

Capítulo 5 – Resultados e discussões

5.1. Discussão dos resultados da difração de raio-x

Nas Figuras 5.1 a 5.7 são apresentadas os difratogramas de Raios X obtidos com uma radiação de $\text{CuK}\alpha$ à temperatura ambiente das 14 amostras da série $\text{MgGa}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ com concentração de ferro de $0,002 \leq x \leq 0,350$. Estas linhas de difração fornecem claramente a evidencia da formação de series de soluções sólidas entre MgGa_2O_4 e MgFe_2O_4 . Os espectros de difração destes compostos apresentam as mesmas linhas de difração (111), (200), (311), (222), (400), (331), (422), (511), (440), (531) típicas das estruturas básicas, tanto do MgGa_2O_4 como do MgFe_2O_4 .

Observamos que em toda a região de concentração de ferro o desenvolvimento de uma simples fase de estrutura cúbica compacta do tipo espinélio.

O parâmetro de rede é apresentado na Figura 5.8 em função da concentração de ferro. O parâmetro de rede foi determinado usando o programa Lattice que leva em conta a estrutura cristalina do composto, as posições angulares das linhas de difração do espectro de raio x e os seus respectivos índices de Miller.

Pode ser observado que existem duas regiões distintas: para a concentração com $x \leq 0,10$ há uma dependência do parâmetro de rede com a concentração de ferro, isto é, o parâmetro de rede cresce com o aumento da concentração de ferro, obedecendo à lei de Vegard [33]. A lei de Vegard é uma generalização que se aplica a soluções sólidas formadas pela distribuição aleatória de íons, assumindo que a variação nos parâmetros de rede da célula unitária coma composição é governada somente pelos tamanhos dos átomos ou íons ativos.

Para a concentração com $x > 0,10$; podemos perceber um comportamento irregular do parâmetro de rede, não havendo uma dependência do parâmetro de rede com a concentração de ferro, então não obedece à lei de Vegard nesta faixa de concentração de ferro. Esse comportamento irregular nesta faixa de temperatura pode ter ocorrido porque houve a substituição de ferro pelo gálio em relação à ocupação dos sítios, nesta faixa de concentração de ferro [34-38].

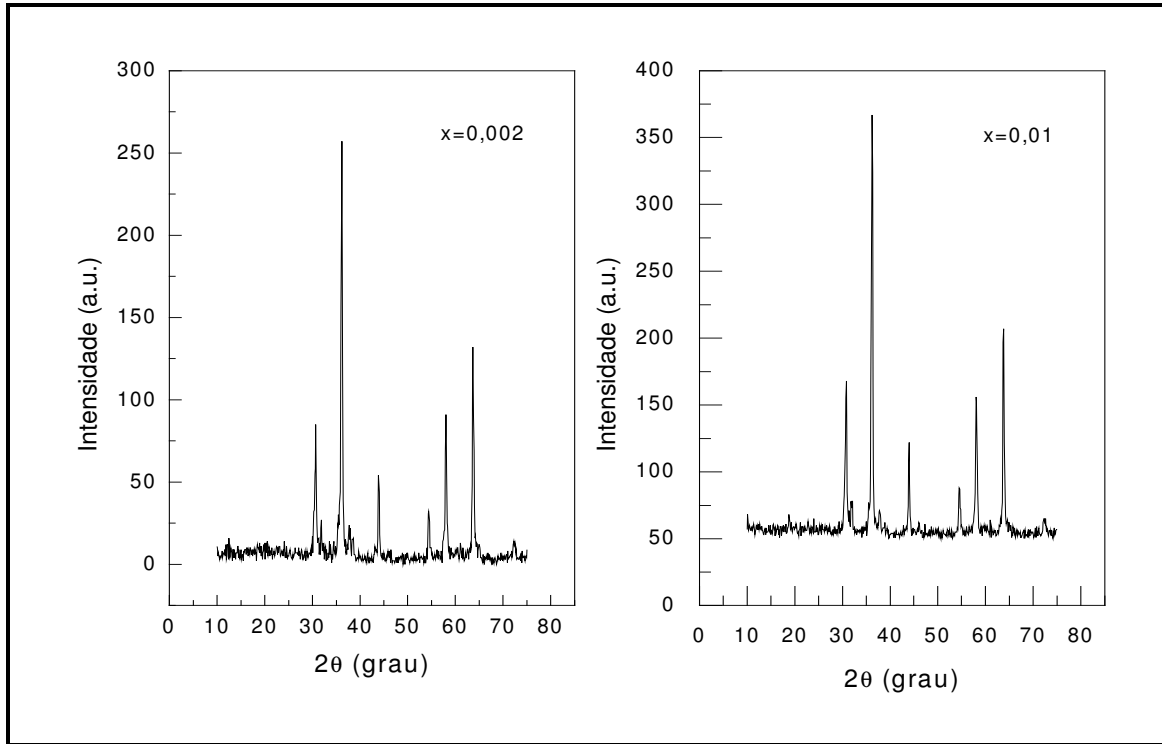


Figura 5.1- Espectros de difração de raio X das amostras de $\text{MgGa}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ obtidas com radiação de CuK_α à temperatura ambiente com $x=0,002$ e $x=0,01$

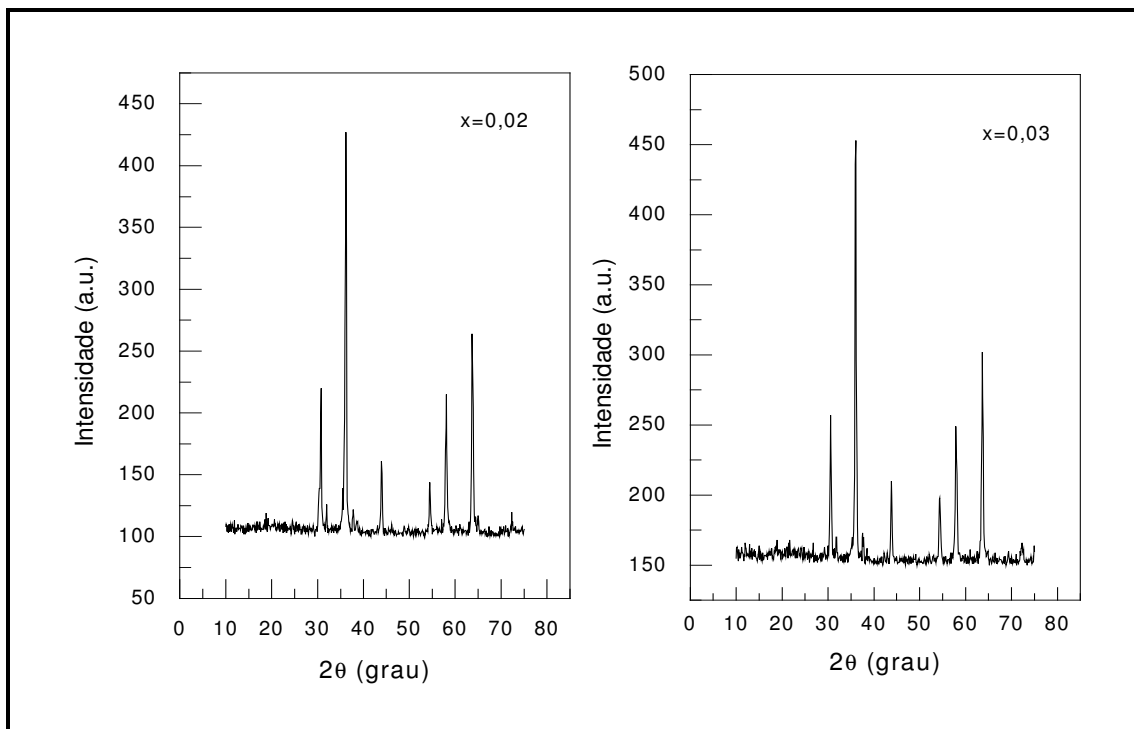


Figura 5.2- Espectros de difração de raio X das amostras de $\text{MgGa}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ obtidas com radiação de CuK_α à temperatura ambiente com $x=0,02$ e $x=0,03$

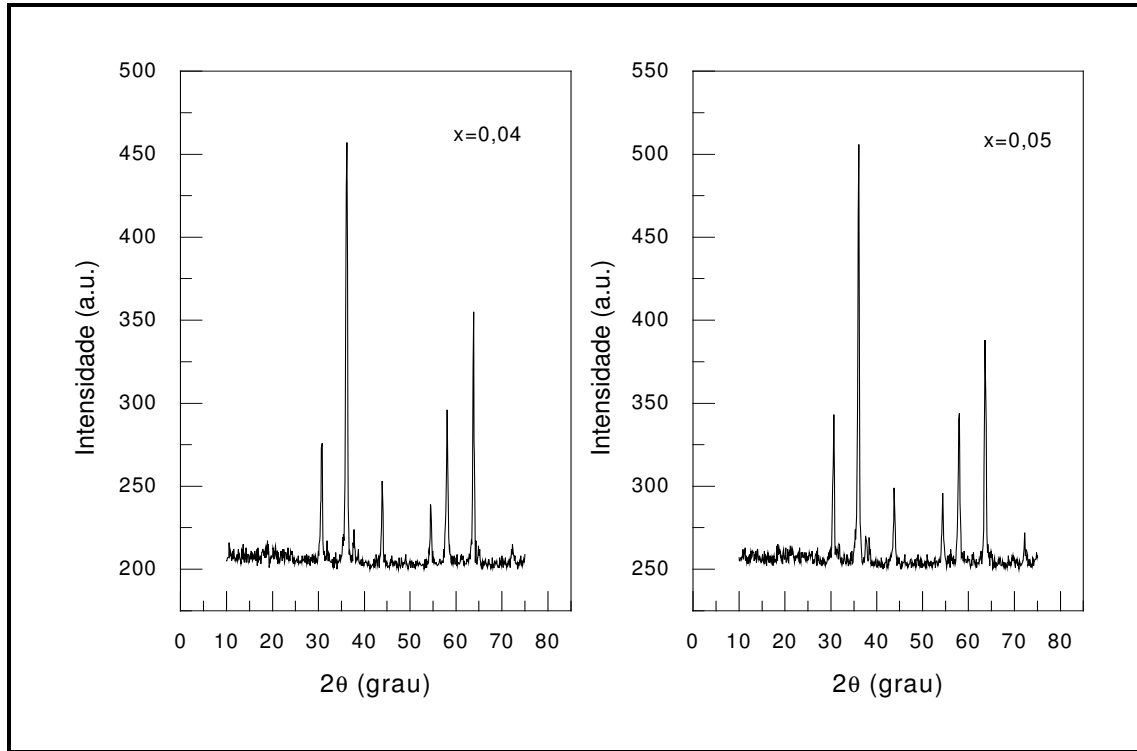


Figura 5.3- Espectros de difração de raio X das amostras de $\text{MgGa}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ obtidas com radiação de $\text{CuK}\alpha$ à temperatura ambiente com $x=0,04$ e $x=0,05$

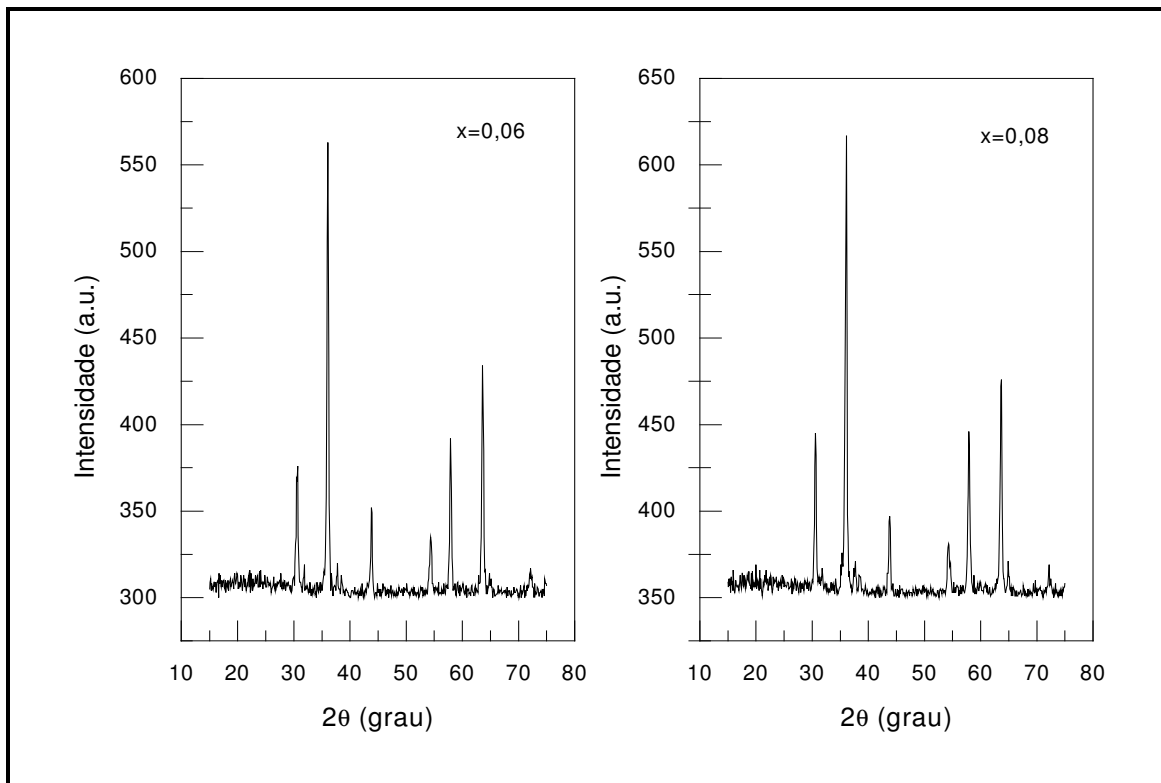


Figura 5.4- Espectros de difração de raio X das amostras de $\text{MgGa}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ obtidas com radiação de $\text{CuK}\alpha$ à temperatura ambiente com $x=0,06$ e $x=0,08$

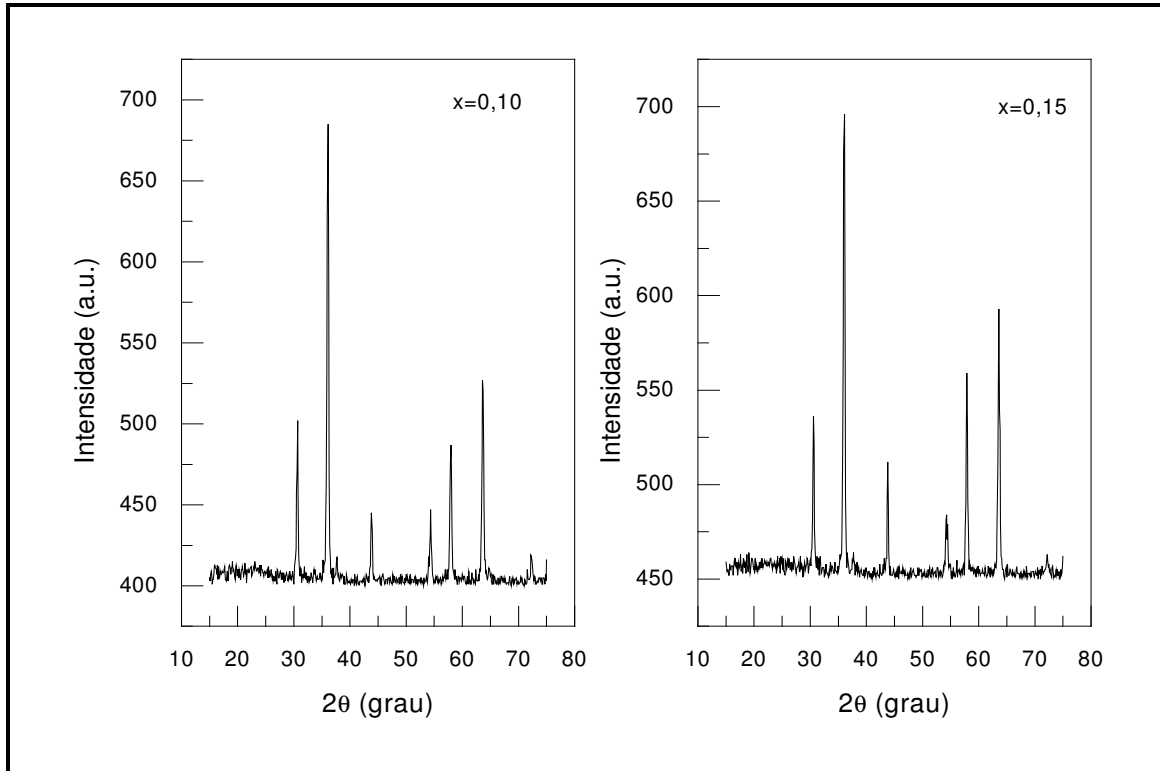


Figura 5.5- Espectros de difração de raio X das amostras de MgGa_{2-x}Fe_xO₄ obtidas com radiação de CuK_α à temperatura ambiente com x=0,10 e x=0,15

