



Universidade de Aveiro
2020

Departamento de Física

João Gabriel Pereira Grillo

**PRODUÇÃO A LASER DE DELAFOSSITAS E ANÁLISE
DAS SUAS PROPRIEDADES TERMOELÉTRICAS**

Júri

Presidente

Prof. Doutor António Ferreira da Cunha
Professor Auxiliar do Departamento de Física da
Universidade de Aveiro

Arguente

Prof. Doutora Sílvia Luísa Soreto Teixeira
Bolseira do Departamento de Física da Universidade
de Aveiro

Orientador

Prof. Doutor Nuno Miguel Freitas Ferreira
Investigador do Departamento de Física da
Universidade de Aveiro

Coorientador

Prof. Doutor Andrei Kavaleuski
Investigador principal do Departamento de Engenharia
de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro



João Gabriel Pereira Grillo

**PRODUÇÃO A LASER DE DELAFOSSITAS E ANÁLISE
DAS SUAS PROPRIEDADES TERMOELÉTRICAS**

Relatório apresentado à Universidade de Aveiro para o cumprimento dos requisitos necessários à obtenção da aprovação à Unidade Curricular de Projeto, realizado sob a orientação científica do Doutor Nuno Ferreira, investigador no Departamento de Física da Universidade de Aveiro e sob coorientação científica do Doutor Andrei Kavaleuski, Investigador Principal do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Dirijo um agradecimento especial ao Doutor Nuno Ferreira, meu orientador, e ao Doutor Andrei Kavaleuski, coorientador, pela constante solidariedade, prestabilidade, apoio e orientação na elaboração deste relatório.

À minha família e amigos.

O trabalho desta tese foi realizado no âmbito do projeto REMOTE POCI-01-0145-FEDER-031875, suportado pelos orçamentos do Programa Operacional POCI, na sua componente FEDER, e da Fundação para a Ciência e a Tecnologia, na sua componente de Orçamento de Estado.

palavras-chave

Termoelétricos, semicondutores, dopantes, delafossitas, processamento por Fusão de Zona por Laser, coeficiente de Seebeck, condutividade, resistividade, fator de potência.

resumo

Este trabalho tem como principal propósito a avaliação da viabilidade do processamento de materiais para utilização em módulos termoelétricos através da técnica de Fusão de Zona por Laser.

Os materiais elaborados em laboratório e tratados neste trabalho foram delafossitas ($CuFeO_2$) puras e dopadas com Níquel ($CuFe_{0.98}Ni_{0.02}O_2$),

As amostras processadas foram submetidas a análises estruturais (Difração por Raios-X e Microscopia Eletrônica de Varrimento) e foram feitas medidas das suas propriedades elétricas (coeficiente de Seebeck, resistividade).

Verificou-se por DRX que a quantidade de fases residuais diminui com a diminuição da velocidade de processamento, embora aumente com a adição de dopantes. Através da imagiologia SEM/EDS observou-se que o alinhamento das fibras aumenta tanto com a diminuição da velocidade de crescimento como com a introdução de dopantes.

Constatou-se que para temperaturas acima dos 200 °C a eficiência termoelétrica melhora com a dopagem com Níquel, exceto nas amostras crescidas à velocidade de 25 mm/h, e que esta melhora numa maneira global com a diminuição da velocidade de processamento por LFZ.

Obteve-se um FP máximo para a amostra de $CuFe_{0.98}Ni_{0.02}O_2$ (10 mm/h) de $0.62 \text{ mWK}^{-2}\text{m}^{-1}$ que ocorreu a 450 °C.

key words

Thermoelectrics, semiconductors, doping agents, delafossite, Laser Floating Zone processing, Seebeck coefficient, conductivity, resistivity, power factor.

abstract

The main goal of this report is to evaluate the feasibility of the processing of materials for their use in thermoelectric modules through the Laser Floating Zone technique.

The materials we synthesized, processed and analysed in the lab were delafossites: pure ($CuFeO_2$) and doped with Nickel ($CuFe_{0.98}Ni_{0.02}O_2$).

The processed samples underwent structural analysis (X-ray powder diffraction and Scanning Electronic Microscopy) and their electric properties were measured (Seebeck coefficient and resistivity).

XRD showed that the amount of residual phases diminished with the decrease of the processing velocity, although it increases with the addition of the Ni doping agent. Through SEM/EDS it was clear that the alignment of the fibres increased with both the doping of the samples and the decrease in the processing velocity.

For temperatures above 200 °C the samples' thermoelectric efficiency improves with Ni doping, except in the case of the ones processed at a 25 mm/h velocity. This quantity improves for all the temperature domain with the decreasing of the LFZ processing velocity.

The maximum PF of $0.62 \text{ mWK}^{-2}\text{m}^{-1}$ was obtained on the $CuFe_{0.98}Ni_{0.02}O_2$ sample grown at 10 mm/h at a temperature of 450 °C.

Índice

Índice	i
1 Introdução	1
2 Contextualização Teórica	2
2.1 Módulo Termoelétrico	2
2.2 Materiais Termoelétricos	3
2.2.1 Figura de Mérito	4
2.2.2 Semicondutor tipo-n	4
2.2.3 Semicondutor tipo-p	4
2.2.4 Delafossita	5
2.3 Trabalhos Prévios	6
2.3.1 - $CuFeO_2$ dopado com oxigênio em excesso ($CuFeO_{2.06}$)	6
2.3.2 - Manganite de Cálcio dopada com praseodímio	8
2.3.3 – Cerâmica de $Bi_2Ba_2Co_2O_y$ processada por LFZ	10
2.4 Síntese do Composto	12
2.5 Laser Floating Zone (LFZ)	13
3 Procedimento Experimental	14
3.1 Introdução	14
3.2 Síntese e Preparação dos compostos	15
3.2.1 Síntese das Delafossitas	15
3.2.2 Extrusão: Preparação das fibras precursoras	15
3.2.3 Crescimento das Fibras por LFZ	15
3.3 Caracterização Estrutural e Funcional	16
3.3.1 Difração de Raios-X (DRX)	16
3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM)	17
3.4 Quantificação das propriedades elétricas	17
3.4.1 Coeficiente de Seebeck	17
3.4.2 Condutividade Elétrica	18
3.4.3 Fator de Potência	19
3.4.4 Dopagem com Níquel	19
4 Resultados e Análise	20
4.1 Difração de Raios-X	20
4.2 Análise topográfica com SEM	21
4.3 Resistividade	23
4.4 Coeficiente de Seebeck	24
4.5 Fator de Potência	25
5 Conclusão	27
Bibliografia	28

Capítulo 1

Introdução

Desde a era industrial até aos tempos em que vivemos agora, a energia tornou-se incrementalmente um bem essencial e de elevada necessidade na vida do ser humano, e assim permanecerá em qualquer futuro previsível. Infelizmente, a maior fração das fontes energéticas utilizadas globalmente corresponde a combustíveis fósseis [1] (carvão, petróleo, gás natural) que, como é amplamente reconhecido, possuem uma pegada ecológica considerável. A comunidade científica coloca, portanto, o seu foco no desenvolvimento de tecnologias que tenham reduzido ou nulo impacto ambiental. Ora, tanto por estes combustíveis não serem um recurso inesgotável, como devido a este instinto de preservação ambiental, se pensarmos que no processo de conversão de energia primária para o seu estado final, globalmente, se perde cerca de 72% desta [2] e que a maior parcela da perda é térmica, torna-se evidente que é necessário procurar uma maneira de aproveitar esta energia desperdiçada. Para tal, é premente o desenvolvimento de aparelhos que convertam energia térmica em energia elétrica, e é neste contexto que se insere o presente relatório.

Neste trabalho, *Produção a Laser de Delafossitas e Análise das Suas Propriedades Termoelétricas*, pretende-se processar diferentes materiais termoelétricos por laser e proceder ao estudo das propriedades dos mesmos. Uma vez que os módulos comercialmente disponíveis são tipicamente constituídos por materiais como o Sb_2Te_3 , $PbTe$ ou $SiGe$, termoelétricos tóxicos e sem utilidade a altas temperaturas devido à sua oxidação ou degradação [12], a comunidade científica virou a sua atenção para alternativas de baixa toxicidade e mais polivalentes, particularmente materiais-óxidos, que são bons candidatos visto que, ao contrário destes 3 compostos referidos, são inócuos e resistem à degradação quando sujeitos a temperaturas elevadas, [11] [16], [17], [19]. Neste sentido, no presente trabalho focamo-nos num destes materiais, o $CuFeO_2$ e o mesmo dopado com Níquel na seguinte proporção estequiométrica: $CuFe_{0.98}Ni_{0.02}O_2$.

Partindo destes compostos em pó, obtêm-se cilindros sólidos por extrusão a frio, que são então submetidos à técnica de Fusão de Zona com Laser (LFZ) dando origem a fibras semicondutoras que possuem propriedades termoelétricas (dependentes tanto da própria composição química dos compostos assim como da velocidade utilizada no processamento por LFZ) que serão analisadas e quantificadas. A estrutura cristalina, microestrutura e composição de fases das amostras são estudadas através das técnicas de Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM), Espetroscopia por dispersão de Raios-X (EDS) e de Difração de Raios-X. Estas fibras poderão posteriormente integrar módulos termoelétricos que convertem, tal como o nome indica, energia térmica em energia elétrica.

Capítulo 2

Contextualização Teórica

2.1 – Módulo Termoelétrico

No século XIX Thomas Johann Seebeck descobriu que dois metais diferentes (ou dois semicondutores, um tipo-n e outro tipo-p), unidos nas duas pontas um ao outro, sujeitos a um gradiente de temperatura, produzem um campo magnético. [23] Embora ele tenha inicialmente concluído que este fenómeno tivesse origem magnética, mais tarde apercebeu-se que este campo se deve ao fluxo de eletrões que se induz entre as junções dos metais (ou semicondutores) devido à diferença de temperatura nas suas extremidades. Este gradiente térmico impele os portadores de carga (eletrões no caso do semicondutor ser tipo-n e buracos ou positrões no caso no tipo-p) no sentido decrescente da temperatura, acumulando um excesso de carga negativa na extremidade de um semicondutor e excesso de carga positiva na do outro, promovendo o salto de eletrões do tipo-n para o tipo-p e induzindo assim uma corrente devido ao movimento de cargas no circuito.

