

CAPÍTULO 3 - Revisão bibliográfica

3.1. Metalurgia do pó

3.1.1. Considerações iniciais

O ano de 1829 representa um marco na história da metalurgia do pó, pois neste período iniciou a produção de peças de platina maleável, material que até então não podia ser processado por fundição normal, em razão do seu alto ponto de fusão (1775 °C). Wollaston, pai da metalurgia do pó, desenvolveu processo de produção de platina compacta a partir de pó esponjoso de platina. Até então não havia como processar este tipo de material. Em 1909, início do século XX, Coolidge desenvolveu o processo de produção de fios de tungstênio dúcteis para lâmpadas incandescentes a partir de pó de tungstênio. A partir da 2ª grande guerra mundial, a aplicação industrial popularizou-se através de uma série de aplicações práticas em função da capacidade de processamento de ligas especiais ou da obtenção de propriedades especiais [8,9].

A metalurgia do pó, vem a ser um processo altamente desenvolvido de manufatura de peças metálicas ferrosas e não ferrosas. Basicamente, apropriado com posterior aquecimento, normalmente confere à massa de pó aglomerada as propriedades físicas e mecânicas desejadas. É comum, entretanto, a ocorrência de outras fases de processo que permitem alcançar valores mais rigorosos de resistência mecânica, tolerância dimensional, acabamento.

Pode ser brevemente definida como uma técnica que permite a obtenção de produtos a partir dos pós de suas substâncias constituintes. Geralmente, estes produtos são peças rígidas densas, mas podem também ser peças porosas, maleáveis ou apenas camadas de recobrimento de um outro produto obtido por alguma outra técnica.

O processo é constituído por uma série de etapas que podem cobrir desde a produção do pó até um eventual pós-processamento da peça. No caso mais simples, as etapas que constituem o processo são: obtenção do pó, processamento do pó, conformação do pó, sinterização e acabamento. Entretanto, devido a muitos outros desenvolvimentos, em casos particulares, algumas destas etapas podem se fundir ou estarem ausentes, bem como outra não mencionada pode ser usada. Por exemplo, a técnica de prensagem isostática a quente consiste em compactar e sinterizar ao mesmo tempo. A seguir, cada uma das etapas do procedimento convencional da metalurgia do pó, mencionados acima, será brevemente comentada. [8,9].

3.1.2. Etapas de produção pela metalurgia do pó

O processo da metalurgia do pó envolve várias etapas fundamentais:

1) Produção dos pós metálicos

Os pós são adquiridos de fornecedores especializados, de modo que a produção do pó a ser utilizado para a obtenção do produto não é responsabilidade de quem faz o produto.

Entretanto, em alguns casos, o pó precisa ser fabricado também pelo metalurgista do pó. De qualquer modo, o pó a ser utilizado nas etapas posteriores deve ter propriedades adequadas, pois as propriedades finais da peça produzida dependem de cada uma das etapas do processo, incluindo as características do pó.

Muitos metais e ligas metálicas são naturalmente obtidos, por técnicas extrativas, na forma de pó. A técnica apenas deve ser ajustada para que produza pós com características adequadas e reprodutíveis. Em outros casos, o pó deve ser produzido a partir de uma outra forma do material. Como exemplo do primeiro caso, pode-se citar os pós de tungstênio.

A partir da chelita ou da wolframita, pode-se obter o paratungstato de amônia ou ainda o ácido tungstico, ambos na forma de pó. Através de uma calcinação, obtém-se o trióxido de tungstênio ou o chamado óxido azul de tungstênio, também em forma de pó. Pode-se reduzir estes óxidos facilmente com hidrogênio em temperaturas na faixa de 700°C -950 °C. O produto obtido é o pó de tungstênio. Controlando-se os parâmetros de redução, tais como a temperatura, a quantidade de óxido sendo reduzida, a umidade da atmosfera, pode-se controlar as características do pó de tungstênio produzido. O pó de carbetto de tungstênio é produzido de uma mistura entre os pós de tungstênio, produzido tal qual descrito aqui, e o negro de fumo, em proporção estequiométrica com um ligeiro excesso de carbono. A mistura é colocada em barquinha de grafite e todos em um forno com atmosfera dinâmica de hidrogênio a temperaturas que variam entre 1500 °C a 1800 °C por algumas horas. A reação dá-se em estado sólido através da difusão de carbono pela rede do tungstênio. Controlando-se principalmente o tamanho de partícula do pó de tungstênio, mas também a temperatura de reação, é possível controlar o tamanho de partícula do pó de carbetto. Pós de alumínio, aço, ferro, cobre, bronze, além de outros podem ser feitos através de atomização. Esta técnica consiste em fundir o material com o qual se quer preparar o pó em um recipiente com um orifício. Um filete do líquido escorre do orifício e é bombardeado por um feixe de líquido ou gás. O filete é então subdividido em finíssimas gotículas que caem em um líquido e são imediatamente resfriadas. Através deste método pode-se produzir pós com partículas quase esféricas e com distribuição de tamanho muito estreita. Com ligeiras modificações, este método pode ser usado para produzir pós com partículas aciculadas, quase na forma de fibras.

Existem inúmeras outras técnicas de produção de pós, mas, conforme mencionado, a fabricação é raramente de responsabilidade do metalurgista do pó [10].



Figura 3.1- Pós metálicos

2) Mistura e moagem dos pós

Quando se deseja misturar os pós para formar uma liga ou mesmo usar pós de mesma natureza, porém de estoques diferentes, é necessário fazer uma mistura dos pós e garantir a homogeneização dela. Existe uma variedade de equipamentos que fazem isto, garantindo diferentes níveis de qualidade de mistura e homogeneização. Pode-se fazer tanto uma mera mistura mecânica, usando um misturador em V ou uma mistura mais profunda, optando-se por uma moagem. A moagem é usada quando é necessário reduzir ou ajustar o tamanho de partícula ou quando se deseja misturar mais profundamente diferentes pós. Existe uma série de moinhos capazes de promover moagens mais ou menos intensas, em períodos variados e com capacidades diferentes. Os chamados moinhos de alta energia, moinhos cujos corpos de moagem possuem alta energia cinética, são capazes de amortizar os materiais e deformar bastante as partículas. Este tipo de moagem é muito desejado quando se deseja produzir uma liga entre elementos de reduzida solubilidade ou difíceis de serem ligados por problemas de difusão, dinâmica de transição de fases ou diferenças de densidade [10].

3) Compactação do pós-metálicos

Uma das vantagens competitivas que tem a metalurgia do pó é sua capacidade de produzir peças em seu formato final ou próximo a este, dispensando assim dispendiosas etapas de acabamento, ou exigindo um trabalho de acabamento muitíssimo mais reduzido que outras técnicas. Isto é possível porque a peça é tornada rígida já em sua forma final. Isto significa que se deve dar à massa de pó uma forma geométrica. A esta tarefa, dá-se o nome de conformação.

Existem inúmeras técnicas para isto. A seguir, as mais comuns são apresentadas. A maioria delas faz uso de pressão para dar uma forma ao pó. Isto significa que o pó é prensado contra um molde que reproduz, de modo invertido, as formas da peça que se deseja produzir. Ao retirar o molde, o pó retém sua forma. Obviamente, a rigidez da peça moldada é limitada, mas deve ser o suficientemente rígida para que se possa manipula-la nas etapas posteriores, até que ela seja enrijecida por tratamento térmico.

A prensagem uniaxial é a forma mais comum de conformação usada na metalurgia do pó. Necessita de uma prensa e de um molde, denominado matriz. A matriz é composta por uma cavidade e um êmbolo. Ambos possuem formas apropriadas, relacionadas à forma da peça. O pó é colocado dentro do molde e o êmbolo é pressionado, pela prensa, contra o pó. Depois que a pressão é retirada, a peça é sacada da cavidade na forma desejada. Este tipo de conformação possui muitas vantagens. As maiores são a simplicidade e a possibilidade de automação, o que permite produção em larga escala. As principais desvantagens são o alto custo do ferramental, principalmente devido às matrizes e a seu grande desgaste, a limitação das formas que se pode obter (peças com certa simetria, principalmente cilíndricamente simétricas) e a limitação de tamanho destas peças. Limitação imposta pela capacidade da prensa usada para a prensagem do pó. A Figura 3.2 mostra esquematicamente como ocorre este tipo de conformação [10].

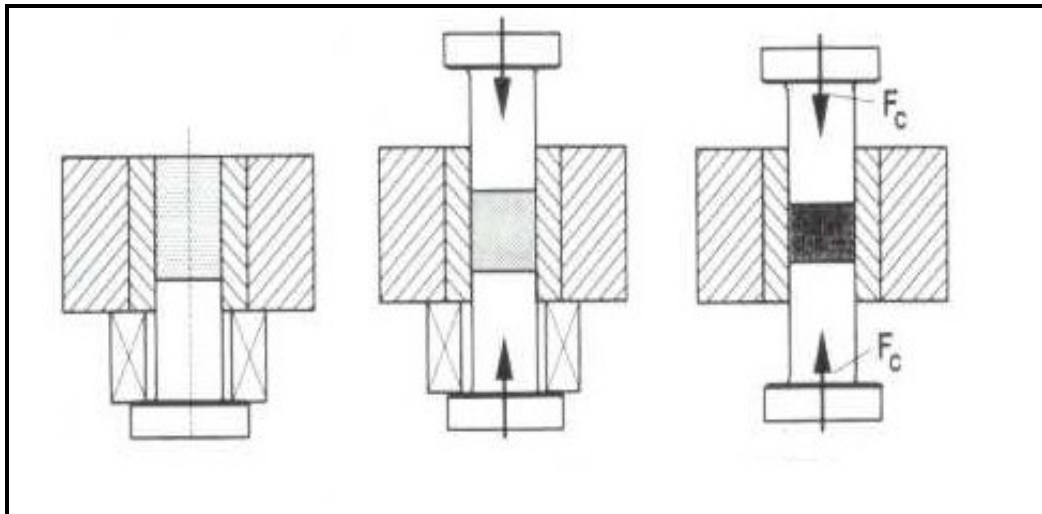


Figura 3.2- Esquema como ocorre o tipo de conformação de uma prensa uniaxial [10]

4) Sinterização:

Sinterização pode ser brevemente definida como um processo termicamente ativado através do qual um conjunto de partículas apenas em contato mútuo liga-se umas às outras, formando uma superestrutura rígida, total ou parcialmente densa. Diferentes materiais e pós com diferentes características sinterizam diferentemente. Durante a sinterização, as partículas ligam-se umas às outras por contatos. Na sinterização por fase sólida, um pescoço unindo as partículas cresce por difusão. A força motora para a sinterização é o ganho energético, ou seja, a diminuição da energia total do sistema de partículas com a diminuição da área superficial total do sistema. Juntamente com a sinterização, o crescimento de grão pode ocorrer também.

Após a conformação, as peças são levadas a um forno para sinterizar. Em muitas ocasiões, um estágio anterior existe antes da sinterização. Este estágio é denominado pré-sinterização. Este estágio é indicado quando a peça conformada é muito frágil e não permite o manuseio, mas deve passar por alguma operação de ajuste na forma antes da sinterização, quando a estrutura não é muito dura e permite facilmente este tipo de alteração de forma. A pré-sinterização aumenta um pouco a resistência mecânica da peça.

É feita em temperaturas específicas que dependem do tipo de sinterização a ser feito e dos materiais a serem sinterizados. A atmosfera do forno de sinterização é um outro aspecto a ser observado, pois pode ser manejada para provocar ou evitar certa reação.

A Sinterização por fase sólida, durante o processo de aquecimento e isoterma, nenhuma das fases do material sob sinterização está presente na forma líquida. O mecanismo de sinterização é a difusão atômica em estado sólido. Dito de forma breve, o processo de sinterização de um material monofásico dá-se pela tendência que tem o material de minimizar sua energia, o que pode ser feito diminuindo sua área superficial (diminuição da energia superficial do material). Deste modo, regiões das partículas que possuem altas áreas superficiais específicas (energia por unidade de massa) devem ter suas formas suavizadas, ou seja, seus perfis tornam-se mais arredondados.

