

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

EFEITOS DA APLICAÇÃO DE ALTAS PRESSÕES
SOBRE COMPOSTOS COM ESTRUTURA DE
ESCUTERUDITA¹

Airton Carlos Kraemer

Dissertação realizada sob orientação do Prof. Dr. João Alziro Herz da Jornada e do Dr. Cláudio Antônio Perotoni, apresentada ao Instituto de Física da UFRGS, em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Porto Alegre, dezembro de 2003

¹ Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e PRONEX/CNPq.

À Nanica e ao Bolacha, minha família.

Agradecimentos

Ao professor João Alziro Herz da Jornada, orientador deste trabalho de mestrado, pela oportunidade, confiança e entusiasmo contagiante.

Ao amigo e professor Cláudio Perottoni, com o qual conheci essa tal de escuterudita, pela dedicação, orientação e paciência (principalmente) demonstrada ao longo desses quase três anos de convivência.

A todos os amigos e colegas do Laboratório de Altas Pressões: Serjão, Serginho, Preto, Marcinha, Janete, Vinicius, ao pessoal da IC, Marcos, Antônio, Marcelo, que contribuíram para a realização deste trabalho. Um agradecimento especial à Naira sempre disposta a ajudar nos momentos difíceis e ao Altair pelas valiosas discussões quer seja sobre refinamento de estruturas cristalinas ou mesmo futebol.

Ao pessoal da biblioteca, em especial à Sílvia; da criogenia (Rodrigo, Péco e Luiz Antônio); da Oficina Mecânica (em especial ao Gérson pelo brilhante trabalho na nova DAC) pelo auxílio prestado em diversas ocasiões. Ao seu Valdomiro, exemplo de eficiência e também um grande amigo.

Ao seu Otelo (o incansável), pelas inúmeras vezes em que consertou o equipamento de raios X, a luz, a água, o detector, o ar condicionado, a cafeteira, ...

Gostaria de agradecer aos meus pais, exemplos de dedicação e carinho e por me ensinarem o que realmente importa nesta vida.

À Valquíria, pelo maior presente que um homem pode receber na vida, pelo carinho afeto e dedicação constante.

Ao Igor por me ensinar que a felicidade reside na simplificação das coisas.

Resumo

Neste trabalho foi estudado o comportamento em altas pressões e temperatura ambiente de dois compostos com estrutura de escuterudita, CoSb_3 e $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$. A determinação dos parâmetros das equações de estado isotérmicas, bem como a verificação das diferenças relativas nas curvas de compressibilidade desses compostos, foram os objetivos principais deste trabalho.

Ambos compostos foram sintetizados conforme rota proposta na literatura. O sucesso da síntese foi verificado por meio de difração de raios X, não sendo observada a presença de fases contaminantes. Como meio gerador de altas pressões foi utilizada uma câmara de bigornas de diamante (DAC). A evolução das estruturas destes compostos com a pressão foi acompanhada por meio de difração de raios X por dispersão em energia.

Até o limite de pressão estática de cerca de 14 GPa (definido pelas condições experimentais previamente existentes no laboratório), não foram observadas anomalias nas curvas de volume versus pressão desses compostos ou mesmo evidências de transições de fase. Com o objetivo de estender este limite de pressão, foram feitas melhorias na célula de alta pressão existente no laboratório, possibilitando assim a geração de pressões de até 40 GPa.

Três equações de estado isotérmicas foram ajustadas aos dados experimentais, utilizando como parâmetros no ajuste o módulo volumétrico isotrópico e sua derivada primeira com relação à pressão. Como resultado deste procedimento, verificou-se que a escuterudita com lantânio apresenta um módulo volumétrico ligeiramente menor que o CoSb_3 , sendo, portanto, mais compressível, apesar da presença do íon lantânio preenchendo as cavidades deste composto.

Foi observada também uma mudança na compressibilidade da escuterudita CoSb_3 acima de 20 GPa, devido, talvez, ao congelamento do meio transmissor de pressão ou ao pinçamento do rubi (calibrante de pressão) entre as bigornas da DAC. O CoSb_3 foi comprimido até a pressão de 40 GPa, apresentando indícios de um estranho comportamento na seqüência decrescente de pressão. Após a descompressão, o parâmetro de rede desse composto, a pressão ambiente, mostrou-se maior que o da fase original. Este aumento do parâmetro de rede não foi acompanhado de alterações significativas do espectro de difração de raios X. Este efeito anômalo deve ser sujeito a verificação por meio de novos experimentos.

Abstract

In this work we studied the pressure induced structural modification of two compounds with the skutterudite structure, namely CoSb_3 and $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$. The main objectives of this work were the determination of the isothermal equation of state for both compounds, and the identification of the effect of the Lanthanum ion in the skutterudite structure under high pressure.

Both compounds were synthesized according to a route previously described in the literature. The synthesis was checked by x-ray diffraction, and no contaminant phase was found in the samples. The structural evolution under high pressure was followed by energy-dispersive x-ray diffraction *in situ*, using a diamond anvil cell (DAC).

None anomaly in the compressibility nor evidences of any phase transition were observed up to 14 GPa (the limiting pressure given the experimental conditions previously available in the laboratory). Several improvements were done in the high-pressure cell, aiming to extend the pressure range experimentally accessible in our laboratory to 40 GPa.

Three different equations of state were fitted to the experimental data, using as free parameters the isotropic bulk modulus and its first pressure derivative. As a result of this procedure, it was verified that the lanthanum-filled skutterudite has a bulk modulus slightly inferior to that of CoSb_3 , despite the presence of the lanthanum ion inside the cavities of the former.

A compressibility change was observed for CoSb_3 above 20 GPa, perhaps as a consequence of freezing of the pressure-transmitting medium or maybe due the squeezing of the ruby (pressure gauge) between the diamond anvils. When CoSb_3 was compressed up to 40 GPa, the decreasing pressure sequence showed evidences for an unexpected behavior: the lattice parameter of this compound at ambient pressure was greater than that of the original phase. The increase in lattice parameter was not accompanied by any significant change in the x-ray diffraction pattern of the new phase. This anomalous effect should be subjected to further experimentation.

Conteúdo

Introdução	1
II Considerações Gerais	4
II.1 Representação de estruturas cristalinas por meio de poliedros de primeira coordenação e principais efeitos da aplicação de altas pressões	4
II.2 A estrutura de escuterudita	7
II.3 Principais efeitos da aplicação de pressão sobre a matéria condensada	15
II.4 Equações de estado de sólidos sob compressão isotrópica	21
III Procedimento Experimental	28
III.1 A geração de altas pressões	28
III.2 Preparação da gaxeta e calibração de pressão	34
III.3 Difração de raios X por dispersão em energia	39
III.4 Síntese das escuteruditas CoSb_3 e $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$	44
III.5 Análise por difração de raios X	45
IV Resultados e Discussões	49
IV.1 Resultados obtidos com a DAC original até 14 GPa	49
IV.2 Resultados obtidos com a nova DAC	52
IV.3 Comportamento do composto CoSb_3 acima de 20 GPa	58
V Conclusões	65
VI Apêndice	68
VI.1 Confecção do núcleo central da câmara de bigornas de diamante – DAC..	68
VI.2 Preparação das bigornas de diamante utilizadas na DAC.....	70
Anexos	74
Referências Bibliográficas	78

Capítulo 1

Introdução

Os compostos CoSb_3 e $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ apresentam estrutura de escuterudita e têm sido objeto de intensa investigação nos últimos anos, especialmente devido às suas excelentes propriedades termoelétricas. De fato, estes compostos apresentam um elevado fator de mérito termoelétrico² ($ZT \approx 1,4$ para $T = 10^3$ K [1]), próximo ao limite superior já observado.

Dispositivos construídos com esses materiais (utilizados para refrigerar microprocessadores e componentes eletrônicos) possuem um rendimento termodinâmico equivalente a 10% do limite teórico (ciclo de Carnot). Para comparação, um refrigerador doméstico possui um rendimento de aproximadamente 30% do limite teórico (equivalente a $ZT \approx 4$) [2]. A síntese de materiais com coeficientes de mérito $ZT \approx 4$ representaria uma verdadeira revolução tecnológica. Dispositivos refrigeradores sem partes móveis, fluidos ou componentes mecânicos, poderiam substituir com vantagens os atuais, em um mercado da ordem de bilhões de dólares por ano [2]. Do ponto de vista físico, não há razões para que este valor de ZT não seja alcançado ou até mesmo ultrapassado, para temperaturas próximas à ambiente [3].

Compostos com estrutura de escuterudita, apresentam fórmula geral do tipo MX_3 onde M é um metal, X um não metal e \square representa um sítio que pode ser preenchido (total ou parcialmente) por íons de terras-raras (com lantânio, no caso do $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$) ou estar vazio (como no CoSb_3) [4]. Os íons, que ocupam o sítio \square se encontram fracamente ligados à estrutura, e apresentam um movimento de oscilação em torno da posição de equilíbrio com grande amplitude [1]. Essa vibração, conhecida como “modos de chocalho” (do inglês *rattling modes*), reduz drasticamente a condutividade térmica da rede elevando assim o coeficiente de mérito termoelétrico. A presença de cavidades sugere que estes compostos podem exibir

² O fator de mérito termoelétrico é definido como $ZT = T(S^2\sigma\lambda^{-1})$, onde S é o coeficiente Seebeck (V K^{-1}), σ é a condutividade elétrica ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$), λ é a condutividade térmica ($\text{W K}^{-1}\text{m}^{-1}$) e T é a temperatura (K).

alguma espécie de transição de fase em altas pressões, tendo em vista que a aplicação de pressão favorecerá um estado de menor volume. Além disso, a investigação desse tipo de estrutura em altas pressões configura um campo ainda pouco explorado [5] e, portanto, com grande interesse devido à possibilidade de obtenção de novas fases com potencial, inclusive, para a aplicação em dispositivos termoelétricos. Assim, por exemplo, não há na literatura estudos conduzidos no sentido de determinar o efeito do preenchimento das cavidades com íons fracamente ligados ao *framework* sobre a compressibilidade destes compostos. O número de compostos com estrutura de escuterudita cuja equação de estado já tenha sido determinada também é muito limitado.

Neste trabalho, utilizamos a pressão como parâmetro termodinâmico promotor das alterações dos estados de equilíbrio, visando observar possíveis transições de fase, bem como para determinar a compressibilidade destes compostos. É sabido que as alterações promovidas na energia livre de um sistema, induzidas pela variação de pressão, podem ser muito superiores às induzidas pela variação da temperatura [6].

Os compostos CoSb_3 e $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ foram estudados utilizando como meio gerador de pressão uma câmara de bigornas de diamante (DAC, da sigla inglesa para Diamond Anvil Cell) do tipo Piermarini-Block [7], construída no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados da UFRGS. Com a câmara originalmente disponível no Laboratório as amostras puderam inicialmente ser comprimidas até a pressão de 14 GPa. Este limite superior de pressão mostrou-se insuficiente para determinar com precisão as equações de estado destes dois compostos. Assim, foi necessário construir um novo núcleo gerador de pressão para a DAC e lapidar um novo par de diamantes com dimensões reduzidas. Com os novos componentes o intervalo de pressão estática foi estendido para cerca de 40 GPa (aproximadamente 400.000 atm), tornando possível a determinação dos parâmetros das equações de estado para esses dois compostos e a obtenção de indícios de um estranho comportamento exibido pelo CoSb_3 que será discutido em detalhe.

No capítulo 2 desta dissertação é descrita a estrutura de escuterudita e alguns modelos de representação dessas estruturas propostos pela literatura. Também serão abordadas algumas peculiaridades da utilização da pressão como parâmetro termodinâmico promotor de alterações das características físicas da matéria, juntamente com exemplos que demonstram a variedade de efeitos observáveis em altas pressões. Nesse mesmo capítulo é feita uma descrição das equações de estado utilizadas neste trabalho, bem como a comparação entre elas num amplo intervalo de pressão para um sólido hipotético com módulo volumétrico semelhante ao dos compostos estudados.

No capítulo seguinte são descritas as técnicas experimentais utilizadas neste trabalho, bem como a metodologia de aquisição e análise dos dados experimentais. Inicialmente é feita uma descrição detalhada do funcionamento da câmara de bigornas de diamante utilizada para gerar altas pressões. Também são descritas as técnicas de medida de pressão no interior da câmara e como são avaliadas as condições de hidrostaticidade experimentadas pela amostra. Posteriormente é apresentado o processo de síntese das escuteruditas estudadas, CoSb_3 e $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$, e a caracterização desses compostos por meio de difração de raios X. No final desse capítulo é descrita a técnica analítica utilizada nesse trabalho, a difração de raios X por dispersão em energia.

O capítulo 4 reúne os principais resultados obtidos no decorrer deste trabalho. Também é descrito o comportamento destas escuteruditas em altas pressões e suas equações de estado. O capítulo 4 se encerra com uma discussão dos indícios de um comportamento anômalo observado com a escuterudita CoSb_3 acima de 20 GPa.

No capítulo 5 são revistas as principais conclusões deste trabalho e definidas algumas estratégias a serem seguidas para a sua continuação.

Por último, a dissertação apresenta um apêndice no qual é descrito em detalhes o projeto e os procedimentos operacionais da fabricação do novo núcleo central da câmara de bigornas de diamante, bem como a escolha do material e a descrição do processo de preparação das bigornas de diamante utilizadas neste trabalho.

Capítulo 2

Considerações gerais

Neste capítulo são discutidas diferentes formas de representação das estruturas cristalinas dos compostos estudados neste trabalho, CoSb_3 e $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$. Também são discutidos alguns modelos utilizados na descrição de estruturas cristalinas, bem como os efeitos resultantes da aplicação da pressão. Por fim, é feita uma descrição das equações de estado utilizadas nesse trabalho para descrever o comportamento das escuteruditas em altas pressões.

2.1 Representação de estruturas cristalinas por meio de poliedros de primeira coordenação e principais efeitos da aplicação de altas pressões

Quando estudamos um composto em altas pressões estamos interessados, primeiramente, em compreender como essa estrutura “responde” à compressão, ou seja, compreender seu mecanismo de compressão.

Uma forma de facilitar essa análise consiste na idéia de “representar” a estrutura cristalina por um conjunto de poliedros regulares ao invés de um conjunto de pontos, o que permite uma melhor visualização e entendimento face à complexidade de certas estruturas cristalinas [8]. Nesse método, os vértices desses poliedros são ocupados por ânions, enquanto o centro geométrico é ocupado por um cátion, conforme ilustra a figura 2.1. A forma do poliedro, bem como os diferentes tipos de poliedros necessários para a representação de uma

estrutura, dependerá do seu grau de complexidade, podendo ser utilizados mais de um tipo de poliedro.

Cada tipo de poliedro possui seu próprio conjunto de propriedades, de acordo com os diferentes átomos que o compõe e das ligações químicas entre eles. Em geral, dois poliedros podem ser “conectados” por um vértice em comum (compartilhamento de um ânion), por uma aresta (dois ânions) ou por uma face (três ou mais ânions). Dois poliedros também podem estar ligados por forças moleculares fracas.

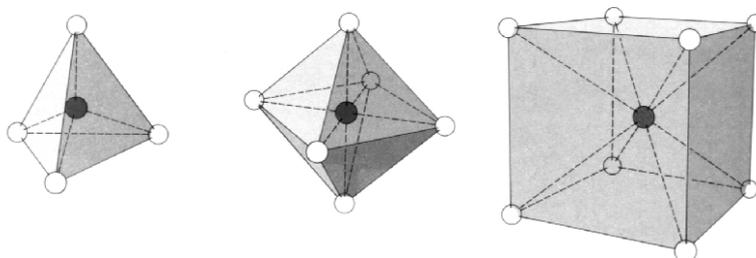


Figura 2.1: Estruturas poliédricas formadas por cátions polivalentes cercados por ânions de primeira coordenação, utilizadas para representação de estruturas cristalinas [8].

As mudanças na estrutura de um composto sob compressão podem ser representadas por rearranjos desses poliedros de primeira coordenação e podem ser classificadas em três categorias principais.

O encurtamento das ligações atômicas devido à diminuição do volume do próprio poliedro é o principal mecanismo de compressão para compostos iônicos. Esse efeito está ilustrado na figura 2.2a.

Poliedros ligados por vértices, em estruturas com baixo fator de empacotamento podem sofrer variações nos ângulos de ligações com poliedros vizinhos devido à pressão externa, sendo que essa mudança é “pequena” com relação aos átomos mais próximos (primeiros vizinhos), enquanto que os segundos vizinhos são aproximados consideravelmente, conforme ilustrado na figura 2.2b.

Compostos moleculares submetidos a altas pressões podem ter sua densidade aumentada pelo encurtamento das distâncias atômicas, sem comprimir diretamente os poliedros mas diminuindo somente a distância entre eles, como mostra a figura 2.2c.

A representação poliédrica também auxilia a compreender transições de fase através

do rearranjo dos poliedros de primeira coordenação, como por exemplo, para o óxido ReO_3 [9]. Em condições normais de temperatura e pressão este composto é um dos óxidos com a

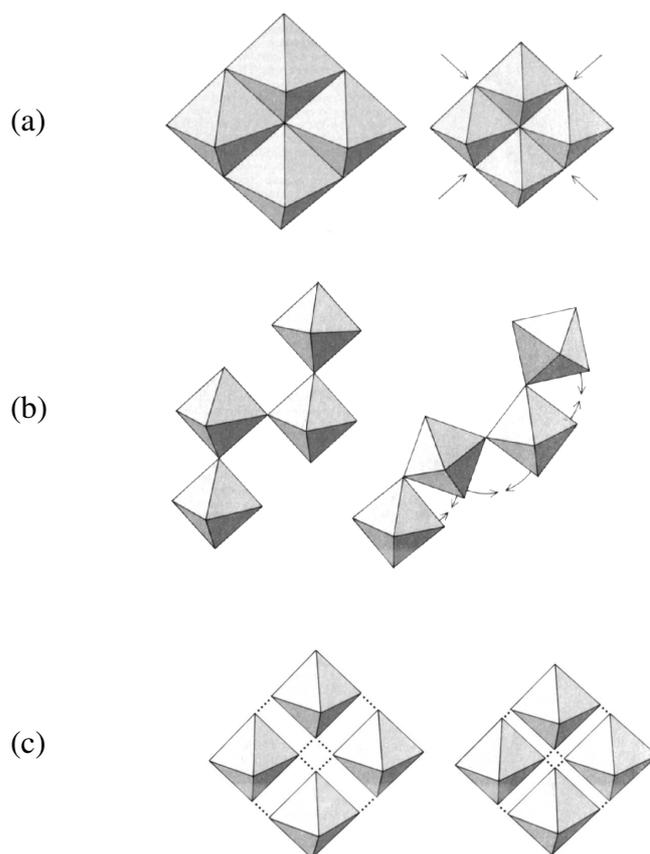


Figura 2.2: Três possíveis mecanismos de compressão de uma estrutura cristalina formada por poliedros de primeira coordenação. Diminuição da distância média entre átomos (a), mudança no ângulo relativo entre os poliedros, sem alteração significativa do comprimento das ligações (b) e redução da distância entre poliedros de primeira coordenação que interagem entre si por forças de Van der Waals (c). Adaptado da referência [8].

menor compressibilidade que se tem conhecimento. À pressão de 0,52 GPa, o ReO_3 transiciona para uma fase de menor simetria ($Im\bar{3}$), na qual a compressibilidade aumenta em mais de dez vezes. Este fenômeno pode ser compreendido pela mudança dos ângulos entre poliedros de primeira coordenação, como ilustrado na figura 2.3.

Este tipo de representação se aplica muito bem a compostos como sólidos iônicos e óxidos, que apresentam ligações químicas de caráter bem definido, permitindo considerar os

poliedros como unidades rígidas com propriedades elásticas independentes. No entanto, como veremos a seguir, este tipo de representação de estruturas por meio de poliedros de primeira coordenação precisa de modificações de modo a descrever mais precisamente a estrutura de escuterudita.

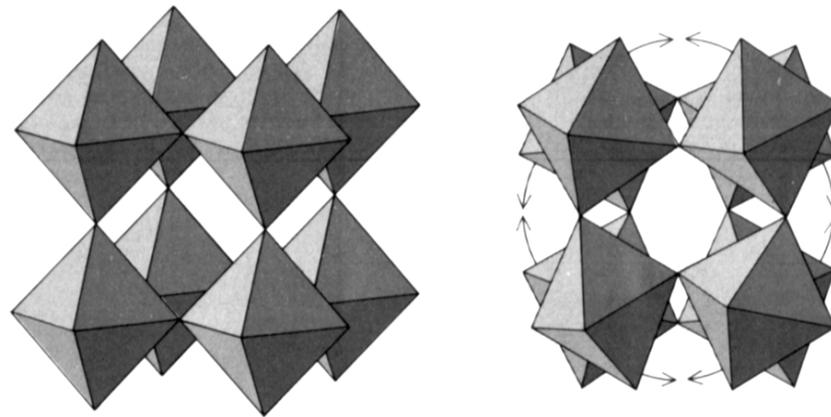


Figura 2.3 Representação da estrutura do composto ReO_3 a pressão e temperatura ambiente (esquerda) e na fase de alta pressão (direita). Adaptado da referência [8].

2.2 A estrutura de escuterudita

A palavra “escuterudita” deriva de Skutterud, nome da região na Noruega onde foi observada a primeira ocorrência do mineral CoAs_3 , protótipo desse tipo de estrutura. As primeiras escuteruditas estudadas eram compostos binários. Hoje, são sintetizadas escuteruditas com três ou até quatro elementos distintos. Os materiais com estrutura de escuterudita exibem uma grande variedade de propriedades físicas interessantes [10] que incluem termoelectricidade (por exemplo CoSb_3 e $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ [4], [11]), supercondutividade (em $\text{UFe}_4\text{P}_{12}$ e $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$ [12]), transições de fase magnética em baixa temperatura ($\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ [13]) e transições do tipo condutor-isolante ($\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ [14]).

Basicamente, as escuteruditas estão separadas em três grupos: antimoniatos, fosfatos e arseniatos. A fórmula estequiométrica geral das escuteruditas estudadas neste trabalho é da

forma MX_3 onde \square é uma vacância que pode ser preenchida total ou parcialmente por íons de terras-raras, M é um metal (geralmente Co, Ir, Rh, Fe) e X é um não metal (Sb, P, As) [4].

A estrutura de escuterudita apresenta simetria cúbica de corpo centrado, grupo espacial $Im\bar{3}$, contendo 8 fórmulas por cela unitária ($Z=8$) [3], sendo que os átomos M ocupam o sítio $8c$ ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$), os átomos X ocupam o sítio $24g$ (0, y, z), e o sítio vacante nas escuteruditas binárias, corresponde ao sítio $2a$ (0, 0, 0).

A estrutura da escuterudita $CoSb_3$ pode ser representada como uma célula cúbica, com os átomos M (cobalto) nos vértices. Dessa maneira, pode-se observar a presença de seis anéis retangulares, com quatro antimônios cada, ao longo das direções (100), (010), (001), tal como ilustra a figura 2.4. Essa constitui uma das primeiras representações da estrutura de escuterudita, pois se acreditava que as curtas distâncias entre os átomos de antimônio que compõem os anéis retangulares (2,85 Å e 2,97 Å) dava origem a uma forte ligação de caráter covalente, mais forte que a ligação Co-Sb e, portanto, esses anéis seriam estruturas rígidas frente ao restante da matriz [3].

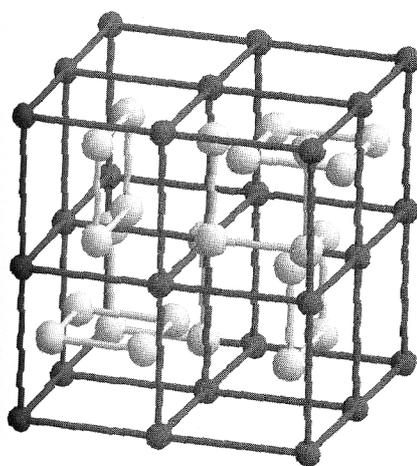


Figura 2.4: Estrutura cristalina do composto $CoSb_3$, representada como celas cúbicas de cobalto (pontos escuros) na qual são inseridos anéis retangulares de antimônio (pontos claros). Adaptado da referência [16].

A determinação do caráter das ligações químicas de compostos com estrutura de escuterudita tem sido objeto de intenso estudo nos últimos tempos, o que tem levado a diversas maneiras de representação dessa estrutura cristalina. Entre os modelos propostos está o de representar essa estrutura por meio de octaedros regulares distorcidos, unidos entre si pelos vértices. No centro de cada octaedro há um cátion (Co no caso do $CoSb_3$), cercado por

seis átomos de antimônio que constituem os vértices. Cada cela unitária é composta por 8 octaedros, cujo arranjo espacial dá origem a cavidades, ocupadas pelos íons lantânio no caso da escuterudita $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$. O arranjo de poliedros de primeira coordenação na estrutura do CoSb_3 está mostrado na figura 2.5.

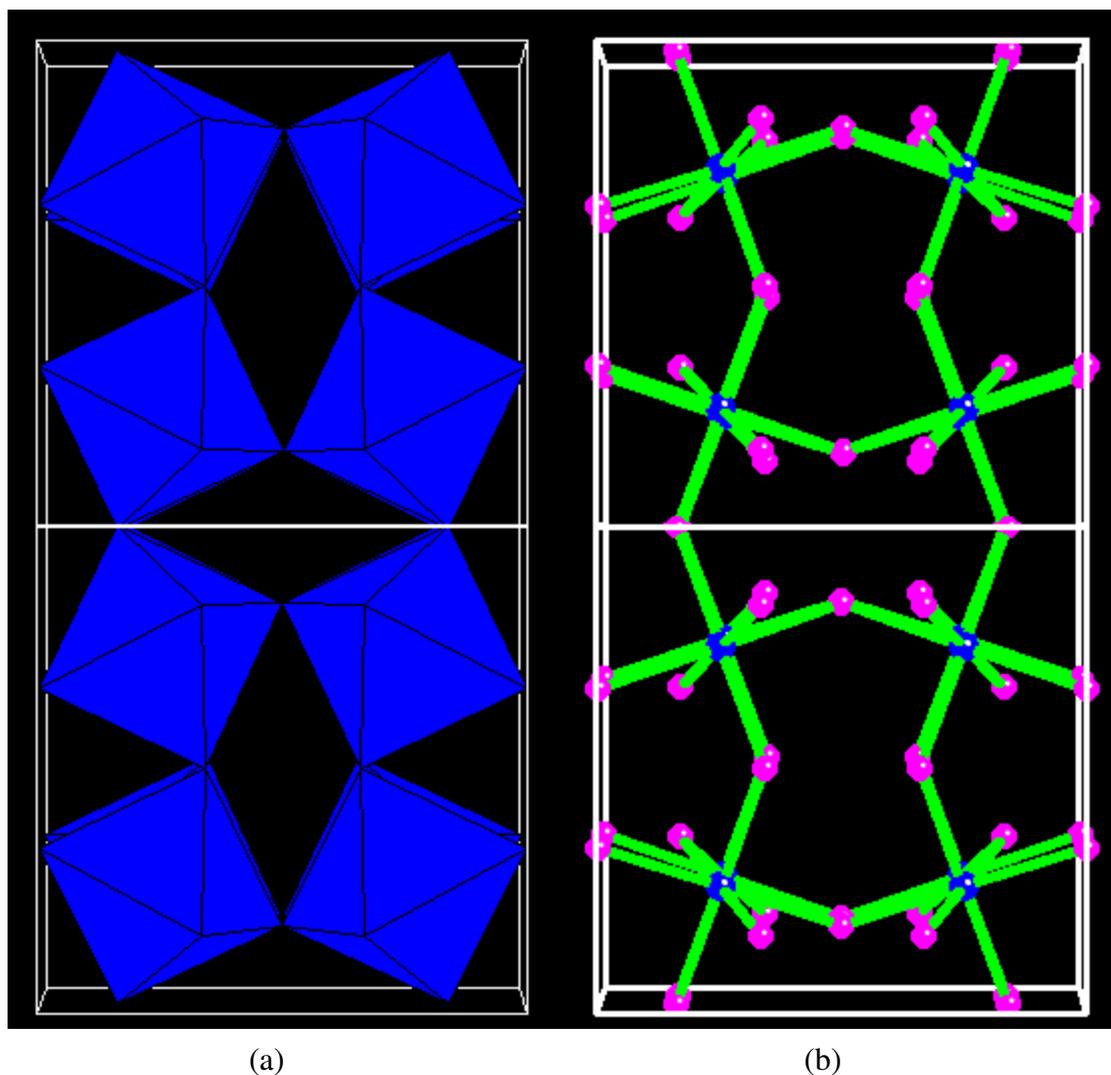


Figura 2.5: Representação da estrutura do composto CoSb_3 (a) por meio de poliedros de primeira coordenação CoSb_6 e, (b) incluindo explicitamente todos os átomos de cobalto (azul) e de antimônio (vermelho).