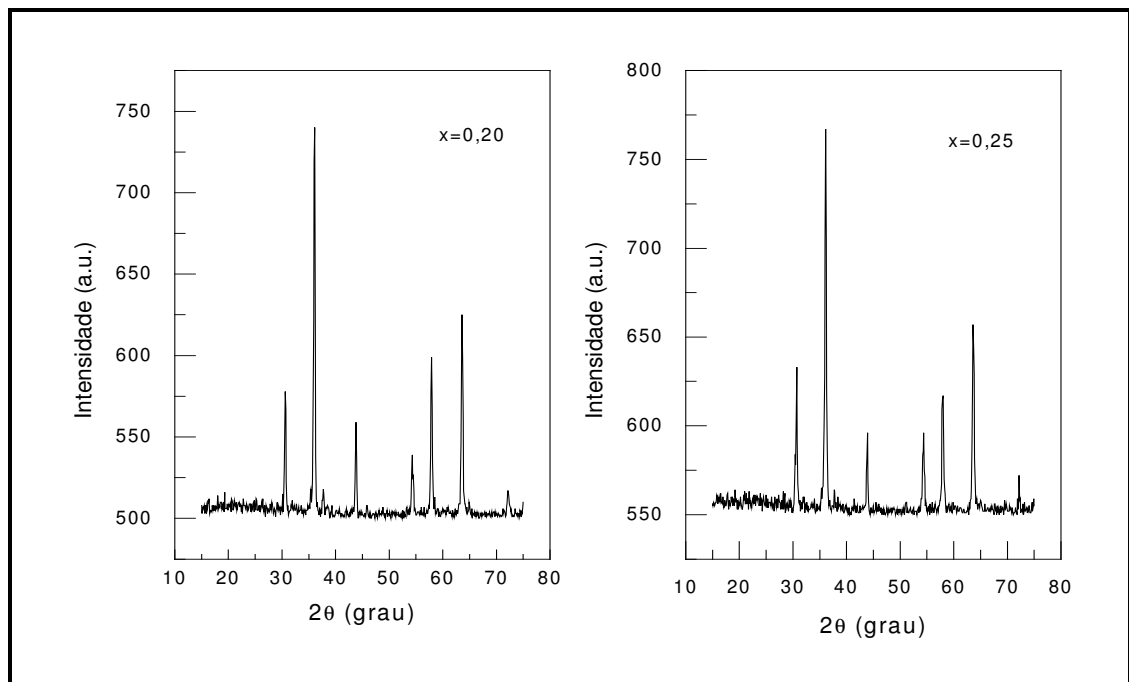


Figura 5.6- Espectros de difração de raio X das amostras de MgGa_{2-x}Fe_xO₄ obtidas com radiação de CuK_α à temperatura ambiente com x=0,20 e x=0,25

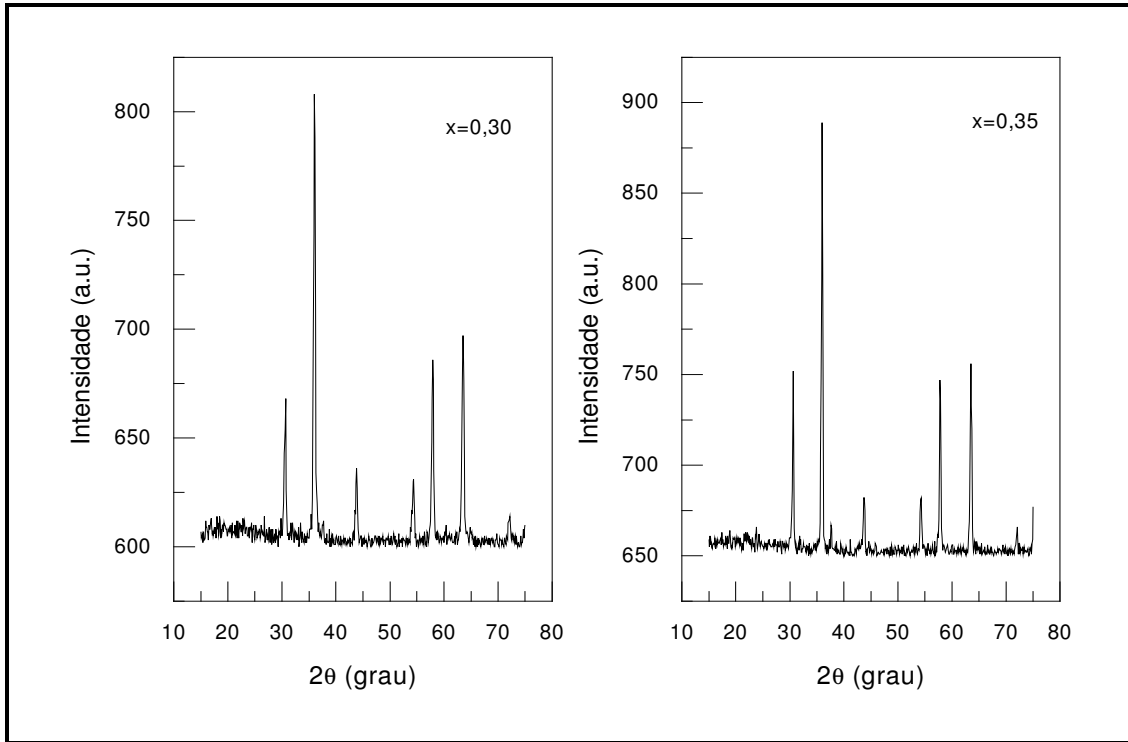


Figura 5.7- Espectros de difração de raio X das amostras de $\text{MgGa}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ obtidas com radiação de CuK_α à temperatura ambiente com $x=0,30$ e $x=0,35$

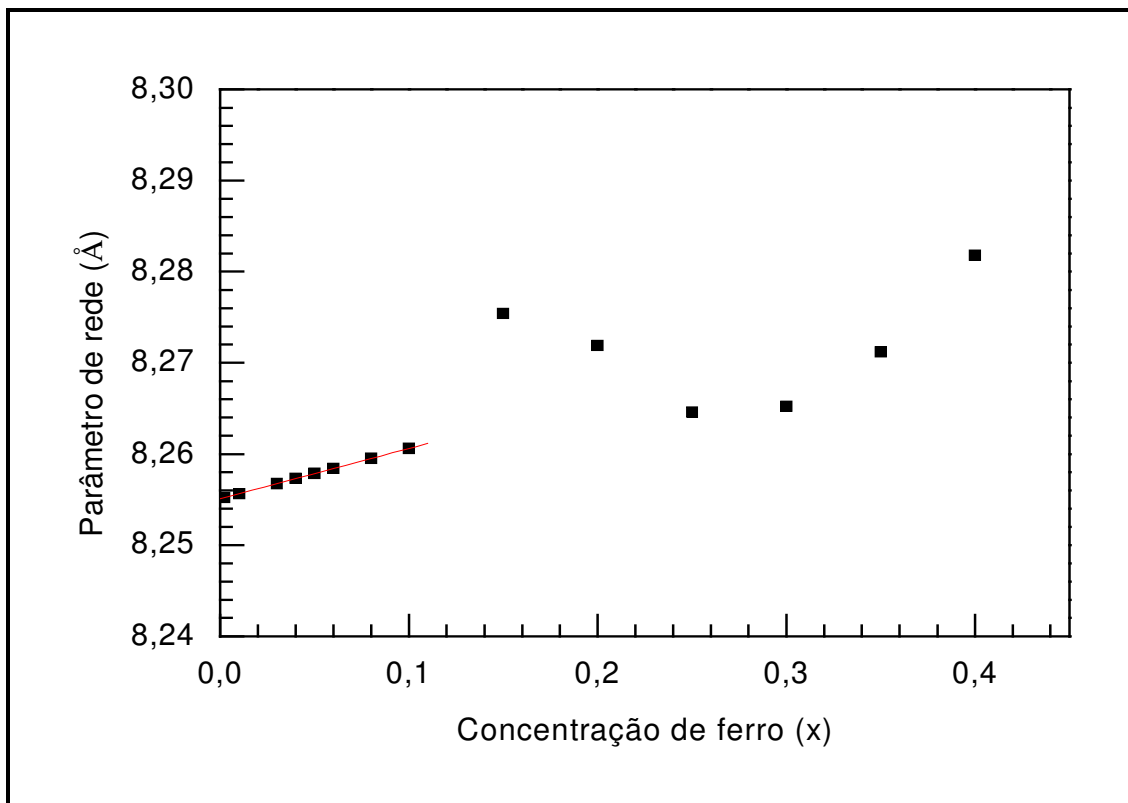


Figura 5.8 - Parâmetro da rede (a) em função da concentração de íons de ferro (x), para as amostras de $\text{MgGa}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$.

5.2. Discussão dos resultados das medidas magnéticas

Os dados extraídos do magnetômetro de amostra vibrante estão em momento magnético total em unidades eletromagnéticas (emu) e o campo magnético em Oersted (Oe).

A magnetização em Gauss pode ser determinada pelas equações (3) e (4). Na Figura 5.9 é apresentada às isotermas magnéticas destes materiais à temperatura ambiente. É possível observar que a amostra com $x = 0,002$ possui um comportamento típico de um material diamagnético, pois a susceptibilidade magnética nesta concentração de ferro é negativa. A partir de $x = 0,020$ o comportamento é de um material ferrimagnético embora nas concentrações de ferro mais elevadas tenda fracamente a saturação magnética. Observamos ainda que para campos magnéticos aplicados nulos a magnetização é nula.

Na Figura 5.10 apresentamos a magnetização de saturação (M_s), obtida pela equação (2), em função da concentração de ferro e observamos um crescimento da magnetização de saturação com o aumento da concentração de ferro [2].

A susceptibilidade magnética, χ , é obtida pela equação (1). A Figura 5.11 mostra o crescimento da susceptibilidade magnética em alto campo com o aumento da concentração de ferro.

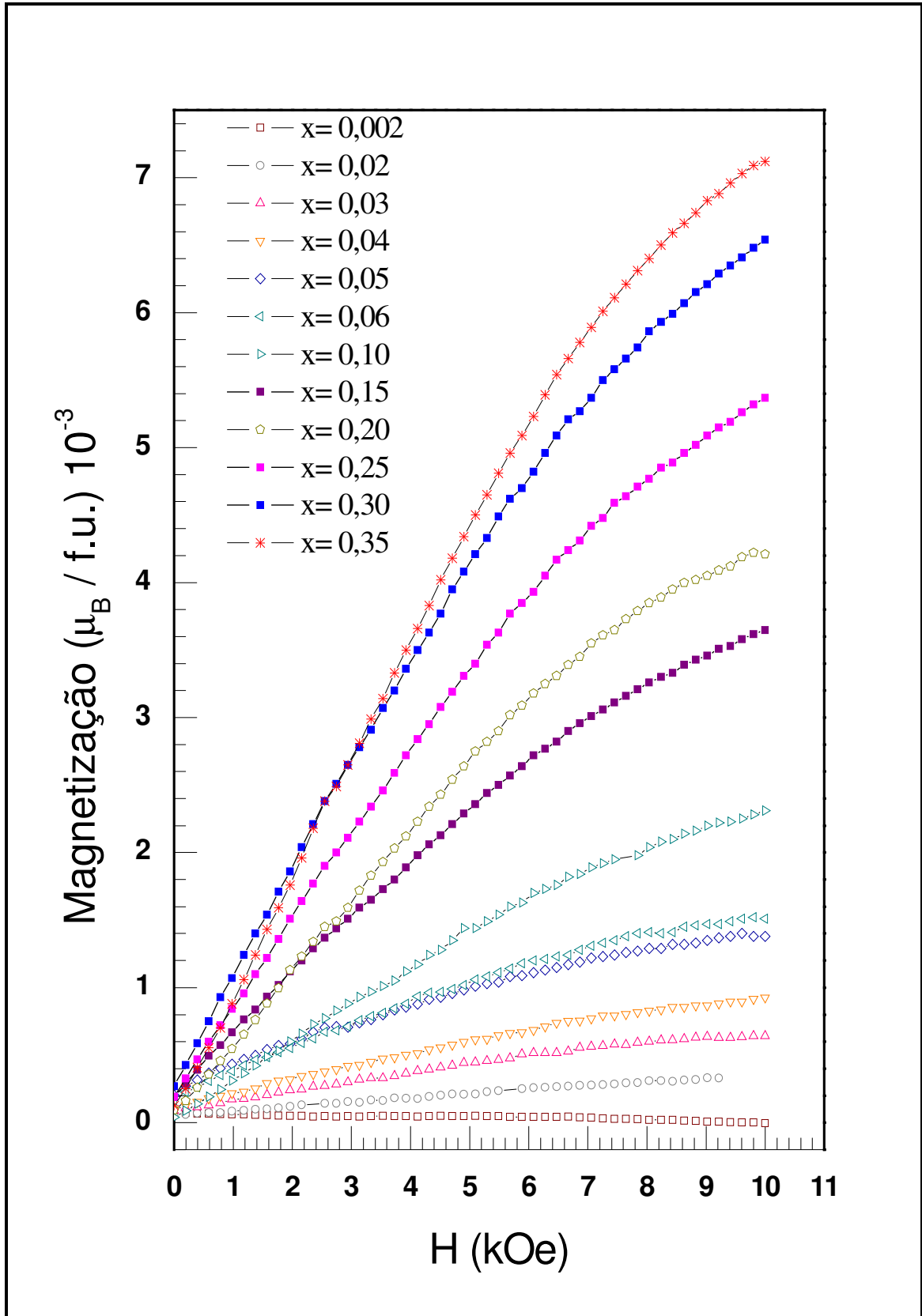


Figura 5.9- Isothermas magnéticas, a temperatura ambiente, para as amostras de MgGa_{2-x}Fe_xO₄. O número que aparece indica a concentração de íons de ferro.

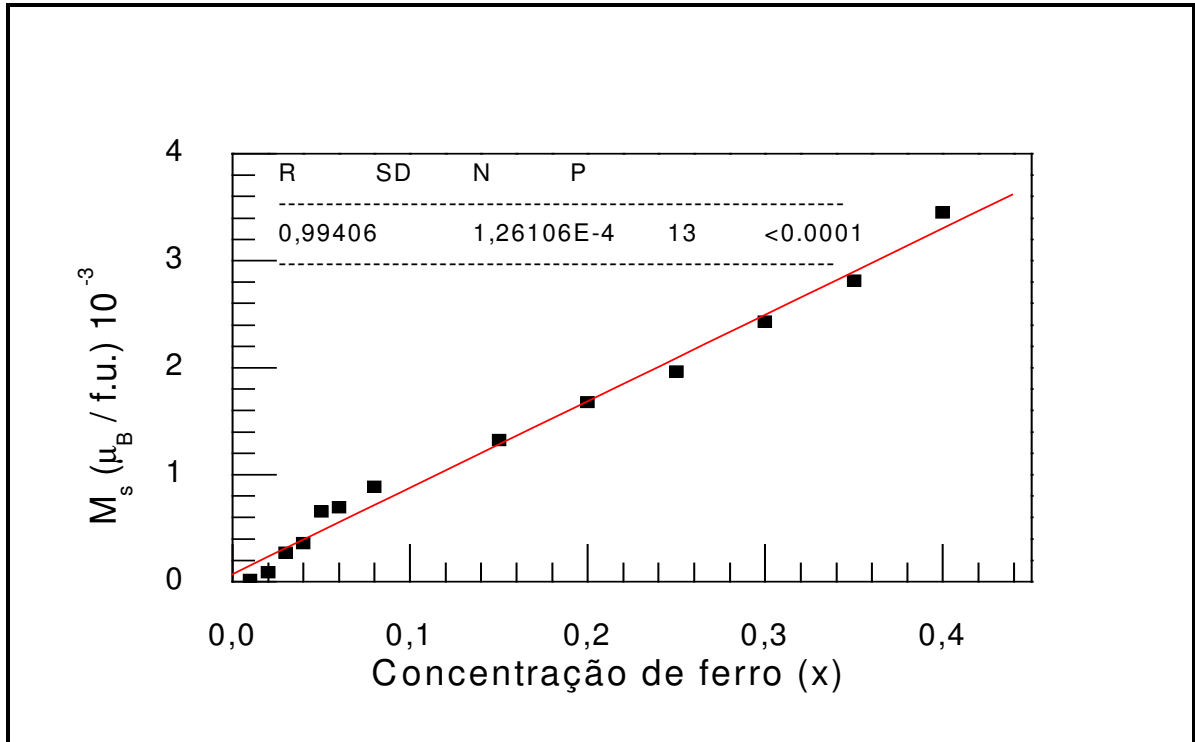


Figura 5.10 - Magnetização de saturação (M_s), das amostras de $\text{MgGa}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$, em função da concentração de íons de ferro.

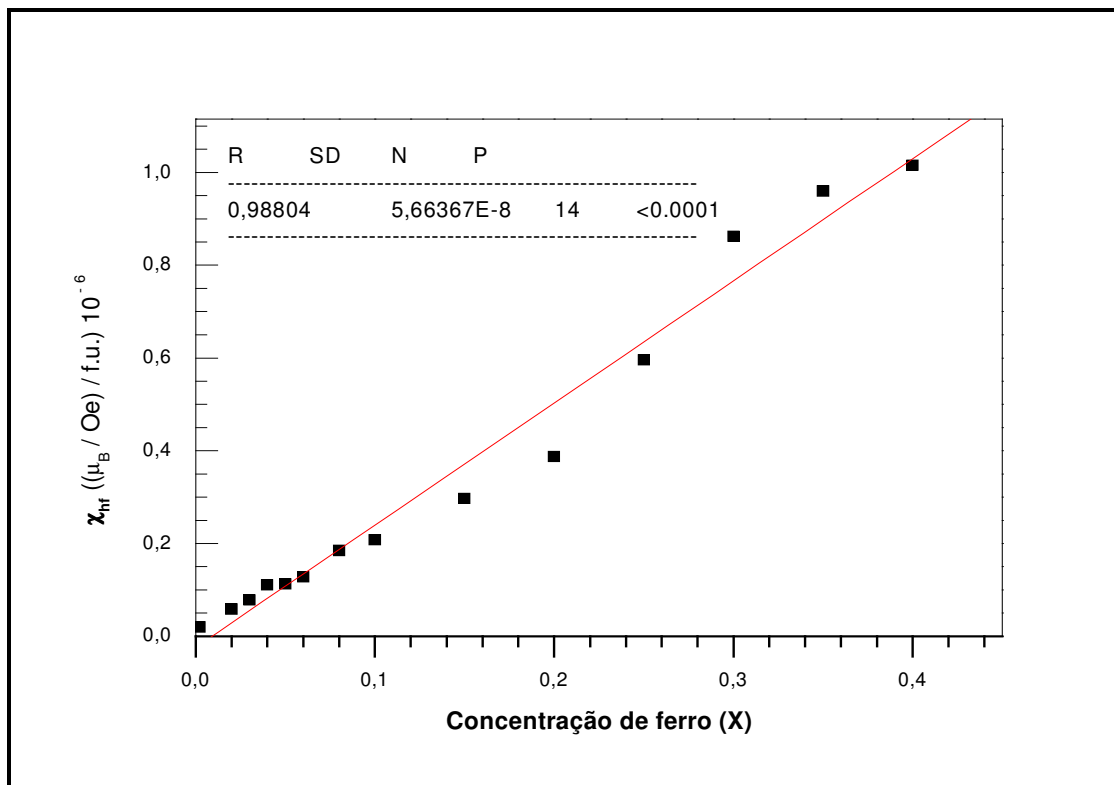


Figura 5.11- Suscetibilidade magnética de campo alto (χ), das amostras de $\text{MgGa}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$, função da concentração de íons de ferro.