A área de contato entre duas partículas é uma região com esta característica. A forma de diminuir a superfície desta região é a criação de um contato entre as partículas, chamado pescoço. Para isto, átomos de ambas as partículas migram delas para a região de contato. Assim, o pescoço aparece e cresce com o tempo, dependendo da temperatura, uma vez que o transporte ocorre por difusão. São diversos as fontes de átomos e seus percursos da fonte ao pescoço. Como o transporte atômico ocorre por difusão de vacâncias, pode-se entender que as vacâncias têm origem na área do pescoço e sumidouro nas fontes dos átomos. A criação destes pescoços nos contatos entre as partículas torna a estrutura interconectada e mais rígida. Com o crescimento destes pescoços, a peça fica cada vez mais rígida. A tendência é que toda a superfície interna da peça desapareça e ela se torne completamente densa. Isto de fato ocorre se a temperatura for alta e o tempo for longo o suficiente [10].

3.1.3. Processos e Tecnologias de Fabricação

As propriedades dos materiais cerâmicos, bem como dos demais materiais, são fundamentalmente influenciadas pela qualidade dos pós a partir dos quais os mesmos são fabricados e pela microestrutura final. Assim sendo, qualquer tentativa de controle das propriedades de um produto deve passar pelo entendimento das propriedades básicas dos materiais, bem como pelo processo de fabricação durante o qual a microestrutura final é formada [11]. O processo geral de fabricação dos materiais cerâmicos pode ser esquematizado na figura 3.3. O papel de cada uma dessas etapas e, principalmente, a inter-relação entre elas no desenvolvimento da microestrutura responsável pelas propriedades finais do material, tem sido objeto de intensos estudos. Neste sentido, novos processos de obtenção de pós, conformação e sinterização, bem como novas técnicas de caracterização das propriedades, vem sendo bastante estudados tanto sob o ponto de vista científico quanto tecnológico.

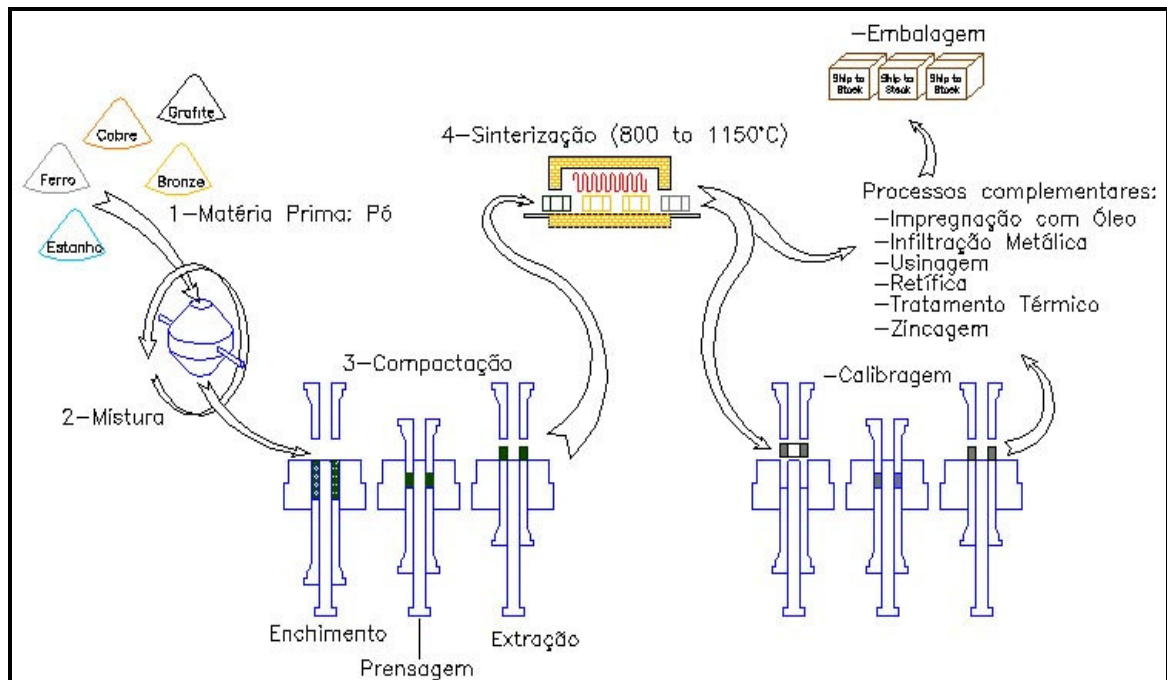


Figura 3.3 - Fluxograma esquemático do processamento dos materiais cerâmicos [11].

Os produtos classificados como materiais cerâmicos são elaborados em sua grande maioria, a partir de insumos que necessitam de um rigoroso controle, tanto no processo de obtenção do pó, para garantir características importantes (pureza e granulometria), quanto durante a conformação e tratamento térmico destes insumos em peças e produtos finais (sinterização). Os materiais são elaborados visando a obtenção de propriedades que atendam a usos específicos [11].

O sucesso e a comercialização dos materiais cerâmicos de alto desempenho dependem basicamente de dois fatores: a qualidade, o baixo custo dos insumos (pós-precursores e os aditivos) e o aperfeiçoamento dos métodos de processamento. A capacidade de se encontrar formas eficientes de produção de materiais resistentes, especialmente de formas complexas e com seções espessas, é essencial para atender à demanda o mercado e a diversidade de produtos demandados [11].

3.2. Propriedades magnéticas

Sua origem está ligada ao nome de uma cidade da região da Turquia antiga que era rica em minério de ferro, a Magnésia. A palavra surgiu na antiguidade, associada à propriedade que fragmentos de ferro têm de serem atraídos pela magnetita, um mineral encontrado na natureza, de composição química Fe_3O_4 .

Os fenômenos magnéticos foram os primeiros a despertar a curiosidade do homem sobre o interior da matéria. Os primeiros relatos de experiências com a "força misteriosa" da magnetita, o ímã natural, são atribuídos aos gregos. A primeira utilização prática do magnetismo foi à bússola, inventada pelos chineses no século X.

Baseada na propriedade de uma agulha magnetizada em se orientar na direção do campo magnético terrestre, a bússola foi importante instrumento para a navegação no início da era moderna. Os fenômenos magnéticos ganharam uma dimensão muito maior a partir do século XIX, com a descoberta de sua correlação com a eletricidade.

Em 1820, o físico e químico Hans Christian Oersted descobriu que uma corrente elétrica passando por um fio também produzia efeito magnético, mudando a orientação da agulha de uma bússola nas proximidades. Mais tarde, o físico e matemático francês Andre Ampère formulou a lei que relaciona o campo magnético com a intensidade da corrente do fio. O efeito recíproco, pelo qual um fio próximo de um ímã sofre a ação de uma força quando atravessado por uma corrente foi descoberto logo em seguida.

Pouco depois, em 1831, Michel Faraday na Inglaterra e Joseph Henry nos Estados Unidos, descobriram que um campo variável podia induzir uma corrente elétrica num circuito.

No final do século XIX estes três fenômenos eram perfeitamente compreendidos e já tinham inúmeras aplicações tecnológicas, das quais o motor e o telégrafo.

3.2.1. Momentos de dipolos magnéticos

As forças magnéticas são geradas pelo movimento de partículas carregadas eletricamente; essas forças magnéticas são adicionadas a quaisquer forças eletrostáticas que possam prevalecer. Muitas vezes, torna-se conveniente pensar nas forças magnéticas em termos de campo. Linhas de força imaginárias podem ser desenhadas para indicar a direção da força em posições na vizinhança da fonte do campo. A Figura 3.4 mostra a distribuição do campo magnético conforme indicada por linhas de força para um circuito de corrente e também para um ímã de barra. Os dipolos magnéticos encontrados nos materiais magnéticos, os quais, em alguns aspectos, são análogos aos dipolos elétricos.

Os dipolos magnéticos podem ser tomados como pequenos ímãs de barra compostos por pólos norte e sul, em vez de uma carga elétrica positiva e uma negativa. Os dipolos magnéticos são influenciados por campos magnéticos e a força destes campos exerce um torque para orientar os dipolos em relação ao campo [4].

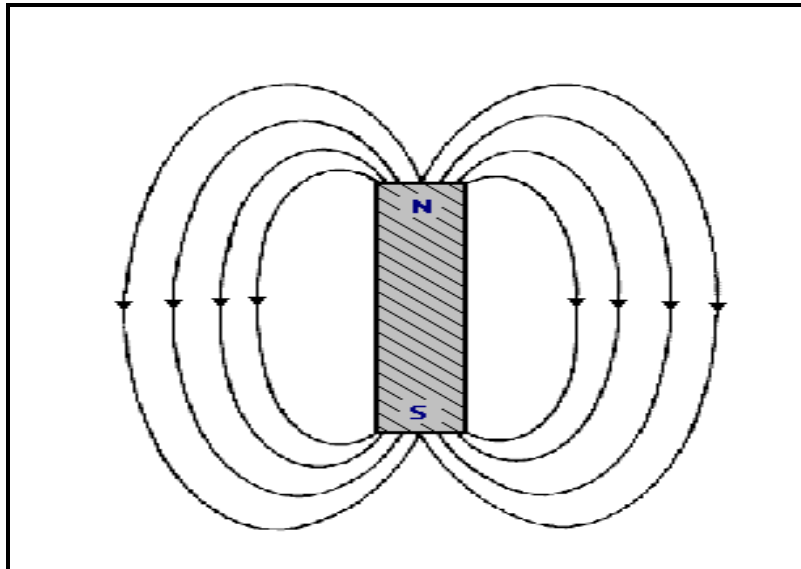


Figura 3.4- Distribuição do campo magnético de um ímã indicado por linhas de força [4].

3.2.2. Origem dos momentos de dipolo magnético

O relato de William Gilbert (1544 - 1603) sobre suas primeiras experiências com ímãs naturais, publicado em 1600, talvez represente o primeiro estudo científico das propriedades magnéticas dos materiais. As descobertas feitas por Coulomb, Oersted e Ampère aumentaram nosso conhecimento do comportamento dos ímãs e da natureza das forças magnéticas. Entretanto, os físicos acreditam que somente durante este último século é que começaram a compreender a verdadeira natureza do magnetismo.

A opinião é que as propriedades magnéticas da matéria são de origem elétrica, resultante dos movimentos dos elétrons dentro dos átomos das substâncias. Dois tipos de movimentos eletrônicos são importantes neste moderno modelo posto para explicar as origens dos momentos magnéticos. Primeiro: um elétron girando ao redor do núcleo, sendo uma carga em movimento, pode ser considerado um pequeno circuito de corrente, que gera um campo magnético muito pequeno e que possui um momento magnético ao longo do seu eixo de rotação, conforme apresentado na figura 3.5 [4,12]. O Segundo tipo de movimento eletrônico é o elétron que gira em torno do seu próprio eixo; o outro momento magnético tem sua origem nessa rotação do elétron e está direcionada ao longo do seu eixo de rotação, conforme apresentado na figura 3.6.

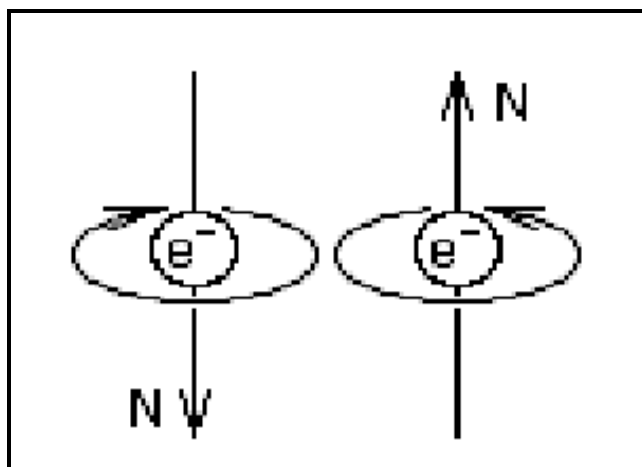


Figura 3.5- Os elétrons em rotação conferem propriedades magnéticas ao átomo.