Do ponto de vista das ligações químicas, essa forma é mais adequada para representar estruturas com caráter químico bem definido, como sólidos iônicos (ReO_3 , por exemplo). Em compostos como as escuteruditas, que apresentam um número elevado de átomos por cela unitária, há interações relevantes entre átomos pertencentes a poliedros distintos e, portanto, a

representação por poliedros de primeira coordenação pode não ser a forma mais adequada para descrever esse tipo de estrutura. De acordo com os resultados teóricos de mapas de densidade eletrônica do CoSb_3 [16], as interações entre Co e Sb são equivalentes à interação entre os átomos de antimônio que formam os anéis retangulares, sugerindo que uma representação mais precisa dessa estrutura incluiria um arranjo de poliedros de primeira coordenação CoSb_6 compartilhando vértices e, também, anéis retangulares Sb_4 , tal como ilustra a figura 2.6.

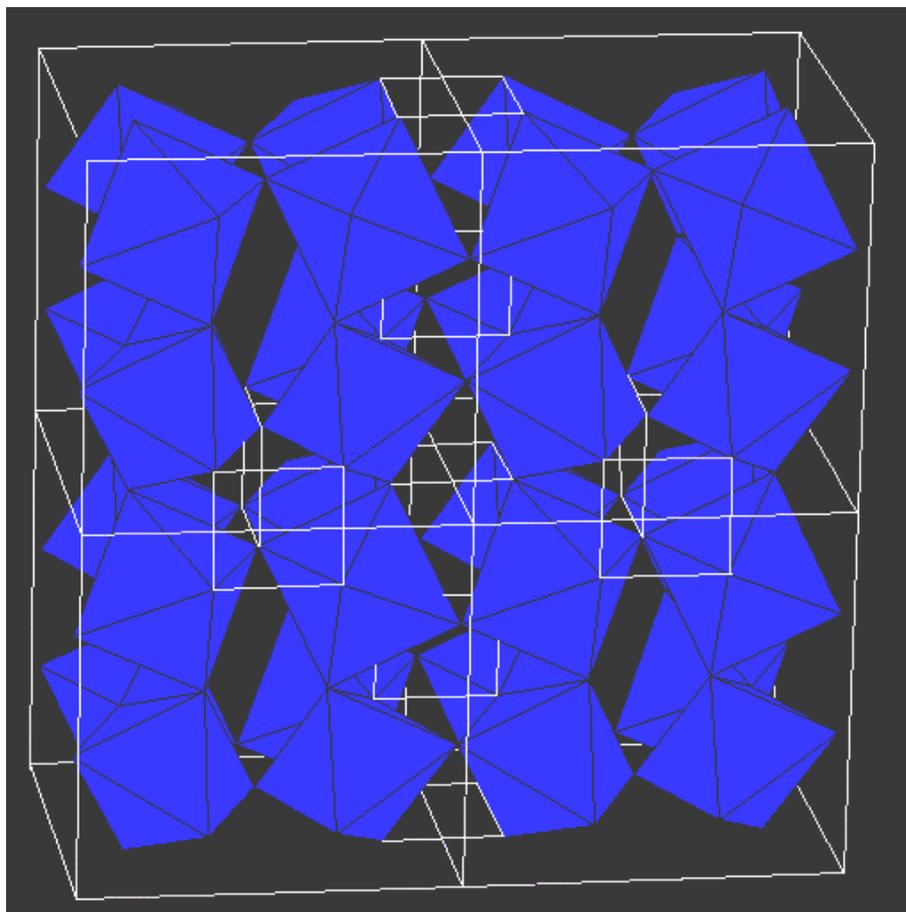


Figura 2.6: Representação da estrutura do composto CoSb_3 por poliedros de primeira coordenação CoSb_6 com alguns anéis retangulares Sb_4 , conforme proposto na referência [16].

Em 1995, J. L. Feldman [17] investigou a dinâmica da estrutura do composto CoSb_3 utilizando um modelo harmônico no qual os átomos estão conectados por molas cujas constantes elásticas são determinadas de modo a reproduzir os números de onda dos modos ópticos da rede, determinados experimentalmente por espectroscopia de infravermelho. Para

conseguir reproduzir essas frequências, foi necessário introduzir no modelo termos que levam em conta ligações entre segundos vizinhos e termos de deformação angular. A figura 2.7 ilustra a estrutura da escuterudita CoSb_3 , na qual se encontram conectados os átomos cuja interação é mais significativa, de acordo com o modelo harmônico de Feldman.

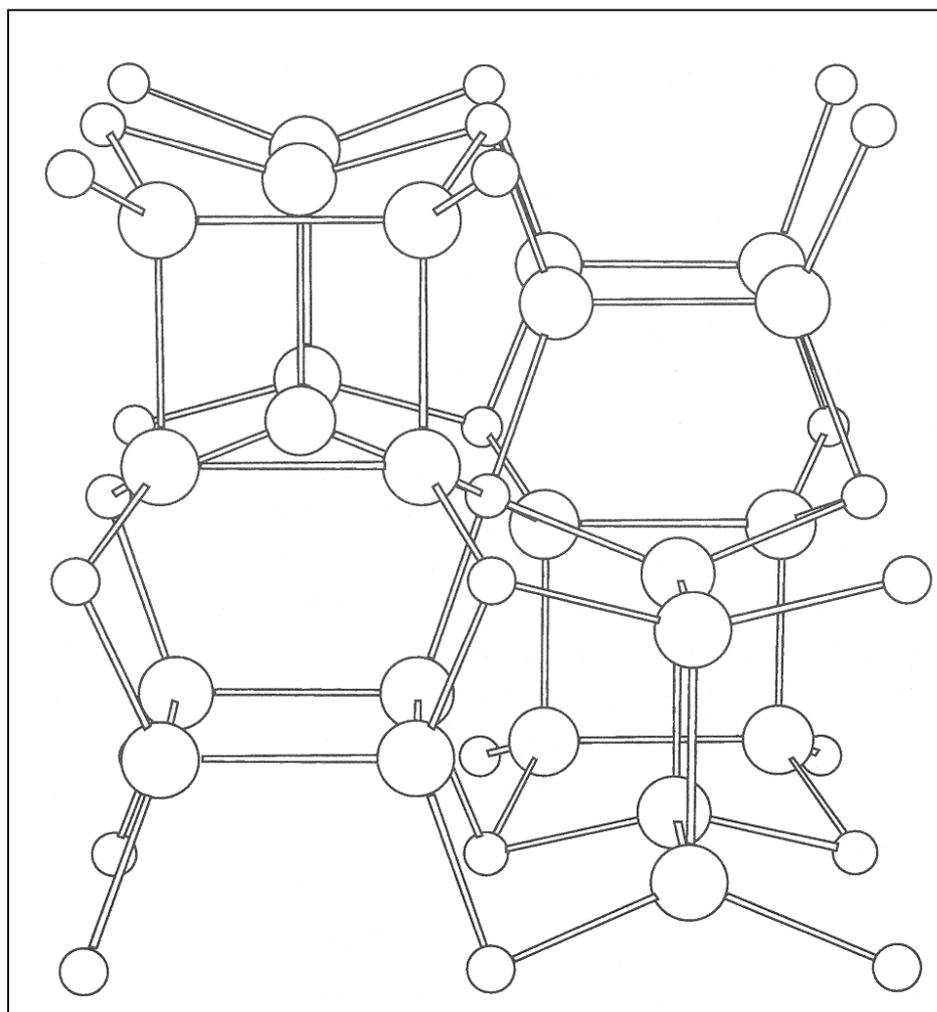
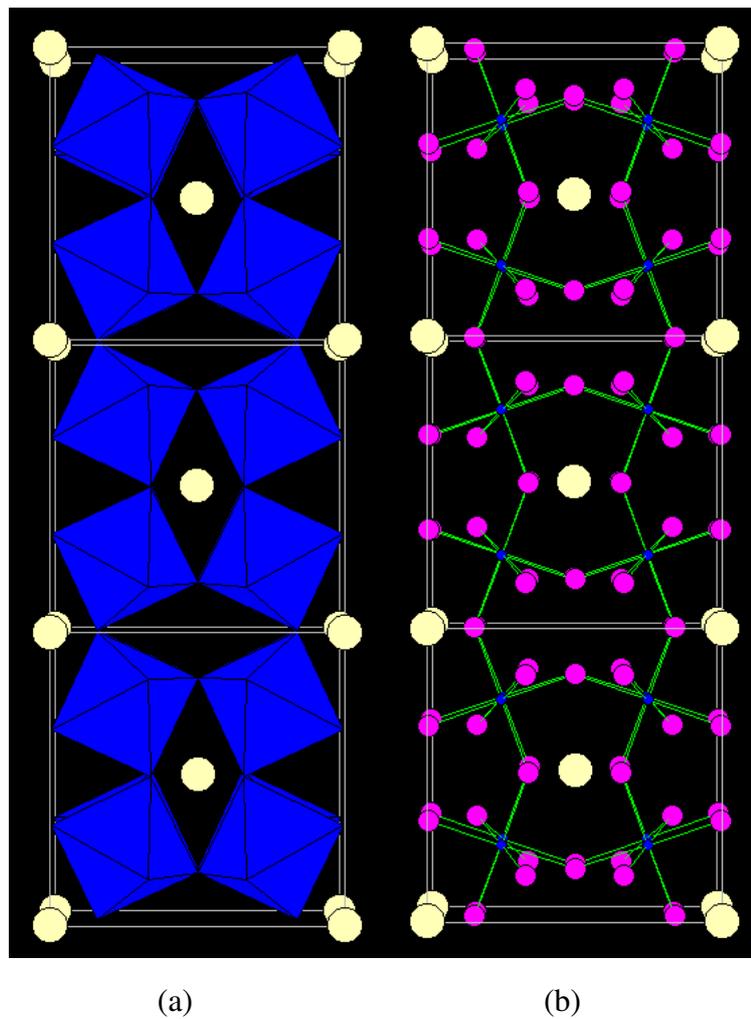


Figura 2.7: Representação da estrutura do composto CoSb_3 proposta por Feldman. Nessa figura, apenas as interações mais significativas, estão representadas na forma de ligações. Os átomos de cobalto estão representados pelas circunferências menores e os de antimônio, pelas maiores. Adaptado da referência [17].

O composto CoSb_3 apresenta um fator de empacotamento de $0,15\pi \approx (0,47)$, determinado a partir dos raios atômicos do antimônio e do cobalto calculados em função das distâncias atômicas médias a pressão e temperatura ambiente [18]. Esse valor é muito semelhante ao do pirocloro RbNbWO_6 (0,47) e superior ao da estrutura de diamante (0,34)

[19]. O fator de empacotamento do CoSb_3 é típico da estrutura de escuterudita, que constitui portanto, uma classe de compostos de estrutura relativamente aberta. Uma característica comum dessa classe de compostos é a presença de cavidades na estrutura. Isto é um indicativo de possíveis transições de fase ou fenômenos de inserção em alta pressão [19].

A escuterudita $\text{La}_x\text{Fe}_{4-y}\text{Co}_y\text{Sb}_{12}$ (por simplicidade, neste trabalho iremos nos referir a este composto como $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$) também apresenta uma estrutura de simetria cúbica de corpo centrado $Im\bar{3}$, $Z = 2$. Essa estrutura é semelhante a do CoSb_3 , contendo 34 átomos por cela unitária, com dois átomos de lantânio ocupando o sítio $2a$ (0, 0, 0). Os átomos de Fe e Co ocupam simultaneamente o sítio $8c$ com um fator de ocupação Fe/Co 3:1, e os átomos de antimônio ocupam o sítio $24g$. Nessa estrutura, as cavidades encontram-se preenchidas pelos átomos de lantânio. A figura 2.8 apresenta duas formas de representar a estrutura da escuterudita $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$.



Uma representação pictórica do íon La no interior da cavidade formada pelos átomos de Sb e Co mais próximos pode ser vista na figura 2.9. O raio da cavidade em torno do íon lantânio é de aproximadamente 3,5 Å enquanto que o raio iônico do La^{3+} é de 1,36 Å (para uma coordenação de 12 vizinhos). Assim, conclui-se que a cavidade é superdimensionada frente ao tamanho do íon confinado.

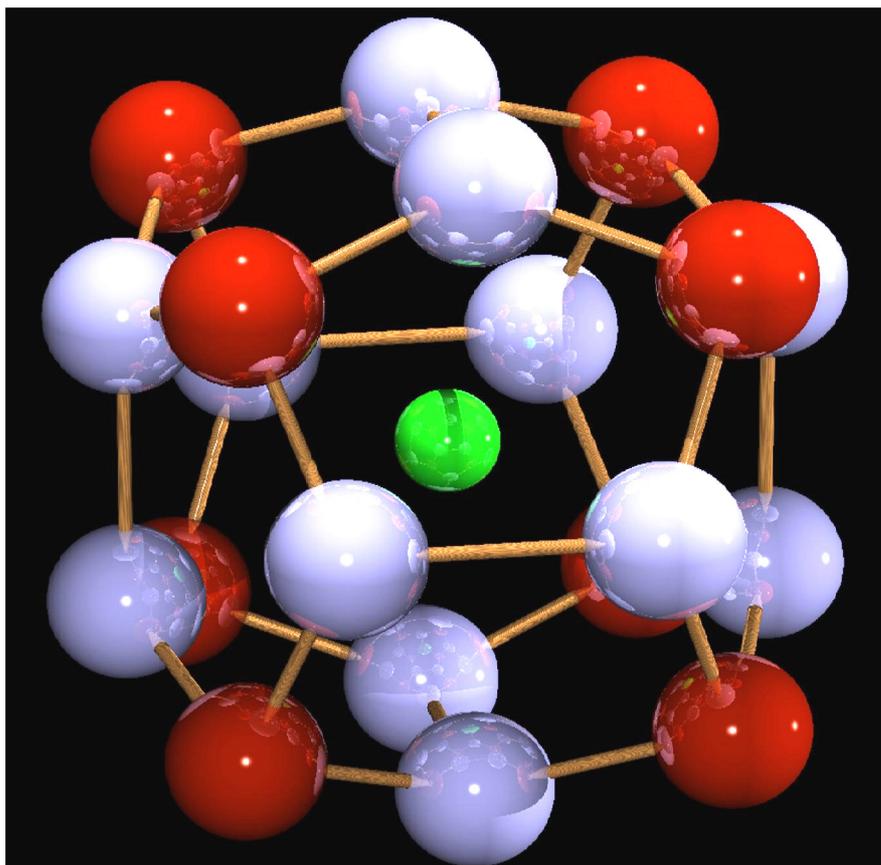


Figura 2.9: Representação da cavidade em torno do íon lantânio (verde) formada pelos átomos de antimônio (azul) e ferro/cobalto (vermelho), na escuterudita $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$.

Medidas de difração de nêutrons dessa estrutura [1], mostraram que o parâmetro de deslocamento atômico para os átomos de lantânio no composto $\text{La}_{0,75}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ é maior do que os valores para os átomos de Sb, Co e Fe, indicando alta mobilidade desses átomos no interior das cavidades (amplitude média de 0,017 Å a temperatura ambiente). Isto se deve à fraca interação dos átomos de lantânio com os átomos de primeira coordenação que delimitam a cavidade. A figura 2.10 apresenta valores dos parâmetros de deslocamento atômico em função da temperatura para o composto $\text{La}_{0,75}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ obtidos por meio de difração de nêutrons.

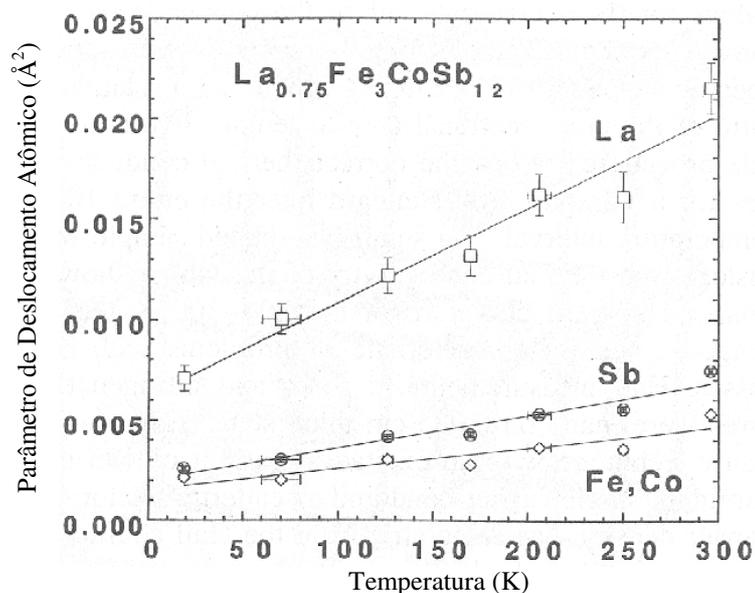


Figura 2.10: Parâmetros de deslocamento atômico obtidos por meio de difração de nêutrons de $\text{La}_{0,75}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$. Os elevados valores para os átomos de lantânio indicam um movimento de vibração com uma amplitude média de $0,017 \text{ \AA}$ em torno da posição de equilíbrio. Adaptado de [1].

Escuteruditas com a cavidade preenchida apresentam uma condutividade térmica muito reduzida, quase alcançando o limite mínimo da condutividade térmica de um vidro amorfo [1, 20]. Esta observação sugere que o movimento de vibração dos átomos de lantânio no interior das cavidades (conhecidos em inglês como *rattling modes*, ou ‘modos de chocalho’) seja o responsável pelo espalhamento dos fônons térmicos da rede e a conseqüente redução da condutividade térmica. A possibilidade do congelamento desses modos de chocalho de levar a uma transição de fase devido à redução do volume da cavidade, induzida por alta pressão, também é um dos motivadores deste trabalho. Além disso, é de se esperar uma redução na compressibilidade com o aumento da repulsão eletrônica sobre os íons da cavidade.

A comparação entre as condutividades térmicas das escuteruditas vazias e preenchidas está ilustrada na figura 2.11.

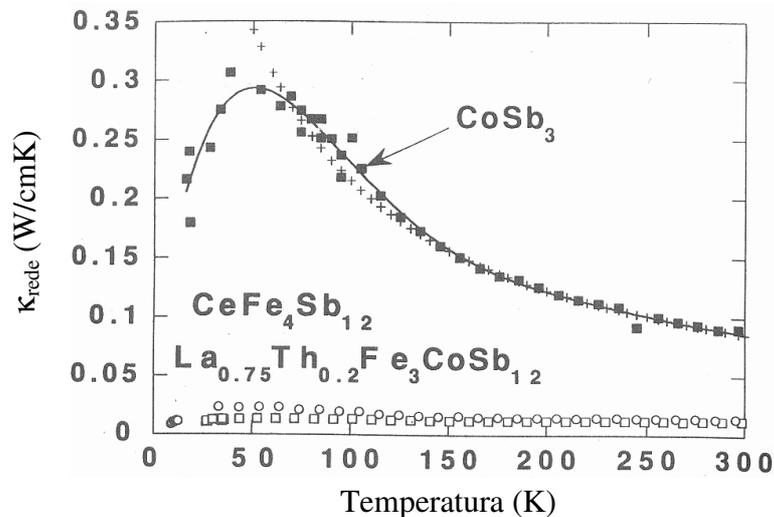


Figura 2.11: Condutividade térmica da rede para o CoSb_3 (quadrados cheios), e de duas escuteruditas preenchidas, $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ (círculos vazios) e $\text{La}_{0.75}\text{Th}_{0.2}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ (quadrados vazios). Adaptado da referência [1].

2.3 Principais efeitos da aplicação de pressão sobre a matéria condensada

A pressão é uma das grandezas físicas com maior intervalo de variação. No interior das estrelas de nêutrons a pressão assume um valor de aproximadamente 10^{30} atmosferas, enquanto que nas regiões do espaço de alto vácuo a pressão do gás hidrogênio é da ordem de 10^{-32} atmosferas. Entre estes dois extremos a variação de pressão é de aproximadamente 60 ordens de grandeza¹.

¹ No sistema internacional (SI) a unidade de pressão é o pascal (Pa), que corresponde à pressão gerada por uma força de 1 Newton exercida sobre uma superfície de 1m^2 de área. As unidades de pressão utilizadas neste trabalho, serão:

- 1 GPa (Gigapascal) = 10^9 Pa;
- 1 atm (atmosfera) = 101 325 Pa;
- 1 bar = 10^5 Pa \cong 0,987 atm;
- 1 bar = 10^5 Nm^{-2} \cong 1,02 kgf cm^{-2} ;
- 1 torr = (101 325/760) Pa;

Sob condições extremas de pressão a matéria pode apresentar propriedades físicas completamente diferentes daquelas observadas à pressão ambiente. Um exemplo clássico, é a transição do hidrogênio (H_2) que solidifica a uma pressão de aproximadamente 5 GPa e temperatura de 15 K [6]. Nestas condições o hidrogênio é um isolante elétrico, com um “gap” da ordem de 15 eV.

Outro exemplo de alterações sofridas pela matéria sob compressão é a seqüência de transformações apresentadas pelo iodo [21]. O iodo é um sólido molecular (I_2) e semicondutor à pressão ambiente. Com o aumento da pressão, as unidades moleculares do iodo (I_2) são rearranjadas de maneira mais compacta, provocando a sobreposição das bandas de valência e condução, em aproximadamente 20 GPa (pouco menos de 200.000 atm), tornando o iodo um metal molecular. Em cerca de 21 GPa há uma transição abrupta para um sólido condutor monoatômico. A uma pressão de 30 GPa os átomos de iodo formam uma estrutura cristalina regular, com a banda de valência parcialmente preenchida, como a banda mais energética de um metal comum. Essa seqüência de transformações exibidas pelo iodo está ilustrada na figura 2.13.

Também é possível produzir alterações nas interações entre os átomos submetendo os materiais a diferentes temperaturas. Porém, as variações nas distâncias interatômicas, induzidas em temperaturas distintas são muito menores do que aquelas induzidas pela aplicação de altas pressões. À pressão atmosférica, a variação da distância interatômica “ d ” para a maioria dos sólidos é da ordem de $\Delta d/d \approx 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, enquanto que para pressões da ordem de 10 GPa, tem-se $\Delta d/d \approx 10^{-2} \text{ GPa}^{-1}$. Isto significa que para se obter uma variação de 1% nas distâncias atômicas, seriam necessárias temperaturas da ordem de 1 000 $^\circ\text{C}$, ou seja, acima da temperatura de fusão de muitos materiais.

Do ponto de vista termodinâmico, o potencial mais adequado quando as variáveis termodinâmicas intensivas são a pressão e a temperatura é a energia livre de Gibbs (G) [23]

$$G = U + PV - TS \quad (1)$$

onde U é a energia interna, V é o volume e S é a entropia do sistema. Em um sistema com um único componente, sem variação do número de moles, a uma certa pressão e temperatura, a variação da energia é da forma:

$$dU = TdS - PdV \quad (2)$$

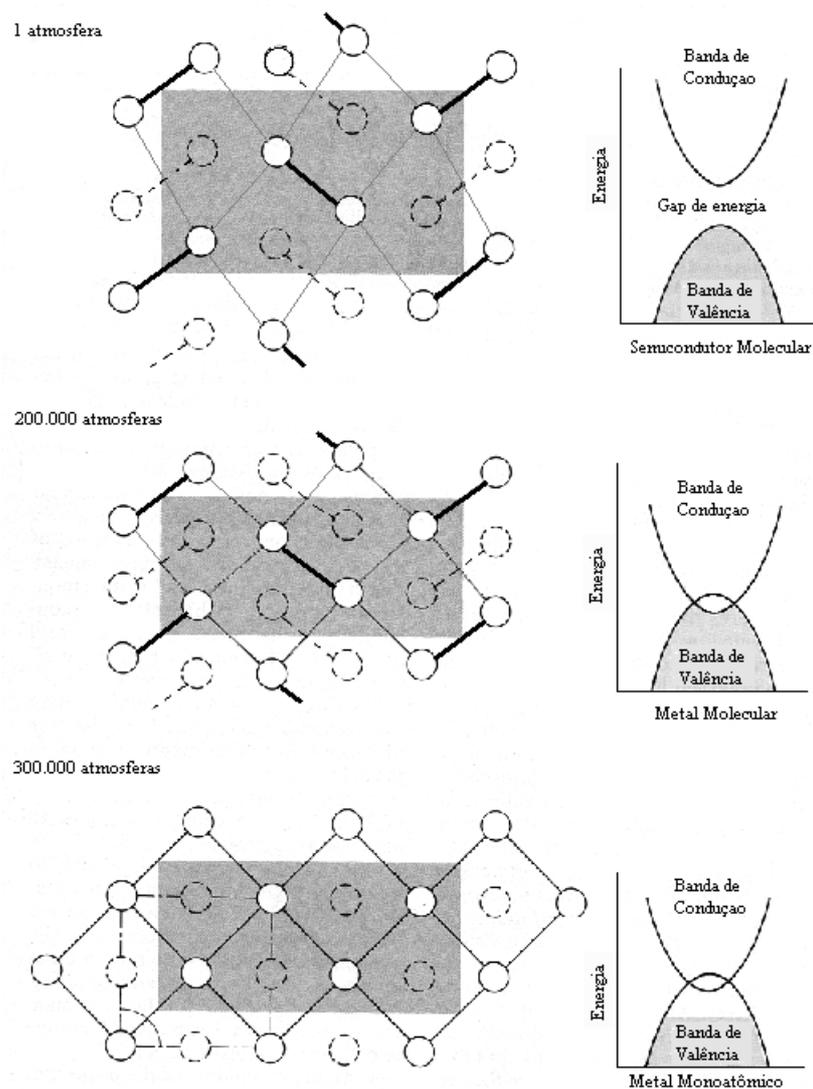


Figura 2.13: Evolução estrutural do iodo desde um semicondutor molecular até um metal monoatômico. Átomos e ligações no plano da página estão desenhados em linha contínua. A linha tracejada representa átomos e ligações fora do plano da página. À direita de cada estrutura está esquematizado o diagrama de bandas de energia. Adaptado com modificações da referência [21].

o que nos permite escrever (1) em sua forma diferencial

$$dG = V dP - S dT \quad (3)$$

Dessa equação, temos que

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \quad (4)$$

Como o volume é uma quantidade positiva, a energia livre deve aumentar com o aumento da pressão. Como o volume diminui com a pressão e

$$\frac{\partial V}{\partial P} = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \quad (5)$$

segue que a derivada segunda de G em relação à P também deve diminuir com o aumento da pressão. Logo, a variação de G para um dado material, numa única fase, submetido a um aumento da pressão hidrostática, num processo isotérmico, deve ser da forma qualitativamente apresentada abaixo na figura 2.14.