Na Figura 5.12 é apresentada às curvas termomagnéticas, acima da temperatura de Curie o comportamento se torna linear, mostrando um comportamento paramagnético [39,40].

Nas amostras com $x = 0,002$ até a com $x = 0,020$ podemos observar um comportamento típico de materiais ferrimagnéticos (curvas que apresentam a concavidade para baixo). Na amostra com $x = 0,040$ podemos observar que a concavidade não é bem definida.

A partir da amostra com $x = 0,050$ observamos uma mudança na concavidade das curvas com características de material paramagnético.

Os momentos magnéticos atômicos são livres para girar, dessa forma, com o aumento da temperatura, o 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 momentos térmicos atômicos vão ao contrário das forças de pareamento entre os momentos de dipolo magnético, causando um desalinhamento do dipolo, independente do fato de um campo externo estar presente. As regiões dos domínios desaparecem e o material se torna simplesmente paramagnético. Através da derivada das curvas termomagnéticas obtem-se a temperatura de Curie, assim as curvas da análise termomagnética das amostras entre $0,002 \leq x \leq 0,35$ apresentaram a mesma temperatura de Curie de 503 K.

Na Figura 5.12 podemos perceber que a magnetização de saturação é máxima para 300 K, em cujas condições as vibrações térmicas são mínimas. Com o aumento da temperatura, a magnetização de saturação diminui gradualmente, e então cai abruptamente para zero.

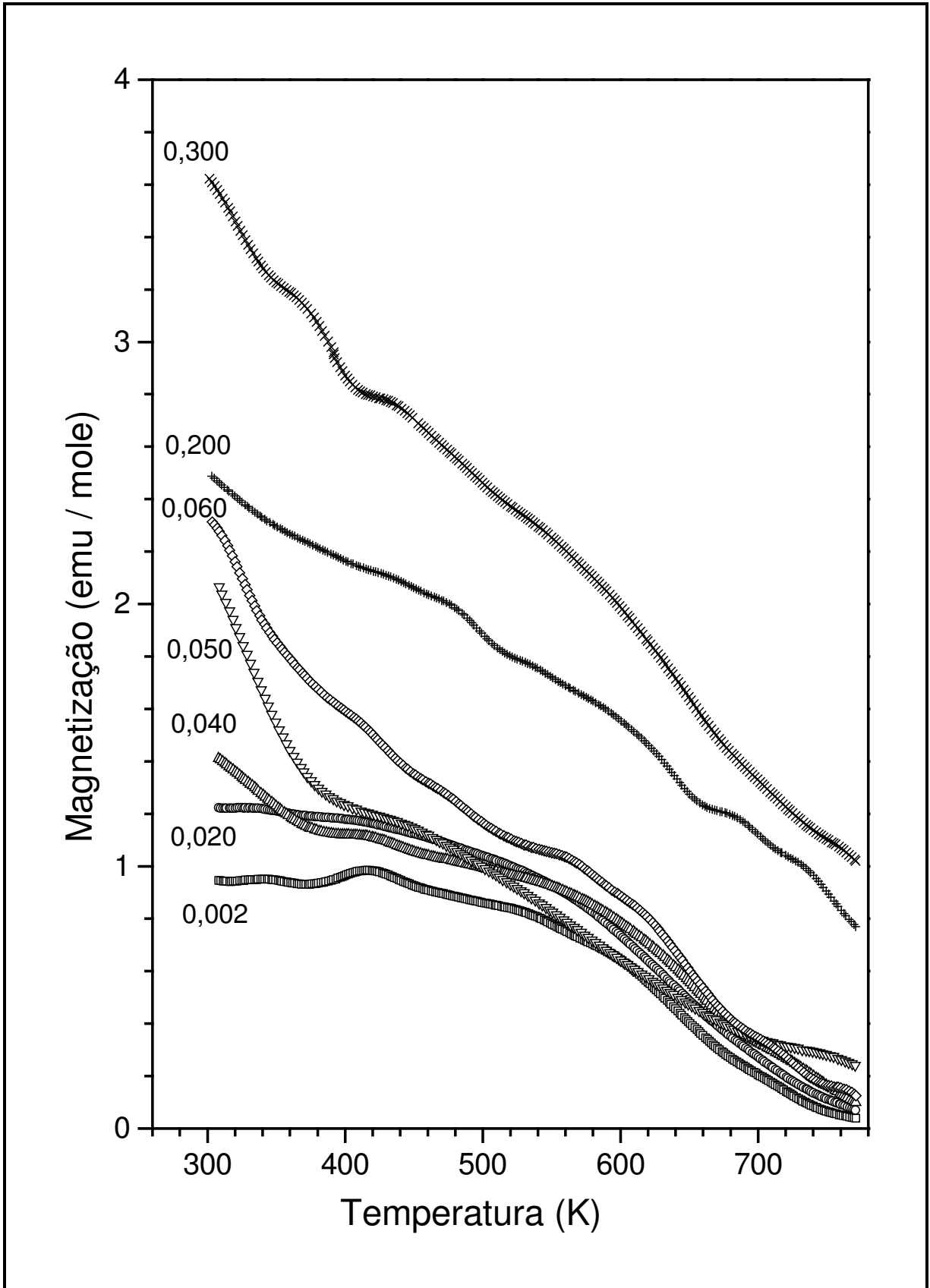


Figura 5.12- Curvas de análise termomagnética para as amostras de $\text{MgGa}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$. O número que aparece indica a concentração de íons de ferro.

5.2.1. Ciclo de Histerese

Nas Figuras 5.13 a 5.19 são apresentadas às curvas de histerese magnética para as amostras investigadas, com um campo magnético de 10 kOe.

Pudemos perceber com a concentração de $x=0,02$ a histerese não é bem definida e com o aumento da concentração de ferro, as amostras possuem comportamento de um material magnético mole: um ciclo de histerese fino e estreito, com uma área no interior do ciclo de histerese considerada pequena. Conseqüentemente este material deve possuir uma elevada permeabilidade inicial, além de uma baixa coercividade [4].

Como a ferrita de $\text{MgGa}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ é considerado um material magnético mole, este material pode ser aplicado em dispositivos de baixa frequência como motores, geradores, núcleos de transformadores.

