb}_3$ . *Acta Cryst.* **43**, (1987).
- [52] MORELLI, D.T et AL. Structure and lattice thermal conductivity of fractionally filled skutterudite: solids solutions of fully filled and unfilled and members. *Phys. Rev. Lett.* **80**, (1998).
- [53] HORBOSTEL, M. D. et AL. Rotational synthesis of metastable skutterudite compounds using multilayer precursors. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, (1997).
- [54] DEVOS, L.; LASSALLE, M.; WALLART, X. Bonding in skutterudites: combined experimental and theoretical characterization of  $\text{CoSb}_3$ . *Phys. Rev. B.* **63**, (2001).
- [55] SALES, B. C., CHAKOUMAKOS, B.C., MANDRUS, D. Thermoelectric properties of thallium-filled skutterudites. *Phys. Rev. B.* **61**, (2000).
- [56] KIM, I. H., PARK, K. H., UR, S.C. Thermoelectric properties of Sn-doped  $\text{CoSb}_3$  prepared by encapsulated induction melting. *J. Alloys Comp.* **442** (2007).
- [57] MALLIK, R. C., et al. Thermoelectric properties of  $\text{Sn}_z\text{Co}_8\text{Sb}_{24}$  skutterudites. *Solid State Commun.* **141** (2007).
- [58] DONG, N., et al. HPHT synthesis and thermoelectric properties of  $\text{CoSb}_3$  and  $\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{3.4}\text{Sb}_{12}$  skutterudites. *J. Alloys Comp.* **480** (2009).
- [59] NOLAS, G. S. Thermoelectric properties of Sn-filled skutterudites. *Appl. Phys. Lett.* **77**, (2000).
- [60] SMALLEY, A. L. E. et al. Effects of composition and annealing on the electrical properties of  $\text{CoSb}_3$ . *Chem. Mater.* **15**, (2003).

## **Anexos**

Anexo A: Cálculo para obtenção do fator de correção geométrico [FCG] para determinação da resistividade elétrica aplicada a amostras cilíndricas.

O potencial elétrico  $\varphi(r, \theta, z)$  na amostra é obtido pela solução da equação de Laplace

$$\begin{aligned} \nabla^2(r, \theta, z) &= 0 \\ \Delta\varphi_{3,4} &= \varphi(r_3\theta_3 0) - \varphi(r_4\theta_4 0) \\ &= \sum_{n=2}^{\infty} C_{4on}'' [1 + \exp(-2K_{on}d)] \\ &\quad x [J_0(k_{on}r_3) - J_0(k_{on}r_4) + \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} [1 + \exp(-2K_{mn}d)] \\ &\quad x \left\{ \begin{aligned} &[J_m(K_{mn}r_3)(C_{3mn}^* \sin(m\theta_3)) + C_{4mn}^* \cos(m\theta_3)] \\ &[-J_m(K_{mn}r_4)(C_{3mn}^* \sin(m\theta_4)) + C_{4mn}^* \cos(m\theta_4)] \end{aligned} \right\} \end{aligned} \quad (A.1)$$

Os coeficientes da equação são dados pelas equações

$$C_{4on}'' = \frac{\alpha}{\omega_{on}} \frac{[J_0(K_{on}r_1) - J_0(K_{on}r_2)]}{2[J_0(K_{on}r_0)]^2} \quad (A.2)$$

$$C_{3mn}^* = \frac{\alpha}{\omega_{mn}} \frac{[J_m(K_{mn}r_1) \sin(m\theta_1) - J_m(K_{mn}r_2) \sin(m\theta_2)]}{\frac{[(k_{mn}r_0)^2 - m^2]}{(k_{mn}r_0)^2} [J_m(K_{mn}r_0)]^2} \quad (A.3)$$

$$C_{4mn}^* = \frac{\alpha}{\omega_{mn}} \frac{[J_m(K_{mn}r_1) \cos(m\theta_1) - J_m(K_{mn}r_2) \cos(m\theta_2)]}{\frac{[(k_{mn}r_0)^2 - m^2]}{(k_{mn}r_0)^2} [J_m(K_{mn}r_0)]^2} \quad (A.4)$$

