

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA
ENGENHARIA**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA, MAGNÉTICA &
ESTRUTURAL DO ALUMINATO DE COBRE - CuAl_2O_4**

Andrea Johanna Rodriguez Valderrama

**Itajubá, Maio de 2014.
M.G. – Brasil**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA
ENGENHARIA**

Andrea Johanna Rodríguez Valderrama

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA, MAGNÉTICA &
ESTRUTURAL DO ALUMINATO DE COBRE - CuAl_2O_4**

Dissertação submetida ao Programa de Pós Graduação em Materiais para Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Materiais para Engenharia.

Área de Concentração: Desenvolvimento, processamento e caracterização de materiais.

**Orientador: Prof. Dr. Manoel Ribeiro da Silva
Co-orientador: Prof. Dr. Marcelos Lima Peres**

**Itajubá, Maio de 2014.
M.G. – Brasil**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA
ENGENHARIA**

Andrea Johanna Rodríguez Valderrama

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA, MAGNÉTICA &
ESTRUTURAL DO ALUMINATO DE COBRE - CuAl_2O_4**

Dissertação aprovada por banca examinadora
em 08 de Maio de 2014, conferindo ao autor o
título de *Mestre em Ciências em Materiais
para Engenharia*.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Manoel Ribeiro da Silva

Prof. Dr. Marcelos Lima Peres

Profa. Dra. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia

Prof. Dr. Rero Marques Rubinger

Itajubá, M.G.

2014

DEDICATÓRIA

A Deus pelas oportunidades que surgem cada dia. Aos meus pais, irmãs e a toda minha família que, com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida.

AGRADECIMENTOS

Ao meu Orientador, Prof. Dr. Manoel Ribeiro da Silva, pela colaboração e amizade.

Ao meu Coorientador, Prof. Dr. Marcelos Lima Peres pela competência, dedicação, paciência e amizade.

Aos Funcionários do Instituto de Ciências Exatas da UNIFEI, pela cooperação.

A CAPES, através do Programa de bolsas, pelo apoio financeiro.

A FAPEMIG, através do laboratório de processamento de materiais cerâmicos, pelo apoio financeiro.

Aos meus amigos, por sempre me apoiarem e incentivarem.

A todos que de forma direta ou indireta contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, o meu sincero agradecimento.

Aos meus pais que sempre me incentivaram na formação e no desenvolvimento pessoal.

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original”

Albert Einstein

RESUMO

Recentemente a pesquisa em cerâmicas com estrutura do tipo espinélio tem sido um campo de estudo intenso e recebeu um renovado interesse científico e tecnológico devido as suas vantagens e propriedades. Da mesma maneira, o estudo das propriedades elétricas e magnéticas são parâmetros críticos para o desenvolvimento de novos materiais e dispositivos na indústria eletrônica.

Neste trabalho, foi obtido o espinélio de aluminato de cobre (CuAl_2O_4) pelo método convencional de preparação das cerâmicas de reação no estado-sólido dos óxidos de alumínio (Al_2O_3) e óxido de cobre II (CuO) de elevada pureza. Deste modo, o aluminato de cobre foi sinterizado em diferentes temperaturas tais como 1000, 1050, 1100 e 1150 °C durante 120h, com o objetivo de estudar o comportamento elétrico e magnético do material em função da temperatura de sinterização. A caracterização elétrica em corrente contínua (*dc*) das pastilhas cilíndricas foi avaliada pelo método de dois fios em temperaturas elevadas. O comportamento da resistividade elétrica em corrente contínua foi investigado a partir da temperatura ambiente (~300K) até temperaturas elevadas (900K). O desempenho encontrado foi característico de um material semicondutor isto é, os valores da resistividade elétrica em temperatura ambiente são altos (~ $10^5 \Omega\cdot\text{cm}$) e decrescem à medida que a temperatura de aquecimento aumenta. A caracterização magnética foi realizada por meio da análise dos ciclos de histerese magnética das amostras, obtidos através de um Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV). O material apresentou características de um material magnético mole, com ciclos de histereses finos e estreitos e com uma área no interior dos ciclos de histereses considerada pequena. Portanto, poderia ser aplicado em dispositivos de baixa frequência como motores, geradores e núcleos de transformadores.

Da mesma forma, o estudo da estrutura cristalina pelo método da Difração de Raios-X (DRX) revelou a existência da estrutura do tipo espinélio cúbico (CuAl_2O_4) descrito pela fórmula MeAl_2O_4 , onde Me representa um metal de transição Cu. As micrografias obtidas no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) mostram uma morfologia constituída por grãos em forma poligonal com pequenas incrustações na superfície. A presença destas incrustações é provavelmente devido à influência das fases secundárias.

Palavras chave: Aluminato de cobre CuAl_2O_4 do tipo espinélio, reação no estado sólido, resistividade (*dc*), histerese magnética, Difração de Raios- X (DRX), Micrografias MEV.

ABSTRACT

Recently, ceramics with spinel structure research has been a field of intense study and received a renewed scientific and technological interest due to their advantages and properties. Likewise, the study of electrical and magnetic properties is a critical factor for the development of new materials and devices in electronics industry.

In this project, Copper Aluminate Spinel (CuAl_2O_4) was obtained by the conventional method of ceramic preparation, the solid-state reaction, between high purity Aluminum Oxide (Al_2O_3) and copper oxide II (CuO). The Copper Aluminate was sintered at different temperatures such as 1000, 1050, 1100 and 1150°C for 120h, with the aim of studying the electrical and magnetic material behavior as a function of the sintering temperature. The cylindrical pellets DC electrical characterization was measured by the two wires method at elevated temperatures. In the experiment, a wire is used for the current source $I(\text{A})$ and the other wire is used to measure the voltage $V(\text{V})$. The electrical resistivity behavior was investigated from room temperature ($\sim 300\text{K}$) to high temperature (900K). As a result, it was found a semiconductor performance, with electrical resistivity values at room temperature of ($\sim 10^5 \Omega\cdot\text{cm}$) which decrease as the heating temperature increases. On the other hand, magnetic characterization was performed by the sample hysteresis cycle analysis, using a Vibrating Sample Magnetometer (VSM). Soft magnetic material characteristics were found with thin cycles, narrow hysteresis and an inside area of the hysteresis cycle considered small. Therefore, it could be applied in low-frequency devices such as motors, generators, and transformer cores.

In addition, the crystal structure study by X- Ray Diffraction (XRD) method, revealed the presence of the cubic spinel structure (CuAl_2O_4) which is described by formula MeAl_2O_4 , where Me, represents a transition metal Cu. The micrographs obtained by Scanning Electron Microscopy (SEM) showed a morphology constituted by polygonal grains shape with small inlays on the surface. The presence of this fouling is probably due to the secondary phases influence.

Keywords: Copper aluminate spinel, CuAl_2O_4 , solid state reaction, resistivity (DC), magnetic hysteresis, X-ray diffraction (XRD), SEM micrographs.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	V
RESUMO	VII
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
1.2 OBJETIVOS.....	2
1.2.1 Objetivos Específicos	2
CAPITULO 2- REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1 Materiais cerâmicos: conceito e definição	3
2.2 Cerâmicas com estrutura do tipo espinélio	5
2.3 Aluminato de Cobre- CuAl_2O_4	10
2.4 Aplicação da Cerâmica de Aluminato de Cobre - CuAl_2O_4	10
2.5 Propriedades Elétricas	12
2.5.1 Mecanismos de condução	16
2.6 Propriedades Magnéticas dos Sólidos	26
2.6.1 Propriedades Fundamentais	26
2.6.2 Classificação das propriedades magnéticas	28
2.6.3 Domínios Magnéticos	30
2.7 Difração de raios-x	31
CAPITULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1 MATERIAIS	34
3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	34
3.2.1 Moagem	35
3.2.2 Preparação das pastilhas	35
3.2.3 Sinterização.....	37
3.2.4 Diagrama de fluxo do processo	40
3.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	41
3.3.1 Caracterização por Difração de Raios-X (DRX).....	41
3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	42
3.3.3 Caracterização Elétrica	44
3.3.4 Caracterização Magnética.....	49
CAPITULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	52

4.1.1	Discussão dos resultados da Difração de Raios-X (DRX)	52
4.2	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	55
4.2.1	Observação no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)	55
4.3	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA	60
4.4	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA	65
4.4.1	Análise da resistividade elétrica	65
	CONCLUSÃO	75
	TRABALHOS FUTUROS	76
	PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS	77
	REFERÊNCIAS	78