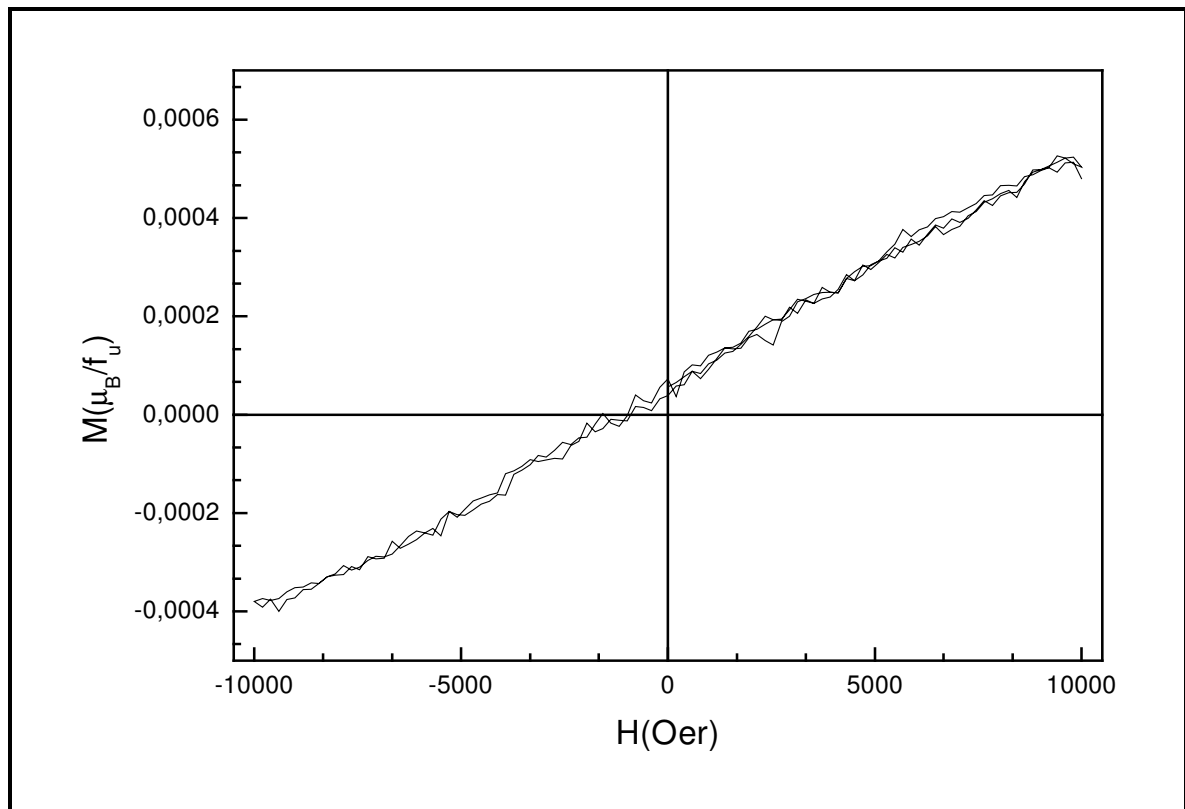


Figura 5.13- Ciclo de histerese para a amostra com $x=0,02$

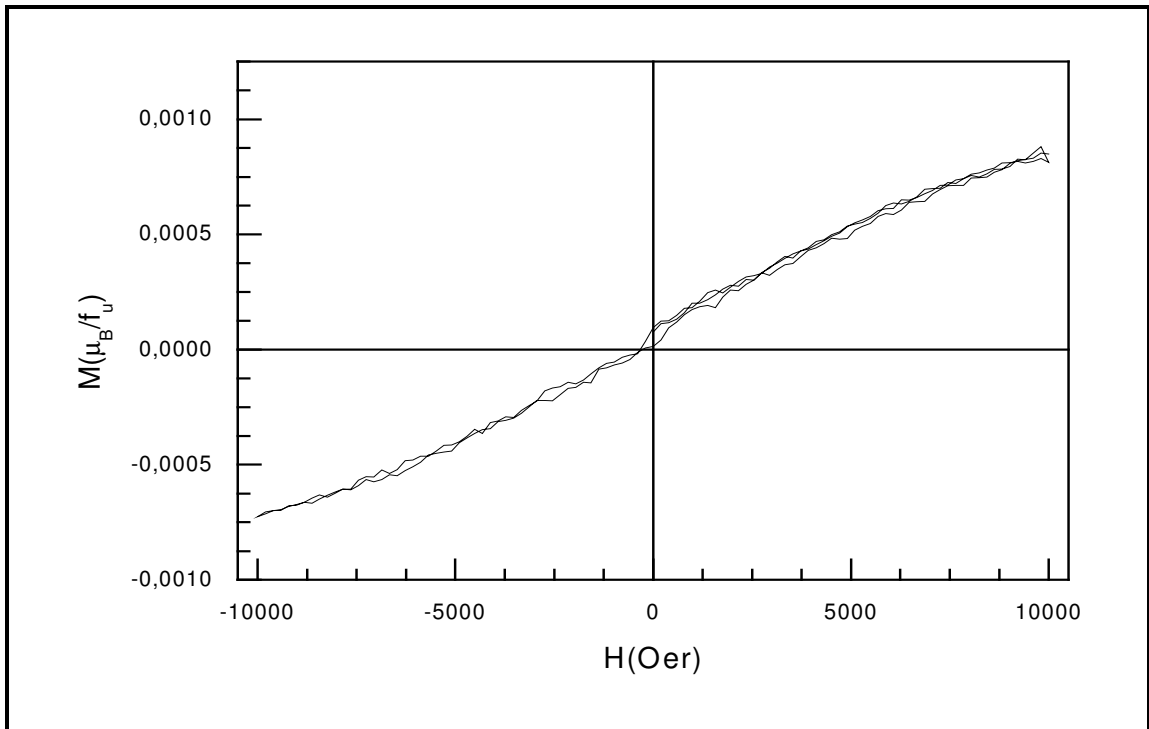


Figura 5.14- Ciclo de histerese para a amostra com $x=0,03$

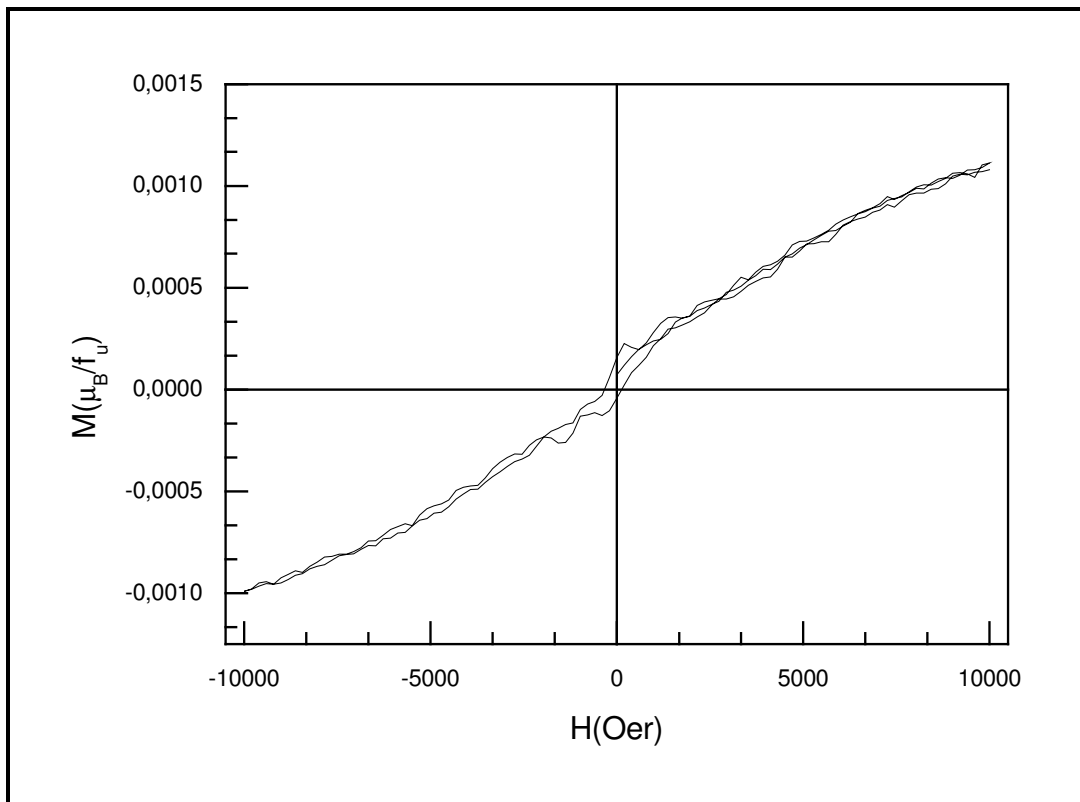


Figura 5.15- Ciclo de histerese para a amostra com $x=0,04$

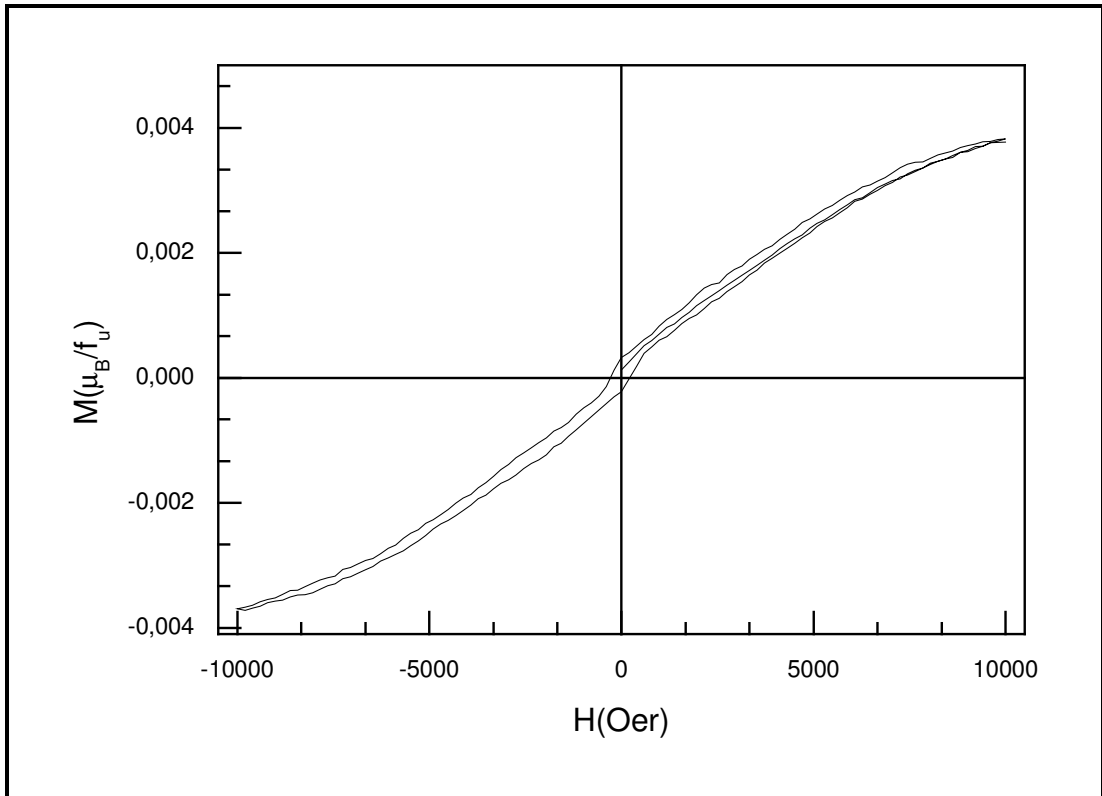


Figura 5.16- Ciclo de histerese para a amostra com $x=0,15$

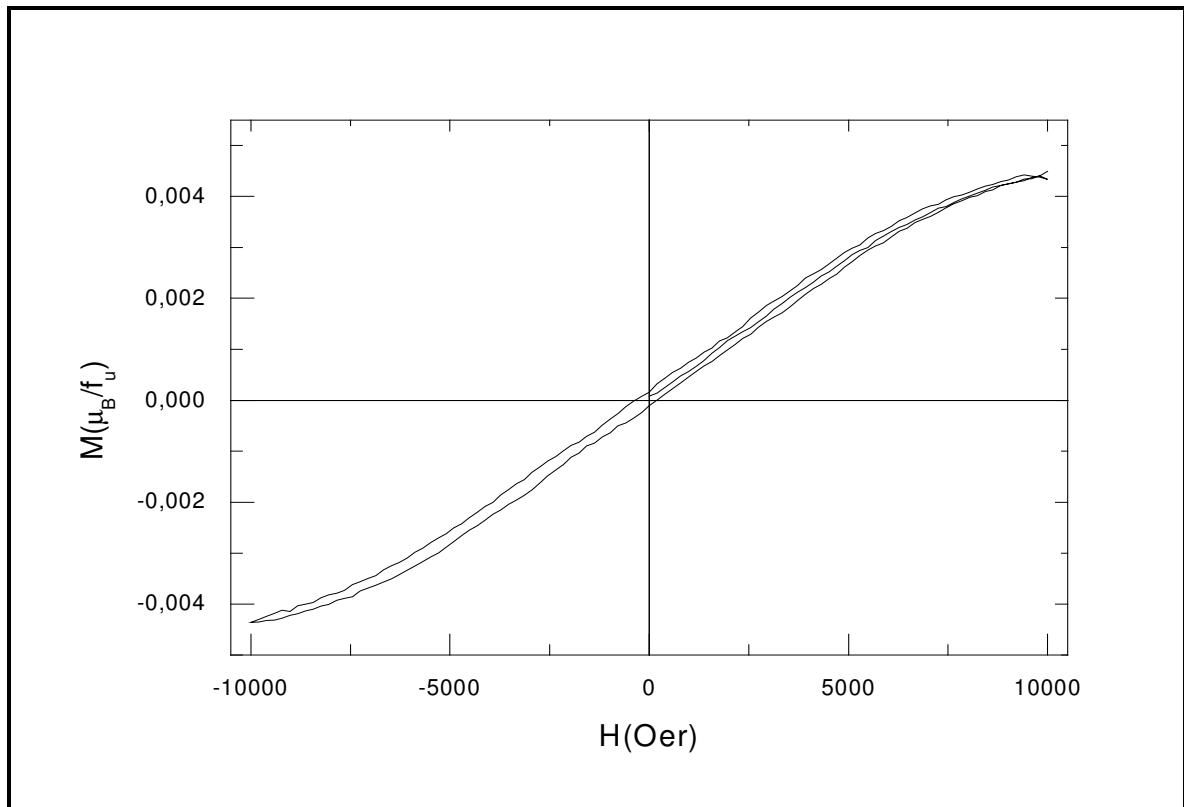


Figura 5.17- Ciclo de histerese para a amostra com $x=0,20$

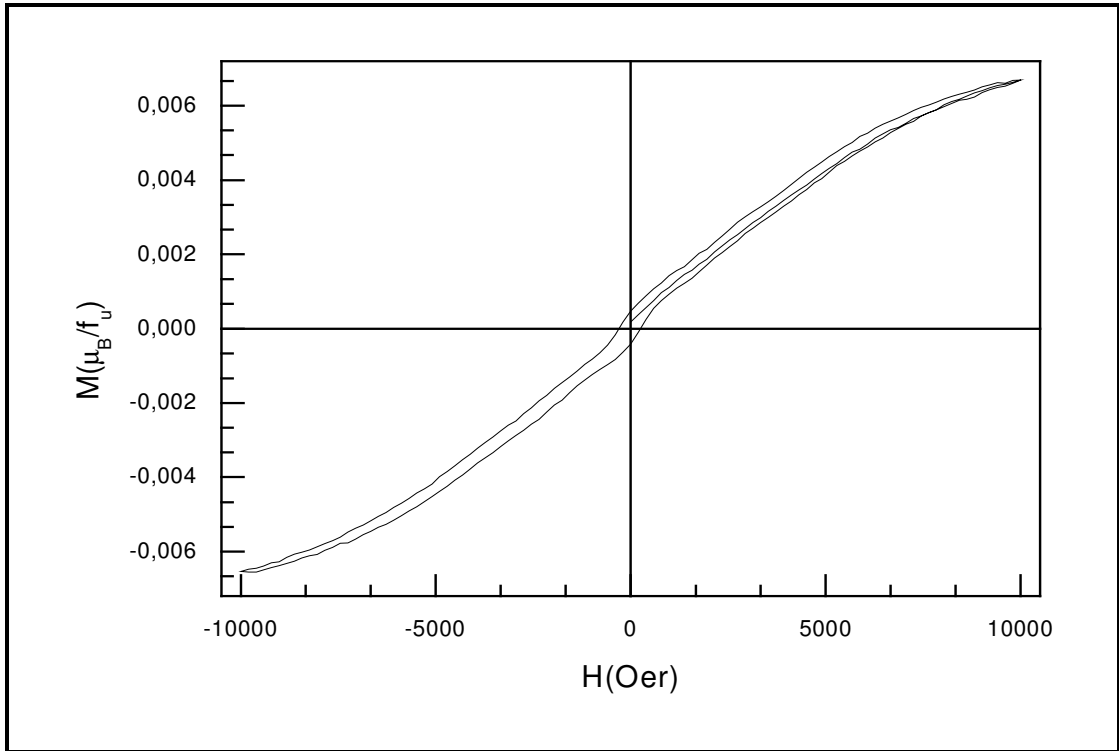


Figura 5.18- Ciclo de histerese para a amostra com $x=0,30$

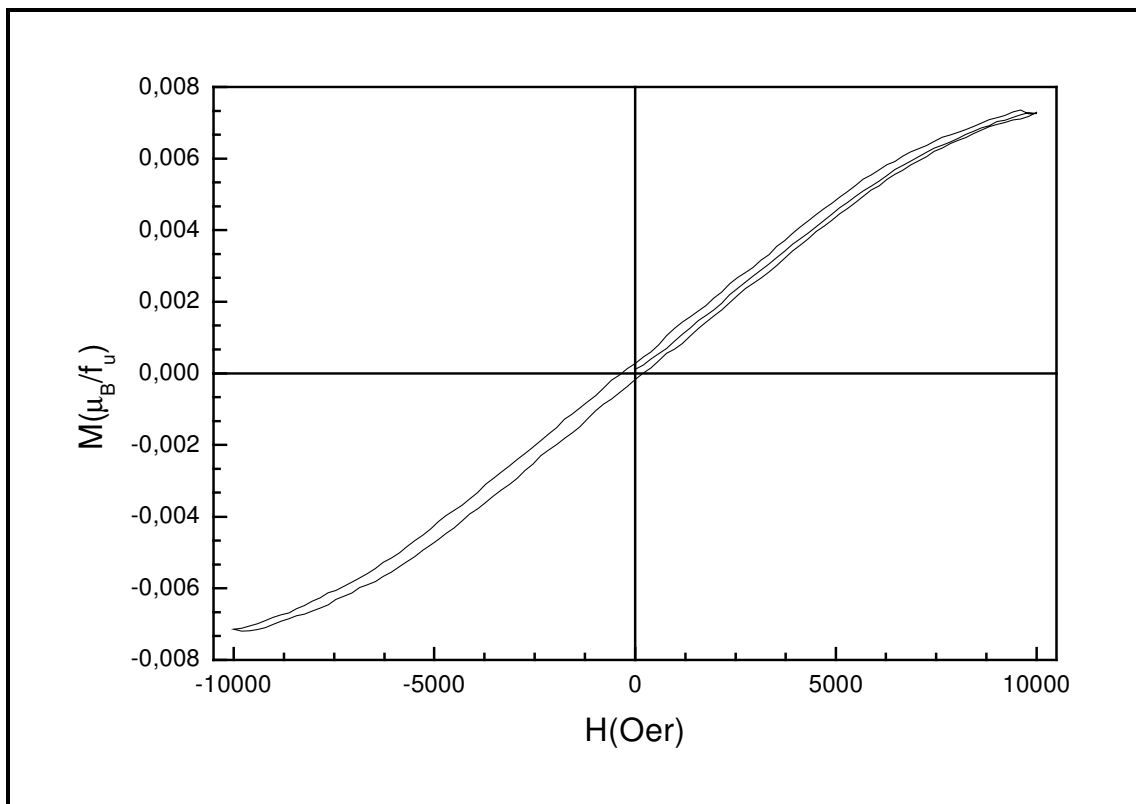


Figura 5.19- Ciclo de histerese para a amostra com $x=0,35$

5.3 Discussão dos resultados das medidas elétricas

5.3.1. Curva I x V, sem o filme de prata

Determinamos experimentalmente a corrente (I) em função da diferença de potencial (V) para as amostras investigadas. Inicialmente, realizamos medidas de 0 a 40 V, com passo de 10 V, primeiramente a temperatura ambiente até 320 °C, conforme apresentado nas Figuras 5.20 a 5.24. O contato foi garantido através de pressão mecânica dos eletrodos metálicos contra a amostra.

Em geral a lei de Ohm não é obedecida, no caso em que $I = I(V)$ é representada como $V = RI$. No caso que $R(V) = R_0$, constante, a curva é uma reta e a resistência não depende da tensão aplicada, neste caso a amostra é denominada ôhmica [41]. Pudemos perceber que para esta faixa de temperatura e tensão as amostras apresentaram comportamento de um semicondutor a altas temperaturas.

Através das curvas corrente em função da diferença de tensão aplicada na amostra obtemos o coeficiente angular da reta através do programa Origin Pro 7.0, que é considerado o inverso da resistência. Com os valores dos diâmetros e das espessuras das amostras, podemos calcular a resistividade elétrica através equação (16).

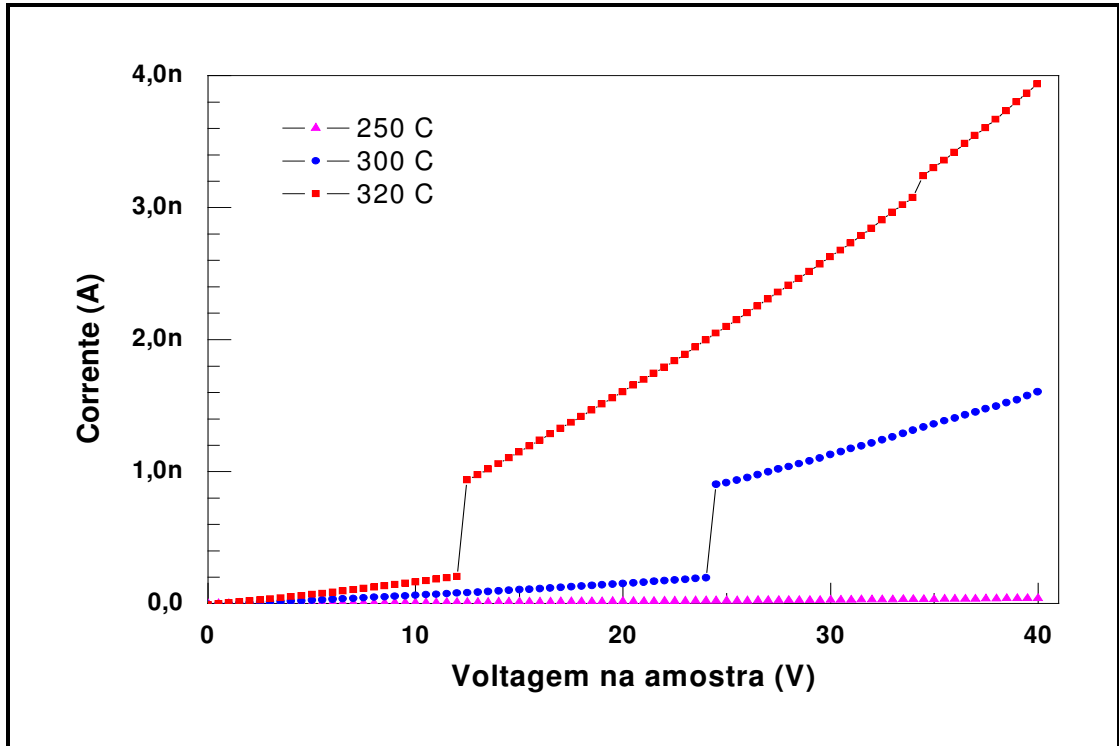


Figura 5.20- Gráfico da Curva corrente (I) Versus Voltagem (V) para $x=0,15$.

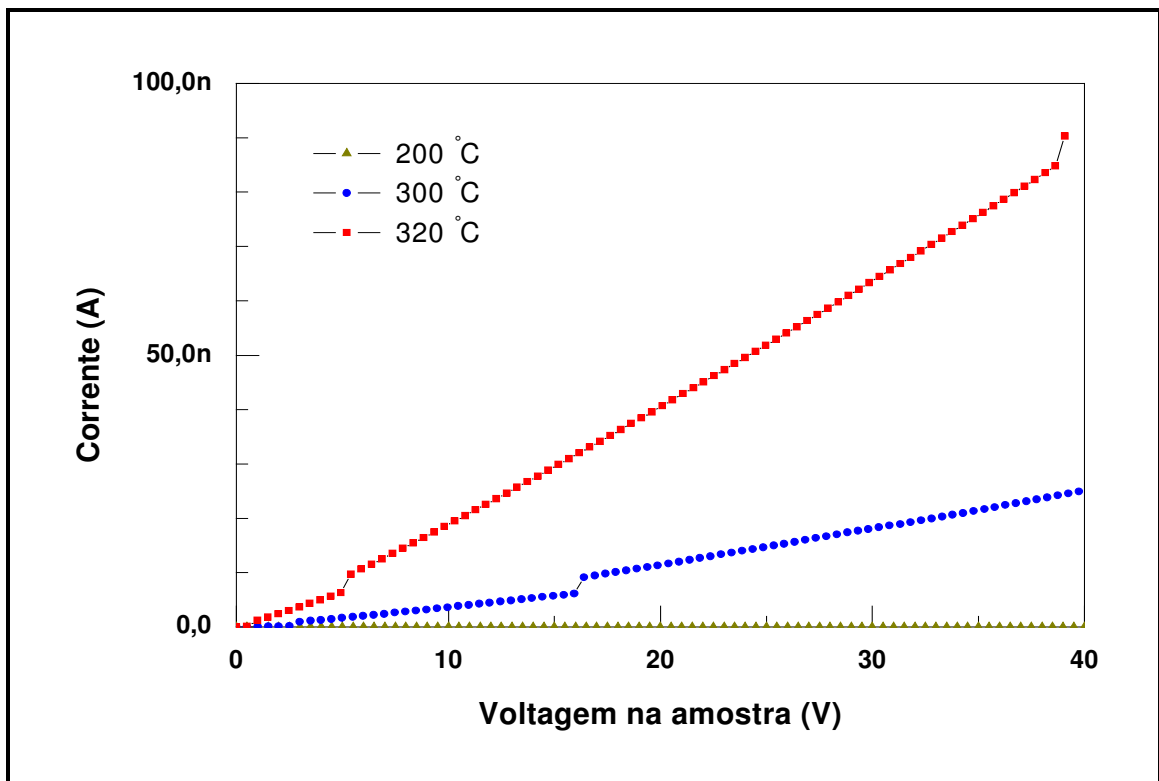


Figura 5.21- Gráfico da Curva corrente (I) Versus Voltagem (V) para $x=0,20$.

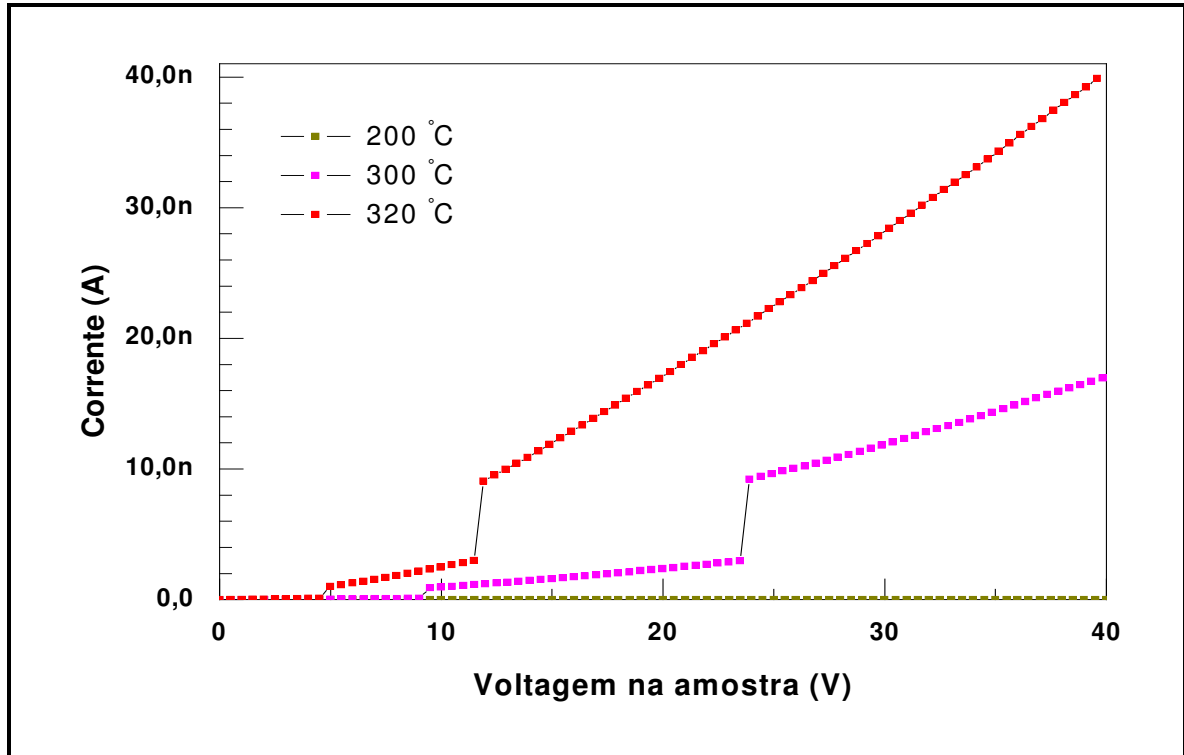


Figura 5.22- Gráfico da Curva corrente (I) Versus Voltagem (V) para $x=0,25$.