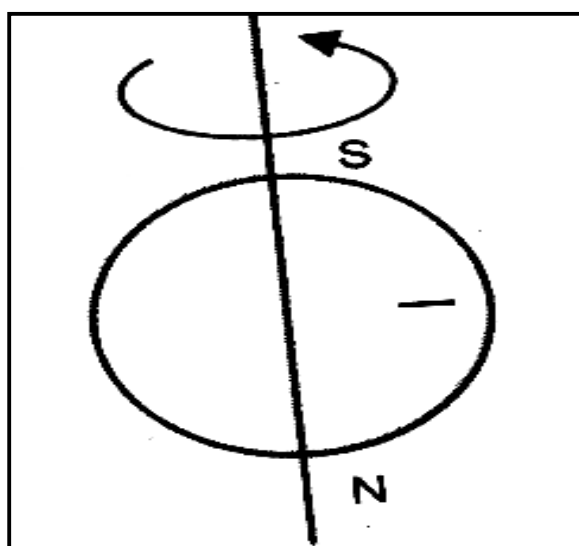


Figura 3.6- Elétron gira em torno do seu próprio eixo

3.2.3. Princípio da exclusão de Pauli

Como já sabemos as manifestações magnéticas das substâncias se devem a uma propriedade intrínseca dos elétrons, seu spin (palavra em inglês que significa girar em torno de si mesmo). O spin é uma propriedade quântica do elétron, mas pode ser interpretado, classicamente, como se o elétron estivesse em permanente rotação em torno de um eixo, como o planeta terra faz numa escala muito maior. Como o elétron tem carga, ao *spin* está associado um momento magnético, o qual se comporta como uma minúscula agulha magnética, tendendo a se alinhar na direção do campo magnético a que está submetido. Nos átomos mais comuns o spin total é nulo, pois os elétrons ocupam os orbitais satisfazendo o princípio de Linus Pauling, ora com o spin num sentido, ora no outro. Em 1925, Wolfgang Pauli descobriu o princípio fundamental que governa as configurações eletrônicas de átomos que possuem mais do que um elétron. Seu princípio de exclusão estabelece que “*em um átomo dois elétrons não podem existir em um mesmo estado quântico*” [12]. Para certos elementos da tabela periódica, o *spin* total é diferente de zero, fazendo com que o átomo tenha um momento magnético permanente. Este é o caso dos elementos do grupo de transição do ferro, como: níquel, manganês, ferro e cobalto, e vários elementos de terras raras, como: európio e o gadolínio. A distribuição de carga com um sistema de spins depende da orientação ser paralela ou antiparalela, uma vez pelo princípio de Pauli, conclui-se que dois elétrons com mesmo spin não pode ocupar o mesmo nível quântico. Mas este princípio não exclui a possibilidade da coexistência dos dois elétrons com dois spins opostos. Portanto, a energia eletrostática de um sistema dependerá da orientação relativa entre os spins; a diferença de energia define a energia de troca. A energia de troca entre dois elétrons pode ser escrita:

$$U = -2J \sum \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (1)$$

Sendo J a energia de troca e está relacionada com o recobrimento das distribuições de carga dos átomos i, j . A equação (1) denomina-se modelo de Heisenberg. Como houvesse um acoplamento direto entre as direções dos dois spins. Para diversas finalidades, no ferromagnetismo, é uma aproximação considerar os spins como vetores que descrevem o momento angular clássico.

3.3. Propriedades magnéticas dos sólidos

Os tipos de propriedades magnéticas dos sólidos são o diamagnetismo, o paramagnetismo, o ferromagnetismo, o ferrimagnetismo e o antiferromagnetismo. Todos os materiais exigem bem pelo menos um desses tipos, e o comportamento depende da resposta do elétron e dos dipolos magnéticos atômicos à aplicação de um campo magnético aplicado externamente.

3.3.1. Diamagnetismo

O diamagnetismo é uma forma muito fraca de magnetismo que não é permanente e que persiste somente enquanto um campo externo está sendo aplicado. Ele é induzido através de uma alteração no movimento orbital dos elétrons devido à aplicação de um campo magnético, nisto a magnitude do momento magnético é pequena e em direção oposta ao campo aplicado. Este fato pode ser entendido fazendo-se uma analogia com a lei de Lenz que prevê a circulação de uma corrente de circuito com fluxo magnético variável e uma direção tal que o campo por ela criado tende a se opor à variação do campo aplicado. A susceptibilidade magnética dos materiais diamagnéticos independe da temperatura [4].

Como a magnitude do momento magnético é pequena e em direção oposta ao campo aplicado, a susceptibilidade dos materiais magnéticos são negativos e pequenos, na ordem de -10^{-5} a -10^{-4} .

Os materiais tais como o cobre, o quartzo, a água, a acetona, e o dióxido de carbono são diamagnéticos. Estes materiais são afetados muito fracamente por campos magnéticos.

3.3.2. Paramagnetismo

No paramagnetismo cada átomo possui um momento de dipolo permanente em virtude de um cancelamento incompleto dos momentos magnéticos dos spins dos elétrons ou orbitais. Na ausência de um campo magnético externo, as orientações desses momentos magnéticos atômicos são aleatórias, conforme apresentado na Figura 3.7. Esses dipolos magnéticos estão livres para girar e na presença de um campo externo se alinham preferencialmente, através de rotação, na mesma direção do campo externo [4].

Materiais tais como o sódio, oxigênio, óxido do ferro (FeO ou o Fe_2O_3), e a platina são paramagnéticos. São afetados um tanto mais fortemente do que os materiais diamagnéticos, eles se alinham na presença de um campo magnético, mas estão impedidos de tornar-se alinhados perfeitamente por seu movimento térmico aleatório.

Como os momentos de dipolo magnético tentam alinhar com o campo aplicado, a susceptibilidade magnética dos materiais paramagnéticos são positivos e pequenos, na ordem de 10^{-5} a 10^{-3} .

Quando um material paramagnético é colocado em um campo magnético forte, transforma-se em um ímã, podendo atrair ou repelir outros ímãs. Mas quando o campo magnético forte é removido, o alinhamento magnético líquido é perdido enquanto que os momentos de dipolo magnético voltam a seu movimento aleatório normal.

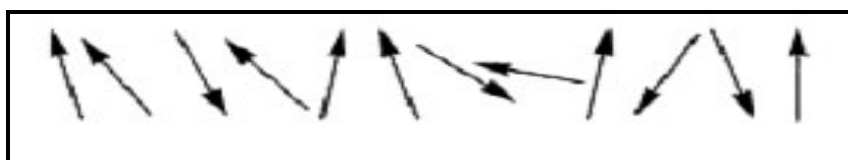


Figura 3.7- Na ausência de um campo magnético externo, as orientações desses momentos magnéticos atômicos são aleatórias [4].

3.3.3. Ferromagnetismo

O ferromagnetismo foi descoberto há mais de 2.000 anos, e todos os estudos científicos relativos ao magnetismo foram conduzidos nestes tipos de materiais. Atualmente, os materiais ferromagnéticos são usados em uma larga variedade de dispositivos essenciais à vida diária como por exemplo, os motores, geradores elétricos, transformadores e telefones.

O ferromagnetismo envolve um fenômeno adicional, de qualquer modo: os dipolos magnéticos tendem a alinhar espontaneamente, sem nenhum campo aplicado.

São exibidas pelos metais de transição como o ferro, cobalto, níquel e alguns dos metais terra-raras, como o gadolínio (Gd). Num material ferromagnético, os momentos magnéticos permanentes resultam dos spins em paralelos, como consequência da estrutura eletrônica, conforme apresentado na figura 3.8 [4].

Os ferromagnéticos tendem a alinhar no mesmo sentido por causa do princípio de Pauli: dois elétrons com o mesmo estado da rotação não podem encontrar-se na mesma posição, e sentem assim uma repulsão adicional e eficaz que abaxe sua energia eletrostática.

Esta diferença de energia é chamada energia da troca e induz os elétrons próximos para alinhar. Os materiais ferromagnéticos são facilmente magnetizados com a aplicação de um campo externo, em campos magnéticos relativamente fortes podem atingir a saturação magnética.

O ferro tem geralmente quase nenhum momento magnético líquido. Entretanto, se for colocada em um campo magnético externo bastante forte os domínios re-orientam paralelamente com esse campo externo, e remanescerão re-orientados quando o campo é desligado, assim criando um ímã "permanente".

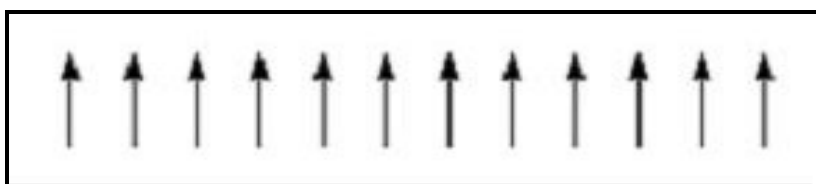


Figura 3.8- Na ausência de um campo magnético externo, os momentos magnéticos permanentes resultam dos spins emparelhados [4].

3.3.4. Ferrimagnetismo

Uma propriedade notável das ferritas e de materiais associados é que possui uma magnetização espontânea, uniforme e não há saturação magnética completa com a aplicação de um campo externo, não corresponde ao valor esperado se todos os momentos de dipolos magnéticos estiverem alinhados paralelamente. A explanação foi feita em 1948 por Néel, que sugeriu que as forças da troca responsáveis para a magnetização espontânea eram basicamente antiferromagnética na natureza e isso no estado que requisitado contiveram dois ou mais subredes magnetizados espontaneamente em sentidos opostos. No contraste às substâncias antiferromagnéticas consideradas acima, entretanto, os tamanhos da magnetização nas duas subredes são desiguais, dando uma magnetização líquida resultante paralela àquela da subrede com o momento maior. Para este fenômeno Néel inventou o conhecido ferrimagnetismo, e as materiais que possuem estas propriedades são chamadas ferrimagnéticos.

O Ferrimagnetismo também exibe uma magnetização permanente. As características magnéticas dos ferromagnetos e dos ferrimagnetos são semelhantes, a distinção reside na fonte dos momentos magnéticos.

Existem interações de pareamento de spins antiparalelos entre os íons de ferro, entretanto, o momento ferrimagnético tem sua origem no cancelamento incompleto dos momentos de spin, conforme apresentado na Figura 3.9. O ferrimagnetismo acontece principalmente em óxidos magnéticos conhecidos como as ferritas, um composto contendo íons de oxigênio negativo, O^{2-} , e íons de ferro em dois estados, Fe^{+2} e Fe^{+3} [4].

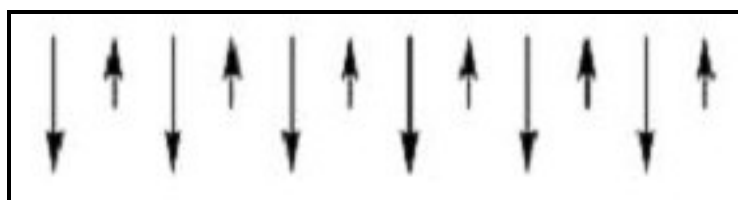


Figura 3.9- O momento ferrimagnético tem sua origem no cancelamento incompleto dos momentos de spin [4].