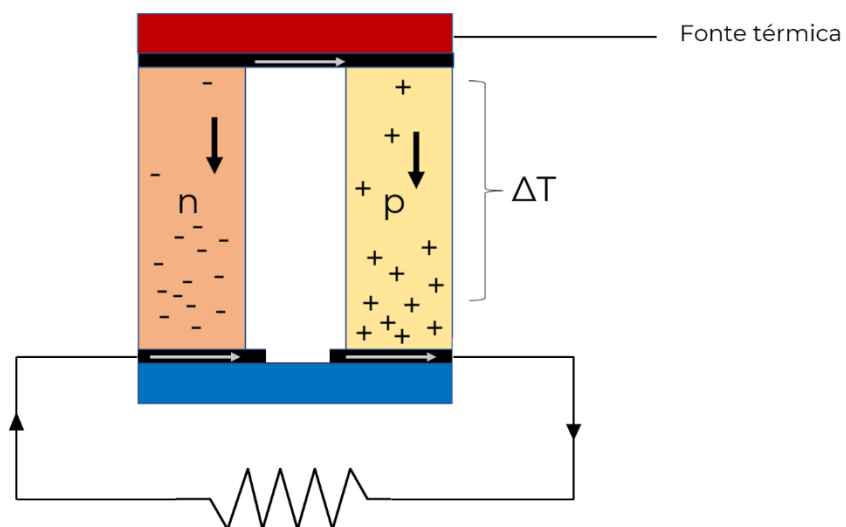


Figura 1 – Corte transversal de um Módulo Termoelétrico

As fibras que sintetizamos neste trabalho, as delafossitas, são semicondutores tipo-p, elaboradas com o seu uso em módulos como o esquematizado na figura 1 em mente. Estes módulos são constituídos pelos dois semicondutores, um tipo-n e outro tipo-p, ligados em série através de um material condutor, representado a preto na figura, havendo uma pequena descontinuidade neste material numa das extremidades dos semicondutores. Este intervalo serve para promover o salto de portadores de carga de um termoelétrico para o outro assim que as duas extremidades destes estejam sujeitas a uma fonte fria e a uma fonte quente, em paralelo, por assim dizer, e conseqüentemente induzir um fluxo elétrico estável no circuito.

2.2 – Materiais Termoelétricos

De um modo geral, tendo em conta as propriedades elétricas, os materiais podem ser divididos em três categorias: isolantes, metais ou semicondutores. Os semicondutores apresentam o maior interesse para aplicações termoelétricas

Podemos considerar [27] que um material tem duas bandas energéticas: uma banda de valência, energia a que se encontram os eletrões não-excitados, e uma banda de condução, que é a energia a partir da qual se movimentam livremente os eletrões. No caso dos materiais isolantes estas duas bandas estão separadas por um gap de energia, ou seja, um intervalo de valores de energia que os eletrões não podem ter. Estes materiais são caracterizados por possuírem uma diferença de energia tal entre as bandas, que é preciso fornecer grandes quantidades de energia para excitar os eletrões. Em condições normais não conduzem energia nem reagem a perturbações elétricas.

Já os semicondutores têm um gap bastante menor (< 4 eV), havendo mais facilidade na condução de energia, uma vez que é preciso fornecer relativamente pouca energia para excitar os eletrões. Os metais, por outro lado, têm as duas bandas sobrepostas, o que os faz ser os melhores condutores destes três, já que os eletrões circulam por defeito livremente pela rede do mesmo.

Se raciocinarmos agora a partir das características dum isolante, o nosso objetivo é procurar materiais com uma maior densidade de portadores de carga livres (eletrões ou lacunas), de maneira a termos um material que conduza bem, aproximando-nos dum metal. Temos, porém, de parar num certo patamar, uma vez que o coeficiente de Seebeck, que caracteriza a diferença de potencial gerada num material submetido a um diferencial de temperatura, e que pode ser entendido como a entropia por portador de carga, diminui com o aumento da densidade de portadores [25]. Procuramos, portanto, um semicondutor, ou seja, um material que maximize tanto o coeficiente de Seebeck como a condutividade elétrica. Estes dividem-se em tipo-n e tipo-p, dependendo da densidade relativa entre eletrões e lacunas na sua constituição.

2.2.1 - Figura de Mérito

A eficiência de conversão termoelétrica [29] pode ser apresentada como:

$$\eta = \frac{T_q - T_f}{T_q} \times \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + \frac{T_f}{T_q}}$$

Sendo T_q e T_f as temperaturas da fonte quente e fria, ZT – um parâmetro adimensional (figura de mérito), que relaciona as propriedades dum material:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{K} \cdot T$$

Essas propriedades são: o coeficiente de Seebeck (S), que relaciona a diferença de potencial entre duas extremidades dum material com a diferença de temperatura entre as mesmas; a condutividade elétrica (σ), que traduz a “facilidade” com que um material conduz energia elétrica e a condutividade térmica (K), que traduz a velocidade com que o material conduz energia térmica. É esperada uma maior eficiência termoelétrica para um material que possua um valor alto de ZT e esteja submetido a uma grande diferença de temperatura.

2.2.2 – Semicondutor tipo-n

Um semicondutor deste tipo possui uma concentração maioritária de portadores de carga negativos, e no caso de ser um semicondutor extrínseco, tem na sua constituição átomos dadores dopantes, isto é, átomos que, uma vez inseridos na estrutura cristalina do material, libertam eletrões para a banda de condução do mesmo, levando a um aumento do número de portadores de carga negativos que circulam na rede cristalina. Alguns materiais em investigação deste tipo são $CaMnO_3$ (perskovite) [17], [19], $SrTiO_3$ [17], [19], $ZnIn_2Se_4$ [18], ZnO [19].

2.2.3 – Semicondutor tipo-p

Quando um eletrão é desexcitado, isto é, quando sai da banda de condução, deixa nesta uma lacuna, que se movimenta livremente nesta banda, podendo ser vista como um portador de carga positiva: um positrão.

Um semiconductor tipo-p corresponde a um material cujos portadores de carga majoritários são lacunas.

No caso de estarmos perante um semiconductor extrínseco, este é dopado com átomos aceitadores de eletrões, que têm uma banda energética que se localiza perto da banda de condução, na zona energética proibida, ou seja, quando um eletrão da banda de condução é desexcitado ele pode preencher o nível energético correspondente à banda destes átomos. Alguns materiais em investigação deste tipo são $Ca_3Co_4O_9$ [16], [19], Mg_2Ge , Mg_2Sn [20], $CaMg_2Bi_2$ [21], $Bi_2Ba_2Co_2O_y$ [12] e $CuFeO_2$ [3], [11], [22],

2.2.4 – Delafossita ($CuFeO_2$)

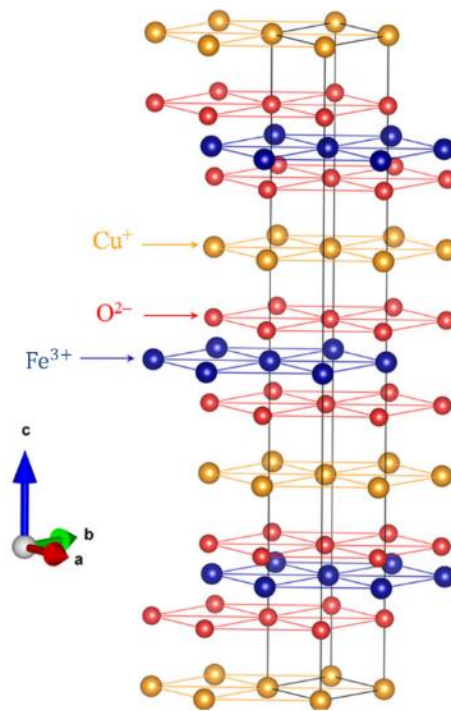


Figura 2 – Esquema da estrutura molecular da delafossita

O $CuFeO_2$ reúne interesse da comunidade científica no ramo dos termoeletricos, em conjunto com outros óxidos como já foi referido anteriormente. Óxidos cristalinos apresentam-se como bons candidatos para uso como materiais termoeletricos, uma vez que têm no geral uma baixa toxicidade, apresentam uma elevada estabilidade a temperaturas altas [11], o que é vantajoso em termos de aproveitamento energético, e têm uma boa performance termoeletrica [11],[13]. Em particular o $CuFeO_2$ já mostrou ser um semiconductor promissor para uso como termoeletrico [3], [11]. Este cristal é uma delafossita (cristais de estrutura ABO_2). Pertence ao grupo espacial R3m com parâmetros

de rede hexagonal $a=b=3.0351(1)$ Å, $c=17.166(2)$ Å. Os íons de cobre Cu^+ são coordenados por dois íons de Oxigênio O^{2-} no halter O-Cu-O paralelo ao eixo c. Os íons de ferro Fe^{3+} são coordenados por seis íons O^{2-} numa camada FeO_2 de tipo CdI₂. Tanto os íons Cu^+ como Fe^{3+} formam sub-redes triangulares bi-dimensionais paralelas ao plano ab [3]. Esta estrutura encontra-se esquematizada na figura 2.

Para este trabalho sintetizámos também esta delafossita dopada com Níquel ($CuFe_{0.98}Ni_{0.02}O_2$). A dopagem provoca uma alteração estrutural no cristal. O comprimento Cu-O aumenta e o comprimento Fe-O diminui devido à substituição pelo Níquel, o que indica que nesta dopagem lacunas portadoras de carga são extraídas da camada Cu e introduzidas na camada FeO_2 . Esta alteração na densidade de lacunas em ambas as camadas, leva a um aumento da condutividade elétrica do material (σ) em comparação com a delafossita pura [3].

2.3 – Trabalhos Prévios

2.3.1 - $CuFeO_2$ dopado com oxigénio em excesso ($CuFeO_{2.06}$)

Chalermpol Rudradawng e Chesta Ruttanapun [11] estudaram esta delafossita em que nos focaremos (semicondutor tipo-p): pura, e com excesso de oxigénio, sintetizadas por reação de estado sólido. Obtiveram valores bastante satisfatórios para o fator de potência ($FP = S^2\sigma$), o maior no caso do $CuFeO_{2.06}$ ($PF \approx 2.1 \times 10^{-4} WK^{-2}m^{-1}$ a 873 K). O oxigénio em excesso provocou uma mistura das bandas de valência dos íons Cu^+/Cu^{2+} e Fe^{2+}/Fe^{3+} , que contribuiu para a coexistência de portadores de carga negativos e positivos, aumentando a condutividade, sem comprometer demasiado o coeficiente de Seebeck, tendo este atingido o valor máximo de 302 μV a 873 K.

