

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

Cleverton Oliveira Dias

**Estudo dos compostos Half Heusler NbFeSb, TiCoSb e NbCoSb**

**Suporte:**



**Manaus - AM  
2022**

**Cleverton Oliveira Dias**

**Estudo dos compostos Half Heusler NbFeSb, TiCoSb e NbCoSb**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) como requisito necessário para a obtenção do título de Doutor em Física.

Área de concentração: Física da Matéria Condensada

Orientadora: Dra. Daniela Menegon Trichês

Manaus - AM  
Outubro, 2022

## Ficha Catalográfica

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

D541e Dias, Cleverton Oliveira  
Estudo dos compostos Half Heusler NbFeSb, TiCoSb e NbCoSb /  
Cleverton Oliveira Dias . 2022  
86 f.: il. color; 31 cm.

Orientadora: Daniela Menegon Trichês  
Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do  
Amazonas.

1. Half Heusler. 2. NbFeSb. 3. NbCoSb. 4. TiCoSb. 5. Moagem  
Mecânica. I. Trichês, Daniela Menegon. II. Universidade Federal do  
Amazonas III. Título

---

# AGRADECIMENTO

---

Agradeço à Deus por toda amizade, bondade e oportunidade que tem dado. Sem Deus nada poderia fazer. Agradeço à minha mãe Genilce Ferreira de Oliveira pela criação e formação de valores e todo enorme carinho dedicado por anos. Agradeço aos meus irmãos Geison, Celi e Clavia por todo companheirismo, amizade, força, oração e brincadeiras. Agradeço as minhas tias Joyce e Geane por todo o amor que dedicam a mim. Agradeço ao meu pai José Dias e sua esposa Cris pela grande amizade. Agradeço aos meus primos e minha priminha Crystal pela amizade e orações. Agradeço as minhas sobrinhas e o meu único sobrinho Chico Tônio pelas distrações. Agradeço aos meus avós maternos Ana Ferreira e Raimundo Sousa pela ajuda, amizade e dedicação. Agradeço a minha sogra Celina por me ajudar cuidando do meu bebê. Em especial, agradeço minha esposa Kerem Dias e meu filhinho Matias, sem amor não somos nada.

Agradeço aos meus Mestres, desde o ensino fundamental até o ensino superior. Em especial agradeço ao professor Carlos Ronaldo, que foi meu professor no CEFET, a dedicação dele me ajudou a construir a minha base em Física e Matemática.

Agradeço aos professores Adelino Ribeiro, Marcílio de Freitas e Walter Castro Jr, por darem contribuições relevantes à minha formação. Agradeço ao professor Antônio Bittencourt pela amizade. Agradeço ao professor Hidembergue por todos os ensinamentos. Agradeço a professora Marta pelos conselhos dados no primeiro período.

Agradeço a minha orientadora Daniela Trichês e ao seu esposo Sérgio Michielon, pela dedicação, comprometimento, direcionamento e valiosa contribuição no laboratório de Materiais. Jamais esquecerei o incidente do porta amostra.

Agradeço a profa. Angsula Ghosh, atual coordenadora do PPGFIS/UFAM, pela dedicação e pela disposição em ajudar os alunos quando não há mais esperança. Agradeço ao professor Edgar pela ajuda concedida no momento crucial de defesa. Agradeço ao professor Puspito pela amizade, tenho enorme admiração pelas ideias que ele possui. Agradeço ao meu grande amigo Joziano, acredito que nossa amizade não é por acaso. Agradeço a minha amiga Lilian Rodrigues pela ajuda no momento crucial de defesa.

Agradeço aos amigos e colegas da pós-graduação, Adriano Carolino, Cássio Maciel, Cláudio Natálio, Douglas Gonçalves, Henrique Pecinato, Luã Costa, Nahuel Arenillas, Noah Hitotuzi, Ozéias Picanço, Roberta Bernadino, Salomão Costa e Thainnar Sales.

Agradeço a FAPEAM e ao CNPQ pelo apoio financeiro ao PPGFIS/UFAM, o que beneficia todos os alunos do programa. Agradeço a UFAM pela infraestrutura.

---

# RESUMO

---

Os compostos Heusler são classes de materiais com estequiometria 1:1:1 ou 2:1:1. Os compostos Half Heusler têm uma estequiometria 1:1:1, enquanto os compostos Heusler ou Full Heusler têm uma estequiometria 2:1:1. Os compostos Half Heusler tem atraído atenção devido às propriedades termoelétricas e os compostos Full Heusler pelas propriedades magnéticas que possuem. Neste trabalho reportamos as propriedades estruturais, elétricas e térmicas de NbFeSb, NbCoSb e TiCoSb sintetizados por moagem mecânica. Dados de difração das transformações de fase, foram coletados e analisados durante o processo de síntese. Uma fase única foi sintetizada com sucesso pelo processo de moagem mecânica para o NbCoSb e o TiCoSb, mas uma porção menor de fase secundária foi observada após o processo de moagem mecânica para NbFeSb. A estabilidade estrutural das amostras foram avaliadas por calorimetria diferencial de varredura. A condutividade térmica foi avaliada a partir das medidas de difusividade térmica, calor específico e densidade obtidas pelo equipamento Analisador de Condutividade Térmica (TCI). A evolução das características estruturais e térmicas das amostras foram investigadas pelo método de Rietveld. As constantes de rede calculadas estão de acordo com os dados experimentais disponíveis na literatura. A estrutura da banda e a densidade de estados foram obtidas teoricamente a partir da teoria do funcional da densidade e experimentalmente a partir da espectroscopia Ultra Violeta e Visível. As fases produzidas pelo processo de moagem mecânica apresentaram valores de condutividade térmica muito abaixo dos relatados na literatura quando as medidas são realizadas com a amostra em forma de pó.

Palavras-chave: **Half-Heusler, NbFeSb, NbCoSb, TiCoSb, Moagem Mecânica.**

---

# ABSTRACT

---

Heusler compounds are a class of materials with 1:1:1 or 2:1:1 stoichiometry. Half-Heusler compounds have a 1:1:1 stoichiometry, while the Heusler or Full Heusler compounds have a 2:1:1 stoichiometry. Half-Heusler compounds have attracted attention due to thermoelectric properties and Full Heusler compounds for magnetic properties. We report on the structural, electrical, and thermal properties of NbFeSb, NbCoSb and TiCoSb synthesized by Mechanical Alloying. X-ray diffraction data of the phase transformations during the mechanical alloying were collected and analyzed. A single-phase, Half-Heusler alloy was successfully produced by the mechanical alloying process for NbCoSb and TiCoSb, but a minor portion of the secondary phase was observed after the mechanical alloying process for NbFeSb. The structural stability of the samples were evaluated for Differential Scanning Calorimetry. Thermal conductivity was evaluated from the measurements of thermal diffusivity, specific heat and density obtained by thermal-conductivity analyzer (TCI) equipment. The evolution of its structural and thermal characteristics were investigated by Rietveld method. The calculated lattice constants is in good agreement with the available experimental data in literature. The band structure and density of states are obtained from density functional theory and spectroscopy Ultraviolet Visible. The phase produced by mechanical alloying process will showed much low thermal conductivity values after a mechanical alloying.

Keywords: **Half-Heusler, NbFeSb, NbCoSb, TiCoSb, Mechanical Alloying.**

---

# LISTA DE FIGURAS

---

3.1	Adaptação da tabela periódica dos elementos que podem ser utilizados como elementos precursores para síntese de ligas Heusler. . . . .	8
3.2	Estrutura cristalina $F\bar{4}3m$ da blenda de zinco e dos compostos HH. . . . .	8
3.3	a) Átomos dos sítios 4a e 4c em uma estrutura do tipo Blenda de Zinco. (b) Átomos dos sítios 4a e 4b em uma estrutura do tipo NaCl (pedra de sal). . . . .	9
3.4	Célula unitária da liga Full Heusler. . . . .	10
3.5	Célula unitária da liga Half Heusler NbFeSb. . . . .	11
3.6	Sistema Nb-Fe-Sb na seção isoterma de 600 <sup>0</sup> C. . . . .	12
3.7	Célula unitária da liga Half Heusler NbCoSb. . . . .	13
3.8	(a) Sistema Nb-Co-Sb na seção isoterma de 900 <sup>0</sup> C, (b) Sistema Nb-Co-Sb, obtido via DFT. . . . .	14
3.9	Sistema Ti-Co-Sb da base OQMD. . . . .	15
3.10	Célula unitária do composto TiCoSb. . . . .	16
4.1	Esferas de aço em sucessivas colisões com amostra no processo de MM. Em (a) o impacto com o conteúdo do jarro, em (b) o cisalhamento. . . . .	18
4.2	(a) moinho de bolas planetário (Fritsch Pulverisette 6); (b) esquema da movimentação do jarro no planetário; (c) moinho de bolas agitação (SPEX 8000M); (d) esquema da movimentação do jarro no moinho agitador; (e) moinho de bolas por atrito (Sepor 010E-500); (f) arranjo dos braços em um moinho de atrito. . . . .	19
4.3	Jarro ou vaso de moagem. . . . .	20
4.4	Difração de raios-X nos planos da rede. . . . .	22
4.5	Células do núcleo térmico do DSC. . . . .	23
4.6	Curva DSC hipotética. . . . .	24
4.7	Processo de excitação . . . . .	26
4.8	Níveis de energia eletrônica. . . . .	27

4.9	Transições eletrônicas com transições vibracionais sobrepostas. . . . .	28
4.10	Parte Interna do Difrátômetro de Raios X. . . . .	31
4.11	Equipamento TCI ao lado esquerdo e ao lado direito o sensor porta amostra. . . . .	32
4.12	Equipamento SDT Q600 da TA Instrument. . . . .	32
4.13	Em a) Equipamento usado para medir a impedância elétrica, (b) Porta amostra usado. . . . .	33
4.14	Esquema mostrando o contato de quatro pontas colineares e equidistantes sobre uma amostra. . . . .	34
4.15	Em (a) Pontas acopladas a amostra e (b) Acoplamento das pontas ao equipamento. . . . .	34
4.16	(a) Espectrofotômetro UV-Vísivel modelo UV-6100 e (b) cubeta de quartzo. . . . .	35
4.17	Caminho padrão adotado ao longo da zona de Brillouin para o cálculo das estruturas de bandas. Fonte: Setyawan et al. . . . .	37
4.18	Representação das células unitárias e primitivas das ligas e do fluxo simplificado do cálculo computacional das propriedades eletrônicas. . . . .	37
5.1	DRX da mistura dos pós elementares de Nióbio, Ferro e Antimônio. . . . .	38
5.2	DRX da amostra para a) 5h, b)10 h e c) 15 h. Em d) Evolução da amostra com o tempo de moagem. . . . .	39
5.3	Refinamento estrutural de Rietveld da amostra com composição Nb, Fe e Sb ( $\text{Cu } k\alpha_1$ ) para a) 15 h, b) 20 h e c) 25 h de moagem mecânica. Também é mostrado a diferença entre o padrão experimental e o padrão simulado bem como os respectivos posicionamentos dos picos em $2\theta$ . . . . .	41
5.4	Ajuste WH para a) 15 h, b) 20 h e c) 25 h de moagem mecânica. . . . .	42
5.5	DSC amostra após 25 h de moagem. . . . .	44
5.6	DRX das cinzas da amostra após DSC. . . . .	44
5.7	Tratamento térmico de 30 °C até 150 °C. . . . .	45
5.8	Espectro de impedância da amostra NbFeSb-25h. . . . .	46
5.9	Resistencia a temperatura ambiente da amostra NbFeSb. . . . .	47
5.10	Resistividade em função da temperatura da amostra NbFeSb-25h. . . . .	47
5.11	Estrutura de bandas, densidade de estados total (DOS) e parcial (PDOS) para a liga NbFeSb obtidos via Teoria do Funcional da Densidade. O valor do mais alto nível ocupado da banda de valência foi tomado como energia de referência. O preenchimento em vermelho representa a região de gap. . . . .	48
5.12	Espectro de absorbância UV-Vis da amostra moída por 25 h. . . . .	49

---

5.13	Ajuste pela equação de Tauc. . . . .	50
5.14	Medidas de condutividade térmica da amostra NbFeSb moída por 25 h. . .	51
5.15	DRX da mistura dos pós elementares de Nióbio, Cobalto e Antimônio. . . .	52
5.16	Evolução por tempo de moagem da amostra. . . . .	53
5.17	Refinamento Estrutural de Rietveld da amostra NbCoSb. . . . .	54
5.18	Ajuste WH para a amostra NbCoSb após 7h de moagem mecânica. . . . .	54
5.19	DSC da amostra NbCoSb após 7 h de moagem. . . . .	55
5.20	DRX das cinzas do DSC da amostra. . . . .	56
5.21	Difratograma do tratamento térmico da amostra NbCoSb. . . . .	57
5.22	Estrutura de bandas, densidade de estados total (DOS) e parcial (PDOS) para a liga NbCoSb obtidos via Teoria do Funcional da Densidade. O valor da energia de Fermi ( $E_F$ ) foi tomado como energia de referência. . . . .	58
5.23	DRX da mistura dos pós elementares de Titânio, Cobalto e Antimônio. . .	60
5.24	DRX da amostra TiCoSb após 5 h de moagem. . . . .	61
5.25	FWHM dos picos bem fitados do TiCoSb 5 h. . . . .	62
5.26	Curva DSC do TiCoSb 5 h. . . . .	63
5.27	DRX do TiCoSb 5 h após DSC. . . . .	63
5.28	Amostra TiCoSb tratada termicamente. . . . .	64
5.29	Estrutura de bandas, densidade de estados total (DOS) e parcial (PDOS) para a liga TiCoSb obtidos via Teoria do Funcional da Densidade. O valor do mais alto nível ocupado da banda de valência foi tomado como energia de referência. O preenchimento em vermelho representa a região de gap. . .	65
5.30	Espectro de Absorbância da amostra TiCoSb. . . . .	66
5.31	Fit do espectro de absorvância da amostra TiCoSb pela fórmula de Tauc. .	66

---

# LISTA DE TABELAS

---

3.1	Posições de Wyckoff dos átomos da liga Half Heusler NbFeSb. . . . .	11
3.2	Posições de Wyckoff dos átomos da liga Half Heusler NbCoSb. . . . .	13
3.3	Posições de Wyckoff dos átomos da liga Half Heusler TiCoSb. . . . .	16
4.1	Estequiometria dos Compostos Half-Heusler sintetizados. . . . .	29
4.2	Detalhes do equipamento coletor e do refinamento estrutural do NbFeSb, TiCoSb e NbCoSb. . . . .	30
5.1	Informações cristalográficas das fases identificadas na mistura dos elemen- tos precursores do composto Half - Heusler NbFeSb. . . . .	39
5.2	Parâmetros de rede e fatores de qualidade de ajustes da fase NbFeSb. . . .	41
5.3	Tamanho de cristalito (D) e microdeformação da rede ( $\epsilon$ ) calculado por Williamson–Hall. . . . .	43
5.4	Informações cristalográficas das novas fases identificadas (após DSC) do NbFeSb. . . . .	43
5.5	Informações cristalográficas das fases identificadas na mistura dos elemen- tos precursores Nb, Co e Sb. . . . .	52
5.6	Parâmetros de rede e fatores de qualidade de ajustes da fase NbCoSb. . . .	55
5.7	Informações cristalográficas das fases identificadas após o DSC da amostra NbCoSb. . . . .	57
5.8	Informações cristalográficas dos elementos precursores . . . . .	59
5.9	Parâmetros de rede e fatores de qualidade de ajustes do TiCoSb 5 h. . . .	61
5.10	Informações cristalográficas das novas fases identificadas (pós DSC). . . .	62

---

# LISTA DE ABREVIATURAS

---

**TE** - Termoelétricos

**HH** - Half Heusler

**MM** - Moagem Mecânica

**DSC** - Calorimetria Diferencial de Varredura

**UV-Vis** - Espectroscopia Ultravioleta e Visível

**TCI** - Equipamento de Análise de Condutividade Térmica

**FH** - Full Heusler

**DRX** - Difração de raios X

**EIC** - Espectroscopia de impedância complexa

**FWHM** - Largura a meia altura

**WH** - Williamson-Hall

---

---

# SUMÁRIO

---

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	Justificativa . . . . .	1
1.2	Objetivos . . . . .	2
1.2.1	Objetivo Geral . . . . .	2
1.2.2	Objetivos Específicos . . . . .	2
1.3	Organização da Tese . . . . .	2
<b>2</b>	<b>Estado da Arte</b>	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>Ligas Heusler</b>	<b>7</b>
3.1	Composição das ligas Heusler . . . . .	7
3.2	Estrutura Cristalina das ligas Heusler . . . . .	8
3.3	Sistema Nb-Fe-Sb . . . . .	11
3.4	Sistema Nb-Co-Sb . . . . .	13
3.5	Sistema Ti-Co-Sb . . . . .	15
3.6	Avaliação termoelétrica . . . . .	16
<b>4</b>	<b>Métodos e procedimentos experimentais</b>	<b>18</b>
4.1	Moagem Mecânica (MM) . . . . .	18
4.2	Difração de Raios X . . . . .	21
4.3	DSC-Calorimetria Diferencial de Varredura . . . . .	23
4.4	Espectroscopia de impedância complexa . . . . .	24
4.5	Condutividade térmica . . . . .	25
4.6	Espectrometria Ultravioleta e Visível (UV-Vis) . . . . .	26
4.7	Preparação das amostras . . . . .	29

---

4.8	Medidas de difração de raios X e tratamento térmico . . . . .	30
4.9	Medidas de condutividade térmica . . . . .	31
4.10	Medidas de Calorimetria Diferencial de Varredura-DSC . . . . .	32
4.11	Medidas de Espectroscopia de Impedância Complexa . . . . .	33
4.12	Medidas de resistividade elétrica . . . . .	33
4.13	Medidas de Espectrometria Ultravioleta e Visível (UV-Vis) . . . . .	34
4.14	Metodologia computacional . . . . .	35
<b>5</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>38</b>
5.1	Liga Half Heusler NbFeSb . . . . .	38
5.1.1	Refinamento estrutural da amostra . . . . .	40
5.1.2	Caracterização Térmica . . . . .	43
5.1.3	Espectroscopia de impedância complexa . . . . .	45
5.1.4	Estrutura de bandas e densidades de estados obtidos via Teoria do Funcional de Densidade . . . . .	48
5.1.5	Espectroscopia Uv-Vis . . . . .	49
5.1.6	Condutividade Térmica . . . . .	50
5.2	Liga Half Heusler NbCoSb . . . . .	51
5.2.1	Refinamento estrutural da amostra . . . . .	53
5.2.2	Caracterização Térmica . . . . .	55
5.2.3	Estrutura de bandas e densidades de estados obtidos via Teoria do Funcional de Densidade . . . . .	58
5.2.4	Condutividade Térmica . . . . .	59
5.3	Liga Half Heusler TiCoSb . . . . .	59
5.3.1	Refinamento estrutural da amostra . . . . .	60
5.3.2	Caracterização Térmica . . . . .	62
5.3.3	Estrutura de bandas e densidades de estados obtidos via Teoria do Funcional de Densidade . . . . .	64
5.3.4	Espectroscopia Uv-Vis . . . . .	65
5.3.5	Condutividade Térmica . . . . .	67
<b>6</b>	<b>Conclusão</b>	<b>68</b>
6.1	Perspectivas . . . . .	71

<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>71</b>
<b>A Método de Rietveld</b>	<b>83</b>
A.0.1 Método de Rietveld . . . . .	83
A.0.2 Tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina . . . . .	85

---

# Introdução

---

## 1.1 Justificativa

Nos últimos anos, a busca por tecnologias energéticas vem ganhando cada vez mais espaço nas discussões associadas às mudanças climáticas e fontes renováveis de energia [1–3]. Estas discussões se concretizam e aumentam cada vez mais à medida que as mudanças climáticas tomam proporções maiores [1,2]. Fontes de energia limpa, tais como a energia nuclear, ainda geram discussões políticas em muitos lugares do mundo [4]. Estes fatos são precursores para o aumento da procura por fontes de energias sustentáveis e renováveis [1,4]. Diferentes áreas de pesquisa têm trabalhado para encontrar novas técnicas que possibilitem a manipulação sustentável, limpa e barata da conversão de energia [2,4,5]. O propósito destas linhas de pesquisa é satisfazer a crescente demanda mundial no setor energético [2,4].

Os materiais termoelétricos (TE) são candidatos ideais para converter o calor em energia elétrica [6]. Os processos de estado sólido envolvidos na conversão de calor em eletricidade, dos materiais TE, são limpos, compactos e amplamente estudados [7]. Os dispositivos baseados em materiais TE podem ser empregados para converção do calor gerado por diversas fontes, como a radiação solar, exaustão automotiva e processos industriais [8]. A desvantagem desses dispositivos TE está na baixa eficiência, o que limita aplicações mais amplas [8]. Os compostos Half Heusler (HH) estão entre os materiais TE mais promissores, pois podem ser empregadas em temperatura ambiente e em altas temperaturas [8]. O estudo da eficiência termoelétrica dos compostos HH tem aumentado bastante nas últimas duas décadas [5,6,9]. Os Estudos experimentais dos compostos HH são muito escassos na literatura [10]. O Brasil possui poucos trabalhos que tenham a combinação dos elementos Nióbio, Ferro, Cobalto e Titânio que fazem parte das principais substâncias metálicas da produção brasileira [11–13]. Regionalmente, o Amazonas que

também é um grande produtor de Nióbio e Estanho não possui trabalhos que estudam as propriedades da combinação destes minérios produzidos aqui no Brasil [13].

## 1.2 **Objetivos**

### 1.2.1 **Objetivo Geral**

Produzir os compostos ternários nanoestruturados NbFeSb, NbCoSb e TiCoSb, na estequiometria 1:1:1 pela técnica de Moagem Mecânica (MM) utilizando os elementos precursores em forma de pó para realizar o estudo das propriedades que permitem avaliar a eficiência destes compostos.

### 1.2.2 **Objetivos Específicos**

- Caracterizar a estrutura dos compostos por meio das medidas de difração de raios X e por refinamento de Rietveld [14].
- Verificar a estabilidade térmica das amostras através das medidas de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).
- Verificar o comportamento das amostras em resposta a variações de temperatura por meio de medidas de difração de raios X in situ.
- Mensurar e analisar o gap de energia das amostras utilizando por espectroscopia Ultra Violeta e Visível (UV-Vis).
- Medir indiretamente a condutividade elétrica da amostra.
- Medir, através do equipamento de análises de condutividade térmica (TCI), a condutividade térmica das amostras.
- Estimar o valor da figura de mérito das amostras.

## 1.3 **Organização da Tese**

Esta tese foi dividida em 6 capítulos. O capítulo 1 já foi apresentado. O capítulo 2 foi utilizado para apresentar o contexto acadêmico geral dos compostos half Heusler. Este capítulo tem início com um aspecto histórico das ligas de Heusler e destaca os aspectos acadêmicos mais atuais e tópicos em aberto associados à síntese e às pesquisas

---

termoelétricas destes materiais. O capítulo 3 é destinado à explanação da estrutura e nomenclatura dos compostos de Heusler, além de destacar os sistemas de composição ternária dos compostos sintetizados neste trabalho. O capítulo 4 apresenta toda metodologia experimental e computacional que foi utilizada para obter as medidas. No capítulo 5 os resultados obtidos são discutidos, e por fim, o capítulo 6 é destinado às conclusões baseadas nos resultados e objetivos.

---

## Estado da Arte

---

Os estudos das propriedades dos compostos de Heusler tiveram sua origem a partir de 1903 quando Fritz Heusler, estudando as propriedades termodinâmicas do sistema Cu-Mn-Al, reportou que a liga com composição estequiométrica  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  possuía um comportamento ferromagnético, apesar de os elementos precursores não terem um comportamento magnético evidente [15,16]. Os compostos de Heusler são, por definição, compostos ternários intermetálicos de composição estequiométrica  $\text{X}_2\text{YZ}$  ou  $\text{XYZ}$ , com X e Y pertencendo, tipicamente, ao grupo dos metais de transição e Z pertencendo ao grupo de elementos principais [5]. Estes materiais atualmente compõem uma coletânea com mais de 1000 compostos [17]. Eles são semicondutores ou metálicos ternários classificados como Half Heusler de composição 1:1:1 ou Full Heusler (FH) de composição 2:1:1 [17].

Em 1934, A. J. Bradley et al., sintetizaram oito ligas FH com composições próximas a  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  e investigaram a estrutura cristalina de cada liga por difração de raio-X [16]. Entre 1934 e 1970 várias ligas com composições próximas a da liga descoberta por Fritz Heusler foram descobertas, estudadas. Entre 1970 e 1973, por exemplo, P. J. Webster sintetizou por fusão e estudou as propriedades estruturais e magnéticas de ligas FH de composição  $\text{Co}_2\text{MnZ}$ , variando o elemento mais eletronegativo Z com os elementos: Al, Si, Ga, Ge, In, Sn e Sb [18,19]. Em 1970 os sistemas ternários Nb-Co-Sn, Nb-Rh-Sn, Ti-Ni-Sn, Zr-Ni-Sn, Hf-Ni-Sn e Ni-Pd-Sn foram estudados e a estrutura das composições ternárias HH foram reportadas pela primeira vez [20]. Entre 1970 e 1980 várias composições de ligas Heusler foram encontradas e classificadas com relação às aplicabilidades magnéticas, quando se tratava de liga FH, ou com relação às aplicações termoelétricas, quando se tratava de liga HH. Em 1982, Ishida et al. por meio de cálculos de estrutura eletrônica, ab initio, estudou a estrutura de bandas das ligas  $\text{Co}_2\text{MnSn}$ ,  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  e  $\text{Co}_2\text{TiAl}$  e foi um dos primeiros grupos a prever a existência de ligas FH com estrutura de bandas semelhante a estrutura de bandas dos metais e com um gap próximo ao nível de Fermi [21,22]. No

---

ano de 1983, R. A. de Groot e F. M. Mueller, usando cálculos de primeiros princípios, verificaram que os compostos HH NiMnSb, PtMnSb, PdMnSB e PtMnSn, sintetizados por fusão, possuíam características similares aos compostos estudados por Ishida et al. [23]. O comportamento magnético das ligas FH impulsionaram o desenvolvimento de filmes finos [24]. Entre os anos 2000 e 2020 os compostos FH foram muito investigados no contexto de aplicação magnética para dispositivos de armazenamento de dados [25, 26]. No campo de aplicabilidade, a Toshiba projetou eletrodos baseados no composto Heusler  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  [25]. Já a Hitachi, desenvolveu dispositivos capazes de reduzir os ruídos de dispositivos de dados e aumentar a eficiência, destes dispositivos, utilizando polarização de spin dos compostos FH [27–30].

Muitos compostos Half Heusler foram descobertos entre os anos de 1970 e 2000 e às suas propriedades termoelétricas foram reportadas para verificar a possível aplicação, destes compostos, no campo tecnológico de energia [20, 31]. No início dos anos 2000 o interesse pela pesquisa em materiais HH foi renovado devido a possibilidade de otimizar as propriedades de transporte eletrônico e térmico destes materiais. O desempenho de um material para aplicações termoelétricas é caracterizado pela figura de mérito adimensional  $ZT = \sigma S^2 T / k$ , onde  $S$ ,  $\sigma$ ,  $T$  e  $k$  são o coeficiente Seebeck, a condutividade elétrica, a temperatura absoluta e a condutividade térmica total. Normalmente existem duas abordagens para otimizar o desempenho dos materiais termoelétricos, uma é otimizar o fator de potência  $\sigma S^2$ , o denominador da figura de mérito, e a segunda é por nanoestruturação da amostra, minimizar o denominador da figura de mérito [32]. A abordagem dois é usada aumentando a quantidade de defeitos sobre a estrutura do material, uma vez que o denominador da figura de mérito é resultado da soma da condutividade térmica por elétrons mais a condutividade térmica por fônons. Os estudos mostram que os compostos HH semicondutores que se mostram mais adequados para aplicações termoelétricas no campo tecnológico de energia possuem alto valor de figura de mérito [33].

Os estudos atuais, associados aos compostos termoelétricos HH, estão focados em melhorar, por exemplo, a condutividade elétrica e minimizar a condutividade térmica dos compostos Half Heusler. Para o aperfeiçoamento da figura de mérito dos compostos Half Heusler, eles são frequentemente combinados com metais de transição e elementos terras raras, o efeito dessas combinações alteram a eficiência termoelétrica deles [34]. Um estudo

baseado em cálculos de primeiros princípios, realizado pela Toyota, mostrou que o composto HH TiNiSn teve sua figura de mérito aprimorada, após dopar o composto com os elementos Zr e Hf [35]. Em 2011, Toyota patenteou a dopagem e a fabricação de TiNiSn, com várias possíveis substituições dos três elementos que compõem a estrutura cristalina do TiNiSn [36]. Embora uma grande quantidade de materiais HH já tenha sido reportado por estudos teóricos, ainda há divergência dos resultados teóricos e os resultados experimentais apresentados. A. Tavassoli et al., por exemplo, sintetizou por arc-melting e dopou o composto half Heusler NbFeSb. Em seu trabalho, Tavassoli et al. divulga uma alta divergência entre o gap de energia encontrado, teoricamente, na literatura e o gap, experimental, obtido em seu trabalho. Além de tudo os valores associados a condutividade térmica e elétrica são ligeiramente diferentes dos valores teóricos encontrados [10]. Já Dean Hobbis et al., ao sintetizar por induction melting o mesmo composto HH que Tavassoli et al., conseguiu obter um gap estreito e similar ao proposto teoricamente na literatura. Os estudos de Hobbis para a figura de mérito se aproximam dos valores reportados teoricamente na literatura [37]. Neste contexto, a influência de diferentes métodos de síntese, empregados de maneira individual ou combinada, nos compostos HH tem a intenção de obter respostas de aperfeiçoamento termoelétrico destes materiais [38, 39]. Levando em consideração a alta divergência entre os trabalhos teóricos e experimentais reportados até o momento, propusemos a produção e caracterização termoelétrica dos compostos HH NbFeSb, NbCoSb e TiCoSb. Estes compostos já foram sintetizados por arc-melting, mas a rota de síntese por Moagem Mecânica só foi aplicada no compostos TiCoSb. Reportamos aqui as alterações por essa metodologia nas variáveis que alteram a figura de mérito dos compostos termoelétricos.

# Ligas Heusler

## 3.1 Composição das ligas Heusler

As fórmulas, comumente encontradas na literatura, que representam, respectivamente, as composições estequiométricas das ligas Full Heusler e Half Heusler são:  $X_2YZ$  e  $XYZ$  [23]. O posicionamento dos átomos na fórmula estequiométrica é feito com base na eletronegatividade de cada átomo que compõe a liga. O elemento mais eletronegativo é colocado ao fim. No caso das fórmulas apresentadas, Z é o elemento mais eletronegativo. O elemento mais eletropositivo, neste caso, X é colocado no início. Em geral, entende-se que as ligas Heusler são compostas por uma parte covalente e outra parte iônica. Neste caso, os átomos X e Y apresentam características mais catiônicas, enquanto o átomo Z possui propriedades mais aniônicas [5].

Tanja Graf et al. [5] apresenta uma adaptação da tabela periódica com possíveis combinações ternárias de elementos que podem ser usados como precursores para síntese das ligas Heusler. Nesta tabela, Figura 3.1, o elemento X, em vermelho, e o elemento Y, em azul, geralmente são metais de transição, em alguns casos o elemento X ou Y, ou ambos, podem ser também um elemento terra rara ou metal alcalino terroso, e o elemento Z, em verde, pode ser um elemento metálico ou não metálico do grupo 12, 13, 14 ou 15 da tabela periódica dos elementos [5].

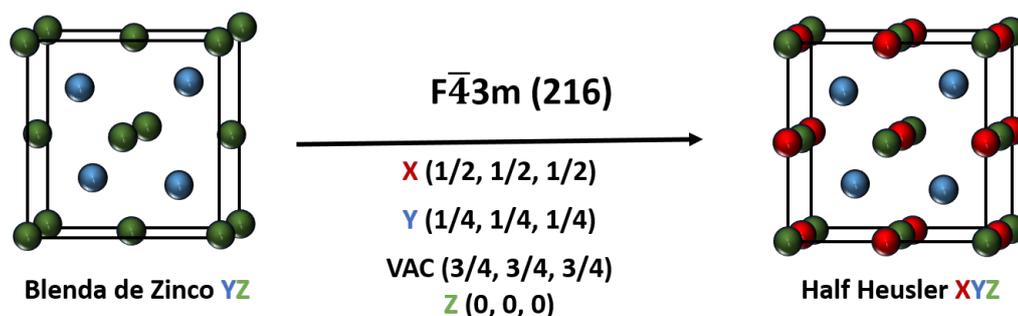
A composição estequiométrica utilizada neste trabalho é do tipo XYZ (HH). Os elementos precursores usados para síntese das ligas foram o Nb, Fe, Ti, Co e Sb. A combinação destes precursores permitiu a síntese de 3 compostos Half Heusler distintos: NbFeSb, NbCoSb e TiCoSb.