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2-1- CÉLULA UNITÁRIA DA ESTRUTURA TIPO-ESPINÉLIO (AB_2O_4).	7
FIGURA 2-2. ESTRUTURA DO $CuAl_2O_4$ ILUSTRANDO O ARRANJO DOS CÁTIOS COBRE E ALUMÍNIO.....	10
FIGURA 2-3- PERFIL DE BANDA E GAPS DE ENERGIA (E_g).....	12
FIGURA 2-4- PERFIL DE BANDA-GAP DE UM CRISTAL SEMICONDUTOR.	13
FIGURA 2-5- ESQUEMA DA DEPENDÊNCIA DA RESISTIVIDADE DE UM SEMICONDUTOR EXTRÍNSECO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA. (A) CONDUÇÃO INTRÍNSECA, (B) SATURAÇÃO DA CONDUÇÃO POR IMPUREZAS, (C) FAIXA RESFRIAMENTO, (D) CONDUÇÃO POR <i>HOPPING</i>	18
FIGURA 2-6- EXCITAÇÃO DE PORTADORES DA BV PARA BC, GERAÇÃO DE PARES ELÉTRON-BURACO.	20
FIGURA 2-7- EXCITAÇÃO DE ELÉTRONS DA BANDA DE IMPUREZAS DOADORAS PARA BC.	20
FIGURA 2-8- EXCITAÇÃO DE ELÉTRONS DA BV PARA BANDA DE IMPUREZAS.....	21
FIGURA 2-9.- MECANISMOS DE CONDUÇÃO: (I) PORTADOR É EXCITADO ACIMA DO LIMITE DE MOBILIDADE, (II) PORTADOR SALTA PARA O VIZINHO MAIS PRÓXIMO (NNH) E (III) O PORTADOR SALTA PARA O NÍVEL MAIS PRÓXIMO EM ENERGIA (VRH).	22
FIGURA 2-10- CURVA DE HISTERESE PARA UMA SUBSTÂNCIA FERROMAGNÉTICA.....	27
FIGURA 2-11- MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO PARA UMA (A) SUBSTÂNCIA DIAMAGNÉTICA, ONDE A SUSCEPTIBILIDADE É UMA CONSTANTE NEGATIVA, (B) SUBSTÂNCIA PARAMAGNÉTICA, ONDE A SUSCEPTIBILIDADE É UMA CONSTANTE POSITIVA, (C) SUBSTÂNCIA FERROMAGNÉTICA, ONDE A SUSCEPTIBILIDADE É VARIÁVEL E POSITIVA.	28
FIGURA 2-12- DIFERENTES ARRANJOS DOS SPINS ELETRÔNICOS.	30
FIGURA 2-13 - CONFIGURAÇÕES DOS DOMÍNIOS MAGNÉTICOS PARA O CASO (A) DOMÍNIO SIMPLES, (B) E (C) MULTIDOMÍNIO E (D E E) DOMÍNIOS DE FECHAMENTO.	31
FIGURA 2-14- DIFRAÇÃO DE RAIO-X PARA OS PLANOS DE ÁTOMOS (A-A' E B- B').	32
FIGURA 3-1- ALMOFARIZ REPRESENTATIVO.	35
FIGURA 3-2- REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO SISTEMA PARA A CONFORMAÇÃO DE PÓ CERÂMICO POR Prensagem CILÍNDRICA UNIAXIAL.	36
FIGURA 3-3 – PASTILHAS DO ALUMINATO DE COBRE ($CuAl_2O_4$).	36
FIGURA 3-4- SINTERIZAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO: ESTÁGIOS E MICROESTRUTURA.....	38
FIGURA 3-5- DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DE FASES [$CuO + 1/2 Cu_2O$] / ALUMINA].....	39

FIGURA 3-6 - DIAGRAMA DE FLUXO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO ALUMINATO DE COBRE (CuAl₂O₄) PELO MÉTODO DA REAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO.	40
FIGURA 3-7- GEOMETRIA BRAGG-BRENTANO.	41
FIGURA 3-8- REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS COMPONENTES DO MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA.....	43
FIGURA 3-9- MICROSCOPIO ELETRONICO DE VARREDURA (MEV) UTILIZADO NO ANÁLISE DA MORFOLOGÍA DO CuAl₂O₄.....	44
FIGURA 3-10- ARRANJO EXPERIMENTAL PARA O MÉTODO DOIS FIOS (OU DE DOIS TERMINAIS). O CIRCUITO ELÉTRICO CONTIDO NO RETÂNGULO PONTILHADO EQUIVALE AO TOCARMOS OS PONTOS A E B DO MATERIAL COM OS TERMINAIS DE UM MULTÍMETRO COMUM. A LEITURA, EM OHMS (V/I), E AS DIMENSÕES DA AMOSTRA SÃO USADAS NO CÁLCULO, UTILIZANDO A EQUAÇÃO (8).	45
FIGURA 3-11- ARRANJO EXPERIMENTAL DA CÂMARA PARA A DISPOSIÇÃO DA AMOSTRA UTILIZADO NO MÉTODO DOIS FIOS.....	46
FIGURA 3-12 – PROGRAMA DE LABVIEW DESENVOLVIDO PARA AS MEDIDAS DE ALTAS TEMPERATURAS REALIZADAS NA UNIFEI.	47
FIGURA 3-13- ARRANJO EXPERIMENTAL UTILIZADO NA CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA.....	48
FIGURA 3-14- MECANISMO PARA A MOVIMENTAÇÃO DA AMOSTRA NUM MAGNETÔMETRO DE AMOSTRA VIBRANTE	50
FIGURA 3-15- MAGNETÔMETRO DE AMOSTRA VIBRANTE COMPOSTO POR UM ORDENADOR, UMA FONTE DE CORRENTE, UM ELETROÍMÃ, UM SENSOR DE CAMPO MAGNÉTICO E UM SISTEMA PARA MOVIMENTAÇÃO DA AMOSTRA.	51
FIGURA 4-1- DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS DE CuAl₂O₄ SINTERIZADAS EM TEMPERATURAS DE 1000,1050,1100 E 1150°C.	52
FIGURA 4-2- DIFRATOGRAMAS DE RAIOS- X (DRX) ILUSTRANDO AS FASES PRESENTES NO SISTEMA DE AMOSTRAS DE ALUMINATO DE COBRE (CuAl₂O₄) SINTERIZADAS EM DIFERENTES TEMPERATURAS.	53
FIGURA 4-3- MICROGRAFÍAS DAS AMOSTRAS DE ALUMINATO DE COBRE (CuAl₂O₄) SINTERIZADO EM TEMPERATURAS DE (A) 1000, (B) 1050, (C) 1100 E (D) 1150 °C. OBSERVAÇÃO COM ELÉTRON SECUNDÁRIO E AUMENTO DE 5.000X.	56
FIGURA 4-4- MICROGRAFÍAS DAS AMOSTRAS DO ALUMINATO DE COBRE (CuAl₂O₄) SINTERIZADO EM TEMPERATURAS DE (A) 1000, (B) 1050, (C) 1100 E (D) 1150 °C. OBSERVAÇÃO COM ELÉTRON PRIMÁRIO E AUMENTO DE 10.000X	57

FIGURA 4-5 – ANÁLISE DA MICROGRAFIA MEV ATRAVÉS DO SOFTWARE <i>IMAGE-PRO</i> E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE GRÃOS PARA A AMOSTRA DO ALUMINATO DE COBRE SINTERIZADO EM TEMPERATURA DE 1000°C.	58
FIGURA 4-6 - ANÁLISE DA MICROGRAFIA MEV ATRAVÉS DO SOFTWARE <i>IMAGE-PRO</i> E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE GRÃOS PARA A AMOSTRA DO ALUMINATO DE COBRE SINTERIZADO EM TEMPERATURA DE 1050°C.	58
FIGURA 4-7 - ANÁLISE DA MICROGRAFIA MEV ATRAVÉS DO SOFTWARE <i>IMAGE-PRO</i> E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE GRÃOS PARA A AMOSTRA DO ALUMINATO DE COBRE SINTERIZADO EM TEMPERATURA DE 1100°C.	59
FIGURA 4-8 - ANÁLISE DA MICROGRAFIA MEV ATRAVÉS DO SOFTWARE <i>IMAGE-PRO</i> E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE GRÃOS PARA AMOSTRA DO ALUMINATO DE COBRE SINTERIZADO EM TEMPERATURA DE 1150°C.	59
FIGURA 4-9 - CICLO DE HISTERESE PARA AS AMOSTRAS DE CuAl_2O_4 SINTERIZADAS EM TEMPERATURAS DE 1000°C.	61
FIGURA 4-10 - CICLO DE HISTERESE PARA AS AMOSTRAS DE CuAl_2O_4 SINTERIZADAS EM TEMPERATURAS DE 1050°C.	61
FIGURA 4-11 - CICLO DE HISTERESE PARA AS AMOSTRAS DE CuAl_2O_4 SINTERIZADAS EM TEMPERATURAS DE 1100°C.	62
FIGURA 4-12 - CICLO DE HISTERESE PARA AS AMOSTRA DE CuAl_2O_4 SINTERIZADAS EM TEMPERATURAS DE 1150°C.	62
FIGURA 4-13 - COMPARAÇÃO ENTRE AS HISTERESES MAGNÉTICAS DAS AMOSTRAS DE CuAl_2O_4 SINTERIZADAS EM DIFERENTES TEMPERATURAS.	63
FIGURA 4-14 - RESISTIVIDADE ELÉTRICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA NO AQUECIMENTO PARA O ALUMINATO DE COBRE (CuAl_2O_4) SINTERIZADO EM TEMPERATURAS DE 1000°C.	65
FIGURA 4-15 - RESISTIVIDADE ELÉTRICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA NO AQUECIMENTO PARA O ALUMINATO DE COBRE (CuAl_2O_4) SINTERIZADO EM TEMPERATURAS DE 1050°C.	66
FIGURA 4-16 - RESISTIVIDADE ELÉTRICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA NO AQUECIMENTO PARA O ALUMINATO DE COBRE (CuAl_2O_4) SINTERIZADO EM TEMPERATURAS DE 1100 E 1150°C.	66
FIGURA 4-17 - RESISTIVIDADE ELÉTRICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA NO AQUECIMENTO PARA O ALUMINATO DE COBRE (CuAl_2O_4) SINTERIZADO EM TEMPERATURAS DE 1100 E 1150°C.	67

FIGURA 4-18- RESISTIVIDADE ELÉTRICA NORMALIZADA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE AQUECIMENTO PARA O ALUMINATO DE COBRE (CuAl_2O_4) SINTERIZADO EM TEMPERATURAS DE 1000, 1050, 1100 E 1150°C.....	68
FIGURA 4-19- ENERGIA DE ATIVAÇÃO DIFERENCIAL EAD DAS AMOSTRAS DE ALUMINATO DE COBRE (CuAl_2O_4) E EM RELAÇÃO À ENERGIA TÉRMICA (kBT) DO SISTEMA.....	69
FIGURA 4-20 - ENERGIA DE ATIVAÇÃO DIFERENCIAL EAD EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA NO AQUECIMENTO PARA O ALUMINATO DE COBRE (CuAl_2O_4) SINTERIZADO EM TEMPERATURAS DE 1000, 1050, 1100 E 1150°C.....	70
FIGURA 4-21- AJUSTE LINEAR DO GRÁFICO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO DIFERENCIAL EAD EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE AQUECIMENTO PARA O ALUMINATO DE COBRE (CuAl_2O_4) SINTERIZADO EM TEMPERATURA DE 1000.....	71
FIGURA 4-22- AJUSTE LINEAR DO GRÁFICO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO DIFERENCIAL EAD EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE AQUECIMENTO PARA O ALUMINATO DE COBRE (CuAl_2O_4) SINTERIZADO EM TEMPERATURA DE 1050.....	72
FIGURA 4-23- AJUSTE LINEAR DO GRÁFICO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO DIFERENCIAL EAD EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE AQUECIMENTO PARA O ALUMINATO DE COBRE (CuAl_2O_4) SINTERIZADO EM TEMPERATURA DE 1100.....	72
FIGURA 4-24- AJUSTE LINEAR DO GRÁFICO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO DIFERENCIAL EAD EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE AQUECIMENTO PARA O ALUMINATO DE COBRE (CuAl_2O_4) SINTERIZADO EM TEMPERATURA DE 1150.....	73