3.3.5. Antiferromagnetismo

Esse fenômeno de pareamento dos momentos magnéticos entre átomos ou íons adjacentes ocorre em materiais que não são ferromagnéticos. Em um desses grupos, esse pareamento resulta em um alinhamento antiparalelo; conforme apresentado na Figura 3.10, o alinhamento dos momentos de spin de átomos ou íons vizinhos em direções exatamente opostas é chamado de antiferromagnetismo. O óxido de manganês (MnO) é um material que exhibe este comportamento, possui tanto íons de Mn^{2+} como íons de O^{2-} , uma vez que existe um cancelamento total tanto do momento de spin, como do momento orbital. Entretanto, os íons de Mn^{2+} possuem um momento magnético líquido que é de origem predominantemente de spin. Esses íons de Mn^{2+} estão arranjados na estrutura cristalina de modo tal que os momentos de íons adjacentes são antiparalelos.

Obviamente, os momentos magnéticos opostos se cancelam uns com os outros, e, como consequência, o sólido como um todo não possui qualquer momento magnético líquido [4]. Este acoplamento antiparalelo dos momentos de dipolo magnético aquecendo-se, desaparece inteiramente acima de uma determinada temperatura, chamada a temperatura de Néel, característica de cada material antiferromagnético (a temperatura de Néel é nomeada devido ao físico francês, que em 1936 deu uma das primeiras explicações sobre o antiferromagnetismo, chamado Louis Néel). Alguns materiais antiferromagnéticos possuem altas temperaturas de Néel, mas geralmente são baixas. A temperatura de Néel para o óxido do manganês, para o exemplo, é 122 K (-151 °C).

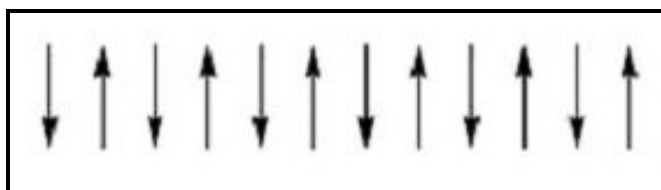
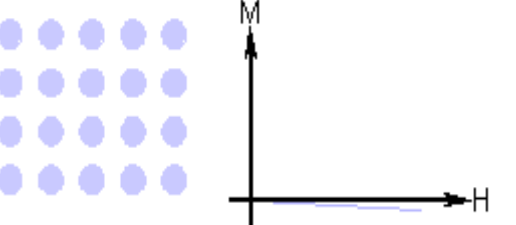
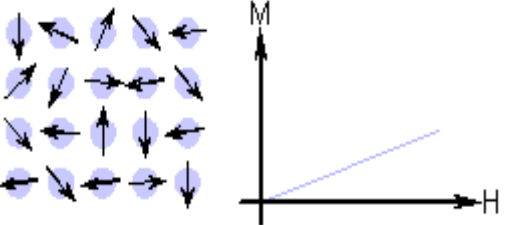
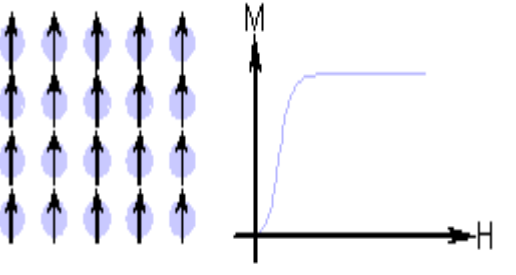
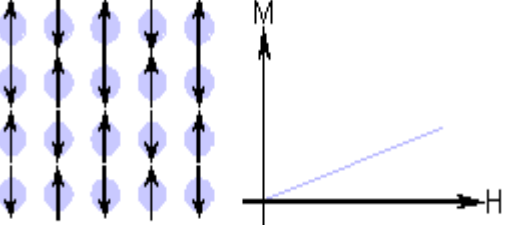
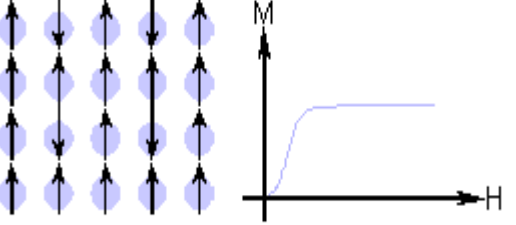


Figura 3.10- Na ausência de um campo magnético externo, os momentos magnéticos permanentes resultam dos spins antiparalelos [4].

Tabela 3.1- Sumário dos diferentes tipos de comportamento magnético

Tipo de magnetismo	Susceptibilidade	Comportamento magnético
Diamagnetismo	Pequena e negativa	
Paramagnetismo	Pequena e positiva	
Ferromagnetismo	Alta e positiva, função do campo aplicado e dependente da microestrutura.	
Antiferromagnetismo	pequena e positivo	
Ferrimagnetismo	Alta e positiva, função do campo aplicado e dependente da microestrutura.	

O momento magnético da amostra por unidade de volume, tem a mesma dimensão H . Em certos materiais magnéticos, observa-se empiricamente que a magnetização M é proporcional ao H . Assim podemos escrever:

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H} \quad (G \text{ ou } Oe) \quad (2)$$

Onde a grandeza adimensional χ é chamada de susceptibilidade magnética. O principal problema no estudo das propriedades magnéticas de tais materiais consiste na determinação de χ e de sua dependência, se houver, com a temperatura T e valor do campo H .

A magnetização de saturação (M_s) é obtida da linearização assintótica das isotermas magnéticas segundo a equação [2]:

$$\mathbf{M} = M_s + \chi \mathbf{H} \quad (G \text{ ou } Oe) \quad (3)$$

A magnetização, M em Gauss, é determinada dividindo o momento magnético da amostra, m , pelo volume da amostra, V [2]:

$$M = \frac{m \text{ (emu)}}{V \text{ (cm}^3\text{)}} \quad (G \text{ ou } Oe) \quad (4)$$

Outro modo de representar a magnetização é por unidade de massa, indicado por M , que pode ser determinando por:

$$M = \frac{m \text{ (emu)}}{\text{Massa (g)}} \quad (\text{emu/g}) \quad (5)$$

3.4. Temperatura de Curie

A temperatura também pode influenciar as características magnéticas dos materiais. Convém recordar que o aumento da temperatura de um sólido resulta em um aumento na magnitude das vibrações térmicas dos átomos. Os momentos magnéticos atômicos estão livres para girar; dessa forma, com o aumento da temperatura, o maior movimento térmico dos átomos tende a tornar aleatórias as direções de quaisquer momentos que possam estar alinhados.

Para os materiais ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos, os movimentos térmicos atômicos vão ao contrário das forças de pareamento entre os momentos dipolo atômicos adjacentes, causando algum desalinhamento do dipolo, independente do fato de um campo externo estar presente. Isso resulta em uma diminuição na magnetização de saturação tanto para os materiais ferromagnéticos como para os ferrimagnéticos. Com o aumento da temperatura, a magnetização de saturação diminui gradualmente, e então cai abruptamente para zero, no ponto chamado de temperatura de Curie.

Na temperatura de Curie as forças mútuas de pareamento de spin são completamente destruídas, de modo tal que para a temperatura acima da temperatura de Curie tanto para materiais ferromagnéticos como os materiais ferrimagnéticos são paramagnéticos. A magnitude da temperatura de Curie varia de material para material, conforme na tabela 3.2 [4].

Tabela 3.2- A magnitude da temperatura de Curie para vários materiais

Material	Temperatura de Curie (°C)
Fe	770
Co	1131
Ni	358
Gd	15
LiTaO ₃	605

3.5. Os domínios magnéticos

Qualquer material ferromagnético ou ferrimagnético que se encontre a uma temperatura abaixo da temperatura de Curie (T_c) é composto por regiões de pequeno volume onde existe um alinhamento mútuo de todos os momentos de dipolo magnético na mesma direção. Cada região é chamada de domínio, conforme representado na figura 3.11, e cada um deles está magnetizado até a sua magnetização de saturação. Os domínios adjacentes estão separados por paredes, através do qual a direção da magnetização varia gradualmente.

Normalmente, os domínios possuem dimensões microscópicas, e para uma amostra policristalina cada grão pode consistir em mais de um único domínio. Dessa forma, em um material com dimensões macroscópicas, existirá um grande número de domínios, e todos poderão ter diferentes orientações de magnetização [4].

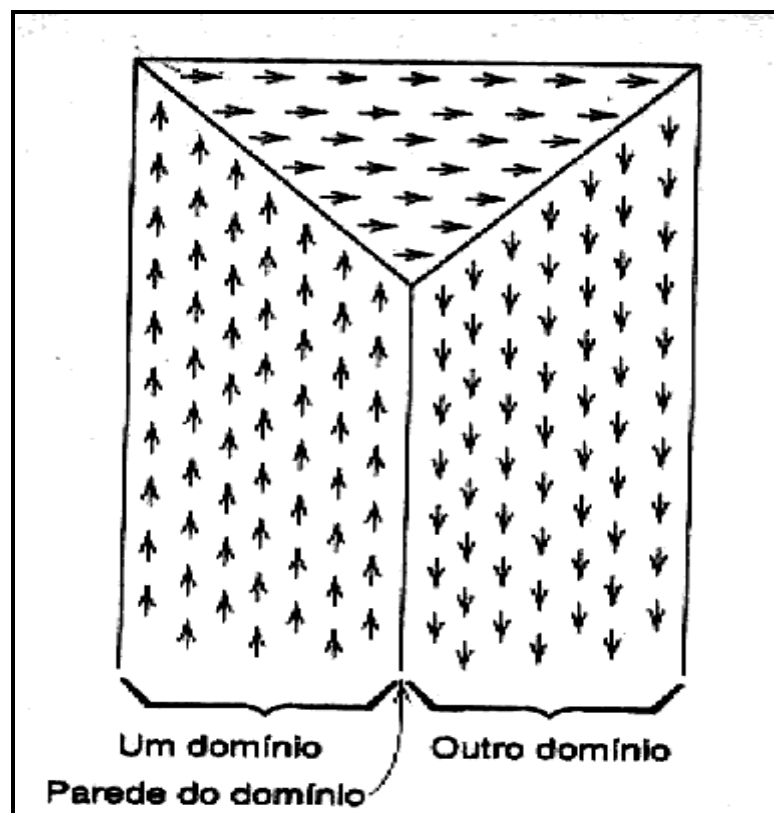


Figura 3.11- Representação esquemática de domínios em um material magnético: as setas representam os momentos de dipolo magnético [4].

3.6. Curva de Histerese

Na Figura 3.12. está apresentada à curva típica da magnetização em função do campo aplicado para uma amostra de material magnético. Note que, inicialmente, a magnetização é nula a campo nulo. O primeiro ramo é chamado de curva de magnetização inicial, começando com uma inclinação que define a susceptibilidade inicial, χ_0 , e atingindo a magnetização de saturação, M_s . A partir da saturação, à medida que o campo H é reduzido pela reversão da direção do campo, a curva não retorna seguindo seu trajeto original. Produz-se um efeito de histerese, onde a magnetização M se defasa em relação ao campo H que é aplicado, ou diminui a uma taxa mais baixa. No campo H de zero, existe uma magnetização residual, M_r que é chamado de remanência, ou densidade do fluxo remanescente ou residual; o material permanece magnetizado na ausência de um campo H externo. Para reduzir a magnetização no interior da amostra até zero, um campo H de magnitude $-H_c$ de vê ser aplicado em uma direção oposta á do campo original; H_c é chamado de coercividade, ou algumas vezes de força coercitiva. Com a continuação do campo aplicado nessa direção inversa, a saturação é finalmente atingida no sentido oposto. Uma segunda inversão do campo até o ponto de saturação inicial completa o ciclo simétrico da histerese e também produz tanto uma remanência negativa, $-B_r$, como uma coercividade positiva, H_c [4].