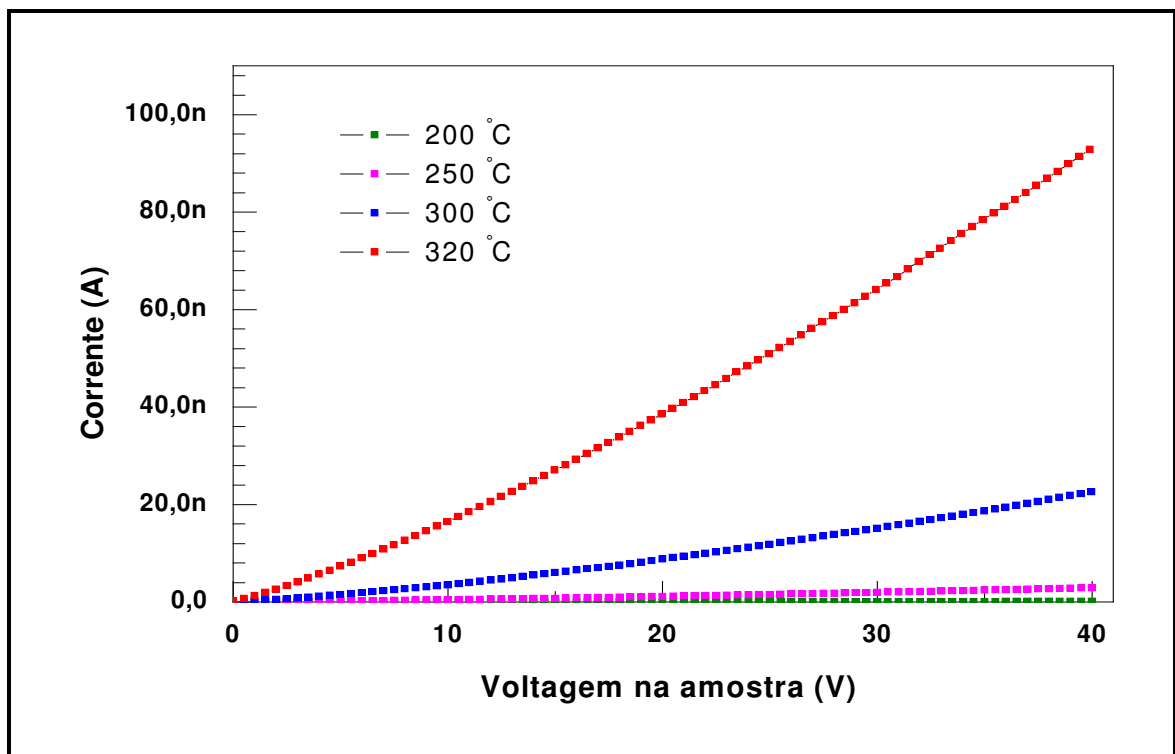


Figura 5.23- Gráfico da Curva corrente (I) Versus Voltagem (V) para $x=0,30$.

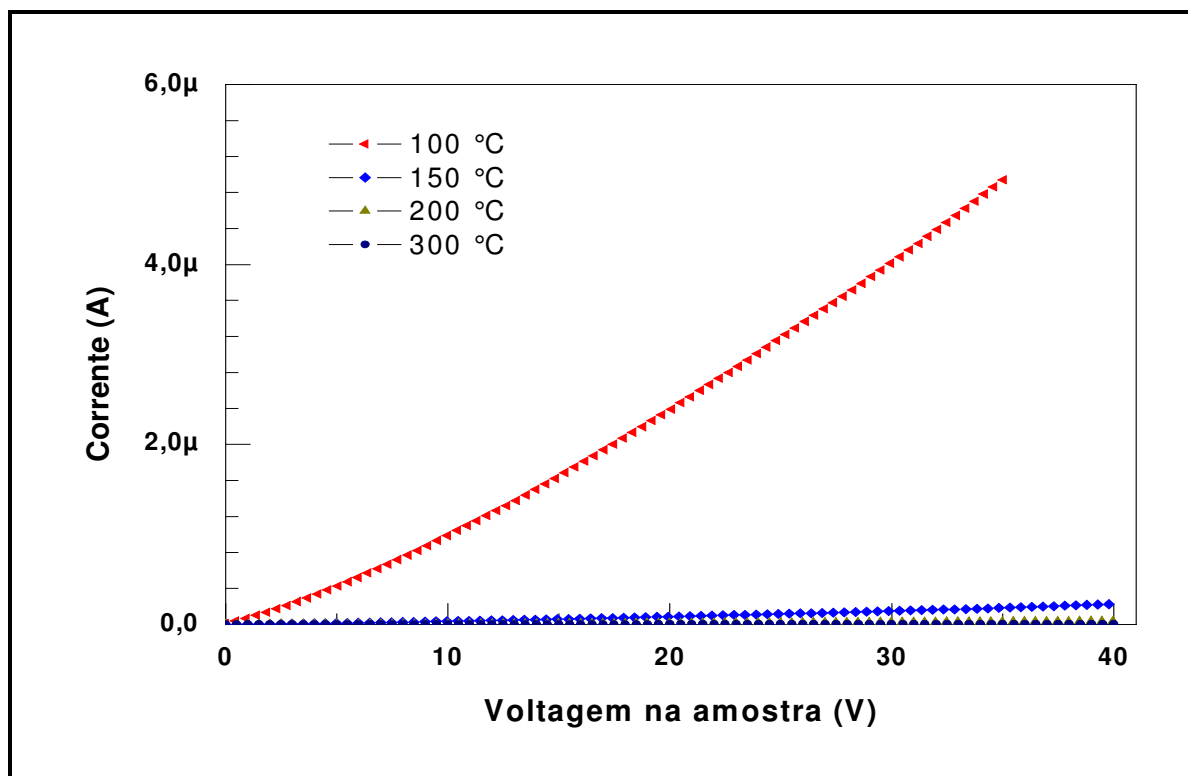


Figura 5.24- Gráfico da Curva corrente (I) Versus Voltagem (V) para $x=0,35$.

5.3.2. Curva I x V, com o filme de prata

Determinamos experimentalmente a corrente (I) em função da diferença de potencial (V) para as amostras com $x=0,020$; $0,08$; $0,15$; $0,20$; $0,25$ e $0,30$. Foram feitas medidas de 0 a 40V, com passo de 10V, primeiramente a temperatura ambiente até $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, conforme apresentada nas figuras 5.25 a 5.30. Um filme de prata foi usado na parte superior e inferior das amostras para ocorrer um bom contato ôhmico. As curvas apresentaram comportamento ôhmico nesta faixa de voltagem e temperatura.

Através das curvas corrente em função da diferença de tensão aplicada na amostra obtemos o coeficiente angular da reta através do programa Origin Pro7.0, que é considerado o inverso da resistência. Com os valores dos diâmetros e das espessuras das amostras, podemos calcular a resistividade elétrica através equação (16).

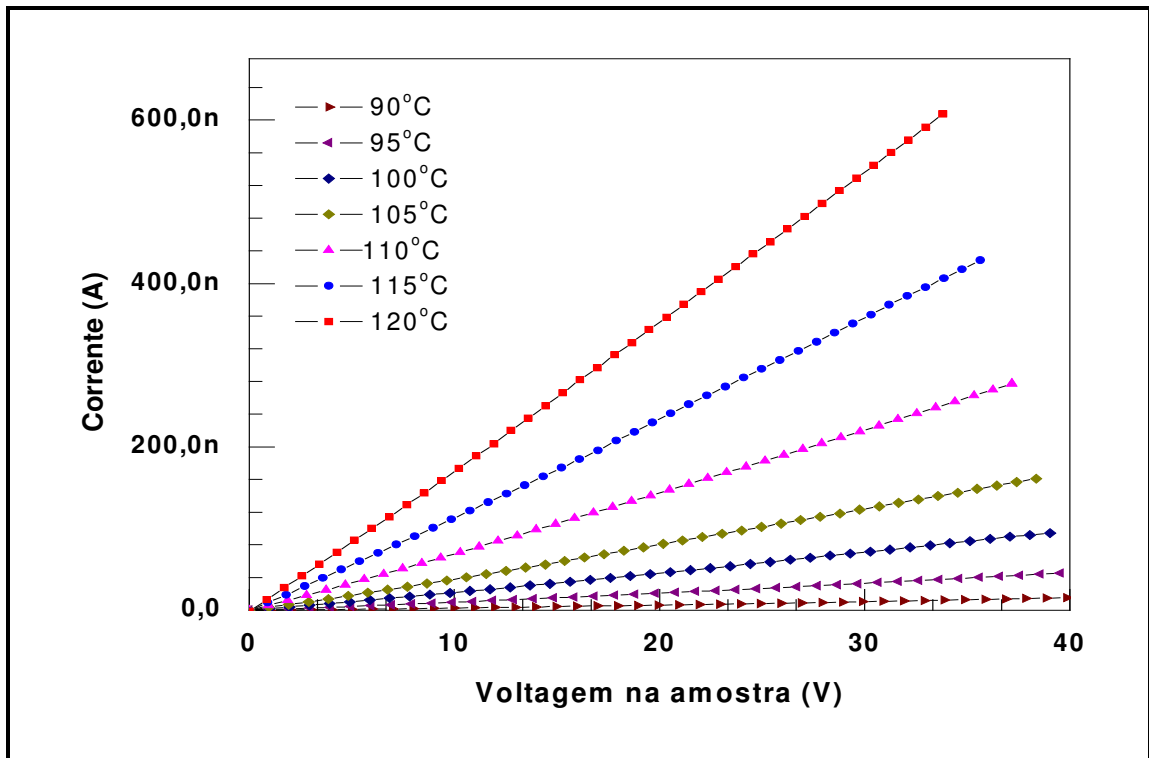


Figura 5.25- Gráfico da Curva corrente (I) Versus Voltagem (V) para $x=0,02$.

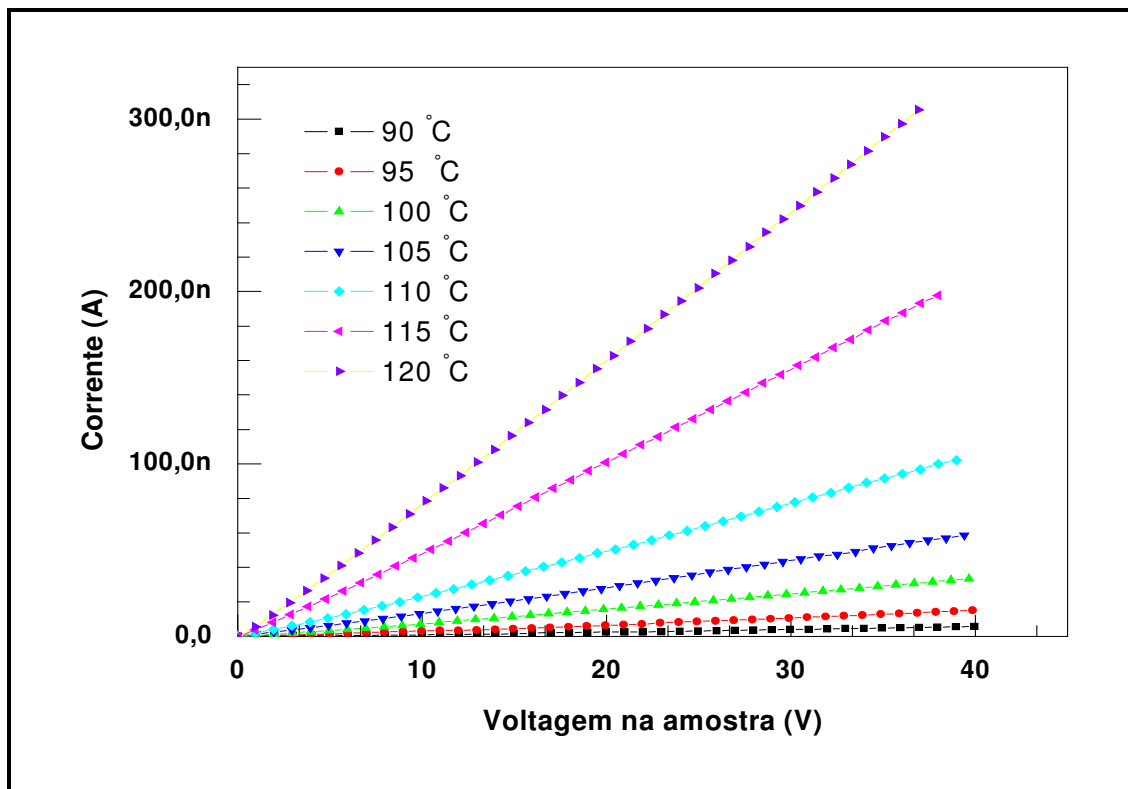


Figura 5.26 - Gráfico da Curva corrente (I) Versus Voltagem (V) para $x=0,08$.

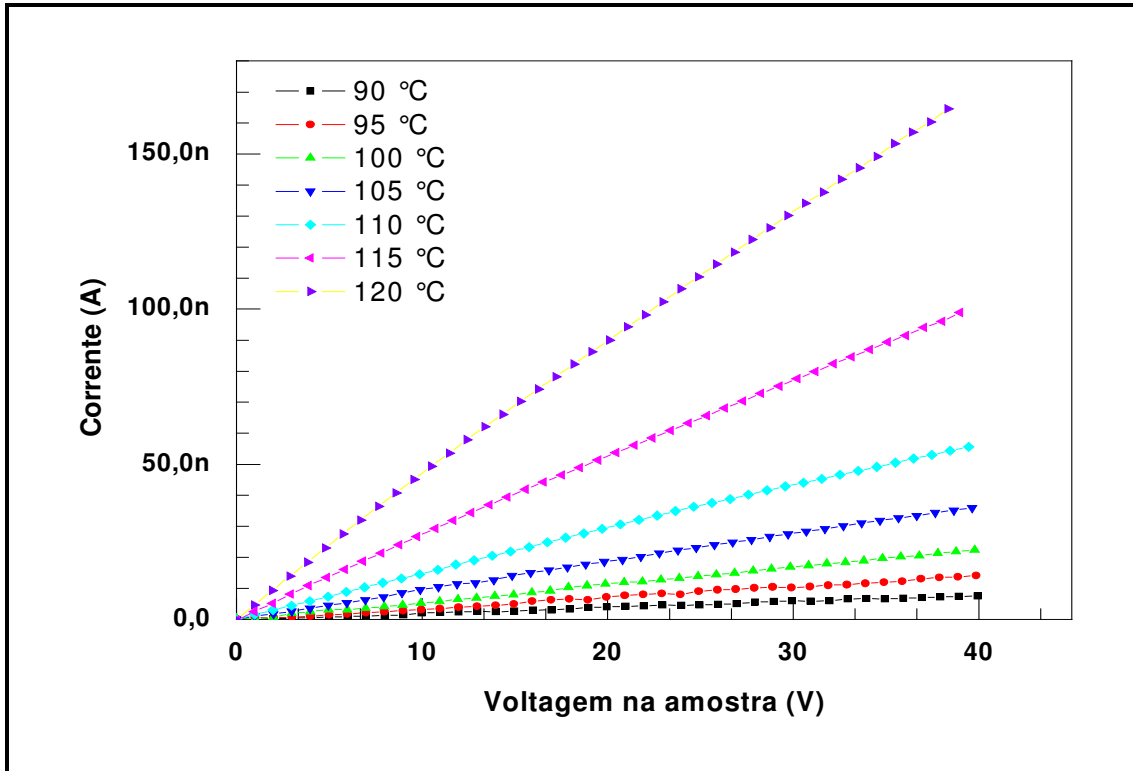


Figura 5.27. - Gráfico da Curva corrente (I) Versus Voltagem (V) para $x=0,15$.

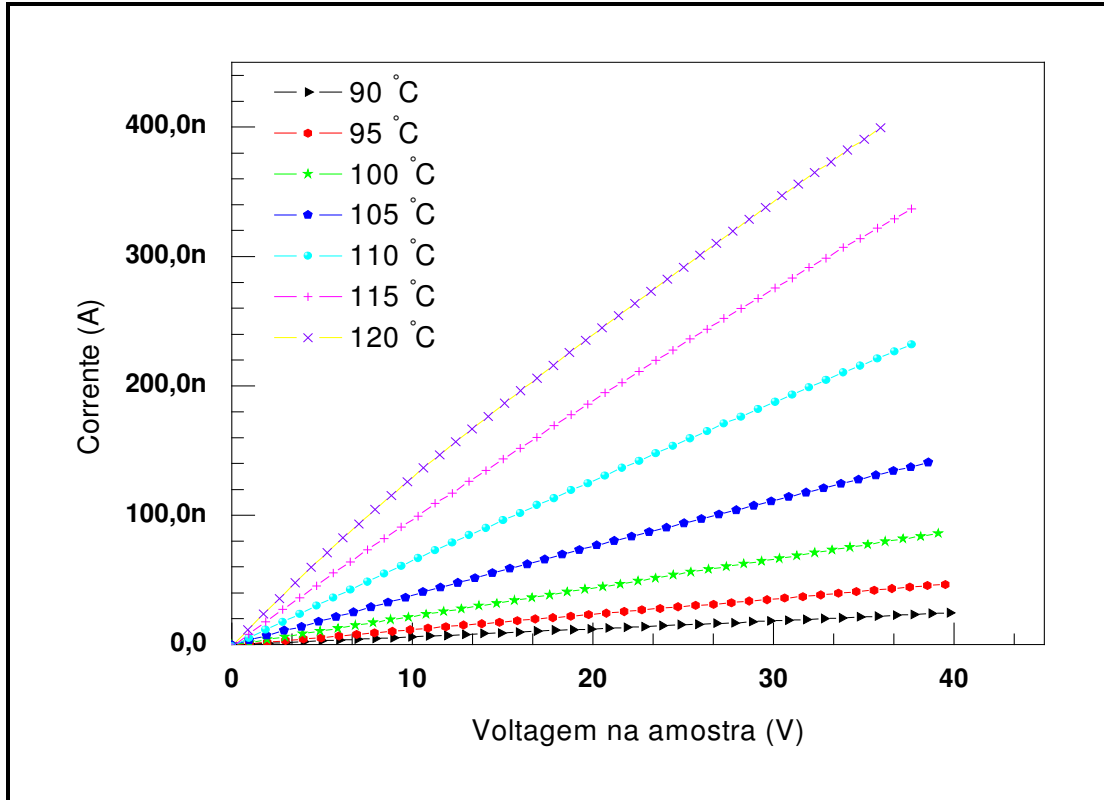


Figura 5.28. - Gráfico da Curva corrente (I) Versus Voltagem (V) para $x=0,20$.