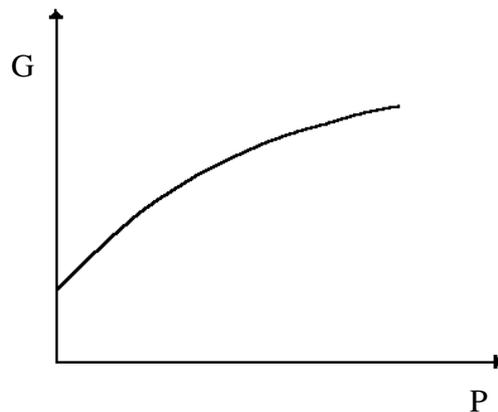


Figura 2.14: Representação esquemática da variação da energia livre de Gibbs de um sistema monofásico, sob compressão isotrópica, a temperatura constante.

Podemos determinar a variação de G com a temperatura, num processo a pressão constante, utilizando um raciocínio semelhante ao do caso isotérmico. Da equação (3) temos:

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad (6)$$

Como a entropia do sistema é uma quantidade positiva, G deve diminuir com a temperatura. Derivando a equação acima em relação à temperatura obtemos uma relação com o calor específico à pressão constante,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = - \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{\partial G}{\partial T} \right\}_P = \frac{C_P}{T} \quad (7)$$

Como C_p (calor específico à pressão constante) é uma quantidade positiva, a derivada segunda de G com relação a T deve ser negativa. A variação de G com a temperatura está esquematizada na figura 2.15.

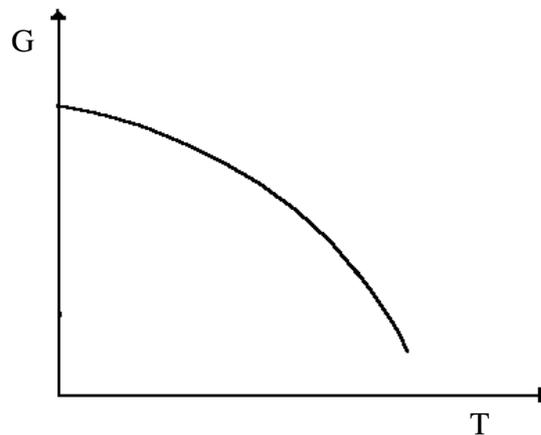


Figura 2.15: Representação esquemática da variação da energia livre de Gibbs de um sistema monofásico com a variação da temperatura, à pressão constante.

A variação de temperatura a que o sistema pode ser submetido está limitada por eventuais transições de fase, especialmente pelo ponto de fusão ou de sublimação do material que está sendo estudado. Teoricamente, o sistema pode ser comprimido infinitamente, tendo como únicos limitadores as técnicas experimentais de geração e medição de pressão.

Uma comparação entre a variação absoluta na energia livre do iodeto de cério (CsI) relativamente ao valor à pressão e temperatura ambiente, em função da variação da pressão e temperatura, está ilustrada na figura 2.16. Pela análise do gráfico pode-se perceber que a mudança no valor de energia livre induzida pela variação de pressão é muito superior àquela obtida no processo de fusão do CsI à pressão ambiente.

Outro ponto importante a ser considerado é que a variação da pressão provoca mudanças na energia livre do sistema sem alterar significativamente a cinética do processo que está sendo estudado, ao contrário da temperatura. A pressão pode alterar o estado de equilíbrio do sistema, mas a evolução para a nova fase depende da energia de ativação envolvida no processo. A velocidade com que o sistema atinge o equilíbrio depende dos mecanismos do processo, e depende da temperatura [24].

Dependendo do tipo de transição de fase a que o material é submetido, a simples

inversão da estabilidade relativa de duas fases não é o suficiente para provocar a transição, de modo que o aspecto cinético não pode ser desprezado (por exemplo, a transformação do grafite em diamante em alta pressão e temperatura). Assim, as técnicas de altas pressões permitem alterar o equilíbrio relativo entre diferentes fases de um material, liberando a temperatura para atuar como um dos parâmetros controladores da cinética do processo de transição.

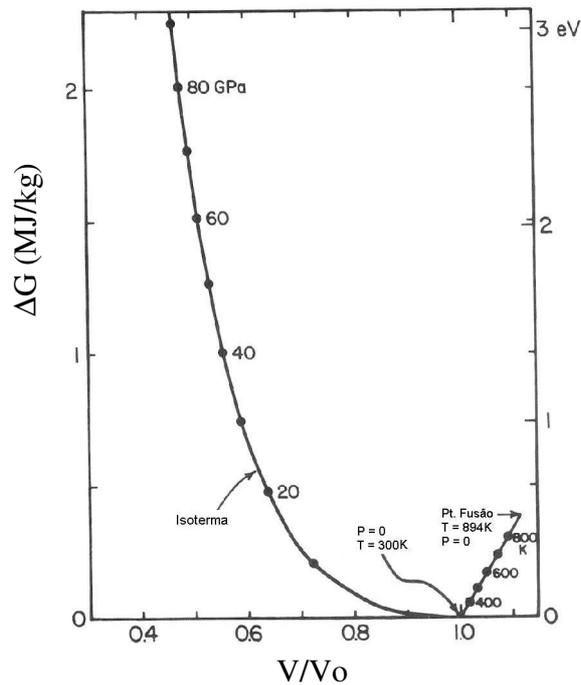


Figura 2.16: Variação absoluta da energia livre, em função do volume do CsI sob compressão a $T=300\text{ K}$ (esquerda) e com aquecimento até o ponto de fusão à pressão ambiente. Valores relativos às grandezas medidas à pressão e temperatura ambiente. Adaptado com modificações da referência [6].

2.4 Equações de estado de sólidos sob compressão isotrópica

A equação de estado de um material é uma relação que expressa a variação do volume do material com a pressão e temperatura: $V(P,T)$. Na prática, a forma das equações de estado

mais utilizadas é uma relação entre o volume do material e a pressão hidrostática aplicada, numa dada temperatura.

Para obter a equação de estado partimos da energia livre de Helmholtz ‘F’ de um sistema físico com um número de partículas idênticas N (fixo), confinadas em um volume V, em equilíbrio térmico com um reservatório a temperatura T. Esse sistema é caracterizado por uma função partição [25]

$$Z(V, T, N) = \sum_{\{n\}} \exp(-E_{\{n\}}/kT) \quad (1)$$

onde a função $E_{\{n\}}$ representa a energia do sistema no estado n.

A energia livre do sistema é

$$F(V, T, N) = -kT \ln Z(V, N, T) \quad (2)$$

A pressão do sistema é obtida de (2):

$$P = - \left\{ \frac{\partial F}{\partial V} \right\}_T \quad (3)$$

Se considerarmos que esse sistema é uma rede cristalina sob compressão isotrópica, podemos destacar três contribuições importantes à energia livre [25]. São elas:

- energia do estado fundamental no limite atômico $T \rightarrow 0$: $F_0(V)$;
- energia dos modos de vibração da rede numa temperatura finita e não nula T: $F_{\text{vib}}(V, T)$;
- energia devido à excitação térmica dos elétrons, $F_{\text{el}}(V, T)$;

Considerando essas contribuições, temos que a energia livre do sistema é da forma:

$$F(V, T) = F_0(V) + F_{\text{vib}}(V, T) + F_{\text{el}}(V, T) \quad (4)$$

Derivando (4), obtemos a pressão do sistema:

$$P(V, T) = P_0(V) + P_{\text{vib}}(V, T) + P_{\text{el}}(V, T) \quad (5)$$

O termo P_{vib} é conhecido como pressão de fônons e contribui com a pressão total do sistema em aproximadamente 0,3 GPa a temperatura ambiente [25]. Embora o primeiro termo em (5) seja maior que os demais, P_{vib} pode influenciar decisivamente na estabilidade de fases em altas temperaturas [26].

O último termo da expressão (5) tem uma contribuição usualmente desprezível a temperatura ambiente, mas é fundamental em experimentos onde a temperatura atinja valores elevados como, por exemplo, em experimentos com ondas de choque [26].

O termo mais importante na expressão (5) é $P_0(V)$. Este termo pode ser obtido por meio de cálculos de primeiros princípios. Entretanto, este procedimento implica num grande custo computacional, limitando a sua aplicação a compostos com um número relativamente pequeno de átomos por célula unitária.

Um dos grandes desafios em física da matéria condensada consiste em encontrar expressões analíticas adequadas para a equação de estado da matéria sob compressão extrema, possibilitando a comparação entre resultados teóricos e experimentais.

Não há na literatura uma equação de estado universal que descreva o comportamento de sólidos submetidos a altas pressões, (como ocorre com os gases ideais, por exemplo). Há, isso sim, um conjunto de equações de estado, semi-empíricas, freqüentemente utilizadas em física de altas pressões e cujos parâmetros são obtidos mediante ajuste aos dados experimentais.

Uma lista razoável de equações de estado que descrevem o comportamento de sólidos submetidos à compressão isotrópica pode ser encontrada em [27]. Três equações de estado distintas foram utilizadas na análise dos resultados experimentais obtidos neste trabalho: a de Murnaghan, Birch-Murnaghan e a equação de Vinet. Estas três equações serão descritas a seguir.

2.3.1 Equação de estado de Murnaghan

A equação de estado de Murnaghan é obtida partindo-se da definição do módulo volumétrico, que é o inverso da compressibilidade

$$B \equiv -V \left\{ \frac{\partial P}{\partial V} \right\}_T \quad (6)$$

Expandindo (6) em série de Taylor para uma pressão não nula temos

$$B \equiv -V \left\{ \frac{\partial P}{\partial V} \right\}_T = B_0 + B_0' (P - P_0) + B_0'' (P - P_0)^2 + \dots \quad (7)$$

Nesta expressão B_0 , B_0' e B_0'' são, respectivamente, o módulo volumétrico e suas derivadas com a pressão em primeira e segunda ordem. O índice "0" representa valores tomados à pressão ambiente.

Em (7), temos que para $P \gg P_0$, e se considerarmos a expansão até a primeira ordem,

$$-V \left\{ \frac{\partial P}{\partial V} \right\}_T = B_0 + B_0' P \quad (8)$$

Separando as variáveis em (8) e integrando,

$$- \int_{V_0}^V \frac{dV}{V} = \int_{P_0}^P \frac{dP}{B_0 + B_0' P} \quad (9)$$

obtemos a equação de estado de Murnaghan

$$P(V) = \left\{ \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-B_0'} - 1 \right\} \quad (10)$$

Nessa expressão V_0 é o volume do sistema à pressão ambiente P_0 . Experimentalmente, queremos descobrir o valor de V (para $P \neq P_0$), já que a pressão do sistema é conhecida. Para tal, basta inverter (10)

$$\frac{V}{V_0} = \left\{ \left(\frac{B_0'}{B_0} \right) P + 1 \right\}^{-\frac{1}{B_0'}} \quad (11)$$

2.3.2 Equação de estado de Birch-Murnaghan

Essa equação decorre da aplicação da teoria de Murnaghan de deformações finitas não infinitesimais da energia de deformação de um sólido, a temperatura constante [28]. Birch a obteve expandindo a energia U em série de Taylor, utilizando como parâmetro da expansão a deformação linear ε , definida como

$$\varepsilon \equiv -\frac{1}{2} \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \quad (12)$$

$$U = - \int_{V_0}^V P dV = \sum_0^{\infty} a_n \varepsilon^n = a_0 + a_1 \varepsilon + a_2 \varepsilon^2 + a_3 \varepsilon^3 + a_4 \varepsilon^4 + \dots \quad (13)$$

Como $U(\varepsilon = 0)$ deve ser nulo, escolhemos $a_0 = 0$. Para qualquer valor de $\varepsilon \neq 0$, $U(\varepsilon) > 0$, então a_1 deve ser nulo. Tomando a expansão até terceira ordem e usando que

$P = - \left\{ \frac{\partial U}{\partial V} \right\}_T$ obtemos a equação de estado de Birch-Murnaghan [29]:

$$P(\lambda) = \frac{3}{2} B_0 \lambda (1 + \lambda)^{\frac{5}{2}} (1 + A_1 \lambda + A_2 \lambda^2) \quad (14)$$

$$\text{onde } \lambda = \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] = -2\varepsilon, \quad A_1 = 3/4(B_0' - 4), \quad A_2 = \frac{3}{8} \left(B_0 B_0'' + B_0'^2 - 7B_0' + \frac{143}{9} \right)$$

Podemos obter a equação de Birch-Murnaghan de primeira ordem, tomando $A_2 = 0$ e de ordem zero, tomando $A_1 = A_2 = 0$.

A equação de Birch-Murnaghan (14) pode ser convertida numa forma polinomial, como mostrado por Jeanloz [30] em 1981. Essa equação foi normalizada em termos da deformação linear λ

$$F(\lambda) = \frac{P(\lambda)}{\frac{2}{3}\lambda(1+\lambda)^{5/2}} \quad (15)$$

$$F(\lambda) = B_0(1 + A_1\lambda + A_2\lambda^2 + \dots) \quad (16)$$

onde

$$A_1 = 3/4(B_0' - 4), \quad A_2 = \frac{3}{8} \left(B_0 B_0'' + B_0'^2 - 7B_0' + \frac{143}{9} \right) \quad (17)$$

Temos, portanto, $F(\lambda)$ como um polinômio em λ . Tomando o polinômio até primeira ordem pode-se determinar o valor de B_0 e B_0' . A grande vantagem em ajustar um polinômio aos dados obtidos experimentalmente reside no fato de que os coeficientes polinomiais são determinados univocamente, não dependendo de condições iniciais ou intervalos de convergência, uma vez que para $(n+1)$ pontos distintos determina-se um único polinômio interpolador de grau n [31].

2.3.3 Equação de estado de Vinet

A equação de estado de Vinet [26] foi concebida a partir de uma expressão para a energia de coesão de sólidos, sendo essa energia uma função exclusiva da distância interatômica normalizada [32]. Dessa maneira, uma única expressão pode ser utilizada para descrever a compressão de sólidos com ligações químicas distintas (iônica, covalente, van der Waals) uma vez que para pressões elevadas a forma da equação P-V é dominada por interações repulsivas de curto alcance para todas as classes de sólidos. A equação de Vinet pode ser escrita como

$$P(x) = \frac{3B_0(1-x)}{x^2} \exp\left\{ \frac{3}{2}(B_0' - 1)(1-x) \right\} \quad (18)$$

onde $x = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{1}{3}}$ é a compressão linear.

As equações de estado, baseadas em potenciais repulsivos exponenciais, como a de Vinet, são mais adequadas do que as equações baseadas em deformações finitas [26] para descrever sólidos submetidos a pressões elevadas ($P > 1\ 000$ GPa). É interessante compararmos o comportamento das três equações de estado para diferentes valores de pressão. A figura 2.17 apresenta a variação do volume em função da pressão para um sólido hipotético, com $B_0 = 90$ GPa e um $B'_0 = 4$ GPa (esses valores são similares aos das escuteruditas estudadas neste trabalho).

Observe que a diferença entre as três equações de estado torna-se progressivamente mais significativa à medida que o limite superior de pressão aumenta.

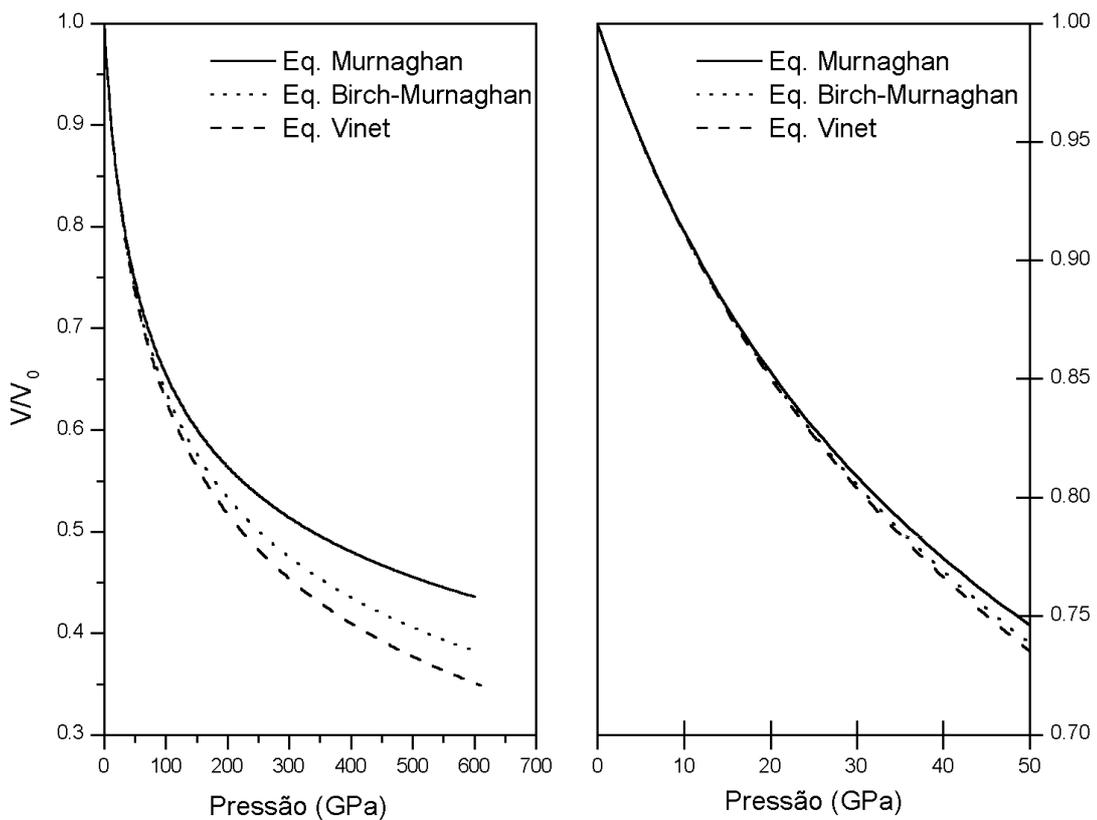


Figura 2.17: Comparação entre as equações de estado de Murnaghan, Birch-Murnaghan e Vinet, para um sólido hipotético com $B_0 = 90$ GPa e $B'_0 = 4$ GPa.

Capítulo 3

Procedimento experimental

O comportamento das escuteruditas CoSb_3 e $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ sob altas pressões foi estudado por meio de difração de raios X por dispersão em energia.

Neste capítulo é descrito o mecanismo gerador de altas pressões, a câmara de bigornas de diamante (DAC - Diamond Anvil Cell), bem como a técnica de medida de pressão e de preparação da gaxeta. Também é descrita a técnica de difração de raios X por dispersão em energia. Por último, é detalhado o procedimento de síntese das escuteruditas estudadas neste trabalho.

3.1 A geração de altas pressões

O estudo intensivo e sistemático do comportamento de materiais em altas pressões teve início por volta de 1910 com P. W. Bridgman, inventor de dois dispositivos geradores de pressão: sistema pistão cilindro e câmara de bigornas de Bridgman. No primeiro, a amostra é comprimida entre dois pistões no interior de um cilindro, a pressões de até 5 GPa.

Em 1952, Bridgman desenvolveu uma câmara de alta pressão dotada com bigornas de carboneto de tungstênio (WC) e de uma gaxeta para confinar o material a ser comprimido. Com esse tipo de dispositivo são atingidas pressões de aproximadamente 10 GPa. A invenção de Bridgman impulsionou a pesquisa em altas pressões e o desenvolvimento de outros dispositivos, utilizados até hoje, como as câmaras “belt” e toroidal.

A necessidade de elevar os valores de pressão estática, acessíveis em laboratório, direcionou o desenvolvimento da tecnologia de altas pressões no sentido de criar câmaras para amostras de menor volume, ao invés de buscar gerar forças com maior intensidade. Em

1958 surge a primeira câmara de alta pressão, para amostras com algumas dezenas de microgramas, provida com bigornas de diamante (DAC) [33].

A primeira câmara DAC foi construída na Constitution and Microstructure Section (CMS)¹ do National Bureau of Standards (NBS)² para medidas de absorção no infravermelho. A sua criação foi fruto da interação de diversos pesquisadores não sendo, portanto, creditada a uma única pessoa. Em 1959, uma versão distinta de câmara foi proposta por Jamieson, Lawson e Nachtrieb, da Universidade de Chicago (utilizada para medidas de difração de raios X em altas pressões). A partir destas, novas versões de câmaras estão sendo desenvolvidas continuamente, de modo que atualmente é possível encontrar câmaras adaptadas às mais diversas técnicas de investigação experimental. Diversos tipos de câmaras e suas aplicações podem ser encontrados nas referências [34, 35].

As medidas em altas pressões apresentadas neste trabalho foram realizadas utilizando-se como mecanismo gerador de pressão uma câmara de bigornas de diamante do tipo Piermarini-Block [7]. O princípio de funcionamento dessa câmara é de fácil compreensão e está ilustrado na figura 3.1.

Uma força uniaxial é aplicada sobre a bigorna de diamante montada no topo de um êmbolo que comprime a amostra colocada entre as bigornas. A escolha do diamante como material para as bigornas é muito importante, pois se trata, do material mais duro conhecido pelo homem, com alta resistência à compressão. O diamante também exhibe propriedades ópticas adequadas, sendo transparente a radiações variando do infravermelho até o ultravioleta próximo ($E \leq 5$ keV), e sendo bastante transparente aos raios X de energia superior a 10 keV [36].

Entre os diamantes, a amostra é confinada no interior de uma gaxeta metálica em um orifício com aproximadamente 250 μm de diâmetro. A área da face do diamante (cuaça) que permanece em contato com a amostra é um limitador do valor máximo de pressão estática que pode ser exercida pelas bigornas, uma vez que a pressão varia inversamente com o quadrado do diâmetro da face, conforme a relação empírica proposta por D. J. Dustan [37], determinada para um tamanho típico de diamante utilizado na DAC:

$$P_{\text{MAX}}(\text{GPa}) = \frac{12,5}{(d(\text{mm}))^2} \quad (1)$$

¹ Atualmente Crystallography Section (CS)

² Atualmente National Institute of Standards and Technology (NIST).

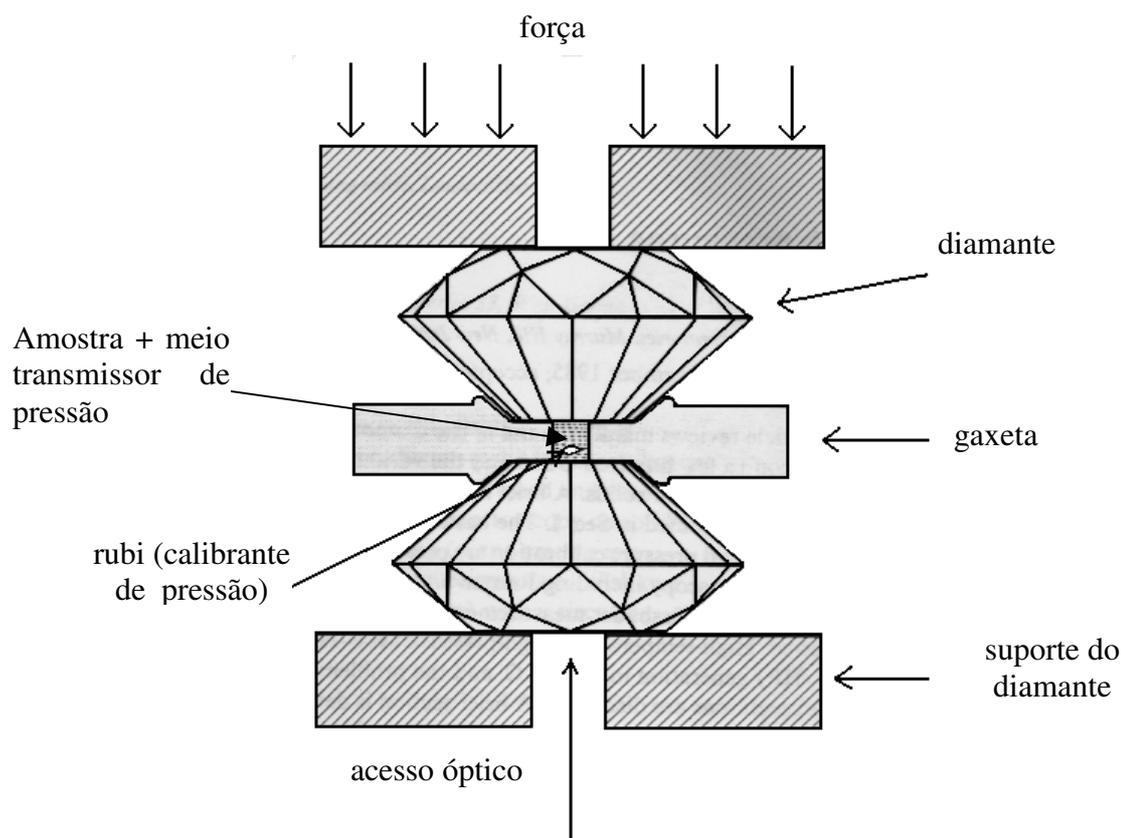


Figura 3.1: DAC – Princípio de funcionamento da câmara de bigornas de diamante do tipo Piermarini-Block, utilizada nesse trabalho. Adaptado com modificações de [33].

Segundo essa relação, por exemplo, um conjunto de bigornas cujo diâmetro de culaça seja de aproximadamente 600 μm permitirá a obtenção de um valor máximo de pressão de 35 GPa.

Para atingir valores mais elevados de pressão necessariamente devem ser utilizadas bigornas com culaça de diâmetro reduzido. Normalmente, o valor de pressão utilizado em experimentos é de $0.8 P_{\text{max}}$ para evitar fraturas nas bigornas.

Para medir a pressão no interior da gaxeta coloca-se, juntamente com a amostra, um pequeno cristal de rubi (Al_2O_3 dopado com Cr^{3+}) cuja linha de fluorescência desloca-se com a pressão e é facilmente excitável, uma vez que as bigornas de diamante são excelentes janelas ópticas. Além da amostra e do rubi calibrador de pressão, é colocado um meio transmissor de pressão, geralmente líquido, para que a pressão seja exercida isotaticamente (mesmo valor em todos os pontos), diminuindo o gradiente de pressão sobre a amostra.

Na DAC do tipo Piermarini-Block, uma estrutura mecânica de alta rigidez é usada para gerar forças com pequena componente não axial. A força é transmitida ao conjunto

êmbolo-cilindro com o auxílio de um parafuso que comprime axialmente um conjunto de molas prato (tipo belleville), sendo transmitida por dois braços de alavanca, multiplicada por um fator dois, a uma placa que comprime o êmbolo para dentro do cilindro. Dessa maneira, garante-se a transmissão axial e uniformemente distribuída da força sobre o êmbolo.

A compressão das molas faz com que o carregamento do êmbolo seja contínuo, garantindo um aumento suave da pressão no interior da câmara. Esse sistema permite que sejam aplicadas forças da ordem de 10 kN [34]. A câmara DAC existente no LAPMA tem aproximadamente 20 cm de comprimento e pesa em torno de 3 kg, podendo ser transportada manualmente sem maiores problemas. O corpo e seus componentes, construídos em aço ligas nas oficinas do Instituto de Física da UFRGS, garantem a rigidez mecânica do conjunto quando solicitados a esforços de compressão. A câmara e seus principais componentes estão ilustrados na figura 3.2.