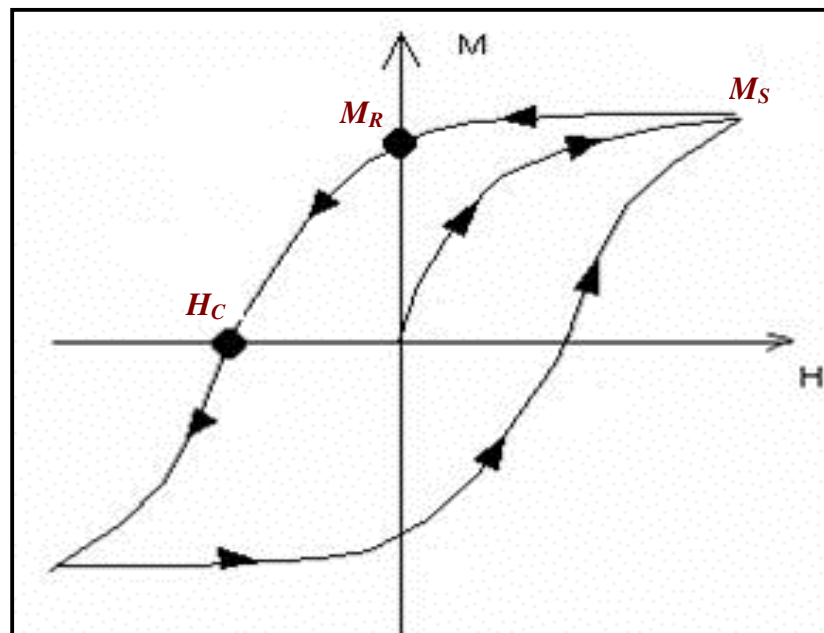


Figura 3.12 - Gráfico de um ciclo de histerese de um material magnético [4].

3.6.1. Materiais magnéticos moles

O tamanho e a forma da curva de histerese para materiais ferrimagnéticos são de considerável importância prática. A área do interior de um ciclo representa a perda de energia magnética por unidade de volume do material por ciclo de magnetização-desmagnetização; essa perda de energia é manifestada em forma de calor, que é gerado no interior da amostra magnética e é capaz de aumentar sua temperatura. Os materiais magnéticos moles são usados em dispositivos que são submetidos a campos magnéticos alternados e onde as perdas de energia têm que ser baixas; um exemplo familiar consiste nos núcleos de transformadores. Por esse motivo que a área relativa tem que ser pequena; ela é caracteristicamente fina e estreita, conseqüentemente um material magnético mole deve possuir uma elevada permeabilidade inicial, além de uma baixa coercividade [4].

Um material que possui essas propriedades pode atingir a sua magnetização de saturação com a aplicação de um campo relativamente pequeno e ainda possui baixas perdas de energia por histerese.

Podemos afirmar que para as ferritas a magnetização de saturação cresce com o processo de sinterização e a coercibilidade decresce [3] Este decréscimo pode ser atribuído principalmente com o crescimento do tamanho dos grãos das amostras. O tamanho do grão cresce com a temperatura de sinterização, tendendo a ter um grande número de caminhos de domínios [3].

Uma outra consideração em relação às propriedades para os materiais magnéticos é a resistividade elétrica. Além das perdas de energia por histerese que foram descritas acima, as perdas de energia podem resultar de correntes elétricas que são induzidas em um material magnético por um campo magnético que varia em magnitude e duração ao longo do tempo; essas são conhecidas por correntes de turbilhamento (corrente de Foucault) [4].

3.6.2. Materiais magnéticos duros

Os materiais magnéticos duros são utilizados em ímãs permanentes, que devem possuir uma alta resistência à desmagnetização. Em termos de comportamento de histerese, um material magnético duro possui remanência, coercividade e fluxo de densidade de saturação elevado, bem como uma baixa permeabilidade inicial e grandes perdas de energia por histerese. As características de histerese apresentadas por materiais magnéticos duros e moles estão apresentadas nas figuras 3.13. e 3.14. As duas características mais importantes em relação às aplicações para esses materiais são a coercibilidade e o que é conhecido por “produto da energia”, designado por $(MH)_{Max}$. Esse termo $(MH)_{Max}$ corresponde à área do maior retângulo M-H que pode ser construído no interior do segundo quadrante da curva de histerese. O valor do produto da energia é representativo da energia exigida para desmagnetizar um ímã permanente; isto é, quanto maior for o valor de $(MH)_{Max}$, mais duro será o material em termos de suas características magnéticas. Novamente, o comportamento de histerese está relacionado à facilidade com o qual as fronteiras do domínio magnético se movem; pelo impedimento do movimento da parede do domínio, a coercibilidade e a susceptibilidade são melhoradas, de modo tal que um grande campo externo é necessário para que ocorra a desmagnetização. Ainda mais, essas características estão inter-relacionadas à microestrutura do material [4].

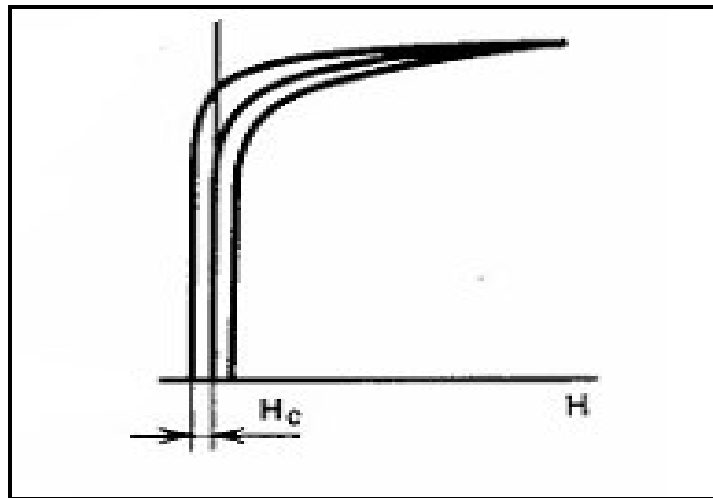


Figura 3.13- As características de histerese apresentadas por materiais magnéticos moles [4]

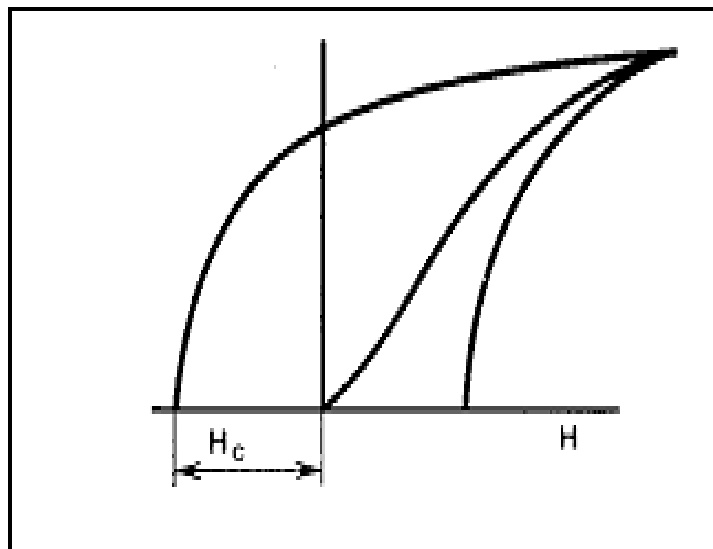


Figura 3.14- As características de histerese apresentadas por materiais magnéticos duros [4]

3.7. Difração de raio-x

A difração de raio-X de monocristais foi descoberta pelo físico alemão Max Von Laue (1879-1960) em 1912. No mesmo ano, engajado em seus estudos experimentais, W. L. Bragg descobriu a similaridade da difração com a reflexão comum e deduziu uma equação simples, tratando a difração como uma “reflexão” dos planos na rede cristalina. A Cristalografia moderna tem por objetivo essencialmente o conhecimento da estrutura dos materiais e das relações entre essa estrutura e suas propriedades. Através dos métodos cristalográficos podemos determinar as posições relativas de todos os átomos que constituem o retículo cristalino e a posição relativa de todas as moléculas na célula unitária do cristal, ou seja, podemos saber como a estrutura molecular está arranjada no espaço. Além disso, outras informações importantes podem ser obtidas, como por exemplo, ângulos e distâncias dentro da estrutura cristalina, bem como, distâncias um pouco mais longas, como as distâncias de Van der Waals entre átomos de diferentes moléculas ou ainda podemos estudar as ligações de hidrogênio, forças inter e intramoleculares.

3.7.1. Difração de raio-x e a lei de Bragg

Os raios x são uma forma de radiação eletromagnética que possuem elevadas energias e curtos comprimentos de onda. Quando um feixe de raio x incide sobre um material sólido, uma fração deste feixe se dispersa, ou se espalha, em todas as direções pelos elétrons associados a cada átomo ou íon que se encontra na trajetória do feixe [4].

Considere os dois planos paralelos de átomos A-A' e B-B' na figura 3.15 que possuem os mesmos índices de Miller (h, k e l), e que estão separados por um espaçamento interplanar d_{hkl} . Agora, suponha que um feixe de raios x paralelo, monocromático e coerente, com comprimento de onda λ esteja incidindo sobre esses dois planos, de acordo com um ângulo θ [4].

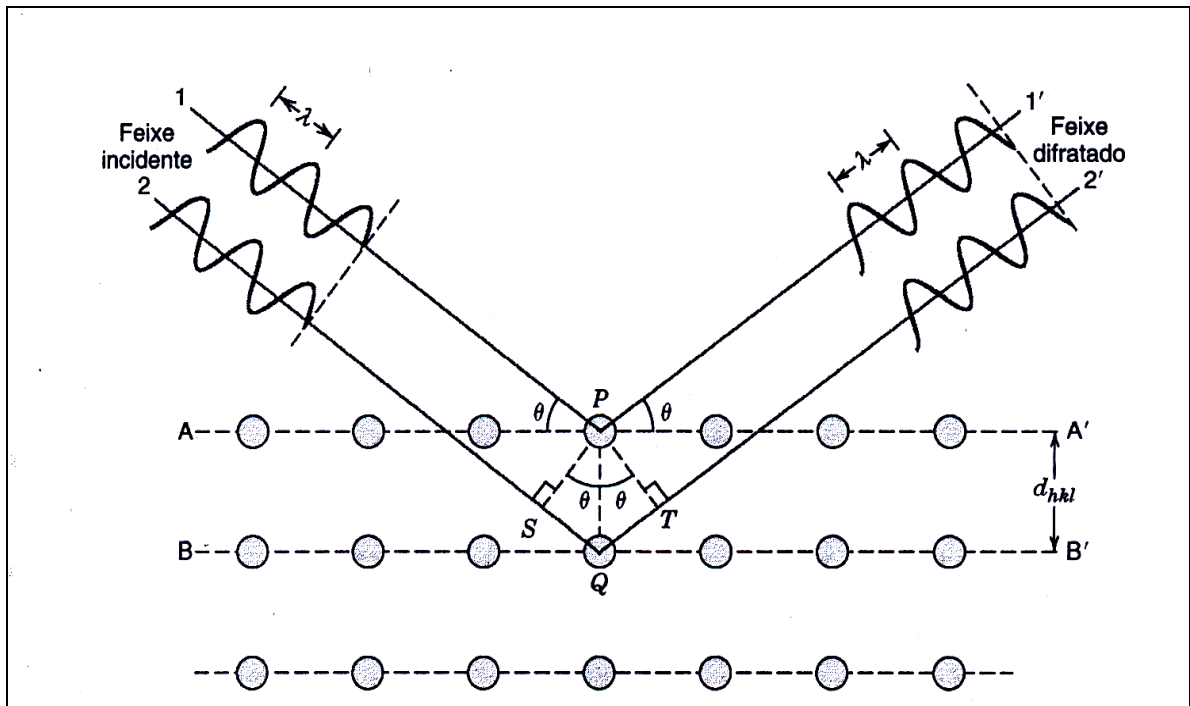


Figura 3.15- Difração de raio X para os planos de átomos (A-A' e B-B') [4].