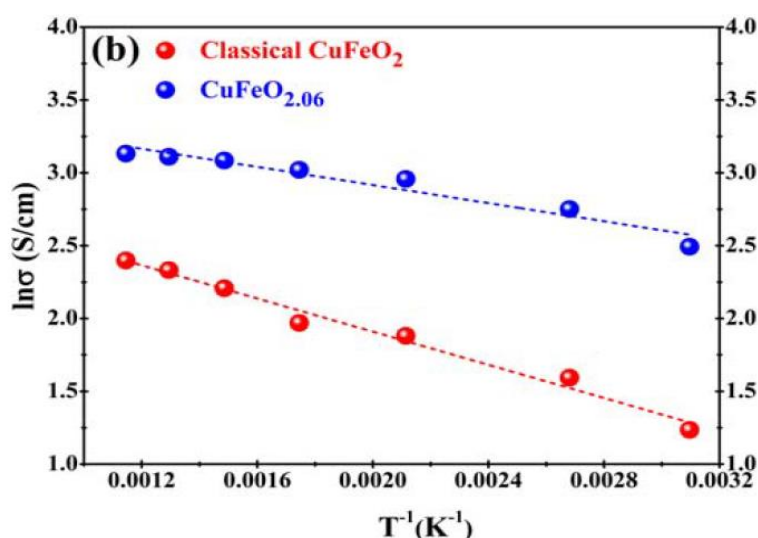


Figura 3 – Gráfico do logaritmo da condutividade em função da temperatura para o $CuFeO_2$ e $CuFeO_{2.06}$ [11]

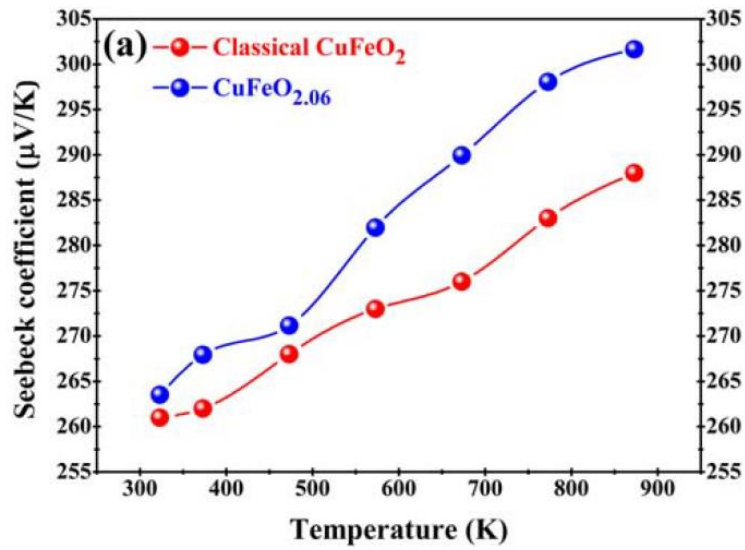


Figura 4 – Gráfico coeficiente de Seebeck em função da temperatura para o CuFeO_2 e $\text{CuFeO}_{2.06}$ [11]

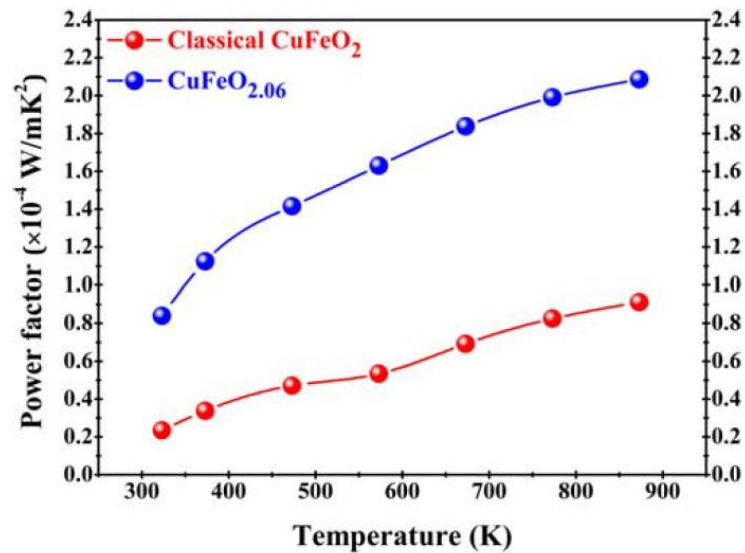


Figura 5 – Gráfico do Fator de Potência em função da temperatura para o CuFeO_2 e $\text{CuFeO}_{2.06}$ [11]

Com o aumento da temperatura a condutividade diminuí e o coeficiente de Seebeck aumenta (figuras 3 e 4), mas em tal proporção que faz com que o efeito global seja um aumento do fator de potência ($FP = S\sigma^2$) (figura 5). A resistividade, que é o inverso da condutividade, aumenta menos do que o quadrado do coeficiente de Seebeck.

2.3.2 – Manganite de Cálcio ($CaMnO_3$) dopada com praseodímio ($Ca_{(1-x)}Pr_xMnO_3$)

Frederico Pedro Carreira estudou [23] o comportamento termoelétrico da manganite de cálcio (semicondutor tipo-n) com incorporação de praseodímio (Pr), um átomo dador, em várias proporções, processada por LFZ em diferentes condições, tendo observado que a dopagem provocou uma melhoria na condutividade elétrica (figura 7), como esperado pelo aumento da densidade de portadores de carga. Obteve um valor máximo do fator de potência de $FP \approx 3.03 \times 10^{-4} WK^{-2}m^{-1}$ a 1573 K na amostra com $x=0.06$.

O autor fez medições póstumas da condutividade e do coeficiente de Seebeck de maneira a estudar a estabilidade da amostra e os seus resultados demonstraram a utilidade de um tratamento térmico pós-processamento, uma vez que o fator de potência aumentou quando submetido a altas temperaturas devido ao aumento da condutividade promovido pela evolução da composição fásica do cristal no sentido da perskovite ($CaMnO_3$).

Os índices nos gráficos que se apresentam de seguida têm a forma: PrX_V_T/Atm em que X, V, T e Atm correspondem respetivamente à proporção de Pr em cada amostra, à velocidade de crescimento no LFZ, à temperatura do tratamento térmico efetuado e à atmosfera de crescimento: ar, por defeito, e Árgon (Ar) nalguns casos.

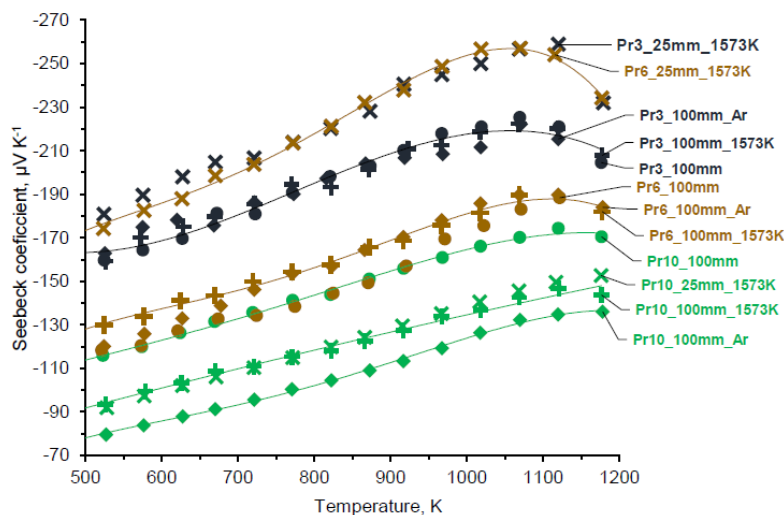


Figura 6 – Valores do Coeficiente de Seebeck medidos em função da temperatura para as amostras de Manganite de Cálcio dopada com praseodímio [23]

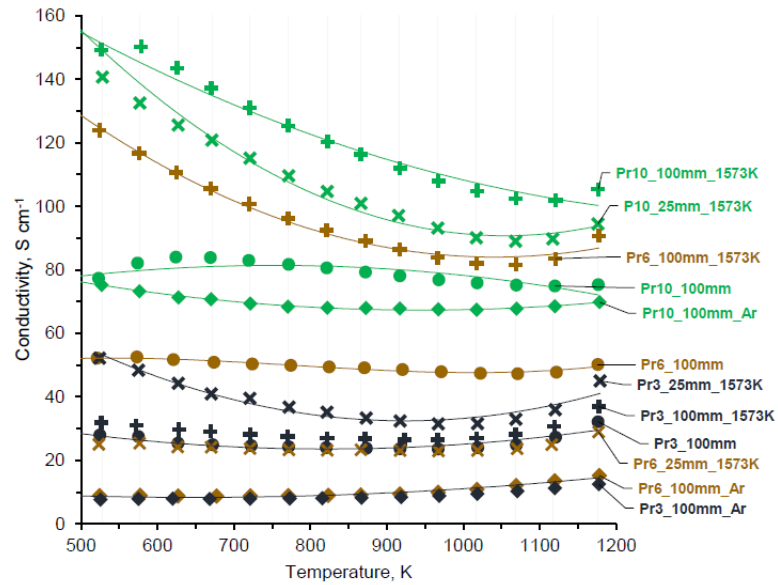


Figura 7 – Valores da condutividade medidos em função da temperatura para as amostras de Manganite de Cálcio dopada com praseodímio [23]

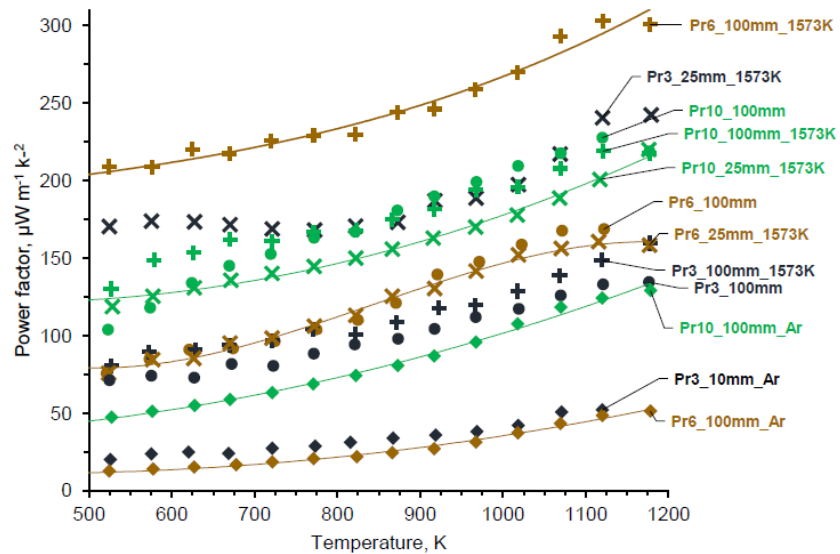


Figura 8 – Valores obtidos para o fator de potência em função da temperatura para as amostras de Manganite de Cálcio dopada com praseodímio [23]

Note-se que as 12 amostras têm de um modo geral um comportamento análogo aos semicondutores do ponto 2.3.2, apesar de estas serem tipo-n e as outras tipo-p. A condutividade diminui e o coeficiente de Seebeck (figura 6) aumenta com o aumento da temperatura levando a um aumento global do fator de potência (figura 8), e portanto, da

eficiência elétrica. Em ambos os estudos, a dopagem provoca uma melhoria global das propriedades elétricas.