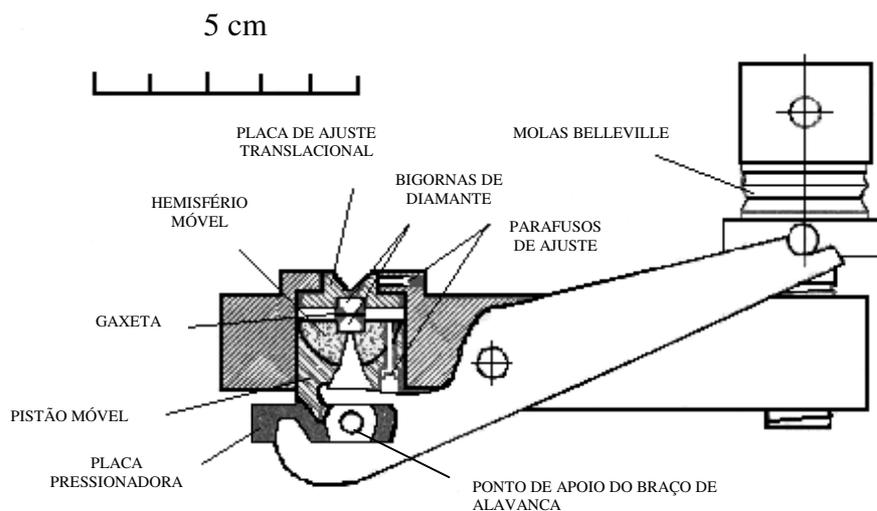


Figura 3.2 : DAC – Tipo Piermarini-Block utilizada neste trabalho. Adaptado com modificações da referência [7].

A figura 3.3 mostra, em corte, os detalhes do interior da câmara e permite uma visão em escala de seus componentes. Nesta configuração da DAC, um dos diamantes é mantido fixo, sobre uma base cilíndrica, cuja posição pode ser alterada horizontalmente mediante regulagem de três parafusos de fixação dispostos radialmente a 120°. Esses parafusos permitem o ajuste translacional do diamante que permanece fixo no interior do cilindro durante a aplicação de força. Esse ajuste é feito observando-se, com o auxílio de um

microscópio, as duas faces menores dos diamantes, que devem ficar superpostas. Um segundo diamante, que se desloca axialmente durante a aplicação de força, é montado na extremidade de um êmbolo sobre um hemisfério móvel, preso a ele por três parafusos, que fazendo girar o hemisfério permitem o ajuste do paralelismo entre as faces opostas dos dois diamantes.

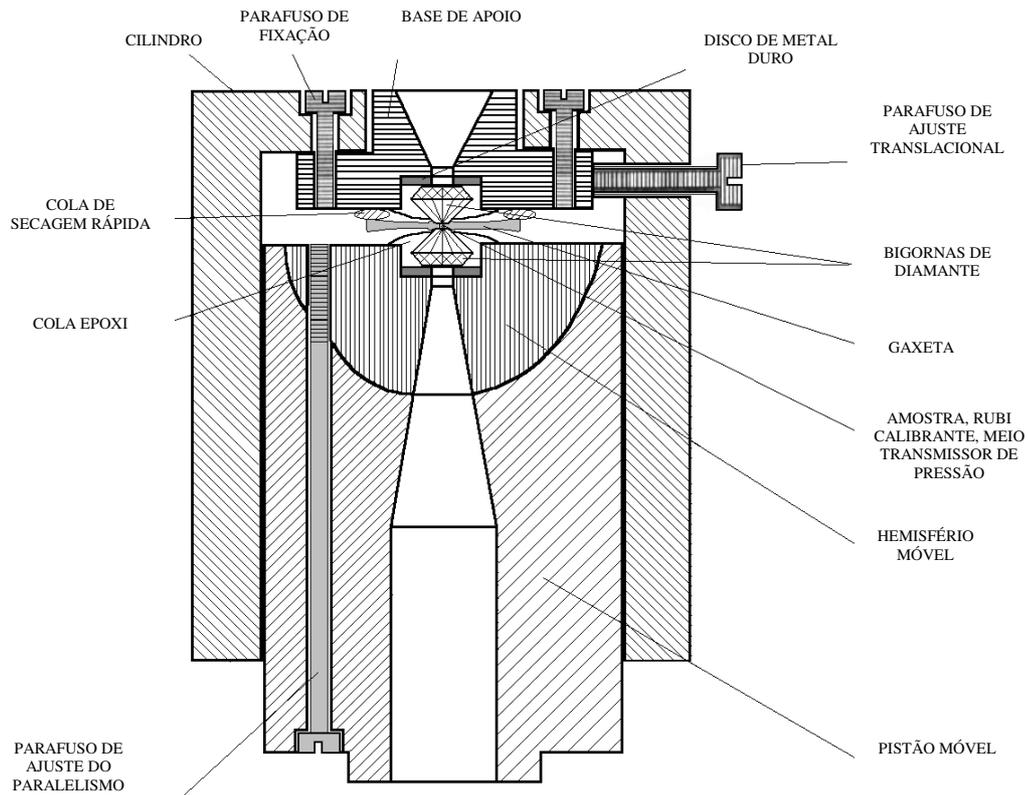


Figura 3.3: Detalhes do sistema de posicionamento, alinhamento e fixação dos diamantes da DAC construída neste trabalho. Os componentes estão em escala (2:1) e maior detalhamento do projeto pode ser verificado no apêndice e nos anexos.

O controle do paralelismo das faces opostas dos diamantes, após a fixação, é feito mediante observação de anéis de interferência entre as duas faces, quando iluminadas por luz branca. As faces dos diamantes, além de paralelas, devem estar alinhadas perpendicularmente ao eixo de aplicação de força, evitando dessa maneira tensões de cisalhamento nos diamantes. Isto também evita o problema de deslocamento radial do orifício na gaxeta, onde está confinada a amostra.

Com a câmara DAC, na configuração originalmente existente no laboratório, era

possível gerar pressões não muito acima de 14 GPa devido ao superdimensionamento da culaça das bigornas, que apresentam um diâmetro de aproximadamente 850 μm , e também devido a folgas excessivas entre o êmbolo e o cilindro.

Como será discutido no capítulo 4, até uma pressão de 14 GPa não foi possível determinar com precisão a equação de estado dos compostos estudados neste trabalho. Para estudar esse tipo de composto no LAPMA-IF foi necessário modificar o núcleo central da DAC (novo conjunto êmbolo/cilindro) e também lapidar um novo par de bigornas de diamante com culaça de diâmetro reduzido, para ampliar o limite de pressão acessível no laboratório.

O projeto da nova câmara apresenta um êmbolo 17 mm maior no comprimento, passando de 20,6 mm para 37,6 mm. Essa mesma diferença foi mantida na construção do novo cilindro, permitindo uma maior sustentação lateral. A redução da folga entre o êmbolo e o cilindro (inferior a 5 μm), implica na redução das componentes não axiais da força aplicada.

Os diamantes utilizados nesse novo conjunto são lapidados na forma brilhante com oito arestas cada, tendo a culaça lapidada, neste trabalho, com um diâmetro final de 450 μm .

As alterações da câmara estão mostradas na figura 3.4, que permite uma comparação entre a câmara modificada (esquerda) e a câmara original (direita).

Os pormenores do projeto (em anexo), bem como os procedimentos de confecção do núcleo da DAC e o processo de preparação das bigornas de diamantes estão descritos no apêndice A. Com essas alterações da câmara original foram geradas pressões estáticas de 40 GPa, as maiores já registradas nesse laboratório. A ampliação do limite superior de pressão

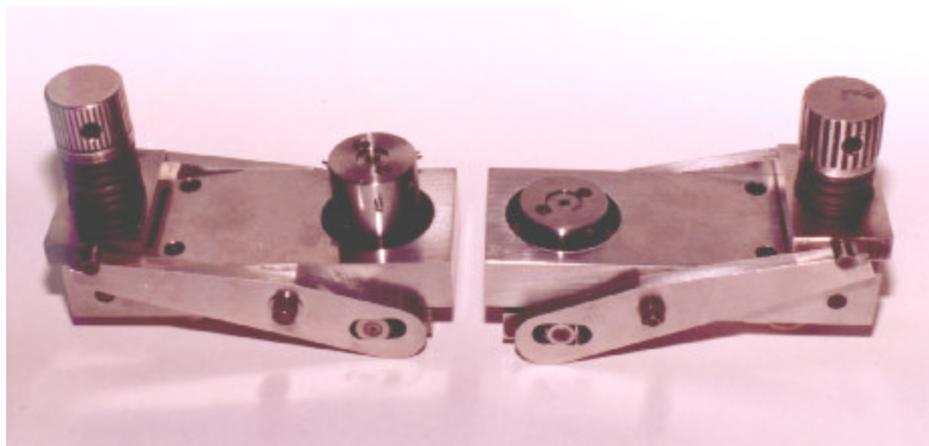


Figura 3.4: Câmara DAC com o conjunto êmbolo/cilindro construído em aço maraging 18Ni(300) no LAPMA-IF neste trabalho (esquerda). Câmara original (direita).

acessível em nosso laboratório permitiu obter indícios de um comportamento anômalo do CoSb_3 acima de 20 GPa como será discutido adiante.

3.2 Preparação da gaxeta e calibração de pressão

Se a amostra a ser estudada em alta pressão for o único material entre as bigornas de diamante, esta sofrerá uma compressão uniaxial na direção de aplicação da força e estará sujeita a gradientes de pressão na direção paralela às faces das bigornas, uma vez que a pressão possui um valor máximo no centro das bigornas diminuindo em direção às bordas [35]. Para evitar esse problema, utiliza-se uma gaxeta metálica montada entre as bigornas de diamante [37], que, como será visto adiante, além de confinar a amostra, dá sustentação lateral às bigornas.

Neste trabalho as gaxetas são constituídas de uma lâmina metálica de Waspaloy®³, pré-impresas entre as bigornas de diamante. No centro da impressão é aberto um orifício circular com aproximadamente 250 μm de diâmetro, no qual é colocada a amostra. Após, a gaxeta é colada com cola de secagem rápida sobre a bigorna de diamante fixa, na mesma orientação na qual foi impressa.

A gaxeta apresenta duas funções importantes:

- i) ao ser comprimida a gaxeta deforma-se plasticamente, escoando sobre as arestas das bigornas de diamante, fornecendo sustentação lateral e aumentando a resistência dos diamantes [37].
- ii) a gaxeta tem a função de confinar a amostra e o meio transmissor de pressão garantindo que a pressão seja transmitida hidrosticamente.

A expressão para a pressão exercida sobre a gaxeta depende da espessura e do valor da tensão de cisalhamento suportada pelo material [35]. Uma gaxeta muito espessa apresentará um aumento do diâmetro do orifício central durante o escoamento, impedindo a obtenção de pressões mais elevadas. Para atingir pressões da ordem de 10 GPa a espessura pode chegar a aproximadamente 80 μm , mas para pressões de 40 GPa não deve ultrapassar 40 μm , e o material utilizado deve apresentar um elevado valor de tensão de cisalhamento.

³ Composição da liga em % de massa

C	Cr	Al	Ti	Mo	Co	B	Ni
0.07%	19.0%	1.4%	3.0%	4.3%	13.5%	0.006%	80%

Em experimentos de altas pressões existem dois problemas correlacionados: o de conseguir gerar pressões estáticas elevadas e simultaneamente medir *in situ* com exatidão esse valor. Também é necessário criar condições para que as pressões aplicadas sejam aproximadamente hidrostáticas, de tal forma que todo o volume amostrado experimente um mesmo valor de pressão.

Piermarini *et al.* [38], verificaram que quando um sólido é comprimido entre as bigornas de diamante da DAC são geradas tensões localizadas que criam gradientes de pressão elevados no interior da amostra. Esse efeito pode ser minimizado utilizando um meio transmissor de pressão junto à amostra no interior da gaxeta, sendo utilizados para esse fim alguns líquidos, gases ou sólidos “macios” (com baixa tensão de escoamento) tais como NaCl ou AgCl. Neste trabalho, utilizamos como meio transmissor de pressão uma mistura de metanol + etanol + água na proporção em volume de 16:3:1 que se mantém líquido até uma pressão de aproximadamente 14,5 GPa a temperatura ambiente [39]. Para pressões acima desse valor esse meio transiciona para uma fase vítrea e deixa de transmitir a pressão isostaticamente.

Dentre as técnicas de medida de pressão descritas na literatura, utilizou-se a técnica de fluorescência de rubi [40] introduzida por Piermarini *et al.* em 1975. Esta técnica consiste em colocar um pequeno cristal de rubi (Al_2O_3 dopado com Cr^{3+}), com cerca de 1% do volume total do orifício da gaxeta, junto da amostra e do meio transmissor de pressão. Para medir o valor da pressão no interior da câmara se utiliza a linha R_1 do duplete de fluorescência do rubi, que a pressão ambiente apresenta um comprimento de onda de 6942 Å. Piermarini *et al* verificaram que para condições hidrostáticas a linha R_1 deslocava-se linearmente com a pressão até um valor de aproximadamente 20 GPa.

Utilizando a equação de estado do NaCl, que havia sido determinada por Decker em 1971, [41], como padrão primário de pressão e verificando simultaneamente os deslocamentos da linha R_1 , foi estabelecida a seguinte relação para a pressão:

$$P(\text{GPa}) = 0,274\Delta\lambda \text{ (Å)} \quad (1)$$

Nesta expressão, $\Delta\lambda = (\lambda - \lambda_0)$ onde λ é o comprimento de onda (em Å) da linha R_1 do duplete de fluorescência do rubi à pressão P e λ_0 é o valor equivalente à pressão ambiente. Esse deslocamento pode ser observado na figura 3.5. Mao *et al.* [39] estenderam a aplicação desta técnica até 100 GPa observando um desvio da linearidade proposta por Piermarini, para pressões acima de 30 GPa. Os resultados obtidos por Mao *et al.* foram obtidos em condições de pouca hidrostaticidade, mostrando que a técnica de fluorescência do rubi também pode ser

aplicada nesses casos. Posteriormente, a calibração de pressão com esta técnica foi estendida a pressões da ordem de Mbar [39, 42] utilizando argônio como meio transmissor de pressão.

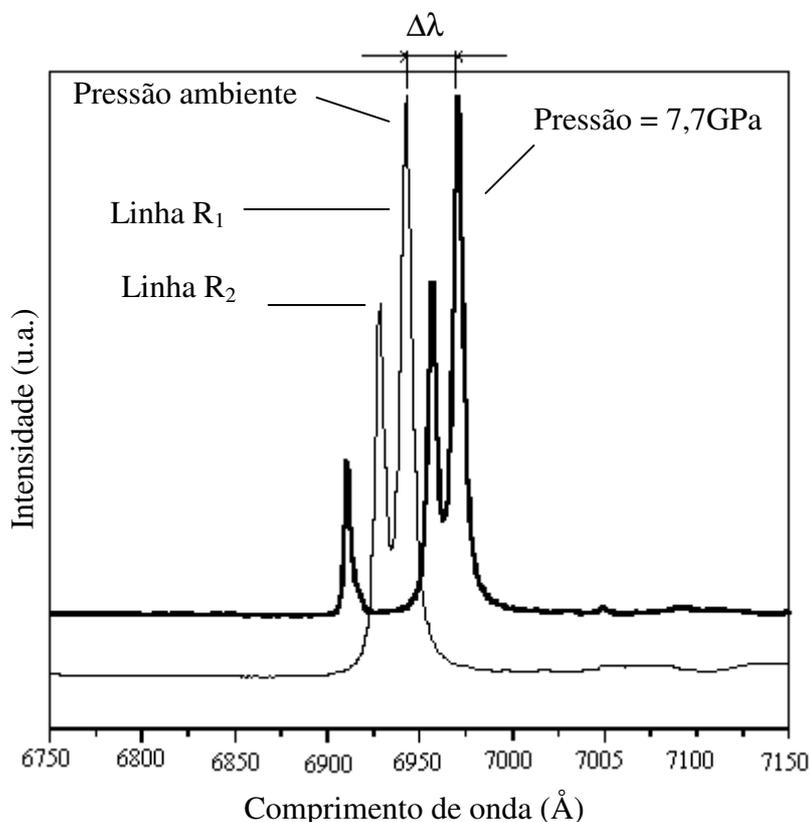


Figura 3.5: Evolução do duplete de fluorescência do rubi (R₁ e R₂ com a pressão). Meio transmissor de pressão, metanol-etanol-água. $\Delta\lambda = 28,10 \text{ \AA}$. O pico que aparece em 6910 Å, no espectro obtido em 7,7 GPa corresponde ao pico Raman do diamante que constitui a bigorna da DAC.

Anteriormente à técnica de fluorescência do rubi, a pressão era obtida mediante difração de raios X de uma substância padrão (NaCl, Si) cuja equação de estado fosse conhecida. Esse método, embora confiável, é extremamente lento, pois a aquisição de um espectro de difração demora em torno de 24 horas e necessita de procedimentos de alinhamento meticulosos. Além disso, é necessário fazer uma análise da evolução do espectro do padrão isoladamente do da amostra, e a distinção entre os picos de difração da amostra e do calibrante pode ser bastante complicada. A técnica do rubi fornece além do valor de pressão à qual a amostra está submetida, uma maneira de verificar a condição de hidrostaticidade no interior da câmara. Piermarini [38] verificou qualitativamente que a

largura à meia altura da linha R_1 do rubi diminui linearmente com a pressão, enquanto o meio transmissor de pressão se manter hidrostático. A largura dos picos do dubleto aumenta rapidamente com a pressão quando o meio transmissor transiciona para a fase vítrea, devido a gradientes de pressão sobre o rubi calibrante. Este efeito pode ser observado na figura 3.6.

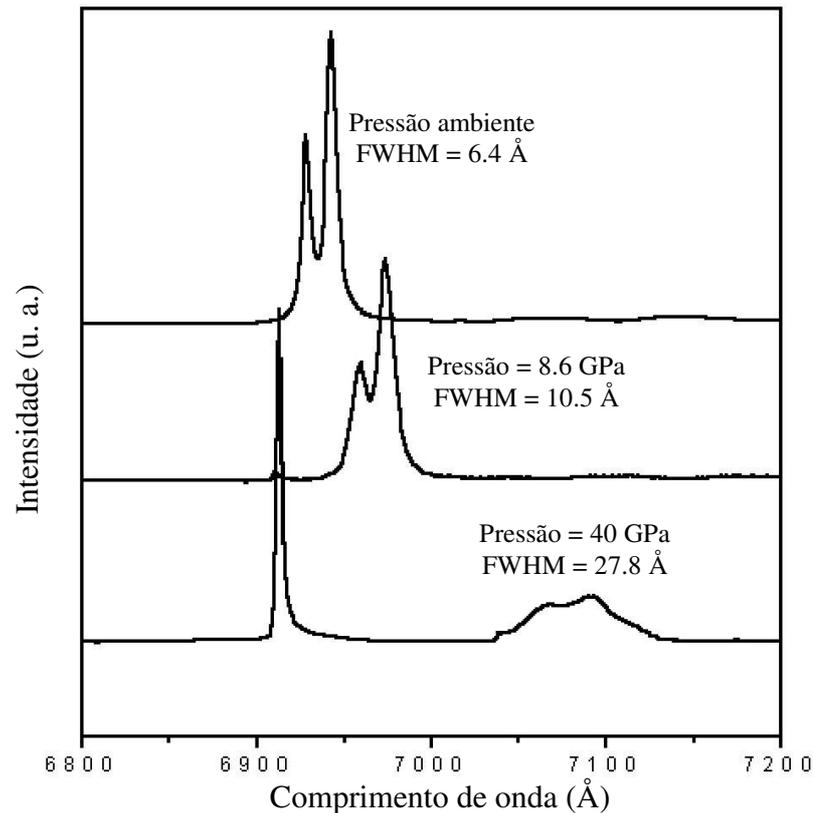


Figura 3.6: Alargamento do dubleto de fluorescência do rubi (R_1 , R_2) provocado pela perda da hidrostaticidade do meio transmissor de pressão. Na figura, FWHM (Full Width at Half Maximum) representa o valor da largura a meia altura do pico R_1 do dubleto de fluorescência do rubi.

A largura a meia altura, posição e intensidade dos picos de fluorescência do rubi são determinados mediante o ajuste de um perfil Lorentziano [43]. Neste trabalho, esse ajuste é feito com o auxílio do programa XRDA [44].

Para cada medida de difração são feitas duas medidas de pressão, uma antes e a outra após a obtenção do espectro, de modo a poder avaliar a variação da pressão no decorrer do experimento. Neste trabalho, os espectros de fluorescência do rubi utilizados na determinação

da pressão no interior da DAC foram obtidos utilizando-se como fonte de excitação um feixe de laser HeNe (632,8 nm), com potência nominal de 10 mW. O feixe incide verticalmente sobre o rubi, retornando na mesma direção de incidência. Todo o sistema está acoplado a um microscópio óptico. A luz espalhada pelo rubi é dispersa por um monocromador simples, munido de uma grade de difração holográfica. Adaptado a este monocromador encontra-se um detector CCD, refrigerado com nitrogênio líquido, com 1024x256 pixels, especialmente sensível na região de comprimento de onda próximo à linha de emissão do laser HeNe. No eixo óptico do microscópio um divisor de feixe holográfico e um “filtro Super Notch”, atenuam o espalhamento Rayleigh por um fator de 10^5 .

A calibração desse sistema em comprimento de onda é feita utilizando-se uma lâmpada de neônio colocada no lugar da amostra. Nesse equipamento, adaptado para medir a pressão no interior da DAC, também são feitas medidas de espectroscopia Raman. Um esquema sucinto deste equipamento construído no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados está mostrado na figura 3.7.

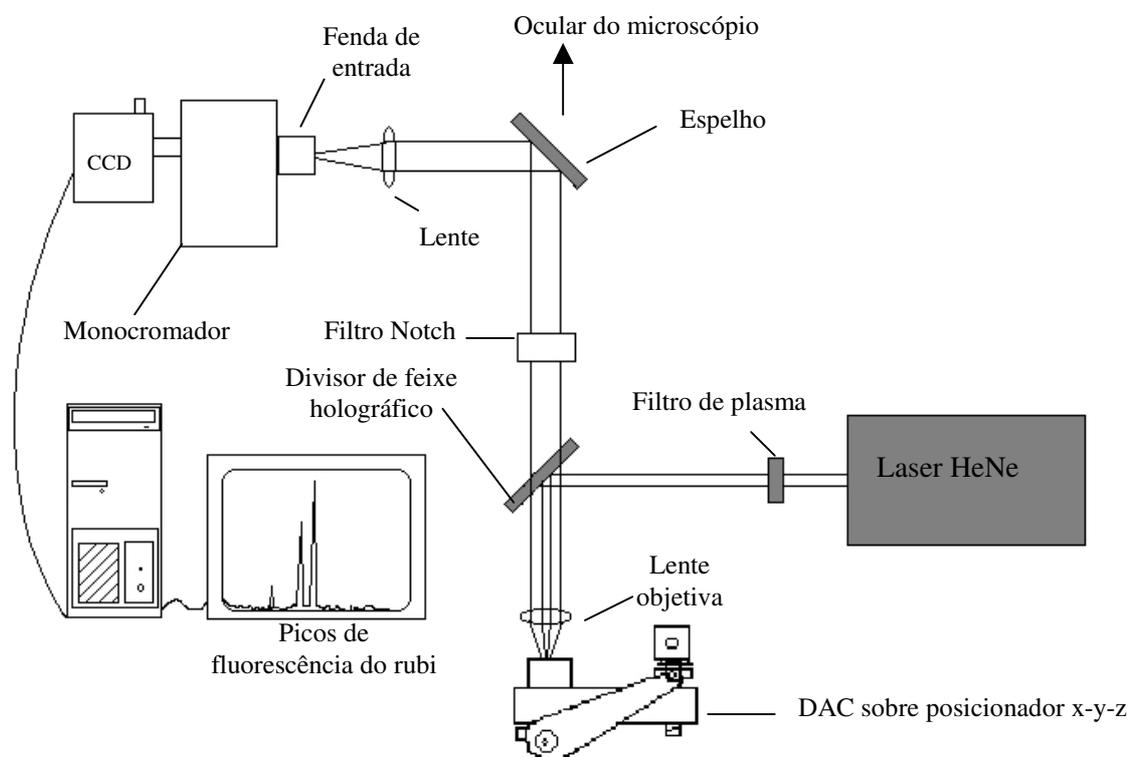


Figura 3.7: Representação esquemática do equipamento de espectroscopia Raman, montado no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados, utilizado para a medição da pressão no interior da DAC.

3.3 Difração de raios X por dispersão em energia

Neste trabalho as medidas de difração de raios X em altas pressões foram realizadas utilizando-se radiação policromática *bremstrahlung* de um tubo de raios X com alvo de tungstênio refrigerado por água sob pressão. Duas tensões de aceleração distintas foram utilizadas na etapa de aquisição de dados: para a escuterudita CoSb_3 45 kV e 20 mA de corrente de feixe; para a amostra $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ utilizou-se 35 kV e também 20 mA, evitando dessa maneira excitar as linhas de fluorescência $K\alpha$ dos átomos de lantânio.

A radiação produzida no tubo é colimada em um tubo cilíndrico, construído em aço, cuja extremidade termina em um capilar de carboneto de tungstênio com 160 μm de diâmetro. O diâmetro do feixe é suficientemente pequeno para que, mediante um cuidadoso alinhamento da DAC, o feixe incida somente no orifício onde está confinada a amostra (diâmetro de 250 μm) sem difratar no material da gaxeta.

Para acoplar a nova DAC no difratômetro foi necessário modificar o sistema de posicionamento e fixação no carro vertical do goniômetro de modo que a ponteira colimadora pudesse ser posicionada junto ao diamante fixo da câmara. Nesta nova configuração a DAC está mais próxima da janela de berílio do tubo de raios X, tendo o seu alinhamento dificultado devido ao alongamento da câmara.

Nos experimentos de difração de raios X por dispersão em energia, o ângulo de difração é mantido constante, ou seja, durante as medidas o ângulo entre o feixe primário de raios X e a linha sobre a qual está montado o detector não é alterado, ao contrário do método de dispersão angular. No fenômeno de difração, para haja interferência construtiva, é necessário que se cumpra a lei de Bragg [45]:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (3)$$

onde λ é o comprimento de onda de um dos raios incidentes, d_{hkl} é a distância interplanar e 2θ é o ângulo entre o feixe incidente e o feixe difratado. Nessa geometria, mantendo-se θ constante, a equação (3) é satisfeita para fótons de diferentes energias (λ distintos), cada uma destas energias correspondendo a um valor específico de d_{hkl} . A escolha do ângulo de difração depende das características da amostra a ser analisada, em particular, do número de picos de

difração de interesse e suas respectivas intensidades, sendo limitado superiormente por 24 ° devido cone da base de apoio do diamante fixo na DAC utilizada neste trabalho. A equação de Bragg pode ser escrita em função da energia associada a cada pico de difração, da forma

$$E_{hkl} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{hc}{2d_{hkl}\text{sen}\theta} \quad (4)$$

onde h é a constante de Planck, e c é a velocidade de propagação da luz no vácuo. Substituindo os respectivos valores na expressão acima temos

$$E_{hkl} \text{ (keV)} d_{hkl} \left(\overset{\circ}{\text{A}} \right) = \frac{6,1993}{\text{sen } \theta} = \text{constante} \quad (5)$$

Nessa expressão d_{hkl} é a distância interplanar associada aos índices de Miller (hkl) e E_{hkl} é a energia associada ao pico correspondente, observado no espectro de difração por dispersão em energia. Então, segundo a expressão acima, se tomarmos um ângulo θ muito pequeno apenas alguns picos correspondentes a grandes “d” serão observados, pois o intervalo de energia é limitado a 45 keV. Por outro lado, se utilizarmos um ângulo de difração demasiado grande, o espectro ficará comprimido dentro do intervalo de energia até 45 keV, havendo perda de resolução. A escolha do ângulo de difração é feita considerando as energias associadas aos picos de interesse do composto que se está estudando.