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1- VALORES TÍPICOS DE RESISTIVIDADE ELÉTRICA EM ($\Omega \cdot cm$).....	16
TABELA 3.1- REAGENTES UTILIZADOS NO TRABALHO.....	34
TABELA 4.1- VALORES DO TAMANHO DO CRISTALITO PARA AS AMOSTRAS DO ALUMINATO DE COBRE ($CuAl_2O_4$) SINTERIZADO EM DIFERENTES TEMPERATURAS.	55
TABELA 4.2- PARÂMETROS DA ANÁLISE DA DISTRIBUIÇÃO DE GRÃOS DO MATERIAL INVESTIGADO.....	60
TABELA 4.3- VALORES DA MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO (M_s), MAGNETIZAÇÃO REMANENTE (M_R) E O CAMPO COERCIVO (H_C) PARA AS AMOSTRAS DO $CuAl_2O_4$ SINTERIZADAS EM TEMPERATURAS DE 1000 , 1050, 1100 E (D) 1150 °C.	64
TABELA 4.4- VALORES DA SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA (X) PARA AS AMOSTRAS DO $CuAl_2O_4$ SINTERIZADAS EM DIFERENTES TEMPERATURAS.	64
TABELA 4.5 - VALORES DA RESISTIVIDADE EM TEMPERATURA AMBIENTE PARA AS AMOSTRAS DE $CuAl_2O_4$ SINTERIZADAS EM DIFERENTES TEMPERATURAS.....	67
TABELA 4.6- PARÂMETROS DO AJUSTE LINEAR E AS FAIXAS DE TEMPERATURA UTILIZADAS NA ANÁLISE DO MODELO DE CONDUÇÃO POR <i>HOPPING</i> DE ALCANCE VARIÁVEL (VRH) PARA AS AMOSTRAS DE ALUMINATO DE COBRE.....	71
TABELA 4.7- VALORES DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO (E_a) PARA AS AMOSTRAS DE ALUMINATO DE COBRE $CuAl_2O_4$, SINTERIZADAS EM DIFERENTES TEMPERATURAS.....	73

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A – Área da seção transversal de um corpo;

ΔV – Diferença de potencial;

l – Espessura do corpo de prova por onde passa a corrente elétrica;

E – Campo elétrico;

E_g – Energia do gap;

E_F – Energia de Fermi;

f – Frequência;

I – Corrente elétrica total;

J – Densidade de corrente elétrica;

R – Resistência elétrica do corpo de prova;

ρ – Resistividade elétrica do material;

σ – Condutividade elétrica do material;

Ω – Ohms (unidade de medida da resistência);

ω – Frequência angular;

H– Campo coercivo;

M_s – Magnetização de Saturação;

M_r – Magnetização Remanente;

BV– Banda de Valencia;

BC– Banda de Condução;

EAD– Energia de Ativação Diferencial

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Os óxidos provenientes dos metais de transição têm sido considerados materiais versáteis muito utilizados em várias aplicações técnicas como sensores químicos, condutores iônicos ou catalisadores heterogêneos, entre outros. Grande parte das pesquisas é voltada para os catalisadores formados por estes materiais, devido as suas intensas atividades catalíticas e o baixo custo (GOMES, 2004).

Porta *et al.* (2005) descrevem entre esses materiais os óxidos metálicos que têm a estrutura do tipo espinélio, os quais, são normalmente usados como sistemas modelos devido às características estruturais correspondentes a um sistema cúbico pertencente ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$ de fórmula estrutural AB_2O_4 do tipo espinélio, que facilita o entendimento de várias propriedades relevantes como a organização dos cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos, as transições eletrônicas dos íons que mudam suas posições entre os sítios gerando modificações consideráveis nos estudos das propriedades elétricas destes materiais.

Estudos registrados na literatura mostram que, para algumas aplicações catalíticas e nos tratamentos térmicos, os espinélios são sempre superiores aos óxidos binários. Além disso, as propriedades eletrônicas destes sólidos são muito utilizadas na indústria de dispositivos eletrônicos. Por conseguinte, estudar estes materiais é extremamente importante para o desenvolvimento de novas tecnologias (JAMES *et al.*, 2007).

Entre os materiais aluminatos tipo espinélio, o $CuAl_2O_4$ com uma estrutura cúbica, onde o cátion Cu ocupa $1/8$ dos sítios tetraédricos em uma estrutura cubica de face centrada, enquanto o cátion Al ocupa $1/2$ dos sítios octaédricos, tem chamado especial atenção. O aluminato de cobre (II) $CuAl_2O_4$, que é conhecido por ser um espinélio parcialmente inverso, contém um íon metálico d^9 e possui interessantes propriedades eletrônicas, magnéticas e catalíticas a serem investigadas, além de ser utilizado na indústria dos pigmentos cerâmicos, revestimentos e catalisadores (JACOB *et al.*, 2009).

Deste modo, a proposta do trabalho é sintetizar e caracterizar estruturalmente, além de estudar as propriedades elétricas e magnéticas do material Aluminato de Cobre do tipo espinélio ($CuAl_2O_4$), obtido a partir do sistema óxido (CuO/Al_2O_3) e que apresenta a fórmula

geral MeAl_2O_4 . Na composição, o elemento M terá por base o metal de transição cobre bivalente Cu^{+2} .

1.2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi investigar o comportamento magnético e a resistividade elétrica do Aluminato de Cobre (CuAl_2O_4) sinterizado em diferentes temperaturas buscando assim, uma nova perspectiva de aplicação.

1.2.1 Objetivos Específicos

- a) Realizar a caracterização estrutural do material por Difractometria de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).
- b) Investigar o comportamento da resistividade elétrica em Corrente Contínua (*dc*) de pastilhas cilíndricas do Aluminato de Cobre (CuAl_2O_4) do tipo espinélio, sinterizadas em temperaturas de 1000, 1050, 1100 e 1150°C.
- c) Estudar as propriedades magnéticas de cada sistema sintetizado.

CAPITULO 2- REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Materiais cerâmicos: conceito e definição

Os materiais cerâmicos são materiais inorgânicos, feitos a partir de compostos de um metal e um não-metal. Os materiais cerâmicos podem ser cristalinos, parcialmente cristalinos ou amorfos (vidros). A palavra cerâmica advém da palavra grega *κέραμος* que significa “argila queimada”, a arte ou a técnica de produção de artefatos de objetos tendo a argila como matéria-prima. Na produção de um material cerâmico pode-se utilizar qualquer classe de material sólido inorgânico, não-metálico (não confundir com termo ametal) que é submetido em altas temperaturas. Normalmente, uma cerâmica é um óxido metálico, boreto, carbeto, nitreto, ou uma mistura de outros sais que pode incluir ânions (REED, 1995).

A argila foi um dos primeiros materiais utilizados para a produção de cerâmica, mas muitos materiais cerâmicos diferentes são agora usados em produtos domésticos, industriais e de construção. Os materiais cerâmicos tendem a serem duros, porém muito quebradiços. São quimicamente inertes e não condutores de calor e eletricidade, mas as suas propriedades variam amplamente. Por exemplo, a porcelana é amplamente usada como isolante elétrico e, por outro lado, alguns materiais cerâmicos são supercondutores (REED, 1995).

Os materiais cerâmicos apresentam elevada resistência à compressão e baixa resistência ao cisalhamento e tração. Eles suportam a corrosão química que ocorre em um ambiente ácido ou cáustico e em muitos casos suportam a corrosão a partir do ácido e base aplicados a ele. A cerâmica geralmente pode suportar temperaturas muito altas, que podem variar desde 1000°C a 1600°C. As exceções incluem materiais inorgânicos que não têm oxigênio, tais como o carbeto de silício (RICHERSON, 1992).

Callister (2008, p. 128) relata que as cerâmicas são comumente divididas em dois grandes grupos:

Cerâmica tradicional: inclui a cerâmica de revestimentos, como ladrilhos, azulejos e também potes, vasos, tijolos e outros objetos que não tem requisitos tão elevados se comparados ao grupo seguinte.

Cerâmica avançada ou de engenharia: são materiais desenvolvidos a partir de matérias primas sintéticas de alta pureza, por meio de processos rigorosamente controlados. Elas são classificadas, de acordo com suas funções, em: eletroeletrônicas, magnéticas, químicas, térmicas, mecânicas, biológicas e nucleares.

Relata ainda Callister (2008, p. 131) que os materiais cerâmicos podem ser classificados de inúmeras formas, sendo a mais usual a classificação por aplicação. Outras formas de classificação mais aprimoradas são:

- Composição química: Óxidos, Carbetos, Nitretos e Oxinitretos.
- Origem Mineralógica: Quartzo, bauxita, mulita, apatita, zircônia, etc.
- Método de moldagem: compressão isostática, colagem por barbotina (*slip casting*), extrusão e moldagem por injeção, calandragem, etc.

Para Callister (2008, p. 133) pode ainda ser classificada a cerâmica de acordo com o material e técnicas utilizadas:

- Terracota: argila cozida no forno, sem ser vidrada, embora, às vezes, pintada.
 - Cerâmica vitrificada: um exemplo mais conhecido é o azulejo.
 - Grês: cerâmica vitrificada, às vezes pintada, feita de pasta de quartzo, feldspato, argila e areia.
- Faiança: uma louça fina obtida de pasta porosa cozida a altas temperaturas, envernizada ou revestida de esmalte sobre o qual se pintam motivos decorativos.