2.3.3 – Cerâmica de $Bi_2Ba_2Co_2O_y$ processada por LFZ

Um grupo de investigadores das Universidades de Aveiro, Zaragoza e Aalborg [12] construiu dois módulos termoelétricos, constituídos ambos por pernas tipo-p de $Bi_2Ba_2Co_2O_y$ (BBCO), um com uma perna tipo-n de $CaMn_{0.95}Nb_{0.05}O_3$ (CMNO) e o outro com uma perna tipo-n de $Ca_{0.9}La_{0.1}MnO_3$ (CLMO), tendo sido todos estes semicondutores processados por LFZ. Foram estudadas as propriedades termoelétricas relevantes dos três semicondutores em função da temperatura.

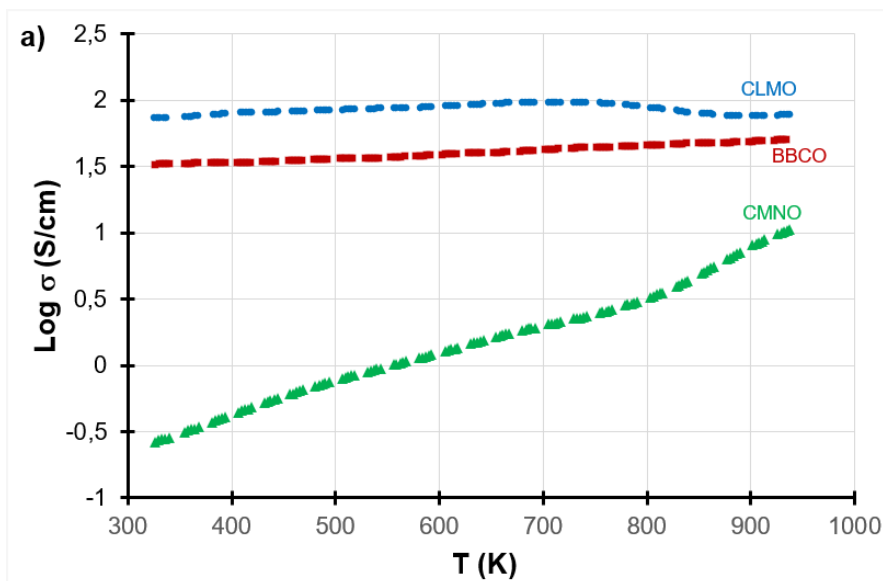


Figura 9 – Logaritmo da condutividade dos 3 compostos sintetizados em função da temperatura [12]

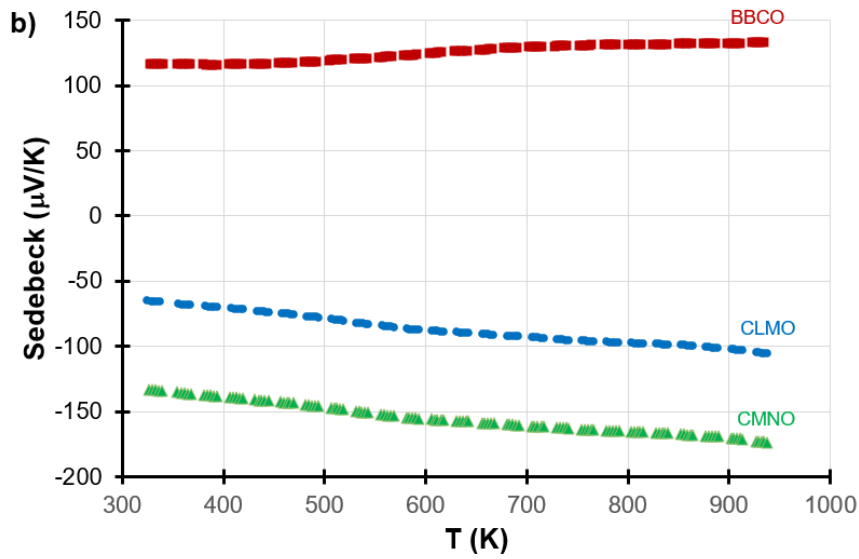


Figura 10 – Coeficiente de Seebeck dos 3 compostos sintetizados em função da temperatura [12]

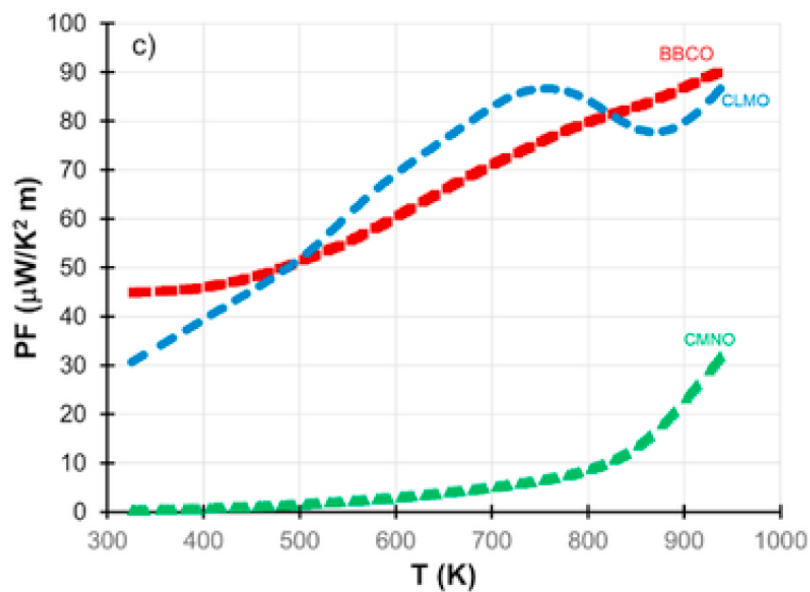


Figura 11 – Valores obtidos para o fator de potência das 3 amostras em função da temperatura [12]

O valor do coeficiente de Seebeck (figura 10) do $Bi_2Ba_2Co_2O_y$ é positivo, enquanto que nos outros dois semicondutores este é negativo, para toda a gama de temperaturas em ambos os casos, comportamento característico, respetivamente, de semicondutores tipo-p e tipo-n.

Tanto a condutividade (figura 9) como o coeficiente de Seebeck do $Bi_2Ba_2Co_2O_y$ tendem a aumentar com o aumento da temperatura, resultando numa melhoria da

eficiência termoelétrica no sentido crescente da temperatura (figura 11). O fator de potência atingiu valores perto de $0.1 \times 10^{-3} WK^{-2}m^{-1}$, maior que valores de referência para o mesmo composto produzido pela reação de estado sólido, ou seja, o processamento por LFZ originou compostos com maior eficiência termoelétrica, não considerando os efeitos do processamento na condutividade térmica.

2.4 – Síntese do composto

Estes compostos podem ser sintetizados de várias maneiras diferentes, havendo literatura sobre a preparação através de métodos Sol-Gel [4], Sputtering [5], hidrotérmicos [6], *ion exchange* [7], deposição por pulsos de laser [8], reação de estado sólido tradicional [9] e LFZ [12], [13], [14], [15].

A produção de materiais através do método hidrotérmico consiste simplesmente na reação química dos reagentes numa solução aquosa, que, dentro de um aparelho chamado autoclave é submetida a temperaturas e pressões elevadas. Esta solução é de seguida cristalizada numa base fria localizada no interior do aparelho dando origem ao produto final, neste caso, à delafossita. Este método tem a vantagem de produzir um pó com grãos muito finos ($< 1\mu m$) para além da mais valia de não necessitar de solventes orgânicos.

Na síntese por reação de estado sólido o método consiste na mistura mecânica dos reagentes, tendo em conta as proporções estequiométricas dos mesmos de maneira a obter o composto pretendido. Utiliza-se um composto orgânico volátil como solvente para auxiliar na homogeneização dos materiais. Uma vez misturados estes ingredientes, obtém-se uma pasta que dará origem a um pó após a evaporação do solvente. Ao composto resultante pode ainda fazer-se um tratamento térmico dentro de um forno, de maneira a melhor promover a reação entre os componentes. Este método tem a vantagem de poder produzir quantidades elevadas do composto pretendido, mas dum modo geral resulta em misturas de relativa pouca homogeneidade

2.5 – Laser Floating Zone (LFZ)

A técnica de Processamento por Fusão de Zona por Laser já se mostrou bastante promissora no processamento de óxidos termoeletrônicos em trabalhos anteriores [12], [13], [14], [23], e, por essa razão, elegeu-se como meio para tal neste presente trabalho. Este processo consiste na fusão e subsequente cristalização do composto pretendido.

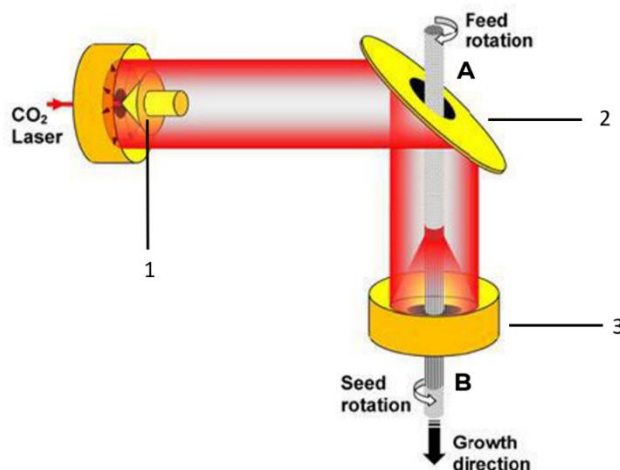


Figura 12 – Esquema ilustrativo da constituição interna de uma câmara de LFZ

Dentro de uma câmara encontram-se duas barras verticais colineares, a de alimentação (A) e a de crescimento (B), com um pequeno espaço entre elas.

Previamente, compacta-se a delafossita na forma de um cilindro e prende-se este cilindro à barra A fazendo-se incidir um feixe de laser na amostra (de CO₂ no caso do equipamento utilizado no laboratório) focado através de um sistema de espelhos: o feixe “bruto” passa por dois espelhos cônicos (1), que o dispersam horizontalmente na direção de um espelho plano a 45° (2) que deflete o laser de um ângulo de 90° e conduz os raios ao último espelho em forma de parabolóide (3) que finalmente foca os feixes no ponto desejado, onde se localiza a barra de delafossita. O calor do laser concentrado funde a amostra, à qual se imprime uma rotação (assim como à barra de crescimento) de maneira a homogeneizar o material fundido, e uma vez unida a zona fundida com a barra B, forma-se uma zona de fusão estável entre as duas barras e pode iniciar-se o processo de cristalização. Desloca-se a barra de crescimento com uma velocidade V_B no sentido descendente, com uma velocidade angular Ω_1 , cristalizando a amostra à medida que se afasta da zona quente. Simultaneamente a barra de alimentação desloca-se com uma velocidade $V_A > V_B$ no sentido descendente, aumentando progressivamente a densidade do material fundido, e conseqüentemente da barra posteriormente cristalizada, com uma velocidade angular Ω_2 de sentido contrário a Ω_1 .