H 2.20																	He	
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne	
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar	
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00	
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.60	
Cs 0.79	Ba 0.89			Hf 1.30	Ta 1.50	W 1.70	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.20	Au 2.40	Hg 1.90	Tl 1.80	Pb 1.80	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn
Fr 0.70	Ra 0.90																	
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10	Lu 1.27		
		Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.70	Np 1.30	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.30		

**Figura 3.1** - Adaptação da tabela periódica dos elementos que podem ser utilizados como elementos precursores para síntese de ligas Heusler. **Fonte:** [5]

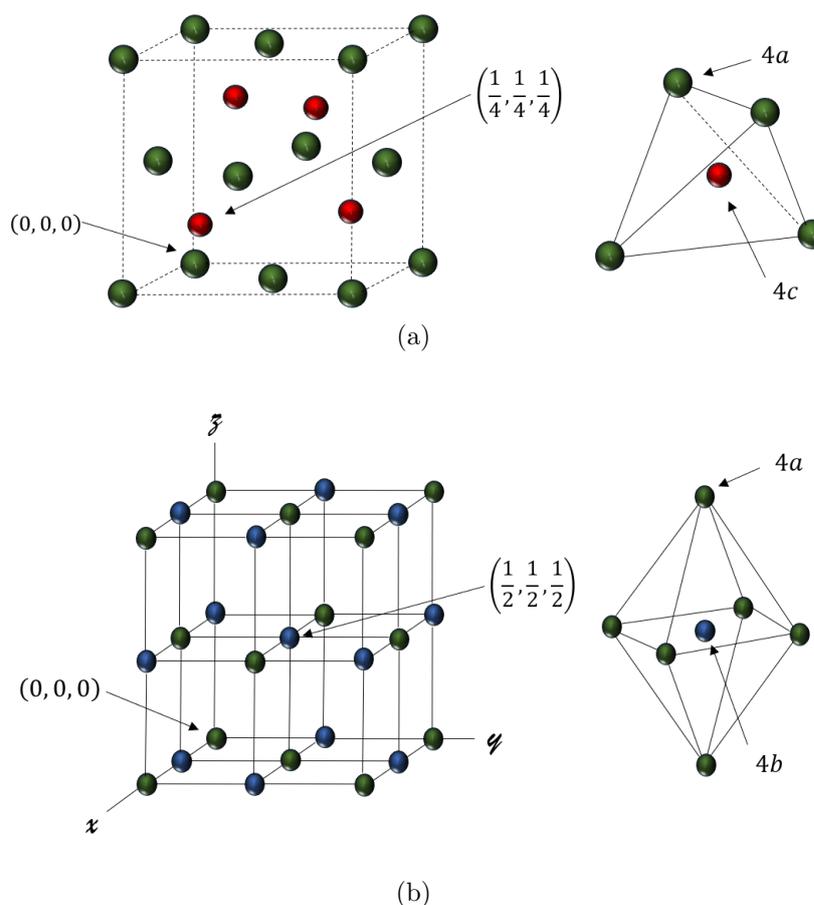
## 3.2 Estrutura Cristalina das ligas Heusler

Os compostos HH, geralmente cristalizam em uma estrutura cúbica simples pertencente ao grupo espacial  $F\bar{4}3m$ , número 216,  $C1_b$  [5]. A Figura 3.2 apresenta a célula unitária da estrutura cristalina de uma liga HH com os átomos X, Y e Z, agrupados em subredes do tipo fcc. A ocupação de Wyckoff destes átomos é  $4a(0, 0, 0)$ ,  $4b(1/2, 1/2, 1/2)$  e  $4c(1/4, 1/4, 1/4)$ . A posição de Wyckoff de coordenação  $4d(3/4, 3/4, 3/4)$  apresenta uma vacância atômica nas ligas HH, este fato distingue as ligas HH das ligas FH. As ocupações de Wyckoff podem ter outras formas de arranjos dependendo da composição atômica da liga, pois estes arranjos dependem muito das propriedades químicas dos átomos [23].



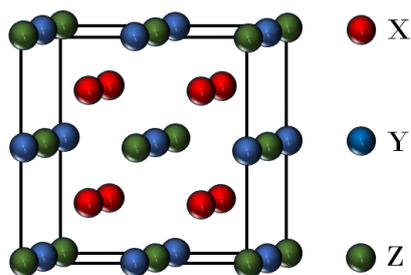
**Figura 3.2** - Estrutura cristalina  $F\bar{4}3m$  da blenda de zinco e dos compostos HH. **Fonte:** [40].

Uma outra maneira de compreender a estrutura das ligas Half Heusler é destacando às subredes internas da célula unitária. Esta maneira é usada para dar ênfase às características iônicas e covalentes da ligação dos átomos que compõem a liga ternária Half Heusler. A Figura 3.3 (a) destaca os átomos que ocupam os sítios 4a e 4c. Esse agrupamento apresenta o aspecto de uma estrutura tetraédrica do tipo ZnS, ou blenda de Zinco. Neste caso, os átomos deste sítio apresentam características mais covalentes do que iônicas. Já a Figura 3.3 (b) apresenta os átomos dos sítios 4a e 4b em um agrupamento do tipo NaCl, ou estrutura do sal de cozinha, com aspecto octaédrico. A ênfase nesta figura é a característica, predominantemente, iônica entre os átomos destes sítios. Esta maneira de descrever o arranjo atômico das ligas Half Heusler é, usualmente, denotada por MgAgAs, pois Ag e As formam subredes ZnS, enquanto que Mg e Ag formam NaCl [5]. O tipo de estrutura MgAgAs é um dos tipos mais encontrados na literatura para as ligas Half Heusler de composição estequiométrica 1:1:1 [40].



**Figura 3.3** - a) Átomos dos sítios 4a e 4c em uma estrutura do tipo Blenda de Zinco. (b) Átomos dos sítios 4a e 4b em uma estrutura do tipo NaCl (pedra de sal). **Fonte:** Autoria própria.

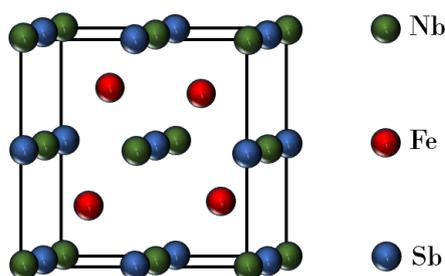
As ligas Full Heusler geralmente cristalizam em uma estrutura cúbica pertencente ao grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ , número 225,  $L2_1$ . As posições de Wyckoff para os átomos desta composição são  $8c(0, 0, 0)$ ,  $4a(0, 0, 0)$  e  $4b(1/2, 1/2, 1/2)$  [5,41]. Os átomos X ocupam os sítios atômicos  $8c$ , enquanto Y e Z ocupam  $4a$  e  $4b$ , respectivamente. O arranjo desta estrutura pode ser entendido como cúbico simples composto por Y e Z intercalado no centro da célula unitária pelo átomo X (ver Figura 3.4). Neste caso, os átomos Y e Z possuem características mais iônicas, enquanto X ocupa os buracos tetraédricos [41]. Essa estrutura também pode ser vista como uma subrede do tipo blenda de zinco, construída por um dos átomos X e pelo átomo Z, enquanto o segundo átomo X ocupa as lacunas tetraédricas, e uma subrede do tipo sal de cozinha composta pelos átomos Y e Z. A notação usualmente utilizada como protótipo para referenciar ligas full Heusler é  $Cu_2MnAl$ . Em algumas situações a estrutura Full Heusler também é descrita como superestrutura do tipo CsCl. Isto acontece quando a estrutura apresenta algum tipo de desordem atômica entre os sítios X e Z dos átomos que compõem a célula unitária [5]. Uma outra possível representação para as ligas Full Heusler é o protótipo  $CuHg_2Ti$ , esta representação é utilizada somente quando os átomos X apresentam maior eletronegatividade que os átomos Y. Essas mudanças ocupacionais não afetam as propriedades destas ligas, mas recebem o nome especial de liga Full Heusler invertida [5].



**Figura 3.4** - Célula unitária da liga Full Heusler. **Fonte:** [5]

### 3.3 Sistema Nb-Fe-Sb

O sistema ternário Nb-Fe-Sb foi, primeiramente, estudado por G. Melnyk, et al., em 1998, com o propósito de entender o equilíbrio das fases, a estrutura cristalina e as faixas de homogeneidade associadas a composição do sistema [42]. O método de síntese empregado, pelos autores, para obtenção dos compostos, foi o arc melting. A investigação das relações de fase foi baseada em microscopia óptica e difração de raios X. Os parâmetros de rede encontrados para o composto ternário NbFeSb foram  $a = 0,5952(2)$  nm e a estrutura é do tipo MgAgAs [42]. O composto sintetizado por G. Melnyk, et al., cristalizou em uma estrutura cúbica simples pertencente ao grupo espacial  $F\bar{4}3m$ , número 216,  $C1_b$  (ver Figura 3.5) e as posições atômicas de Wyckoff estão de acordo com a Tabela 3.1. A estrutura cristalográfica e as relações de fases do sistema Nb-Fe-Sb foram obtidas sob a isoterma de 600°C.



**Figura 3.5** - Célula unitária da liga Half Heusler NbFeSb. **Fonte:** Autoria própria.

Tabela 3.1 - Posições de Wyckoff dos átomos da liga Half Heusler NbFeSb.

NbFeSb				
Átomos	$F\bar{4}3m$	x	y	z
Nb	4a	0	0	0
Fe	4c	1/4	1/4	1/4
Sb	4b	1/2	1/2	1/2

A Figura 3.6 mostra a seção isoterma a 600°C obtida por Melnyk, et al. O composto ternário apresentado na figura mostra-se bem estável, pois se liga a quase todos os compostos binários, com exceção dos compostos binários  $Nb_6Fe_7$  e  $FeSb_2$  [42]. A entalpia de formação do composto ternário NbFeSb foi encontrada com base em cálculos DFT da plataforma OQMD (The Open Quantum Materials Database) [43]. Esta entalpia foi esti-

mada, com base nos compostos mais estáveis,  $\text{NbFe}_2 + \text{NbSb}_2$ , em  $-0,350$  eV/átomo [44]. Entalpia de formação negativa é um bom indicativo que a síntese via moagem mecânica pode facilitar a nucleação deste composto. A estabilidade de um sistema a temperatura e pressão constantes é determinada por sua energia livre de Gibbs,  $\Delta G$ , definida como:

$$\Delta G = H - TS, \quad (3.1)$$

onde  $H$  é a entalpia,  $T$  a temperatura e  $S$  a entropia. Termodinamicamente, um sistema estará estável, ou seja, não se transformará em nenhuma outra fase dependendo das condições de pressão e temperatura. Na equação acima a energia de Gibbs pode se tornar mais negativa com o decréscimo da entalpia, ou com o aumento da entropia. As reações em estado sólido tendem a proceder no sentido que diminua a energia livre de Gibbs do sistema. Consequentemente os metais possuem fases mais estáveis, uma vez que possuem ligações químicas fortes e baixo valor de  $H$  [45].

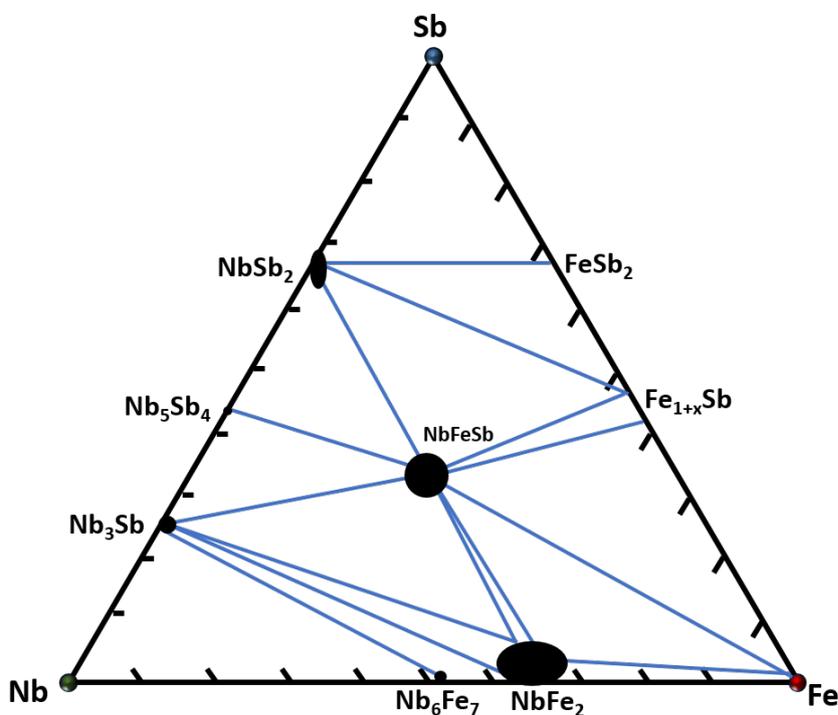
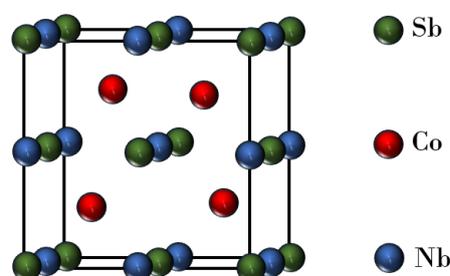


Figura 3.6 - Sistema Nb-Fe-Sb na seção isoterma de  $600^{\circ}\text{C}$  Fonte: [42]

### 3.4 Sistema Nb-Co-Sb

O sistema ternário Nb-Co-Sb foi estudado, recentemente, por Xiaofang Li et al. Onde os autores discutem a respeito da síntese e preparação dos compostos binários e ternários que levam a composição Nb-Co-Sb. O trabalho de Xiaofang Li é essencial para entender a relação entre a estequiometria e a concentração de defeitos no composto NbCoSb. Os autores variaram o nível de concentração de Nb e analisaram os defeitos encontrados na estrutura do composto. Para realizar os estudos os autores utilizaram os elementos precursores em forma de pó e aplicaram o método de fusão para sintetizar os compostos [46]. A fase NbCoSb, com estequiometria 1:1:1, obtida pelos os autores, é do tipo MgAgAs e pertence ao grupo espacial  $F\bar{4}3m$  (ver Figura 3.7), número 216,  $C1_b$  com os átomos Sb, Co e Nb ocupando as posições atômicas conforme a Tabela 3.2 [46]. A amostra foi analisada na seção isoterma de 900°C. De acordo com o diagrama de fases obtido por Xiaofang Li et al, ver Figura 3.8 (a), a liga NbCoSb com composição 1:1:1 cai na região bifásica de  $Nb_{1-x}CoSb + Nb_3Sb$ , se estiver em equilíbrio, o que é consistente com os relatos anteriores [47].



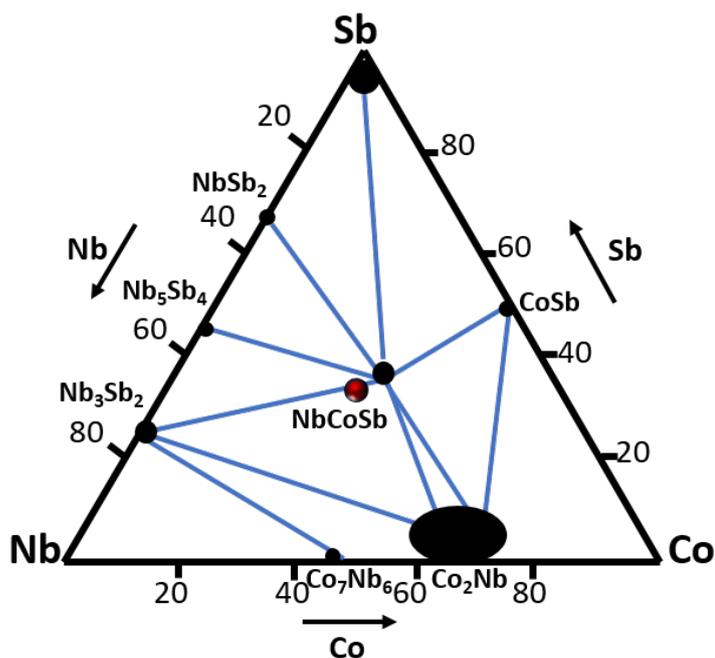
**Figura 3.7** - Célula unitária da liga Half Heusler NbCoSb. **Fonte:** Autoria própria.

Tabela 3.2 - Posições de Wyckoff dos átomos da liga Half Heusler NbCoSb.

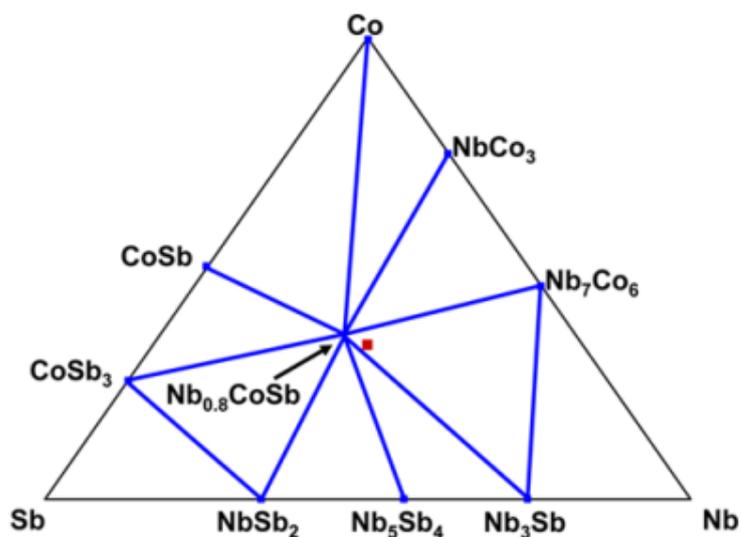
NbCoSb				
Átomos	$F\bar{4}3m$	x	y	z
Sb	4a	0	0	0
Co	4c	1/4	1/4	1/4
Nb	4b	1/2	1/2	1/2

Os autores Wolfgang G. Zeier, et al. [48], também apresentam um diagrama de fases do sistema ternário Nb-Co-Sb, os autores apresentam a estequiometria 1:1:1 da liga

NbCoSb entre a região de  $\text{Nb}_{0,8}\text{CoSb}$ ,  $\text{Nb}_3\text{Sb}$  e  $\text{Nb}_7\text{Co}_6$ , conforme Figura 3.8 (b). A entalpia de formação do composto na estequiometria 1:1:1 calculada via DFT na base de dados OQMD é de  $-0,362$  eV/átomo, cálculo feito com base na composição  $\text{Nb}_4\text{Co}_5\text{Sb}_5 + \text{Nb}_7\text{Co}_6 + \text{Nb}_3\text{Sb}$  [44].



(a)

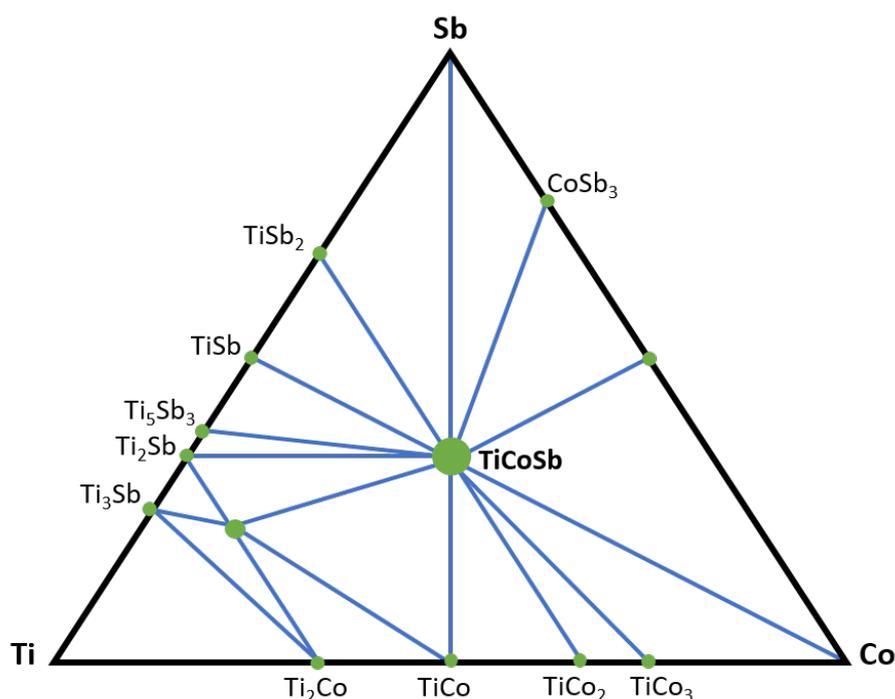


(b)

**Figura 3.8** - (a) Sistema Nb-Co-Sb na seção isoterma de  $900^\circ\text{C}$ , (b) Sistema Nb-Co-Sb, obtido via DFT. Fonte: [46].

### 3.5 Sistema Ti-Co-Sb

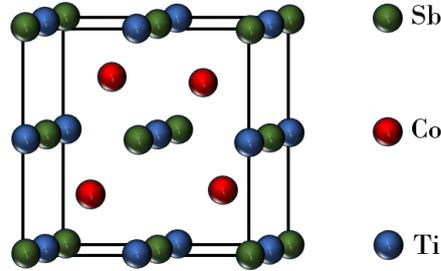
A Figura 3.9 apresenta a região do espaço de fase da composição Ti-Co-Sb. Com base no banco de dados da base OQMD, a entalpia de formação para composição estequiométrica 1:1:1 é mais estável na região entre TiSb e  $Ti_2Co_3Sb_2$ . O composto mostra ser estável, também, com outras composições binárias e ternárias. A entalpia de formação, com base em cálculos DFT do banco de dados OQMD, apresenta um valor de -0,681 eV/átomo. Energias negativas se mostram mais favoráveis para nucleação da fase ternária TiCoSb, por moagem mecânica, pois nas reações em estado sólido a energia livre de Gibbs do sistema tende a decrescer.



**Figura 3.9** - Sistema Ti-Co-Sb da base OQMD **Fonte:** [46].

Soon-Chul Ur [49], conseguiu obter a fase TiCoSb, por MM. Para obtenção da composição estequiométrica 1:1:1, deste sistema, o autor utilizou os elementos precursores Ti, Co e Sb em forma de pó. O produto final, após 12 h de MM foi analisado via DRX e a fase TiCoSb. Após o processo de MM a amostra, obtida pelo autor, foi prensada à temperatura de 800°C e uma pequena fase de composição binária, CoSb, foi formada [49]. O autor atribuiu a formação binária CoSb, pós-prensa, ao estado meta estável na MM [49]. O produto final de Soon-Chul Ur [49] foi uma liga half Heusler do tipo  $F\bar{4}3m$ , Figura 3.10,

com os átomos ocupando as posições de Wyckoff conforme a tabela 3.3. Os compostos baseados na composição TiCoSb já foram reportados na literatura como favoráveis a nuclear pelo método de MM [4].



**Figura 3.10** - Célula unitária do composto TiCoSb **Fonte:** Autoria própria.

Tabela 3.3 - Posições de Wyckoff dos átomos da liga Half Heusler TiCoSb.

TiCoSb				
Átomos	$F\bar{4}3m$	x	y	z
Sb	4a	0	0	0
Co	4c	1/4	1/4	1/4
Ti	4b	1/2	1/2	1/2

### 3.6 Avaliação termoelétrica

Termoeletricidade é um fenômeno de Física do estado sólido, que está vinculado à conversão de calor em energia elétrica. O valor da grandeza da figura de mérito, apresentada na Equação (3.2), define a eficiência dos materiais para possíveis aplicações no campo da termoeletricidade.

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{k} T \quad (3.2)$$

Bons materiais termoelétricos possuem  $ZT$  próximo da unidade [50]. Para fazer uso da Equação (3.2) e estimar a eficiência termoelétrica dos compostos é necessário ter conhecimento do coeficiente Seebeck  $S$ , da condutividade elétrica  $\sigma$ , da condutividade térmica  $k = k_e + k_l$  ( $k_e$  e a condutividade térmica por elétrons e  $k_l$  por fônons) e da temperatura absoluta  $T$ . Conceitualmente, para aumentar o valor de  $ZT$ , o  $\sigma S^2$  deve ser

grande e a condutividade térmica total  $k$  deve ser minimizada. Boa condutividade elétrica, geralmente, corresponde a boa condutividade térmica, diante disso, a relação entre  $S$  e  $\sigma$  é neutralizada, isso acontece devido as relações complexas de interdependência entre esses parâmetros físicos ( $S$ ,  $T$ ,  $\sigma$ ,  $k_e$  e  $k_l$ ) [51]. Materiais considerados bons termoelétricos geralmente possuem um baixo valor de  $k$  [37]. A condutividade térmica da rede  $k_l$  é determinada por três processos, eles são: à condutividade térmica da rede intrínseca, espalhamento devido as impurezas e a dispersão de fronteira. Os dois últimos processos tornam relevante a metodologia de síntese aplicada, pois o método de síntese pode aumentar os defeitos da rede e quantidade de regiões de fronteira. Os compostos Half Heusler geralmente são reportados com condutividade elétrica alta e coeficiente Seebeck moderado, estes resultados levam a um bom fator  $\sigma S^2$  (fator de potência) [52]. O grande problema dos compostos Half Heusler é o alto valor da condutividade térmica total  $k$  [52].

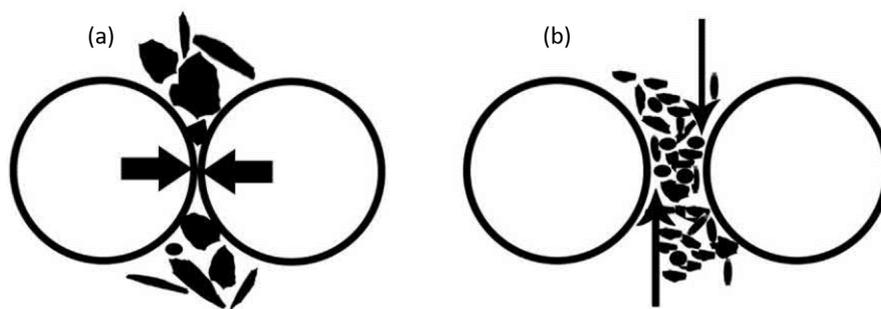
Para o aprimoramento da avaliação termoelétrica dos compostos HH, várias técnicas de síntese já foram utilizadas [4]. As técnicas de preparação empregadas usualmente são indução [53], spark plasma e também reações de estado sólido [54]. A rota de síntese empregada pode resultar em uma diminuição na condutividade térmica, consequentemente a figura de mérito do composto pode ser potencializada.

# Métodos e procedimentos experimentais

## 4.1 Moagem Mecânica (MM)

É uma técnica de processamento de pó que foi desenvolvida em 1960 por John Benjamim [45]. Esta técnica tem atraído a atenção de pesquisadores pela possibilidade da produção, em escala nanométrica [55, 56], de ligas e compostos intermetálicos, materiais homogêneos com fases estáveis e não-estáveis, materiais amorfos, entre outros [57–60].

Moagem Mecânica, normalmente, ocorre sob atmosfera inerte em um moinho de bolas (esferas de metal bem rígidas). Nesta técnica alternativa, pós metálicos precursores são utilizados como mistura. As partículas destes pós, no moinho, são sujeitas a múltiplas colisões (Figura 4.1) que causam desfragmentação e redução no tamanho dos cristalitos, além de promover solda e resolda a frio [61, 62]. A soldagem e a desfragmentação a frio permitem que as superfícies das partículas estejam em constante contato, umas com as outras, promovendo a interação atômica entre elas [61].

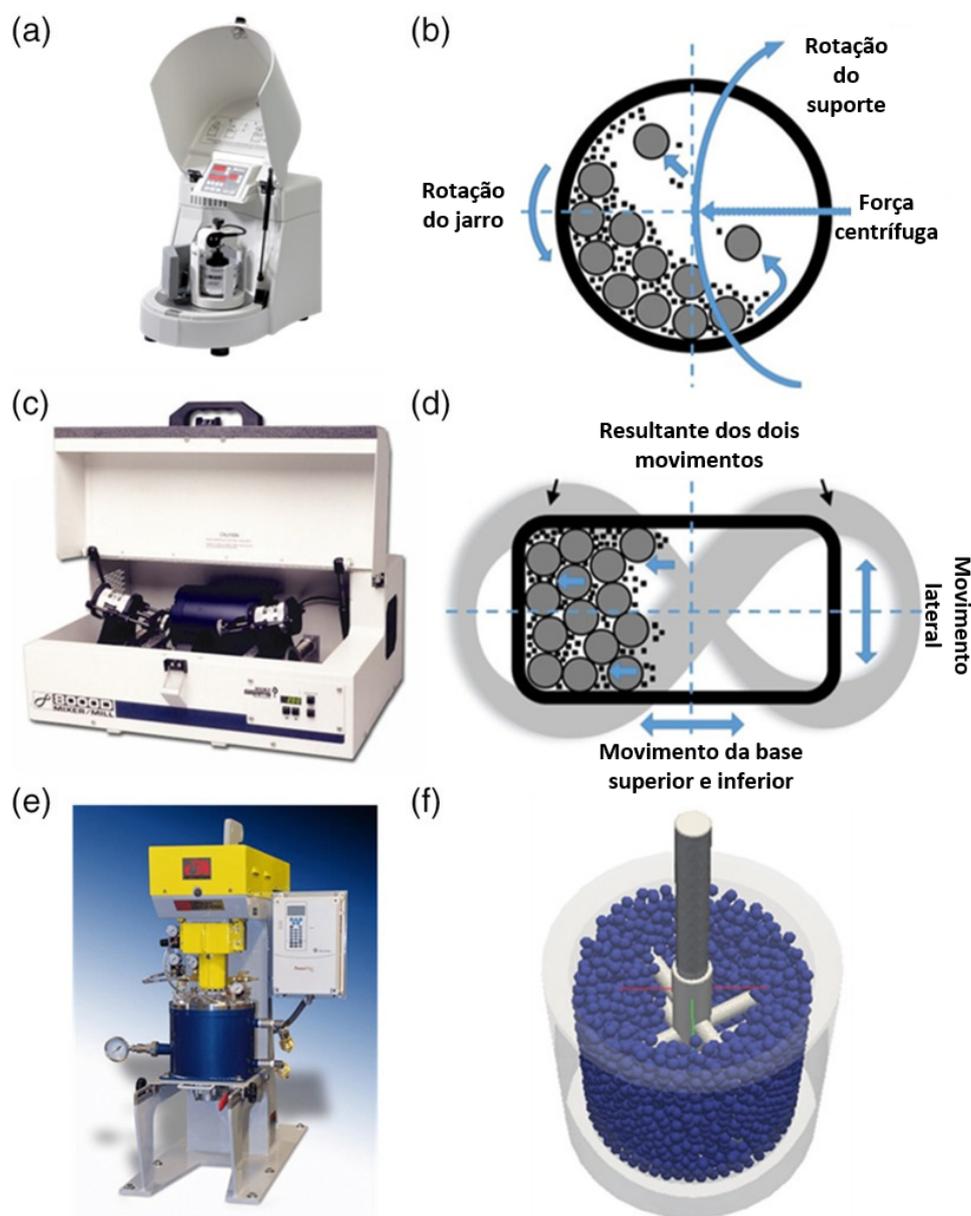


**Figura 4.1** - Esferas de aço em sucessivas colisões com amostra no processo de MM. Em (a) o impacto com o conteúdo do jarro, em (b) o cisalhamento. **Fonte:** [63].

No processo de moagem há uma série de variáveis envolvidas para alcançar as fases, microestruturas ou propriedades desejadas. Dependendo da composição dos pós, as seguintes variáveis podem ser levadas em consideração:

### Tipo de moinho

O moinho interfere na capacidade, velocidade e controle da operação. Diferentes tipos de moinhos têm sido usados para sintetizar materiais. Os moinhos diferem entre si, por exemplo, no seu método de moagem, na capacidade, no processo de acoplamento do jarro, entre outras coisas. As propriedades finais, como tamanho de cristalito, tamanho de partícula, morfologia, também são diferentes [45]. Os moinhos comumente usados são os moinhos de bolas planetários, agitação e atrito, Figura 4.2.



**Figura 4.2** - (a) moinho de bolas planetário (Fritsch Pulverisette 6); (b) esquema da movimentação do jarro no planetário; (c) moinho de bolas agitação (SPEX 8000M); (d) esquema da movimentação do jarro no moinho agitador; (e) moinho de bolas por atrito (Sepor 010E-500); (f) arranjo dos braços em um moinho de atrito. **Fonte:** [64].