Nas matérias-primas cerâmicas tradicionais incluem-se minerais de argila, como a caulinita, materiais mais recentes incluem o óxido de alumínio, mais comumente conhecido como alumina. Os modernos materiais cerâmicos, que são classificados como cerâmicas avançadas, incluem carboneto de silício e carboneto de tungstênio. Ambos são valorizados pela sua resistência à abrasão e, portanto, são usados em aplicações tais como as placas de desgaste de equipamentos de trituração em operações de mineração. Cerâmicas avançadas também são utilizadas na medicina, indústrias elétrica e eletrônica (RICHERSON, 1992).

2.2 Cerâmicas com estrutura do tipo espinélio

Gomes (2004) explica que os óxidos provenientes dos metais de transição são considerados materiais versáteis e são utilizados em diversas aplicações técnicas, entre elas, sensores químicos, condutores iônicos e catalisadores heterogêneos. O interesse nos catalisadores se dá em decorrência de suas intensas atividades catalíticas e o baixo custo. Entre esses materiais encontram-se os óxidos metálicos que têm a estrutura do tipo espinélio que são utilizados como sistemas modelos devido às suas características estruturais correspondentes a um sistema cúbico pertencente ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$ de fórmula estrutural AB_2O_4 do tipo espinélio. Suas propriedades englobam a organização dos cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos e transições eletrônicas dos íons. Os íons mudam suas posições entre os sítios gerando modificações consideráveis nos estudos das propriedades elétricas destes materiais. Lembra o autor que em algumas aplicações catalíticas e nos tratamentos térmicos, os espinélios são superiores aos óxidos binários.

Gomes (2004) explica ainda que os metais de transição, entre eles, manganês, ferro, cobalto, cobre e níquel, podem formar um grupo de óxidos complexos. Este grupo de óxidos complexos apresenta dentre suas propriedades a característica termistora *Negative Temperature Coefficient* – NTC. Esta propriedade permite que este grupo seja utilizado através de meios apropriados para o controle e medida de temperatura, bem como uma vasta variedade de aplicações, entre elas, dispositivos eletroquímicos, sensores de gases tóxicos e catalisadores heterogêneos. A Engenharia de Materiais tem se beneficiado deste conhecimento para o controle preciso das propriedades estruturais e semicondutoras desses materiais, sendo então possível sua aplicação em vários dispositivos. Um fator importante, por exemplo, é a distribuição dos cátions entre os sítios tetraédricos e octaédricos nos espinélios, a qual pode ser modificada através de mudanças adequadas da composição química, estando relacionada às propriedades físicas e químicas destes materiais.

Para Shou-Yong *et al.* (2000) o aluminato de magnésio ($MgAl_2O_4$) é o material mais comum na família de compostos químicos com a estrutura cristalina tipo espinélio e exibe muitas aplicações. Afirma este autor, que as propriedades eletrônicas destes sólidos são utilizadas na indústria de eletrônicos, por isto torna-se importante estudar os óxidos metálicos que têm a estrutura do tipo espinélio para o desenvolvimento de novas tecnologias. Por outro

lado, o espinélio cristaliza no sistema isométrico cujas formas cristalinas comuns são octaedros, geralmente geminadas e tem uma clivagem octaédrica imperfeita e uma fratura conchoidal. Pode ser incolor, mas é geralmente composto em vários tons de vermelho, azul, verde, amarelo, marrom ou preto. Alguns espinélios estão entre as gemas mais famosas, entre eles está o “Rubi Príncipe Negro” e o "Timur Ruby" nas joias da Coroa britânica, e o “Côte de Bretagne”, anteriormente das joias da coroa francesa.

Porta *et al.* (2005) esclarecem que os óxidos do tipo espinélio podem ser considerados uma classe de compostos isoestruturais. Estes óxidos têm uma fórmula estrutural geral AB_2O_4 , sendo que sua célula unitária contém 32 átomos de oxigênio em uma estrutura cúbica compacta. Dentro da célula unitária existem 8 posições equivalentes para os cátions de coordenação tetraédrica, os sítios A, bem como 16 posições equivalentes para os cátions de coordenação octaédrica, os sítios B. Sua estrutura é cúbica de face centrada e caracterizada pelo grupo espacial $Fd\bar{3}m$. Para o autor a fórmula do espinélio se desenvolve em ordem distinta e o espinélio considerado normal é representado pela fórmula $A[B_2O_4]$ onde os colchetes indicam as posições octaédricas. Já o espinélio considerado invertido ocorre quando os íons A e a metade dos íons B ocupam posições octaédricas, sua representação é $B[ABO_4]$.

Na Figura 2.1 consegue-se visualizar uma célula unitária para um espinélio normal AB_2O_4 existindo os átomos de oxigênio, os cátions bivalentes (A) posicionados para a coordenação tetraédrica e os cátions trivalentes (B) posicionados para a coordenação octaédrica.

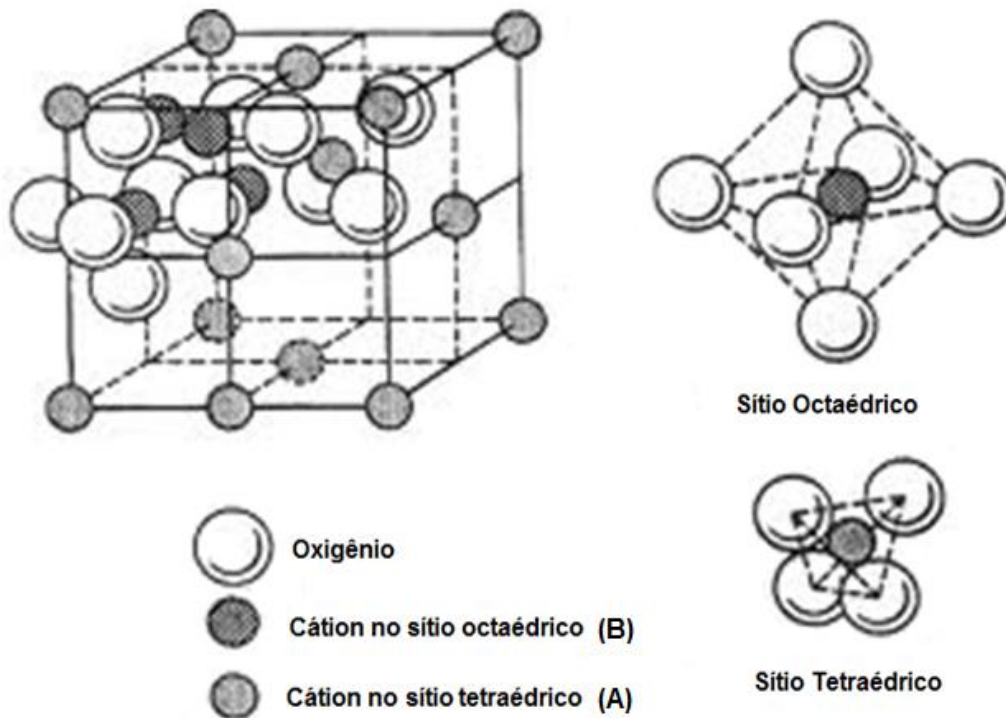


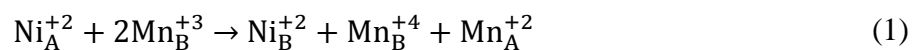
Figura 2-1- Célula unitária da estrutura tipo-espinélio (AB_2O_4).

Fonte: Yokoyana *et al.* (1996)

Jacob e Alcock (2009) detalham que os espinélios considerados normais são também chamados de espinélio 2-3, isto devido às disposições dos íons bivalentes nos sítios tetraédricos e os trivalentes nos sítios octaédricos. Explicam os autores que a célula unitária dos espinélios normais corresponde a uma simetria cúbica, contendo 8 unidades de fórmula, pertencente ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$, O_h^7 (cúbico). Já os íons O^{2-} ocupam as posições $32e^u$, lembrando que u é o parâmetro livre ou parâmetro posicional do oxigênio, e os cátions ocupam as posições $8a$ ($\bar{4}3m$) e $16d$ ($\bar{3}m$). Quando o parâmetro posicional do oxigênio, u , é igual a $\frac{1}{4}$, (origem da célula unitária em um ponto de simetria ($\bar{3}m$)), o íon O^{2-} forma um cubo compacto; para $u > \frac{1}{4}$ os íons O^{2-} movem-se separadamente na direção $[111]$ a partir da posição mais próxima ($\bar{4}3m$) e a razão de raio tetraédrico/octaédrico aumenta. Pode-se deduzir então para o espinélio 2-3 um valor correspondente para u igual a $\frac{3}{8}$, com origem no ponto de simetria ($\bar{3}m$), este valor obtido é consequência da consideração de um vetor de translação $\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$ que muda as coordenadas entre os sítios. Explicam ainda os autores que o

empacotamento dos íons O^{2-} cria 64 interstícios tetraédricos e 32 octaédricos na célula unitária. Para espinélios 2-3 estequiométricos, $\frac{1}{8}$ dos interstícios tetraédricos ($\bar{4}3m$) e $\frac{1}{2}$ dos interstícios octaédricos ($\bar{3}m$) são ocupados.