Este processo promove o alinhamento dos cristais na direção da velocidade linear das barras.

Capítulo 3

Procedimento Experimental

3.1 – Introdução

Todo o procedimento nesta experiência se pode dividir em duas partes, como se pode ver na figura abaixo. Síntese e processamento dos materiais / análise estrutural e das suas características termoelétricas.

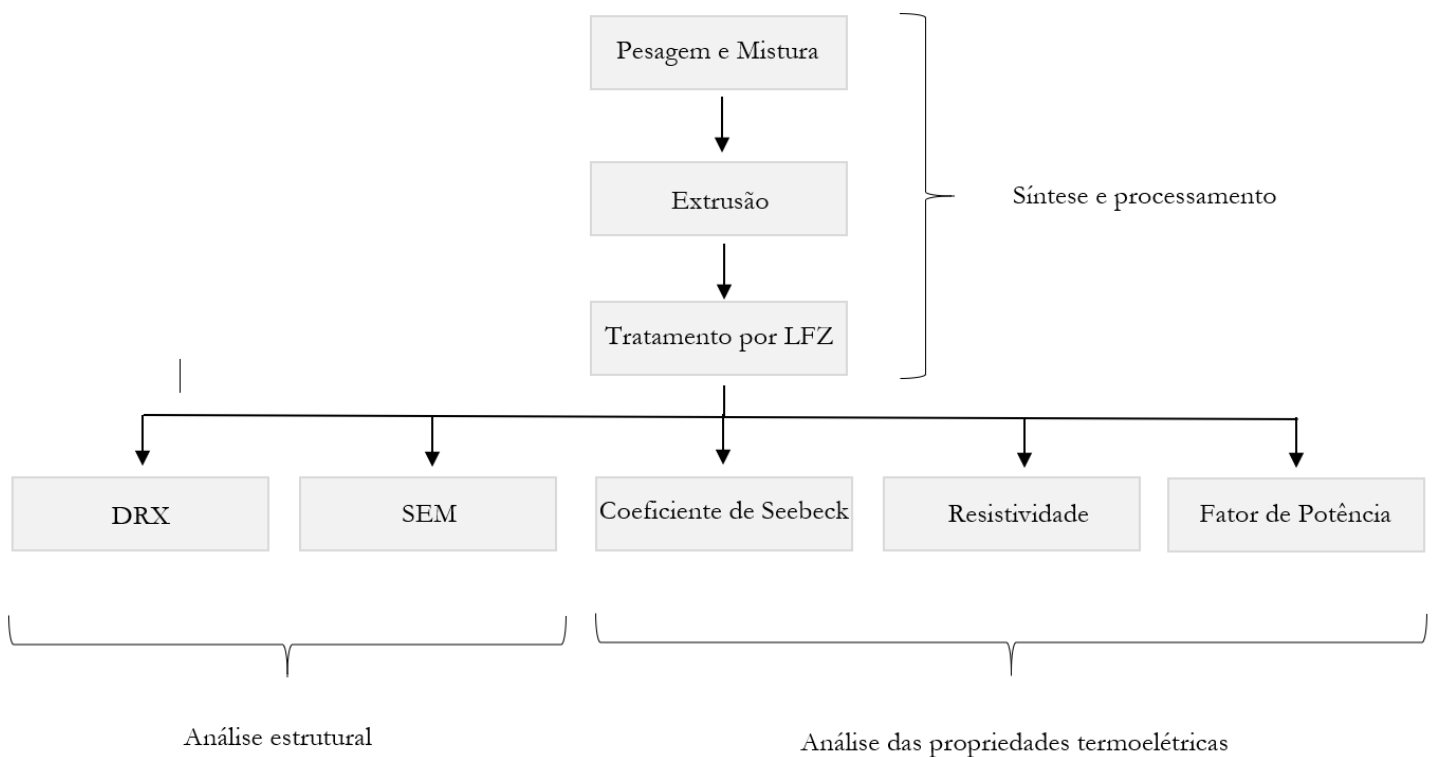


Figura 13 – Diagrama do procedimento experimental

3.2 – Síntese e preparação dos compostos

3.2.1 – Síntese das delafossitas

Após a determinação das relações estequiométricas dos componentes, mediram-se as massas dos reagentes (Cu_2O [99.9% puro], Fe_2O_3 [99.9% puro] e NiO [99.97% puro]) nas proporções correspondentes, e misturaram-se num moinho de ágata com bolas de alumina (Al_2O_3) e álcool etílico como meio dispersor. Assim que ficou homogeneizada a mistura, levou-se ao forno, submetendo-se a amostra a uma temperatura de 120 °C para fazer evaporar o álcool residual, sobrando finalmente os pós de $CuFeO_2$ e $CuFe_{0.98}Ni_{0.02}O_2$ pretendidos.

3.2.2 – Extrusão: Preparação das fibras precursoras

A partir dos pós obtidos, pretende-se elaborar fibras (cilindros de 1-2 milímetro de diâmetro) para que possam ser tratadas na câmara de LFZ. Para isso, mistura-se num almofariz o composto com um material ligante, neste caso o álcool polivinílico (PVA -> CH_2CHOH^-), de maneira a formar uma pasta moldável. Introduce-se esta pasta numa extrusora e aplicando pressão manual no aparelho a uma intensidade o mais constante possível para manter a uniformidade das fibras, obtêm-se as mesmas. Resta apenas deixá-las secar na atmosfera ambiente de maneira a solidificarem. Qualquer PVA residual é evaporado aquando do tratamento por LFZ.

3.2.3 – Crescimento das fibras por LFZ

A câmara de Laser Floating Zone do laboratório permite controlar a atmosfera da amostra, a potência do laser e a velocidade linear e de rotação das barras de alimentação e crescimento.

Nesta experiência apenas produzimos fibras termoelétricas em ambiente atmosférico, a 3 velocidades de crescimento diferentes (10 mm/h, 25 mm/h e 100 mm/h), obtendo ao todo 6 fibras diferentes (3 delafossitas dopadas e 3 delafossitas não dopadas). As velocidades mantiveram-se constantes aquando do tratamento de cada amostra de maneira a que também fosse constante o volume da zona fundida, para que se cumprisse o princípio de conservação da massa, no qual se baseia o processo de cristalização.

3.3 – Caracterização Estrutural e Funcional

3.3.1 - Difração de Raios-X (DRX)

A utilidade da análise por difração de raios-X relaciona-se com a Lei de Bragg, que nos diz que a condição para que haja interferência construtiva quando uma onda incide num material é dada por:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta)$$

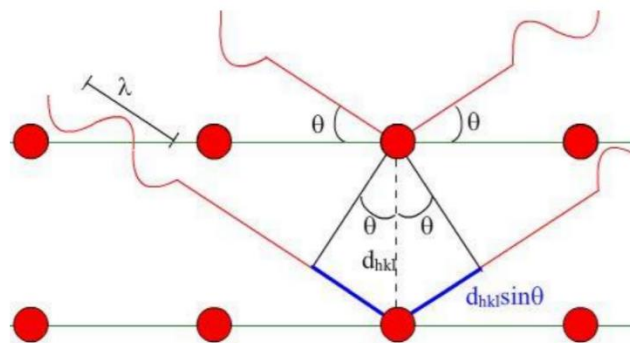


Figura 14 - Esquema ilustrativo da difração

Onde n corresponde a um número inteiro, λ ao comprimento de onda da radiação incidente, d ao espaçamento entre planos da rede do material e θ ao ângulo de incidência da onda. Esta relação é a constatação de que o caminho que uma onda, que se reflita numa camada $m + 1$, tem de percorrer para que interfira construtivamente com uma que seja refletida na camada m corresponde a um número inteiro de comprimentos de onda. Como podemos ver intuitivamente pela figura 14 acima. Ora, a montagem para esta análise consiste em apontar um laser de raios-X a um comprimento de onda constante para a amostra, em vários ângulos diferentes, posicionando um sensor que registrará as intensidades, em unidades arbitrárias, das ondas resultantes em função do ângulo de incidência.

Analisando os ângulos a que se verificam os picos de difração, e utilizando a lei de Bragg, reorganizando-a para obter $d(\theta)$, pode-se calcular qual o espaçamento entre planos da rede correspondente a cada pico de interferência construtiva.

Usando finalmente o facto de a cada d estar associada uma família $\{hkl\}$ de planos de rede, em que hkl correspondem aos índices de Miller, pode-se inferir/verificar qual a estrutura cristalina do material, verificando quais os planos hkl identificáveis no espectro de difração.

3.3.2 – Microscopia Eletrónica de Varrimento

Esta microscopia serve para fazer uma análise topográfica ao material, permitindo obter imagens da ordem das dezenas de micrómetros, neste caso, utilizada para verificar o alinhamento das fibras.

O seu princípio de funcionamento tem base na interação entre os eletrões que se fazem incidir na amostra e os núcleos e eletrões que compõem a mesma.

O microscópio eletrónico utilizado nesta experiência possui um mecanismo complementar de análise química, cuja base de funcionamento é a espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS). Este método apoia-se no facto de cada elemento ter uma estrutura atómica única, que resulta num espetro de emissão eletromagnética único para cada átomo, cujos picos energéticos podem ser previstos pela lei de Moseley [24], podendo-se assim atribuir a cada elemento uma etiqueta cromática específica.

3.4 - Quantificação das propriedades elétricas

3.4.1 – Coeficiente de Seebeck

O processo descrito no capítulo do módulo termoelétrico (o movimento de cargas num dado material devido a um gradiente de temperatura) é caracterizado pelo coeficiente de Seebeck (S), que relaciona uma diferença de potencial (ΔV) com a diferença de temperaturas entre as duas extremidades do material (ΔT) da seguinte forma:

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T}$$

No caso dum mecanismo de condução de hopping, como o que é descrito nesta experiência [23], o coeficiente de Seebeck pode ser descrito pela seguinte equação:

$$S = - \frac{k_B}{|e|} \left(\ln \left(\frac{N_{livres}}{p} \right) + \frac{E_S}{k_B T} \right)$$

Em que k_B é a constante de Boltzmann, e é a carga do eletrão, p é a concentração de lacunas, N_{livres} é o número de estados disponíveis para excitação de portadores de carga e E_S é a energia de ativação.

3.4.2 – Condutividade elétrica

A condutividade elétrica (σ [$\Omega^{-1}m^{-1}$]) corresponde à capacidade de fluxo elétrico dum dado material, isto é, a “facilidade” com que este conduz corrente elétrica.

Uma vez que pretendemos que o termoelétrico seja um bom conversor de energia, queremos também que tenha uma boa condutividade.