Num espectro de difração de raios X por dispersão em energia a intensidade dos picos difratados de uma amostra em pó de pequena espessura é dada por [46]:

$$dP_{hkl}(\theta, E) = K_1 I_0(E) |F_{hkl}|^2 p_{hkl} \frac{A(\theta, E) \eta(E) C_p(\theta, E) \Delta\theta \Delta\varepsilon}{E^2 \text{sen}^2 \theta} dz \quad (6)$$

onde K_1 é uma constante, $I_0(E)$ é a intensidade normalizada da radiação incidente, F_{hkl} é o fator de estrutura, p_{hkl} é o fator de multiplicidade [47], $A(\theta, E)$ é a função que representa a absorção da radiação pelo ar e pelos diamantes da DAC, $\eta(E)$ é a eficiência do detector de estado sólido de germânio intrínseco e $C_p(\theta, E)$ é o fator de polarização do feixe de radiação incidente. Referentes à geometria de difração temos dois ângulos importantes: $\Delta\theta$ é o ângulo definido pelo detector no plano de difração, $\Delta\varepsilon$ é o ângulo formado pelo detector na direção

perpendicular ao plano do ângulo 2θ e dz é a fatia de amostra que está difratando os picos com a intensidade dP .

À medida que o feixe atravessa a amostra, ele é atenuado por um fator $e^{-\mu \rho z}$, onde μ é o coeficiente de absorção de massa da mistura composta pela amostra mais o meio transmissor de pressão. Incluindo esses fatores em (6) e como o feixe difratado é atenuado enquanto atravessa toda amostra, a expressão deve ser integrada sobre toda a espessura da amostra “ z ”, obtendo-se

$$P_{hkl}(\theta, E) = K I_0(E) |F_{hkl}|^2 P_{hkl} \frac{A(\theta, E) \eta(E) (e^{-\mu \rho z \sin 2\theta} - e^{-\mu \rho z})}{(E^2 \sin^2 \theta) \mu (1 - \sec 2\theta)} \quad (7)$$

essa expressão fornece a intensidade relativa dos picos de difração em função do ângulo 2θ , definido entre o feixe primário de raios X e o detector, e da energia associada ao pico de difração. A figura 3.8 ilustra esquematicamente a montagem do equipamento de difração de raios X por dispersão em energia utilizado neste trabalho.

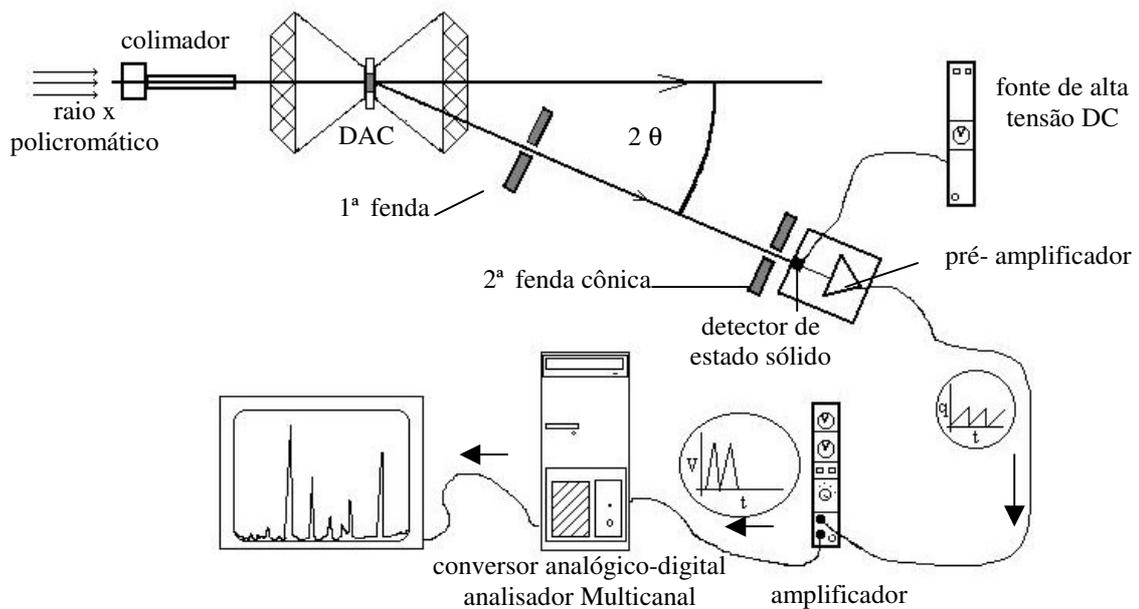


Figura 3.8: Representação esquemática do equipamento de difração de raios X por dispersão em energia.

A cada troca do par de bigornas de diamante da DAC é necessário fazer um alinhamento completo da câmara no equipamento de raios X. O alinhamento é feito com o auxílio de uma luneta. Sobre a face da bigorna fixa é feita uma pequena marca, e o alinhamento com o eixo vertical do goniômetro é obtido fazendo a DAC oscilar com o auxílio de um parafuso. A câmara é movimentada nos três eixos, por meio de posicionadores montados sobre parafusos micrométricos.

A cada série de medidas é necessário verificar a posição da DAC em relação ao feixe incidente de raios X, de modo a evitar o aparecimento, no espectro de difração, de picos de fluorescência e/ou difração do material da gaxeta.

No início de cada série de medições é feita a correção do ângulo zero do goniômetro, variando a posição do detector em torno da origem com relação ao feixe incidente. O tubo é operado em torno de 15 kV e 5 mA para evitar danificar o detector. As contagens são mostradas no monitor em função do ângulo do detector, em tempo real. Fazendo variar o ângulo do goniômetro obtém-se uma curva cujo perfil está mostrado na figura 3.9. O valor correto do ângulo zero do detector é dado pela média $(\theta_1 + \theta_2) / 2$. Este procedimento permite determinar o ângulo zero do detector, com precisão de $0,01^\circ$.

Após a correção do ângulo zero, a DAC é acoplada ao equipamento para proceder ao alinhamento do furo da gaxeta, para que o feixe incida somente na amostra. Feitas essas correções, o detector é levado ao ângulo no qual serão feitas as medidas (neste trabalho $2\theta = 11,83^\circ$ e $14,0^\circ$) e mantido fixo nesta posição durante toda a série de medições, em diferentes pressões. Todo o conjunto está montado sobre um colchão de ar que permite variar a sua

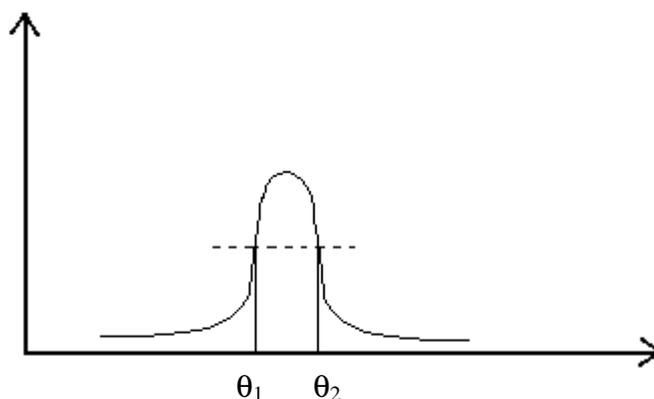


Figura 3.9: Intensidade da radiação incidente sobre o detector em função do ângulo próximo à incidência normal.

posição de maneira suave e reproduzível. Cada seqüência de medidas, em diferentes pressões e com a mesma amostra, tem uma duração média de vinte dias, pois a obtenção de cada espectro de difração demanda cerca de 24 horas de aquisição contínua.

Após a obtenção de cada espectro de difração é necessário fazer calibração do sistema de aquisição dos dados. Para isso é adquirido o espectro de emissão de uma pequena fonte de ^{241}Am (figura 3.10). A conversão canal-energia é feita através de uma reta ajustada à posição de três picos característicos do amerício, em 13,93 keV ($\text{Np-L}\alpha$), 26,345 keV (γ_1) e 59,536 keV (γ_5) [48]. Esses três picos foram escolhidos pois cobrem a faixa de energia de interesse e por estarem relativamente afastados dos demais picos, facilitando a determinação de sua posição.

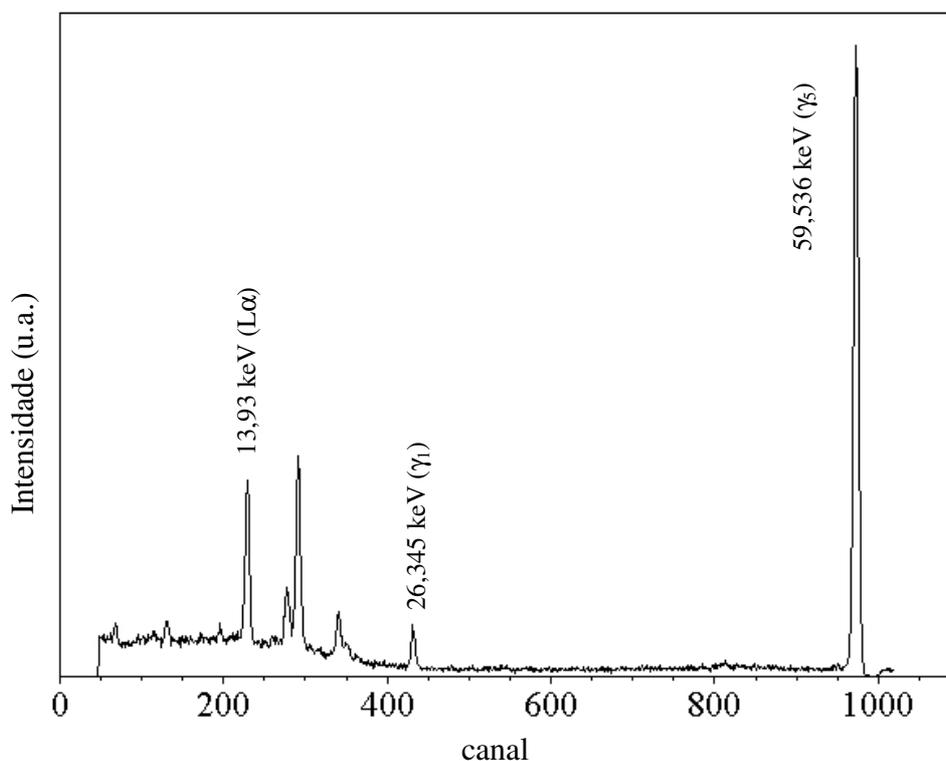


Figura 3.10: Espectro de emissão da fonte ^{241}Am utilizada na conversão canal \rightarrow energia do sistema de aquisição dos espectros de raios X das amostras CoSb_3 e $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$.

Os valores de posição, largura a meia altura e intensidade dos picos de difração foram obtidos, mediante ajuste não linear de uma curva de perfil gaussiano, com o auxílio do programa XRDA [44]. Os valores dos parâmetros de rede (a), em diferentes pressões, foram obtidos por regressão linear, de acordo com a expressão

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}} \quad (8)$$

com os picos de difração indexados e as distâncias interplanares obtidas pela relação (5). Os compostos estudados neste trabalho apresentam simetria cúbica e, portanto, o volume da cela unitária depende apenas de um único parâmetro de rede.

3.4 Síntese das escuteruditas CoSb_3 e $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$

As escuteruditas CoSb_3 e $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ utilizadas neste trabalho foram sintetizadas a partir dos seus elementos constituintes. A literatura propõe algumas rotas de síntese desses compostos, como a reação de redução em atmosfera de hidrogênio da solução de óxidos dos constituintes Co e Sb [49]. Em 1997 B. C. Sales *et al* [1] propuseram uma rota simplificada para a síntese de escuteruditas, que foi empregada neste trabalho e está representada esquematicamente na figura 3.11.

Quantidades estequiométricas dos constituintes de alta pureza foram misturadas no interior de um tubo de sílica, recoberto internamente por um filme de carbono, obtido através da pirólise de acetona. O tubo, selado em vácuo ($P \approx 10^{-5}$ torr), é então aquecido até $600\text{ }^\circ\text{C}$ a uma taxa de $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, permanecendo por 3 horas nesta temperatura. Numa segunda etapa, a ampola de sílica foi lentamente aquecida ($0,5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) até $1050\text{ }^\circ\text{C}$, permanecendo nesta temperatura por 20 horas. É importante que este aquecimento seja lento, pois a reação do antimônio com os outros elementos (principalmente lantânio) é exotérmica. A ampola contendo o material fundido, foi retirada do forno e rapidamente resfriada em água *quenching*, seguindo para um forno a $700\text{ }^\circ\text{C}$, onde permaneceu por 3 horas para que fosse formada a estrutura cristalina correta. Esse procedimento não admite grandes variações, uma vez que para valores diferentes de temperatura são formados outros compostos (como CoSb_2) em grandes quantidades [50]. Este procedimento foi utilizado para a síntese de ambas escuteruditas.

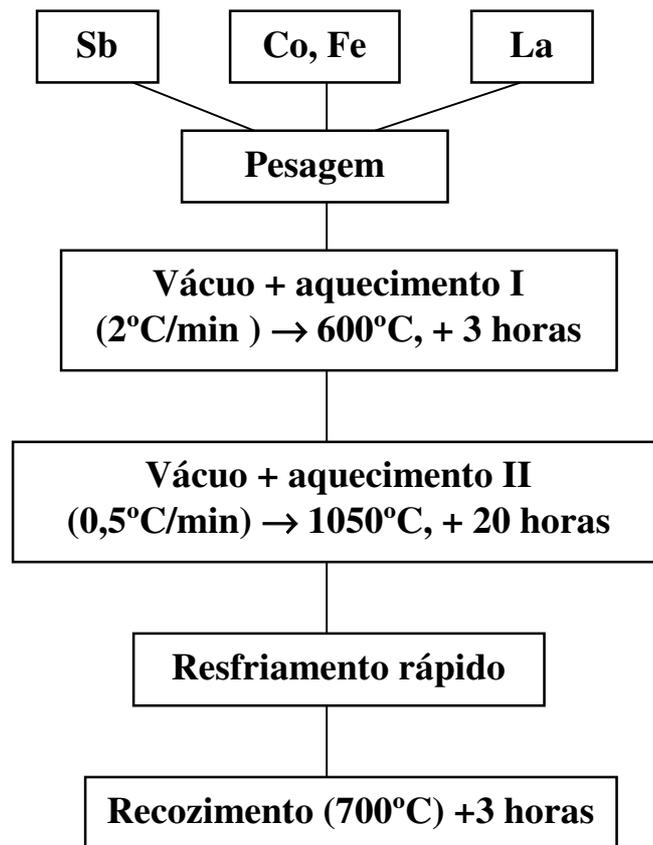


Figura 3.11: Rota de síntese das escuteruditas CoSb_3 e $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ segundo proposto por [1]. Maiores detalhes da síntese podem ser obtidos na referência [50].

3.5 Análise por difração de raios X

As amostras de CoSb_3 e $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ foram caracterizadas, à pressão e temperatura ambiente, por difração de raios X por dispersão angular. Os difratogramas foram obtidos num equipamento Siemens D500, no Instituto de Física da UFRGS. A varredura angular entre 10° e 120° foi conduzida com passo de $0,05^\circ$, largura da fenda na entrada do monocromador igual a $0,15\text{mm}$ e tempo de aquisição de 1s para cada ponto. O difratograma completo foi analisado com o auxílio do programa Powdercell⁴. Em síntese, esse programa permite fazer uma análise

⁴Disponível em http://users.omskreg.ru/~kolosov/bam/a_v/v_1/powder/e_cell.htm. Consultado em agosto de 2003.

de Rietveld simplificada do padrão de difração, ajustando diversos parâmetros estruturais e instrumentais. Ao todo oito parâmetros foram ajustados para cada difratograma pelo método de mínimos quadrados. A análise por difração de raios X permitiu verificar o sucesso da síntese destes compostos, não sendo observadas nos difratogramas fases distintas daquelas esperadas.

O valor do parâmetro de rede obtido para o composto CoSb_3 está de acordo com os valores da literatura (tabela 3.1). Para o composto $\text{La}_x\text{Fe}_{4-y}\text{Co}_y\text{Sb}_{12}$ ($0 < x < 1$, $0 < y < 4$) o parâmetro de rede depende dos coeficientes estequiométricos x e y [11]. Apesar de não ter sido feita uma análise química quantitativa do composto obtido, seu elevado parâmetro de rede permite supor que o índice estequiométrico do lantânio é superior a 0,9. Por simplicidade iremos nos referir a este composto como $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$.

Parâmetro de rede (Å)	Referência
9,0385(3)	[18],[4], [3]
9,035(1)	[51]
9,034	[JCPDS nº 19-336]
9,0305	[16]
9,0357	[neste trabalho]

Tabela 3.1: Comparação do parâmetro de rede do composto CoSb_3 sintetizado no LAPMA-IF/UFRGS, utilizado neste trabalho, com valores registrados na literatura.

Composto	Parâmetro de rede (Å)	Referência
$\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$	9,1395	[51]
$\text{La}_{0,9}\text{Co}_4\text{Sr}_{2,44}\text{Sb}_{10,03}$	9,102(6)	[3]
$\text{Ce}_{0,82}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$	9,1152	[52]
$\text{La}_{0,743}\text{Fe}_{2,74}\text{Co}_{1,26}\text{Sb}_{12}$	9,0971	[11]
$\text{La}_x\text{Fe}_{4-y}\text{Co}_y\text{Sb}_{12}$	9,1212	[neste trabalho]

Tabela 3.2: Comparação do parâmetro de rede do composto $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ utilizado neste trabalho, com valores de compostos similares registrados na literatura.

A título de ilustração, na tabela 3.2 estão mostrados os parâmetros de rede de algumas escuteruditas com estequiometria similar à do $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$. Na análise do difratograma desse composto foi utilizado um fator de ocupação igual a 1 para o sítio $2a$, ocupado pelos átomos de lantânio, e o valor de parâmetro de rede obtido foi $a = 9,1212 \text{ \AA}$. A comparação entre os difratogramas experimental e simulado dos compostos CoSb_3 e $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ está ilustrada na figura 3.12.

Com os parâmetros de rede obtidos, juntamente com as massas atômicas dos elementos constituintes fornecidas pelas tabelas da IUPAC⁵, foram calculadas as densidades teóricas para esses compostos, tal como consta da tabela 3.3.

A densidade teórica calculada para o CoSb_3 está em excelente acordo com a literatura ($\rho = 7,639 \text{ g/cm}^3$ [53]).

No que segue, serão discutidos os principais resultados obtidos neste trabalho.

Propriedade	CoSb_3	$\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$
$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$	7,639	7,994
$v \text{ (cm}^3\text{/mol)}$	55,53	57,12

Tabela 3.3: Densidade teórica e volume molar, calculados a partir dos parâmetros de rede obtidos por difração de raios X.

⁵ Sigla inglesa da União Internacional de Química Pura e Aplicada.

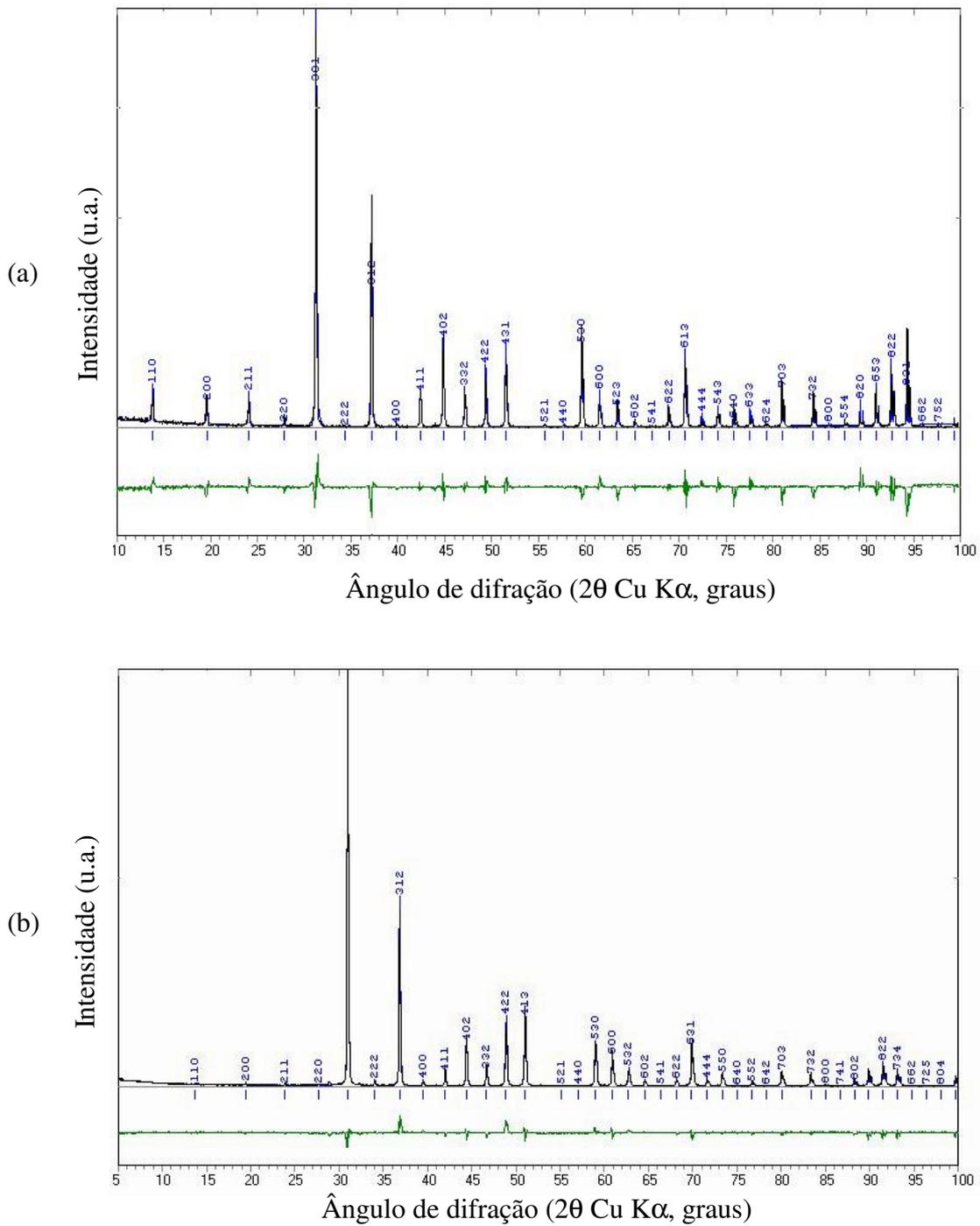


Figura 3.13 : Comparação entre o difratograma obtido experimentalmente e o simulado, pelo método de Rietveld, de acordo com o grupo espacial $Im\bar{3}$ para o composto $CoSb_3$ (a) e para o $LaFe_3CoSb_{12}$ (b). A linha inferior representa a diferença entre o difratograma simulado e experimental.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados os principais resultados obtidos no decorrer deste trabalho, com os compostos CoSb_3 e $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ submetidos à pressão de 40 GPa. As equações de estado isotérmicas desses compostos são apresentadas juntamente com a discussão do comportamento exibido por estas escuteruditas em altas pressões.

4.1 Resultados obtidos com a DAC original até 14 GPa

Os espectros de difração de raios X por dispersão em energia foram obtidos com o equipamento descrito no capítulo 3. Neste trabalho, foram realizadas no total 19 séries de medidas com os compostos CoSb_3 e $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$.

Primeiramente, os compostos foram estudados até uma pressão de 14 GPa (com a câmara originalmente disponível no laboratório), utilizando-se como meio transmissor de pressão uma mistura de metanol-etanol-água (16:3:1 em volume). A evolução dos espectros de difração de raios X com a pressão pode ser observada na figura 4.1. Até esse valor de pressão não foram observadas alterações significativas nos espectros que indicassem alguma transição de fase. As medidas foram realizadas num ângulo $2\theta = 11,83^\circ$, correspondendo a $E_d = 60,21 \text{ keV\AA}$.

Nos experimentos com a escuterudita $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ tomou-se o cuidado de utilizar uma tensão de aceleração no tubo de raios X inferior a 30 kV para não excitar as linhas

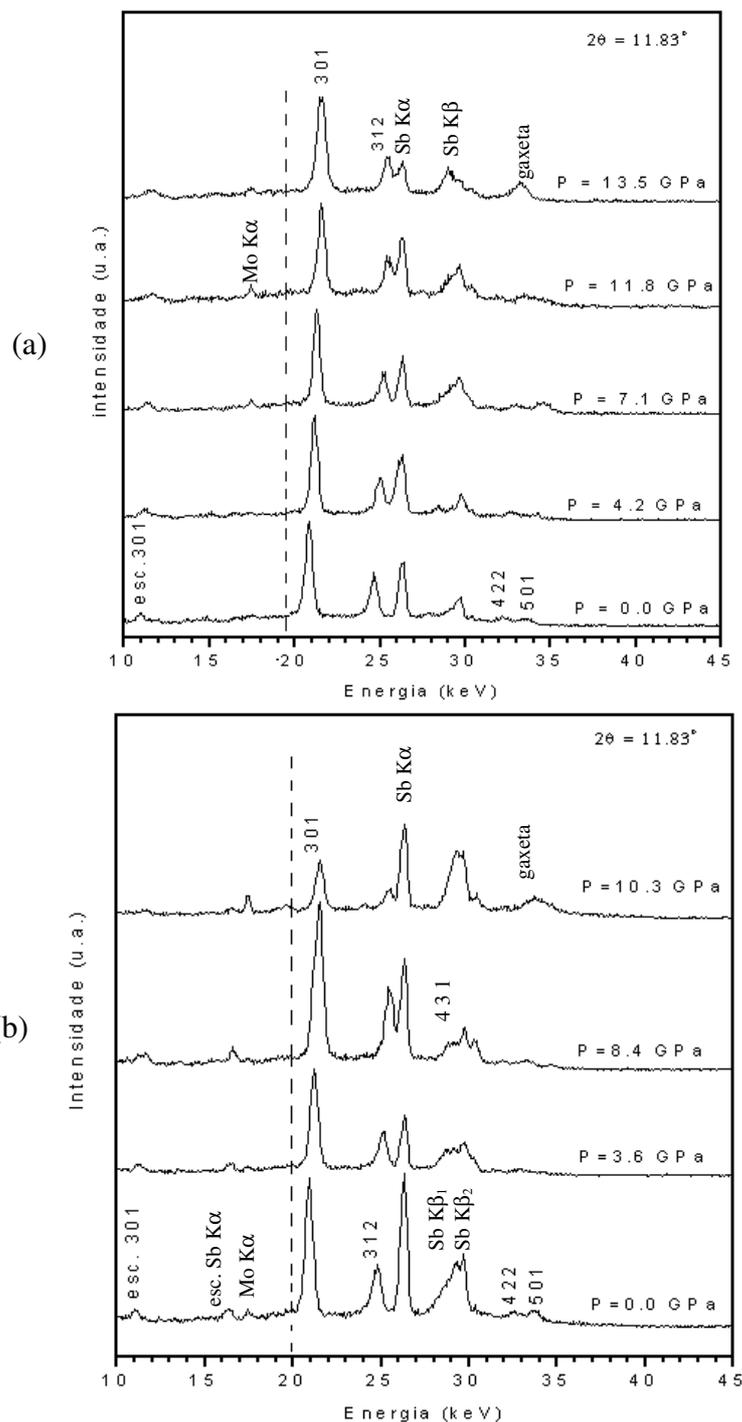


Figura 4.1: Espectros de difração de raios X por dispersão em energia em função da pressão para o composto $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ (a) e CoSb_3 (b). Note que os picos de fluorescência não são deslocados com o aumento da pressão. Estes espectros foram obtidos com a DAC original, até um valor máximo de pressão de 14 GPa.

$(K\alpha_{1,2})^1$ do lantânio. Os picos de fluorescência do antimônio² aparecem nos espectros dos dois compostos.