Em relação à distribuição dos cátions nos espinélios, Gillot et al. (2002) pontuam que ela é uma propriedade função da temperatura, da pressão e da composição, mas também, depende de alguns fatores que intervêm no balanceamento entre as preferências por posições tetraédricas e octaédricas dos íons na estrutura, entre eles, da carga, do raio iônico, dos efeitos da energia de estabilização de campo-cristalino, da polarização do ânion e da variação na composição da solução sólida. O autor investigou a distribuição dos cátions em espinélios de manganatos de cobre e níquel $Ni_xMn_{3-x}O_4$ ($0,57 < x < 1$) e os resultados evidenciaram que a distribuição dos cátions foi quase independente da temperatura de calcinação e dependente da velocidade de resfriamento. Observa-se que a quantidade de níquel localizada em sítios tetraédricos aumenta de acordo com a taxa de resfriamento. Já os resultados referentes à condutividade evidenciaram um valor máximo de condutividade para um valor mínimo de energia de ativação, devido à migração dos íons Ni^{+2} dos sítios A, tetraédricos, para os sítios B, octaédricos. Explica-se este mecanismo de condução o balanceamento dos íons nos sítios da rede que ocorreu de acordo com a expressão:



Na visão de Areán e Viñuela (1995) a estrutura do espinélio aluminato de cobre e níquel, $Cu_xNi_{1-x}Al_2O_4$ mostra uma evolução crescente e contínua do parâmetro de rede em função de x (parâmetro estequiométrico). O espinélio $CuAl_2O_4$ obtido para $x=1$ indicou uma concentração de aproximadamente 35% dos íons Cu^{+2} nos sítios octaédricos, enquanto que, para $x=0,5$ obteve-se aproximadamente 50% dos íons Ni^{+2} e 15% dos íons de Cu^{+2} coordenados nos sítios octaédricos. Os autores explicam que o comprimento da ligação tetraédrica, distância média entre o centro de um cátion coordenado tetraédrico e o centro do ânion mais próximo d_{AO} , e octaédrica, distância média entre o centro do cátion coordenado octaédrico e o ânion mais próximo, d_{BO} foi obtido com o uso das seguintes expressões:

$$d_{AO} = a\sqrt{3}(u - 0,25); \quad (2)$$

$$d_{BO} = a \left[3u^2 - \left(\frac{11u}{4} \right) + \left(\frac{43}{64} \right) \right]^{1/2}$$

Areán e Viñuela (1995) explicam ainda que muitos pesquisadores utilizam estas equações para se estimar os raios dos sítios tetraédricos e octaédricos, r_{tet} e r_{oct} , das estruturas visando obter um valor aproximado dos ânions como vizinhos mais próximos aos cátions. Por outro lado, acreditam os autores que os óxidos metálicos porosos compostos por metais de transição são materiais mais versáteis, por isto possuem uma grande faixa de aplicações tecnológicas, entre suas aplicações pode-se citar os sensores, os condutores de íons ou catalisadores heterogêneos. A análise da distribuição dos cátions entre sítios tetraédricos e octaédricos em espinélios CoAl_2O_4 e $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoAl}_2\text{O}_4$ evidenciou que esta distribuição pode ser modificada por meio das mudanças da composição química, embora muitas propriedades físicas e químicas desses materiais ocorrem em função da distribuição dos cátions.

Evidenciaram também Areán e Viñuela (1995) que algumas aplicações catalíticas de espinélios são superiores aos óxidos metálicos binários, isto ocorre quando comparadas para performance catalítica e resistência a sinterização. Em relação à distribuição dos cátions nos espinélios contendo Zn-Mn-Al-O, os autores evidenciaram que as regras que governam a inversão no espinélio 2-3 indicam que os cátions maiores que possuem maior raio iônico preferem sítios tetraédricos, fator tamanho. Evidenciou-se que alguns cátions de elétrons (nível) d preferem sítios de maior energia de estabilização de campo cristalino, fator energia. Evidenciaram também um aumento da temperatura favorece a desordem, fator entropia.

Mazhar et al. (2006) realizaram estudos para determinar a estrutura cristalina, o parâmetro posicional do oxigênio e a distribuição dos cátions através da difração de raios-x para os espinélios de $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. Mostrou o estudo, que a análise da distribuição dos íons metálicos bivalentes entre os sítios tetraédricos e octaédricos possui um papel determinante nas propriedades elétricas e magnéticas destes materiais. Os resultados indicaram que os íons Mn^{+2} e Cu^{+2} apresentam forte preferência por sítios octaédricos, uma vez que ambos os íons pertencem à família dos espinélios parcialmente invertidos.

2.3 Aluminato de Cobre- CuAl_2O_4

Espinélios com base em alumínio constituem uma importante classe de materiais cerâmicos avançados, com ampla variedade de aplicações tecnológicas. O Aluminato de Cobre - CuAl_2O_4 é conhecido por ser um espinélio parcialmente invertido (Figura 2.2), ele contém um íon metálico d^9 e possui interessantes propriedades eletrônicas, magnéticas e catalíticas, a serem estudadas. O Aluminato de Cobre é normalmente utilizado na indústria como pigmentos cerâmicos, revestimentos e catalisadores. Vários métodos, tais como a reação dos dois componentes óxidos a temperaturas elevadas (reação no estado sólido), as reações de co-precipitação em solução e a técnica de sol-gel têm sido utilizados para a produção de CuAl_2O_4 (JAMES *et al.*, 2007).

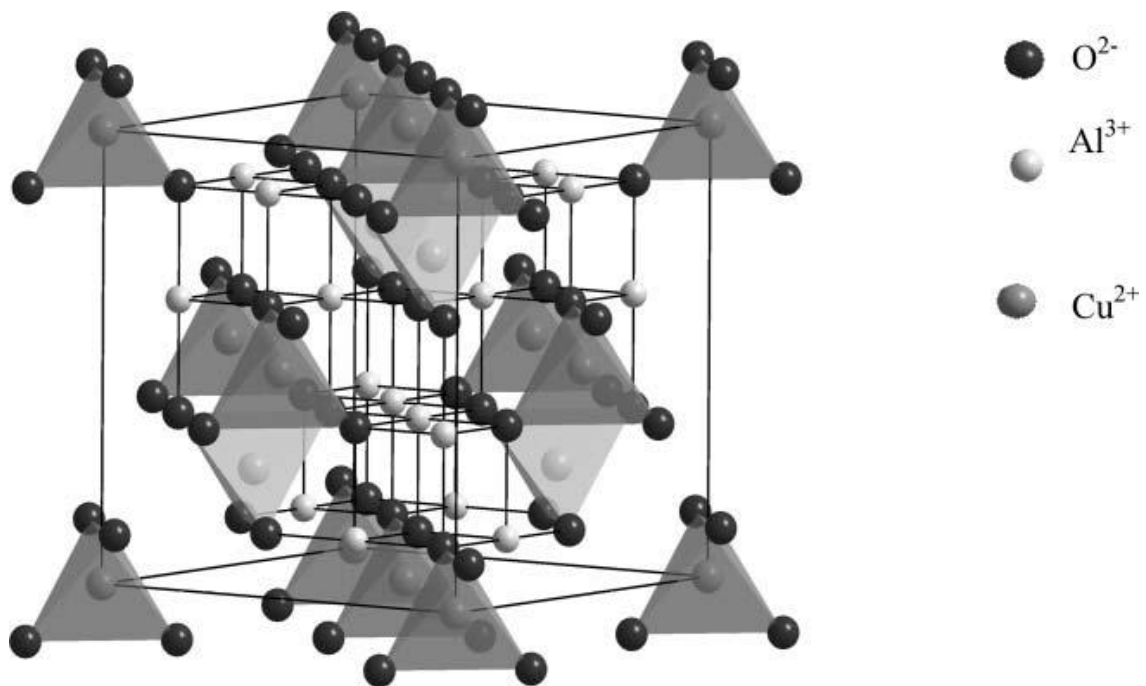


Figura 2-2. Estrutura do CuAl_2O_4 ilustrando o arranjo dos cátions Cobre e Alumínio.

Fonte: Ghanti e Nagarajan (2010)

2.4 Aplicação da Cerâmica de Aluminato de Cobre - CuAl_2O_4

Yuanyuan *et al.* (2013) relatam que uma estratégia promissora para efetivamente incorporar resíduos contendo metais em uma variedade de produtos de cerâmica foi concebida em seus estudos. A análise elementar confirmou que o cobre era o componente predominante

metálico no lodo de galvanoplastia recolhido, e o alumínio era o constituinte predominante dos lodos de água coletadas em Hong Kong. A utilização dos lodos de água de distribuição como um precursor rico em alumínio para facilitar a estabilização do cobre em condições térmicas fornece uma estratégia promissora de gestão de resíduos. A sinterização da mistura dos lodos ocorreu a 900° C. Uma vez, calcinado o lodo, a fase espinélio CuAl_2O_4 foi detectada pela primeira vez em 650°C e tornou-se a fase de produto predominante a temperaturas superiores a 850° C. A quantificação do padrão de Difração de Raios-X (DRX), utilizando o refinamento pelo método Rietveld revelou que a porcentagem em peso da fase de espinélio CuAl_2O_4 atingiu mais de 50 % a 850 ° C.

Yuanyuan *et al.* (2013) relatam ainda que os sinais fortes da fase CuAl_2O_4 continuaram até a temperatura atingir 1150 °C, e conforme a sinterização prossegue, foi iniciada a geração das outras fases provindas do cobre (CuAlO_2 , Cu_2O e CuO). O efeito da estabilização do cobre foi avaliada pela lixiviação de cobre do CuAl_2O_4 e CuO através da experiência de lixiviação prolongada a um valor de pH de 4,9. Os resultados da lixiviação mostraram que a fase CuAl_2O_4 foi superior as fases CuAlO_2 e CuO devido à imobilização dos produtos tóxicos do cobre durante períodos mais longos. Os resultados indicaram claramente que a formação do espinélio é o mecanismo de estabilização do metal mais importante, e sugerem uma promissora técnica confiável para reutilizar os dois tipos de lodos residuais de materiais cerâmicos.

Braga (2012) descreve que os espinélios compostos de aluminatos podem inibir eficientemente a formação de coque e a sinterização de partículas ativas, itens importantes durante o processo catalítico. Os sistemas modelo CuO , CuO/ZnO e $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram utilizados para estudar a cinética de redução do catalisador $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Concluíram os autores que o óxido de zinco e a alumina retardam a redução do óxido de cobre, entretanto, o óxido de zinco acelera a última etapa da redução. A alumina aumenta a reatividade do CuO frente à redução pelo aumento da dispersão do óxido de cobre e que, apesar disto, o óxido de zinco retarda a redução. O óxido de zinco promove a redução do óxido de cobre, frente ao comportamento do óxido de cobre puro.