Agora podemos escrever a chamada Lei de Bragg. Utilizando um pouco de trigonometria pode visualizar, na figura, que a diferença de caminhos é $2 d_{hkl} \sin \theta$, onde θ é o ângulo entre a direção dos raios-X e o plano de átomos do cristal. A interferência será construtiva, portanto, haverá um feixe difratado apenas no caso em que essa diferença de caminhos for um número inteiro de comprimentos de onda do raio-X. Isto é, se $2 d \sin \theta = n \lambda$ ($n =$ inteiro), haverá um feixe difratado. A lei de Bragg é uma condição necessária, porém não suficiente, para a difração por cristais reais. Ela especifica quando a difração irá ocorrer para células unitárias que possuem átomos situados em outros locais, por exemplo, posições nas faces e no interior das células unitárias, como ocorre com a (CFC e CCC), atuam como centros de dispersão fora de fase em certos ângulos de Bragg [4].

O resultado líquido é a ausência de alguns feixes difratados que, de acordo com a equação de Bragg deveriam estar diferentes. Por exemplo, para a estrutura cristalina CCC, a soma $h+k+l$ deverá ser um número par para que a difração ocorra, enquanto para estruturas CFC, os valores de h, k e l devem ser todos os números pares ou ímpares [4].

3.8. Propriedades Elétricas

Svant August Arrhenius foi o primeiro pesquisador a demonstrar a existência de muitos mecanismos de condução elétrica diferentes. Entre 1880 e 1890, Arrhenius, estudando a condutividade elétrica de soluções eletrolíticas, sugeriu que o mecanismo de condução elétrica em determinadas substâncias ocorria devido à migração de íons e não de elétrons como nos condutores metálicos. Esta hipótese abriu as portas para uma série de desenvolvimentos sobre a condutividade elétrica e deu o prêmio Nobel de química a Arrhenius [4]. A condutividade elétrica das ferritas em temperatura ambiente pode variar entre $10^{-2} \leq \sigma \leq 10^{-11} (\Omega\text{-cm})^{-1}$, por exemplo, o Fe_3O_4 em temperatura ambiente tem uma condutividade elétrica de $7 \cdot 10^{-3} (\Omega\text{-cm})^{-1}$ e o NiFe_2O_4 sinterizado em temperatura ambiente pode ter uma condutividade elétrica maior que $10^{-6} (\Omega\text{-cm})^{-1}$.

As ferritas cúbicas são cerâmicas que passaram a ser produzidas comercialmente em 1945 e cuja fórmula geral é MFe_2O_4 , onde M é um metal de transição como Mn, Mg, Zn, ou Fe (Fe_3O_4). Podem ser classificadas em: não aptas para microondas, úteis em frequências inferiores a 500 Hz e ferritas para microondas, para frequências entre 100 MHz e 500 GHz. Estas últimas são usadas como guias de onda para radiação eletromagnética [13]. O estudo das propriedades elétricas destas ferritas tem grande interesse comercial devido sua aplicação tecnológica, principalmente na eletrônica como dispositivos magnéticos de alta resistividade.

Suas aplicações mais comuns são: desenvolvimento de absorvedores de microondas, visando aplicações de blindagem eletromagnética, indutores de alta frequência e barras para antenas [13].

3.8.1. Bandas de energia dos sólidos

É importante primeiramente neste ponto fazer uma distinção entre três tipos fundamentais de sólidos: os isolantes, semicondutores e os metais.

Os *isolantes* são materiais que possuem a última banda de energia completamente cheia. Nestes materiais, a aplicação de um campo elétrico externo não pode alterar o momento total nulo dos elétrons, pois todos estados eletrônicos disponíveis estão ocupados. Portanto não há passagem de corrente elétrica quando o campo elétrico é aplicado.

Os *metais* são aqueles que possuem a última banda de energia semi-ocupada. Neste caso é possível mudar os estados dos elétrons com um campo elétrico, resultando em uma corrente elétrica. Nesta categoria estão os metais alcalinos e os metais nobres.

A distinção entre semicondutores e isolantes reside na largura da faixa proibida de energia, nos *semicondutores* a largura é estreita, tipicamente menor que 2 eV, enquanto nos isolantes a largura da faixa proibida de energia é considerada grande, maior que 2 eV [14].

Na Figura 3.16 são apresentados os diagramas de bandas de energia de um isolante, semicondutor e um condutor.

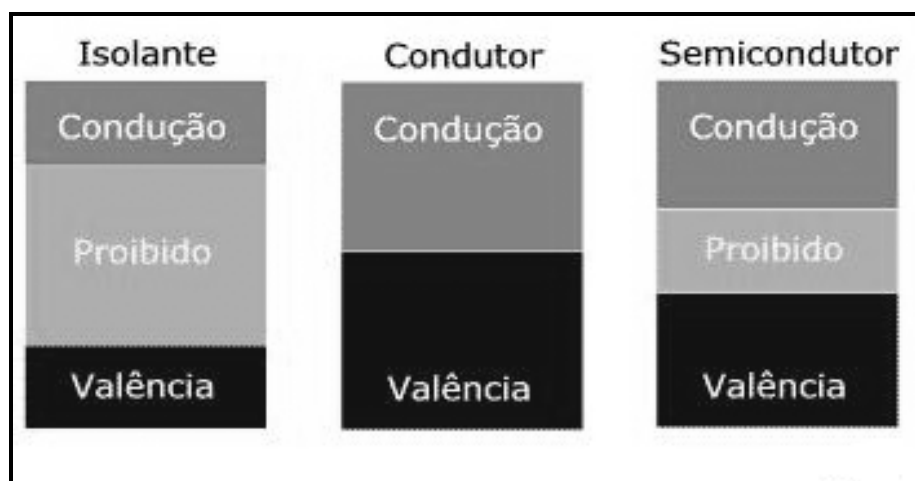


Figura 3.16- Representação de diagramas de bandas de energia de um isolante, um condutor e um semicondutor, respectivamente [11].

3.8.2. Condução elétrica e a dependência com a temperatura

Somente à temperatura $T=0\text{ K}$ é que os materiais isolantes possuem de fato a última banda, chamada *banda de valência*, completamente cheia. Quando $T > 0\text{ K}$, elétrons da banda de valência podem ganhar energia térmica suficiente para atingirem a banda seguinte, chamada *banda de condução*. A passagem de elétrons para a banda de condução deixa na banda de valência, estados que se comportam como portadores de carga positiva, chamados *buracos*. Os elétrons na banda de condução e os buracos na banda de valência produzem corrente elétrica sob a ação de um campo externo. A condutividade do material depende do número de elétrons que passam para a banda de condução, ou do número de buracos que permanecem na banda de valência, o que se pode ser calculado probabilisticamente. Este número é tanto maior quanto maior for a temperatura e quanto menor for a faixa de energia proibida que separa o fundo da banda de condução do topo da banda de valência. Esta diferença de energia é representada por E_g [14].

3.9. Semicondutores

A condutividade elétrica dos materiais semicondutores não é tão alta quanto aquela apresentada pelos metais; de qualquer forma eles possuem algumas características elétricas únicas que os torna especialmente úteis. As propriedades elétricas desses materiais são extremamente sensíveis à presença de pequenas concentrações de impurezas. Os semicondutores intrínsecos são aqueles em que o comportamento elétrico está baseado na estrutura eletrônica inerente ao metal puro. Quando as características elétricas são ditadas pelos átomos de impurezas, o semicondutor é chamado extrínseco [4].

3.9.1. Semicondutores intrínsecos

Os semicondutores intrínsecos são caracterizados pela estrutura da banda eletrônica da figura 3.16: a 0 K, uma banda de valência completamente preenchida, separada de uma banda de condução vazia, por uma faixa proibida de energia relativamente estreita, geralmente menor que 2 eV. Os dois semicondutores elementares são o silício (Si) e o germânio (Ge), que possuem energias de espaçamento entre bandas de aproximadamente 1,1 eV e 0,7 eV, respectivamente. Ambos são encontrados no grupo IV A da tabela periódica dos elementos e são ligados covalentemente. Além disso, uma gama de materiais semicondutores compostos também exibe um comportamento intrínseco. Um desses grupos é formado entre os elementos dos grupos IIIA e VA, por exemplo, arseneto de gálio (GaAs) e antimoneto de índio (InSb).

Os compostos constituídos por elementos dos grupos IIB e VI A, também exibem comportamento semicondutor; esses incluem o sulfeto de cádmio (CdS) e o telureto de zinco (ZnTe). Na medida em que os dois elementos que formam esses compostos se encontram mais separados em relação às suas posições relativas na tabela periódica, isto é, a eletronegatividades se tornam mais diferentes, a ligação atômica entre eles se torna mais iônica e a magnitude da energia do espaçamento entre bandas aumenta; os materiais tendem a ficar mais isolantes [4].

3.9.2. Conceito de buraco

Nos semicondutores intrínsecos, para cada elétron excitado para a banda de condução é deixado para trás um elétron que fica faltando em uma das ligações covalentes, ou no esquema de bandas, um estado eletrônico vazio na banda de valência. Sob a influência de um campo elétrico, a posição desse elétron que está faltando neste retículo cristalino pode ser considerada como se estivesse se movendo pelo movimento de outros elétrons de valência que repetidamente preenchem a ligação incompleta. Esse processo torna-se mais simples de ser compreendido se o elétron que está faltando na banda de valência for tratado como se fosse uma partícula positivamente carregada chamada buraco [4].

3.9.3. Semicondutores extrínsecos

Virtualmente todos os semicondutores comerciais são extrínsecos; isto é, o comportamento elétrico é determinado pelas impurezas, as quais, quando presentes mesmo em concentrações diminutas, introduzem um excesso de elétrons ou de buracos.

3.9.3.1 Semicondutores extrínsecos do tipo n

O estado de energia de tal elétron pode ser visto da perspectiva do esquema do modelo da banda eletrônica. Para cada um dos elétrons que estão fracamente ligados, existe um único nível de energia, ou estado de energia, localizado no interior da zona proibida do espaçamento entre bandas, imediatamente abaixo da parte inferior da banda de condução, conforme apresentado na figura 3.17 (a). A energia de ligação do elétron corresponde á energia exigida para excitar o elétron de um desses estados de impurezas para um estado dentro da banda de condução.

Cada evento de excitação supre ou doa um único elétron para a banda de condução; conforme apresentado na figura 3.18 (a), uma impureza desse tipo é apropriadamente chamada de doador. Uma vez que cada elétron doador é excitado de um nível de impureza, nenhum buraco correspondente é criado dentro da banda de valência. À temperatura ambiente, a energia térmica disponível é suficiente para excitar grandes números de elétrons dos estados doadores; além disso, ocorrem algumas transições intrínsecas banda de valência banda de condução. Dessa forma, o número de elétrons na banda de condução excede em número de buracos na banda de valência. Os elétrons são os *portadores majoritários* em virtude da sua densidade ou concentração; os buracos, por outro lado, são os portadores minoritários de carga. Para o semicondutor do tipo n, o nível de Fermi é deslocado para cima no espaçamento entre bandas, até dentro da vizinhança do estado doador; a sua posição exata é uma função tanto de temperatura como da concentração de doadores [4].

Um átomo de silício tem a configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, e um átomo de germânio têm a configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$, ou seja, ambos têm quatro elétrons de valência. Num sólido macroscópico puro, cada átomo fica ligado a outros quatro por ligações covalentes. Um átomo de arsênio, cuja configuração eletrônica é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$, tem cinco elétrons de valência. Se uma amostra de silício (ou de germânio) é dopada com um pequeno teor de arsênio, de maneira que alguns átomos de arsênio substituem alguns átomos de silício (ou de germânio) na rede cristalina, quatro elétrons de valência de cada átomo de arsênio participam de ligações covalentes com os quatro átomos de silício (ou de germânio) vizinhos enquanto que o quinto elétron de valência fica apenas levemente ligado ao seu átomo original e ocupa, assim, algum nível de energia um pouco abaixo da banda de condução do sólido. Estes níveis de energia são chamados níveis doadores, já que os elétrons que os ocupam podem ser facilmente excitados para níveis da banda de condução por frações da energia interna do sólido. O semiconductor extrínseco em questão é chamado semiconductor tipo n (n de negativo, por causa do sinal dos portadores de corrente elétrica). Além do arsênio, podem atuar como impurezas doadoras: átomos de elementos do grupo V da tabela periódica, que têm cinco elétrons de valência.