Podemos medir esta quantidade utilizando a expressão abaixo (induz-se uma corrente i no material, e mede-se a tensão U resultante, a secção A transversal e o comprimento L do mesmo):

$$\sigma = \frac{i}{U} \cdot \frac{L}{A}$$

A densidade de deriva de portadores, que pode ser entendida como a corrente que passa por uma secção de $1 m^2$ de área perpendicular à direção do fluxo de portadores de carga, define-se como [27]:

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} = \frac{1}{\rho} \mathbf{E} = e(n\mu_n + p\mu_p)\mathbf{E}$$

E no caso de um semiconductor tipo-p extrínseco $N_p \gg n$, e, considerando que os dadores estão todos ionizados $p \approx N_p$ [27]. A variável N_p corresponde à densidade de átomos dadores. Podemos então considerar a densidade de deriva aproximadamente igual a:

$$\mathbf{J} = \frac{\mathbf{E}}{\rho} \approx ep\mu_p\mathbf{E} \approx eN_p\mu_p\mathbf{E}$$

O dado importante a retirar daqui é que a resistividade ($\rho = \frac{1}{\sigma}$) é inversamente proporcional ao número de portadores N_p e à mobilidade dos portadores μ_p , que por sua vez é proporcional ao tempo médio entre colisões, visto que as cargas se movem tanto melhor quanto menos colidirem com outras partículas da rede cristalina.

3.4.3 – Fator de Potência

Sendo que pretendemos estudar a eficiência destes óxidos na conversão de energia, temos que ponderar em simultâneo a sua condutividade, que nos indica a facilidade que o material tem em conduzir energia elétrica, e o seu coeficiente de Seebeck, que quantifica a tensão gerada por um diferencial de temperatura, uma vez que se tivermos um material que conduza muito bem, este terá uma menor diferença de potencial nas extremidades quando sujeito a uma diferença de temperatura, e vice-versa. Surge-nos então esta quantidade que pondera as duas propriedades termoelétricas. O material será tanto mais eficiente, quanto maior for o seu fator de potência (FP), dado por:

$$FP = S\sigma^2$$

3.4.4 – Dopagem com Ni

A adição de dopantes ao material implica um aumento no número de portadores de carga N_p , o que implica, segundo o que descrevemos nos pontos 3.4.1 e 3.4.2, um aumento na condutividade do mesmo, mas uma subsequente redução no coeficiente de Seebeck. Pretende-se, portanto, encontrar uma densidade de dopantes tal que maximize estas duas quantidades, i.e., que maximize o FP.

Capítulo 4

Resultados e Análise

4.1 – Difração de Raios-X

Aqui se apresentam os padrões de difração obtidos da análise às duas amostras de delafossita. A vermelho a pura, a preto a dopada. É de relembrar que ambos os compostos foram submetidos a 3 velocidades diferentes de crescimento.

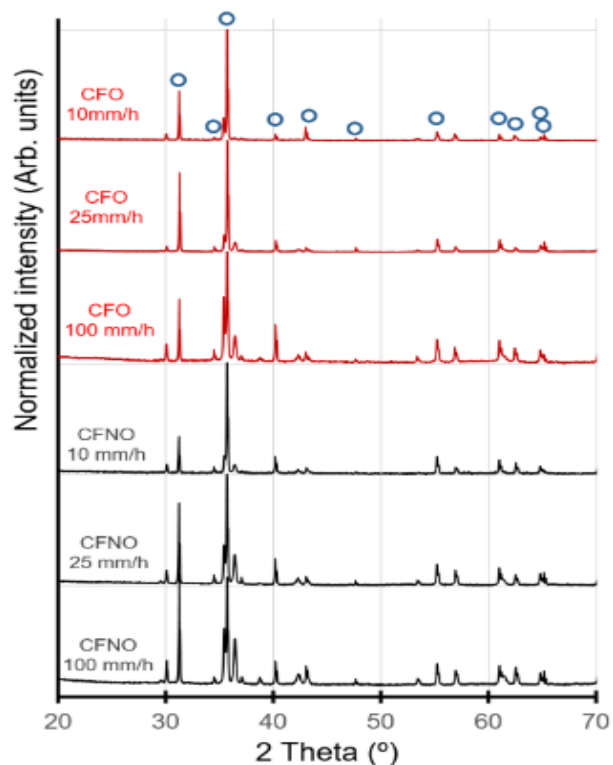


Figura 15 – Difratoograma das várias amostras crescidas a 3 velocidades diferentes. (CFO – amostra pura, CFNO – amostra dopada)

Analisando o espectro obtido, constata-se uma fase maioritária em todas as amostras que corresponde à estrutura romboédrica do CuFeO_2 . Evidenciam-se também fases residuais de CuO (Monoclinica), Cu_2O (cúbica) e Fe_3O_4 (cúbica). Estas existem em maior concentração nas amostras dopadas e diminuem de quantidade com a diminuição da velocidade de crescimento, tanto nas amostras dopadas como nas não dopadas, o que é consistente com a literatura [6] e com a teoria, uma vez que com velocidades de processamento mais baixas os cristais têm mais tempo para se poderem reorganizar, o que otimiza a cristalização, reduzindo assim a presença destas tais fases secundárias. Todavia, embora a presença da maioria destas fases seja indesejável (CuO , Cu_2O), o aparecimento de Fe_3O_4 é favorável à eficiência da amostra, uma vez que este composto é um bom condutor [28].

4.2 - Análise topográfica/química com SEM/EDS

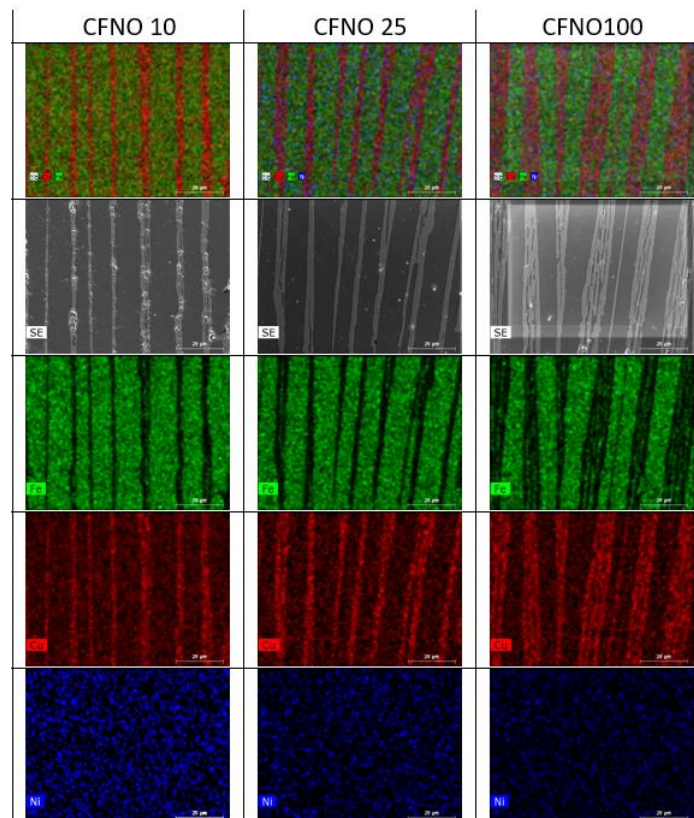


Figura 16 - Resultados da imagiologia SEM e EDS para $\text{CuFe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_2$

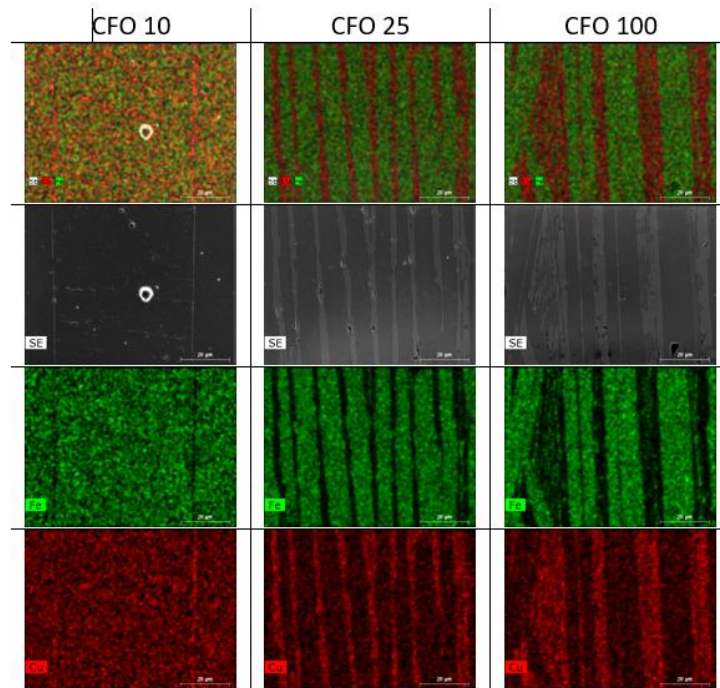


Figura 17 - Resultados da imagiologia SEM e EDS para $CuFeO_2$

A análise de composição química de cada amostra (EDS - esquema de cores) permite identificar 2 elementos distintos na delafossita pura (Cu e Fe) – figura 16, e 3 na dopada (Cu, Fe e Ni) – figura 17, correspondentes aos constituintes atômicos de cada amostra.

Tanto na delafossita dopada como na não dopada verifica-se um alinhamento progressivo dos grãos ricos em Cu (vermelho) e em Fe (verde) com a diminuição da velocidade de crescimento, assim como um aumento da densidade do material, como se pode ver pelas imagens a preto e branco. Note-se que no caso do $CuFe_{0.98}Ni_{0.02}O_2$ as fibras mostram um maior grau de alinhamento em relação ao $CuFeO_2$ para as mesmas velocidades de crescimento.

4.3 - Resistividade

A resistividade corresponde ao inverso da condutividade elétrica, ou seja, traduz a resistência que o material tem ao fluxo de corrente elétrica.