2.5 Propriedades Eléctricas

Gomes (2004) explica que quando se aplica um campo eléctrico em um sólido ocorre uma aceleração de seus elétrons livres existentes, os elétrons podem então perder ou diminuir a energia cinética nas colisões com os átomos da rede. A corrente advinda deste processo será então proporcional à velocidade média dos elétrons. Vale lembrar que a velocidade média dos elétrons é determinada pela intensidade do campo eléctrico aplicado e pela frequência de colisões. Somente os elétrons, cuja energia corresponde à energia do “nível de Fermi” podem ser acelerados. Já aqueles que preenchem totalmente os subníveis das bandas de energia e estão afastados do nível de Fermi não podem ser acelerados, ou seja, não podem mudar de estado ou bandas de energia, isto baseado no princípio de exclusão de Pauli.

Neste ponto vale lembrar que o “Nível de Fermi”, refere-se ao mais alto nível de energia - EF preenchido pelos elétrons da banda de condução.

Gomes (2004) lembra ainda que os elétrons estão distribuídos em bandas de energia separadas por “gaps” ou regiões proibidas, para as quais não existe nenhum orbital de elétrons, conforme pode ser visualizado na Figura 2.3.

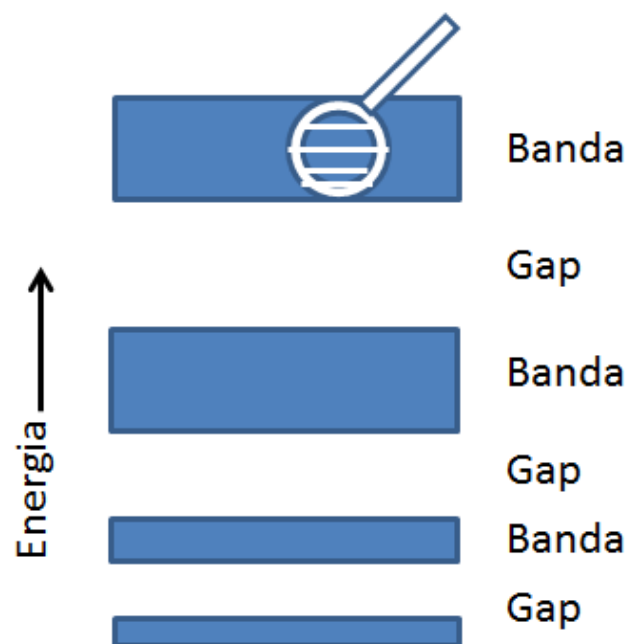


Figura 2-3- Perfil de banda e *gaps* de energia (E_g).

Observa-se no perfil de *gap* de energia uma ampliação na parte superior da Figura 2.3, que mostra que cada banda é formada por um grande número de níveis de energia que são preenchidos pelos elétrons.

Gomes (2004) exemplifica a questão mostrando que um cristal apresenta um comportamento isolante caso sua banda de energia permitida estiver completamente preenchida ou vazia. Com isto nenhum elétron poderá mover-se sob a ação de um campo elétrico. A estrutura das bandas de energia de um cristal semiconductor é semelhante à estrutura de um cristal isolante. A diferença ocorre na região proibida de energia (E_g), região entre a banda completamente preenchida, banda de valência, e a banda vazia, banda de condução, que é menor para o cristal semiconductor. Existe assim a possibilidade de que uma agitação térmica em temperaturas acima do zero absoluto poderá causar transferências de elétrons da banda de valência para a banda de condução, conforme ilustra a Figura 2.4.

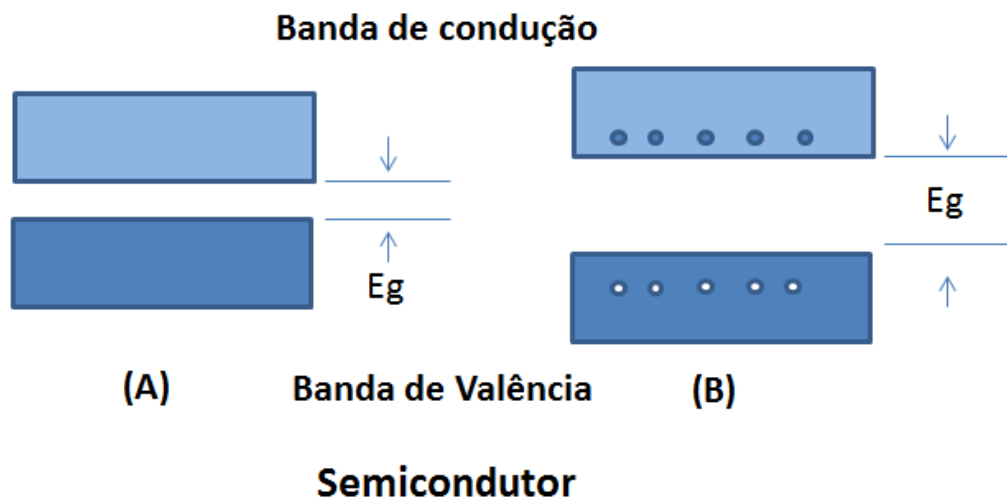


Figura 2-4-Perfil de banda-*gap* de um cristal semiconductor.

A Figura 2.4 (b) mostra claramente o processo de agitação térmica que causa um salto de alguns elétrons da banda de valência para a banda de condução, deixando um número igual de buracos na banda de valência.

Rose *et al.* (2005) esclarece que a Lei de Ohm estabelece que uma corrente elétrica flui em um sólido condutor quando existe uma diferença de potencial. Para esta Lei a densidade de corrente (J) é proporcional ao campo elétrico (E).

$$J = \frac{E}{\rho} = \sigma E \quad (3)$$

Estabelece ainda a Lei de Ohm, que o campo elétrico (E) é medido em volts por metro [V/m]. A equação (3) é utilizada para expressar a Lei de Ohm. Para uma corrente (I) que passa através de um corpo sólido de área transversal (A) e submetido a uma diferença de potencial (V), a densidade de corrente no corpo sólido será I/A . Com isto o campo elétrico será V/l e assim a densidade de corrente no qual (l) representa a espessura do corpo sólido.

$$J = \frac{I}{A} = \sigma \frac{V}{l} \quad (4)$$

Outra variável da primeira lei de Ohm, a corrente elétrica (I), é abordada na física dos dispositivos semicondutores analisando a densidade de corrente (J), pois a mesma considera o campo elétrico (E) aplicado sobre a amostra e também a condutividade elétrica do material (σ) que é uma função da concentração de portadores majoritários. Desse modo, a densidade de corrente é uma medida particular de cada portador de carga, sendo denominada a densidade de corrente devido aos elétrons e a densidade de corrente devido aos buracos ou portadores de carga positiva (ROSE *et al.* 2005).

$$J_n = \sigma_n E \quad \sigma_n = n|e|\mu_n \quad (5)$$

$$J_p = \sigma_p E \quad \sigma_p = p|e|\mu_p$$

A mobilidade dos portadores (μ) é capacidade de um portador de se deslocar na presença de um campo elétrico (E), sendo que para os elétrons a mobilidade é representada por (μ_n) e para os buracos (μ_p). Esse parâmetro está relacionado com o tempo livre médio (τ), isto é, o tempo médio entre duas colisões dos portadores na rede cristalina. Esses portadores podem ser elétrons ou buracos, e (τ_n) e (τ_p), os respectivos tempos livres médios. A mobilidade para elétrons e buracos, respectivamente, é dada por:

$$\mu_n = \frac{e\tau_n}{m_n} \quad (6)$$

$$\mu_p = \frac{e\tau_p}{m_p}$$

De acordo com Rose *et al.* (2005) a medida da dificuldade de transporte de carga nos diferentes regimes de condução pode ser representada pela resistência elétrica (R), sendo obtida de forma direta aplicando uma diferença de potencial (V) entre as extremidades de um material e medindo a corrente elétrica (I). Esse cálculo pode ser realizado através da primeira lei de Ohm em função da resistência elétrica (R) e da voltagem (V) quando a corrente total (I) passa pelo corpo sólido, representada por:

$$V = IR \quad (7)$$

Em decorrência disto a resistência elétrica de um corpo com espessura (l) será:

$$R = \frac{l}{\sigma A} = \frac{\rho l}{A} \quad (8)$$

$$\rho = \frac{RA}{l}$$

A resistência (R) pode ser medida em unidade de Ohms [Ω], já a resistividade (ρ) é medida [$\Omega \cdot cm$] e a condutividade (σ) é medida em [$\Omega \cdot cm$]⁻¹.

A resistividade de um material contém informações sobre o mecanismo de espalhamento eletrônico, por exemplo, por fônons, por magnons, por impurezas magnéticas, por defeito na rede, transições de fase, entre outros. Em geral haverá mais de um mecanismo presente, e variando-se parâmetros externos como a temperatura, substituição química ou campo magnético aplicado, é possível, através da resistividade estudar esses mecanismos separadamente. Os semicondutores possuem resistividade elétrica no intervalo de $10^2 \Omega \cdot cm$ a

$10^9 \Omega \cdot \text{cm}$, já para os bons condutores os valores estão próximos de $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$, e para os bons isolantes, os valores oscilam entre $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ até $10^{27} \Omega \cdot \text{cm}$, na temperatura ambiente (KITTEL, 2006).

2.5.1 Mecanismos de condução

A condução elétrica ocorre pela migração, de elétrons ou íons, em distâncias da ordem do tamanho dos cristais. Geralmente a condução predomina pela presença de elétrons livres, com mobilidade, mas em alguns materiais inorgânicos observa-se a condução eletrônica e iônica simultaneamente (REZENDE, 1996). Alguns valores da resistividade típicos são apresentados na Tabela 2.1

Tabela 2.1- Valores típicos de resistividade elétrica em ($\Omega \cdot \text{cm}$).

Condutores Iônicos	Cristais iônicos	$<10^{14} - 10$
	Eletrólitos sólidos	$1 - 10^{-5}$
	Eletrólitos fortes (líquidos)	$1 - 10^{-5}$
Condutores Eletrônicos	Metais	$10^{-5} - 10^{-9}$
	Semicondutores	$10^7 - 10^{-4}$
	Isolantes	$>10^{10}$

A resistividade é geralmente dependente da temperatura e decresce com o aumento da temperatura para a maioria dos materiais, exceto os metais. Nesse caso, a menor resistividade é observada em baixas temperaturas.