No moinho planetário, Figura 4.2 (a), o movimento do suporte agitador tem um sentido de rotação enquanto o sentido de rotação do jarro é oposto. O arranjo do dispositivo de agitação e do jarro de moagem produzem uma força centrífuga que atua sobre o conteúdo do jarro e as esferas, tornando possível o impacto entre ambos [63]. A Figura 4.2 (b) apresenta o esquema das esferas e do conteúdo no interior do jarro de moagem do moinho planetário. O moinho agitador, Figura 4.2 (c), promove agitações no jarro em um caminho de movimento que mistura oscilações nas partes superiores e inferiores com movimento transversal curto, conforme Figura 4.2 (d). A agitação promovida por este tipo de moinho causa impacto, cisalhamento e fricção para esmagar o conteúdo do jarro [63]. No moinho de atrito, impulsores são acoplados dentro de um jarro vertical com uma série de impulsores dentro (Figura 4.2 (e)), tanto as esferas de moagem quanto o conteúdo são agitados no frasco. Nesse caso, às diferentes distâncias entre as hastes dos impulsores promovem diferentes velocidades nas esferas, Figura 4.2 (f), isso ocasiona uma movimentação irregular que provoca cisalhamento e impacto sobre as partículas do conteúdo do jarro.

#### *Recipiente de moagem e esferas de impacto*

O material usado na confecção do recipiente de moagem, conhecido como jarro ou vaso, e o material das esferas são de extrema importância (Figura 4.3), porque o impacto entre as paredes do vaso e as esferas podem desagregar partículas e incorporá-las ao conteúdo do vaso, provocando contaminação ou alterações nas propriedades químicas da amostra [45].



**Figura 4.3** - Jarro ou vaso de moagem. **Fonte:** [65].

*Velocidade de moagem*

No moinho de bolas, ao aumentar a velocidade de moagem, a energia cinética das esferas também aumenta. A velocidade máxima tem certas limitações, dependendo do equipamento de moagem utilizado. Entretanto, dependendo desta velocidade as esferas podem se fixar nas paredes internas do jarro de moagem ou o caminho do movimento das esferas de moagem pode não cruzar certas regiões, nestes casos, a colisão das esferas com o pó da amostra não produz os impactos necessários para a desfragmentação das partículas, isto é prejudicial para a formação da fase desejada. Portanto, a velocidade deve permanecer abaixo de um valor crítico para que o impacto entre as esferas e as partículas do pó ocorram [45].

## 4.2 Difração de Raios X

Os raios X foram descobertos em 1895 pelo físico alemão Röntgen. A nomeação raios X é devido a sua desconhecida natureza no momento de sua descoberta [66].

As aplicações com raios X tiveram início no campo da radiografia mesmo sem um conhecimento prévio da origem desta radiação. A partir de 1912 a natureza dos raios X foi estabelecida, e neste mesmo ano o fenômeno de difração de raios X no sulfeto de cobre foi descoberto a partir dos estudos de Max Von Laue [67, 68]. Os raios X são uma forma de onda eletromagnética, similar a luz e ocupam a região entre os raios violetas e raios gamas, portanto são altamente energéticos com comprimentos de onda da ordem dos espaçamentos entre os átomos de um sólido [68]. Os raios X usados na difração têm comprimentos de onda aproximadamente na faixa de 0,5-2,5 Å. A energia de um fóton de raio X está relacionada ao comprimento de onda pela relação  $E = h\nu$ , onde  $h$  é a constante de Plank. Em unidades usuais,

$$\lambda (\text{Å}) = \frac{12,4}{E (keV)}, \quad (4.1)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda em Å e  $E$  é a energia da radiação incidente em keV. Para o estudo de cristais, a energia dos fótons deve estar no intervalo de 10 a 50 keV [69]. Os raios X são produzidos em um tubo que contém uma fonte de elétrons e dois eletrodos metálicos, os elétrons atingem o ânodo, ou alvo, com muita energia cinética. Estes elétrons podem ser desacelerados pelos átomos do alvo ou podem excitar os elétrons dos átomos do alvo. O primeiro processo fornece um espectro largo chamado de raios X branco, já o segundo fornece linhas acentuadas, raios X característicos, com energia da ordem da energia de ligação dos níveis da eletrosfera [68, 69]. Normalmente, apenas as linhas da camada K dos átomos do alvo, obtidas no segundo processo, são úteis na difração de raios

X.

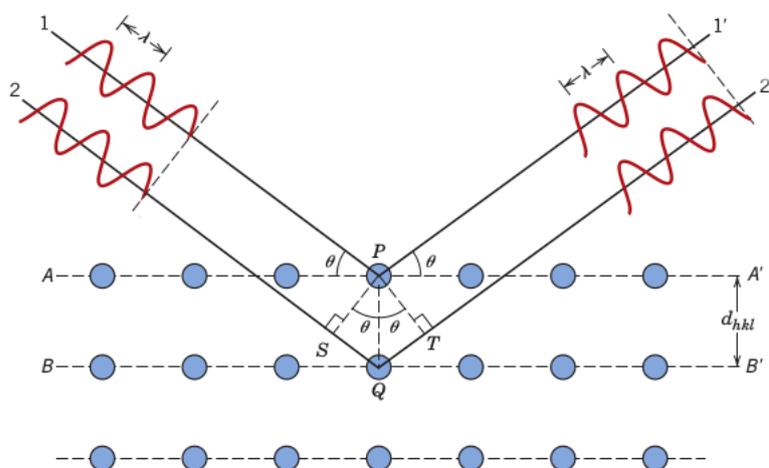
Em 1913 W.H. e W. L. Bragg descobriram que a incidência de raios X sobre materiais cristalinos produzia padrões de difração característicos do comprimento de onda da radiação incidida. Inicialmente observou-se que na difração de metais cristalinos, por exemplo, haviam picos intensos e bem definidos, que atualmente são chamados picos de Bragg [69, 70].

Para explicar o fenômeno, W. L. Bragg supôs que os planos atômicos estavam separados por distâncias interplanares e que 1) Os raios X refletiam de maneira especular e 2) Os raios de sucessivos planos tinham interferência construtiva [69, 70].

A condição necessária para que ocorra difração de raios X em um arranjo atômico ordenado está associada a lei de Bragg, esquematizada na Figura 4.4, onde A-A' e B-B' são dois planos paralelos, h,k e l são os índices de Muller e  $d_{hkl}$  é a separação interplanar. Sobre os dois planos há incidência oblíqua com ângulo  $\theta$  de raios X com comprimento de onda  $\lambda$ . A condição para que ocorra a difração é:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (4.2)$$

A equação é conhecida como lei de Bragg e  $n$  um inteiro positivo chamado ordem de reflexão.



**Figura 4.4** - Difração de raios X nos planos da rede. **Fonte:** [71].

A técnica de difração de raios X, em pó cristalino, é empregada para visualizar as possíveis interferências construtivas em todas as direções do cristal. As posições em  $2\theta$  e

as intensidades dos feixes difratados são detectados e visualizados com base no padrão de difração formado por cada material ou composto específico. Com base no padrão de difração característico é possível obter informações cristalográficas, tais como: parâmetros de rede das células unitárias, tamanho de cristalito, microdeformação da rede e porcentagem das fases.

### 4.3 DSC-Calorimetria Diferencial de Varredura

DSC é uma técnica que permite medir a diferença na taxa do fluxo de calor liberado devido a alterações na temperatura da amostra. A faixa de temperatura a qual a amostra é submetida é controlável. Tal controle permite realizar avaliações cinéticas, determinação de cristalinidade e pureza [72]. A Figura 4.5 apresenta um esquema simplificado das células do núcleo térmico de um sistema DSC. Uma das células do sistema é a célula referência e a outra célula contém a amostra. O equipamento DSC é projetado para manter as duas células na mesma temperatura à medida que elas são aquecidas. Os eventos endo ou exotérmicos que ocorrem durante o processo causam uma diferença de temperatura entre as células, resultando em um gradiente térmico que é registrado pelo equipamento que realiza as medidas.

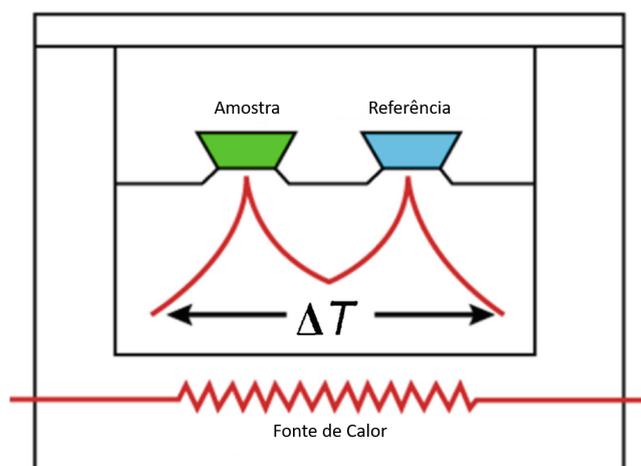


Figura 4.5 - Células do núcleo térmico do DSC. Fonte: [73].

A partir das varreduras de DSC, as temperaturas nas quais as transformações de fase podem ser avaliadas a partir de picos endotérmicos ou exotérmicos, que podem ser observados pelo fato de existir liberação e absorção de energia nestes processos. A magnitude do calor liberado ou absorvido também pode ser avaliada. Os picos envolvidos representam eventos de cristalinidade, fusão ou adsorção e permitem detectar alterações de composição [45].

As regiões equivalentes as respostas exotérmicas, no DSC, são apresentadas como

cristalização e oxidação, conforme ilustrado na Figura 4.6, enquanto que as reações endotérmicas podem estar associadas a fusão ou adsorção [74].

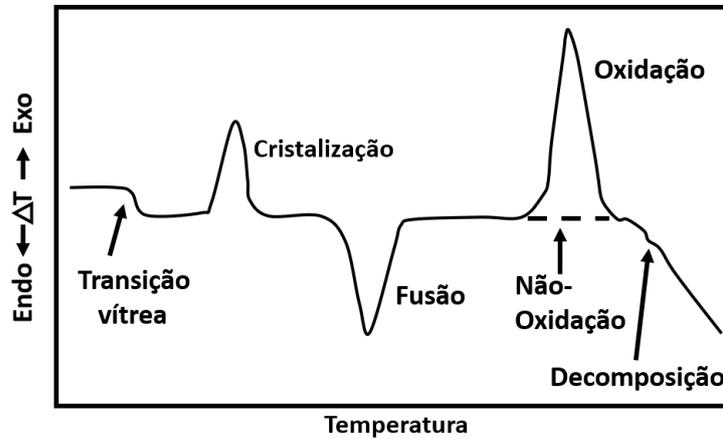


Figura 4.6 - Curva DSC hipotética. Fonte: [75].

## 4.4 Espectroscopia de impedância complexa

A espectroscopia de impedância complexa é empregada para caracterização elétrica de materiais sólidos e líquidos que podem ser iônicos, semicondutores, metais com revestimento poliméricos ou até mesmo dielétricos [76, 77].

As medidas agregadas a essa técnica consistem em aplicar estímulos elétricos do tipo senoidal sobre a amostra. Usualmente a tensão elétrica é utilizada para esse propósito. A tensão elétrica pode ser representada por

$$V = V_0 \cos(\omega t + \phi), \quad (4.3)$$

onde  $V$  é a tensão elétrica AC aplicada,  $V_0$  a amplitude de tensão,  $\omega$  é a frequência e  $\phi$  é a fase.

Em um circuito de corrente alternada (AC), capacitores e indutores também oferecem resistência à passagem de corrente AC. A resistência oferecida por esses elementos de circuito é denominada reatância. A diferença entre resistência elétrica e reatância é que numa resistência elétrica só há energia dissipada em forma de calor, mas na reatância pode haver armazenamento de energia via campo elétrico e magnético sem que haja perda de calor [77]. A ação combinada da resistência e da reatância é denominada impedância.

A equação

$$Z^* = Re[Z^*] + Im[Z^*] \quad (4.4)$$

representa a impedância complexa, onde  $Re[Z^*]$  é a parte real e  $Im[Z^*]$  é a parte complexa.

Os estímulos elétricos são averiguados a partir das medidas de impedância em função da frequência. A relação gráfica entre impedância real e a impedância complexa em função da frequência é chamada de espectro de impedância (ver seção 5.1.3).

Dois diferentes componentes influenciam no comportamento da impedância. O primeiro está associado ao comportamento resistivo da amostra, representado na equação 4.4 por  $Re[Z^*]$ . O segundo componente está associado as regiões interfaciais e aos elementos de circuito acoplados ao instrumento, este componente é representado na equação 4.4 por  $Im[Z^*]$  [76].

## 4.5 Condutividade térmica

A condutividade térmica de um sólido pode ser definida, para pequenos gradientes de temperatura, através da lei de Fourier,

$$J = -k\nabla T, \quad (4.5)$$

$J$  representa o fluxo de calor,  $k$  a condutividade térmica e  $\nabla T$  é o gradiente de temperatura. A constante de proporcionalidade  $k$  na equação 4.5 assume valores positivos, pois o fluxo de calor se opõe ao gradiente de temperatura [69, 70].

O transporte de calor em sólidos pode ser feito por íons, elétrons, fônons, excitações magnéticas, entre outros [69, 70]. Como a maior parte da corrente térmica em sólidos é feita através dos elétrons de condução e pelas vibrações da rede, fônons [78], a condutividade térmica será escrita como:

$$k_{total} = k_e + k_{rede}, \quad (4.6)$$

onde  $k_e$  é a condutividade por elétrons e  $k_{rede}$  é a condutividade por fônons.

As propriedades termoelétricas possuem uma relação muito forte com as condições impostas sobre  $k$ . Com o objetivo de reduzir o  $k_{rede}$ , por exemplo, o método de síntese

empregado na obtenção do material pode criar mecanismos que aumentem o espalhamento de fônons, neste caso, o transporte de calor é dificultado pelo fato dos fônons terem sua energia minimizada, o que impossibilita a propagação dos fônons ao longo do material. Embora os mecanismos empregados na metodologia possam minimizar o valor de  $k_{rede}$ , por exemplo, estes mecanismos podem diminuir a mobilidade dos elétrons ao longo da rede, conseqüentemente a condutividade elétrica seria afetada. Neste caso, a redução da condutividade térmica resulta na redução da condutividade elétrica, pois a mobilidade dos elétrons sobre a rede tende a ser prejudicada.

## 4.6 Espectrometria Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

Ao estimular a amostra por aplicação de radiação no comprimento de onda do visível (380 a 780 nm) e do ultravioleta (1 a 380 nm), a radiação incidente pode ser espalhada, refletida ou absorvida. Antes da aplicação de estímulos eletromagnéticos, os átomos da amostra se encontram em seu estado de menor energia, estado fundamental. No caso da espectroscopia ultravioleta e visível, os estímulos que apresentam absorção da radiação eletromagnética incidente ocorrem entre os níveis de energia eletrônicos. O estímulo aplicado sobre a amostra pode promover os elétrons, dos átomos, de um estado de menor energia para um estado de maior energia, os estados mais energéticos são chamados de estados excitados [79]. A Figura 4.7 apresenta uma elevação entre dois níveis de energia eletrônicos. A energia absorvida é igual a a diferença entre os estados excitado e fundamental.

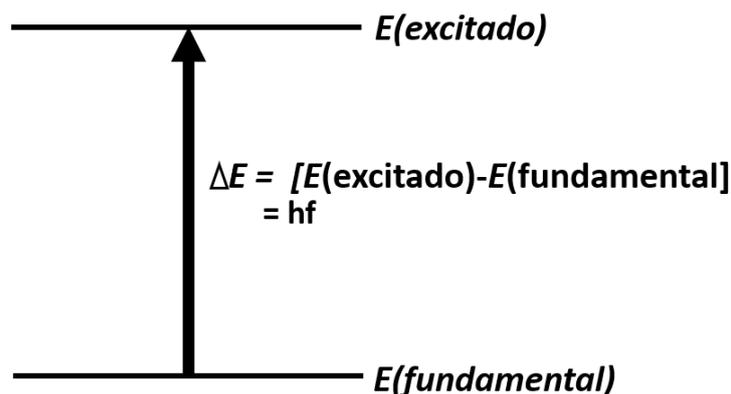
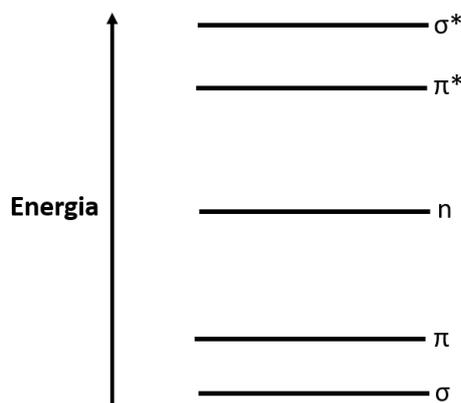


Figura 4.7 - Processo de excitação. Fonte: [80].

A Figura 4.8 apresenta os orbitais ocupados, de menor energia, que correspondem as ligações  $\sigma$  e  $\pi$ , um pouco acima destes orbitais estão os orbitais não ligantes  $n$ , com energia mais elevada e por último os orbitais desocupados, ou antiligantes  $\pi^*$  e  $\sigma^*$ , que possuem maior energia [80].

Para que ocorra a transição eletrônica algumas regras de seleção devem ser observadas. Estas regras de seleção variam dependendo do composto que está sendo estudado, por isso não podem ser descritas de maneira padronizada. No geral, as transições proibidas pelas regras de seleção são muito difíceis de se observar, pois a intensidades de absorção é muito menor do que para transições permitidas pelas regras de seleção [80].



**Figura 4.8** - Níveis de energia eletrônica. **Fonte:** [80].

A absorção no UV-Vis ocorre em uma faixa grande de comprimentos de onda. As moléculas dos compostos, geralmente, possuem tanto modos vibracionais excitados quanto modos rotacionais quando estão em temperatura ambiente. Os níveis dos estados vibracionais e rotacionais são energeticamente menores, do que os níveis eletrônicos, ver Figura 4.9. Ao estimular um composto, com radiação eletromagnética, pode ocorrer tanto excitação vibracional-rotacional quanto excitação eletrônica [79, 80].

O espectrômetro UV-Vis é composto de uma fonte de luz, um monocromador e um detector. Duas lâmpadas são utilizadas como emissora de radiação eletromagnética, uma das lâmpadas emite radiação com o comprimento de onda ultravioleta, enquanto a outra emite na região visível do espectro. O monocromador é uma grade difratora que tem a função de separar o feixe de luz nos comprimentos componentes. O feixe de luz incidente atravessa uma cubeta, local em que a amostra está contida, e a radiação que atravessa a amostra chega ao detector, local em que o espectro de absorção é medido. A razão entre a intensidade da radiação que atravessa a amostra e a intensidade da radiação incidente é chamada de transmitância e é escrita como:

$$T = \frac{I}{I_0}, \quad (4.7)$$

onde  $I$  é intensidade da radiação que atravessa a amostra e  $I_0$  é a intensidade da radiação incidente.

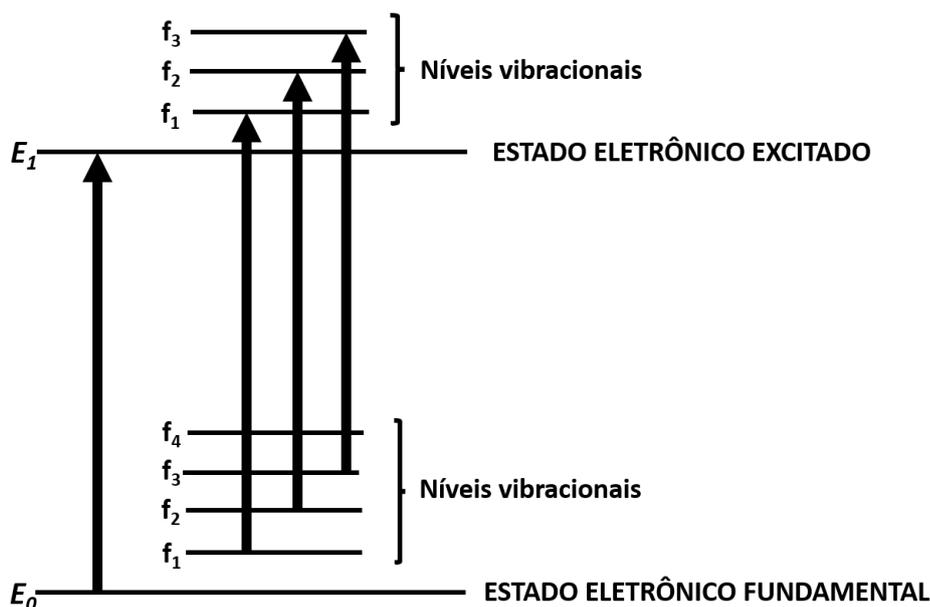
A absorvância,  $A$ , do material é

$$A = -\log T \quad (4.8)$$

Para obter o gap de energia a partir das medidas de absorção na faixa do UV-Vis, o método de Tauc [81] pode ser empregado através

$$\alpha h\nu = c(h\nu - E_{gap})^n, \quad (4.9)$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção,  $h\nu$  é a energia dos fótons incidentes,  $c$  é uma constante de proporcionalidade,  $E_{gap}$  é o gap de energia óptico,  $n$  está associado a natureza da transição permitida, para  $n = 2$  a transição é indireta permitida e  $n = 1/2$  direta permitida. Já para  $n = 1/3$  a transição é indireta proibida e  $n = 2/3$  direta proibida [81].



**Figura 4.9** - Transições eletrônicas com transições vibracionais sobrepostas. **Fonte:** [80].

## 4.7 Preparação das amostras

Os materiais utilizados, em forma de pó, foram o Titânio (Aldrich, pureza nominal 99,7 %), Cobalto (Vetec, pureza nominal 99,5 %), Nióbio (Alfa Aesar, pureza nominal 99,99 %), Ferro (ASC, pureza nominal 99,7 %) e Antimônio (Alfa Aesar, pureza nominal 99,99 %). Os metais de transição foram moídos juntos com o Antimônio na proporção ideal (1 : 1 : 1). No processo de síntese as amostras estavam à temperatura ambiente entre 24 e 26 °C. A tabela 4.1 apresenta a estequiometria usada para cada composto sintetizado.

Tabela 4.1 - Estequiometria dos Compostos Half-Heusler sintetizados.

Composto Heusler NbFeSb		
Elemento	(Massa $\pm \Delta m$ ) g	Proporção
Nb (Nióbio)	0,90037 $\pm$ 0,00001	1/3
Fe (Ferro)	0,41312 $\pm$ 0,00001	1/3
Sb (Antimônio)	0,68899 $\pm$ 0,00001	1/3
Total	2,00248 $\pm$ 0,00001	1
Composto Heusler TiCoSb		
Elemento	(Massa $\pm \Delta m$ ) g	Proporção
Ti (Titânio)	0,41959 $\pm$ 0,00001	1/3
Co (Cobalto)	0,51552 $\pm$ 0,00001	1/3
Sb (Antimônio)	1,06528 $\pm$ 0,00001	1/3
Total	2,00039 $\pm$ 0,00001	1
Composto Heusler NbCoSb		
Elemento	(Massa $\pm \Delta m$ ) g	Proporção
Nb (Nióbio)	0,67917 $\pm$ 0,00001	1/3
Co (Cobalto)	0,43079 $\pm$ 0,00001	1/3
Sb (Antimônio)	0,89003 $\pm$ 0,00001	1/3
Total	2,00000 $\pm$ 0,00001	1

Para obtenção dos compostos Half-Heusler, a técnica de Moagem Mecânica (MM) foi utilizada como rota de síntese. Os seguintes passos foram realizados:

1. Cálculo da Relação entre o Peso da Bola e do Pó (BPR) 5 :1;
2. Medida das massas dos pós, individualmente, e da massa das esferas por meio de uma balança semi-micro modelo AUW220D;
3. Adição dos pós ao jarro de moagem sem as esferas;
4. Selamento do jarro com atmosfera inerte de Argônio em um glovebox;

5. Acoplamento do jarro ao moinho vibratório, do tipo SPEX SamplePrep 8000M, para mistura dos elementos puros por 30 minutos;
6. Análise dos picos de elementos puros por difração de raios X (DRX);
7. Após 30 minutos de mistura, 5 esferas de aço (feitas do mesmo material do jarro) com diâmetro de  $(10,00 \pm 0,05)$  mm foram inseridas ao jarro e o item 4 e 5 foram repetidos;

A amostra NbFeSb foi moída por 25 h, com intervalos de 15 minutos a cada hora. Após cada 5 h de moagem a amostra foi submetida ao DRX. As amostras TiCoSb e NbCoSb foram moídas por 5 h, com intervalos de 15 minutos a cada hora, após 5 h foram submetidas a análise por DRX.

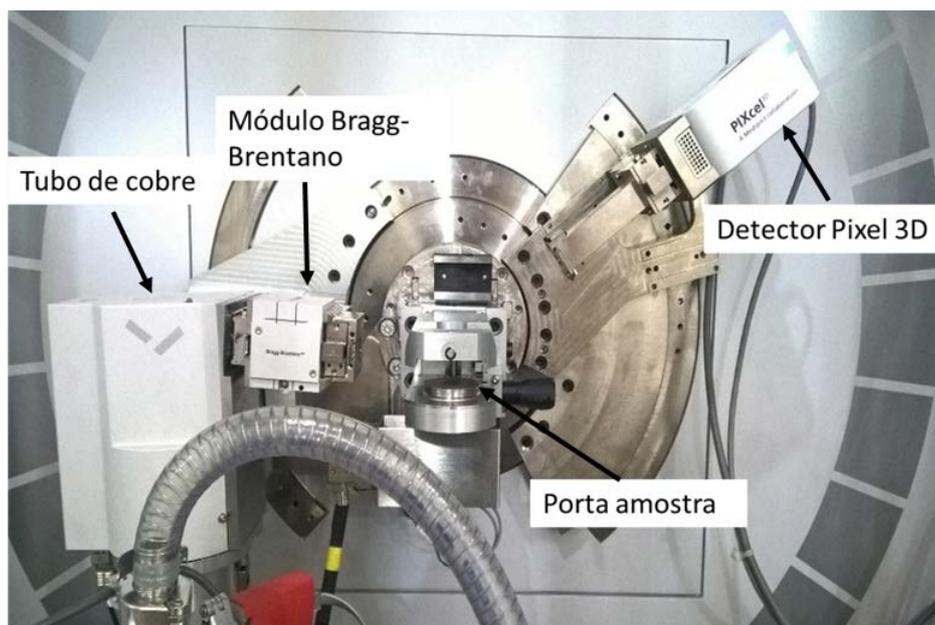
## 4.8 Medidas de difração de raios X e tratamento térmico

Os padrões de difração de pó das amostras de combinação Ti-Co-Sb, Nb-Fe-Sb e Nb-Co-Sb, foram registrados em um difratômetro de pó da marca PANalytical, modelo Empyrean, Figura 4.10. Este difratômetro opera no modo reflexão, com radiação  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ), uma ddp de 40 kV e corrente de 40 mA, equipado com um módulo de Bragg - Brentano, fenda antiespalhamento e soller. Os fótons de raios X são detectados por um detector PIXcel 3D, todos os aparatos são controlados via software. As medidas de amostras realizadas neste equipamento são analisadas no modo stepscanning, com incremento angular em  $2\theta$  e ajuste de tempo por passo. Os dados das medidas são obtidos através do software datacoletor. O refinamento quantitativo de Rietveld foi feito através do programa GSAS. A Tabela 4.2 apresenta os detalhes dos dados coletados e os parâmetros obtidos por refinamento de Rietveld.

**Tabela 4.2** - Detalhes do equipamento coletor e do refinamento estrutural do NbFeSb, TiCoSb e NbCoSb.

	NbFeSb	TiCoSb	NbCoSb
Range ( $2\theta$ )	5-100	5-100	5-100
Passos ( $2\theta$ )	0.02	0.02	0.02
Tempo/passos ( $s$ )	20	20	20
$R_p$ (%)	3.64	2.93	3.50
$R_{wp}$ (%)	4.62	3.67	4.44
$\chi^2$	1.415	1.267	1.421
Cartão ICSD	83928	53070	107129

As respostas térmicas (in situ) das amostras em forma de pó foram realizadas utilizando o difratômetro de raios X. As amostras foram colocadas em um porta amostras



**Figura 4.10** - Parte Interna do Difratorômetro de Raios X. **Fonte:** LabMAT-UFAM.

com um sensor termosensível com configuração de aquecimento acoplada ao forno do DRX. As amostras foram submetidas a aquecimentos com duração de 20 minutos a cada intervalo de temperatura. A amostra NbFeSb foi submetida às temperaturas de 30, 50, 100, 125 e 150 °C, a amostra NbCoSb foi submetida às temperaturas de 150, 200, 225, 250, 275 e 300 °C e a amostra TiCoSb às temperaturas de 200, 225, 250, 275 e 300 °C.

## 4.9 Medidas de condutividade térmica

A condutividade térmica de cada amostra foi medida pela técnica MTPS utilizando o analisador de condutividade térmica C-therm TCi (Figura 4.11) operado na faixa de temperatura entre 200 K e 490 K sob atmosfera normal. A técnica MTPS emprega um sensor de calor em contato com uma das faces da amostra, este sensor emite calor à uma taxa constante e momentânea para amostra. O sensor aquece a amostra entre 1 e 3 °C, parte do calor é absorvido pela amostra e o restante do calor que não é absorvido pela amostra aquece a interface amostra-sensor. Variações nas tensões do sensor são monitoradas e enviados ao monitor a partir da grandeza efusividade.

Para realizar as medidas de condutividade térmica os passos a seguir foram realizados:

1. O porta amostra para amostras líquidas e pó foi acoplado ao sensor conforme a Figura 4.11 da direita;
2. O peso ou tampa foi colocado sobre a amostra conforme a Figura 4.11 da direita;

3. O equipamento foi ajustado, via software, para medidas em amostras em forma de pó.



**Figura 4.11** - Equipamento TCI ao lado esquerdo e ao lado direito o sensor porta amostra. **Fonte:** LabMAT-UFAM.

## 4.10 Medidas de Calorimetria Diferencial de Varredura-DSC

As medidas DSC foram realizadas em um SDT Q600 da TA Instrument (ver Figura 4.12). As amostras foram aferidas a aproximadamente 20 mg com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura final de 600 °C, com fluxo de gás Nitrogênio de 30 ml/min. O cadinho utilizado nos testes foi o de alumina de 90  $\mu$ l sem tampa.



**Figura 4.12** - Equipamento SDT Q600 da TA Instrument. **Fonte:** [82].

## 4.11 Medidas de Espectroscopia de Impedância Complexa

As medidas de espectroscopia de impedância complexa (EIC) foram realizadas usando um analisador de resposta de frequência Solatron Analyser 1260, Figura 4.13 (a), acoplado a uma interface dielétrica com faixas de frequência de 1Hz a 1MHz na temperatura ambiente entre 24 e 26 °C. A amplitude do campo elétrico alternado aplicado foi de 0,5 V/mm. Para realização das medidas a amostra foi empastilhada em formato cilíndrico com diâmetro de  $(10,00 \pm 0,01)$  mm e altura de  $(1,58 \pm 0,01)$  mm. A amostra empastilhada foi inserida no porta amostra observado na Figura 4.13 (b), onde os estímulos elétricos foram executados.

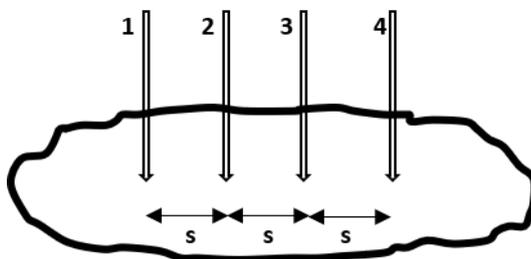


**Figura 4.13** - Em a) Equipamento usado para medir a impedância elétrica, (b) Porta amostra usado.  
**Fonte:** Autoria própria.

## 4.12 Medidas de resistividade elétrica

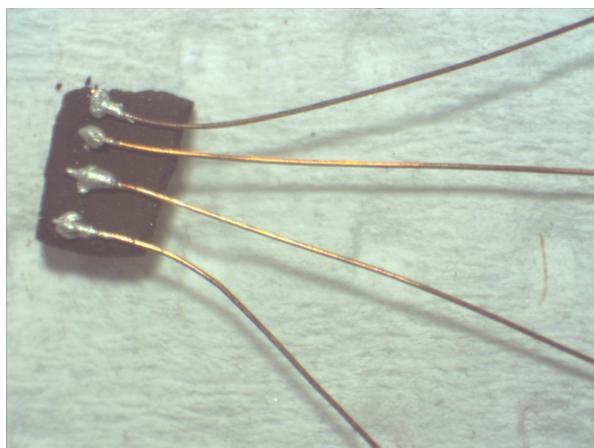
As medidas de resistividade foram feitas utilizando o método de quatro pontas. A Figura 4.14 apresenta um esquema do método de quatro pontas aplicado a amostra. A amostra é conectada a uma fonte de tensão contínua pelas pontas 1 e 4, enquanto um multímetro é acoplado as pontas 2 e 3. A tensão que o multímetro monitora, nas pontas 2 e 3 é resultado do campo elétrico da amostra quando estimulada pela fonte. É a tensão

das pontas 2 e 3 que são utilizadas, de maneira indireta, para obtenção da resistividade da amostra.