No intervalo de energia considerado ($10 \text{ keV} \leq E \leq 45 \text{ keV}$), que corresponde a um intervalo de distância interplanar de $1,4 \text{ \AA} \leq d_{hkl} \leq 6 \text{ \AA}$, não foi observado nenhum novo pico de difração até a pressão de 14 GPa. Com o aumento da pressão, os picos de difração se deslocam para valores de maior energia, em função da diminuição das distâncias interplanares e, conseqüentemente, do volume da cela unitária. A variação do volume em função da pressão está representada na figura 4.2 Até cerca de 9 GPa as curvas de compressibilidade dos dois compostos se sobrepõem não havendo diferenças quantitativas entre ambas. Os valores

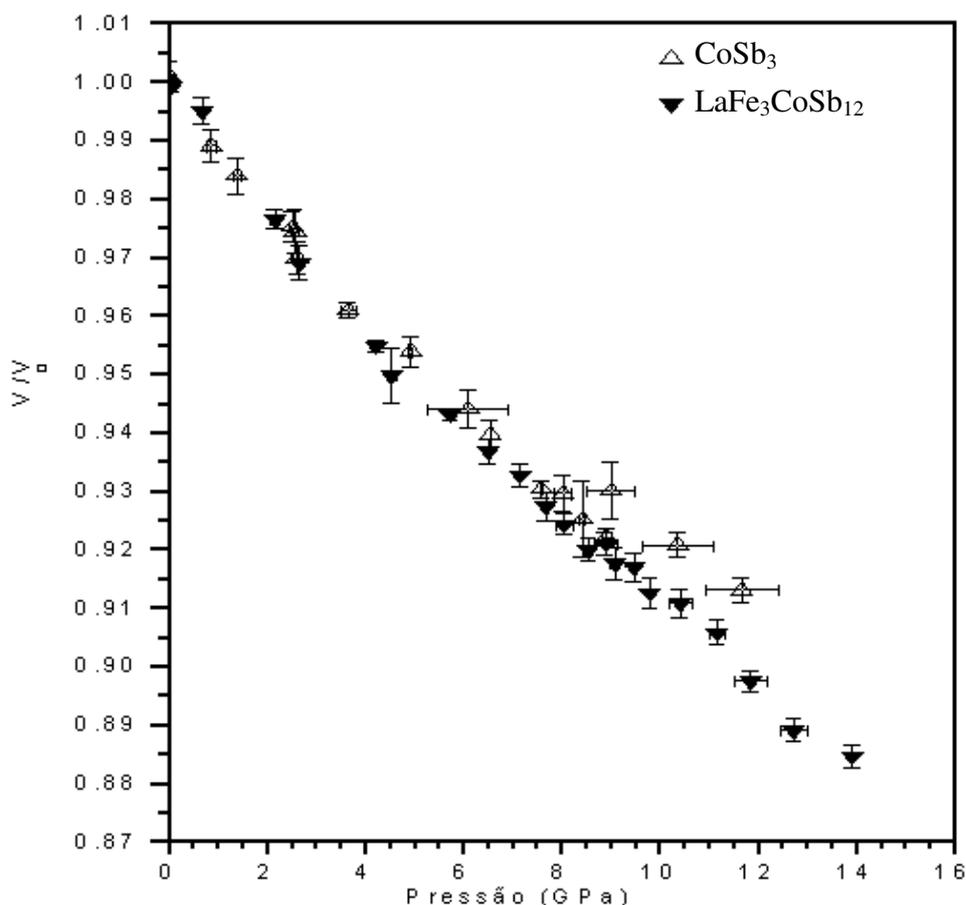


Figura 4.2: Variação do volume com a pressão para os compostos CoSb_3 e $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$, até o limite de pressão estática da DAC original.

¹ $K\alpha_1 = 33,44 \text{ keV}$; $K\alpha_2 = 33,03 \text{ keV}$.

² $K\alpha_1 = 26,34 \text{ keV}$; $K\alpha_2 = 26,11 \text{ keV}$; $K\beta_1 = 29,72 \text{ keV}$; $K\beta_2 = 30,35 \text{ keV}$.

obtidos para o módulo volumétrico e sua derivada primeira com relação à pressão são muito semelhantes para ambos os compostos. A figura 4.3 apresenta o ajuste da equação de Birch-Murnaghan aos dados experimentais obtidos até o limite de 14 GPa.

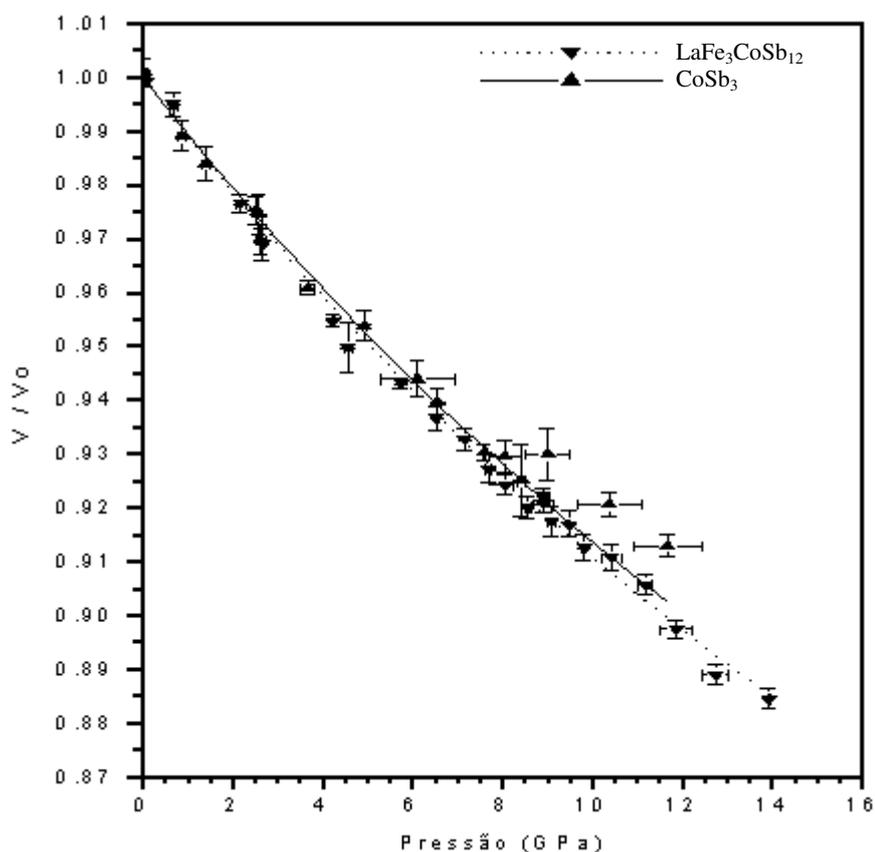


Figura 4.3: Ajuste das equações de estado de Birch-Murnaghan para os compostos CoSb_3 (linha cheia) e $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ (linha pontilhada).

4.2 Resultados obtidos com a nova DAC

Com a DAC por nós modificada, neste trabalho, as escuteruditas $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ e CoSb_3 foram comprimidas até a pressão de 22 GPa e 40 GPa, respectivamente. A evolução dos espectros de difração de raios X do CoSb_3 até a pressão de 40 GPa pode ser vista na figura 4.4. Esses espectros foram obtidos num ângulo de difração $2\theta = 14^\circ$ (equivalente a $E_d = 50,87 \text{ keV\AA}$), sendo utilizado como meio transmissor de pressão uma mistura de

metanol-etanol-água (16:3:1).

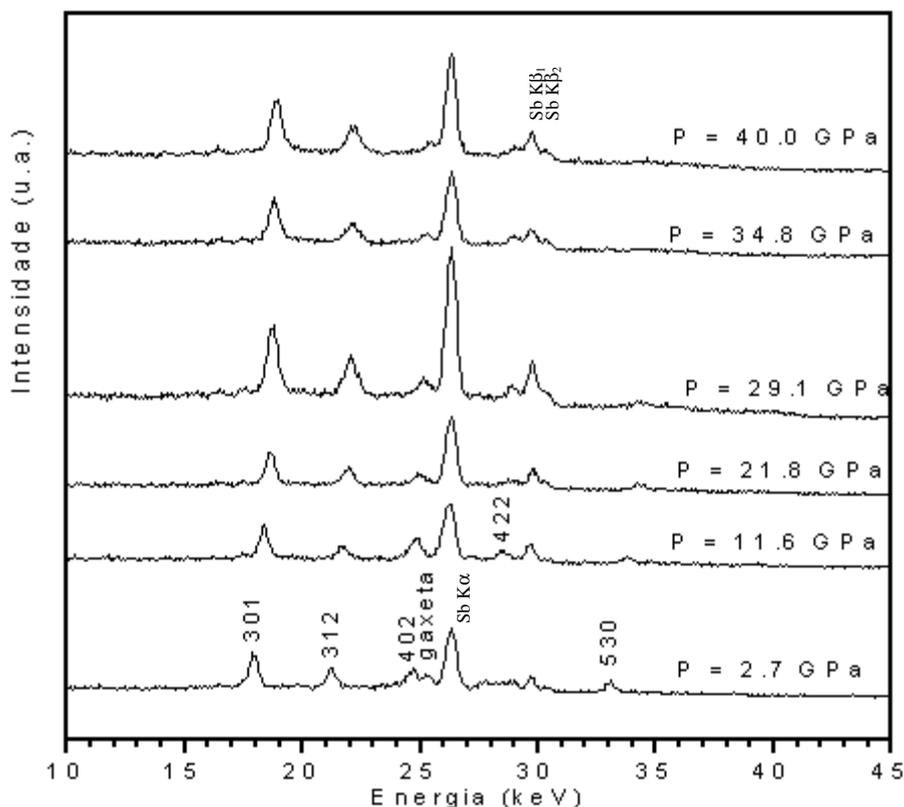


Figura 4.4: Espectros de difração de raios X por dispersão em energia em função da pressão para o composto CoSb_3 , obtidos com ângulo de difração $2\theta = 14^\circ$. O espectro superior foi obtido a uma pressão de 40 GPa, a maior pressão estática gerada neste trabalho.

Os espectros de difração do $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ até 22 GPa não apresentam alterações significativas quando comparados aos já exibidos na figura 4.1.

A dependência do volume com a pressão para esses dois compostos, no intervalo estendido de pressão, está ilustrada na figura 4.5. Os resultados obtidos com a escuterudita CoSb_3 apresentam indícios de um comportamento anômalo acima de 20 GPa, que será discutido adiante.

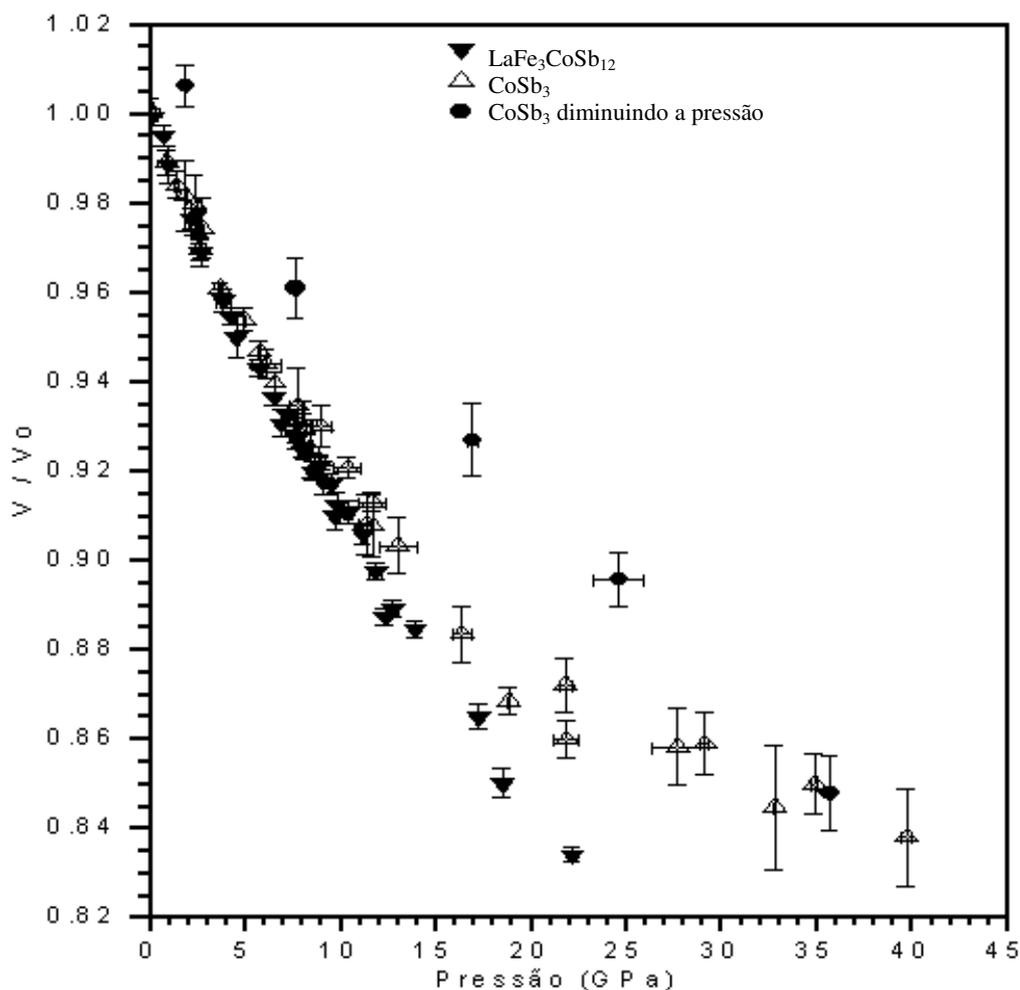


Figura 4.5: Variação do volume com a pressão para o CoSb_3 e $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$. Note a variação de compressibilidade para o composto CoSb_3 a partir de 21 GPa e a presença de uma espécie de histerese (pontos cheios sobre a curva) quando a pressão é diminuída até a pressão ambiente.

Os parâmetros das equações de estado isotérmicas desses compostos foram obtidos pelo ajuste das equações de estado de Muranaghan, Birch Murnaghan e Vinet, utilizando as incertezas nos valores de pressão e V/V_0 como peso estatístico no ajuste³.

$$^3 \frac{1}{\sigma} = \sqrt{\left(\frac{\Delta P}{P}\right)^2 + \left(\frac{\Delta\left(\frac{V}{V_0}\right)}{\left(\frac{V}{V_0}\right)}\right)^2}$$

Primeiramente, o ajuste foi feito mantendo-se os dois parâmetros B_0 e B'_0 livres e, posteriormente, mantendo-se $B'_0 = 4,0$ fixo. O ajuste da equação de Birch-Murnaghan de primeira ordem para ambas escuteruditas está representado na figura 4.6. Os valores obtidos destes ajustes estão mostrados respectivamente nas tabelas 4.1 e 4.2. Como critério de qualidade do ajuste escolhemos o somatório das diferenças quadráticas entre os valores observados e os calculados⁴.

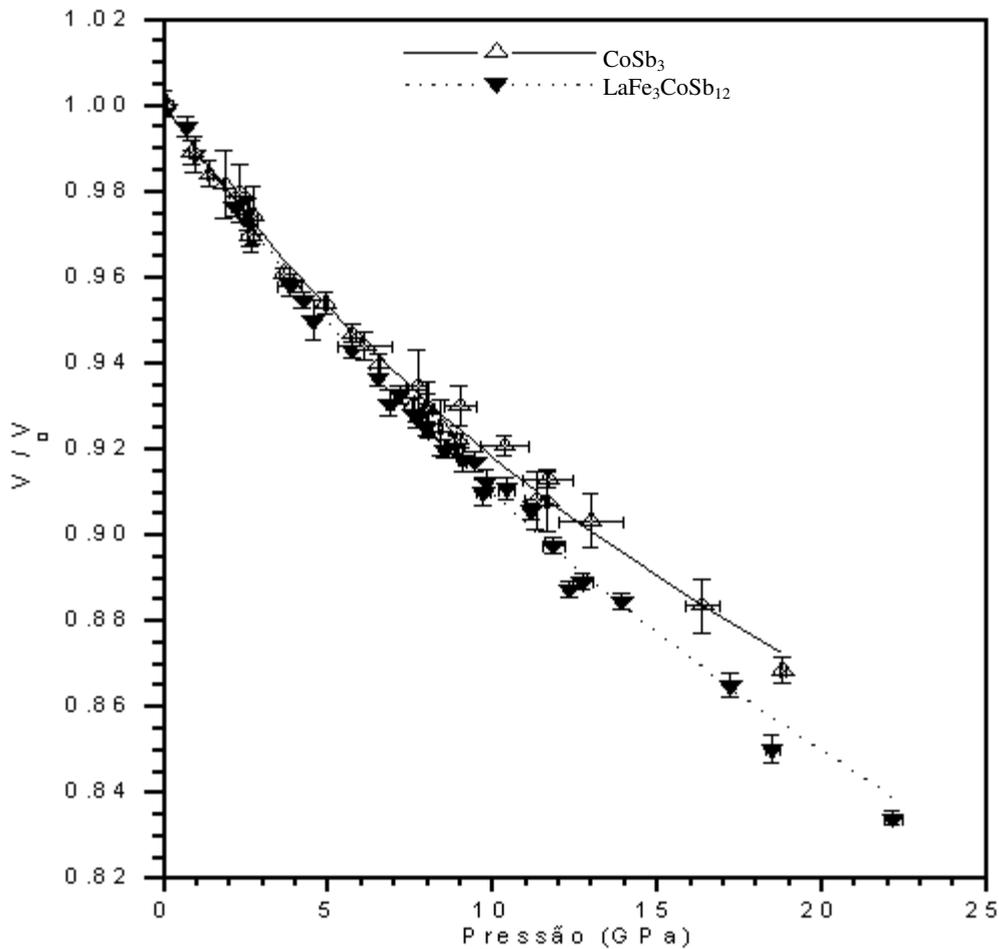


Figura 4.6: Ajuste da equação de estado de Birch-Murnaghan para os compostos CoSb_3 (linha cheia) e $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ (linha pontilhada).

⁴ $\chi^2 \equiv \sum_{i=1}^N \left(\frac{\Delta y_i}{\sigma_i} \right)^2$, onde N é o número de dados experimentais Δy_i é a diferença entre os valores observados e os calculados e $1/\sigma_i$ é o peso estatístico.

Tabela 4.1. Valores obtidos para os parâmetros B_0 e B'_0 obtidos no ajuste das equações de estado.

Equação de estado	CoSb ₃		χ^2	LaFe ₃ CoSb ₁₂		χ^2
Murnaghan	$B_0 = 87,0 \pm 2.1$	$B'_0 = 5,7 \pm 0.2$	0,014	$B_0 = 89,5 \pm 2.1$	$B'_0 = 3,5 \pm 0.5$	0,219
Birch-Murnaghan	$B_0 = 83,8 \pm 2.8$	$B'_0 = 7,1 \pm 1.0$	0,154	$B_0 = 90,6 \pm 2.2$	$B'_0 = 3,3 \pm 0.4$	0,135
Vinet	$B_0 = 85,6 \pm 1.0$	$B'_0 = 6,5 \pm 0.2$	0,165	$B_0 = 90,5 \pm 2.5$	$B'_0 = 3,4 \pm 0.5$	0,140

Tabela 4.2. Valores obtidos para o parâmetro B_0 a partir do ajuste das equações de estado, mantendo $B'_0 = 4,0$ (fixo).

Equação de estado	CoSb ₃	χ^2	LaFe ₃ CoSb ₁₂	χ^2
Murnaghan	$B_0 = 95,0 \pm 0.7$	0,055	$B_0 = 87,1 \pm 0.6$	0,223
Birch-Murnaghan	$B_0 = 93,2 \pm 0.6$	0,197	$B_0 = 87,4 \pm 0.6$	0,155
Vinet	$B_0 = 97,1 \pm 0.8$	0,206	$B_0 = 87,7 \pm 0.7$	0,147

Os valores de módulo volumétrico estão em bom acordo com os obtidos recentemente para três escuteruditas com antimônio, a saber: LaRu₄Sb₁₂, 98(4) GPa; CeRu₄Sb₁₂, 97(5) GPa; PrRu₄Sb₁₂, 111(5) GPa [54]. Até então, apenas a escuterudita IrSb₃ (cujo $B_0 = 136$ GPa) havia sido estudada em alta pressão (até 42 GPa) [5].

Comparando os dados apresentados na tabela 4.2 pode-se notar que a escuterudita vazia apresenta um módulo volumétrico ligeiramente maior do que aquela preenchida com lantânio, o que indica que a presença do íon no interior das cavidades não contribui para tornar a estrutura mais rígida. No entanto, outro fator que pode influenciar neste resultado é a presença de ferro na estrutura do LaFe₃CoSb₁₂. De fato, nesta escuterudita a estrutura (framework) é composta por $\frac{3}{4}$ de Fe e $\frac{1}{4}$ de Co, além do antimônio, ao contrário da escuterudita CoSb₃, cuja estrutura apresenta somente Co e Sb. A inexistência de uma rota de síntese para a escuterudita LaCo₄Sb₁₂ impede uma avaliação mais criteriosa da influência da presença do íon La³⁺ sobre a compressibilidade desta estrutura.

O diagrama esquemático, energia versus volume para esses compostos está ilustrado na figura 4.7. A escuterudita com lantânio (linha espessa) possui um volume de equilíbrio

maior com relação à escuterudita vazia (linha fina). Por sua vez, a curva que representa o CoSb_3 deve ter uma concavidade maior do que a do $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ em função da maior razão B_0/V (menor compressibilidade). Desta forma, a representação esquemática da figura 4.7 ilustra o efeito da inclusão do íon La^{3+} no interior das cavidades da estrutura de escuterudita: este íon provoca um aumento de volume sem, no entanto, tornar a estrutura mais rígida (do ponto de vista de módulo volumétrico)⁵ Aparentemente o efeito “mecânico” dos modos de chocalho do íon La^{3+} não é apreciável e não contribui para alterar as propriedades elásticas do $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ (ao menos até 20 GPa).

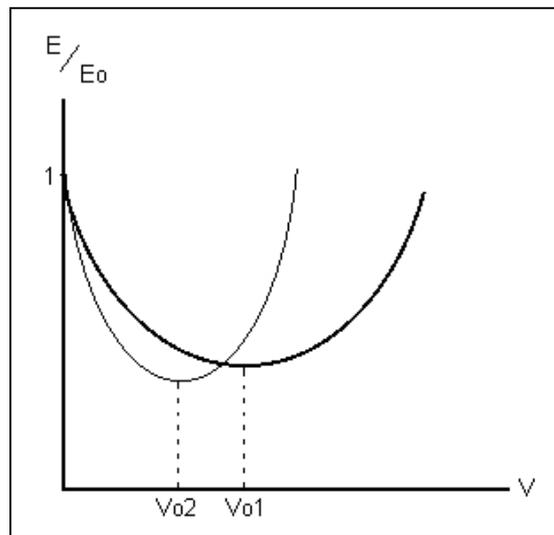


Figura 4.7: Representação esquemática da energia em função do volume para as escuteruditas CoSb_3 (linha fina) e $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ (linha espessa).

A explicação mais plausível é que o aumento de volume do composto $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ frente ao CoSb_3 se dá devido à repulsão coulombiana no *framework* induzida pela transferência de elétrons dos íons lantânio (La^{3+}) para a matriz. É de se esperar que a repulsão de curto alcance devido à interação do *framework* com o íon La^{3+} se manifeste em pressões mais elevadas. Antes disso, porém, é possível que o composto $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ sofra uma transição estrutural para uma fase menos compressível.

⁵ Esta análise não considera o efeito da alteração do *framework* $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ para $\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ na escuterudita $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$.

4.3 Comportamento do composto CoSb₃ acima de 20 GPa

O CoSb₃ apresentou indícios de uma mudança na compressibilidade a partir de 20 GPa, aparentemente para uma fase menos compressível até 40 GPa. Além dessa mudança, os resultados apresentam evidências preliminares de um aumento do volume da cela unitária quando a pressão foi diminuída (veja a figura 4.5).

O ajuste de uma única equação de estado (supondo que não deva haver mudanças dos mecanismos de compressão dessa estrutura até a pressão de 40 GPa) aos dados experimentais é claramente insatisfatório. Duas tentativas foram feitas, mantendo-se primeiramente $B'_0 = 4,0$ fixo e ajustando apenas B_0 e, posteriormente, ajustando ambos os parâmetros. Os valores ajustados estão mostrados na tabela 4.3 e a comparação entre estes ajustes está mostrada na figura 4.8. Em ambos os casos o ajuste de uma única equação de estado não permite reproduzir corretamente o comportamento observado experimentalmente.

Tabela 4.3. Valores do parâmetro B_0 e B'_0 obtidos do ajuste das equações de estado para o composto CoSb₃, no intervalo de pressão até 40 GPa.

Equação de estado	B'_0 (fixo = 4,0)	χ^2	B_0 (livre)		χ^2
Murnaghan	$B_0 = 110,5 \pm 3,9$	5,829	$B_0 = 70,7 \pm 2,9$	$B'_0 = 10,6 \pm 0,6$	1,271
Birch-Murnaghan	$B_0 = 116,7 \pm 4,4$	7,835	$B_0 = 53,7 \pm 9,4$	$B'_0 = 21,7 \pm 5,6$	2,953
Vinet	$B_0 = 117,6 \pm 4,0$	7,092	$B_0 = 59,6 \pm 5,5$	$B'_0 = 14,7 \pm 2,4$	2,537

Uma segunda maneira de interpretar a mudança de compressibilidade exibida pelo CoSb₃ acima de 20 GPa é considerar a possibilidade de uma transição para uma fase distinta da inicial. Nessa fase, a mudança de compressibilidade seria explicada por uma mudança dos mecanismos de compressão da estrutura, sem que houvesse uma transição de primeira ordem associada. No entanto, o ajuste das equações de estado para essa suposta fase de alta pressão leva a valores extremamente elevados para o módulo volumétrico, da ordem de 560 GPa. Estes valores são maiores até do que o valor do módulo volumétrico do diamante (440 GPa), e portanto não são razoáveis nestas circunstâncias.

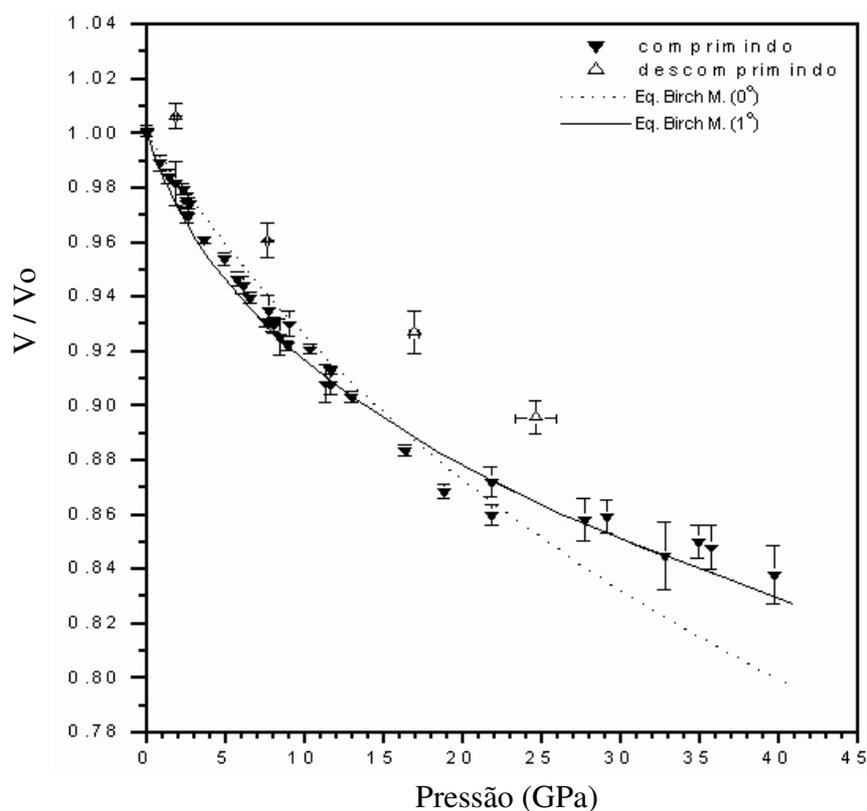


Figura 4.8: Ajuste da equação de estado de Birch-Murnaghan aos dados de volume versus pressão para o CoSb_3 até 40 GPa, mantendo-se $B_0' = 4,0$ fixo, (linha pontilhada) e ajustando B_0 e B_0' simultaneamente (linha cheia). O ajuste não considera a seqüência de pressão decrescente (pontos sobre a curva).