onde  $\alpha = \frac{2I_0}{\pi\sigma r_0^2}$ ,  $\omega_{on} = k_{on}[1 - \exp(-2k_{on}d)]$ ,  $\omega_{mn} = k_{mn}[1 - \exp(-2k_{mn}d)]$ ,  $J_m$

são funções de Bessel de ordem m e  $k_{mn} = \frac{\beta_{mn}}{r_0}$  onde  $\beta_{mn}$  é a enésima raiz da derivada primeira das funções de Bessel de ordem m.

Para medidas de quatro pontos, a resistividade elétrica da amostra está relacionada com a resistência pelo fator de correção geométrico [FCG] pela equação

$$[FCG] = \frac{1}{R\sigma} = \frac{I_0}{\sigma\Delta\varphi_{34}} \rightarrow \rho = [FCG]R \quad (\text{A.5})$$

A série A.1 aproxima-se da convergência apenas com a inclusão de termos até  $m = 600$  e  $n = 10000$ . Os cálculos para determinação do fator de correção geométrico foram implementados em linguagem fortran.

A Figura A.1 mostra a convergência para a série A.1 para a amostra cilíndrica de grafite.

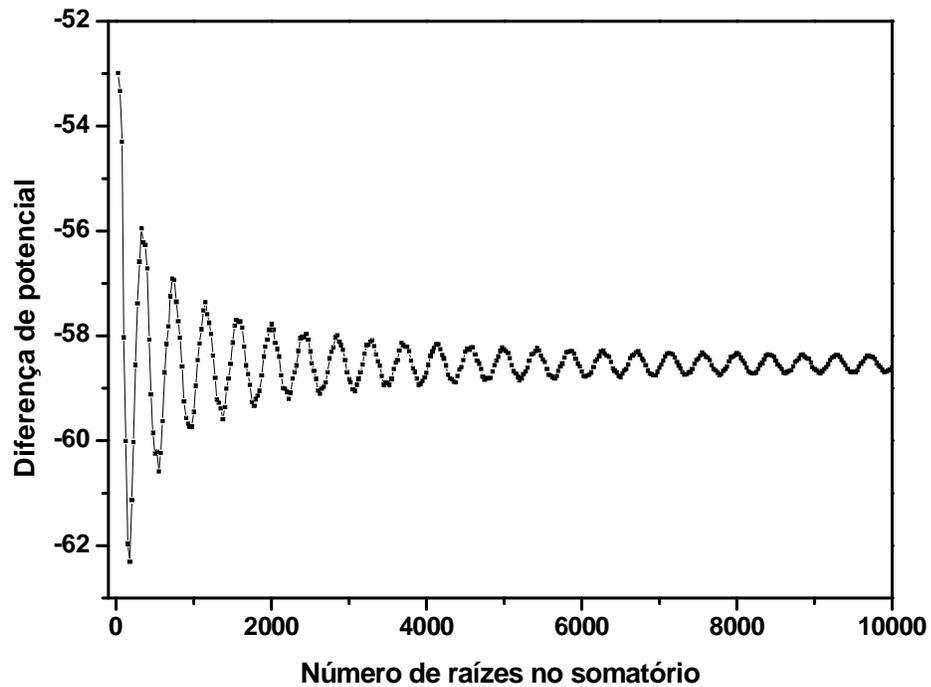


Figura A.1 – Convergência da série A.1 para a amostra cilíndrica de grafite.

## Anexo B: Aferição do sistema de medição de resistividade elétrica

A Figura B.1 apresenta as características da fonte de corrente constante construída neste trabalho para determinação da resistividade elétrica.