3.9.3.2. Semicondutores extrínsecos do tipo p

As excitações extrínsecas em que são gerados buracos também podem ser representadas através do modelo de bandas. Cada átomo de impureza desse tipo introduz um nível de energia dentro do espaçamento entre bandas, localizado acima, porém muito próximo, da parte superior da banda de valência, conforme apresentada na figura 3.17 (b).

Imagina-se um buraco seja criado na banda de valência pela excitação térmica de um elétron da banda de valência para este estado eletrônico de impureza, conforme apresentado na figura 3.18 (b). Com tal transição, apenas um portador é produzido, sendo este um buraco na banda de valência; um elétron livre não é criado no nível de impureza ou na banda de condução. Uma impureza desse tipo é chamada de *receptor*, pois ela é capaz de aceitar um elétron da banda de valência, deixando para trás um buraco.

Segue-se que o nível de energia dentro do espaçamento entre bandas, que é introduzindo por esse tipo de impurezas, é chamado de estado *receptor*. Para esse tipo de condução extrínseca, os buracos estão presentes em concentrações muito mais altas do que os elétrons [3]. Quando um átomo de gálio, cuja configuração eletrônica é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$, tem três elétrons de valência. Se uma amostra de silício (ou de germânio) é dopada com um pequeno teor de gálio, os três elétrons de valência de cada átomo de gálio participam de ligações covalentes com três dos quatro átomos de silício (ou de germânio) vizinhos.

Correspondentemente ao quarto elétron de valência de cada átomo de silício (ou de germânio) existem níveis de energia um pouco acima da banda de valência. Como os átomos de silício (ou de germânio) nessa situação aceitam elétrons da banda de valência excitados por frações da energia interna do sólido para completar a quarta ligação covalente, de modo que existem lacunas nessa banda, esses níveis são chamados níveis aceitadores, e o semiconductor extrínseco em questão é chamado semiconductor tipo p (p de positivo, por causa sinal dos portadores de corrente elétrica). Além do gálio, podem ser impurezas receptoras: átomos de elementos do grupo III da tabela periódica, que têm três elétrons de valência. No próximo item será explicado melhor a semicondução extrínseca por tipo p.

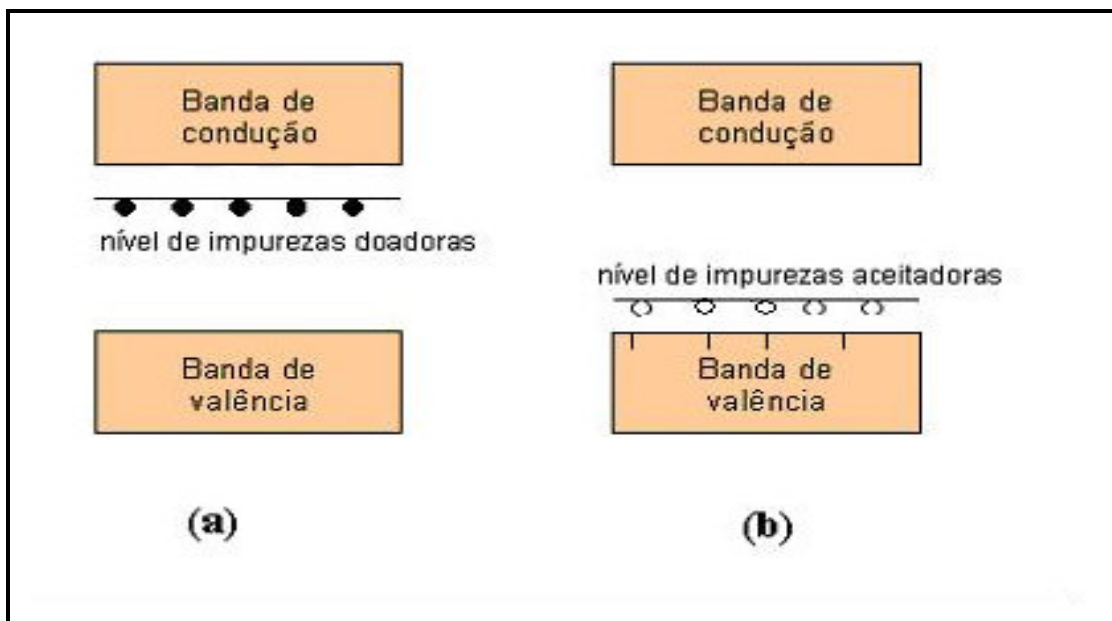


Figura 3.17- (a) Nível de impureza de um semiconductor do tipo n (b) nível de impureza de um semiconductor do tipo p.

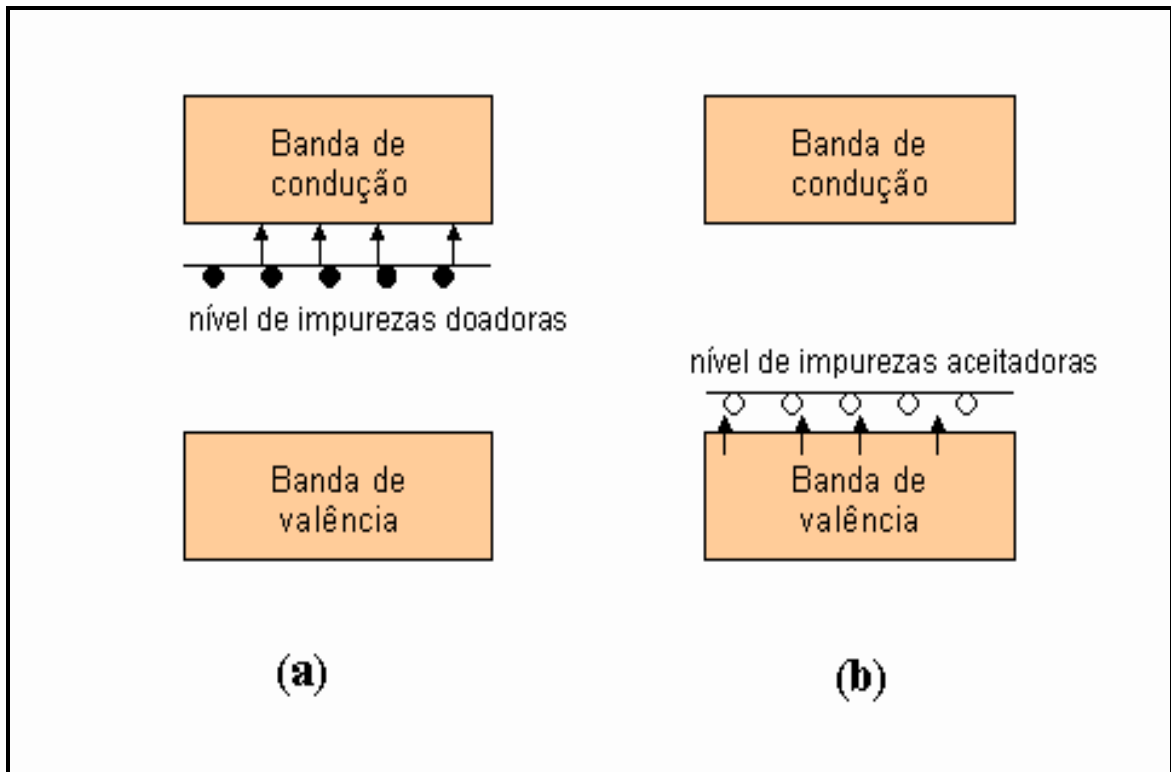


Figura 3.18- (a) Excitação de um estado doador em que o elétron livre é gerado na banda de condução
 (b) Excitação de um nível receptor, deixando para trás um buraco na banda de valência

3.10. Modelo de condução das ferritas

3.10.1. Modelo de Arrhenius

O processo de condução pelo modelo de Arrhenius é caracterizado no modelo de bandas, através dos elétrons termicamente excitados para a banda de condução e dos buracos gerados na banda de valência [15,16].

Através do modelo de Arrhenius, a condutividade elétrica num semicondutor com comportamento intrínseco é representada pela formula:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{|E_F - E_c|}{kT} \right) \right] \quad (6)$$

Onde $|E_F - E_c|$ é a diferença de energia entre a energia de Fermi (E_F) e a energia do fundo da banda de condução (E_c).

A energia de ativação pode ser calculada através da regressão linear do gráfico do logarítmico da condutividade no eixo das ordenadas e o inverso da temperatura no eixo das abscissas pela fórmula: $E_a = -\alpha \cdot x \cdot k$, onde k é a constante de Boltzmann e α é o coeficiente angular da reta.

Quando o semiconductor é extrínseco, um material semiconductor que tenha sido submetido a um processo de dopagens chamado de material extrínseco, o modelo de Arrhenius está associado com o nível de energia do defeito. Em semicondutores com impurezas doadoras, a condutividade elétrica é representada pela fórmula:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right) \right] \quad (7)$$

Onde ε é a energia a energia de ativação do processo condutivo e é bem próxima da energia de ionização E_0 do doador isolado. Os estados não se superpõem, isto é, a concentração de impurezas não é grande o suficiente para haver superposição das funções de ondas dos estados eletrônicos dos defeitos, não havendo então a formação de mini bandas.

3.10.2. Modelo por saltos

Outro processo de condução das ferritas que pode ser explicada é por saltos termicamente ativados de elétrons entre os estados localizados, fisicamente pode-se dizer que os elétrons saltam de um sítio para o outro. Nesta seção apresentaremos os tipos de modelos por saltos que podem ser aplicados numa faixa de temperatura, com comportamento linear e um novo ingrediente por saltos, que é chamado de saltos por *polarons*.

3.10.2.1. Modelo por saltos entre primeiros vizinhos

A condução por saltos é aquela caracterizada por apresentar uma condução que não envolve elétrons na banda de condução ou buracos na banda de valência, mas segue o modelo de Arrhenius. A energia de ativação, E_0 , está associado á diferença de energia entre estados eletrônicos vizinhos (próximos). A condutividade elétrica é representada pela formula:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_0}{k T}\right) \quad (8)$$

Uma elevada quantidade de impurezas dá aos semicondutores um caráter metálico, pois as funções de onda dos elétrons das impurezas se superpõem, isto é, forma uma mini-banda no interior da faixa de energia proibida, originando um condutor.

Quando um semicondutor apresenta uma baixa concentração de dopantes, não existe essa superposição de funções de onda. Portanto, um elétron num estado ocupado de uma impureza percebe uma barreira de potencial para ser ultrapassada antes de saltar para alguma impureza vazia, os saltos só ocorrem porque não existe uma superposição de funções de onda.

Na condução por impurezas, cada vez que os elétrons movem-se de um centro para outro, ele emite ou absorve um fônon; nos processos em que ele absorve um fônon, a condutividade contém uma energia de ativação e possui a forma da equação (7). Essa energia de ativação é freqüentemente uma ordem de grandeza menor que a necessária para livrar um elétron de um nível doador ou um buraco de um aceitador.

Essa forma de transporte de carga é chamado de *saltos termicamente ativados*, ou simplesmente salto. Nesse processo, um elétron salta entre pares de estados localizados emitindo ou absorvendo um fônon de cada vez [14].

O modelo por saltos ocorre quando temos um defeito pontual na rede e com o aumento da temperatura ocorre a interação deste defeito com os fônons (vibrações da rede), induzindo ao processo por saltos entre vizinhos mais próximos. Na próxima seção, um novo ingrediente é adicionado ao modelo por saltos, chamado de *polarons*. Há presença de um defeito pontual na rede origina num campo de deformação, devido à polarização de carga do defeito pontual com os íons. A interação do campo de deformação com os fônons, induz ao processo por saltos entre estados localizados.