Outra possível explicação para este resultado, seria que o comportamento do CoSb_3 acima de 20 GPa poderia estar sendo afetado pelo congelamento do meio transmissor de pressão, criando condições altamente não isostáticas no interior da câmara e expondo a amostra a um grande gradiente de pressão. Esse fato também explicaria o alargamento exagerado dos picos de fluorescência do rubi (calibrante de pressão), conforme mostra a figura 4.9

Como contraponto a esta hipótese está o fato de que os pontos obtidos para o composto CoSb_3 acima de 20 GPa foram obtidos em três seqüências de medidas distintas, e seria estranho considerar que essa mudança de compressibilidade tenha ocorrido da mesma maneira nas três séries. Por fim, deve-se destacar que, em princípio, o efeito do congelamento do meio transmissor de pressão não acarretaria variações tão significativas no parâmetro de

rede [39].

A hipótese mais provável a ser considerada é que o valor de pressão medido pode ter sido influenciado pelo pinçamento do rubi calibrante de pressão entre as bigornas numa compressão uniaxial. De fato, a espessura da gaxeta após o término das medidas ficou em torno de 8 μm , ou seja, da ordem do tamanho do rubi utilizado para a medição da pressão. Esse efeito geraria um erro significativo no valor medido de pressão, ilustrando a necessidade da mudança do material da gaxeta quando se pretende estudar amostras nesta faixa estendida de pressão.

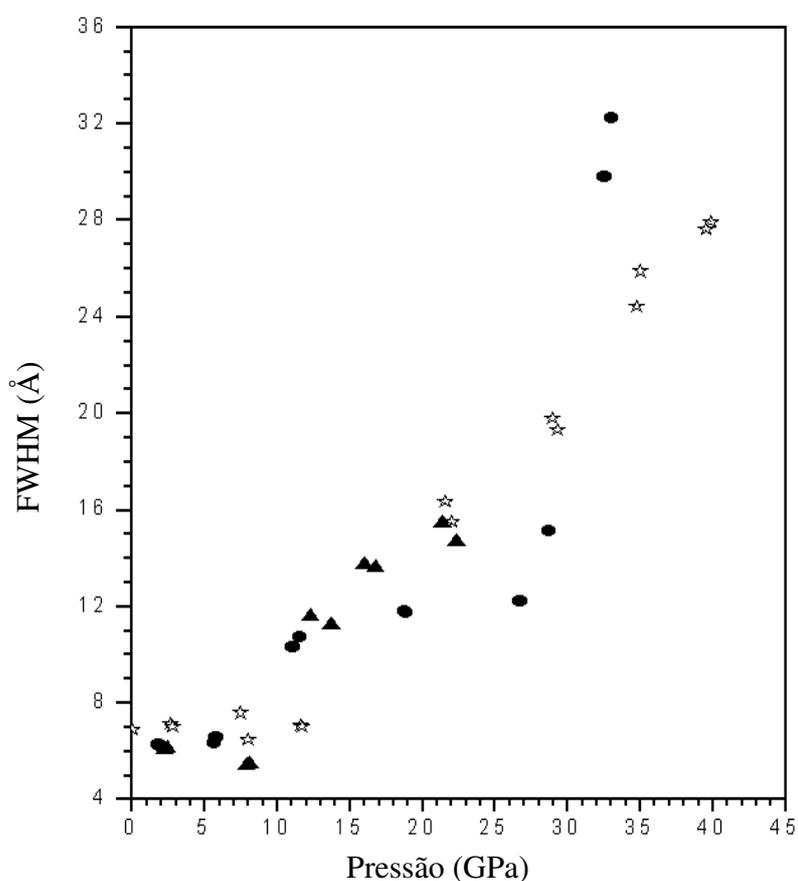


Figura 4.9: Evolução da largura a meia altura (FWHM) do pico de fluorescência do rubi com a pressão, para três séries de medidas distintas do composto CoSb_3 .

Finalmente, outra possibilidade a ser explorada consiste na inserção de átomos de cobalto e/ou antimônio no interior das cavidades da escuterudita, com gradual aumento de volume. Neste caso, estes átomos seriam provenientes de regiões com alta concentração de

defeitos, como na fronteira entre grãos. Este efeito não seria acompanhado de variações significativas no espectro de difração de raios X, como verificamos por meio de simulações.

Um segundo efeito inesperado ocorreu na seqüência decrescente de pressão, quando o volume da cela unitária do CoSb_3 aparentemente aumentou. Este aumento de volume não é acompanhado de mudanças significativas nos espectros de raios X, conforme mostra a figura 4.10. Esse tipo de fenômeno já foi registrado na literatura para uma classe de compostos denominada pirocloros com defeito. Naquele caso o aumento do parâmetro de rede se deu pela inserção de moléculas do meio transmissor de pressão na estrutura do composto [55].

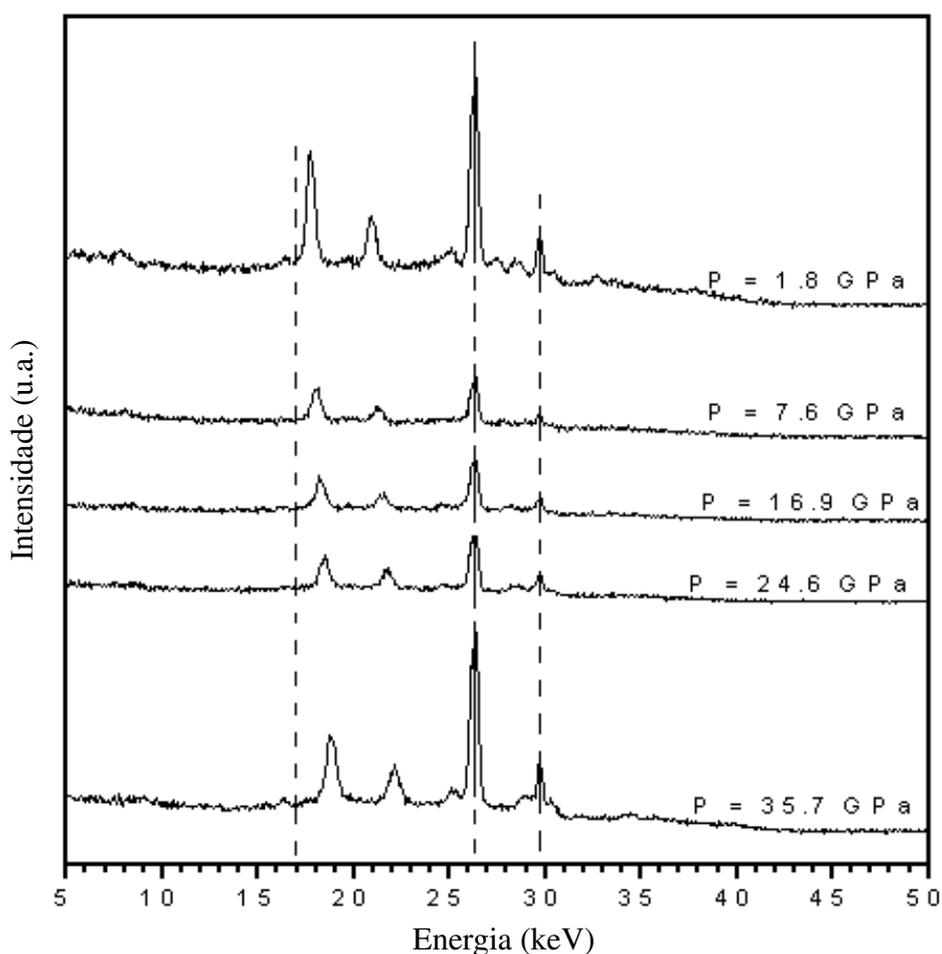


Figura 4.10: Evolução dos espectros de difração do composto CoSb_3 , na série decrescente de pressão.

Ao final do experimento, o parâmetro de rede obtido $9,088 \text{ \AA}$ é cerca de 5% maior do que o valor inicial a pressão ambiente. O ajuste da equação de estado de Birch Murnaghan

para essa suposta fase está mostrada na figura 4.11 e os valores ajustados de B_0 e B'_0 estão mostrados na tabela 4.4.

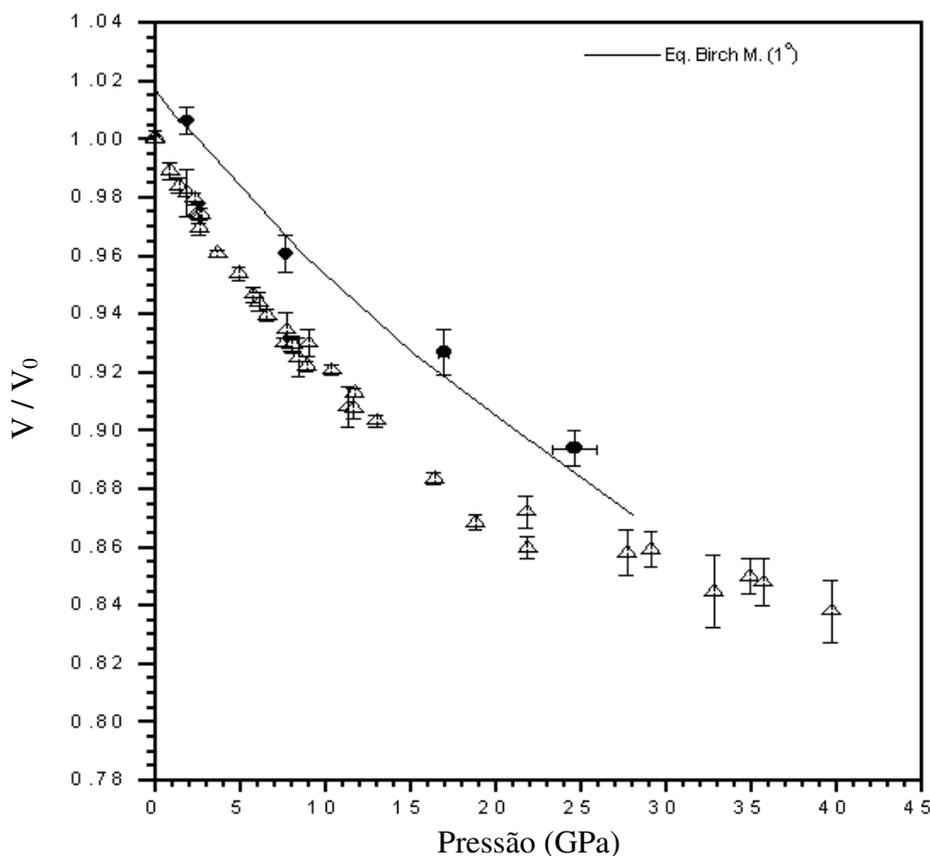


Figura 4.11 : Ajuste da equação de estado de Birch-Murnaghan aos dados obtidos para o CoSb_3 com a diminuição da pressão, considerando uma fase distinta das anteriores.

Há que se considerar a hipótese de que tenha havido uma variação da posição atômica dos átomos de antimônio que delimitam a cavidade. Alguns destes átomos poderiam migrar irreversivelmente para o interior da cavidade, numa espécie de auto-inserção promovida pela pressão, com a diminuição da compressibilidade e aumento do volume a pressão ambiente.

Evidências adicionais desta transição de fase em alta pressão foram obtidas com o auxílio de câmaras de alta pressão de maior volume [56]. Em experimentos com CoSb_3 em altas pressões (7,7 GPa) e simultaneamente, alta temperatura (700 °C), em câmaras toroidais, foi observada uma transição irreversível para uma estrutura cúbica com parâmetro de rede $a = 9,1314 \text{ \AA}$. O padrão de difração de raios X dessa amostra também exibe pico de CoSb_2 e Sb, como pode ser visto na figura 4.12 (b). A figura 4.12 (a) apresenta o padrão de difração

de raios X do CoSb_3 a temperatura e pressão ambiente.

A fim de verificar a real existência deste fenômeno anômalo de transição em alta pressão para uma fase de maior V_0 , será necessário realizar novas medidas, mudando o meio transmissor de pressão e o material da gaxeta, ficando esse desafio como continuação deste trabalho.

Tabela 4.4. Valores dos parâmetros B_0 e B'_0 resultantes do ajuste das equações de estado aos dados obtidos para o CoSb_3 , na seqüência decrescente de pressão.

Equação de estado	B'_0 (fixo = 4,0)	χ^2	B'_0 (livre)		χ^2
Murnaghan	$B_0 = 132,0 \pm 2,8$	4,927	$B_0 = 126,3 \pm 12,0$	$B'_0 = 4,6 \pm 1,0$	1,882
Birch-Murnaghan	$B_0 = 131,3 \pm 3,2$	5,832	-	-	-
Vinet	$B_0 = 138,3 \pm 1,8$	6,615	$B_0 = 128,8 \pm 13,3$	$B'_0 = 4,81 \pm 1,1$	2,503

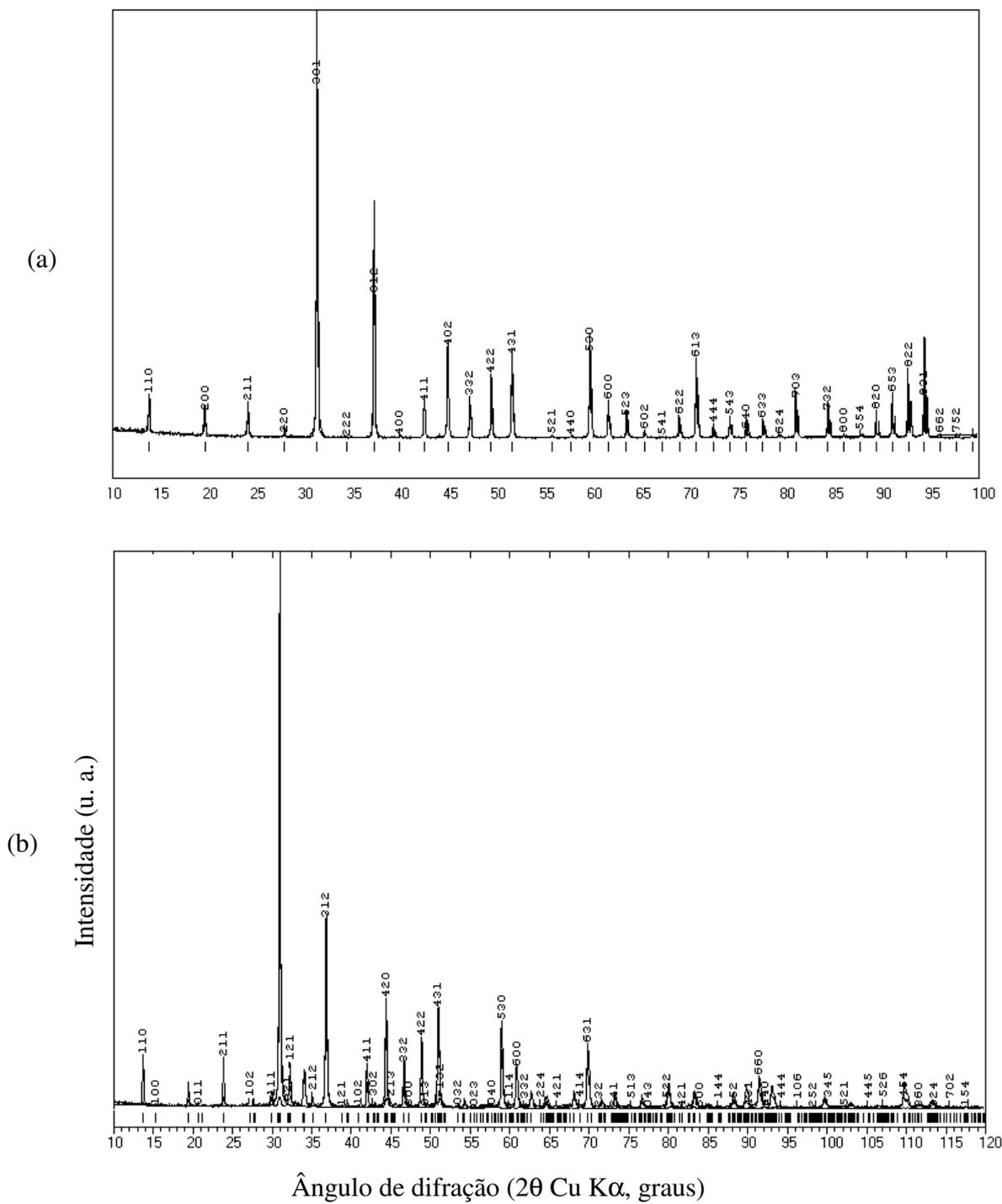


Figura 4.12: Comparação entre o difratograma obtido experimentalmente e o simulado, pelo método de Rietveld, de acordo com o grupo espacial $Im\bar{3}$ para o composto $CoSb_3$ (a) a pressão e temperatura ambiente e (b) para a amostra obtida em alta pressão e temperatura na câmara toroidal.

Capítulo 5

Conclusões

O objetivo inicial deste trabalho consistiu de um estudo sistemático e comparativo do comportamento em altas pressões de dois compostos com estrutura de escuterudita, CoSb_3 e $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$. Estes compostos, de estruturas relativamente abertas e dotados de cavidades, (vazias para o CoSb_3 e preenchidas com íons lantânio para o $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$), fazem parte de uma família de compostos cujo comportamento em altas pressões foi pouco explorado. Além disso, buscou-se verificar o efeito do preenchimento das cavidades sobre o comportamento destes compostos em alta pressão, uma vez que os íons no interior das cavidades poderiam ter seu modo de chocalho *rattling modes* congelado devido à redução do volume da cavidade com a pressão. Tal efeito poderia ser acompanhado de uma transição de fase de primeira ordem, eventualmente para uma nova fase.

As escuteruditas utilizadas neste trabalho foram preparadas de acordo com uma rota de síntese proposta na literatura. Os produtos obtidos foram caracterizados a temperatura e pressão ambiente por difração de raios X, não sendo observada a presença de fases contaminantes.

Estes compostos foram submetidos a altas pressões com o auxílio de uma câmara de bigornas de diamante até um limite superior de 14 GPa. Neste intervalo de pressão não foram observadas mudanças qualitativas significativas nos espectros de raios X por dispersão em energia. Assim, procedeu-se a construção de um novo núcleo gerador de alta pressão adaptado ao corpo da DAC original. As alterações foram realizadas com o objetivo de estender o limite superior de pressão estática acessível experimentalmente em nosso laboratório, que agora é da ordem de 40 GPa.

Com a nova câmara, o composto $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ foi comprimido até 22 GPa utilizando-

se como meio transmissor de pressão uma mistura de metanol-etanol-água (16:3:1). Nenhuma transição de fase estrutural foi detectada até esta pressão. Com o ajuste das equações de estado aos dados experimentais foi obtido, para este composto, um módulo volumétrico de 87 (1) GPa. Não foi observada qualquer alteração no comportamento do $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ em alta pressão que pudesse ser atribuído ao congelamento dos modos de vibração do íon La^{3+} no interior das cavidades da escuterudita.

Neste mesmo intervalo de pressão, foi determinado o módulo volumétrico para o CoSb_3 , no valor de 95 (2) GPa. Este resultado mostra que a escuterudita preenchida com lantânio, $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$, é mais compressível do que o CoSb_3 apesar de ser mais densa. Isso mostra que o íon lantânio, ao preencher as cavidades da estrutura, aumenta o parâmetro de rede da mesma e, com o aumento das distâncias interatômicas, acaba tornando a estrutura mais compressível. O resultado obtido vai de encontro às nossas expectativas iniciais de que o preenchimento das cavidades proporcionaria uma maior resistência à compressão. Uma possível explicação é que o aumento do parâmetro de rede da escuterudita preenchida se dá pela transferência de elétrons do íon hospedeiro (La^{3+}) para o *framework* e não pelo efeito “mecânico” da vibração desses íons no interior das cavidades. Assim, a presença dos íons nas cavidades não aumenta o módulo volumétrico da escuterudita, ao menos até a pressão de 22 GPa.

A escuterudita CoSb_3 foi comprimida a pressões mais elevadas, alcançando um valor máximo de 40 GPa, maior valor de pressão estática já registrado no LAPMA-IF/UFRGS. Com o aumento da pressão acima de 20 GPa o CoSb_3 apresentou uma diminuição significativa da compressibilidade, mas não foram detectadas alterações significativas nos espectros de difração de raios X que indicassem alguma transição de fase. É possível que o rubi tenha sido pinçado entre as bigornas de diamante, levando a uma determinação de valores superestimados para a pressão, pois a espessura da gaxeta após a seqüência de medidas é de apenas 8 μm , da ordem do tamanho do cristal de rubi calibrante de pressão. Essa hipótese será verificada utilizando-se uma gaxeta de tungstênio, que apresenta uma tensão de escoamento mais elevada do que a liga Waspaloy®. Também serão realizados experimentos com outros meios transmissores de pressão, incluindo óleo de silicone e NaCl, com mais de um rubi junto à amostra para estimar a magnitude do gradiente de pressão.

Na série de medidas realizadas com o CoSb_3 até 40 GPa foi acompanhada a seqüência decrescente de pressão, tendo sido observados indícios de uma histerese. Esse efeito permaneceu até o final da série de medidas, quando foi observado um parâmetro de rede a pressão ambiente maior do que o da amostra original. O parâmetro de rede a pressão ambiente

da amostra processada apresentou um aumento relativo de aproximadamente 5% frente a amostra original.

Experimentos realizados com o CoSb_3 anteriormente a este trabalho em pressões inferiores (7,7 GPa) e altas temperaturas (600 °C) também apresentaram indícios de um aumento do parâmetro de rede semelhante ao referido acima, desta feita acompanhado da decomposição parcial do CoSb_3 em CoSb_2 e Sb.

Novos experimentos se fazem necessários para avançar na compreensão do comportamento do composto CoSb_3 em pressões acima de 20 GPa. Uma possível extensão dos resultados obtidos neste trabalho é a realização de medidas *in situ* de difração de raios X por dispersão angular, que permitam a determinação dos parâmetros estruturais desse composto e sua dependência com a pressão.

As modificações na câmara DAC realizadas neste trabalho permitiram aumentar por um fator de dois o intervalo de pressão estática acessível neste laboratório, possibilitando assim a investigação do comportamento de novos materiais no regime de pressões muito elevadas. Com a nova câmara, o estudo do comportamento da escuterudita $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ apresenta grandes expectativas devido à possibilidade de uma transição de fase associada ao congelamento dos modos de chocalho em pressões acima de 20 GPa.

As perspectivas de continuação deste trabalho incluem a realização de processamentos em alta pressão e alta temperatura nas câmaras toroidais, não apenas com o CoSb_3 , mas também com outras escuteruditas. Os estudos em alta pressão e temperatura poderão levar à obtenção de novas fases, eventualmente com elevado fator de mérito termoelétrico e, conseqüentemente, com grande interesse tecnológico.

Capítulo 6

Apêndice

1. Confeção do núcleo central da câmara de bigornas de diamante – DAC

As DAC's têm sido utilizadas desde a década de 50 para investigar o comportamento dos mais diversos materiais em altas pressões. De funcionamento simples, este dispositivo tornou-se comum no meio científico sendo hoje utilizado não apenas em física de altas pressões mas em áreas como a geologia e biologia. Como consequência dessa diversidade de aplicações, hoje é possível encontrar DAC's fabricadas comercialmente para diversos fins.

A necessidade de se gerar pressões estáticas cada vez mais elevadas faz com que a tecnologia de desenvolvimento e construção desses dispositivos esteja em constante modificação, o que acaba por restringir o acesso a essa tecnologia e encarecendo a sua aquisição, chegando uma DAC a custar vários milhares de dólares.

Em função do custo elevado e da necessidade de gerar pressões estáticas acima de 14 GPa, para resolver a ambigüidade na compressibilidade das escuteruditas estudadas, foi construído um núcleo gerador de alta pressão para a DAC originalmente disponível no laboratório.

A usinagem dos componentes da câmara foi feita na oficina mecânica do IF-UFRGS, sendo que alguns detalhes da furação foram terceirizados. Os ajustes de maior precisão bem como a montagem e o alinhamento também foram realizados no LAPMA. Os detalhes do projeto, como as dimensões dos componentes fabricados, estão mostrados nos anexos: 1,2,3.

Todos os componentes do novo núcleo foram construídos em aço maraging

18Ni(300), sendo escolhido esse material por apresentar grande resistência mecânica, tenacidade e de ser tratado termicamente com facilidade. Além disso, esse aço apresenta baixa deformação após o processo térmico. A composição química dos aços maraging está mostrada na tabela A.1.

Os componentes do núcleo gerador de alta pressão foram temperados a 500 °C, apresentando uma dureza de 47 HRC, após esse processo. A dureza obtida por meio da têmpera é função do “tempo de envelhecimento”. A figura 1 apresenta essa dependência para quatro diferentes temperaturas, para o aço 18Ni(250).

Aço	% Ni	% Co	% Mo	% Al	% Ti	% C (max)
18Ni(200)	18.0	8.0	3.2	0.1	0.2	0.03
18Ni(250)	18.0	8.0	5.0	0.1	0.4	0.03
18Ni(300)	18.0	9.0	5.0	0.1	0.6	0.03
18Ni(350)	18.0	12.0	4.0	0.1	0.8	0.01
18Ni(400)	13.0	15.5	10.0	-	0.2	-

Tabela 1: composição química dos aços maraging. Dados obtidos da referência [60].

No processo de envelhecimento, o aço é mantido a uma temperatura de 500 °C por algum tempo para a formação de precipitados intermetálicos tais como Ni₃Ti, Ni₃Mo, Fe₇Mo₆,

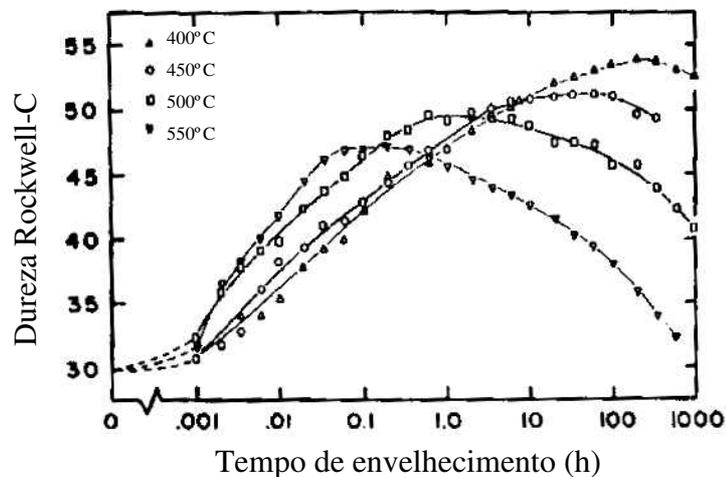


Figura 1: Dureza em função do tempo de “envelhecimento” para o aço maraging 18Ni(250) em diferentes temperaturas.

Ni₃TiAl que irão conferir dureza à liga. A resistência à tensão de ruptura é aumentada podendo chegar a 280 kgf/mm² (contra 75 kgf/mm² antes do envelhecimento). Após o processo de envelhecimento, esse material apresenta uma alta dureza combinada com uma grande tenacidade permitindo a utilização nos mais diversos processos que exijam ao máximo suas propriedades mecânicas tais como esferas de rolamentos, válvulas de motores a combustão interna, ramos de máquinas extrusoras, eixos de rotação de helicópteros e sistemas de transmissão de submarinos.