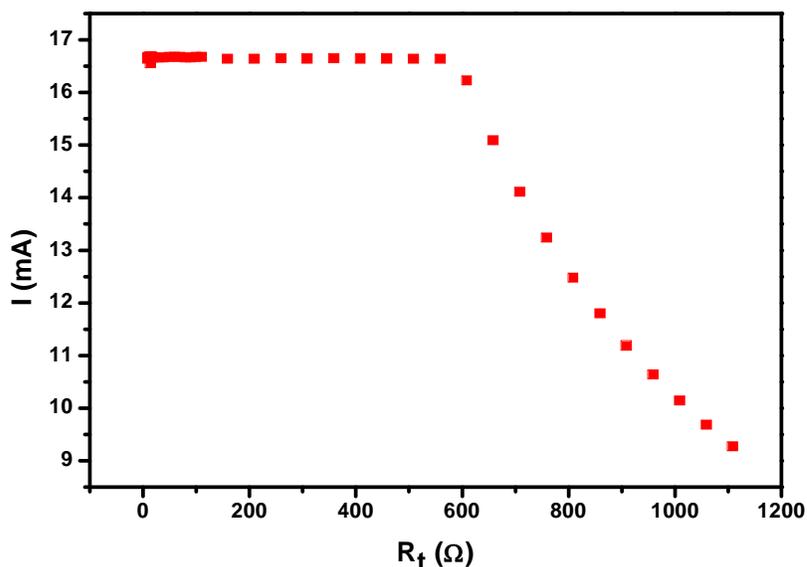


Figura B.1 - Características da fonte de corrente constante construída neste trabalho para determinação da resistividade elétrica das amostras.

A corrente elétrica da fonte construída permanece constante até uma resistência de carga de aproximadamente 550  $\Omega$ . Este valor é muito superior a resistência das amostras. A resistência típica das amostras estudadas é da ordem de  $10^{-3}$   $\Omega$ .

A Tabela B.1 apresenta os resultados obtidos pela técnica de van der Pauw [40] e a técnica de Kumar [39] para os materiais de referência.

Tabela B.1 – Resultados obtidos na aferição do sistema de medidas de resistividade elétrica.

Técnica	Material	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Resistividade ( $\mu\Omega\cdot\text{m}$ )		Diferença (%)
			NIST	este trabalho	
van der Pauw [40]	Grafite	20	14,6*	14,10(3)	3,4
	Aço	20	0,804	0,814	1,2
Kumar [39]	Grafite	20	14,6	14,1(4)	3,4
	Aço	20	0,804	-	-

\* Valor de referência de acordo com o certificado, a resistividade da amostra do grafite varia de 13,0 a 14,6  $\mu\Omega\cdot\text{m}$ .

Os resultados obtidos para o grafite através das duas técnicas mostram que o sistema desenvolvido e implementado neste trabalho é confiável. No entanto, para a técnica de Kumar não foi possível obter a resistividade do aço, pois a corrente aplicada na amostra induz tensões da ordem de nV e o multímetro utilizado não possui esta precisão.

A Figura B.2 apresenta a razão da resistividade elétrica a uma determinada temperatura pela resistividade elétrica a temperatura ambiente em função da temperatura para o cilindro de grafite (material de referência).