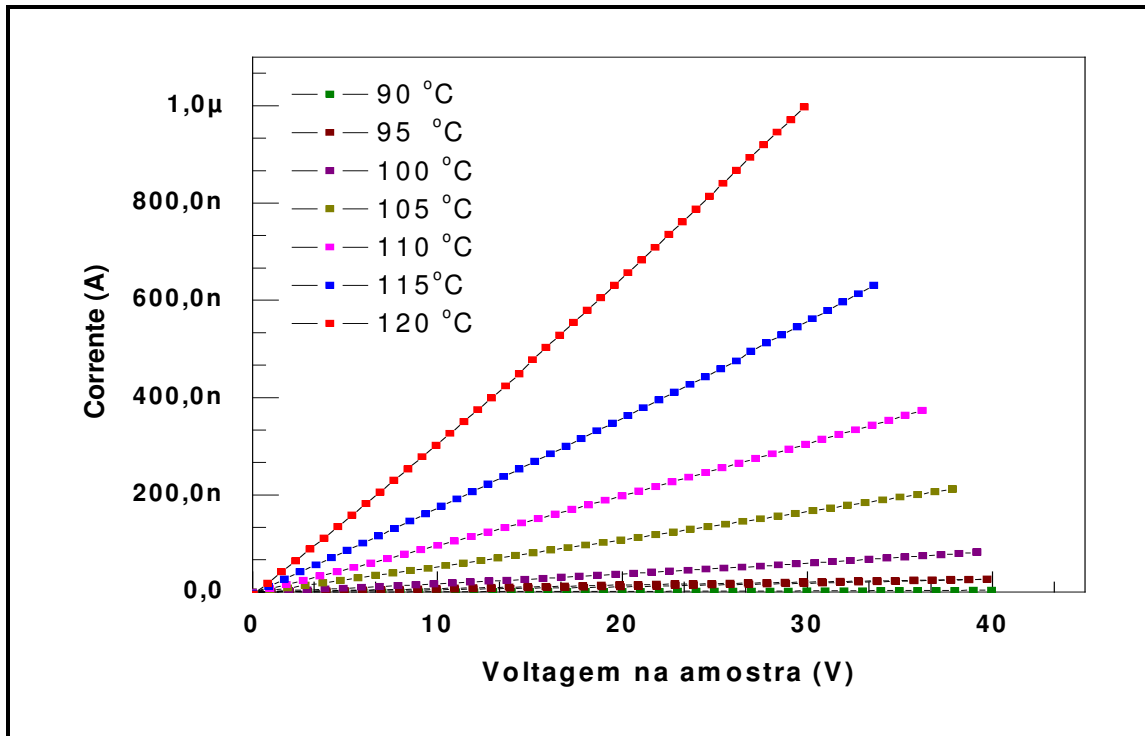


Figura 5.29. - Gráfico da Curva corrente (I) versus Voltagem (V) para $x=0,25$.

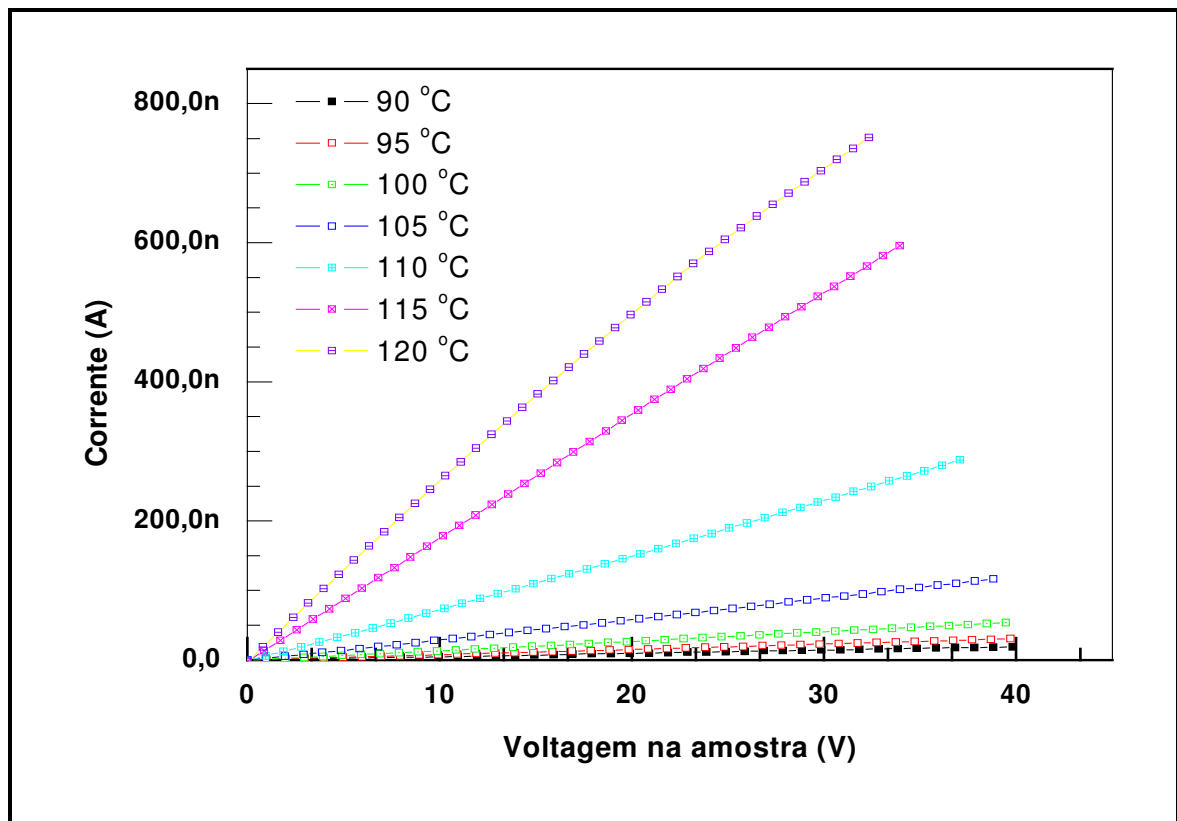


Figura 5.30. - Gráfico da Curva corrente (I) Versus Voltagem (V) para $x=0,30$

O mecanismo de condução por saltos pode ser classificado em três modelos distintos: pelo modelo de Arrhenius (*saltos entre primeiros vizinhos*), pelo modelo de Mott (*saltos de alcance variado*) e pelo modelo de Efros-Shklovskii (*Tunelamento limitado pela energia de portadores de carga*). As medidas da condutividade elétrica foram realizadas entre as temperaturas a temperatura ambiente a 120 °C, entretanto, o efeito do contato amostra-eletrodo metálico foi devidamente considerado. A superfície da amostra foi preparada com um polimento e o contato foi garantido através de um filme de prata usado na parte superior e inferior nas amostras para ocorrer um bom contato ôhmico [27]. Logo após, foi realizado um tratamento térmico nas amostras a fim de se eliminar o solvente do filme de prata.

Os gráficos apresentados nas figuras de 5.31 a 5.42, para as amostras $x = 0,02; 0,08; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30$, mostram nossa tentativa de enquadrar nossos resultados num destes modelos. Usamos sempre a escala logarítmica no eixo das ordenadas e os seguintes expoentes da temperatura no eixo da abscissa: para o modelo de Arrhenius (T^{-1}), para o modelo de Mott ($T^{-1/4}$) e o modelo de Efros-Shklovskii ($T^{-1/2}$). O gráfico que apresenta seus pontos mais alinhados, comportamento linear, nos indica o mecanismo dominante mais provável.

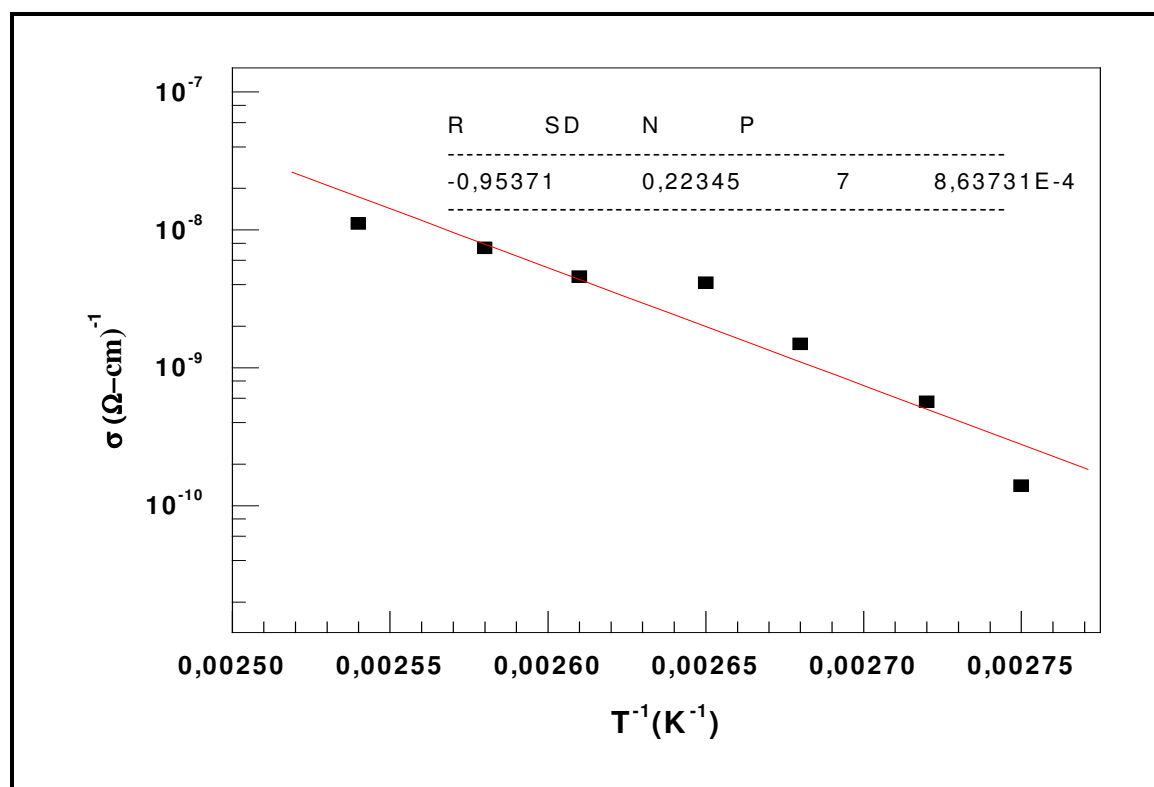


Figura 5.31. – Gráfico de Arrhenius para a amostra com $x=0,02$.

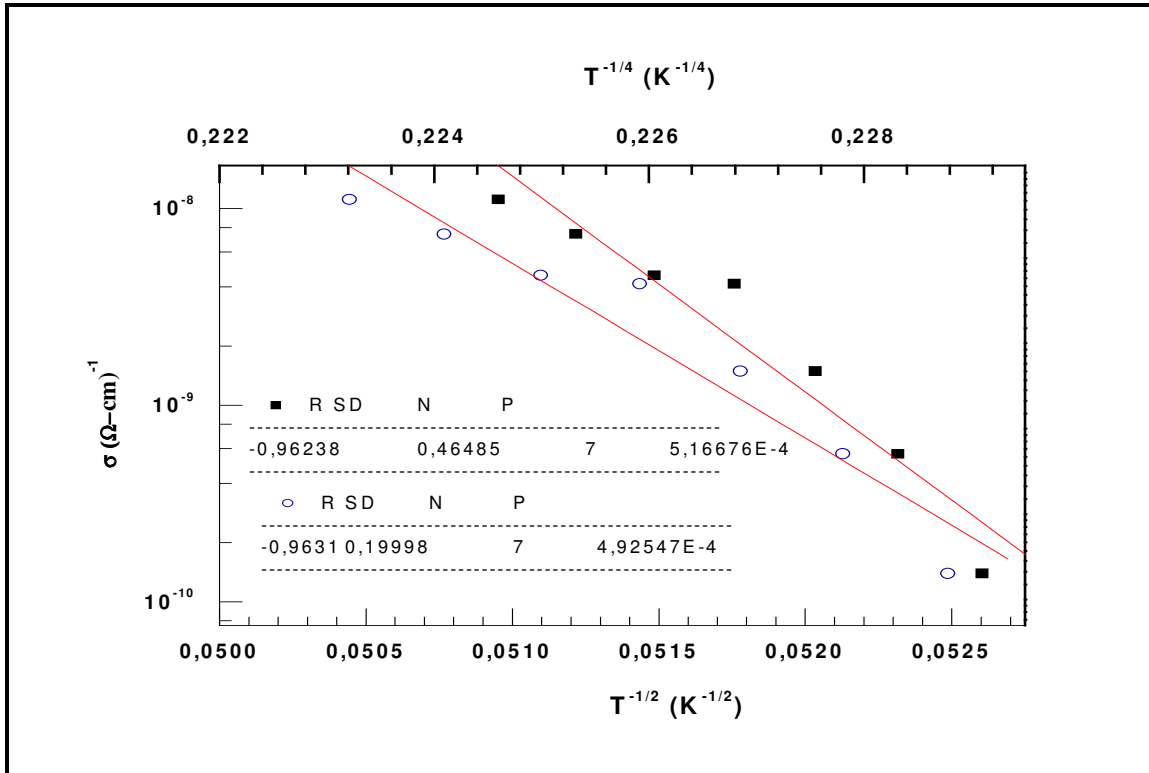


Figura 5.32 – Gráfico do modelo de saltos de alcance variado em 3 D (■) e tunelamento limitado pela energia de portadores de carga (○) para $x=0,02$

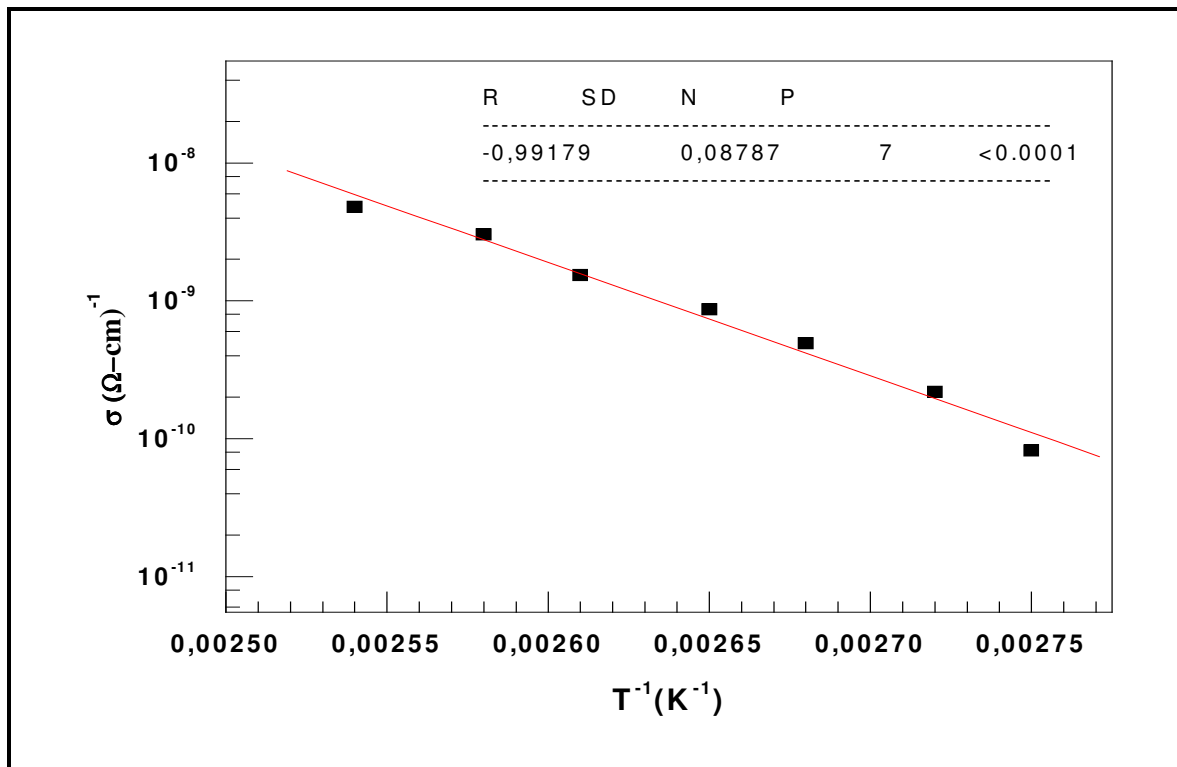


Figura 5.33 – Gráfico de Arrhenius para amostra com $x=0,08$

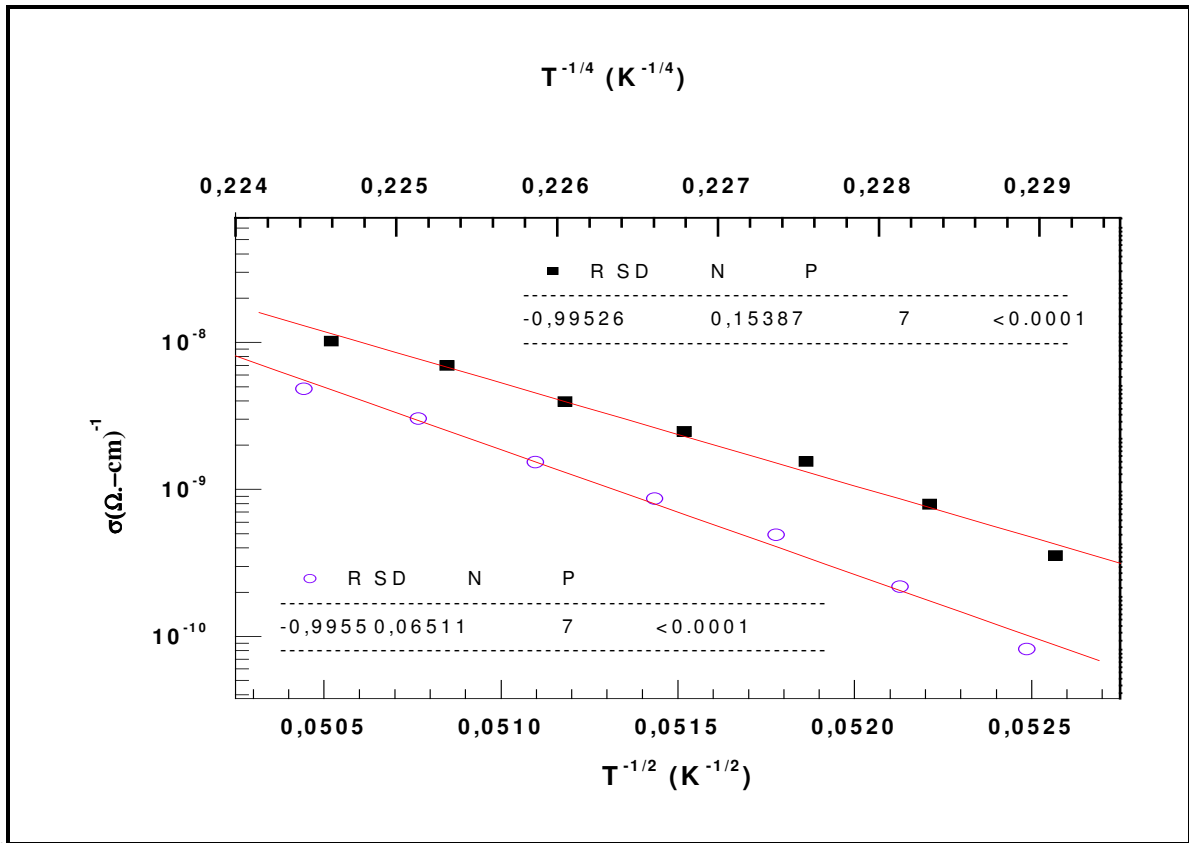


Figura 5.34 – Gráfico do modelo de saltos de alcance variado em 3 D (■) e tunelamento limitado pela energia de portadores de carga (O) para x=0,08