Após o processo de envelhecimento, foram feitos os ajustes mecânicos de precisão. Primeiramente, o êmbolo teve sua superfície externa polida com pasta adiamantada com diferentes tamanhos de grão, iniciando-se com 12,0 µm e encerrando com 0,1 µm. Nesse processo é fundamental controlar a excentricidade e a conicidade do êmbolo.

De modo semelhante ao descrito acima, foi feito o acabamento superficial no cilindro. Ao fim do processo os erros presentes na excentricidade e conicidade foram de 2,0 µm e 0,5 µm, respectivamente.

Os parafusos de fixação da base inferior bem como os de regulagem do hemisfério móvel foram projetados com uma rosca métrica fina ABNT, com diâmetro de 3 mm e de passo 0,35 mm ao invés do convencional 0,5 mm em substituição aos originais que estão dimensionados pelo sistema inglês (polegada). Essa redução no passo permitiu deslocamentos menores por giro dos parafusos, melhorando o alinhamento e a fixação dos diamantes.

2. Preparação das bigornas de diamante utilizadas na DAC.

Os diamantes utilizados na câmara DAC possuem lapidação na forma de brilhante com 8 arestas, que se encontram para formar a ponta da jóia (cullaça). As dimensões dos diamantes estão mostradas na figura 2. A ponta deve ser removida e dar lugar a face plana sobre a qual é colocada a gaxeta com a amostra a ser estudada em alta pressão, para tal a bigorna é embutida com resina a base de poliéster na ponta de um pino de latão tomando-se o cuidado de manter o paralelismo entre a base do diamante e a face do pino durante o processo de embutimento. Com o auxílio de uma bucha de metal duro (Wídia), na qual é introduzido o pino com o diamante, é possível manter a perpendicularidade entre o eixo longitudinal da bigorna e a base que está apoiada no pino. No processo de preparação da bigorna, a ponta do

diamante é mantida fixa sobre um disco de ferro fundido cinzento nodular, em alta rotação (600 r.p.m.). Sobre o disco é colocada uma fina camada de óleo dispersante (geralmente azeite

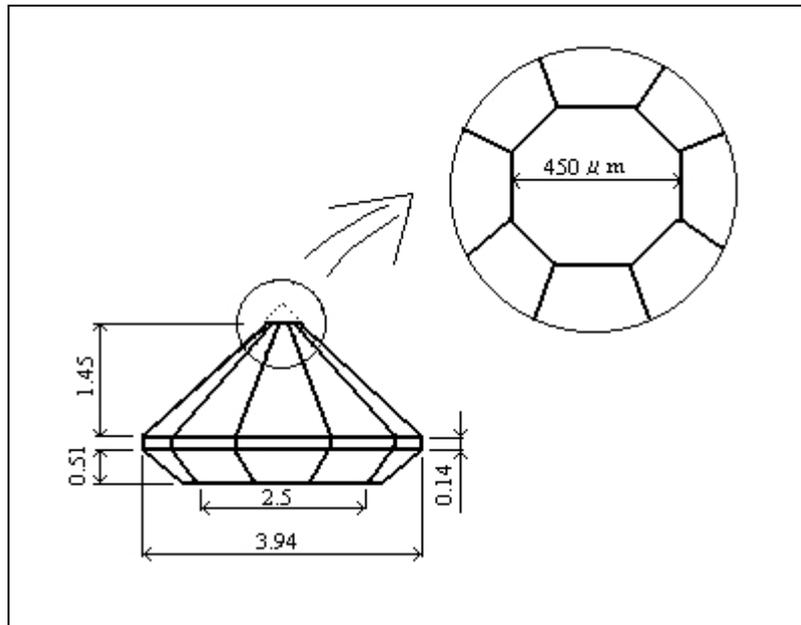


Figura 2: Dimensões das bigornas de diamante, lapidadas neste trabalho, utilizadas na DAC modificada. No detalhe, a culaça, face sobre a qual é apoiada a gaxeta contendo a amostra, o rubi e o meio transmissor de pressão. Os diamantes possuem a lapidação brilhante com oito arestas.

de oliva). Numa primeira etapa, o desgaste é feito somente com óleo sem utilizar abrasivos sobre o disco. Esse processo, de natureza mecânica [61], apresenta uma alta taxa de remoção do material da bigorna (da ordem de 10 $\mu\text{m}/\text{hora}$) mas cria microfaturas na superfície que está sendo polida, figura 3. A cada intervalo de aproximadamente uma hora, o disco de polimento deve ser usinado, para diminuir a rugosidade da face polidora, aumentando a área de contato efetiva entre o disco e o monocristal. Além desse processo, há o ataque químico que o ferro presente em grande quantidade no disco faz sobre essa superfície, uma vez que o ferro sendo um metal de transição atua como catalisador da reação $\text{diamante} \rightleftharpoons \text{grafite}$.

O acabamento da superfície é obtido, mediante utilização de pasta diamantada, como abrasivo, entre o disco e a bigorna. Primeiramente, é utilizada pasta diamantada com tamanho de grão de aproximadamente 9 μm sendo utilizadas seqüencialmente pastas com menor

granulometria e por fim utiliza-se pasta com tamanho de grão de 0 a $1\mu\text{m}$. Esse procedimento permite obter um excelente acabamento da superfície corrigindo os defeitos das bordas e reduzindo a rugosidade da superfície. A pressão exercida sobre o pino influencia tanto o

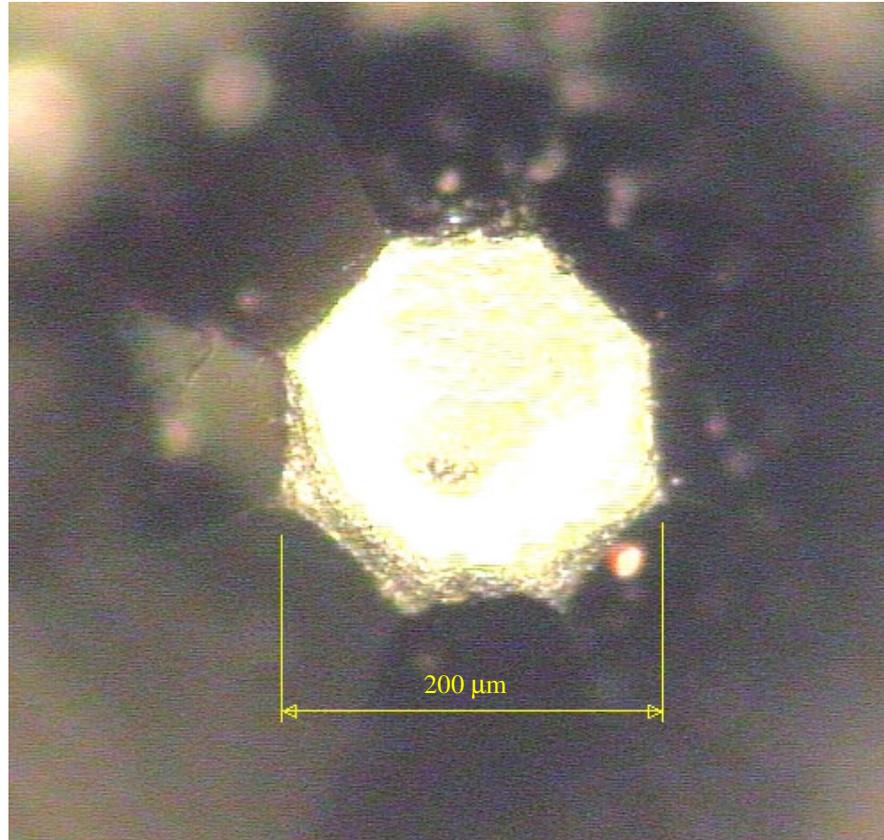


Figura 3: Face da bigorna de diamante preparada neste trabalho, durante o processo de desbaste por microclivagem. processo de desbaste quanto o de acabamento, devendo ser mínima no processo de acabamento. A figura A.4 mostra a superfície do diamante após o processo de acabamento.

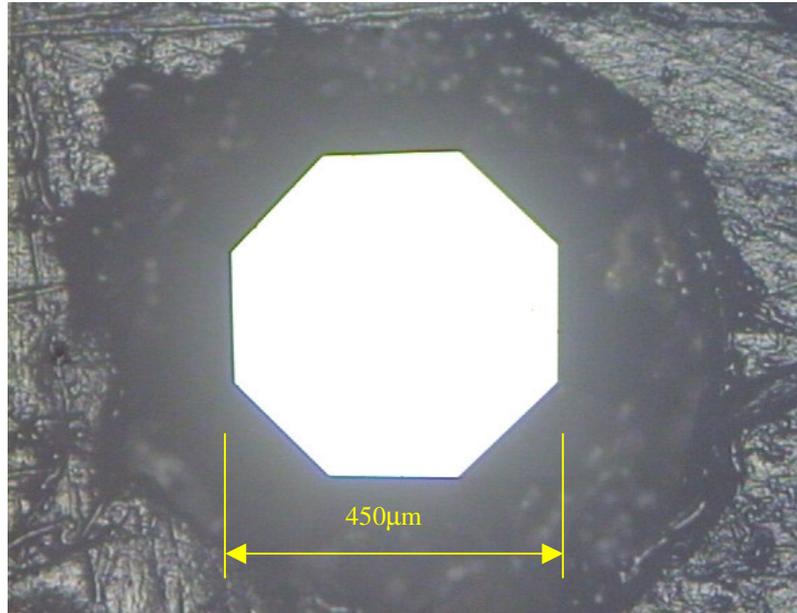
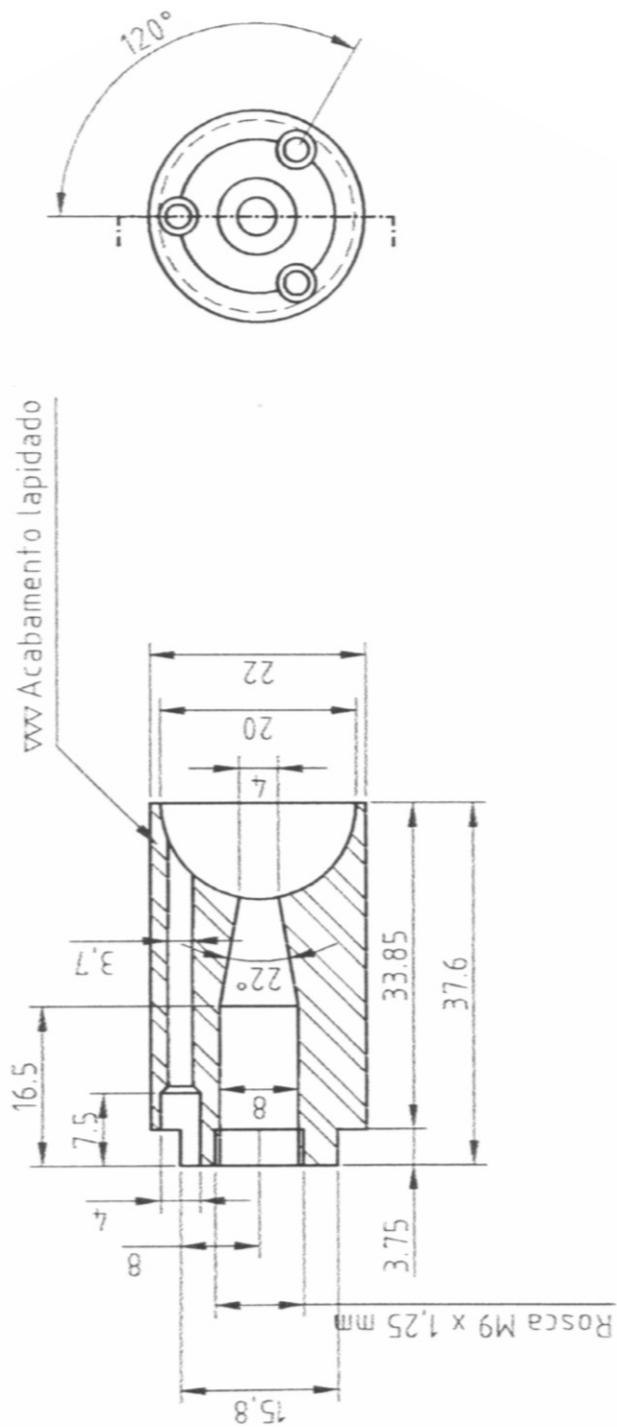
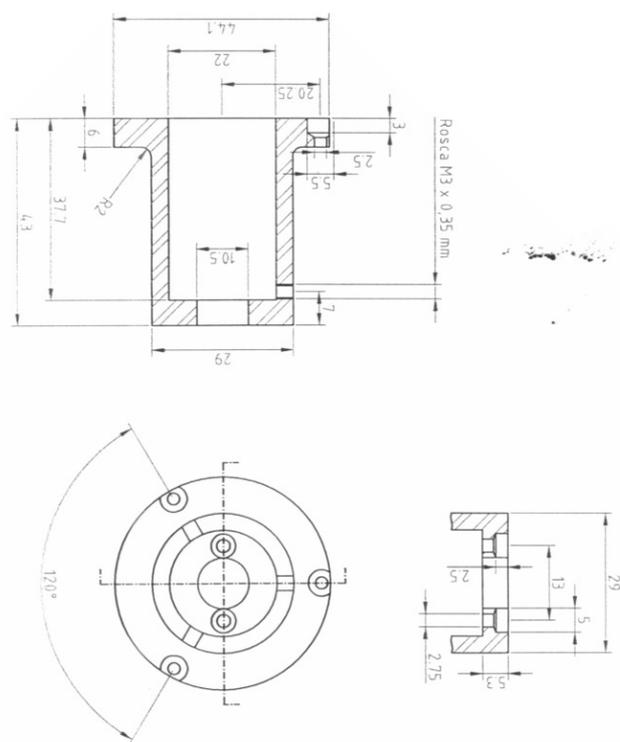


Figura 4: Face oposta da bigorna de diamante após o processo de acabamento com a utilização de pasta diamantada de diferentes granulometrias. O intervalo de tempo entre o início do desbaste e o término do processo de acabamento, para um par de bigornas, está em aproximadamente quarenta dias.

Anexos



ANEXO 1: Vista em corte longitudinal do êmbolo pressionador - DAC
Material: Aço Maraging 18Ni(300)
Escala: 1,25:1,00
LAPMA-IF/UFRGS, Porto Alegre, Dezembro 2003

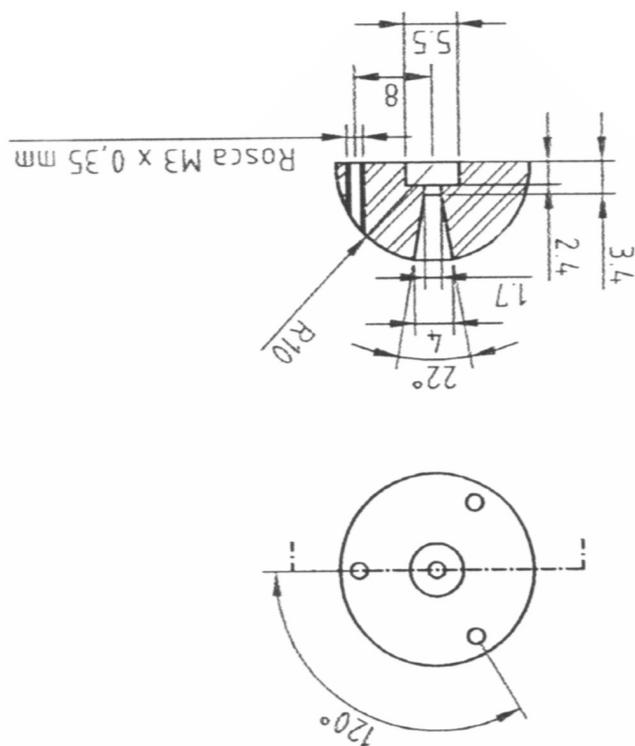


ANEXO 2: Vista em corte longitudinal e parcial do cilindro - DAC

Material: Aço Maraging 18Ni(300)

Escala: 1,25:1,00

LAPMA-IF/UFRGS, Porto Alegre, Dezembro 2003



ANEXO 3: Vista em corte longitudinal do semi-hemisfério - DAC

Material: Aço Maraging 18Ni(300)

Escala: 1,25:1,00

LAPMA-IF/UFRGS, Porto Alegre, Dezembro 2003

Referências

- [1] SALES, B. C. et al. Filled skutterudite antimonides: electron crystals and phonon glasses. *Physical Review B*, Woodbury, v. 56, n. 23, p. 15081-15089, Dec. 1997.
- [2] DISALVO, F. J. Thermoelectric cooling and power generation. *Science*, Washington, v. 285, p. 703-706, July 1999.
- [3] NOLAS, G. S.; MORELLI, D. T.; TRITT, T. M. Skutterudites: a phonon-glass-electron crystal approach to advanced thermoelectric energy conversion applications. *Annual Review of Material Science*, Palo Alto, v. 29, p. 89-116, 1999.
- [4] MORELLI, D. T. et al. Structure and lattice thermal conductivity of fractionally filled skutterudites: solid solutions of fully filled and unfilled end members. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 80, n. 16, p. 3351-3355, Apr. 1998.
- [5] SNIDER, T. S.; BADDING, J. V. High-pressure stability, pressure-volume equation of state, and crystal structure under pressure of thermoelectric material IrSb₃. *Chemistry of Materials*, Washington, v. 12, n. 3, p. 697-700, Dec. 2000.
- [6] JEANLOZ, R. Physical chemistry at ultrahigh-pressure and temperatures. *Annual Review of Physical Chemistry*, Palo Alto, v. 40, p. 237-359, 1989.
- [7] PIERMARINI, G. J.; BLOCK, S. Ultrahigh pressure diamond-anvil cell and several semiconductor phase transition pressures in relation to the fixed point pressure scale. *Review of Scientific Instruments*, New York, v. 46, n. 8, p. 973-979, Aug. 1975.
- [8] HAZEN, R. M.; FINGER, L. W. Crystals at high pressure. *Scientific American*, New York, v. 252, n. 5, p. 84-91, May 1985.
- [9] SUZUKI, E. et al. Structural phase transition in ReO₃ under high pressure. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Bristol, v. 14, n. 44, p. 10589-10593, Nov. 2002.
- [10] DILLEY, N. R.; BAUER, E. D.; MAPLE, M. B. Thermoelectric and optical properties of filled skutterudite YbFe₄Sb₁₂. *Physical Review B*, Melville, v. 61, n. 7, p. 4608-4614, Feb. 2000.
- [11] CHAKOUMAKOS, B. C. et al. Disparate atomic displacements in skutterudite type

- LaFe₃CoSb₁₂, a model for thermoelectric behavior. *Acta Crystallographica B*, Copenhagen, v. 55, n. 3, p. 341-347, June 1999.
- [12] MEISNER, G. P. et al. UFe₄P₁₂ and CeFe₄P₁₂: nonmetallic isotopes of super conducting LaFe₄P₁₂. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, n. 57, v. 1, p. 3073-3075, Apr. 1985.
- [13] MORELLI, D. T.; MEISNER G. P. Low temperature properties of the filled skutterudite CeFe₄Sb₁₂. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 77, n. 8, p. 3777-3781, Apr. 1995.
- [14] SEKINE, C.; UCHIUMI, T.; SHIROTANI, I. Metal-insulator transition in PrRu₄P₁₂ whit skutterudite structure. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 79, n.17, p. 3218-3221, Oct. 1997.
- [15] SCHIRBER, J. E.; MOROSIN, B. Structure of ReO₃ above de compressibility collapse transition. *Physical Review B*, Woodbury, v. 29, n. 7, p. 4150-4152, Apr. 1984.
- [16] DEVOS, L.; LASSALLE, M.; WALLART, X. Bonding in skutterudites: combined experimental and theoretical characterization of CoSb₃. *Physical Review B*, Melville, v. 63, n.12, p. 125110 7p., Mar. 2001.
- [17] FELDMAN, J. L.; SINGH, D. J. Lattice dynamics of skutterudites: first-principles and model calculations for CoSb₃. *Physical Review B*, Woodbury, v. 53, n. 10, p. 6273-6282, Mar. 1996.
- [18] SCHMIDT, T.; KLICHE, G.; LUTZ, H. D. Structure refinement of skutterudite type cobalt triantimonide, CoSb₃. *Acta Crystallographica C*, Copenhagen, v. 43, n. 9, p. 1678-1679, Sept. 1987.
- [19] PEROTTONI, C. A. *Transições de fase em compostos de estrutura aberta sob altas pressões*. 2000. 177 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000. cap. 2, p. 6.
- [20] CAHILL, D. G.; WATSON, S. K.; POHL, R. O. Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals. *Physical Review B*, Woodbury, v. 46, n. 10, p. 6131-6140, Sept. 1992.
- [21] JAYARAMAN A. The diamond-anvil high pressure cell. *Scientific American*, New York, v. 250, n. 4, p. 42-50, Apr. 1984.

- [22] BACKMAN, C. M.; JOHANNISSON, T.; TEGNÉR, L. (Eds.). *High pressure in research and industry*. Uppsala: Arkitektkopia, 1982. v. 1.
- [23] CALLEN, H. B. *Thermodynamics*. 2. ed. New York: John Wiley, 1985.
- [24] CASTELLAN, G. W. *Físico-química*. Rio de Janeiro: Livro Técnico, 1973. v. 2.
- [25] HOLZAPFEL, W. B. Physics of solids under strong compression. *Reports on Progress in Physics*, Bristol, v. 59, n. 1, p. 29-90, Jan. 1996.
- [26] DUFFY, T. S.; WANG Y. Pressure-volume-temperature equations of state. In: HEMLEY, R. J. (Ed.). *Ultrahigh-pressure mineralogy*. Washington: Mineralogical Society of America, 1998. p. 425-457. (Reviews in mineralogy, 37).
- [27] SPAIN, I. L.; PAAUWE, J. (Eds.). *High pressure technology*. New York: Marcel Dekker, 1977. v.1.
- [28] STEWART, J. W. *El mundo de la alta presion*. México: Ed. Reverté Mexicana, 1968.
- [29] GALLARDO, P. G. *Etude par diffraction X du tellurure de mercure HgTe sous haute pressions et temperatures*. 1995. Pagination Irrégulière. Thèse (Doctorat Sciences des Materiaux) - Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, 1995.
- [30] JEANLOZ R. Finite-strain equation of state for high-pressure phases. *Geophysical Research Letters*, Washington, v. 8, n. 12, p. 1219-1222, Dec. 1981.
- [31] BARROS, I. de Q. *Introdução ao cálculo numérico*. São Paulo: Edgard Blücher, 1972.
- [32] VINET, P. et al. A universal equation of state for solids. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, Bristol, v. 19, n. 20, p. L467-L473, July 1986.
- [33] JAYARAMAN, A. Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations. *Reviews of Modern Physics*, New York, v. 55, n. 1, p. 65-108, Jan. 1983.
- [34] JAYARAMAN, A. Ultrahigh pressures. *Review of Scientific Instruments*, Woodbury, v. 57, n. 6, p. 1013-1031, June 1986.

- [35] EREMETS, M. I. *High pressure experimental methods*. Oxford: Oxford University Press, 1996.
- [36] DUNSTAN, D. J.; SPAIN, I. L. The technology of diamond anvil high-pressure cells. I. Principles, design and construction. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, Bristol, v. 22, n. 11, p. 913-923, Nov. 1989.
- [37] SPAIN, I. L.; DUNSTAN, D. J. The technology of diamond anvil high-pressure cells. II. Operation and use. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, Bristol, v. 22, n. 11, p. 923-933, Nov. 1989.
- [38] PIERMARINI, G. J.; BLOCK, S.; BARNETT J. D. Hydrostatic limits in liquids and solids to 100 kbar. *Journal of Applied Physics*, New York, v. 44, n. 12, p. 5377-5382, Dec. 1973.
- [39] MAO, H. K. et al. Specific volume measurements of Cu, Mo, Pd, and Ag and calibration of the ruby R₁ fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 Mbar. *Journal of Applied Physics*, New York, v. 49, n. 6, p. 3276-3283, June 1978.
- [40] PIERMARINI, G. J. et al. Calibration of the pressure dependence of the R₁ ruby fluorescence line to 195 kbar. *Journal of Applied Physics*, New York, v. 46, n. 6, p. 2774-2780, June 1975.
- [41] DECKER D. L. High pressure equation of state for NaCl and CsCl. *Journal of Applied Physics*, New York, v. 42, n. 8, p. 3239-3244, July 1971.
- [42] CHEN, N. H.; SILVERA, I. F. Excitation of ruby fluorescence at multimegabar pressures. *Review of Scientific Instruments*, Woodbury, v. 67, n. 12, p. 4275-4278, Dec. 1996.
- [43] MUNRO, R. G.; PIERMARINI, G. J.; BLOCK, S. Model line-shape analysis for the ruby R-lines used for pressure measurement. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 57, n. 2, p. 165-169, Jan. 1985.
- [44] DESGRENIERS, S.; LAGAREC, K. XRDA: a program for energy-dispersive X-ray diffraction analysis on a PC. *Journal of Applied Crystallography*, Copenhagen, v. 27, n. 3, p. 432-434, June 1994.
- [45] CULLITY B. C. *Elements of x-ray diffraction*. Reading: Addison-Wesley, 1956.

- [46] BAUBLITZ, M. A.; ARNOLD, V.; RUOFF, A. L. Energy dispersive x-ray diffraction from high pressure polycrystalline specimens using synchrotron radiation. *Review of Scientific Instruments*, New York, v. 52, n. 11, p. 1616-1624, Nov. 1981.
- [47] KLUG H. P.; ALEXANDER L.E. *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*. 2. ed. New York: John Wiley, 1974.
- [48] WILKS, E.; WILKS, J. *Properties and applications of diamond*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1991. cap. 13.
- [49] WANG, M.; ZHANG, Yu; MUHAMMED, M. Synthesis and characterization of nano-engineered thermoelectric skutterudite via solution chemistry route. *Nanostructured Materials*, Oxford, v.12, n. 1/4, p. 237-240, July 1999.
- [50] LIU, Hong et al. Polycrystalline LaFe₃CoSb₁₂ material manufactured by melt-freeze-annealing method. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, Oxford, v. 40, n. 1/4, p. 285-291, 2000.
- [51] HORBOSTEL, M. D. et al. Rational synthesis of metastable skutterudite compounds using multilayer precursors. *Journal of American Chemical Society*, Washington, v. 119, n. 11, p. 2665-2668, Mar. 1997.
- [52] NOLAS, G. S.; COHN, J. L.; SLACK, G. A. Effect of partial void filling on the lattice thermal conductivity of skutterudites. *Physical Review B*, Woodbury, v. 58, n. 1, p. 164-170, July 1998.
- [53] NOLAS, G. S.; KENDIZIORA, C. A. Raman spectroscopy investigation of lanthanide-filled and unfilled skutterudites. *Physical Review B*, Woodbury, v. 59, n. 9, p. 6189-6192, Mar. 1999.
- [54] SEKINE, C. et al. High pressure x-ray diffraction studies of filled skutterudite antimonides. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON HIGH PRESSURE SCIENCE AND TECHNOLOGY, 2003, Bordeaux, France. *Poster contributions*. [S.l.:s.n.], 2003. Not paginated.
- [55] PEROTTONI, C. A. *Estrutura e transições de fase do composto NH₄NbWO₆ em altas pressões*. 1995. 102 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1995.
- [56] PEROTTONI, C. A; JORNADA, J. A. H. Efeitos da aplicação de altas pressões e

temperaturas no parâmetro de rede da escuterudita CoSb_3 . Porto Alegre, Instituto de Física-Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003. Comunicação pessoal.