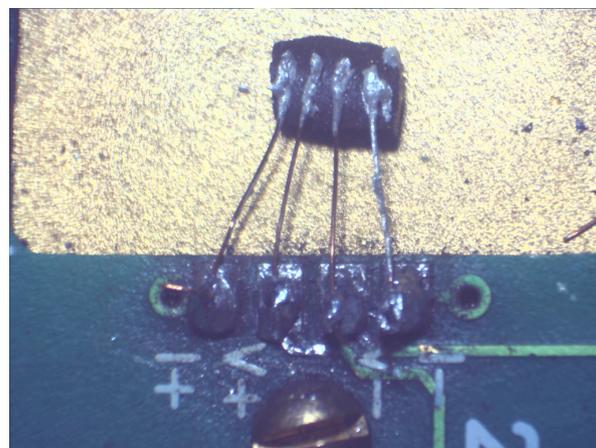


**Figura 4.14** - Esquema mostrando o contato de quatro pontas colineares e equidistantes sobre uma amostra. **Fonte:** [83].

Para realizar as medidas, um equipamento Solatron Analyser 1260 foi utilizado no processo. A amostra foi empastilhada e as quatro pontas foram soldadas, equidistantes entre si, na superfície, conforme a Figura 4.15 (a). A amostra foi ligada a fonte de tensão contínua e ao mutímetro, conforme Figura 4.15 (b).



(a)



(b)

**Figura 4.15** - Em (a) Pontas acopladas a amostra e (b) Acoplamento das pontas ao equipamento. **Fonte:** Autoria própria.

## 4.13 Medidas de Espectrometria Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

As medidas das amostras em forma de pó, no Ultravioleta e Visível, foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Visível modelo UV-6100, Figura 4.16 (a). Para realizar as medidas, os seguintes passos foram tomados:

1. A pesagem das amostras NbFeSb, NbCoSb e TiCoSb foram realizadas em uma balança semi-micro modelo AUW220D e os valores de  $(0,131 \pm 0,0001)$  g,  $(0,117 \pm 0,0001)$  g e  $(0,123 \pm 0,0001)$  g foram obtidos respectivamente;
2. As amostras foram diluídas em  $(5,0 \pm 0,1)$  ml de água destilada e filtradas;
3. As amostras foram inseridas em uma cubeta de quartzo (Figura 4.16 (b)) de  $(10,00 \pm 0,01)$  mm e acopladas ao espectrofotômetro UV-Vísível.



**Figura 4.16** - (a) Espectrofotômetro UV-Vísível modelo UV-6100 e (b) cubeta de quartzo. **Fonte:** Autoria própria.

## 4.14 Metodologia computacional

Afim de se obter as propriedades eletrônicas das ligas estudadas no presente trabalho, recorreu-se a Teoria do Funcional da Densidade [84, 85], conforme implementado no pacote Quantum Espresso [86, 87].

A Teoria do Funcional de Densidade tem a capacidade de determinar propriedades de sistemas reais interagentes através de um adequado sistema efetivo não interagente (sistema de Kohn-Shan), de forma que a densidade eletrônica do estado fundamental de ambos seja idêntica [88, 89].

As estruturas de bandas e as densidades de estado de energia total (DOS) e parcial (PDOS) foram calculadas a partir das configurações estruturais dos compostos NbFeSb, NbCoSb e TiCoSb obtidas no presente trabalho.

Detalhes computacionais:

- a) O funcional de Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [90] baseado na aproximação GGA foi usado para descrever o funcional energia de troca e correlação.
- b) A otimização geométrica foi realizada adotando-se o algoritmo quase-Newton Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS), com critério de convergência de  $10^{-4}$  eV/Å para a força e de  $10^{-6}$  eV para a energia.
- c) Através de testes de convergência, a energia cinética de corte para as funções de onda foi adotada em 60 Ry, enquanto que para a densidade de carga foi assumido 240 Ry.
- d) A zona de Brillouin foi dividida em uma malha 10x10x10 de pontos  $\mathbf{k}$  de Monkhorst-Pack [91].
- e) A visualização e impressão do modelo estrutural e a seleção da malha de pontos  $\mathbf{k}$  foram feitos com o pacote XCrySDen [92].
- f) O caminho padrão adotado ao longo da zona de Brillouin para o cálculo das estruturas de bandas foi escolhido de acordo com Setyawan et al. [93] e está representado na figura 4.17.
- g) Para o cálculo optou-se pelo uso da célula primitiva, que possui 3 átomos, ao invés da célula convencional, que possui 12. Os resultados são equivalentes, mas o uso da célula primitiva reduz o custo computacional. Na figura 4.18 temos a Representação das células unitárias convencionais e primitivas das ligas e do fluxo simplificado do cálculo computacional.

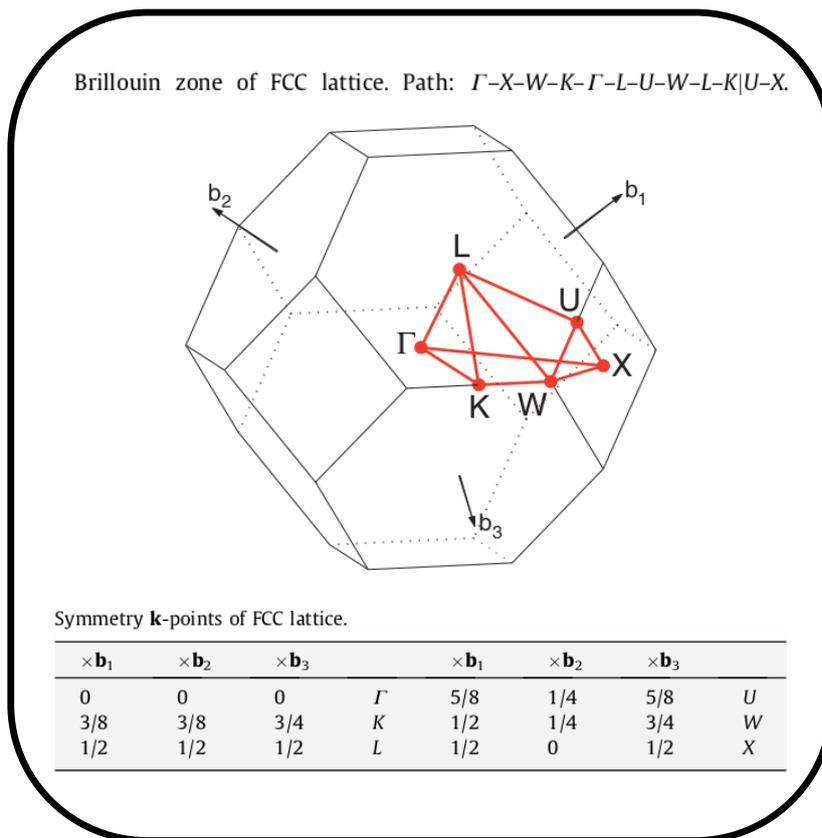


Figura 4.17 - Caminho padrão adotado ao longo da zona de Brillouin para o cálculo das estruturas de bandas. Fonte: Setyawan et al. [93]

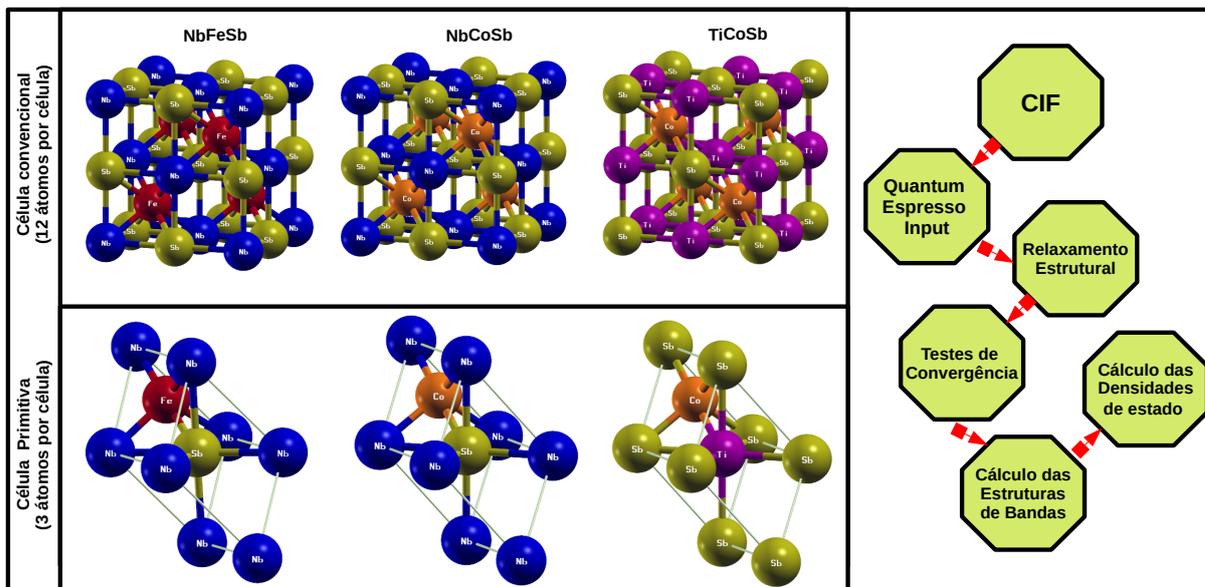
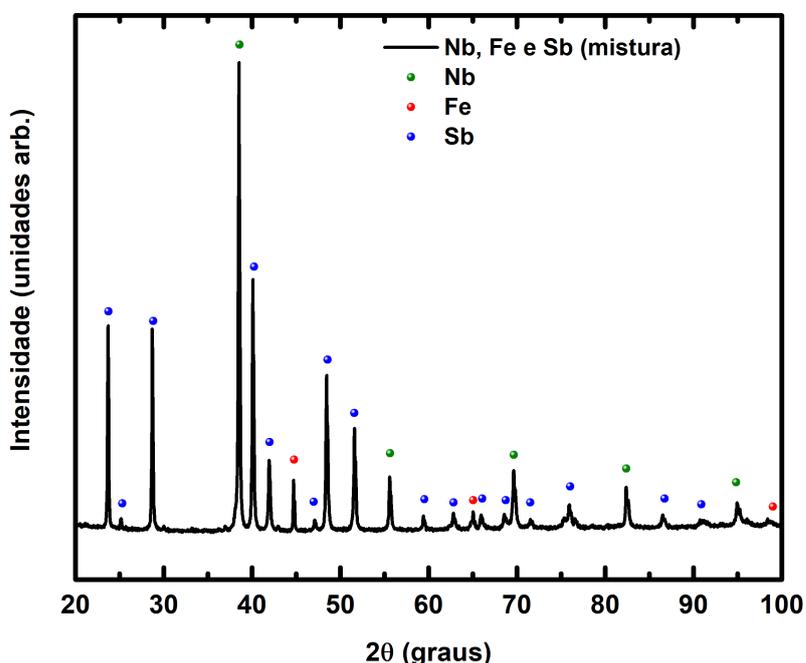


Figura 4.18 - Representação das células unitárias e primitivas das ligas e do fluxo simplificado do cálculo computacional das propriedades eletrônicas.

# Resultados e Discussões

## 5.1 Liga Half Heusler NbFeSb

Os pós elementares de Nióbio, Ferro e Antimônio foram misturados na estequiometria 1:1:1 (Half Heusler) por 30 minutos no jarro do moinho sem as esferas a fim de homogeneizar a mistura e levados ao difratômetro de raios X. A Figura 5.1 apresenta as medidas realizadas e as fases identificadas na mistura dos elementos precursores. Os picos de difração correspondentes aos elementos da mistura foram comparadas com os disponíveis no banco de dados ICSD cujas informações podem ser conferidas na Tabela 5.1.

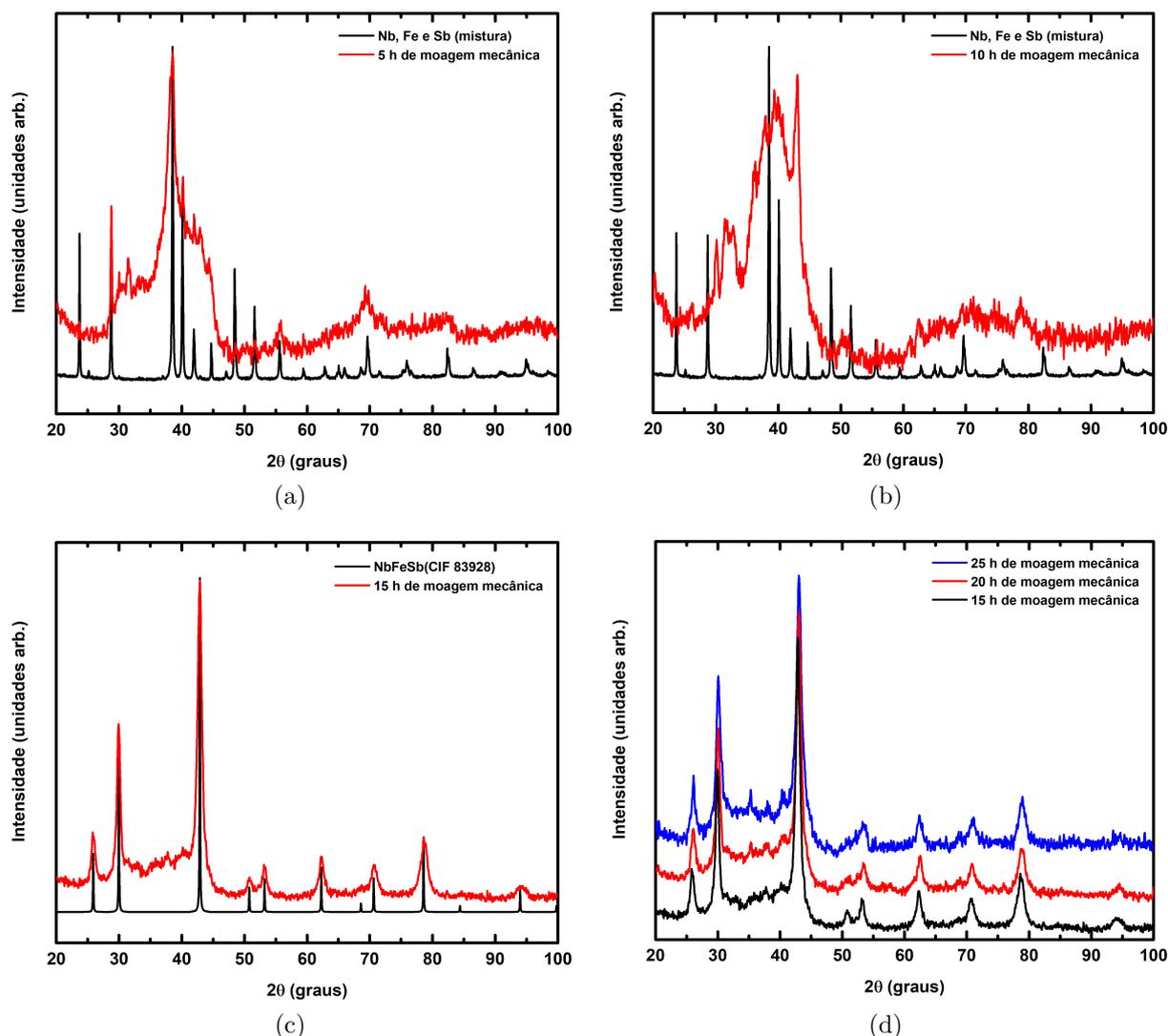


**Figura 5.1** - DRX da mistura dos pós elementares de Nióbio, Ferro e Antimônio. **Fonte:** Autoria própria.

A mistura precursora foi moída por 25 h em intervalos regulares de 5 h. A cada intervalo a amostra foi submetida a análise por difração de raios-X (DRX). Durante o processo de moagem, a amostra sofreu várias modificações em sua estrutura. A Figura 5.2 (a) apresenta o DRX das primeiras 5 h de moagem. É notável que alguns picos de Bragg associados a mistura precursora ainda estão presentes nos picos de difração do Sb através

**Tabela 5.1** - Informações cristalográficas das fases identificadas na mistura dos elementos precursores do composto Half - Heusler NbFeSb.

Fase	Grupo espacial	Estrutura	Cartão ICSD	Referência
Nb	$Im\bar{3}m$ (229)	Cúbica	76011	[94]
Fe	$Im\bar{3}m$ (229)	Cúbica	44863	[95]
Sb	$R\bar{3}m$ (166)	Hexagonal	9859	[96]



**Figura 5.2** - DRX da amostra para a) 5h, b)10 h e c) 15 h. Em d) Evolução da amostra com o tempo de moagem. **Fonte:** Autoria própria.

dos picos de difração (110) e (211), nas posições próximas a  $28^\circ$  e  $40^\circ$ , respectivamente e como os picos de difração do Nb através dos picos de difração (110), (200) e (211), nas posições próximas a  $38^\circ$ ,  $55^\circ$  e  $69^\circ$ , respectivamente. A partir de 10 h de moagem (Figura 5.2 (b)) é possível observar que os picos referentes aos elementos precursoras não estão mais presentes. O DRX da amostra, após 15 h de moagem, foi comparado ao padrão

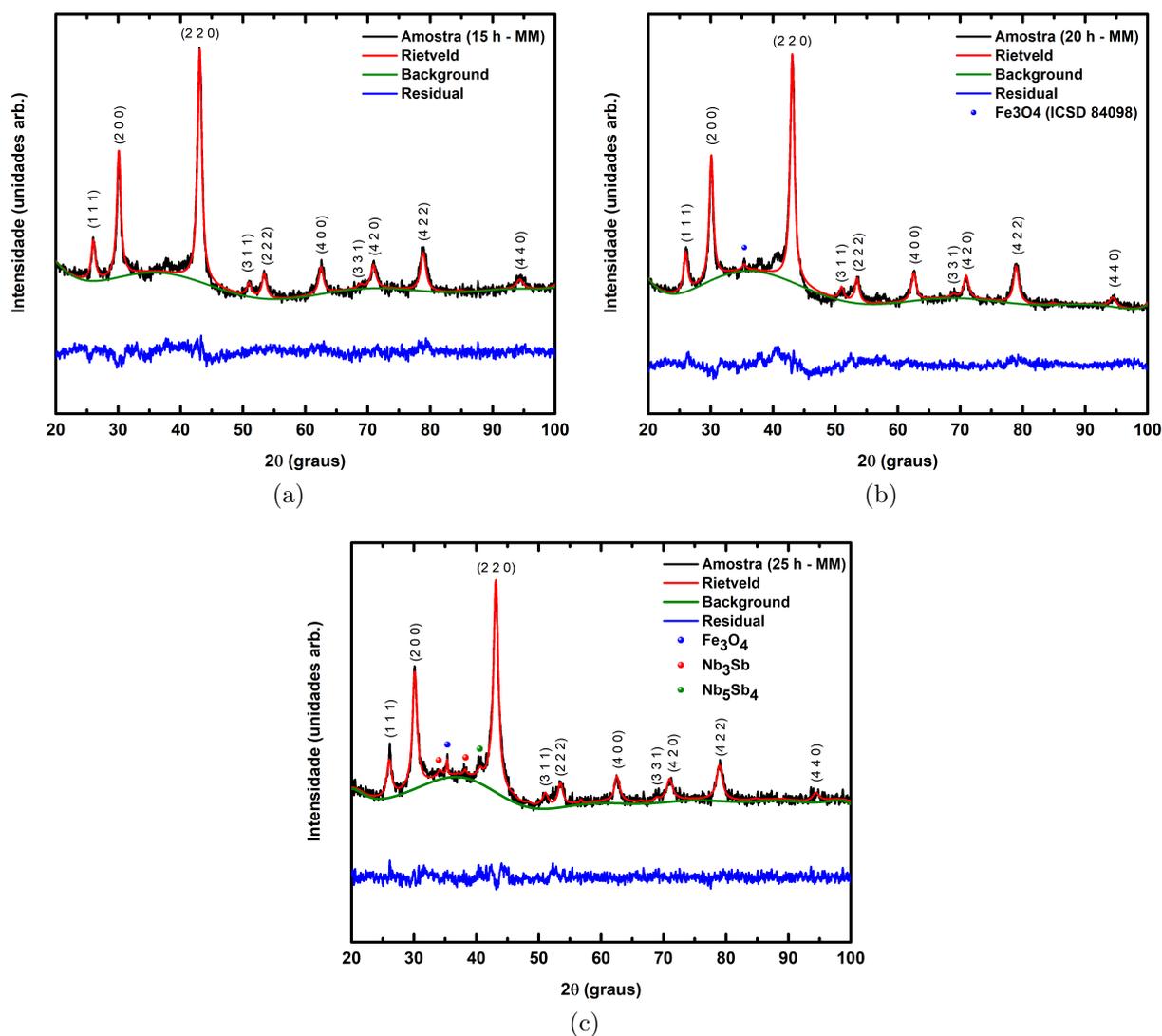
ICSD 83928 [44], na Figura 5.2 (c) observamos que a fase majoritária na amostra é a fase cúbica NbFeSb, grupo espacial  $F\bar{4}3m$ , número 216.

Embora a fase NbFeSb tenha nucleado com 15 h de moagem mecânica, o tempo do processo de síntese foi estendido, totalizando 25 h de MM, como pode ser visto na figura 5.2 (d). A fase majoritária, NbFeSb, mostrou-se estável até 25 h, apresentado um alargamento em seus picos de difração. A região compreendida entre 35 e 41 em  $2\theta$ , apresenta picos de difração de compostos de combinação binária, que foram nucleados com maior evidência no período entre 20 a 25 h de síntese. O processo de MM foi interrompido em 25 h pelo fato da região entre 35 e 41 em  $2\theta$  apresentar um aumento na elevação da linha de base e um possível processo de amorfização. Já existe relato, na literatura, da presença minoritária de fases binárias, resultado da nucleação entre os elementos precursores, na síntese deste composto. Christoph et al. [44] encontraram nessa região a composição binária FeSb. Samuel V. et al [97] identificaram, na amostra, as fases de composição binária FeSb<sub>2</sub>, Nb<sub>5</sub>Sb<sub>4</sub> e NbSb<sub>2</sub>.

### 5.1.1 Refinamento estrutural da amostra

O método de Rietveld (Apêndice A), através dos pacotes do software GSAS, foi aplicado às medidas de DRX da amostra correspondentes aos tempos de 15, 20 e 25 h de moagem mecânica. Na região compreendida entre 35° e 45° é possível observar picos de difração associados as fases secundárias Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (ICSD 84098), Nb<sub>3</sub>Sb (ICSD 76572) e Nb<sub>5</sub>Sb<sub>4</sub> (ICSD 154596). Estas fases foram identificadas com base na consulta do diagrama de fases do sistema Nb-Fe-Sb do capítulo 3 e do trabalho de Samuel V. et al [97]. O resultado Rietveld obtido pode ser conferido na Figura 5.3. As fases minoritárias sugeridas no refinamento da amostra são energeticamente favoráveis à coexistência com a fase majoritária NbFeSb, pois o diagrama de fases do sistema apresenta uma ligação estável com baixa energia de formação com as fases destacadas. A composição de fases em porcentagem é de 73,5 % de NbFeSb, 10,1 % de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 9,7 % de Nb<sub>3</sub>Sb e 6,7 % de Nb<sub>5</sub>Sb<sub>4</sub>. A Tabela 5.2 apresenta as informações cristalográficas da fase NbFeSb presente, majoritariamente, na amostra. O tamanho médio de cristalito estimado na Tabela 5.3 decresce à medida que o tempo de síntese aumenta. Os planos cristalográficos associados aos seus respectivos picos estão em destaque através dos índices de Miller (hkl) e suas respectivas posições em  $2\theta$ .

Após o ajuste de Rietveld, as larguras a meia altura (FWHM) em função de  $2\theta$  foram plotadas e estão apresentadas na Figura 5.4. As FWHM são predominantemente influenciadas pelo tamanho dos cristalitos e defeitos na rede. O alargamento dos picos cristalográficos possuem um aspecto uniforme, pois a relação entre as FWHM e os respectivos ângulos em  $2\theta$  apresentam um aspecto bem linear. O tamanho médio de cristalito foi calculado considerando seu aspecto isotrópico a partir da Equação A.10 de Williamson-



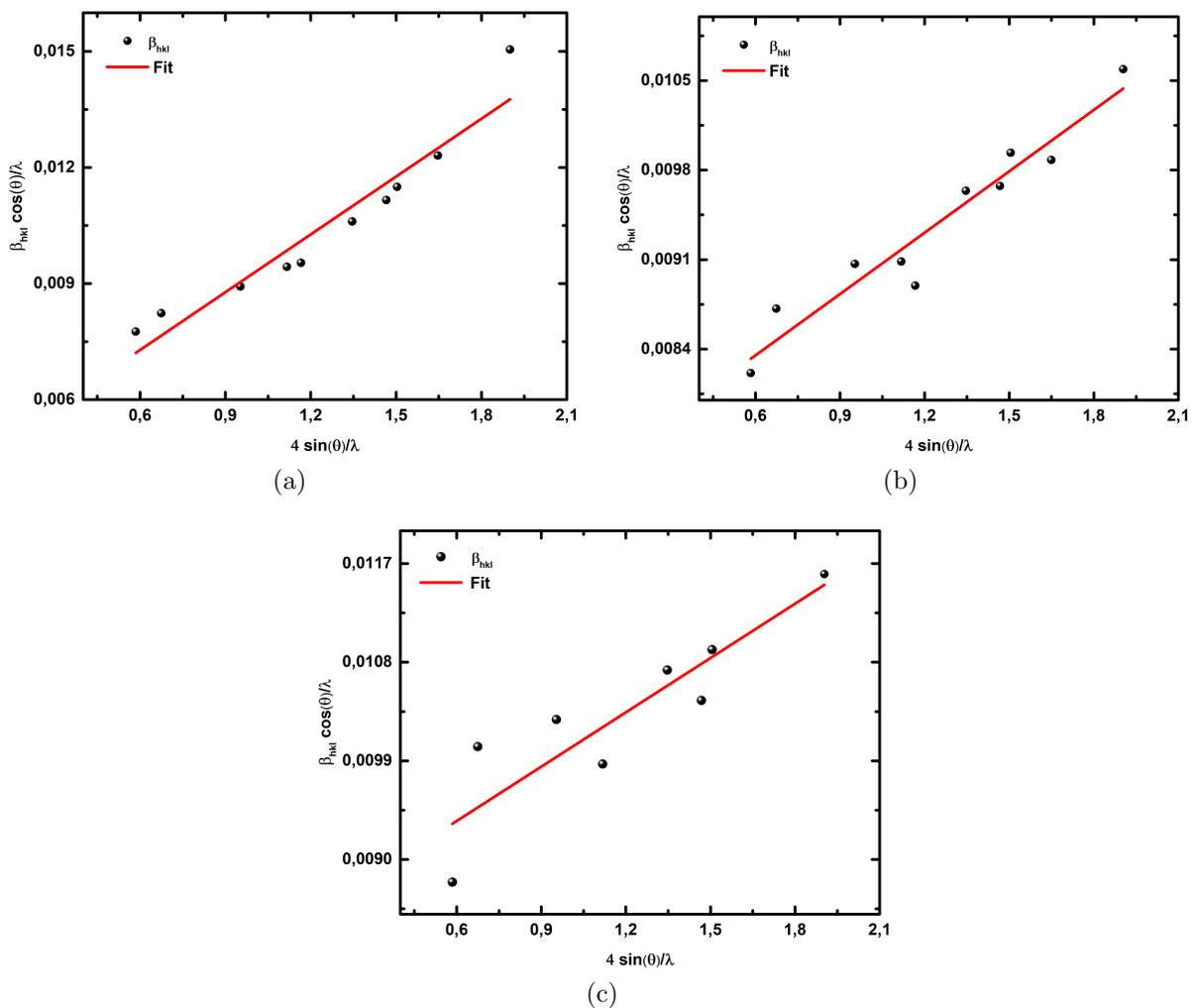
**Figura 5.3** - Refinamento estrutural de Rietveld da amostra com composição Nb, Fe e Sb ( $\text{Cu } K\alpha_1$ ) para a) 15 h, b) 20 h e c) 25 h de moagem mecânica. Também é mostrado a diferença entre o padrão experimental e o padrão simulado bem como os respectivos posicionamentos dos picos em  $2\theta$ . **Fonte:** Autoria própria.

Tabela 5.2 - Parâmetros de rede e fatores de qualidade de ajustes da fase NbFeSb.

NbFeSb	$a, b, c$ (pm)	$\alpha, \beta, \gamma$	$V$ ( $\text{nm}^3$ )	$R_{\text{wp}}$ (%)	$\chi^2$	Referência
15 h	594,4	$90^\circ$	0,2100	4,83	1,868	Este trabalho
20 h	594,3	$90^\circ$	0,2099	4,00	1,653	Este trabalho
25 h	594,4	$90^\circ$	0,2044	4,29	1,367	Este trabalho
-	595,2	$90^\circ$	0,2109	-	-	[44]
-	589,2	$90^\circ$	0,2045	8,00	1,15	[98]
-	595,8	$90^\circ$	-	8,20	-	[99]

Hall (WH). Nas amostras sintetizadas por moagem mecânica é comum que os cristalitos sofram bastante desfragmentação (devido as sucessivas colisões entre a amostra, as esferas

e as paredes do jarro), o que os torna cada vez menores. O processo de síntese também provoca um alto acúmulo de energia sobre a rede e induz muitos defeitos. O tamanho médio dos cristalitos foi obtido a partir do coeficiente linear presente nos gráficos ajustados pela equação de WH, Figura 5.4, para chegar aos resultados os valores do coeficiente linear foram igualados ao segundo termo da Equação A.10, enquanto que as microdeformações foram obtidas a partir do coeficiente angular da reta ajustada na Figura 5.4. Os valores para o tamanho médio de cristalito e microdeformação da rede podem ser conferidos na Tabela 5.3. A coluna 3 da Tabela 5.2 deixa evidente um aumento no alargamento da linha a meia altura com relação aos tempos de moagem mecânica. As microdeformações  $\epsilon$  assumem valores entre 0,1 e 0,4 %. A coluna 4 na Tabela 5.3 indica o quanto a reta ajustada por WH se aproxima dos pontos do gráfico da Figura 5.4. Os fatores de ajuste,  $R_{wp}$  e  $\chi^2$ , podem ser conferidos também na Tabela 5.2. Para  $R_{wp}$ , foi possível obter valores abaixo de 10 %, indicando boa convergência dos parâmetros refinados e para  $\chi^2$  valores próximos a unidade, indicando boa aproximação entre o padrão experimental e o padrão teórico.



**Figura 5.4** - Ajuste WH para a) 15 h, b) 20 h e c) 25 h de moagem mecânica. **Fonte:** Autoria própria.

Tabela 5.3 - Tamanho de cristalito (D) e microdeformação da rede ( $\varepsilon$ ) calculado por Williamson–Hall.

Tempo MM	$\varepsilon \pm \Delta\varepsilon$	(D $\pm$ $\Delta$ D) nm	$R^2$ (%)
15 h	0,00498 $\pm$ 0,00050	21,20 $\pm$ 0,32	92
20 h	0,00160 $\pm$ 0,00015	12,31 $\pm$ 0,33	92
25 h	0,00165 $\pm$ 0,00033	10,88 $\pm$ 0,55	80

### 5.1.2 Caracterização Térmica

G. Melnyk et al. [42] utilizaram amostras de combinações binárias e ternárias para obter o equilíbrio de fase na seção ternária do composto NbFeSb, sob a isoterma de 600 °C. De acordo com os autores o composto NbFeSb pode coexistir, em equilíbrio, com as fases Nb<sub>3</sub>Sb<sub>4</sub>, Nb<sub>5</sub>Sb<sub>4</sub>, NbSb<sub>2</sub> e NbFe<sub>3</sub>. Ao submeter a amostra ao método de síntese de MM e realizar medidas DSC, após elevação da temperatura a 600 °C, a situação reportada pelos autores não ocorre para a moagem mecânica. A Figura 5.5 apresenta a relação entre o fluxo de calor  $\phi$  e a temperatura  $T$  que a amostra foi submetida. O aspecto do DSC é visivelmente exotérmico com picos em alta elevação até chegar em aproximadamente 266 e 360 °C e na região entre 452 e 497 °C. A energia associada aos eventos exotérmicos observados foi estimada em 0,82 J/g, 1,52 J/g e 1,33 J/g, para o primeiro, segundo e o terceiro pico exotérmico, respectivamente. Estes eventos podem estar associados à cristalização da fase amorfa e nucleação de novas fases.