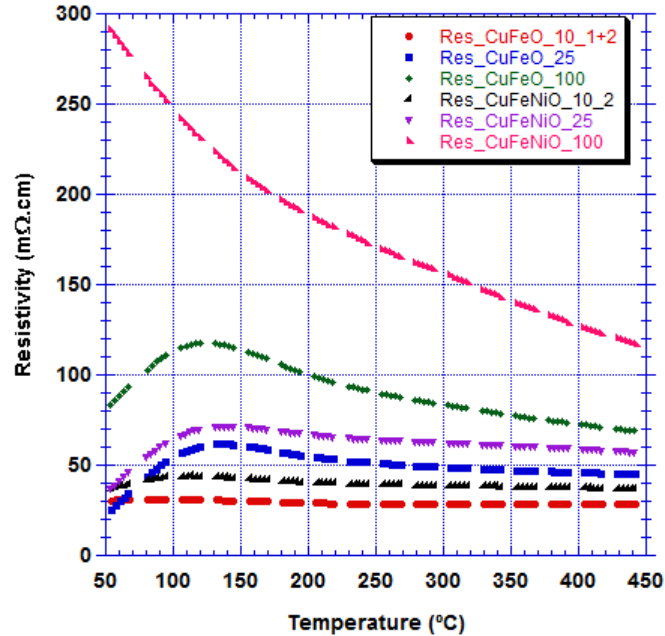


Figura 18 - Valores da Resistividade em função da temperatura das 6 amostras produzidas

No caso do $CuFeO_2$ (25 mm/h), $CuFeO_2$ (100 mm/h) e do $CuFe_{0.98}Ni_{0.02}O_2$ (25 mm/h) verifica-se um aumento da resistividade para as temperaturas sensivelmente entre os 50 °C e 150 °C de $0.040 \Omega \cdot cm$, que corresponde ao esperado, uma vez que o aumento da vibração dos átomos devido à subida da temperatura faz diminuir o tempo médio entre colisões dos portadores, e conseqüentemente diminuir a mobilidade [30]. Contrariamente, a temperaturas mais elevadas, a resistividade diminui. Isto é consistente com a teoria [30] e com a literatura [11], [12], uma vez que para tais temperaturas a velocidade térmica dos elétrons é maior, e o efeito desta maior agitação sobrepõe-se ao das vibrações atômicas, fazendo com que a probabilidade de colisão dos portadores de carga com os íons do material seja menor, resultando num maior tempo médio entre colisões e conseqüente maior mobilidade e menor resistividade. As fibras de $CuFeO_2$ (10 mm/h) e $CuFe_{0.98}Ni_{0.02}O_2$ (10 mm/h) mantêm uma resistividade constante ao longo de toda a gama de temperaturas. Já a resistividade da delafossita dopada produzida à maior velocidade $CuFe_{0.98}Ni_{0.02}O_2$ (100 mm/h) apenas diminuiu com o aumento da temperatura, levando a crer que o efeito da agitação térmica nos elétrons é dominante para estas temperaturas [30].

Todas as amostras dopadas apresentam uma maior resistividade que as correspondentes não dopadas produzidas à mesma velocidade, o que contraria a literatura [11] e a teoria, uma vez que o aumento no número de portadores de carga deveria causar um decréscimo na resistividade do material. Este comportamento aparentemente contraditório dever-se-á possivelmente à maior densidade de fases secundárias não condutoras nas amostras dopadas em relação às não dopadas, como se pode observar no difratograma.

4.4 - Coeficiente de Seebeck

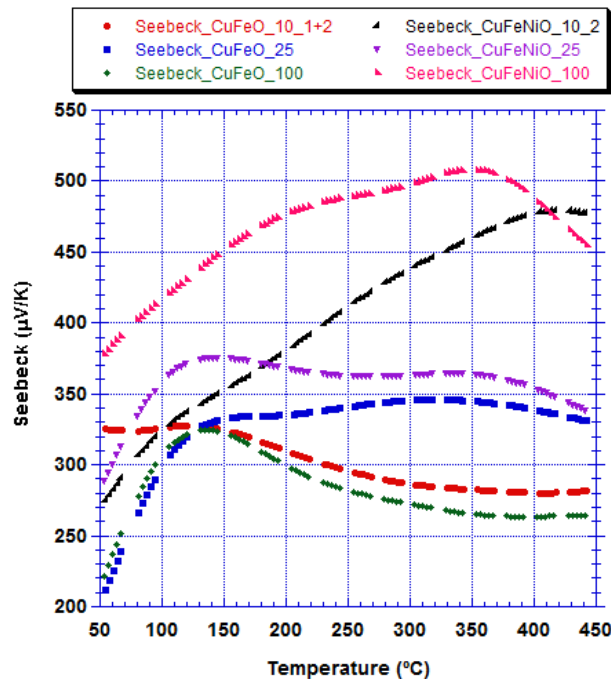


Figura 19 - Valores do coeficiente de Seebeck em função da temperatura das 6 amostras produzidas

Todas as amostras apresentam valores do coeficiente de Seebeck positivos, consistente com o esperado de um semiconductor tipo-p [13], [16], [20], [21].

Analisando as delafossitas A - $CuFe_{0.98}Ni_{0.02}O_2$ (100 mm/h), B - $CuFe_{0.98}Ni_{0.02}O_2$ (25 mm/h) e C - $CuFeO_2$ (100 mm/h) observa-se um comportamento relativamente análogo ao caso das suas resistividades: um aumento do valor do coeficiente até um determinado patamar de temperatura ($T_B, T_C \approx 150$ °C, $T_A \approx 350$ °C), seguido dum decréscimo do mesmo. Este paralelismo é expectável visto que se espera que o coeficiente de Seebeck siga uma tendência inversa à condutividade elétrica, e portanto, proporcional à resistividade. A amostra de $CuFeO_2$ (10 mm/h) mantém o coeficiente constante num valor de $320 \mu VK^{-1}$ entre os 50° e os 150° e para temperaturas mais altas este diminui. Na fibra de $CuFeO_2$ (25 mm/h) este tende a aumentar até atingir um pico de $350 \mu VK^{-1}$ à temperatura de 300 °C, seguindo posteriormente uma tendência decrescente. O valor do coeficiente de Seebeck da fibra dopada crescida à menor velocidade segue uma tendência crescente para toda a gama de temperaturas analisada. A evolução no sentido crescente para estas amostras é coerente com a literatura [11], [12], e pode ser explicado pelo aumento do número de estados livres N_{livres} para onde os elétrons podem saltar com o aumento da temperatura, devido à excitação eletrônica, uma vez que o coeficiente de Seebeck é proporcional a N_{livres} em condições experimentais como a nossa. Verifica-se também que o coeficiente de Seebeck é globalmente maior nas amostras dopadas em comparação às amostras não dopadas processadas à mesma velocidade. Este comportamento contradiz o esperado teoricamente, uma vez que a maior concentração de portadores de carga nas amostras dopadas deveria causar um decréscimo no coeficiente

de Seebeck. Esta tendência poderá ser explicada pela presença mais preponderante de fases secundárias não condutoras nas amostras dopadas, uma vez que reduzem a quantidade de elétrons que podem ser excitados para a banda de condução e posteriormente desexcitados para dar lugar a lacunas, reduzindo assim a densidade de portadores de carga e com ela a entropia por portador de carga [25], [27].

4.5 - Fator de Potência

Nesta alínea analisaremos a evolução do fator de potência ($PF = S\sigma^2$) em função da temperatura. Esta quantidade é a que nos dará a informação mais completa sobre a parte da eficiência termoelétrica determinada pelas propriedades elétricas, uma vez que pondera tanto a condutividade como o coeficiente de Seebeck. Um maior PF será preferível para um material destinado ao uso num módulo termoelétrico.

Se nos focarmos nas fibras produzidas a 10 mm/h, vemos que para temperaturas acima dos 200° aquela que é dopada tem um PF superior à amostra não dopada, verificando-se o oposto para temperaturas abaixo deste patamar. Nas fibras produzidas a 25 mm/h verifica-se uma tendência simétrica a esta: a amostra não dopada tem um PF maior que o da dopada para temperaturas acima dos 200° e menor para temperaturas inferiores. Finalmente, se analisarmos as amostras formadas a 100 mm/h, constata-se que aquela que é dopada tem um PF superior à não dopada para temperaturas superiores a 150° e inferior para temperaturas menores que este valor.

Note-se que para todas as amostras exceto a delafossita pura processada a 10 mm/h e a delafossita dopada processada a 25 mm/h, o fator de potência tende a aumentar com a temperatura, o que é coerente com a literatura [11], [12] e indica uma maior eficiência termoelétrica com o aumento desta quantidade. Note-se também que, comparando as amostras dopadas a par com as não dopadas processadas à mesma velocidade, as primeiras mostram ser mais eficientes a temperaturas elevadas, (acima dos 200° para 10 mm/h e acima dos 150° para 100 mm/h) excepto no caso daquelas produzidas a 25 mm/h, onde se verifica que é a amostra não-dopada que é mais eficiente a altas temperaturas.

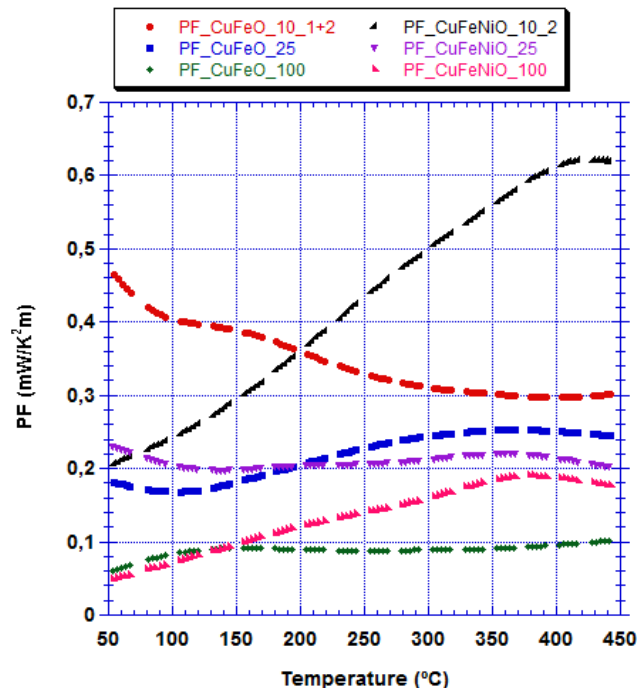


Figura 20 - Valores obtidos para o fator de potência em função da temperatura para as 6 amostras

Sendo que estes materiais se pretendem integrar em módulos que aproveitam energia térmica, convertendo-a em energia elétrica, é proveitoso utilizá-los em situações em que o ambiente atinja temperaturas elevadas, visto que o aproveitamento energético será maior. Ora, nestas condições, a adição de dopantes mostra ser vantajosa nas amostras produzidas a 10 mm/h e 100 mm/h: apesar de a introdução de Níquel provocar um aumento da resistividade em todo o domínio, o quadrado do coeficiente de Seebeck, a altas temperaturas, é muito maior, compensando o aumento da primeira quantidade, o que resulta num PF consideravelmente maior que o das amostras não dopadas (a 400 °C o PF das amostras com Níquel é 2x maior que o das amostras puras, comparando par a par as amostras processadas à mesma velocidade).