Para analisar os mecanismos de condução, é preciso uma análise mais detalhada das bandas de energia para ilustrar o movimento de portadores de carga elétrica, sejam elétrons e/ou buracos. Do mesmo modo, é importante o estudo da densidade dos estados em um material, sendo essa diretamente afetada pela presença de defeitos na rede cristalina. Esses defeitos podem ter várias fontes como, por exemplo, distorções na rede, que podem ser causadas pela adição ou ausência de átomos durante o processo de dopagem de um semicondutor, ou simplesmente por quebra de estequiometria. As concentrações destes defeitos podem ser controladas a fim de propiciar a escolha do caráter da condução, seja o mesmo um semi-isolante ou semicondutor (SILVA, 2012).

Este controle está associado com a troca de portadores de carga com as bandas de estados de energia existentes no *gap* do material devido a um defeito. São três as formas de interação: doação, aceitação e captura. A doação de elétrons para a banda de condução é devida a defeitos com maior valência que aquela do sítio da rede que ocupe enquanto que a aceitação é devida a defeitos com menor valência que aquela do sítio da rede que ocupe. Já a captura, que não deve ser confundida com a aceitação, é associada com a existência de níveis de energia chamados profundos, isto é, distantes das energias do topo da banda de valência e de fundo da banda de condução de um semiconductor em energia várias vezes a energia térmica dada por $K_B T$. Para esses defeitos a distribuição de Fermi de elétrons ou buracos fica basicamente confinada aos estados de energias dos defeitos (KITTEL, 2006).

Um terceiro tipo de banda de energia, a banda de impurezas, é formado em um material quando a densidade de defeitos é tal que haja superposição espacial das funções de onda de estados eletrônicos de impurezas individuais. Essa banda de impurezas é localizada no interior do *gap* de energia e pode alterar significativamente as propriedades elétricas do material (RUBINGER *et al.*, 2006).

Na presença de uma banda de impurezas, três mecanismos de condução podem estar presentes (Vide Figura 2.9). São eles: (I) condução por ativação da banda de impurezas para a banda de valência ou condução, (II) condução na banda de impurezas por saltos (*Hopping*) para os primeiros vizinhos (NNH), (III) condução na banda de impurezas por salto de alcance variável (VRH). Em algumas situações o material não apresenta um regime de condução predominante, ou seja, encontra-se em um processo de transição, por exemplo, da condução por bandas para *Hopping*, caracterizando uma condução mista.

Em altas temperaturas os semicondutores intrínsecos (não dopados) apresentam uma condução elétrica devido à promoção de portadores da Banda de Valência (BV) para a Banda de Condução (BC). O *gap* de energia entre a BC e a BV está relacionado com a temperatura e a densidade de portadores, sejam eles buracos (p) ou elétrons (n) de acordo com a equação (9), (SHKLOVSKII e EFROS, 1984).

$$n = p = \frac{(2\pi\sqrt{m_e m_b} K_B T)^{3/2}}{4\pi^3 \hbar^3} e^{\left(\frac{-E_g}{2K_B T}\right)} \quad (9)$$

Sendo (E_g) energia do *gap*, (K_B) a constante de Boltzmann, (T) a temperatura, e (m_e) massa do elétron e (m_b) do buraco respectivamente, e $\hbar = h/2\pi$ sendo (h) a constante de Planck.

A excitação térmica provoca a promoção de portadores da BV para a BC, gerando pares elétron/buraco, sendo que a presença de fônons é um fator importante na caracterização elétrica dos semicondutores, pois quando as excitações térmicas não são capazes de promover elétrons da BV para BC, a condução passa ocorrer devido à presença de uma faixa estreita de impureza próxima ao nível de Fermi, como veremos adiante, na Figura 2.5 que representa o logaritmo da resistividade de um semicondutor extrínseco em função do inverso da temperatura (T^{-1}) é possível observar o comportamento geral da resistividade em função da temperatura, no qual (A) representa uma condução intrínseca e (B-D) condução extrínseca. (SHKLOVSKII e EFROS 1984; SILVA 2012).

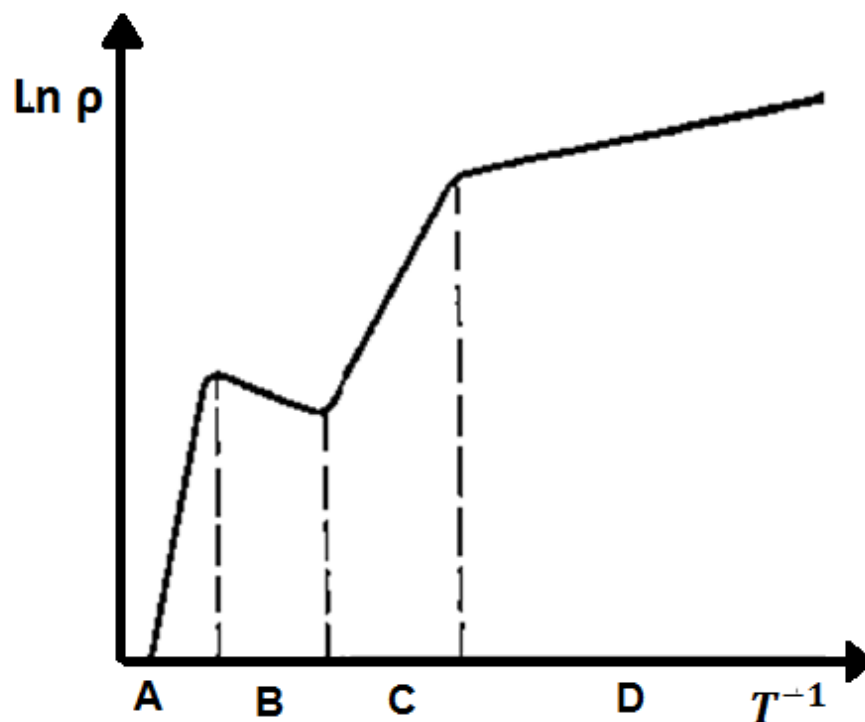


Figura 2-5- Esquema da dependência da resistividade de um semicondutor extrínseco em função da temperatura. (A) Condução intrínseca, (B) Saturação da condução por impurezas, (C) Faixa resfriamento, (D) Condução por *Hopping*.

Fonte: Shklovsky e Efros (1984)

Em (A) Condução intrínseca, que é uma condução devido a forte dependência de excitação de pares elétron-buraco e interações com fônons (vibração da rede cristalina proveniente de uma excitação térmica) que pode ser observada pela inclinação do gráfico. Em (B) Saturação da condução por impurezas, ocorre quando a energia de ionização das impurezas é muito menor que a E_g , então todas as impurezas são ionizadas e a concentração de portadores na banda é independente da temperatura. Em (C) Faixa de resfriamento, a resistividade elétrica é dependente da temperatura devido à diminuição rápida de portadores livres na banda. Em (D) Condução por *Hopping*, apresenta-se quando a condução é uma contribuição das impurezas sem qualquer contribuição dos portadores da banda, sendo que a condução apresenta uma baixa mobilidade.

2.5.1.1 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.

O regime de condução por bandas, por exemplo, em um semicondutor intrínseco, ocorre promoção de elétrons da BV para a BC gerando pares elétron-buraco.

E na BC há um grande número estados desocupados para os quais os elétrons que foram excitados da BV para BC possam se transferir. A Figura 2.6 representa esquematicamente a excitação de portadores da BV para BC.

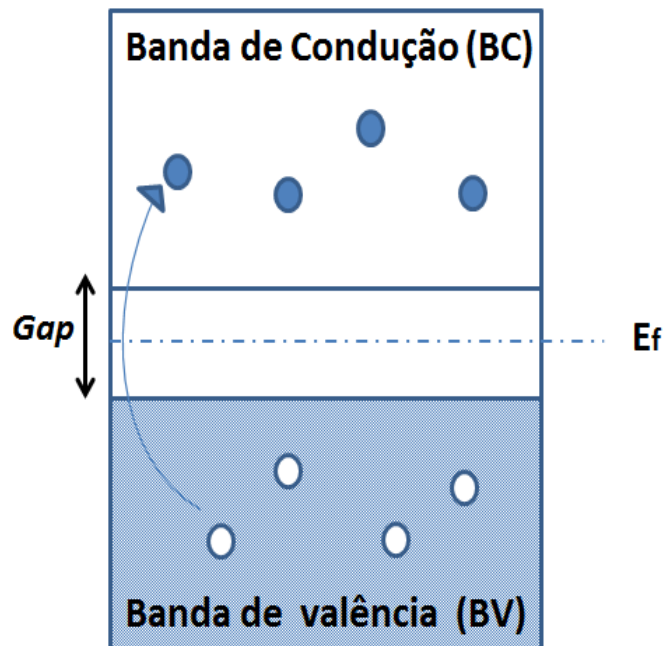


Figura 2-6- Excitação de portadores da BV para BC, geração de pares elétron-buraco.

No caso de um material dopado com impurezas doadoras (tipo n), o nível de energia da impureza encontra-se próximo ao fundo da BC e o elétron pode ser ionizado (excitação térmica) para a BC da rede, como está representado na Figura 2.7.

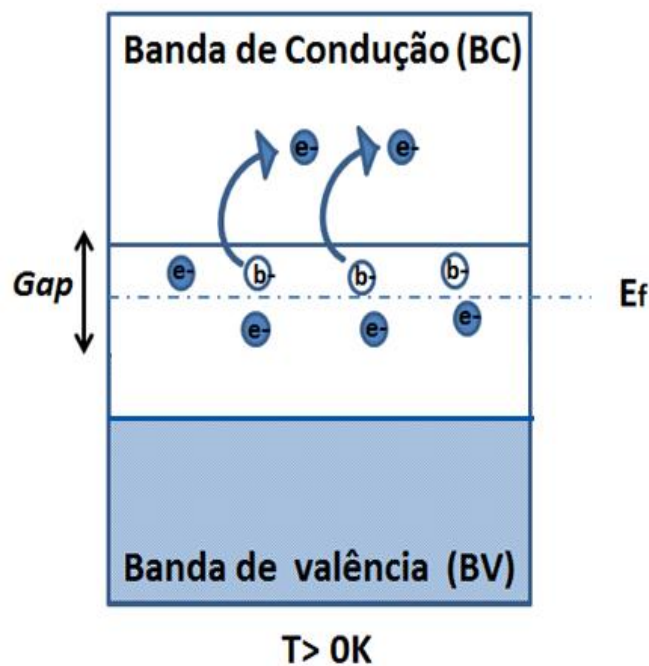


Figura 2-7- Excitação de elétrons da banda de impurezas doadoras para BC.