Após o DSC as cinzas da amostra foram submetidas as medidas de difração de raios X e foi possível detectar aspectos estruturais diferentes dos reportados por outros autores, após a amostra atingir 600 °C de temperatura e retornar à temperatura ambiente [42]. O DRX da amostra após DSC pode ser conferido na Figura 5.20. A fase majoritária NbFeSb é totalmente degradada, visto que os picos de difração associados à fase não se encontram em suas respectivas posições em  $2\theta$ . Um outro fato importante é que a coexistência das fases binárias reportadas por G. Melnyk et al. [42] não foi observada na amostra, após a submissão ao DSC. Para verificar as possíveis fases observadas nas cinzas da amostra, o DRX foi avaliado pelo programa X'pert Highscore [100]. Além da fase Sb, correspondente a um dos elementos precursores, novos picos correspondentes a fases identificadas na tabela 5.4 foram supostamente nucleados.

Tabela 5.4 - Informações cristalográficas das novas fases identificadas (após DSC) do NbFeSb.

Fase	Grupo Espacial	Estrutura	Cartão ICSD	Referência
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fd $\bar{3}$ m (227)	Cúbica	28664	[101]
NbO <sub>4</sub> Sb	Pna2 <sub>1</sub> (33)	Ortorrombica	20344	[102]
Sb	R $\bar{3}$ m (166)	Hexagonal	9859	[96]

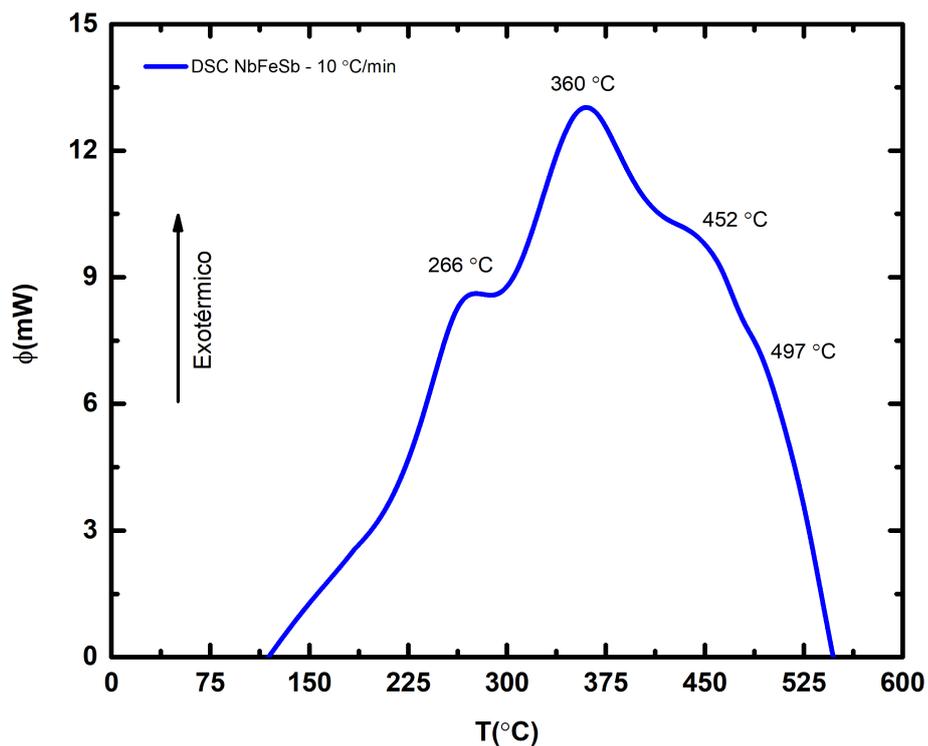


Figura 5.5 - DSC amostra após 25 h de moagem. Fonte: Autoria própria.

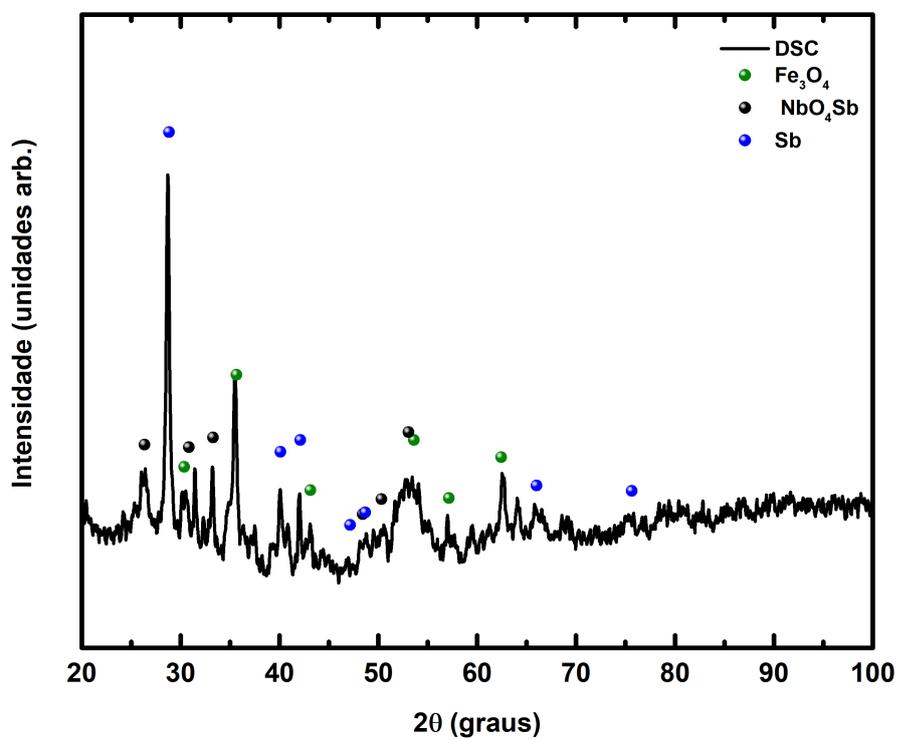


Figura 5.6 - DRX das cinzas da amostra após DSC. Fonte: Autoria própria.

Para compreender as reações exotérmicas avaliadas na DSC, a amostra foi submetida ao tratamento térmico com análise por DRX in situ. O intervalo de temperatura analisado foi escolhido com base na primeira reação exotérmica verificada na DSC, os dados medidos estão entre 30 °C e 150 °C (Figura 5.7). A amostra não apresenta alterações estruturais evidentes. A amostra se mantém estável até 175 °C, mas é completamente degradada após 500 °C. A ação da síntese provoca um alto acúmulo de energia sobre a rede cristalina da amostra, desta forma o aspecto exotérmico avaliado na DSC está associado a relaxação da amostra. Durante o processo aquecimento amostra manteve-se bem estável com pouco ou nenhuma mudança nos perfis e nas larguras dos picos cristalográficos.

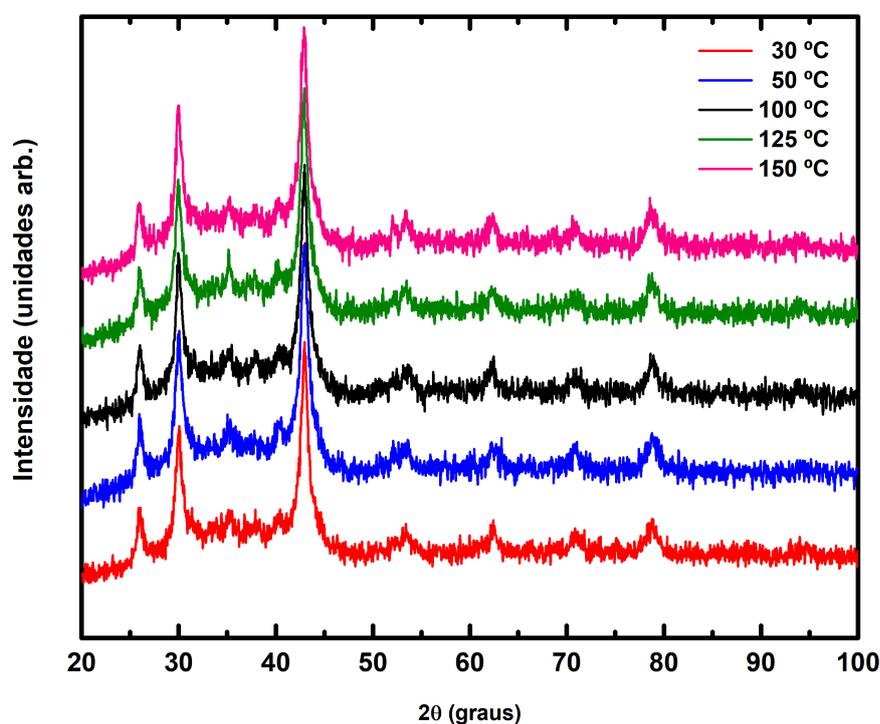
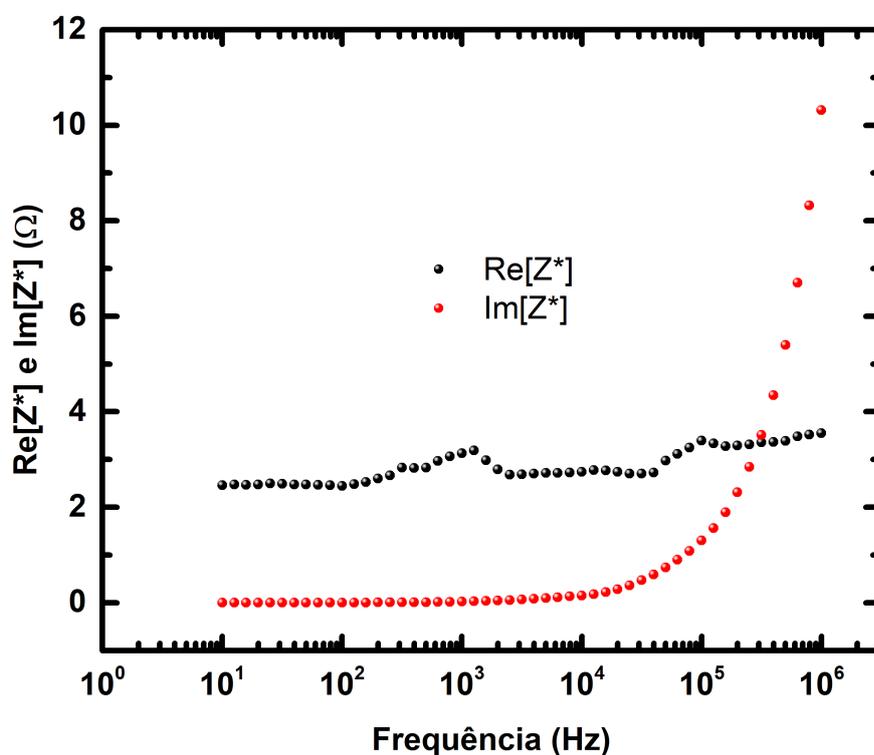


Figura 5.7 - Tratamento térmico de 30 °C até 150 °C. Fonte: Autoria própria.

### 5.1.3 Espectroscopia de impedância complexa

A Figura 5.8 apresenta o espectro de impedância da amostra após 25 h de MM, realizado a temperatura ambiente. O aspecto da curva é visivelmente constante para a componente real da impedância medida. O aspecto tomado pelo espectro de impedância complexa de um circuito contendo apenas um resistor e um indutor em série ligados diretamente à fonte se assemelha ao aspecto do espectro tomado pela amostra [103]. O espectro de impedância caracteriza a amostra com um comportamento resistivo-indutivo com resistência aproximadamente constante de  $R = (3,3 \pm 0,1) \Omega$ , com leves elevações, e indutância de aproximadamente  $L = (1,7 \pm 0,1) \text{ H}$ , conforme Figura 5.9. A impedância imaginária apresenta uma variação crescente para as frequências superiores a  $10^5 \text{ Hz}$  (altas

frequências). Fisicamente esse aumento pode ser causado pelo acúmulo de cargas nos limites dos contornos de grãos [103]. A amostra possui cristalitos nanométricos (ver Tabela 5.2), e, portanto, grande quantidade de contornos de grão, onde as cargas se acumulam, gerando maior defasagem entre a tensão elétrica e a corrente elétrica [103]. Ao contornar os limites de grãos, as cargas sofrem detenção podendo gerar transporte Hopping [104], que é um processo de transporte de cargas que ocorre em materiais semicondutores e isolantes que possuam grande quantidade de impurezas e defeitos [105, 106]. É comum que este processo ocorra a baixas temperaturas e temperatura ambiente [106].



**Figura 5.8** - Espectro de impedância da amostra NbFeSb-25h **Fonte:** Autoria própria.

A resistividade ( $\rho$ ) foi plotada em função da temperatura  $T$  conforme é mostrado na Figura 5.10. O comportamento da resistividade é claramente de um semicondutor devido à queda da resistividade com o aumento da temperatura [107]. A resistividade à temperatura ambiente (300 K) é de aproximadamente  $1,05 \text{ } \Omega\text{mm}$ . Esse valor está de acordo com a literatura, ou seja, Mohamed et al. [108] relatou  $1,2 \text{ } \Omega \text{ mm}$  a 323 K em uma amostra sintetizada por spark plasma, seguida de moagem mecânica; Young et al. [109] obteve  $1,4 \text{ } \Omega \text{ mm}$  a 300 K em uma liga de NbFeSb produzida por arc-melting a  $750 \text{ } ^\circ\text{C}$  por 1 semana; Tavassoli et al. [10] relataram um valor em torno de  $1,0 \text{ } \Omega \text{ mm}$  a 300 K para NbFeSb sintetizado por arc-melting convencional. O ajuste linear do gráfico da Figura 5.10 apresenta um coeficiente de temperatura negativo,  $\alpha = -(7,13 \pm 0,01) \text{ } \Omega\text{.mm/K}$ .

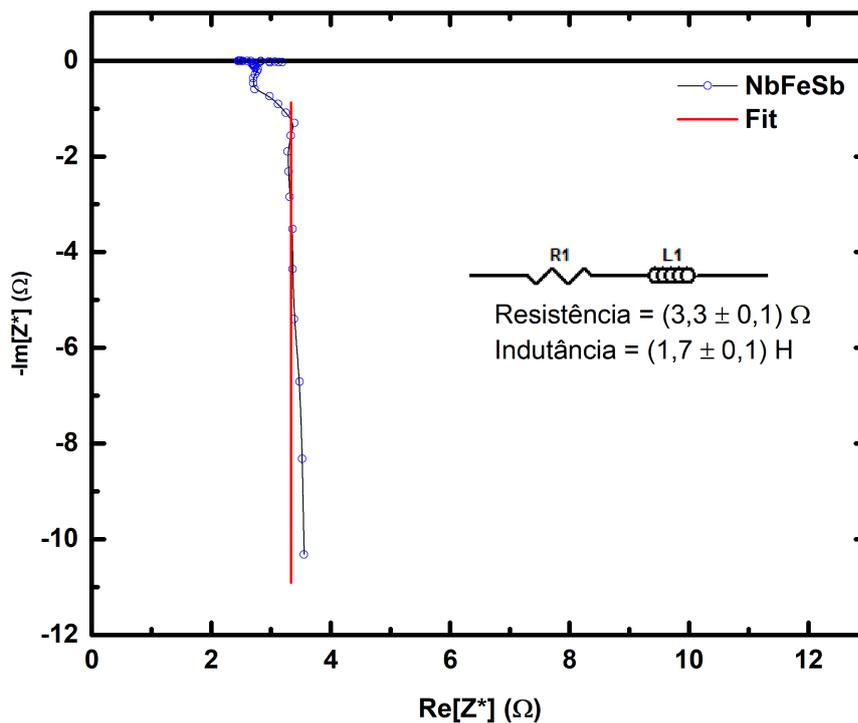


Figura 5.9 - Resistencia a temperatura ambiente da amostra NbFeSb **Fonte:** Autoria própria.

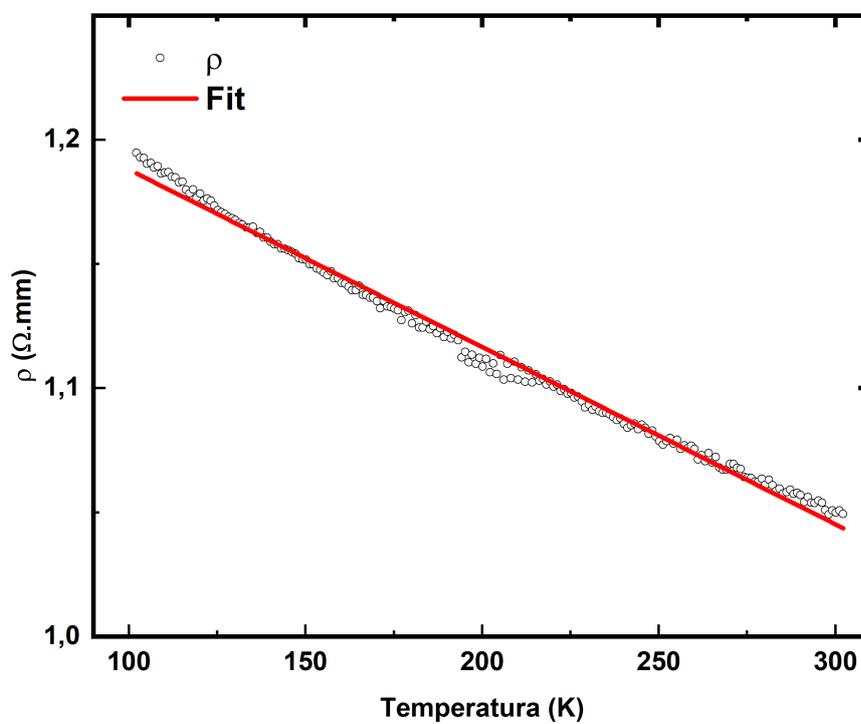
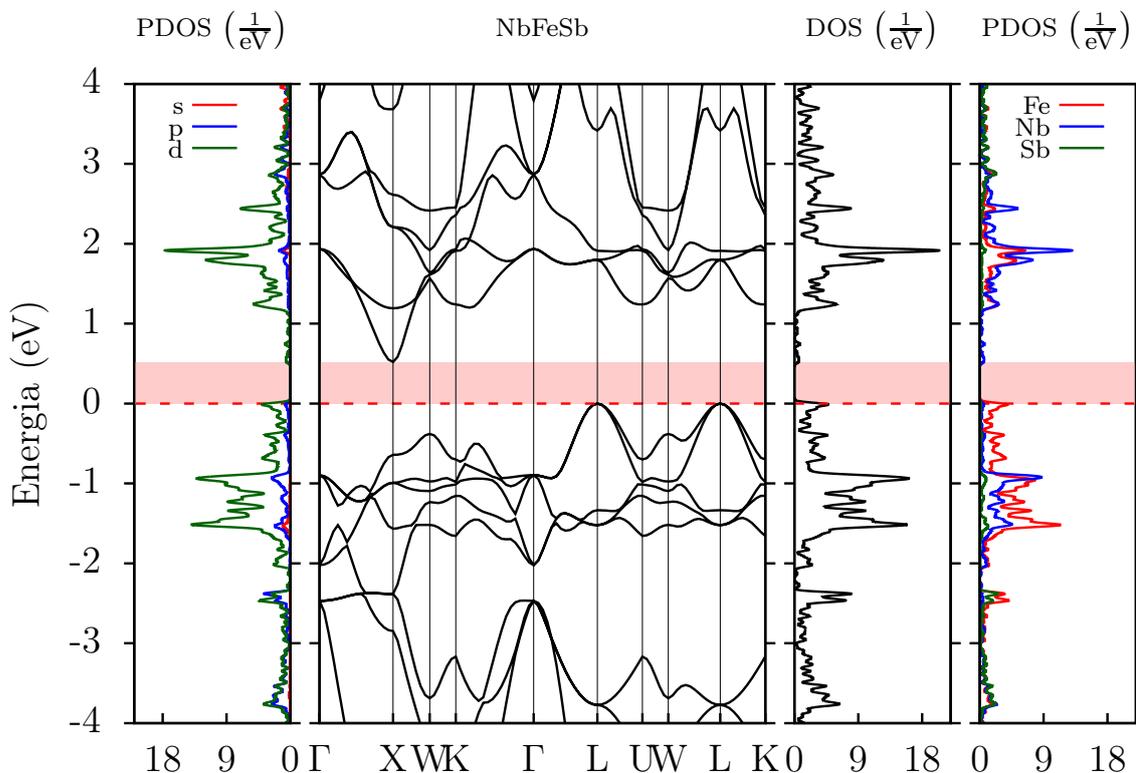


Figura 5.10 - Resistividade em função da temperatura da amostra NbFeSb-25h. **Fonte:** Autoria própria.

### 5.1.4 Estrutura de bandas e densidades de estados obtidos via Teoria do Funcional de Densidade

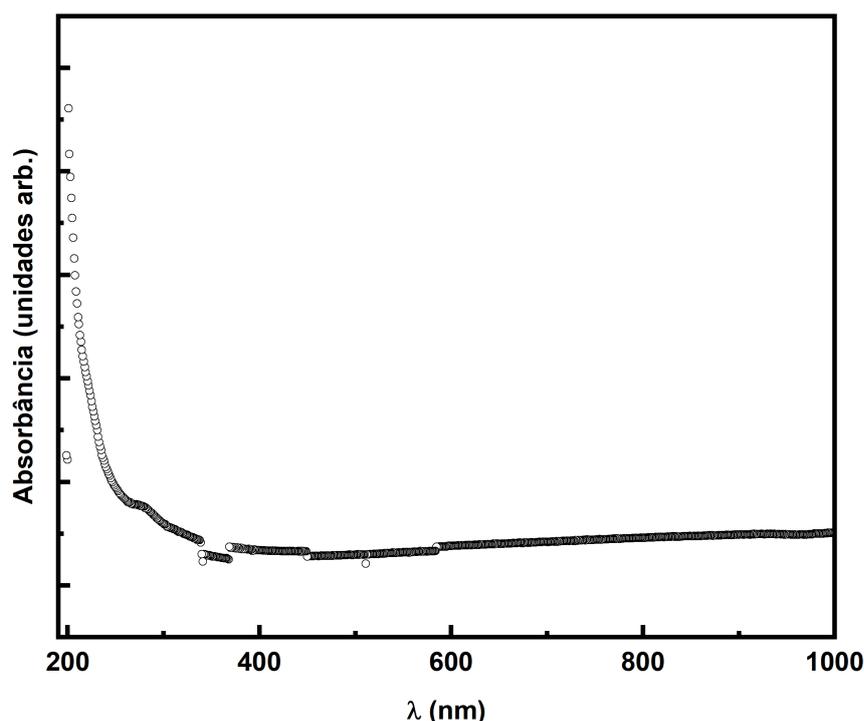
Na Figura 5.11 apresentam-se a estrutura de bandas, densidade de estados total (DOS) e parcial (PDOS) para a liga NbFeSb, obtidos via Teoria do Funcional da Densidade (DFT). A estrutura de bandas mostra que a liga é semicondutora, com gap indireto de 0,52 eV entre os pontos de alta simetria X e L da zona de Brillouin. Este resultado está em concordância com resultados prévios reportados na literatura [51, 110–115]. A PDOS mostra que são os elétrons dos orbitais  $d$  que dominam o transporte eletrônico, uma vez que eles são dominantes nas bandas de valência e condução. Também observa-se que a banda de valência é dominada pelos elétrons dos átomos de Fe, enquanto que os dos átomos de Nb dominam a banda de condução. Observa-se, a partir da PDOS, uma contribuição menos efetiva dos elétrons dos átomos de Sb. A partir destas informações é possível inferir que as transições eletrônicas entre a banda de valência e condução ocorram majoritariamente entre os orbitais  $d$  dos átomos de Fe e os orbitais  $d$  dos átomos de Nb, desde que sejam permitidas via regra de seleção.



**Figura 5.11** - Estrutura de bandas, densidade de estados total (DOS) e parcial (PDOS) para a liga NbFeSb obtidos via Teoria do Funcional da Densidade. O valor do mais alto nível ocupado da banda de valência foi tomado como energia de referência. O preenchimento em vermelho representa a região de gap. **Fonte:** Autoria própria.

### 5.1.5 Espectroscopia Uv-Vis

A Figura 5.12 mostra o espectro de absorvância (UV-Vis), da amostra (moída por 25 h), na região do comprimento de onda de 200–1000 nm.



**Figura 5.12** - Espectro de absorvância UV-Vis da amostra moída por 25 h. **Fonte:** Autoria própria.

Tauc et al. [81], propôs um método para a determinação do gap de energia usando os dados de medidas da absorção óptica em função da respectiva energia correspondente. A absorção óptica depende da diferença entre a energia do fóton incidido e o gap, conforme Equação 4.9.

Como o cálculo do gap de energia, com base no DFT (ver seção 5.1.4), prevê uma transição indireta permitida, consideramos  $n = 2$  na Equação 4.9. A Figura 5.13 mostra o gráfico  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  versus  $h\nu$ . Assim, a energia do gap ( $E_{gap}$ ) obtida a partir da interseção x da linha que se ajusta ao gráfico  $(\alpha h\nu)^{1/2}-h\nu$ , conforme indicado na Figura 5.13, é  $(0,37 \pm 0,03)$  eV. Um valor experimental de 0,4 eV foi obtido anteriormente por Hobbis et al. [37] para a amostra de NbFeSb preparada por fusão por indução dos elementos. Este valor de energia implica em uma absorção para comprimentos de onda mais altos (cerca de 391 nm em vez de 382 nm para 3,24 eV).

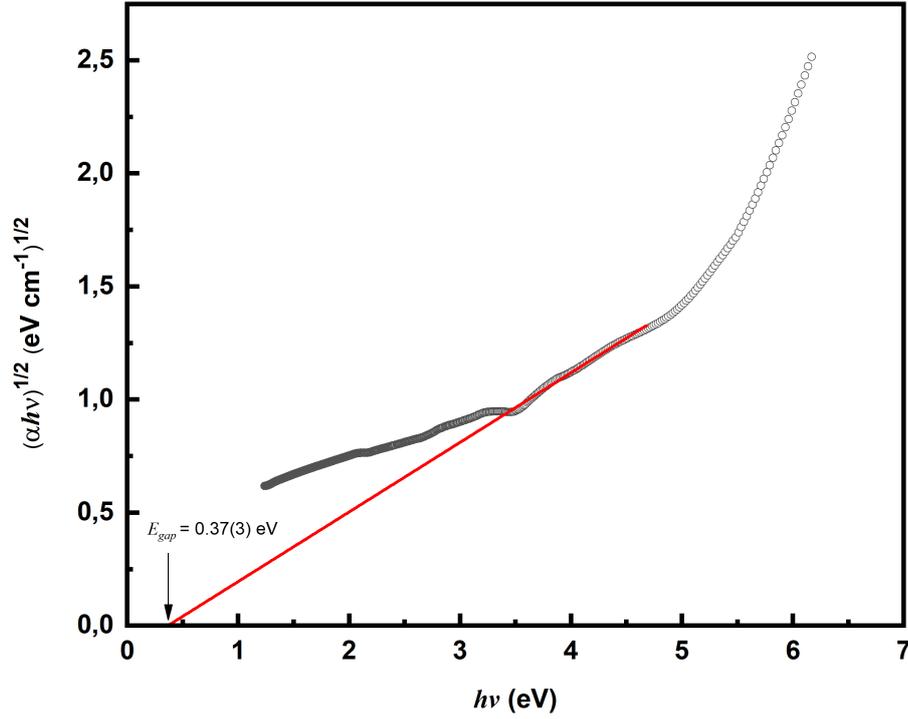


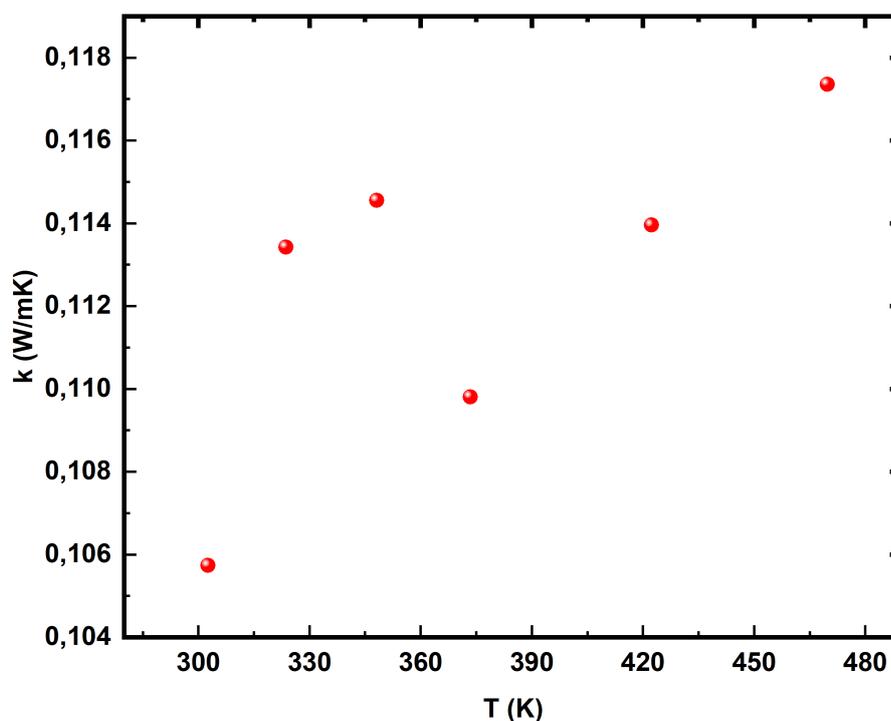
Figura 5.13 - Ajuste pela equação de Tauc. Fonte: Autoria própria.

### 5.1.6 Condutividade Térmica

A Figura 5.14 mostra a condutividade térmica ( $k$ ) em função da temperatura ( $T$ ). Pode-se observar um valor mínimo de  $k = 0,10$  W/mK em torno de 300 K. Fang et al. [114] estudaram as propriedades termoelétricas do NbFeSb por cálculos de primeiros princípios e a condutividade térmica total,  $k = k_{rede} + k_{el}$ , considerada por eles para calcular o valor máximo de  $ZT$  a 300 K, foi de 3,66 W/mK. Hong et al. [51], em um estudo baseado nos cálculos dos primeiros princípios, obtiveram 22,0 W/mK a 300 K. Naydenov et al. [113] obtiveram  $k_{total} = 17,59$  W/mK em estudos teóricos considerando defeitos estruturais. Valores experimentais para a condutividade térmica da liga NbFeSb à temperatura ambiente foram obtidos por Tavassoli et al. [10] e Mohamed et al. [108], 12,9 W/mK e 15,6 W/mK, respectivamente. A discrepância entre os valores experimentais pode estar relacionada aos defeitos estruturais e aos múltiplos contornos de grão presentes na amostra nanoestruturada sintetizada, como pode ser visto na Figura 5.4.

À luz dos valores experimentais de condutividade térmica e resistividade elétrica obtidos neste trabalho, é interessante estimar a figura de mérito do fator de potência ( $ZT$ ) a 300 K para a amostra sintetizada por 25 h. Para isso, considerou-se o valor máximo de Seebeck ( $S_{max}$ ) a 300 K calculado pela fórmula derivada de Goldsmid e Sharp [116],  $S_{max} = E_{gap}/2T_{max}$ , a condutividade térmica (0,10 W/m K) e a resistividade elétrica (1,0  $\Omega$  mm), ambos a 300 K, e  $E_{gap} = 0,37$  eV obtidos neste trabalho. Neste cenário, o

valor de ZT estimado é de aproximadamente 0,0038 o que está próximo dos resultados experimentais de Tavassoli et al. [10] e Mohamed et al. [108] que é de  $10^{-3}$ . No entanto, este valor é bem mais distante das previsões dos estudos teóricos à temperatura ambiente [51, 113, 114].