PF ($mWK^{-2}m^{-1}$)	10mm/h	100mm/h
$CuFeO_2$	0.3	0.1
$CuFe_{0.98}Ni_{0.02}O_2$	0.6	0.2

Tabela 1 – Valores do fator de potência obtidos a 400 °C para as amostras de delafossitas dopadas e não dopadas produzidas a 10 mm/h e 100 mm/h

Note-se que, em comparação com as delafossitas do artigo citado no ponto 2.3.1 ($CuFeO_2$ e $CuFeO_{2.06}$), as nossas amostras produzidas a 10 mm/h revelaram valores superiores do fator de potência, no caso da amostra dopada com Níquel, cerca de 3 vezes superior ao valor máximo obtido na experiência referida, na amostra de $CuFeO_{2.06}$ [11].

Capítulo 5

Conclusão

Neste trabalho produziram-se delafossitas puras e dopadas com Níquel através de Fusão de Zona por Laser.

Observou-se que os materiais apresentam a fase termoelétrica esperada, acompanhada de diversas fases residuais devido a deficiências no processo de crescimento por LFZ.

Da análise por DRX verificou-se uma diminuição de fases residuais com a diminuição da velocidade, o aumento na densidade de fases residuais com a inclusão de dopantes e registou-se a presença de Fe_3O_4 em todas as amostras.

De um modo geral, a performance termoelétrica das amostras foi tanto maior quanto menor foi a velocidade de crescimento das mesmas.

Verificou-se que a eficiência destes materiais melhora com o aumento da temperatura, excetuando-se a amostra de $CuFe_{0.98}Ni_{0.02}O_2$ crescida a 25mm/h, cuja eficiência tende a manter-se constante com a subida da temperatura e a amostra de $CuFeO_2$ crescida a 10 mm/h, em que o FP tende a diminuir com o aumento da temperatura.

Constatou-se também que a dopagem com Níquel resultou em termoelétricos mais eficientes no caso das velocidades de 10mm/h e 100mm/h para temperaturas acima dos 200°, tendo se obtido um fator de potência máximo no $CuFe_{0.98}Ni_{0.02}O_2$ (10mm/h) de $0.62 mWK^{-2}m^{-1}$ que ocorreu a 450°, valor este acima daqueles reportados na literatura [11].

Recomenda-se que para trabalhos futuros se submeta os materiais a tratamentos térmicos, prévios ao processamento por LFZ, de maneira a promover a reação dos componentes e a redução de fases secundárias.

Sugere-se ainda, para a posteridade, a medição da condutividade térmica, outra quantidade termoelétrica de relevância, que neste caso não foi possível medir devido ao diminuto diâmetro das fibras obtidas.

Bibliografia

- [1] - International Energy Agency - <https://www.iea.org/data-and-statistics?country=WORLD&fuel=Energy%20supply&indicator=Electricity%20generation%20by%20source>
- [2] – Clemens Forman, Ibrahim Kolawole Muritala, Robert Pardemann, Bernd Meyer, Estimating the global waste heat potential, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 57, (2016), pg. 1568-1579, DOI: 10.1016/j.rser.2015.12.192
- [3] – T. Nozaki, K. Hayashi, T. Kajitani, Electronic Structure and Thermoelectric Properties of the Delafossite-Type Oxides $CuFe_{1-x}Ni_xO_2$, *Journal of electronic materials* vol. 38 (2009), pg. 1282-1286, DOI: 10.1007/s11664-009-0775-6
- [4] – M.J. Han, Z.H. Duan, J.Z. Zhang, S. Zhang, Y.W. Li, Z.G. Hu, J.H. Chu, Electronic transition and electrical transport properties of delafossite $CuCr_{1-x}Mg_xO_2$ ($0 \leq x \leq 12\%$) films prepared by the sol-gel method: A composition dependence study, *J. Appl. Phys.* Vol. 114, (2013), 163526, DOI:10.1063/1.4827856
- [5] – E. Mugnier, A. Barnabé, L. Presmanes, P. Tailhades, Thin films preparation by rf-sputtering of copper/iron ceramic targets with Cu/Fe=1: From nanocomposites to delafossite compounds, *Thin Solid Films*, vol. 516, (2008), pg. 1453-1456, DOI: 10.1016/j.tsf.2007.05.030
- [6] – M. M. Moharam, M. M. Rashad, E. M. Elsayed, R. M. Abou-Shahba, A facile novel synthesis of delafossite $CuFeO_2$ powders, *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, (2014), pg. 1798 – 1803, DOI: 10.1007/s10854-014-1801-x
- [7] – M. Beekman, J. Salvador, X. Shi, G.S. Nolas, J. Yang, Characterization of delafossite-type $CuCoO_2$ prepared by ion-exchange, *J. Alloy Compd.* Vol. 489, (2010), pg. 336-338, DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.09.124
- [8] – S.Z. Li, J. Liu, X.Z. Wang, B.W. Yan, H. Li, J.-M. Liu, Epitaxial growth of delafossite $CuFeO_2$ thin films by pulse laser deposition, *Physica B: Condensed Matter* vol. 407 issue 13, (2012), pg. 2412-2415, DOI: 10.1016/j.physb.2012.03.037
- [9] – C. Gao, X. Lin, W. Zhou, A. Shi, J. Liu, Fe concentration dependences of microstructure and magnetic properties for $CuCr_{1-x}Fe_xO_2$ ceramics, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 565, (2013), pg.154-158, DOI: 10.1016/S0925-8388(13)00881-5
- [10] - <http://lampx.tugraz.at/~hadley/ss1/crystaldiffraction/atomicformfactors/formfactors.php>
- [11] – Chalernpol Rudradawong, Chesta Ruttanapun, Effect of excess oxygen for $CuFeO_{2.06}$ delafossite on thermoelectric and optical properties, *Physica B: Condensed Matter*, vol. 526, (2017), pg. 21-27, DOI: 10.1016/j.physb.2017.09.046
- [12] – N.M. Ferreira, D. Lopes, A.V. Kovalsky, F.M. Costa, A. Sotelo, M.A. Madre, A. Rezanía, Thermoelectric modules built using ceramic legs grown by laser floating zone, *Ceramics International* (2020), DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.06.213

- [13] – J.C. Diez, Sh. Rasekh, G. Constantinescu, F.M. Costa, N.M. Ferreira, M.A. Torres, M.A. Madre, A. Sotelo, High thermoelectric performances in co-oxides processed by a Laser Floating Zone technique, *materialstoday:proceedings*, vol. 2, issue 2, (2015), pg. 654-660, DOI: 10.1016/j.matpr.2015.05.091
- [14] – F.P. Carreira, N.M. Ferreira, A.V. Kovalevsky, Laser processing as a tool for designing donor-substituted calcium manganite-based thermoelectrics, *Journal of Alloys and Compounds*, vol.829, (2020), 154466, DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.154466
- [15] – Jin-A Kim, Sang-Kwon Lee, Soon-Gil Yoon, Thermoelectric property of Fe_3O_4 thin films grown onto the SiO_2 (250 nm)/Si and $c-Al_2O_3$ (0 0 0 1) substrate at 573 K using pulsed laser deposition, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 204, (2014), pg. 622-628, DOI: 10.1016/j.snb.2014.08.005
- [16] – Xiaoling Qi, Lingke Zeng, Hui Wang, Ping'na Liu, Yanchun Liu, Thermoelectric properties of $Ca_3Co_4O_9$ ceramics, *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* 25 (2010), pg. 287-290, DOI: 10.1007/s11595-010-2287-x
- [17] – Hongchao Wang, Wenbin Su, Jian Liu, Chunlei Wang, Recent development of n-type perovskite thermoelectrics, *Journal of Materiomics*, vol.2 issue 3, (2016), pg. 225-236, DOI: 10.1016/j.jmat.2016.06.005
- [18] – Fang Yu, Xiang Meng, Jiang Cheng, Jianping Liu, Yali Yao, Jie Li, Novel n-type thermoelectric material of $ZnIn_2Se_4$, *Journal of Alloys and Compounds*, vol 797, (2019), pg. 940-944, DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.05.238
- [19] – Yinong Yin, Bharati Tudu, Ashutosh Tiwari, Recent advances in oxide thermoelectric materials and modules, *Vacuum*, vol. 146, (2017), pg. 356-374, DOI: 10.1016/j.vacuum.2017.04.015
- [20] – Guangyu Jiang, Luxin Chen, Jian He, Hongli Gao, Zhengliang Du, Xinbing Zhao, Terry M. Tritt., Tiejun Zhu, Improving p-type thermoelectric performance of $Mg_2(Ge,Sn)$ compounds via solid solution and Ag doping, *Intermetallics*, vol. 32, (2013), pg. 312-317, DOI: 10.1016/j.intermet.2012.08.002
- [21] – Cheng Sun, Xuemin Shi, Liangtao Zheng, Bo Chen, Wen Li, Transport properties of p-type $CaMg_2Bi_2$ thermoelectrics, *Journal of Materiomics*, vol. 5, issue 4, (2019), pg. 567-573, DOI: 10.1016/j.jmat.2019.09.002
- [22] – A. Bera, K. Deb, T. Bera, S. Sinthika, R. Thapa, B. Saha, Effecto of Mg substitution in delafossite structured $CuFeO_2$ thin film deposited on FTO coated glass substrate and its diode characteristics, *Thin Solid Films* 642 (2017), pg. 316-323, DOI: 10.1016/j.tsf.2017.09.055
- [23] – Frederico Pedro, Development of thermoelectrics for high temperature energy conversion by laser processing, (2018), pg. 65, <http://hdl.handle.net/10773/25544>
- [24] – George N. Dolenko, Oleg Kh Poleshchuk, Jolanta N. Latosinska, X-Ray Emission Spectroscopy Methods, *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition)*, (2017), pg. 691-694, DOI: 10.1016/B978-0-12-803224-4.00313-7
- [25] – Anna I.Hofmann, Renee Kroon,Christian Müller, 13 – Doping and processing of organic semiconductors for plastic thermoelectrics, *Handbook of Organic Materials for*

Electronic and Photonic Devices (Second Edition), (2019), pg. 429-449, DOI:
10.1016/B978-0-08-102284-9.00013-9

[26] – Steven H Simon, The Oxford Solid State Basics, Oxford University Press, (2013),
pg. 141-146

[27] – Steven H Simon, The Oxford Solid State Basics, Oxford University Press, (2013),
pg. 173-196

[28] – Huansheng Lu, Haijun Song, Hui Shi, QingLin Jiang, Long Zhang, Congong Liu,
Jingkun Xu, Preparation of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)/ Fe_3O_4
nanocomposite film and its thermoelectric performance, Journal of Composite Materials,
Vol. 48, issue 22, (2013), pg. 2793-2801, DOI: 10.1177/0021998313502102

[29] – Xiao-Lei Shi, Jin Zou, Zhi-Gang Chen, Advanced thermoelectric design: from
materials and structures to devices, Chemical Reviews, (2020), DOI:
10.1021/acs.chemrev.0c00026

[30] – J. M. Ziman, Principles of the Theory of Solids – 2nd Edition, Cambridge University
Press, (1972), pg 221-228