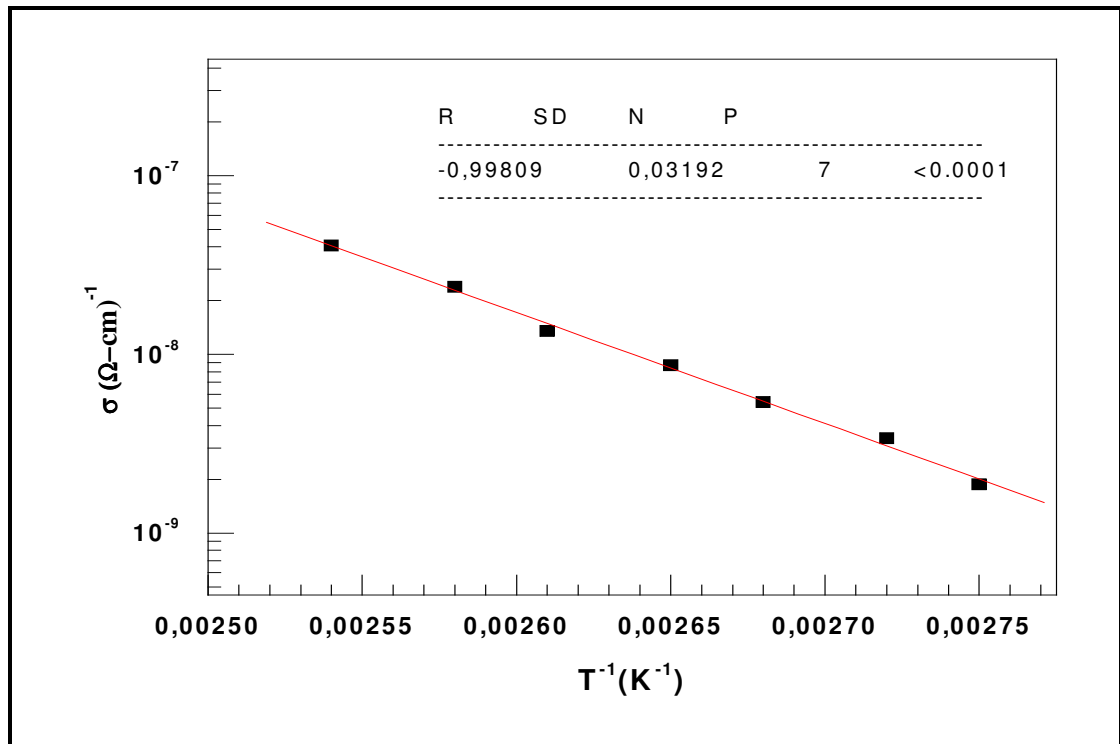


Figura 5.35 – Gráfico de Arrhenius para a amostra com x=0,15.

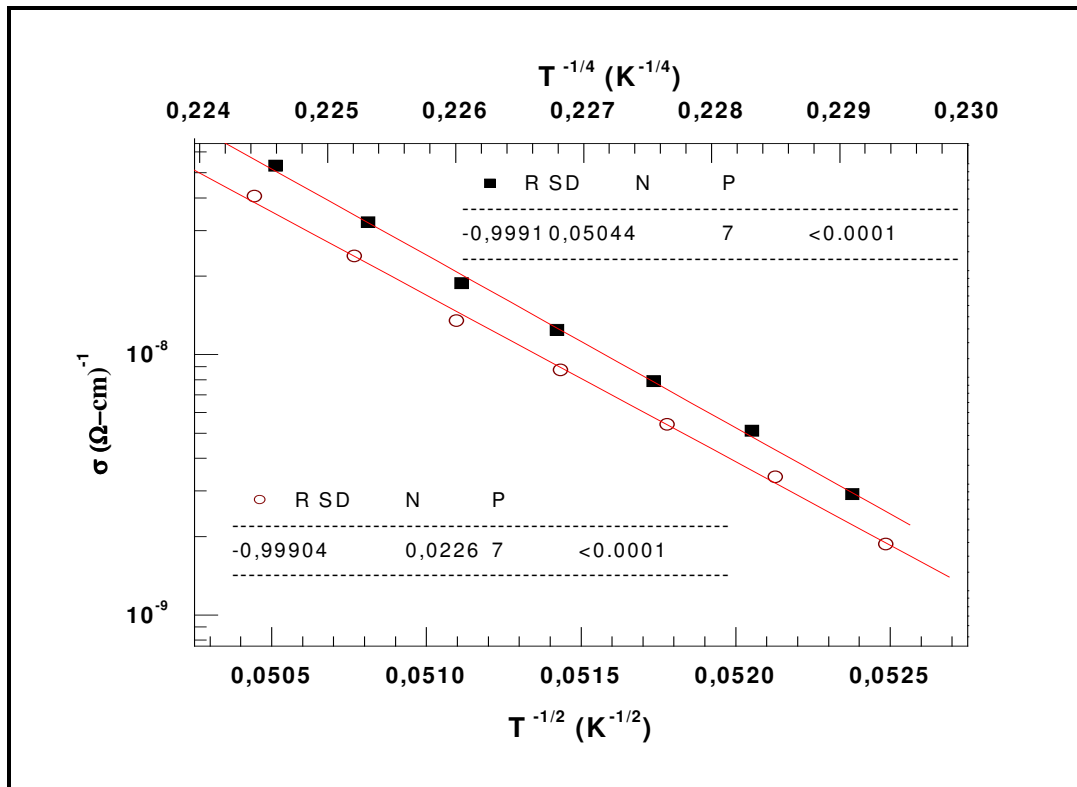


Figura 5.36 – Gráfico do modelo de saltos de alcance variado em 3 D (■) e tunelamento limitado pela energia de portadores de carga (O) para $x=0,15$

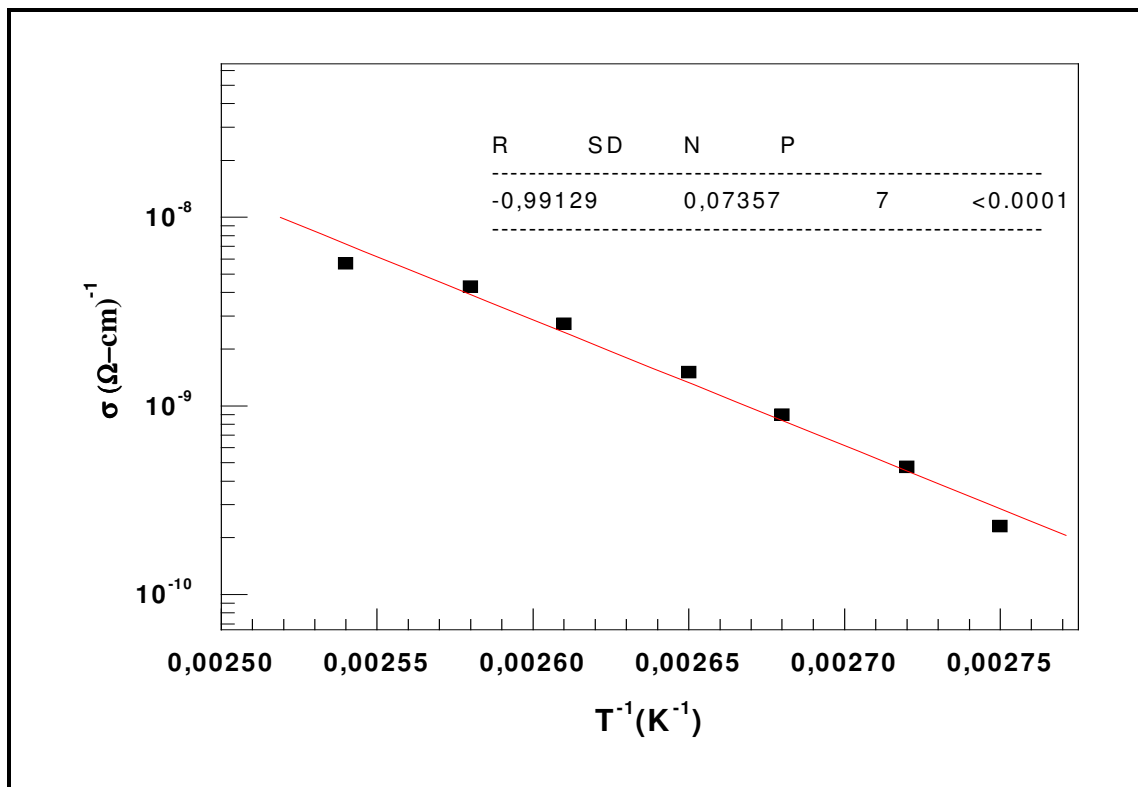


Figura 5.37 – Gráfico de Arrhenius para a amostra com $x=0,20$.

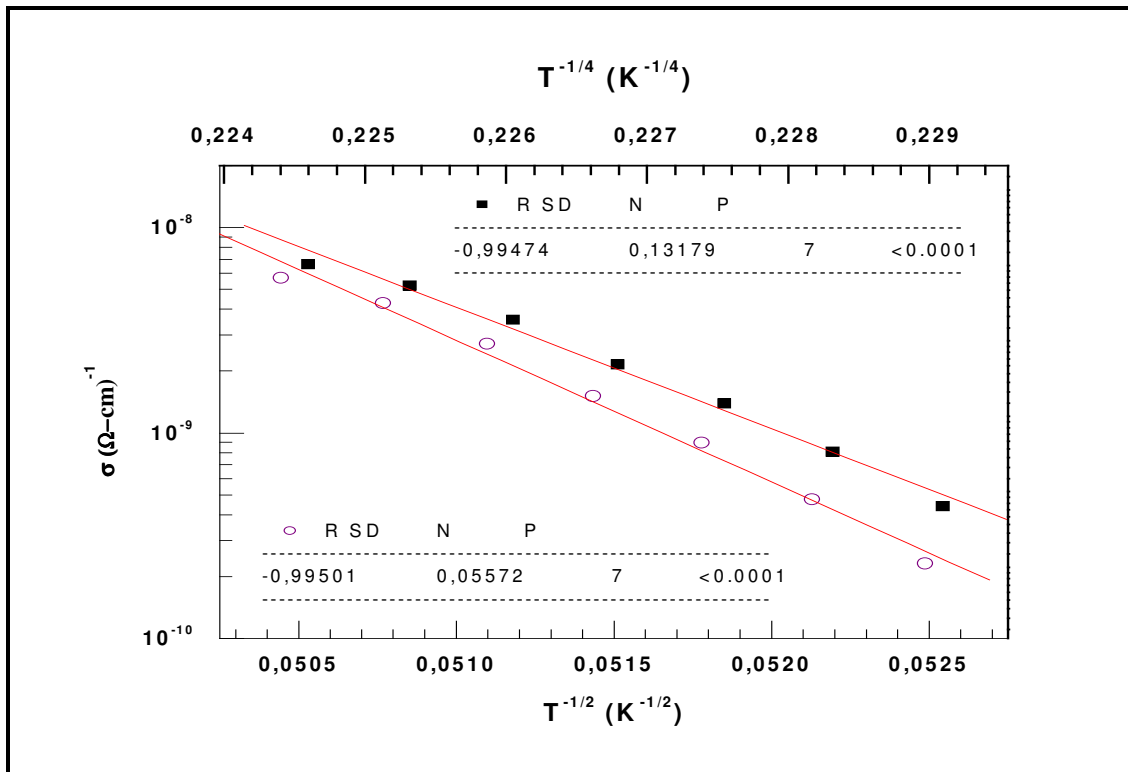


Figura 5.38 – Gráfico do modelo de saltos de alcance variado em 3 D (■) e tunelamento limitado pela energia de portadores de carga (○) para $x=0,20$

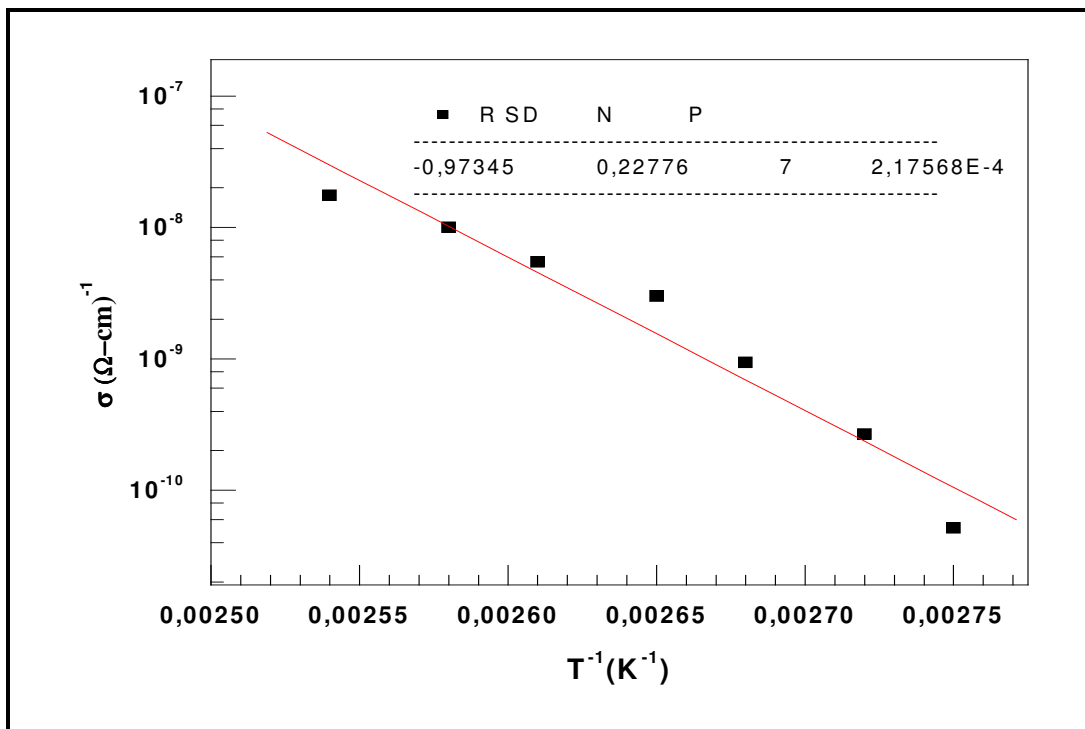


Figura 5.39 – Gráfico de Arrhenius para a amostra com $x=0,25$.