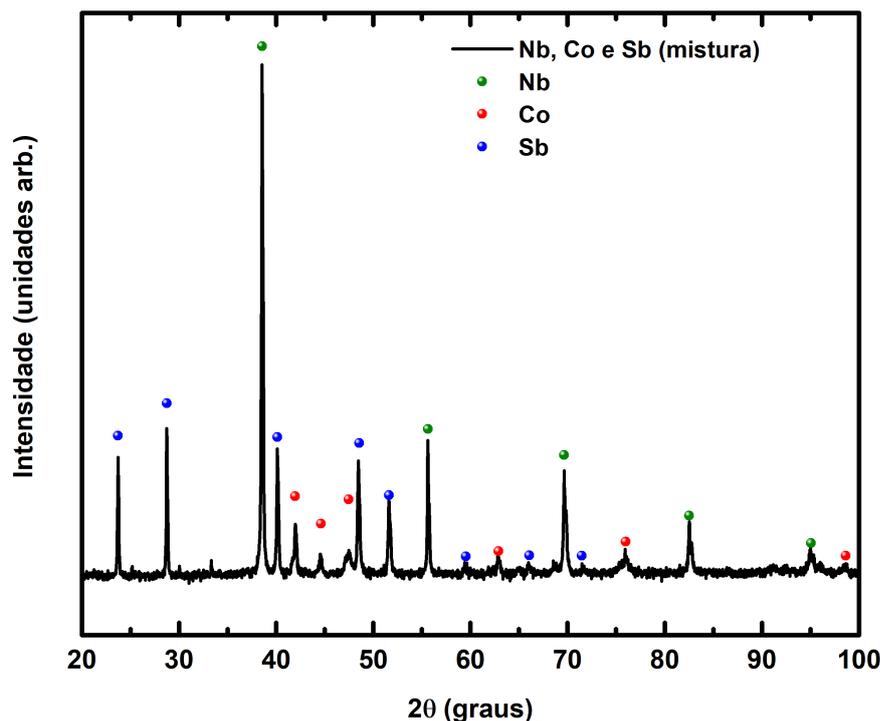


**Figura 5.14** - Medidas de condutividade térmica da amostra NbFeSb moída por 25 h. **Fonte:** Autoria própria.

## 5.2 Liga Half Heusler NbCoSb

Os pós elementares de Nióbio, Cobalto e Antimônio foram misturados, por 30 minutos no moinho, na estequiometria 1:1:1 (Half-Heusler) e levados ao difratômetro de raios X. a Figura 5.15 apresenta as medidas realizadas e as fases identificadas na mistura. Os picos de Bragg dos elementos precursores apresentam um aspecto bem estreito e com boa intensidade, mostrando a qualidade (da granulometria) e cristalinidade dos pós de elementos precursores utilizados na síntese da fase NbCoSb. As fases correspondentes aos elementos da mistura que foram encontradas e as informações cristalográficas (consultadas no banco de dados ICSD) a respeito destas fases estão disponíveis na Tabela 5.5.

A Figura 5.16 apresenta o DRX da amostra após ser submetida a 5 e 7 h de moagem, respectivamente. É notável que em 5 h o processo de MM ocasiona modificações estruturais de modo que os picos de Bragg dos elementos precursores são completamente extintos. Os picos apresentam um maior alargamento devido à desfragmentação dos cris-



**Figura 5.15** - DRX da mistura dos pós elementares de Nióbio, Cobalto e Antimônio. **Fonte:** Autoria própria.

**Tabela 5.5** - Informações cristalográficas das fases identificadas na mistura dos elementos precursores Nb, Co e Sb.

Fase	Grupo Espacial	Estrutura	Cartão ICSD	Referência
Nb	Iem $\bar{3}m$ (229)	Cúbica	76011	[94]
Co	Pc6 $\bar{3}mmc$ (194)	Hexagonal	76942	[117]
Sb	R $\bar{3}m$ (166)	Hexagonal	9859	[96]

tais e à grande quantidade de tensão aplicada a rede durante o processo de síntese. Ainda nas primeiras 5 h fica evidente a presença de picos associados a fases secundárias na região entre 30 e 43 graus em  $2\theta$ . Huang et al. [118], em sua amostra sintetizada por arc melting, verificou na região entre 30 e 43 graus em  $2\theta$  a existência da fase Nb<sub>3</sub>Sb na composição de sua amostra. A nova estrutura cristalina relacionada a fase NbCoSb é notavelmente alcançada com 7 h de síntese e as fases secundárias entre 30 e 43 graus em  $2\theta$  tendem a desaparecer ou se minimizar. Embora a linha de base dessa região continue apresentando distorções levemente acentuadas, a amostra ainda assim apresenta uma boa regularidade no aspecto da linha de base. Ao alcançar a nucleação da fase cúbica do NbCoSb #ICSD 107129 grupo espacial F $\bar{4}3m$ , número 216 [44] o processo de MM foi interrompido. Os resultados estruturais das medidas de DRX foram discutidos levando em consideração a fase majoritária de interesse presente na amostra.

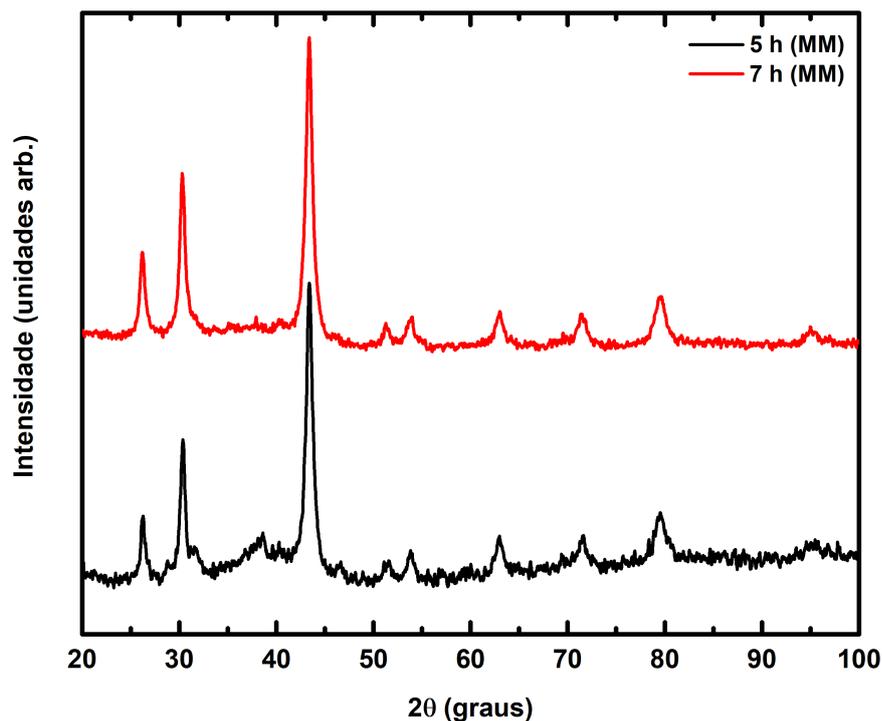


Figura 5.16 - Evolução por tempo de moagem da amostra. Fonte: Autoria própria.

### 5.2.1 Refinamento estrutural da amostra

Os parâmetros microestruturais e de rede da amostra, foram obtidos via refinamento estrutural de Rietveld por meio dos pacotes do software GSAS. A Figura 5.17 apresenta o refinamento estrutural da amostra após 7 h de MM. Os planos cristalográficos associados aos picos de difração estão representados por meio dos índices de Miller (hkl). O refinamento dessa amostra apresenta baixa diferença entre o valor calculado (vermelho) e o observado (preto). Na Tabela 5.6 são apresentados os parâmetros estruturais da fase NbCoSb, bem como os fatores de qualidade alcançados durante o refinamento. Os parâmetros obtidos foram comparados aos dados experimentais apresentados na literatura e estão, também, presentes na Tabela. Bons fatores de qualidade foram obtidos durante esse refinamento, pois  $\chi^2$  se aproxima da unidade e o  $R_{wp}$  está abaixo de 10 %, indicando boa convergência dos dados experimentais refinados (ver seção A.0.1).

A Figura 5.18 apresenta a largura a meia altura (FWHM) dos picos de difração da fase NbCoSb. O aspecto linear da curva indica isotropia na forma dos cristalitos. O tamanho médio dos cristalitos foi estimado em  $(10,40 \pm 0,2)$  nm. A microdeformação,  $\varepsilon$ , da rede atingiu o valor próximo a  $(0,30 \pm 0,01)$  %.

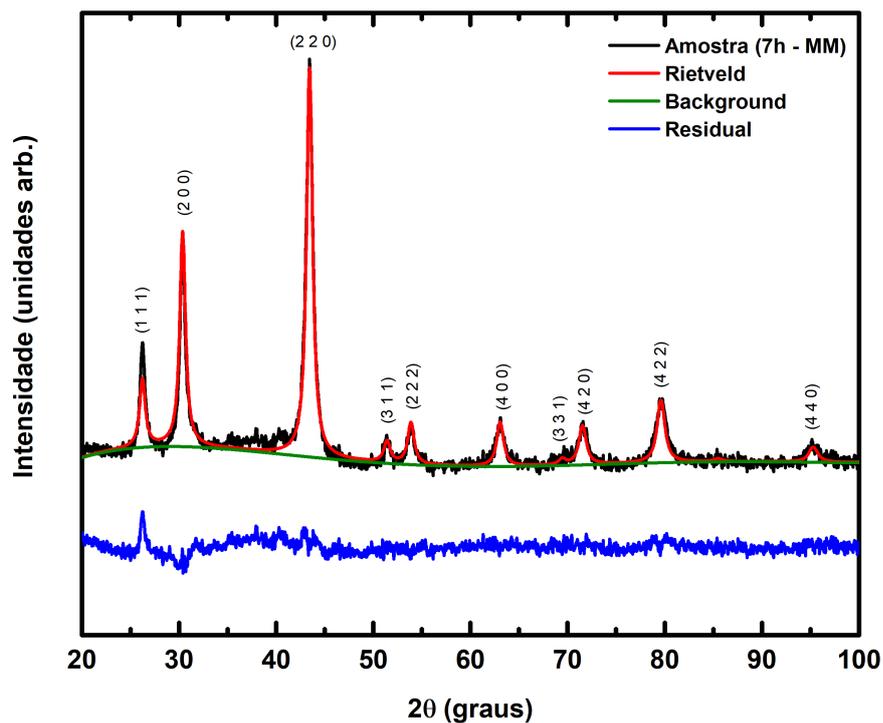


Figura 5.17 - Refinamento Estrutural de Rietveld da amostra NbCoSb. Fonte: Autoria própria.

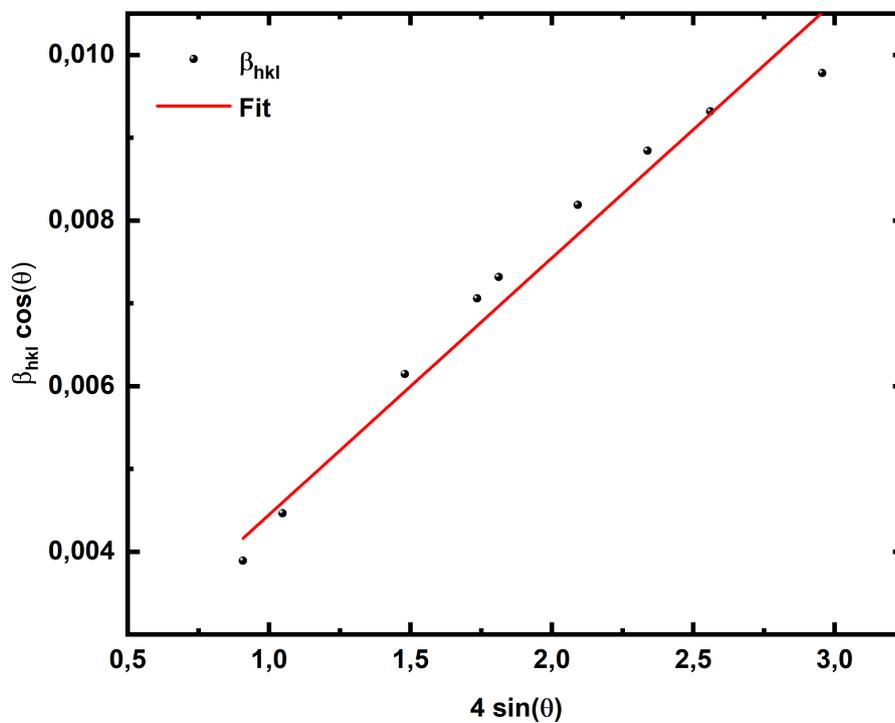


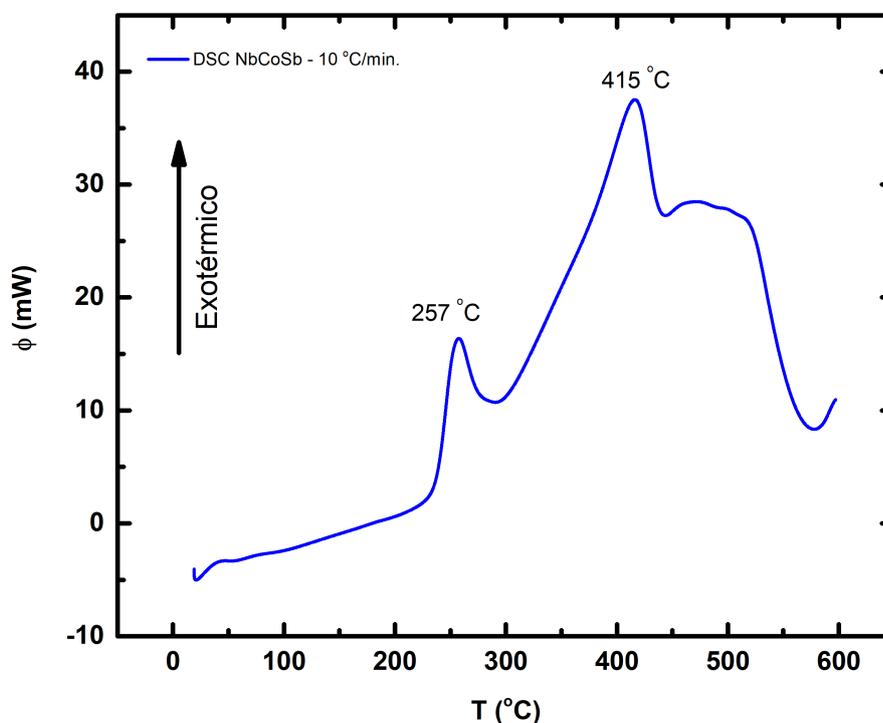
Figura 5.18 - Ajuste WH para a amostra NbCoSb após 7h de moagem mecânica. Fonte: Autoria própria.

Tabela 5.6 - Parâmetros de rede e fatores de qualidade de ajustes da fase NbCoSb.

NbCoSb	$a, b, c$ (pm)	$\alpha, \beta, \gamma$	$V$ (nm <sup>3</sup> )	$R_{wp}$ (%)	$\chi^2$	Referência
7 h	590,3	90°	0,2057	3,99	1,576	Este trabalho
-	589,7	90°	-	3,40	4,200	[119]

### 5.2.2 Caracterização Térmica

Huang et al. [118], sintetizaram a fase NbCoSb por arc melting, as amostras foram empastilhadas sob temperaturas que variaram de 900 °C a 1100 °C. na análise feita por difração de raios-X os autores verificaram a coexistência da fase Nb<sub>3</sub>Sb em 900, 950, 1000, 1050 e 1100 °C, tendo uma diminuição na porcentagem da fase Nb<sub>3</sub>Sb e mudanças nos perfis dos picos de Bragg. Em todos os casos, avaliados por Huang et al. [118], as amostras mantiveram a fase NbCoSb majoritariamente presente sem mudanças estruturais evidentes. O efeito da temperatura sobre a amostras do trabalho de Huang et al. [118] afetaram o tamanho dos grãos da amostra, conseqüentemente o tamanho de grão teve um aumento, que segundo as medidas de SEM relatadas pelos autores foi de aproximadamente 100, 200, 400, 700 e 1000 nm, para as amostras empastilhadas respectivamente a temperaturas de 900, 950, 1000, 1050 e 1100 °C.



**Figura 5.19** - DSC da amostra NbCoSb após 7 h de moagem. **Fonte:** Autoria própria.

A amostra NbCoSb, sintetizada por moagem mecânica por 7 h foi submetida a

análise por DSC no intervalo de temperatura de 100 a 600 °C. A situação reportada pelos autores Huang et al. [118] não foi verificada para a metodologia de síntese aplicada neste trabalho. A Figura 5.19 apresenta a relação entre o fluxo de calor  $\phi$  e a temperatura  $T$  que a amostra foi submetida. Para esta análise foi necessário aproximadamente 20 mg da amostra para ser aquecida, a uma taxa de 10 °C/min até atingir a temperatura de 600 °C. A curva DSC apresenta dois picos exotérmicos, a 257 e 415 °C. Estes picos podem ser característicos de nucleação de novas fases e/ou relaxação da amostra devido a tensão provocada na rede promovida pelo método de síntese.

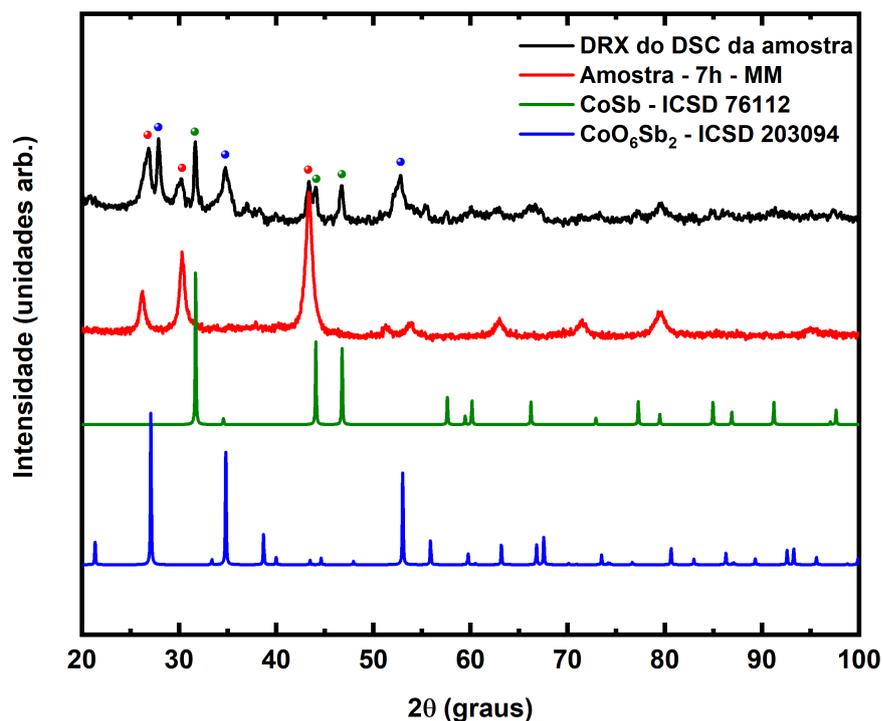


Figura 5.20 - DRX das cinzas do DSC da amostra. Fonte: Autoria própria.

A Figura 5.20 mostra as medidas de difração de raios X realizadas nas cinzas da amostra, pós DSC. O aspecto estrutural após 600 °C de temperatura é completamente diferente da estrutura cristalina da fase majoritária NbCoSb, conforme visto na Figura 5.20. A fase majoritária NbCoSb é degradada após 600 °C, mas a presença de alguns picos, com menor intensidade, ainda podem ser verificados. Novas fases foram detectadas nas cinzas da amostra. As fases encontradas estão descritas na Tabela 5.7. A fase binária Nb<sub>3</sub>Sb e as fases Nb<sub>5</sub>Sb, NbSb<sub>2</sub> e CoSb descritas no capítulo 3, sob a isoterma de 1173 K, não foram encontradas após o DSC, estas fases possuem a menor energia de formação e durante os eventos exotérmicos esperava-se a nucleação de alguma fase com estas composições.

A amostra foi submetida ao tratamento térmico com análise por DRX in situ. A taxa de aquecimento, de uma porção da amostra, foi de 10 °C/min. O intervalo de

Tabela 5.7 - Informações cristalográficas das fases identificadas após o DSC da amostra NbCoSb.

Fase	Grupo Espacial	Estrutura	Cartão ICSD	Referência
NbCoSb	F43m (216)	Cúbica	107129	[44]
CoSb	P6 <sub>3</sub> /mmc (191)	Hexagonal	076118	[117]
CoO <sub>6</sub> Sb <sub>2</sub>	P42/mnm (136)	Hexagonal	9859	[96]

temperatura utilizado varia de 150 a 300 °C. O intervalo de temperatura foi escolhido com base no primeiro pico exotérmico da DSC.

O difratograma da amostra após o tratamento térmico pode ser conferido na Figura 5.21. O pico posicionado ao lado do pico de Bragg de índice (2 0 0), aumenta com a elevação da temperatura. Este pico, de acordo com a Figura 5.20, está associado a composição binária CoSb (ICSD 78112) e atinge um máximo ao atingir a temperatura de 300 °C. O perfil de pico foi alterado na largura a meia altura. O primeiro pico exotérmico da DSC está associado ao início da nucleação da fase CoSb e ao aumento dos cristalitos.

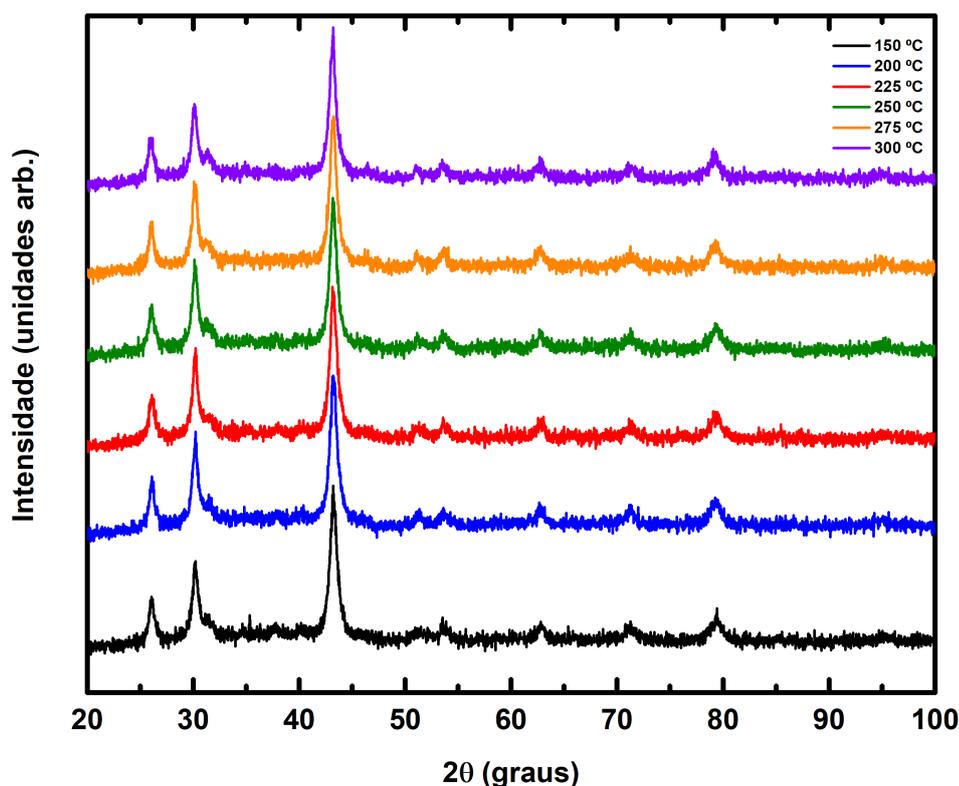
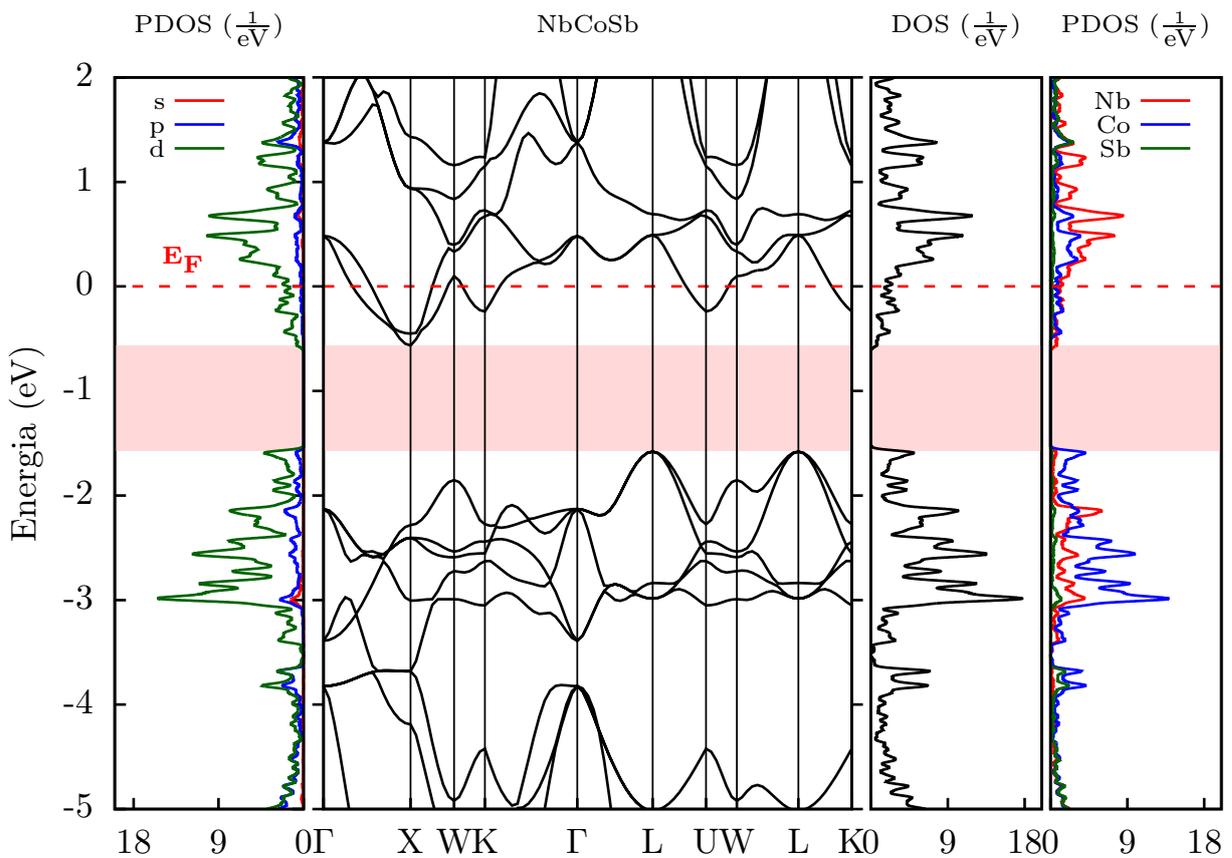


Figura 5.21 - Difratograma do tratamento térmico da amostra NbCoSb. Fonte: Autoria própria.

### 5.2.3 Estrutura de bandas e densidades de estados obtidos via Teoria do Funcional de Densidade

Na Figura 5.22 apresentam-se a estrutura de bandas, densidade de estados total (DOS) e parcial (PDOS) para a liga NbCoSb, obtidos via Teoria do Funcional de Densidade (DFT). A estrutura de bandas mostra que a liga é metálica, com *gap interno* [120,121] indireto de 1,0 eV entre os pontos de alta simetria X e L da zona de Brillouin, estando este valor em concordância com os resultados de de Huang et al. [122]. O NbCoSb encontra-se na classe de materiais metálicos porque possui um gap nas proximidades da energia de Fermi ( $E_F$ ). Em essência ele é um material metálico, porque existem autoestados de energia que são cruzados por  $E_F$ , mas devido à presença de um gap nas proximidades desta energia, um aumento na concentração de portadores do tipo  $n$ , como mostrado em estudos prévios [48,122,123], pode torná-lo um semicondutor. A PDOS mostra que são os elétrons dos orbitais  $d$  que dominam o transporte eletrônico nas proximidades da energia de Fermi, com contribuição mais efetiva dos átomos de Nb e Co.



**Figura 5.22** - Estrutura de bandas, densidade de estados total (DOS) e parcial (PDOS) para a liga NbCoSb obtidos via Teoria do Funcional da Densidade. O valor da energia de Fermi ( $E_F$ ) foi tomado como energia de referência.

### 5.2.4 Condutividade Térmica

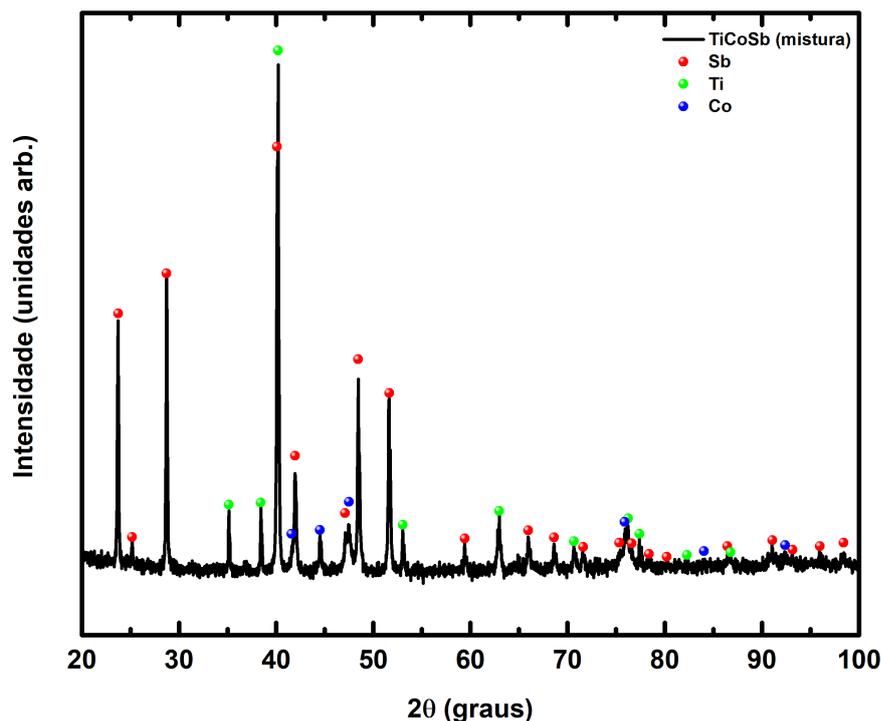
As medidas de condutividade térmica da amostra foram realizadas a temperatura ambiente (aproximadamente 300 K). As medidas realizadas na amostra em forma de pó forneceram valores próximos a 0,648 W/mK. Conforme reportado por Huang et al. [118] a condutividade térmica total aumenta com o aumento da Temperatura, o menor valor reportado pelos autores foi obtido à temperatura de aproximadamente 973 K. Este valor está entre 3,5 e 4,0 W/mK. Na referência [124], Huang et al. reporta o valor de 7 W/mK à temperatura de aproximadamente 300 K. O valor da condutividade obtido aqui neste trabalho está bem distante do valor reportado pelos autores. Nos trabalhos de Huang et al [118, 124] as amostras foram sintetizadas por arc melting, em sequência as amostras foram submetidas a moagem mecânica e empastilhadas com variação de temperatura. O aspecto nanoestruturado e os defeitos na rede, devido a metodologia aplicada na síntese, contribuem fortemente para a notável queda no valor da condutividade térmica obtida. Embora a amostra em forma de pó tenha ajudado a diminuir em 10 vezes a ordem de grandeza da condutividade térmica com relação aos dados experimentais de Huang et al., o empastilhamento da amostra e a filtragem na espectroscopia Uv-Vis foram desfavorecidos, impedindo que a a comparação da figura de mérito fosse executada. Com base nos valores obtidos para a condutividade é provável que a figura de mérito tenha um levantamento para a amostra em forma de pó.

## 5.3 Liga Half Heusler TiCoSb

Os pós elementares de Titânio, Cobalto e Antimônio foram misturados na estequiometria 1:1:1 (Half-Heusler) por 30 minutos. A mistura foi submetida à difração de raios X (DRX). A Figura 5.23 apresenta as medidas realizadas com as respectivas fases dos elementos puros. Os picos cristalográficos de Bragg apresentam um aspecto estreito e de boa intensidade, quando comparado as mesmas fases disponíveis no banco de dados ICSD. Três fases cristalinas foram encontradas. As informações cristalográficas a respeito destas fases estão disponíveis na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 - Informações cristalográficas dos elementos precursores

Fase	Grupo Espacial	Estrutura	Cartão ICSD	Referência
Ti	P6 <sub>3</sub> mmc (194)	Hexagonal	43614	[125]
Co	P6 <sub>3</sub> mmc (194)	Hexagonal	76942	[117]
Sb	R $\bar{3}$ m (166)	Hexagonal	9859	[96]



**Figura 5.23** - DRX da mistura dos pós elementares Titânio, Cobalto e Antimônio. **Fonte:** Autoria própria.

### 5.3.1 Refinamento estrutural da amostra

A Figura 5.24 apresenta o difratograma da amostra *TiCoSb*, após cinco horas de moagem. É notável que os picos dos elementos precursores desaparecem e dão lugar a picos mais largos que pertencem a fase cristalina do composto Half Heusler *TiCoSb*. A estrutura é cúbica, grupo espacial  $F\bar{4}3m$ , n. 216, cartão ICSD n. 53070 [126]. Soon-Chul Ur [49], em 2011 já havia sintetizado o composto Half Heusler por moagem mecânica, o método aplicado foi a MM em um moinho do tipo Spex mill (8000D). O autor reporta que a fase desejada, *TiCoSb*, foi alcançada em 6 h.