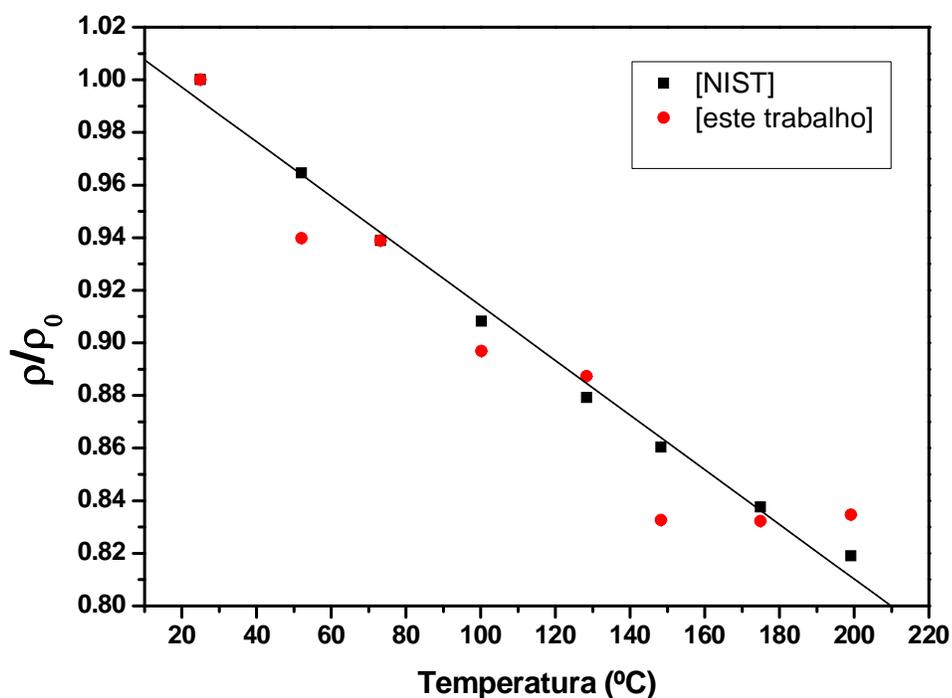


Figura B.2 - Resistividade elétrica certificada pelo NIST (quadrados pretos) e determinada experimentalmente neste trabalho (círculos vermelhos) em função da temperatura.

Os quadrados pretos referem-se aos valores certificados pelo NIST, os círculos em vermelho referem-se aos dados obtidos experimentalmente com o sistema desenvolvido no laboratório de física da UCS. Os resultados estão de acordo com os valores certificados pelo NIST.

A Figura B.3 apresenta a razão da diferença de potencial para a técnica de van der Pauw pela diferença de potencial para a técnica de Kumar em função da razão espessura/raio para amostra de grafite.

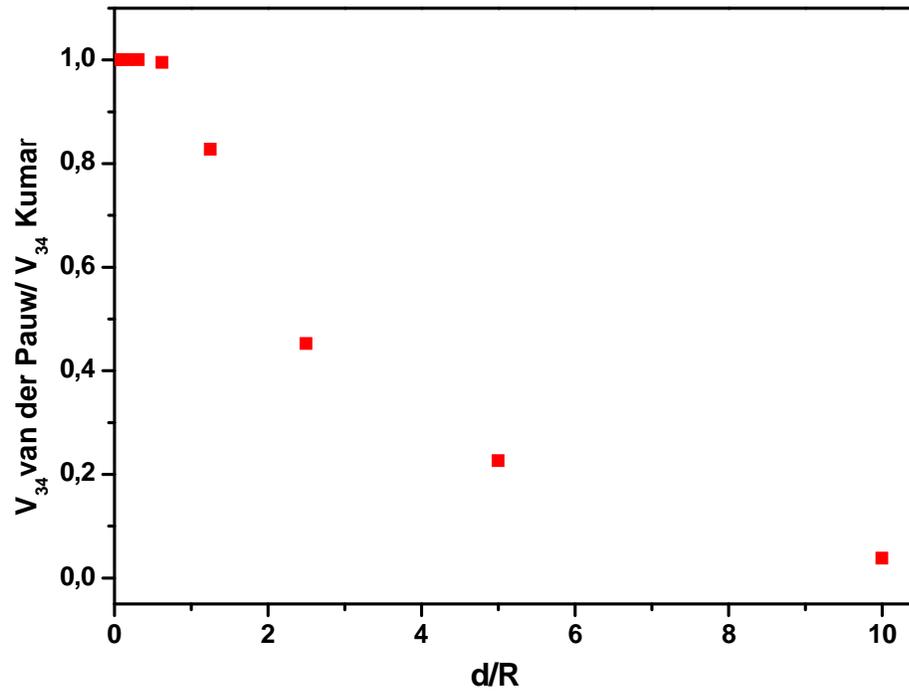


Figura B.3 Razão ddp van der Pauw/ddp Kumar em função da razão espessura/raio.

Conforme pode ser visto na Figura B.3 no limite para espessuras pequenas a solução de Kumar corresponde a solução de van der Pauw.