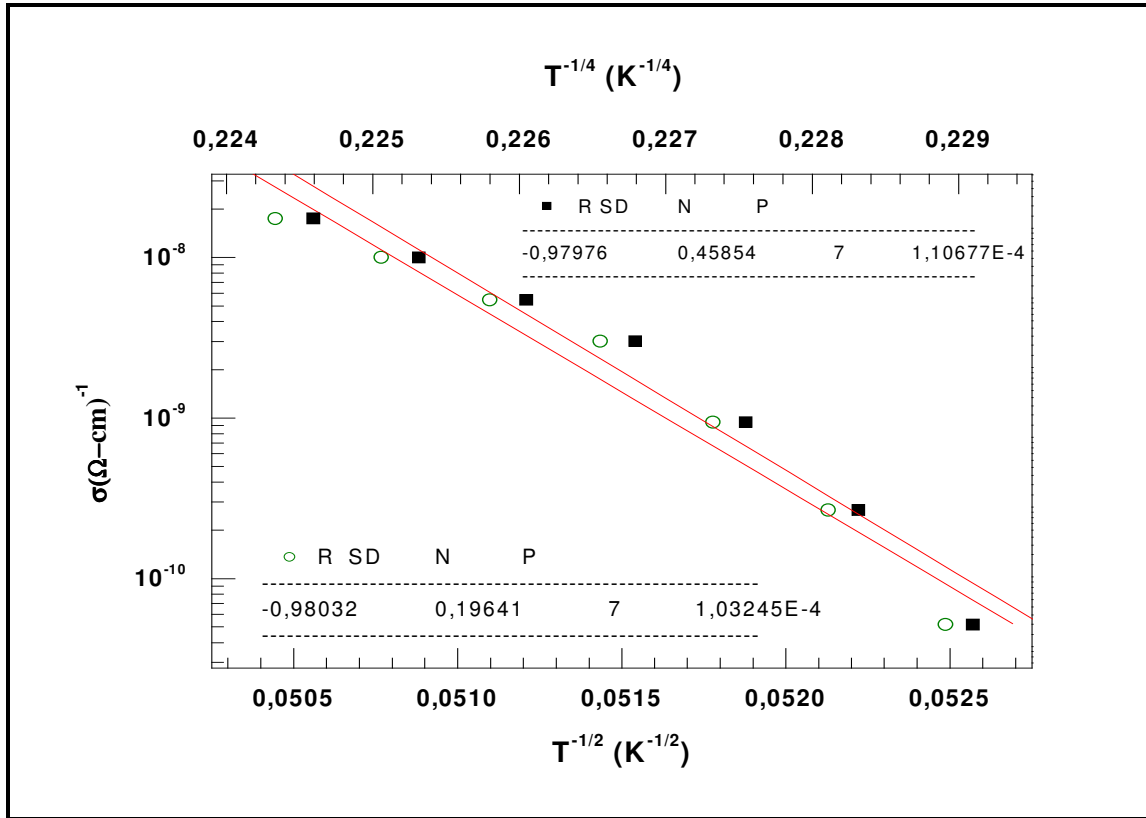


Figura 5.40 – Gráfico do modelo de saltos de alcance variado em 3 D (■) e tunelamento limitado pela energia de portadores de carga (O) para $x=0,25$

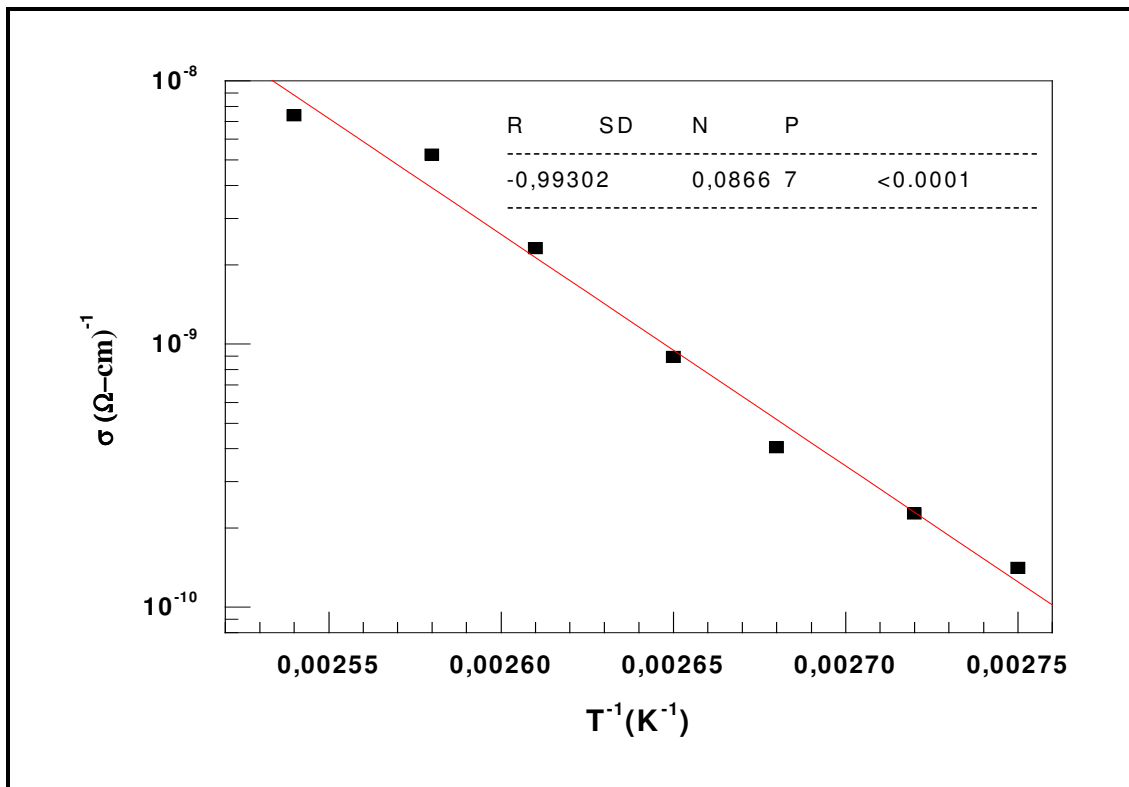


Figura 5.41 – Gráfico de Arrhenius para a amostra com $x=0,30$.

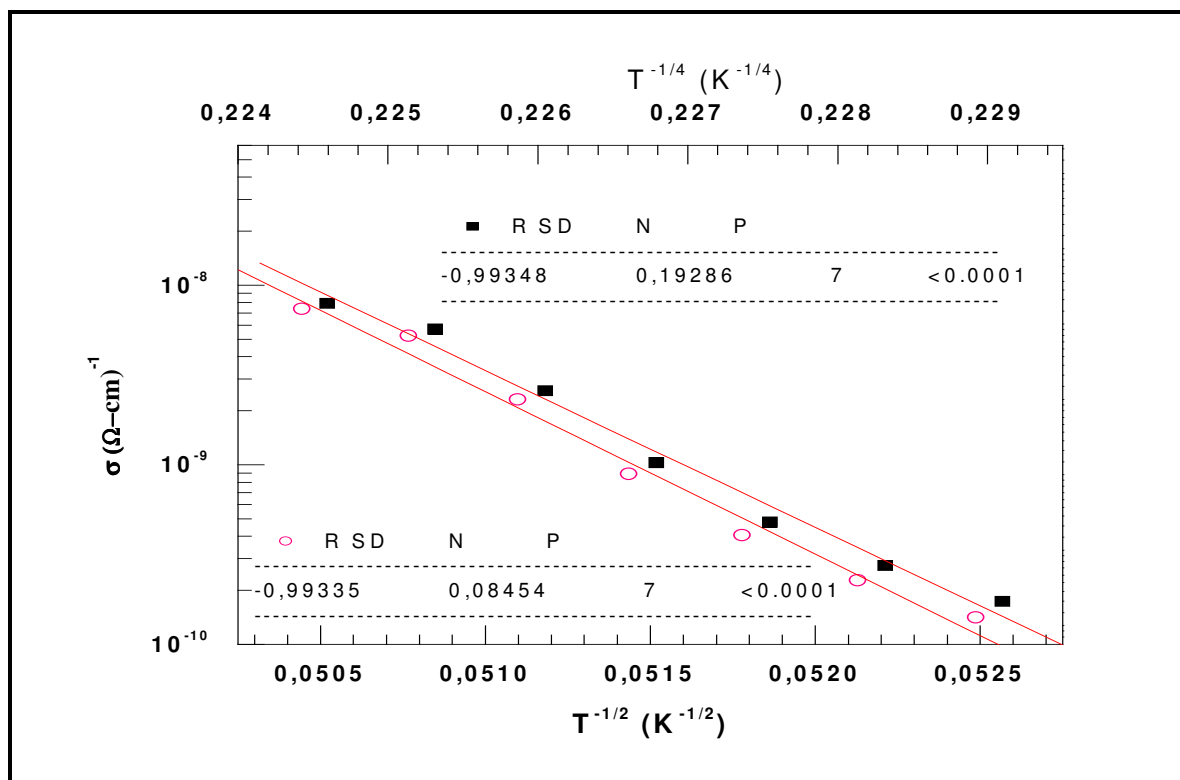


Figura 5.42 – Gráfico do modelo de saltos de alcance variado em 3 D (■) e tunelamento limitado pela energia de portadores de carga (O) para $x=0,30$

Temos poucos pontos numa faixa estreita de temperatura, o que certamente não nos permitiu enquadrar nossos resultados num destes modelos. Poderíamos tentar um modelo mais elaborado que inclui o pré-fator, entretanto, há poucos dados que possa definir um modelo melhor.

As medidas da condutividade elétrica foram realizadas numa pequena faixa de temperatura, devido ao encapsulamento das amostras em resina para a realização da caracterização da microestrutura por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Em consequência disto, não pudemos aumentar a temperatura devido à temperatura de fusão da resina ser de 120 °C.

Inicialmente, fizemos medidas entre a temperatura ambiente a 320 °C, entretanto, o efeito de contato amostra-eletrodo metálico não foi devidamente considerado, pois a superfície da amostra foi preparada apenas com um polimento e o contato foi garantido através de pressão mecânica dos eletrodos metálicos contra a amostra. Nas figuras 5.43 e 5.44 apresentamos a condutividade elétrica, em escala logarítmica no eixo das ordenadas e o inverso da temperatura no eixo das abscissas com $x=0,30$ e $x=0,35$.

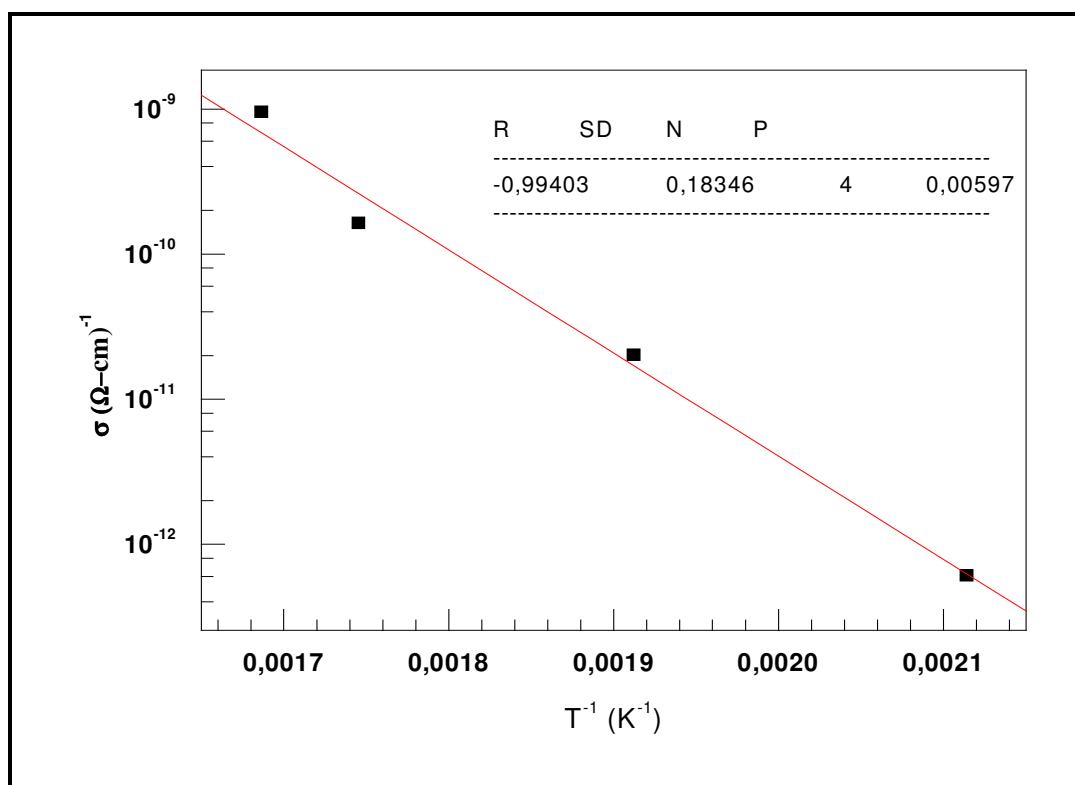


Figura 5.43- Condutividade elétrica em função da temperatura com concentrações de $x=0,30$; sem o contato de prata

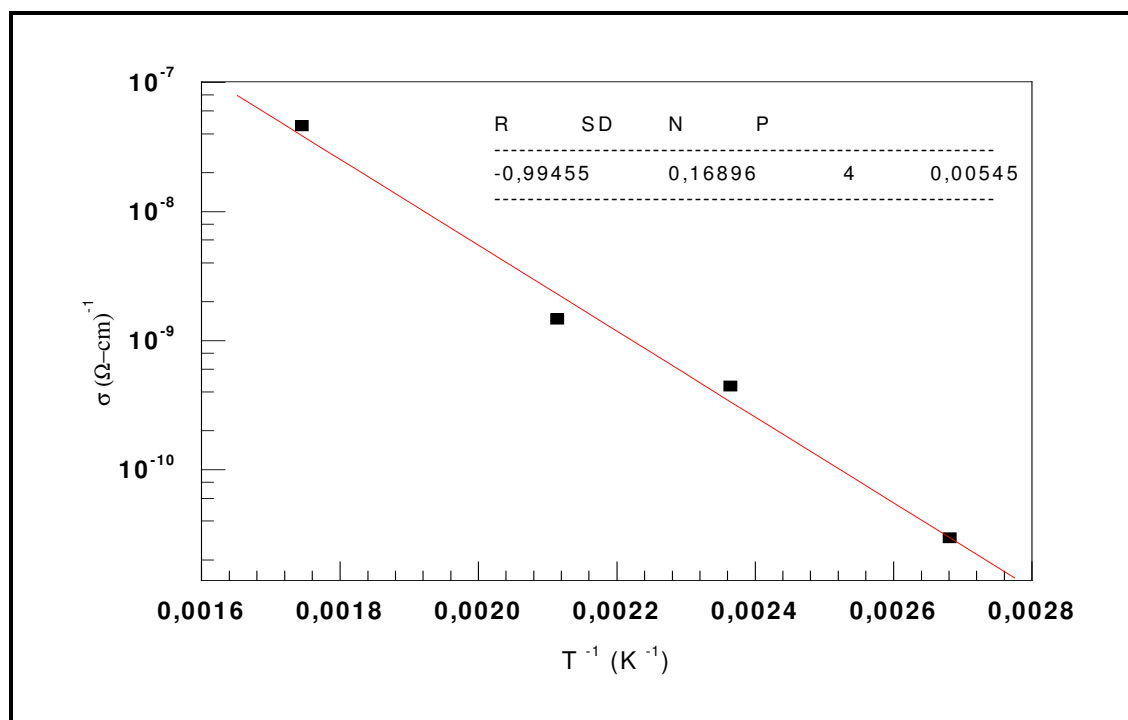


Figura 5.44- Condutividade elétrica em função da temperatura com concentração de $x=0,35$; sem o contato de prata

Pudemos perceber para $x < 0,15$; mesmo se variado a temperatura desde a ambiente até 320°C , não pudemos avaliar a resistividade destas amostras pois obtivemos curvas muito ruidosas e fortemente afetadas pelas oscilações da rede elétrica (60 Hz). Medidas de resistividades tão altas, maiores que $10^{10}\ \Omega\cdot\text{m}$, requerem a montagem de um arranjo experimental mais complexo, com células de medição isoladas e com os equipamentos trabalhando na configuração “on guard”. Tal arranjo experimental não está disponível no momento no laboratório de caracterização eletro-óptica do DFQ. Entretanto, para $x = 0,30$ e $x=0,35$; as amostras apresentaram resistências mais baixas a partir da temperatura de 100°C e a condução é termicamente ativada. Pudemos perceber com a colocação do filme de prata nas amostras, as resistividades das amostras apresentaram-se mais baixas. Isto, pode ser confirmado fazendo uma comparação na amostra com $x=0,30$ nas distintas situações.

Na tabela 5.1 é apresentada a energia de ativação, calculada através do modelo de Arrhenius.

Tabela 5.1- Energia de ativação através do modelo de Arrhenius

Concentração de ferro (x)	E_a (eV)- sem o filme de prata	E_a (eV)- com o filme prata
0,02	-	$1,70 \pm 0,23$
0,08	-	$1,63 \pm 0,09$
0,15	$1,30 \pm 0,03$	$1,23 \pm 0,03$
0,20	$1,11 \pm 0,01$	$1,33 \pm 0,08$
0,25	$1,73 \pm 0,07$	$2,31 \pm 0,24$
0,30	$1,41 \pm 0,10$	$1,74 \pm 0,09$

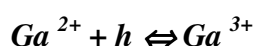
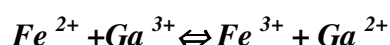
De acordo com a literatura [36], o mecanismo de condução elétrica dominante nas ferritas de $\text{MgGa}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ pode ser explicado através de saltos de portadores de carga entre os íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} .

Na ferrita de Mg, os íons de Fe^{3+} e Ga^{3+} possuem forte preferência em ocupar os sítios tetraédricos, enquanto que, os íons de Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ga^{3+} e Mg^{2+} possuem forte preferência em ocupar os sítios octaédricos. O Fe^{2+} é originado durante o processo de sinterização [38] e uma pequena presença deste íon em um sítio é capaz de ionizar um elétron para um sítio adjacente, deste são ocupados por íons de Fe^{3+} .

A. Tawfik et. al. [36] investigou o mecanismo de condução elétrica na ferrita de $\text{Li}_{0,5}\text{Ga}_{2,5-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$, confirmando que o mecanismo é por saltos de portadores de carga entre os íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} .



Com a presença dos íons de Ga^{3+} nos sítios octaédricos favorecem o mecanismo de condução pelo tipo p através da transferência de buracos entre os íons de $\text{Ga}^{3+} \leftrightarrow \text{Ga}^{2+}$, os íons de Ga^{2+} também são produzidos pelo processo de sinterização [36].



Sugerindo, a presença de ambas as conduções: pelo tipo n e pelo tipo p [36], a condutividade elétrica pode ser expressa como $\sigma = \sigma_e + \sigma_h$, onde σ_e e σ_h é a condutividade por elétrons e buracos, respectivamente.

A condução pelo tipo p é dominante através de saltos de buracos entre Ga^{3+} e Ga^{2+} no sistema. Estas características podem ser confirmadas com os resultados da condutividade elétrica DC nas ferritas de Ni-Al [37] e Ni-Zn [36].