O refinamento estrutural, implementado pelos pacotes do software GSAS, foi utilizado para obter as informações microestruturais e de rede da amostra. A Figura 5.24 apresenta uma baixa diferença residual entre o padrão experimental (em preto) e o padrão simulado (em vermelho). A Tabela 5.9 apresenta em resumo os parâmetros estruturais obtidos para a amostra *TiCoSb*, os fatores de qualidade de ajustes estão em um bom valor, uma vez que o  $R_{wp}$  tem uma convergência abaixo de 10 % e o  $\chi^2$  está bem próximo a unidade. Os picos de difração de índices (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) e (4 2 2), apresentam um leve acentuamento em suas intensidades.

As larguras a meia altura (FWHM) dos picos mais bem ajustados foram plotadas em função de  $2\theta$ . A Figura 5.25 mostra um comportamento isotrópico, para o tamanho

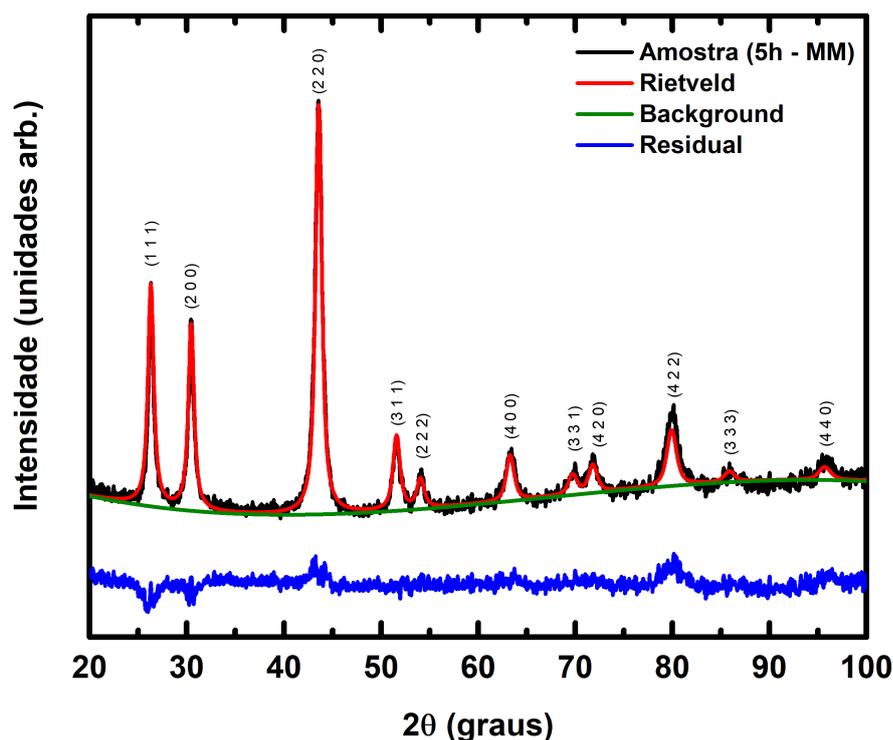


Figura 5.24 - DRX da amostra TiCoSb após 5 h de moagem. Fonte: Autoria própria.

Tabela 5.9 - Parâmetros de rede e fatores de qualidade de ajustes do TiCoSb 5 h.

Composto	$a, b, c$ (pm)	$\alpha, \beta, \gamma$	$V$ (nm <sup>3</sup> )	$R_{wp}$ (%)	$\chi^2$	Referência
TiCoSb	589,0	90°	0,2044	3,94	1,458	Este trabalho
TiCoSb	588,4	90°	0,2037	-	-	[96]

médio de cristalito, devido à forma linear da curva do FWHM. No processo de MM, o alargamento dos picos de difração é esperado, pois as sucessivas colisões entre as partículas da amostra, as esferas e as paredes do jarro de moagem tendem a diminuir o tamanho de cristalito e aumentar as microdeformações na rede. O valor de  $(14,43 \pm 0,02)$  nm, estimado para o tamanho médio de cristalito da amostra TiCoSb, moída por 5 h, está bem próximo do valor de 10 nm do mesmo composto, moído por 12 h, obtido na referência [49]. Já a microdeformação,  $\varepsilon$ , da rede atingiu o valor próximo a  $(0,21 \pm 0,01)$  %, como pode ser visto na Figura 5.25. As microdeformações para esta amostra são menores que as microdeformações das amostras anteriores, pelo fato de que o tempo de moagem nesse caso é menor que nos casos anteriores.

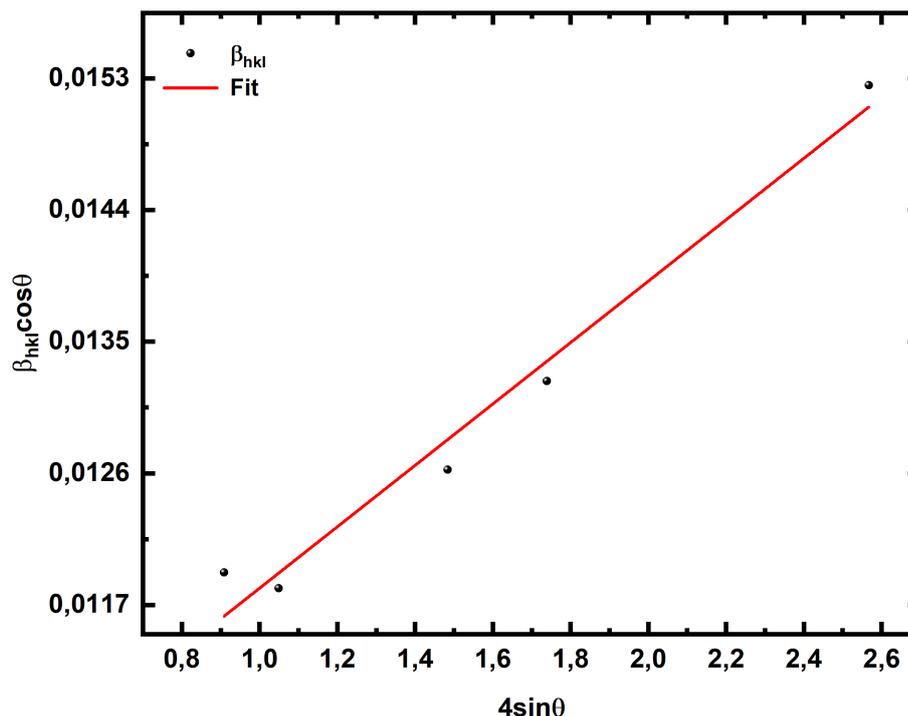


Figura 5.25 - FWHM dos picos bem fitados do TiCoSb 5 h. Fonte: Autoria própria.

### 5.3.2 Caracterização Térmica

A Figura 5.26 apresenta a relação entre o fluxo de calor  $\phi$  e a temperatura  $T$ , a qual a amostra foi submetida. Três picos exotérmicos foram evidenciados e ocorrem em 275, 427 e 502 °C.

Após o DSC a amostra foi submetida à difração de raios X. No DRX da Figura 5.27 é observado que a fase TiCoSb sofreu redução e houve nucleação de 3 novas fases, são elas TiO<sub>2</sub>, CoSb e CoO. As informações cristalográficas a respeito destas novas fases identificadas após o DCS podem ser consultadas na Tabela 5.10. Na referência [49], o autor empastilhou a mostra sob pressão de 70 MPa e temperatura de 1073 K por 2 h. No empastilhamento executado, o autor verificou a formação da fase CoSb, citada anteriormente. O que não ocorreu no caso da DSC, onde a fase TiCoSb foi totalmente degradada.

Tabela 5.10 - Informações cristalográficas das novas fases identificadas (pós DSC).

Fase	Grupo Espacial	Estrutura	Cartão ICSD	Referência
TiO <sub>2</sub>	P6 <sub>3</sub> mmc (194)	Hexagonal	43614	[125]
CoSb	P6 <sub>3</sub> mmc (194)	Hexagonal	76942	[117]
CoO	R $\bar{3}$ m (166)	Hexagonal	9859	[96]

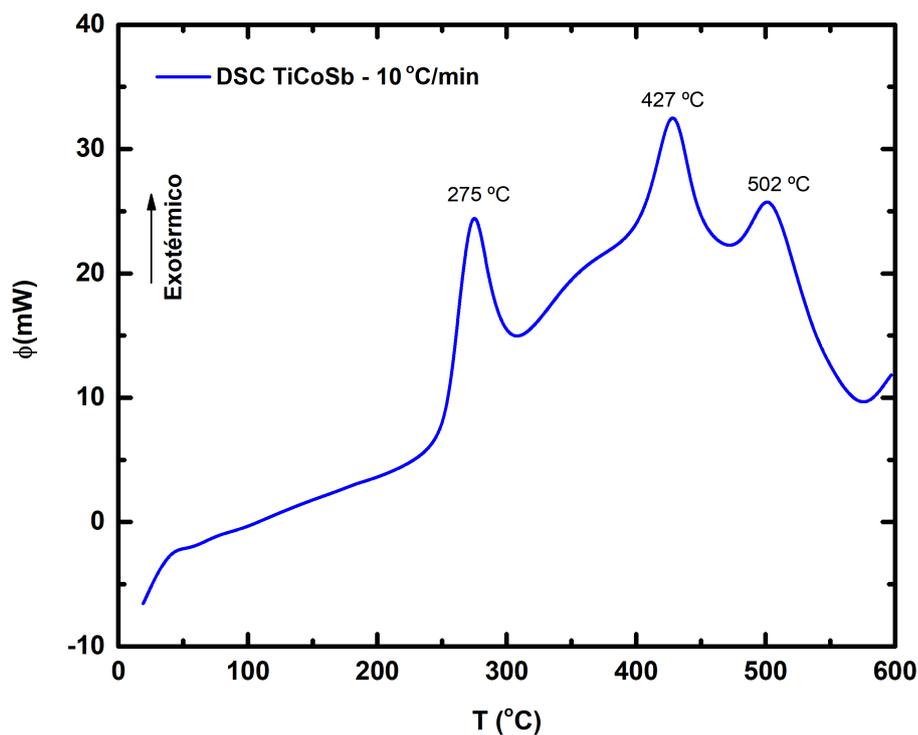


Figura 5.26 - Curva DSC do TiCoSb 5 h. Fonte: Autoria própria.

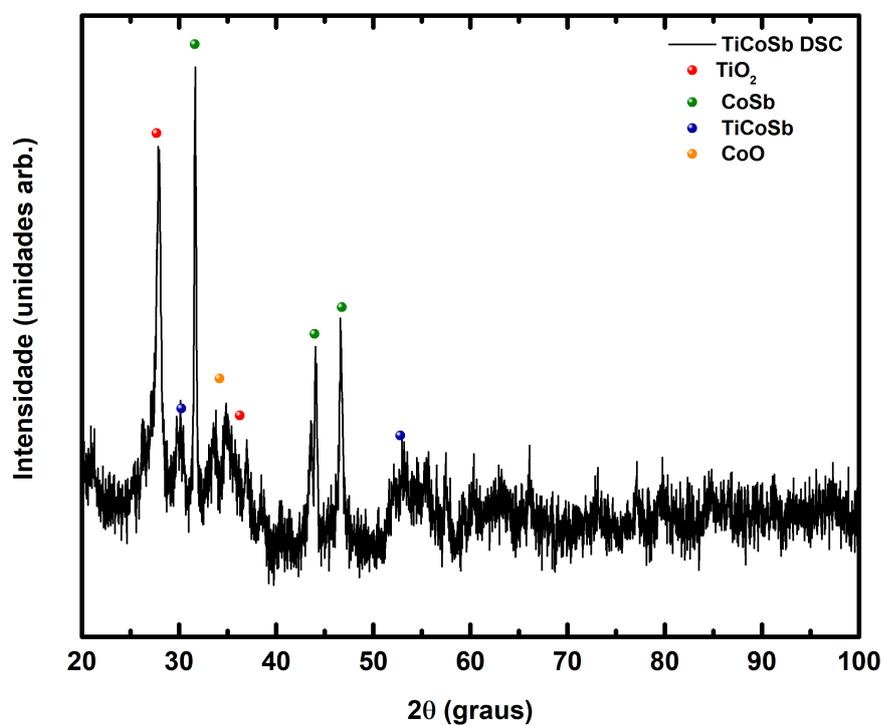


Figura 5.27 - DRX do TiCoSb 5 h após DSC. Fonte: Autoria própria.

A amostra foi submetida a tratamento térmico com temperatura variando de 200 °C até 300 °C (ver Figura 5.28). O intervalo de temperatura escolhido comporta o primeiro pico exotérmico mostrado na curva DSC da amostra. Após 275 °C a intensidade dos picos teve uma leve diminuição, e o perfil dos picos a meia altura teve um leve estreitamento. Estes efeitos observados possuem relação com o aumento do tamanho médio de cristalito e ao relaxamento das tensões da rede. É evidente por meio do DRX das cinzas da DSC que a temperatura pode levar a amostra a degradação, mas entre os dois primeiros picos exotérmicos mostrados na Figura 5.26 a amostra sofre um processo de relaxamento para diminuir as tensões na rede.

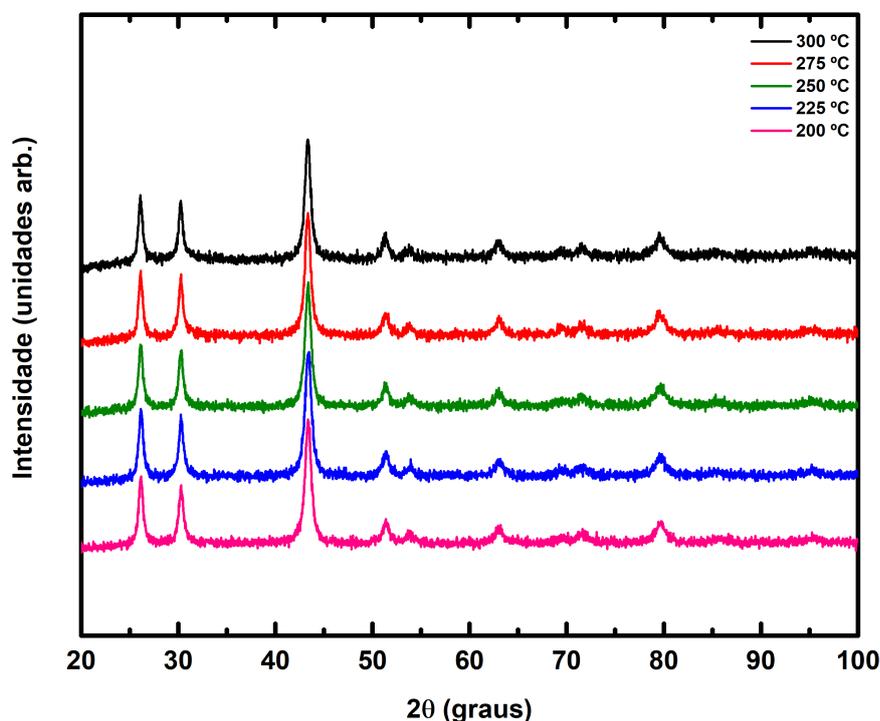
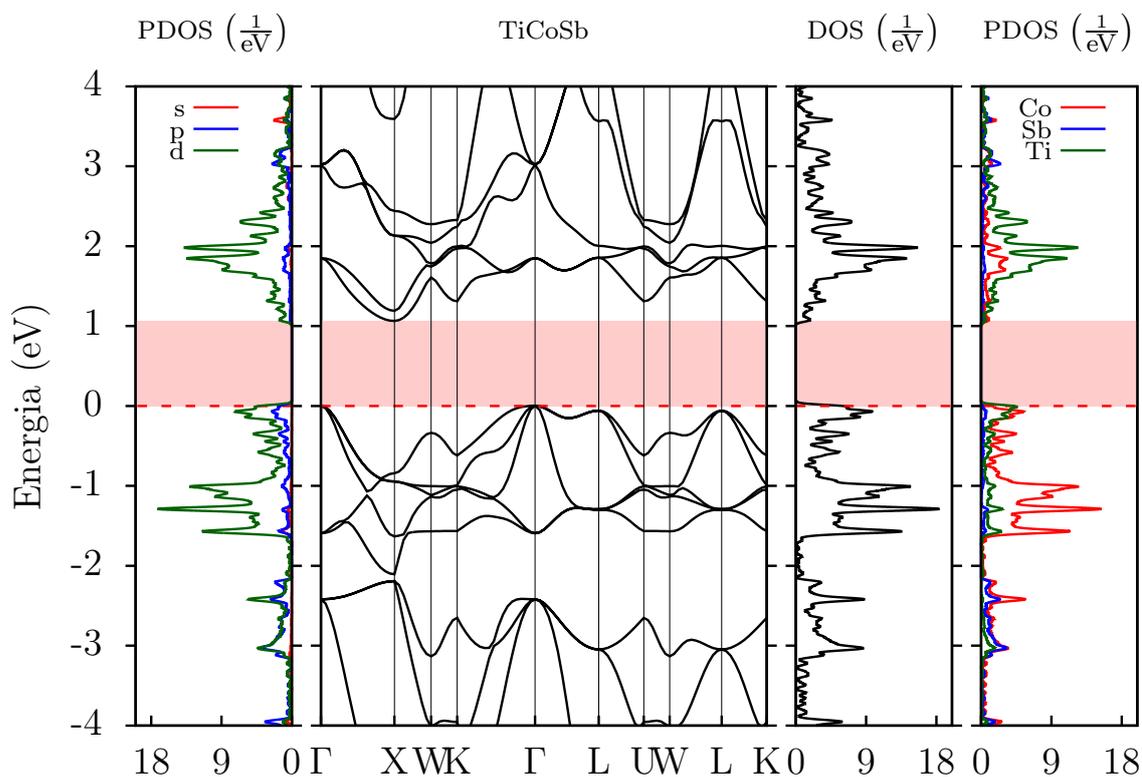


Figura 5.28 - Amostra TiCoSb tratada termicamente. Fonte: Autoria própria.

### 5.3.3 Estrutura de bandas e densidades de estados obtidos via Teoria do Funcional de Densidade

Na Figura 5.29 apresentam-se a estrutura de bandas, densidade de estados total (DOS) e parcial (PDOS) para a liga TiCoSb, obtidos via Teoria do Funcional da Densidade (DFT). A estrutura de bandas mostra que a liga é semicondutora, com gap indireto de 1,07 eV entre os pontos de alta simetria  $\Gamma$  e X da zona de Brillouin. Este resultado está em concordância com resultados prévios reportados na literatura [127, 128]. A PDOS mostra que são os elétrons dos orbitais  $d$  que dominam o transporte eletrônico, uma vez que eles são predominantes nas bandas de valência e condução. Também observa-se que a banda de valência é dominada pelos elétrons dos átomos de Co, enquanto que os dos átomos

de Ti dominam a banda de condução. Nas proximidades do mais alto nível ocupado da banda de valência e do mais baixo nível desocupado da banda de condução observa-se, a partir da PDOS, uma contribuição aproximadamente equivalente entre os elétrons dos átomos de Co e Ti. Também observa-se uma contribuição menos efetiva dos elétrons dos átomos de Sb.



**Figura 5.29** - Estrutura de bandas, densidade de estados total (DOS) e parcial (PDOS) para a liga TiCoSb obtidos via Teoria do Funcional da Densidade. O valor do mais alto nível ocupado da banda de valência foi tomado como energia de referência. O preenchimento em vermelho representa a região de gap. **Fonte:** Autoria própria.

### 5.3.4 Espectroscopia UV-Vis

A Figura 5.30 apresenta o aspecto da absorbância UV-Vis, da amostra TiCoSb após 5 h de MM, na região do comprimento de onda de 200-1000 nm. O espectro de absorção foi utilizado, via método de Tauc [81], para determinar o gap de energia correspondente a amostra. Os cálculos DFT da seção anterior, sugerem um gap com transição indireta permitida, neste caso  $n = 2$ , na equação 4.9. A Figura 5.31 apresenta o gráfico de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  versus  $h\nu$ . O gap de energia ( $E_{gap}$ ) obtido pela extrapolação do primeiro nível correspondente a transição tem um valor de aproximadamente  $(1,72 \pm 0,02)$  eV, cujo valor está dentro do esperado, uma vez que os cálculos DFT tendem a subestimar o gap de energia da amostra. Isto acontece pelo fato de que no cálculo DFT consideramos uma estrutura cristalina perfeita e na amostra experimental a estrutura possui defeitos.

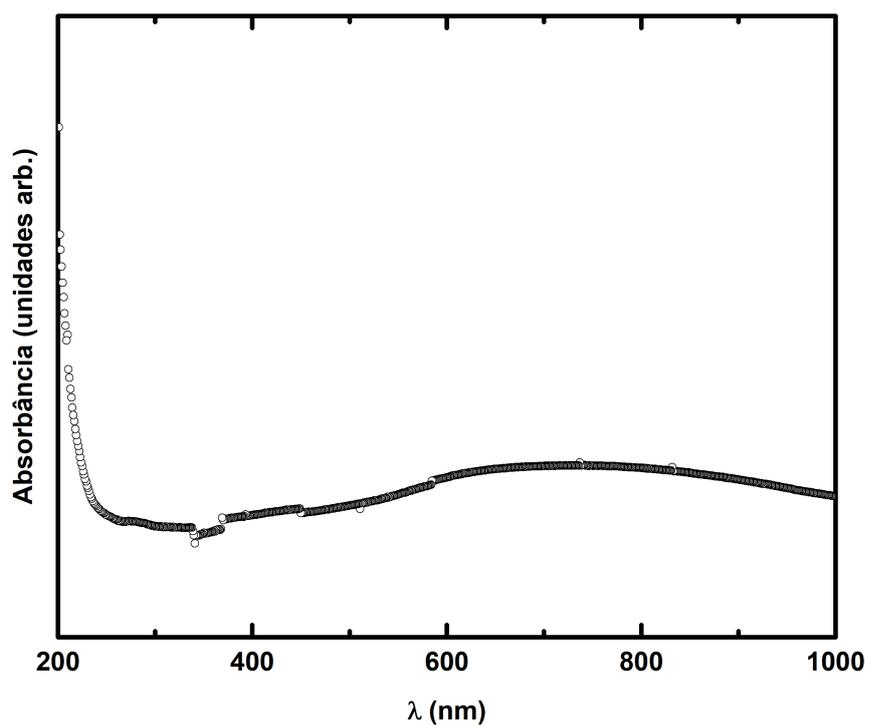


Figura 5.30 - Espectro de Absorbância da amostra TiCoSb. Fonte: Autoria própria.

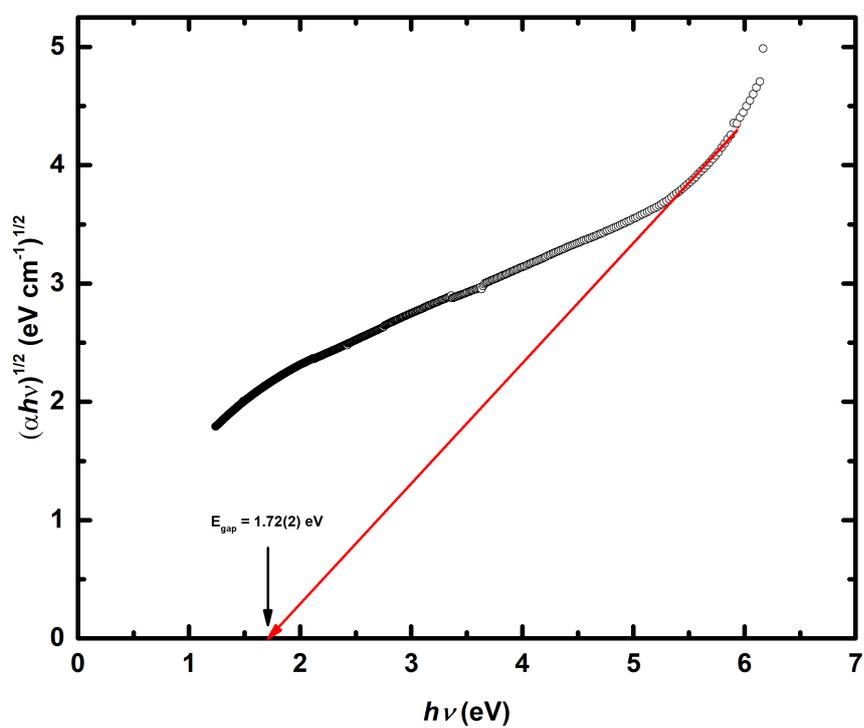


Figura 5.31 - Fit do espectro de absorvância da amostra TiCoSb pela fórmula de Tauc. Fonte: Autoria própria.

### 5.3.5 Condutividade Térmica

As medidas de condutividade térmica da amostra TiCoSb foram realizadas a temperatura ambiente de aproximadamente 300 K. As medidas foram realizadas na amostra em forma de pó, e o valor obtido foi de 0,12 W/mK. Este valor está abaixo do valor 2,4 W/mK a 300 K (reportado na referência [49]). As medidas em pó possuem muitos poros que são preenchidos por ar, quando o sensor (do equipamento TCI) que mede e efusividade penetra na amostra, o preenchimento dos poros também é levado em consideração. Embora o autor da referência [49] tenha sintetizado a amostra pelo mesmo método de síntese, as medidas realizadas para obtenção da condutividade térmica total foram feitas sobre a amostra empastilhada a temperatura de 1073 K.

Considerando os valores experimentais de condutividade térmica deste trabalho e condutividade elétrica e o coeficiente de Seebeck obtidos por Soon-Chul Ur [49], é interessante estimar a figura de mérito do fator de potência ( $ZT$ ) a 300 K para a amostra sintetizada por 5 h. Para isso, considerou-se o valor de Seebeck ( $|S_{max}| = 10 \mu\text{V/K}$ ) a 300 K, a condutividade térmica (0,10 W/m K) e a condutividade elétrica ( $9 \cdot 10^3 \text{ S/m}$ ), ambos a 300 K. Neste cenário, o valor de  $ZT$  estimado é de aproximadamente  $9 \cdot 10^{-6}$  este valor está distante do valor obtido por Soon-Chul Ur para a mesma temperatura.

---

## Conclusão

---

A presente tese foi constituída pela produção de três compostos nanoestruturados do sistema Nb-Fe-Sb, Nb-Co-Sb e Ti-Co-Sb. Todos os compostos foram sintetizados por Moagem Mecânica e as propriedades estruturais foram encontradas por meio da aplicação direta do Método de Rietveld. O estudo do tamanho médio de cristalito e da tensão que a rota de síntese produziu na estrutura das amostras foi obtido via equação de WH através do fit linear na relação dos FWHM em função de  $2\theta$ . A metodologia computacional por DFT foi possibilitada devido a aplicação do método de Rietveld para obtenção das informações estruturais refinadas. As técnicas experimentais aplicadas nesta presente tese foram: i) A difração de raios X (DRX), esta técnica possibilitou o acompanhamento até a nucleação das fases desejadas; ii) DSC para o acompanhamento dos processos térmicos ocorridos com as amostras; iii) Espectroscopia Uv-Vis, para a obtenção do gap de energia; iv) Espectroscopia de impedância complexa, para acompanhar as propriedades elétricas num range de temperatura.

Durante o processo de síntese e caracterização do composto associado ao sistema Nb-Fe-Sb as observações mais pertinentes foram destacadas como se segue:

- O processo de síntese da mistura dos pós elementares de Nióbio, Ferro e Antimônio foram realizados por etapas nominais de 5, 10, 15, 20 e 25 h. O método de Rietveld foi aplicado apenas para os tempos de moagem de 15 até 25 h de moagem. As fases secundárias nucleadas durante o processo de síntese não foram inseridas durante o refinamento de 15 e 20 h pelo fato de apresentarem uma alta divergência no refinamento de Rietveld. As fases secundárias  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Nb}_3\text{Sb}$  e  $\text{Nb}_5\text{Sb}_4$  foram inseridas respectivamente no refinamento de Rietveld da amostra, após 25 h e a quantidade de fase calculada foi: 73,5 % de NbFeSb, 10,1 % de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 9,7 % de  $\text{Nb}_3\text{Sb}$  e 6,7 % de  $\text{Nb}_5\text{Sb}_4$ .
- As fases observadas até 25 h de MM são degradadas para temperaturas superiores a 600 °C.
- Para temperaturas inferiores a 150 °C a intensidade dos picos tende a diminuir as fases secundárias tendem a ter seus picos minimizados.

- A resistividade da amostra, obtida por espectroscopia de impedância, com valor de  $1,0 \Omega \text{ mm}$ , está em comum acordo com o valor experimental reportado na literatura [10].
- O gap de energia calculado via DFT e o gap obtido via UV-Vis apresentaram uma notável diferença. Para o gap por DFT, o valor obtido foi de 0,52 eV, já para o gap obtido por UV-Vis o valor foi de 0,37 eV. O gap obtido por UV-Vis está bem próximo do valor 0,4 eV reportado por Hobbis et al. [37] e longe do valor de 20 meV reportado por Tavassoli et al [10].
- O valor da condutividade térmica obtido no TCI foi objeto de intensa investigação o valor encontrado neste trabalho foi de aproximadamente  $0,10 \text{ W/mK}$ , este valor nunca foi reportado anteriormente na literatura. O menor valor encontrado foi de  $12,9 \text{ W/mK}$  por Tavassoli et al [10]. Investigações realizadas no equipamento de medidas testificam que o motivo deste valor tão baixo (faixa de isolantes) está associado a nonoestrutura do material e a grande quantidade de poros existente na amostra em forma de pó. O equipamento foi averiguado com vários outros materiais de referência e as medidas aferidas sempre se mostraram eficientes.
- O valor da figura de mérito estimado aqui para a amostra com fase majoritária NbFeSb se apresenta em torno de 0,0038, valor bem próximo aos encontrados em trabalhos experimentais.
- Durante o período de pandemia a amostra se manteve selada por 14 meses, após esse longo período a amostra foi submetida a análise por difração de raios X e as fases se mantiveram. A amostra mostrou-se estável para este período de selamento.

Durante o processo de síntese e caracterização do composto associado ao sistema Nb-Co-Sb as observações mais pertinentes foram destacadas como se segue:

- A obtenção da fase NbCoSb levou menos tempo para nuclear, quando comparada a fase da amostra do sistema Nb-Fe-Sb cerca de 7 h foram suficientes para que a fase NbCoSb fosse nucleada.
- As corridas DSC revelaram 2 picos exotérmicos. O tratamento térmico feito entre os valores de temperaturas dos dois eventos exotérmicos ( $257 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $415 \text{ }^\circ\text{C}$ ) mostrou que amostra se mantém relaxando durante o evento térmico e uma nova fase CoSb começa a ficar evidente. Nesse caso o primeiro evento exotérmico está associado a formação do CoSb e ao relaxamento das tensões na rede da amostra.
- Não foram realizadas medidas espectroscopia de impedância e UV-Vis na amostra NbCoSb. As medidas de impedância necessitavam de empastilhamento, a amostra

mostrou-se muito quebradiça nas tentativas de empastilhamento. Já nas medidas de UV-Vis a amostra mostrou-se muito opaca e difícil de ser filtrada.

- Com as informações estruturais refinadas obtida por Rietveld foi possível estimar o gap da amostra que foi de aproximadamente 1,0 eV. A classificação de semi metal do NbCoSb já era esperada, uma vez que a literatura já o reporta assim.
- Entre os 3 compostos sintetizados neste trabalho, o NbCoSb foi o que apresentou maior valor na condutividade térmica, a diferença de aproximadamente 0,548 W/mK, com relação ao NbFeSb e ao TiCoSb, o deixaram ainda com um valor bem distante do reportado na literatura que é entre 3,5 e 4,0 W/mK (valores mais baixos encontrados) [118]. É provável que este valor tenha alta influência na figura de mérito, que neste caso não pode ser estimada.
- A amostra do composto NbCoSb ficou confinada por cerca de 14 meses e ao ser submetida a difração de raios X se manteve estável conservando as características cristalográficas.

As observações mais relevantes para o composto TiCoSb:

- A mistura dos pós elementares de Titânio, Cobalto e Antimônio foi submetida a MM por 5 h e a fase pura TiCoSb foi alcançada. Esta amostra já havia sido alcançada pelo mesmo método de síntese [49]. No refinamento de Rietveld aplicado a amostra, dois picos apresentaram um leve acentuamento em suas intensidades, impedindo uma convergência mais eficaz.
- Baseado nas medidas DSC, que revelaram eventos exotérmicos em 275 °C, 427 °C e 502 °C, a amostra foi submetida a tratamento térmico de 200 °C até 300 °C. Para essa amostra foi verificado que os picos se tornaram mais estreitos e a linha de base tornou-se mais linear. O evento exotérmico em 275 °C está associado ao relaxamento das tensões na rede da amostra provocados pelo processo de síntese.
- A estrutura de Bandas calculada via DFT revelou o aspecto semicondutor da amostra, com um gap em torno 1,07 eV, valor similar ao reportado na literatura [127,128]. Na espectroscopia UV-Vis o gap de energia indireto apresentou um valor bem próximo ao do calculado, cerca de 1,3 eV.
- Assim como as amostras anteriores a condutividade térmica mostrou-se bem baixa, com valor aproximadamente igual a 0,10 W/mK. Na literatura o menor valor reportado para esse composto sintetizado pelo mesmo método é de 2,4 W/mK a 300 K (reportado na referência [49]). A diferença nas medidas realizadas neste trabalho e na referência [49] é o empastilhamento a 1073 K que foi realizado no trabalho

da referência [49], enquanto aqui medimos a amostra em forma de pó. A temperatura ambiente, a figura de mérito estimada apresenta um valor muito baixo de ordem  $10^{-3}$ , ainda assim este valor se apresenta bem maior que o valor reportado na literatura.