3.10.2.2. Saltos por Polarons

O mecanismo de condução das ferritas acredita-se que pode estar associado com a interação de um polaron com o fônnon e a interação elétron-elétron [17]. A formação de um polaron ocorre quando há um campo de deformação devido à presença de um defeito pontual na rede, com polarização de carga. Com o aumento da temperatura ocorre a interação dos fônons com este campo de deformação induzindo ao processo de saltos de elétrons e, conseqüentemente, uma transferência de carga. Na Figura 3.19 está apresentada a formação de um polaron de um cristal iônico de KCl [17].

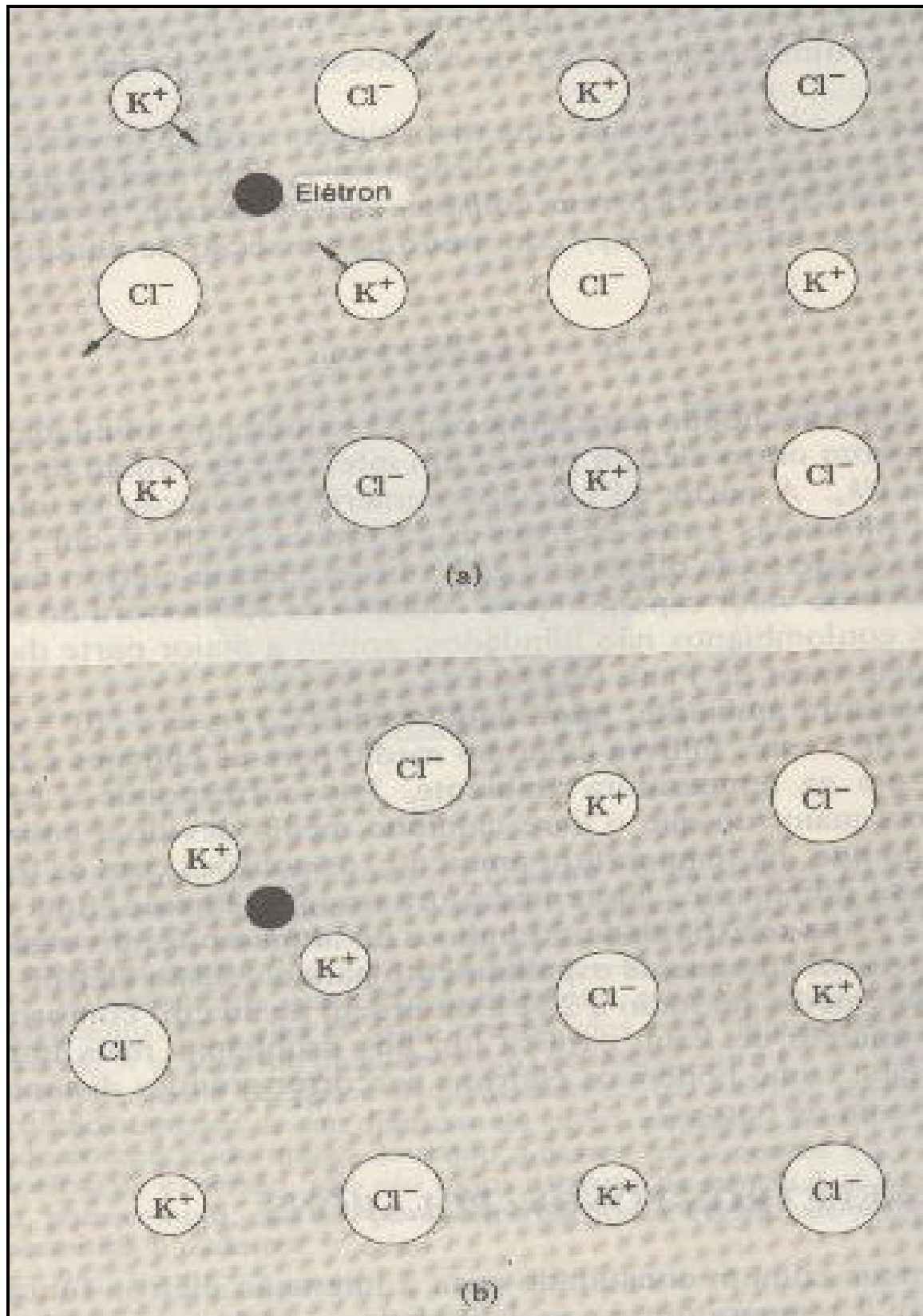


Figura 3.19 – A formação de um polaron (a) um elétron de condução é indicado numa rede rígida de um cristal iônico, KCl. (b) O elétron é indicado numa rede elástica ou deformável. O elétron mais o campo de deformação constituem o chamado Polaron de rede [17].

Na Figura 3.20 apresentamos um potencial de um par de íons durante o processo de saltos entre dois estados localizados [16].

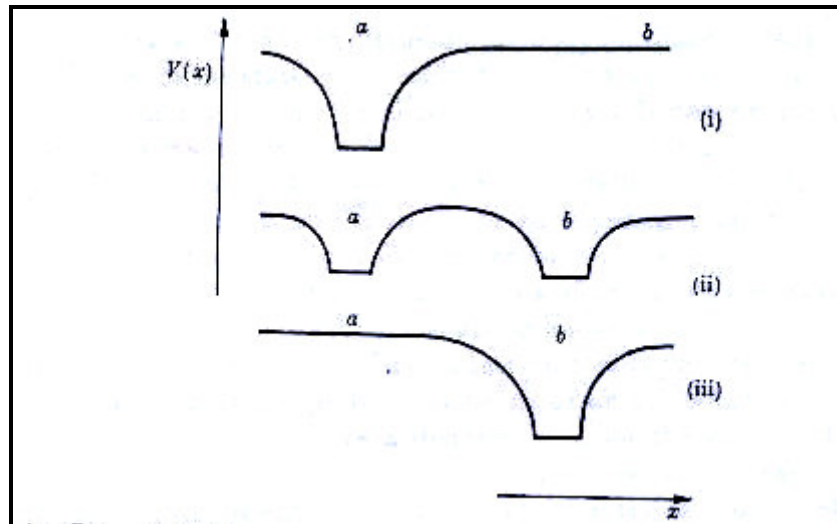


Figura 3.20 - Potencial de um par de íons durante o processo de saltos [16]

- (i) Antes do salto de elétrons: ocorre um campo de deformação devido à presença de um defeito.
- (ii) Durante o salto de elétrons entre dois estados localizados: ocorre a interação dos fônons com o campo de deformação, induzindo ao processo de saltos. Durante a excitação onde “quanticamente” o campo de perturbação e a carga “oscilam” de um sítio para o outro até que se dá o salto.
- (iii) Após o processo de saltos.

Antes do processo por saltos, ocorre um campo de deformação devido à presença de um defeito com polarização de carga, conforme apresentado no item (i). Com o aumento da temperatura, ocorre a interação dos fônons com esse campo de deformação, induzindo ao processo de saltos. Durante a excitação, quanticamente o campo de deformação e a carga oscilam de um sítio para o outro até que ocorre o salto. Este processo pode ser comparado com o da mecânica quântica que descreve a transição eletrônica de um nível eletrônico para outro num átomo, durante a absorção de energia é correspondente à diferença de energia de um nível vazio para um nível ocupado.

3.10.2.3. Modelo de saltos de alcance variado em 3 dimensões

Mott (1968) propôs um modelo de condução chamado *saltos de alcance variado (VRH)*, devido que a baixas temperaturas a condução por saltos entre primeiros vizinhos não é suficiente, isto é, a energia térmica provida pelos fônons não é suficiente para promover saltos. O modelo de Mott é descrito como sendo a condução elétrica por saltos com transferência de carga entre impurezas, neste caso os saltos são mais extensos (em termos de alcance, distância), porém envolve menores energias de ativação. A baixa temperatura a resistência a um salto entre impurezas mais próximas é maior do que as mais distantes, conseqüentemente o comprimento do salto aumenta e outra característica importante é que os seus níveis de energia estão localizados bem próximos do nível de Fermi [18].

O mecanismo de saltos de alcance variado é apresentado pela formula $\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{d+1}}$, para 2 dimensões de saltos (d=2), $\beta=3$ e para 3 dimensões de saltos (d=3), $\beta=16$.

Pelo modelo de saltos de alcances variados a condutividade depende da temperatura através da relação:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{T_{Mott}}{T}\right)^{\frac{1}{4}}\right] \quad (9)$$

Onde T_{Mott} é a temperatura característica de Mott e pode ser representada pela formula:

$$T_{Mott} = \frac{c^4 \gamma^3}{K N(E_F)} \quad (10)$$

Onde k é a constante de Boltzmann, $N(E_F)$ é a densidade de estados para a energia de Fermi e C é o número da razão de (2 a 3) Å ou $C^4=16$. Determinando o valor da temperatura de Mott originado da equação (9), $N(E_F)$ pode ser encontrado ajustando a distância entre estados localizados com comprimento que varia de (3-30) Å [19- 23].

Outros parâmetros que podem ser obtidos deste modelo são: distancia entre saltos (R) que pode ser caracterizado como a distância média entre o salto de um elétron de um estado localizado ocupado para um estado vazio

$$R = \left(\frac{3}{8}\right) \left(\frac{T_{\text{Mott}}}{T}\right)^{\frac{1}{4}} \xi \quad (11)$$

A diferença de energia média de saltos (W_{hop}) é a diferença de energia entre dois estados localizados.

$$W_{\text{hop}} = K \left(T_{\text{Mott}} T^3 \right)^{\frac{1}{4}} \quad (12)$$

3.10.2.4 Modelo de Tunelamento limitado pela energia de portadores de carga

Um outro modelo de condução chamado de *tunelamento limitado pela energia de portadores de carga (ES)* é originado pelo modelo de Mott. Efros e Shklovskii estudaram o papel da interação coulombiana entre elétrons na condutividade pelo modelo de saltos de alcance variado. Os elétrons quando tunelam entre impurezas podem ocorrer uma interação coulombiana entre eles, originando assim uma faixa de energia coulombiana (Coulomb gap).

Está interação coulombiana entre elétrons ocorre na densidade dos estados $N(E_F)$ perto do nível de Fermi de um sistema com estados localizados, em razão disto à energia de ativação é uma diferença de energia provida do nível de Fermi para a energia da densidade dos estados vazios (Böer, 1990).

Com a abertura de uma interação coulombiana da condutividade por saltos de alcance variado o expoente deve ser o igual 1/2 para duas e três dimensões .

Pelo modelo de Efros-Shklovskii (*Tunelamento limitado pela energia de portadores de carga*) a condutividade é dependente da temperatura através da relação [24-26]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{T_{\text{Efros}}}{T}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

Sendo σ_0 é a condutividade a temperatura ambiente e T_{Efros} é a constante de determinada temperatura de Efros.

Outros parâmetros que podem ser obtidos deste modelo são: distância entre saltos (R) que pode ser caracterizado como a distância entre o salto de um elétron de um estado localizado ocupado para um estado vazio.

$$R = \left(\frac{1}{4}\right) \left(\frac{T E_{fros}}{T}\right)^{\frac{1}{2}} \xi \quad (14)$$

A diferença de energia média de saltos (W_{hop}) é a diferença de energia entre dois estados localizados.

$$W_{hop} = \frac{1}{2} k T \left(\frac{T E_{fros}}{T}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (15)$$

Supondo a amostra cilíndrica e homogênea, a resistência elétrica do material foi obtida a partir da parte linear da curva ajustada para as medições da corrente elétrica em função da tensão aplicada à amostra. A resistividade elétrica foi calculada por:

$$\rho = R \left(\frac{A}{l}\right) \quad (16)$$

Sendo R : Resistência da amostra (Ω), A : área da amostra (cm^2) e l : Espessura da amostra (cm). Podemos calcular a energia de ativação através da equação (17), de Arrhenius [26-32]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (17)$$