- Não foi possível realizar medidas de impedância na amostra TiCoSb pela complicação no empastilhamento, a amostra mostrou-se muito frágil e quebradiça.
- A amostra do composto TiCoSb ficou confinada por cerca de 14 meses e ao ser submetida a difração de raios X se manteve estável conservando as características cristalográficas (assim como as outras).

## 6.1 Perspectivas

- Realizar medidas para obtenção do coeficiente Seebeck.
- Empastilhar as amostras com solvente invisível a Espectroscopia de Impedância.
- Realizar medidas de espectroscopia Raman.
- Aumentar o tempo de MM das amostras.
- Reorganizar a estequiometria da amostra NbFeSb e realizar a síntese na tentativa de obtenção da fase pura.
- Realizar Medidas de condutividade nas amostras empastilhadas levando em consideração materiais semicondutores sólidos ao realizar as medidas no TCI.

---

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [1] DELGADO, F.; ABREU, M. W. d.; SILVA, T. d. F. B. d. A geopolítica das energias renováveis: considerações iniciais. 2018.
- [2] MARKIDES, C. N. The role of pumped and waste heat technologies in a high-efficiency sustainable energy future for the uk. *Applied Thermal Engineering*, Elsevier, v. 53, n. 2, p. 197–209, 2013.
- [3] (LLNL), L. L. N. L. *Energy, Water, and Carbon Informatics*. 2021. Url<https://fl-ow-charts.llnl.gov/>.
- [4] KREZ, J.; BALKE, B. Thermoelectric heusler compounds. In: *Heusler Alloys*. [S.l.]: Springer, 2016. p. 249–267.
- [5] GRAF, T.; FELSER, C.; PARKIN, S. S. Simple rules for the understanding of heusler compounds. *Progress in solid state chemistry*, Elsevier, v. 39, n. 1, p. 1–50, 2011.
- [6] TRITT, T. M. Thermoelectric phenomena, materials, and applications. *Annual review of materials research*, v. 41, n. 1, p. 433–448, 2011.
- [7] KANG, H. B. et al. Understanding oxidation resistance of half-heusler alloys for in-air high temperature sustainable thermoelectric generators. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 12, n. 32, p. 36706–36714, 2020.
- [8] ZHENG, J.-c. Recent advances on thermoelectric materials. *Frontiers of Physics in China*, Springer, v. 3, n. 3, p. 269–279, 2008.
- [9] SNYDER, G. J.; TOBERER, E. S. Complex thermoelectric materials. In: *Materials for sustainable energy: a collection of peer-reviewed research and review articles from Nature Publishing Group*. [S.l.]: World Scientific, 2011. p. 101–110.
- [10] TAVASSOLI, A. et al. On the half-heusler compounds nb<sub>1-x</sub>ti, zr, hf xfesb: Phase relations, thermoelectric properties at low and high temperature, and mechanical properties. *Acta materialia*, Elsevier, v. 135, p. 263–276, 2017.

- [11] SILVEIRA, J. W.; RESENDE, M. Competição no mercado internacional de nióbio: Um estudo econométrico. *Rio de Janeiro, UFRJ*, 2013.
- [12] DUARTE, H. A. Ferro-um elemento químico estratégico que permeia história, economia e sociedade. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 42, p. 1146–1153, 2020.
- [13] BRASIL, A. d. M. Anuário mineral brasileiro: Principais substâncias metálicas. Available in: [https://www.gov.br/anm/ptbr/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economiamineral/anuario-mineral/anuario-mineralbrasileiro/copy\\_of\\_AMB2019\\_anobase2018\\_FINAL.pdf/view](https://www.gov.br/anm/ptbr/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economiamineral/anuario-mineral/anuario-mineralbrasileiro/copy_of_AMB2019_anobase2018_FINAL.pdf/view). Access, v. 18, 2020.
- [14] RIETVELD, H. M. The rietveld method. *Physica Scripta*, IOP Publishing, v. 89, n. 9, p. 098002, 2014.
- [15] HEUSLER, F. Über magnetische manganlegierungen. *Verh. Dtsch. Phys. Ges*, v. 5, n. 12, p. 219, 1903.
- [16] BRADLEY, A. J.; RODGERS, J. The crystal structure of the heusler alloys. *Proceedings of the royal society of london. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, The Royal Society London, v. 144, n. 852, p. 340–359, 1934.
- [17] FELSER, C. et al. Basics and prospective of magnetic heusler compounds. *APL materials*, AIP Publishing LLC/AIP Publishing, v. 3, n. 4, p. 041518, 2015.
- [18] WEBSTER, P. Magnetic and chemical order in heusler alloys containing cobalt and manganese. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Elsevier, v. 32, n. 6, p. 1221–1231, 1971.
- [19] WEBSTER, P.; ZIEBECK, K. Magnetic and chemical order in heusler alloys containing cobalt and titanium. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Elsevier, v. 34, n. 10, p. 1647–1654, 1973.
- [20] JEITSCHKO, W. Transition metal stannides with mgagas and mncu2al type structure. *Metallurgical Transactions*, Springer, v. 1, n. 11, p. 3159–3162, 1970.
- [21] ISHIDA, S. et al. Band theory of  $\text{Co}_2\text{MnSn}$ ,  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  and  $\text{Co}_2\text{TiAl}$ . *Journal of Physics F: Metal Physics*, IOP Publishing, v. 12, n. 6, p. 1111, 1982.
- [22] ISHIDA, S. et al. Search for half-metallic compounds in  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  ( $z = \text{iiib, ivb, vb}$  element). *Journal of the Physical Society of Japan*, The Physical Society of Japan, v. 64, n. 6, p. 2152–2157, 1995.
- [23] GROOT, R. D. et al. New class of materials: half-metallic ferromagnets. *Physical Review Letters*, APS, v. 50, n. 25, p. 2024, 1983.

- [24] YANG, F. et al. Multistep magnetic switching in single-crystal (001)  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  films. *Physical Review B*, APS, v. 65, n. 17, p. 174410, 2002.
- [25] NIKOLAEV, K. et al. Heusler alloy based current-perpendicular-to-the-plane giant magnetoresistance heads for high density magnetic recording. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 103, n. 7, p. 07F533, 2008.
- [26] NIKOLAEV, K. et al. “all-heusler alloy” current-perpendicular-to-plane giant magnetoresistance. *Applied Physics Letters*, American Institute of Physics, v. 94, n. 22, p. 222501, 2009.
- [27] CHILDRESS, J. R.; JR, R. E. F. Magnetic recording read head sensor technology. *Comptes Rendus Physique*, Elsevier, v. 6, n. 9, p. 997–1012, 2005.
- [28] HICKEY, M. et al. Spin injection between epitaxial  $\text{Co}_{2.4}\text{Mn}_{1.6}\text{Ga}$  and an InGaAs quantum well. *Applied Physics Letters*, American Institute of Physics, v. 86, n. 25, p. 252106, 2005.
- [29] DAMSGAARD, C. et al. l, so mariager, cs jacobsen, and jb hansen. *J. Appl. Phys*, v. 105, p. 124502, 2009.
- [30] IDRISSE, S. et al. Half-metallicity and magnetism in the full heusler alloy  $\text{Fe}_2\text{MnSi}$  with  $\text{L}_{21}$  and  $\text{X}_A$  stability ordering phases. *Journal of Low Temperature Physics*, Springer, v. 202, n. 3, p. 343–359, 2021.
- [31] BHATTACHARYA, S. et al. Effect of Sb doping on the thermoelectric properties of Ti-based half-Heusler compounds,  $\text{Ti}_{1-x}\text{Sb}_x$ . *Applied Physics Letters*, American Institute of Physics, v. 77, n. 16, p. 2476–2478, 2000.
- [32] HUANG, L. et al. Thermal conductivity reduction by isoelectronic elements V and Ta for partial substitution of Nb in half-Heusler  $\text{Nb}_{(1-x)/2}\text{V}_{(1-x)/2}\text{Ta}_x\text{CoSb}$ . *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 124, p. 102469–102476, 2015.
- [33] NIELSCH, K. et al. Thermoelectric nanostructures: from physical model systems towards nanograined composites. *Advanced Energy Materials*, Wiley Online Library, v. 1, n. 5, p. 713–731, 2011.
- [34] CULP, S. R. et al. (Zr, Hf)  $\text{Co}(\text{Sb}, \text{Sn})$  half-Heusler phases as high-temperature ( $> 700^\circ\text{C}$ ) p-type thermoelectric materials. *Applied Physics Letters*, American Institute of Physics, v. 93, n. 2, p. 022105, 2008.
- [35] ASAHI, R. et al. Materials design and development of functional materials for industry. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 20, n. 6, p. 064227, 2008.

- [36] HAZAMA, H. et al. Improvement of thermoelectric properties for half-Heusler tinism by interstitial Ni defects. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 110, n. 6, p. 063710, 2011.
- [37] HOBBS, D. et al. Structural, chemical, electrical, and thermal properties of n-type NbFeSb. *Inorganic Chemistry*, ACS Publications, v. 58, n. 3, p. 1826–1833, 2019.
- [38] ZOU, M. et al. Fabrication and thermoelectric properties of fine-grained tinism compounds. *Journal of Solid State Chemistry*, Elsevier, v. 182, n. 11, p. 3138–3142, 2009.
- [39] ZOU, M. et al. Synthesis and thermoelectric properties of fine-grained FeVsb system half-Heusler compound polycrystals with high phase purity. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 43, n. 41, p. 415403, 2010.
- [40] BENDE, D.; GRIN, Y.; WAGNER, F. Chemical bonding in MgAgAs-type compounds. In: *Heusler Alloys*. [S.l.]: Springer, 2016. p. 133–156.
- [41] AMBROSE, T.; KREBS, J.; PRINZ, G. Magnetic properties of single crystal Co<sub>2</sub>MnGe Heusler alloy films. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 87, n. 9, p. 5463–5465, 2000.
- [42] MELNYK, G. et al. The antimony-iron-niobium (Sb-Fe-Nb) system. *Journal of Phase Equilibria*, Springer, v. 20, n. 2, p. 113–118, 1999.
- [43] SAAL, J. E. et al. Materials design and discovery with high-throughput density functional theory: the open quantum materials database (OQMD). *JOM*, Springer, v. 65, n. 11, p. 1501–1509, 2013.
- [44] EVERS, C. B. et al. Ternary transition metal antimonides and bismuthides with MgAgAs-type and filled NiAs-type structure. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 252, n. 1-2, p. 93–97, 1997.
- [45] SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, Elsevier, v. 46, n. 1-2, p. 1–184, 2001.
- [46] LI, X. et al. Thermodynamic approaches to determine the vacancy concentration in defective Nb<sub>1-x</sub>CoSb half-Heusler thermoelectric materials. *Acta Materialia*, Elsevier, v. 228, p. 117736, 2022.
- [47] GRYTSIV, A. et al. Interaction of skutterudites with contact materials: A metallurgical analysis. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, Springer, v. 41, n. 4, p. 365–377, 2020.

- [48] ZEIER, W. G. et al. Using the 18-electron rule to understand the nominal 19-electron half-Heusler NbCoSb with Nb vacancies. *Chemistry of Materials*, ACS Publications, v. 29, n. 3, p. 1210–1217, 2017.
- [49] UR, S.-C. Thermoelectric properties of half-Heusler TiCoSb synthesized by mechanical alloying process. *Korean Journal of Materials Research*, Materials Research Society of Korea, v. 21, n. 10, p. 542–545, 2011.
- [50] ROGL, G. et al. Mechanical properties of half-Heusler alloys. *Acta Materialia*, Elsevier, v. 107, p. 178–195, 2016.
- [51] HONG, A. et al. Full-scale computation for all the thermoelectric property parameters of half-Heusler compounds. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 6, n. 1, p. 1–12, 2016.
- [52] SCHWALL, M.; BALKE, B. Niobium substitution in Zr<sub>0.5</sub>Hf<sub>0.5</sub>NiSn based Heusler compounds for high power factors. *Applied Physics Letters*, American Institute of Physics, v. 98, n. 4, p. 042106, 2011.
- [53] BARTHOLOMÉ, K. et al. Thermoelectric modules based on half-Heusler materials produced in large quantities. *Journal of Electronic Materials*, Springer, v. 43, n. 6, p. 1775–1781, 2014.
- [54] LI, S. et al. Synthesis and thermoelectric properties of half-Heusler alloy YnBi. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing LLC, v. 117, n. 20, p. 205101, 2015.
- [55] GLEITER, H. Nanocrystalline materials. In: *Advanced Structural and Functional Materials*. [S.l.]: Springer, 1991. p. 1–37.
- [56] SURYANARAYANA, C. Recent developments in nanostructured materials. *Advanced Engineering Materials*, Wiley Online Library, v. 7, n. 11, p. 983–992, 2005.
- [57] SURYANARAYANA, C. Metallic glasses. *Bulletin of Materials Science*, Springer, v. 6, n. 3, p. 579–594, 1984.
- [58] SURYANARAYANA, C.; INOUE, A. *Bulk metallic glasses*. [S.l.]: CRC press, 2017.
- [59] TREBIN, H.-R. *Quasicrystals: structure and physical properties*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2003.
- [60] GAO, M. C. et al. High-entropy alloys in hexagonal close-packed structure. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Springer, v. 47, n. 7, p. 3322–3332, 2016.
- [61] LU, L.; LAI, M. Formation of new materials in the solid state by mechanical alloying. *Materials & Design*, Elsevier, v. 16, n. 1, p. 33–39, 1995.

- [62] SHARMA, S.; SURYANARAYANA, C. Mechanical crystallization of fe-based amorphous alloys. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 102, n. 8, p. 083544, 2007.
- [63] EL-ESKANDARANY, M. The history and necessity of mechanical alloying. *Mechanical Alloying*, Oxford: William Andrew Publishing, v. 2, p. 13–47, 2015.
- [64] SHUAI, C. et al. Mechanical alloying of immiscible metallic systems: process, microstructure, and mechanism. *Advanced Engineering Materials*, Wiley Online Library, v. 23, n. 4, p. 2001098, 2021.
- [65] TUNGSTEN Carbide Grinding Jar. <https://www.maxcarbide.com/collections/tungsten-carbide-grinding-jar-32>. Acessado em 26/11/2022.
- [66] PANCHBHAI, A. S. et al. Wilhelm conrad röntgen and the discovery of x-rays: Revisited after centennial. *Journal of Indian academy of oral medicine and radiology*, Medknow Publications, v. 27, n. 1, p. 90, 2015.
- [67] PECHARSKY, V.; ZAVALIJ, P. *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2008.
- [68] CULLITY, B. D. *Elements of X-ray Diffraction*. [S.l.]: Addison-Wesley Publishing, 2001.
- [69] KITTEL, C.; MCEUEN, P. *Kittel's Introduction to Solid State Physics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2018.
- [70] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Festkörperphysik*. [S.l.]: Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2001.
- [71] CALLISTER, W. D. An introduction: material science and engineering. *John Wiley and Sons Inc*, 2007.
- [72] HÖHNE, G. et al. *Differential scanning calorimetry*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2003.
- [73] PARWANI, K. Thermal analysis of cobalt chloride using dsc. *International Journal of Science and Research (IJSR)*, v. 8, n. 6, p. 1479–1483, 2019.
- [74] BELSKY, A. et al. New developments in the inorganic crystal structure database (icsd): accessibility in support of materials research and design. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, International Union of Crystallography, v. 58, n. 3, p. 364–369, 2002.

- [75] LEMOS, A. B. Generalidades da análise térmica. *ITAL–Instituto de Tecnologia de Alimentos–Boletim de Tecnologia e de Desenvolvimento de Embalagens. Julho/agosto/setembro*, v. 15, 2003.
- [76] AMIRUDIN, A.; THIENY, D. Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals. *Progress in organic coatings*, Elsevier, v. 26, n. 1, p. 1–28, 1995.
- [77] CHINAGLIA, D. et al. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, SciELO Brasil, v. 30, p. 4504–1, 2008.
- [78] MAHAN, G. Figure of merit for thermoelectrics. *Journal of applied physics*, American Institute of Physics, v. 65, n. 4, p. 1578–1583, 1989.
- [79] KUMAR, C. S. *UV-VIS and photoluminescence spectroscopy for nanomaterials characterization*. [S.l.]: Springer, 2013.
- [80] PAVIA, D. L. et al. Introdução à espectroscopia: Tradução da 4<sup>a</sup> edição norte-americana. *São Paulo: Cengage Learning*, 2010.
- [81] WOOD, D.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. *Physical review B*, APS, v. 5, n. 8, p. 3144, 1972.
- [82] INSTRUMENTS, T. Sdt q600 specifications. *New Castle*, 2010.
- [83] GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica dc em sólidos: como efetuá-las corretamente. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 25, p. 639–647, 2002.
- [84] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.
- [85] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.
- [86] GIANNOZZI, P. et al. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics: Condensed matter*, IOP Publishing, v. 21, n. 39, p. 395502, 2009.
- [87] GIANNOZZI, P. et al. Advanced capabilities for materials modelling with quantum espresso. *Journal of physics: Condensed matter*, IOP Publishing, v. 29, n. 46, p. 465901, 2017.
- [88] ENGEL, E.; DREIZLER, R. M. Density functional theory. an advanced course. 2011.

- [89] MONTEIRO, J. R. d. M. Estudo ab initio por dft+u de monocamadas de  $\text{sn}_{(1-x)}\text{seag}_{(x)}$ ,  $\text{snse}_{(1-x)}\text{ag}_{(x)}$  e  $\text{znx}$  ( $x=0, s, se, te$ ). 2021. 222 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2021.
- [90] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, APS, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.
- [91] MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, APS, v. 13, n. 12, p. 5188, 1976.
- [92] KOKALJ, A. Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale. *Computational Materials Science*, Elsevier, v. 28, n. 2, p. 155–168, 2003.
- [93] SETYAWAN, W.; CURTAROLO, S. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. *Computational materials science*, Elsevier, v. 49, n. 2, p. 299–312, 2010.
- [94] SEYBOLT, A. Solid solubility of oxygen in columbium. *JOM*, Springer, v. 6, n. 6, p. 774–776, 1954.
- [95] II, R. W. S.; SOLOMON, S. C. Mercury: Internal structure and thermal evolution. *Icarus*, Elsevier, v. 23, n. 2, p. 192–205, 1974.
- [96] SCHIFERL, D. 50-kilobar gasketed diamond anvil cell for single-crystal x-ray diffractometer use with the crystal structure of sb up to 26 kilobars as a test problem. *Review of Scientific Instruments*, AIP, v. 48, n. 1, p. 24–30, 1977.
- [97] PEDERSEN, S. V. et al. Novel synthesis and processing effects on the figure of merit for nbcosn, nbfesb, and zrnisn based half-heusler thermoelectrics. *Journal of Solid State Chemistry*, Elsevier, v. 285, p. 121203, 2020.
- [98] PANG, H.-J. et al. Mode grüneisen parameters of an efficient thermoelectric half-heusler. *Journal of applied physics*, AIP Publishing LLC, v. 124, n. 19, p. 195107, 2018.
- [99] LOMNITSKA, Y. F. Interaction of niobium and iron with stibium. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Springer, v. 47, n. 7, p. 447–450, 2008.
- [100] DEGEN, T. et al. The highscore suite. *Powder diffraction*, Cambridge University Press, v. 29, n. S2, p. S13–S18, 2014.
- [101] MAZZOCCHI, V.; PARENTE, C. Refinement of the ferri-and paramagnetic phases of magnetite from neutron multiple diffraction data. *Journal of applied crystallography*, International Union of Crystallography, v. 31, n. 5, p. 718–725, 1998.

- [102] PONOMAREV, V. et al. Study on the structure and lattice dynamics of  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  crystals in the 300–1000 K range. *Kristallografiya*, v. 26, n. 2, p. 341–348, 1981.
- [103] GAO, W.; LI, Z.; SAMMES, N. M. *Introduction to Electronic Materials for Engineers, an*. [S.l.]: World Scientific Publishing Company, 2011.
- [104] WEI, G.; NIGEL, M. *An Introduction to Electronic and Ionic Materials*. [S.l.]: World Scientific: Colorado, USA, 2011.
- [105] SINGLETON, J. *Band theory and electronic properties of solids*. [S.l.]: Oxford University Press, 2001. v. 2.
- [106] HAN, J. et al. Hopping conduction in Mn-doped ZnO. *Applied Physics Letters*, American Institute of Physics, v. 82, n. 1, p. 67–69, 2003.
- [107] MELNYK, G. et al. Thermoelectric properties of ternary transition metal antimonides. *Journal of alloys and compounds*, Elsevier, v. 296, n. 1-2, p. 235–242, 2000.
- [108] MOHAMED, M. et al. Tuning of the electronic and phononic properties of  $\text{NbFeSb}$  half-Heusler compound by Sn/Hf co-doping. *Acta Materialia*, Elsevier, v. 196, p. 669–676, 2020.
- [109] YOUNG, D. et al. Thermoelectric properties of pure and doped  $\text{FeSb}$  ( $m = \text{V}, \text{Nb}$ ). *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 87, n. 1, p. 317–321, 2000.
- [110] TIAN, Y. et al. Defect charging and resonant levels in half-Heusler  $\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ . *Materials Today Physics*, Elsevier, v. 16, p. 100278, 2021.
- [111] KAHIU, J. N. et al. Optimized electronic performance in half-Heusler Ti-doped  $\text{NbFeSb}$  materials by stoichiometric tuning at the Fe and Sb sites. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 891, p. 162033, 2022.
- [112] ZERROUKI, T. et al. First-principles calculations to investigate structural stabilities, mechanical and optoelectronic properties of  $\text{NbCoSb}$  and  $\text{NbFeSb}$  half-Heusler compounds. *International Journal of Quantum Chemistry*, Wiley Online Library, v. 121, n. 8, p. e26582, 2021.
- [113] NAYDENOV, G. A. et al. Huge power factor in p-type half-Heusler alloys  $\text{NbFeSb}$  and  $\text{TaFeSb}$ . *Journal of Physics: Materials*, IOP Publishing, v. 2, n. 3, p. 035002, 2019.
- [114] FANG, T. et al. Electronic structure and thermoelectric properties of p-type half-Heusler compound  $\text{NbFeSb}$ : a first-principles study. *RSC advances*, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 13, p. 10507–10512, 2016.

- [115] JOSHI, G. et al. Nbfesb-based p-type half-heuslers for power generation applications. *Energy & Environmental Science*, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 12, p. 4070–4076, 2014.
- [116] GOLDSMID, H.; SHARP, J. Estimation of the thermal band gap of a semiconductor from seebeck measurements. *Journal of electronic materials*, Springer, v. 28, n. 7, p. 869–872, 1999.
- [117] HOFER, L.; PEEBLES, W. Preparation and x-ray diffraction studies of a new cobalt carbide<sup>1</sup>. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 69, n. 4, p. 893–899, 1947.
- [118] HUANG, L. et al. A new n-type half-heusler thermoelectric material nbcosb. *Materials Research Bulletin*, Elsevier, v. 70, p. 773–778, 2015.
- [119] FERLUCCIO, D. A. et al. Impact of nb vacancies and p-type doping of the nbcosn–nbcosb half-heusler thermoelectrics. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 20, n. 6, p. 3979–3987, 2018.
- [120] RICCI, F. et al. Gapped metals as thermoelectric materials revealed by high-throughput screening. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 34, p. 17579–17594, 2020.
- [121] MALYI, O. I. et al. Spontaneous non-stoichiometry and ordering in degenerate but gapped transparent conductors. *Matter*, Elsevier, v. 1, n. 1, p. 280–294, 2019.
- [122] HUANG, L. et al. Enhanced thermoelectric performance of nominal 19-electron half-heusler compound nbcosb with intrinsic nb and sb vacancies. *Materials Today Physics*, Elsevier, v. 20, p. 100450, 2021.
- [123] XIA, K. et al. Enhanced thermoelectric performance in 18-electron nb<sub>0.8</sub>cosb half-heusler compound with intrinsic nb vacancies. *Advanced Functional Materials*, Energy Frontier Research Centers (EFRC)(United States). *Solid-State Solar ...*, v. 28, n. 9, 2018.
- [124] HUANG, L. et al. The effects of excess co on the phase composition and thermoelectric properties of half-heusler nbcosb. *Materials*, MDPI, v. 11, n. 5, p. 773, 2018.
- [125] WASILEWSKI, R. Thermal expansion of titanium and some ti-o alloys. *Transactions of the Metallurgical Society of Aime*, v. 221, n. 6, p. 1231–1235, 1961.
- [126] SZYTULA, Z.; TOMKOWICZ, Z.; TUROWSKI, M. Crystal structure and magnetic properties of heusler-type alloys mtisb(m= ni, co, fe) and fe<sub>2</sub>tisn. *Acta Phys. Polon.*, n. 1, p. 147–149, 1973.

- [127] WANG, L. et al. Thermoelectric performance of half-Heusler compounds  $\text{TiNiSn}$  and  $\text{TiCoSb}$ . *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 105, n. 1, p. 013709, 2009.
- [128] JOSHI, H. et al. Electronic, and thermoelectric properties of half-Heusler compounds  $\text{MCoSb}$  ( $\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$ ): a first principles study. *Materials Research Express*, IOP Publishing, v. 6, n. 6, p. 066307, 2019.
- [129] YOUNG, R. A. *The Rietveld method*. [S.l.]: International Union of Crystallography, 1993. v. 5.
- [130] DINNEBIER, R. E.; BILLINGE, S. Powder diffraction theory and practice. 2008. *Cerca con Google*.
- [131] WILL, G. *Powder diffraction: The Rietveld method and the two stage method to determine and refine crystal structures from powder diffraction data*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2006.
- [132] TOBY, B. H. R factors in Rietveld analysis: how good is good enough? *Powder diffraction*, Cambridge University Press, v. 21, n. 1, p. 67–70, 2006.
- [133] MOTE, V.; PURUSHOTHAM, Y.; DOLE, B. Williamson-hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles. *Journal of theoretical and applied physics*, Springer, v. 6, n. 1, p. 1–8, 2012.
- [134] UNGÁR, T. Characterization of nanocrystalline materials by x-ray line profile analysis. *Journal of materials science*, Springer, v. 42, n. 5, p. 1584–1593, 2007.

---

# Método de Rietveld

---

## A.0.1 Método de Rietveld

A principal característica do Método de Rietveld (MR) é a possibilidade de ajustar dados de difração teóricos a dados de difração experimentais. Estes dados de difração consistem em um conjunto de picos individuais, cuja posição, intensidade, largura, área e até a forma dependem dos tipos de átomos e de suas distribuições na estrutura interna dos cristais [129, 130].

O MR é um procedimento de refinamento de mínimos quadrados em que valores experimentais das intensidades individuais a cada  $2\theta$  (obtidos a partir de medidas de varredura por passo (step-scanning) de padrões de difração de pó) são empregados e ajustados aos valores calculados até que se obtenha o melhor fit possível [131]. No MR, é necessário empregar uma função que descreva os perfis de pico, a função mais comum utilizada é a Pseudo-Voigt, uma adição parcial de uma função Gaussiana e de uma Lorentziana (convolução), isto porque os picos apresentam sobreposições similares a Gaussianas com quedas bem suaves como de uma Lorentziana [129]. A quantidade  $S$  a ser minimizada em termos dos valores numéricos de intensidade  $y_i$  é:

$$S = \sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2, \quad (\text{A.1})$$

onde:

- $w_i = 1/y_{oi}$ ;
- $y_{oi}$  = intensidade observada no  $i$ -ésimo passo;
- $y_{ci}$  = intensidade calculada no  $i$ -ésimo passo.

O peso,  $w_i$ , é calculado a partir da variância em  $y_{oi}$ , portanto reflete apenas a dispersão ou variabilidade do conjunto de valores das intensidades observadas e não consideram a dispersão nas intensidades calculadas [129].

A intensidade integrada ( $I_{hkl}$ ), pode ser determinada numericamente pela seguinte relação:

$$I_{hkl} = \sum_{i=1}^j (y_{ci} - b_i), \quad (\text{A.2})$$

$b_i$  é a contribuição do background,  $j$  o número total de pontos medidos na faixa de picos.

A intensidade integrada depende da estrutura atômica, parâmetros instrumentais, amostra e múltiplos fatores [129]. A intensidade integrada calculada na difração de pó, pode ser expressa como:

$$I_{hkl} = S \times M_{hkl} \times L_{\theta} \times A_{\theta} \times P_{hkl} \times |F_{hkl}|^2, \quad (\text{A.3})$$

onde:

- $S$  é o fator de escala, normaliza as intensidades observadas com as intensidades calculadas;
- $M_{hkl}$  é o fator de multiplicidade, representa a presença de múltiplos pontos com simetria equivalente na rede recíproca;
- $L_{\theta}$  multiplicador de Lorentz, está associado a geometria do difratômetro;
- $A_{\theta}$  é o multiplicador de absorção, responsável pela absorção dos raios incididos e refratados e pela porosidade não nula da amostra na forma de pó;
- $P_{hkl}$  é o fator de orientação preferencial associado aos desvios de aleatoriedade na distribuição e orientação dos grãos;
- $F_{hkl}$  é o fator de estrutura.

Combinando a equação A.2 a A.3, a intensidade calculada para uma fase é:

$$y_{ci} = S \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + b_i, \quad (\text{A.4})$$

o subscrito  $k$  representa os índices de Miller  $hkl$  e  $\phi$  a função do perfil de reflexão.

Para várias fases a equação A.4 torna-se:

$$y_{ci} = \sum_t S_t \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + b_i, \quad (\text{A.5})$$

o índice  $t$  está associado as varias fases.

A qualidade do refinamento de mínimos quadrados é indicada por algumas funções residuais:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{S}{\sum_i w_i y_{oi}^2}} \quad (\text{A.6})$$

e

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{(N - P)}{\sum_i w_i y_{oi}^2}}, \quad (\text{A.7})$$

$N$  é a quantidade de passos e  $P$  a quantidade de parâmetros utilizados no refinamento.

O fator estatístico  $R_{wp}$  permite que a avaliação dos valores das intensidades medidas sejam comparadas as intensidades esperadas  $R_{exp}$  [132]. O  $\chi^2$  (razão entre  $R_{wp}$  e  $R_{exp}$ ) pode ser empregado para averiguar a qualidade dos ajustes a cada ciclo do refinamento [130]. O valor ideal que  $\chi^2$  pode assumir é 1, valores menores que 1 podem ser associados a erros estatísticos ou aos dados de entrada, já valores maiores que 1 podem ser associados aos erros devido a escolha da função perfil [132].

### A.0.2 Tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina

Cristais ideais possuem extensão estrutural em todas as direções com propagações que se estendem ao infinito. Cristais reais são constituídos de vários cristais menores (cristalitos com tamanhos e orientações aleatórias) e imperfeições internas que produzem desvios na perfeição de sua cristalinidade. O resultado destes desvios é um alargamento nos picos de difração [133].

A partir da análise da largura dos picos de difração é possível mensurar o tamanho médio de cristalito e a microdeformação da rede. As fontes de deformações da rede podem ser os deslocamentos da rede, junções triplas, tensões de contato ou sinterização, falhas de coerência, entre outros [134].

O tamanho médio de cristalito para picos de difração com alargamentos isotrópicos e homogêneos podem ser calculados a partir da relação de Debye-Scherrer:

$$D = \frac{0,91\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta}, \quad (\text{A.8})$$

a microdeformação é calculada usando a seguinte relação:

$$\varepsilon = \frac{\beta_{hkl}}{4 \tan \theta}, \quad (\text{A.9})$$

$\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $\theta$  o ângulo de difração,  $\beta_{hkl}$  é a largura a meia altura correspondente a cada pico de difração,  $D$  o tamanho de cristalito e  $\varepsilon$  a microdeformação da rede cristalina.

Assumindo que as contribuições do alargamento de picos se devem unicamente ao tamanho médio de cristalito e a deformação da rede, levando em consideração a independência entre ambos [133], largura dos picos será:

$$\beta_{hkl} \cos \theta = 4\varepsilon \sin \theta + \frac{0,91\lambda}{D} \quad (\text{A.10})$$

Para muitos casos, a suposição de homogeneidade e isotropia não é cumprida, portanto as equações descritas acima podem sofrer variações.