Enquanto que semicondutores dopados com impurezas aceitadoras (tipo p) são capazes de aceitar elétrons provenientes da BV, gerando um buraco na BV. A banda de impurezas aceitadoras localiza-se próximo do topo da BV e os semicondutores que tem o transporte eletrônico definido por buracos são denominados semicondutores tipo p. O esquema de ionização dos elétrons da BV para banda de impurezas esta representada na Figura 2.8.

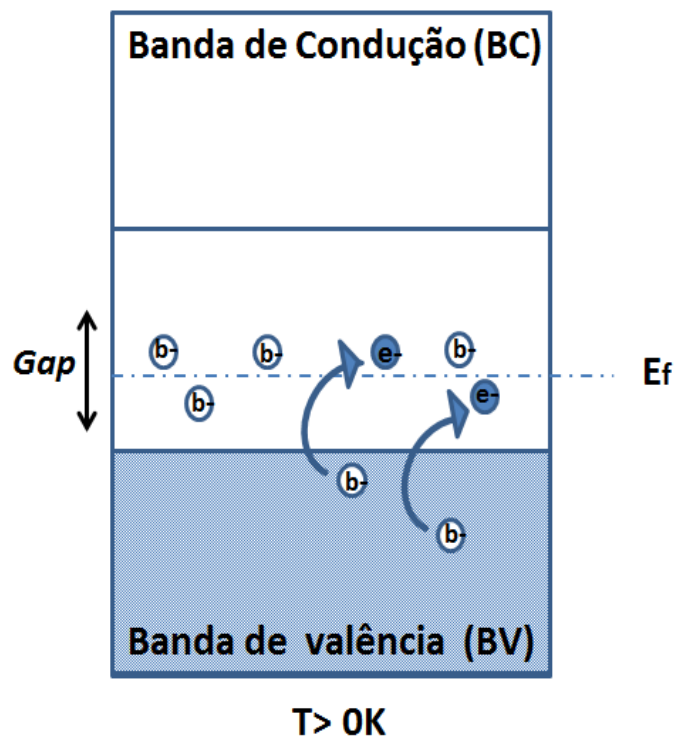


Figura 2-8- Excitação de elétrons da BV para banda de impurezas.

Para semicondutores extrínsecos nos quais ocorre a excitação de um elétron da banda de impureza para a BC (tipo n) ou a excitação de portadores da BV para a banda de impurezas (tipo p), o mecanismo de condução por bandas pode ser ilustrado na Figura 2.9 item I, em uma região de estados estendidos (elétron livre).

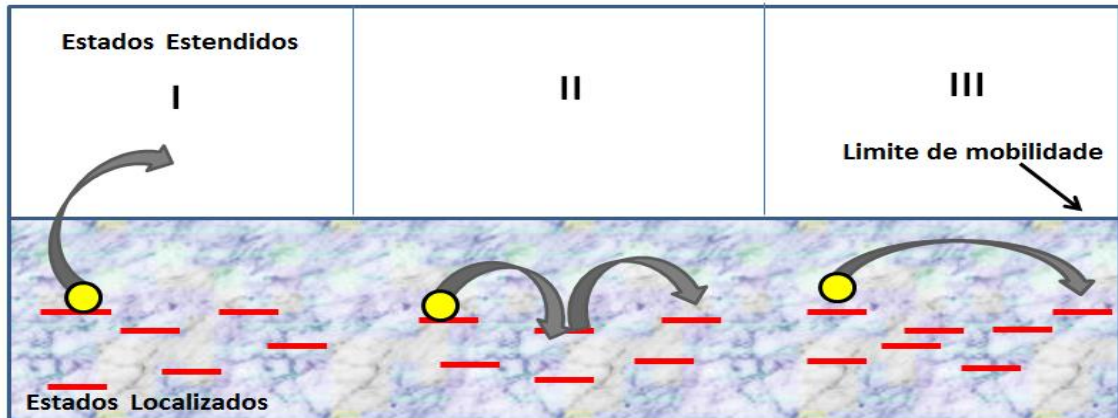


Figura 2-9.- Mecanismos de condução: (I) portador é excitado acima do limite de mobilidade, (II) portador salta para o vizinho mais próximo (NNH) e (III) o portador salta para o nível mais próximo em energia (VRH).

Para analisar quantitativamente o regime de condução por bandas em função da temperatura, é preciso analisar a equação (10) que representa a resistividade em função da temperatura.

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{E_a}{K_B T}\right) \quad (10)$$

Sendo (ρ) a resistividade do material, (E_a) Energia de ativação, (K_B) constante de Boltzmann e (T) a temperatura. Esse modelo de condução por bandas, cuja resistividade (ρ) é função de $(K_B T)^{-1}$ é descrita pelo modelo de Arrhenius. Deste modo, o regime de condução por bandas ocorre a temperaturas acima de 0K devido à necessidade de excitação de portadores da BV para BC. Aplicando um campo elétrico externo a uma amostra semicondutora com $T > 0K$ é possível realizar uma medida direta da corrente elétrica e, seguidamente, calcular a resistência (R) assim como a resistividade elétrica (ρ) com as dimensões da amostra (SINGH, 1993).

Radhapiyari *et al.* (2000) estudaram a relação entre a resistividade e a composição de amostras tipo espinélio feitas de Co e Fe, para eles, ocorre a diminuição na resistividade com a composição devido a distribuição dos cátions e a presença dos íons de cobalto em dois estados de valência nos sítios octaédricos. O aumento de Co^{+2} na estrutura reduz o íon Fe^{+3} nos sítios octaédricos ou sítios (B), isto causa uma diminuição nas trocas *hopping* entre os íons Fe^{+3} e Fe^{+2} . A presença do cobalto nos sítios (B) pode favorecer ao mecanismo de

condução $\text{Co}^{+2}\text{Fe}^{+3} \leftrightarrow \text{Co}^{+3}\text{Fe}^{+2}$. Com isto a resistividade diminui com a substituição do Co^{+2} . Utilizaram os autores a técnica de Espectroscopia Mössbauer para avaliar a distribuição dos cátions nestas cerâmicas.

Elbadraoui *et al.* (2007) investigaram a relação entre as propriedades elétricas e a distribuição dos cátions nos espinélios manganatos de cobre-niquel. Levando em conta a relação entre a concentração de íons e a equação (11) da condutividade.

$$\sigma = \sigma_0 e^{-Ea/kT} \quad (11)$$

Considera-se nesta expressão:

$$\sigma_0 = C_{\text{Mn}^{+3}} C_{\text{Mn}^{+4}} \frac{16e^2 d^2}{\nu K_B T} \nu_0 \quad (12)$$

Onde, (σ_0) é a Condutividade na temperatura infinita, $(C_{\text{Mn}^{+3}})$ e $(C_{\text{Mn}^{+4}})$ são as concentrações dos íons Mn^{+3} e Mn^{+4} em sítios octaédricos, (d) distância dos saltos dos cátions nos sítios B (octaédricos), (ν) volume da célula unitária, (ν_0) frequência óptica do fônon, (K_B) a constante de Boltzman, (e) a carga do elétron.

Elbadraoui *et al.* (2007) concluíram que o aumento de cobre na estrutura do espinélio em substituição ao Mn diminuiu a energia de ativação, entretanto, o aumento de σ_0 é de até cinco vezes para algumas concentrações de Cu em relação ao Mn.

Battault *et al.* (2005) evidenciaram em seus estudos as relações entre as propriedades elétricas e estruturais das ferritas $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$. Os resultados de suas pesquisas mostraram que a condução elétrica em ferritas de manganatos ocorre de acordo com o “*mecanismo hopping*”. A proposta para a distribuição dos cátions no manganato de Ferro indica que ambos os íons Mn^{+2} e Mn^{+3} , presentes nos sítios B (octaédricos), favorecem ao mecanismo *hopping* de condução nas transições de Mn^{+2} para Mn^{+3} . A relação entre a condutividade elétrica e a distribuição dos cátions foi proposta de acordo com a equação (13).

$$\sigma = \left[\frac{\sigma'_0}{T} N C (1 - C) \right] \exp\left(\frac{-E_H}{K_B T}\right) \quad (13)$$

Considera-se nesta expressão:

$$\sigma'_o = \frac{N_{oct} e^2 d^2 \nu_o}{K_B} \quad (14)$$

Onde e (E_H) é a energia do *hopping*, (K_B) constante de Boltzmann, (N) concentração por unidade de fórmula dos sítios que estão disponíveis para os portadores de carga, (C) a fração de sítios disponíveis que são ocupados por portadores de carga, (N_{oct}) concentração por cm^3 de sítios, (d) a distância do salto do portador de carga, (ν_o) frequência vibracional da rede associada à condução, (e) é a carga do elétron.

O termo $NC(1 - C)$ pode ser descrito da seguinte forma:

$$NC(1 - C) = \frac{(Mn_{oct}^{3+})(Mn_{oct}^{2+})}{[(Mn_{oct}^{3+}) + (Mn_{oct}^{2+})]^2}$$

Molenda *et al.* (2003) explica que o processo *Hopping* de condução só ocorre se os íons do mesmo elemento, diferindo na valência por uma unidade apenas, se encontram presentes nos sítios da rede em posições cristalográficamente equivalentes. Em suas pesquisas evidenciaram que ocorre uma diminuição na resistividade DC em função da composição $\text{LiCo}_y\text{Mn}_{2-y}$, aumentando-se a concentração de Mn. Os autores evidenciaram também que a substituição parcial do Mn pelo Co estabiliza a estrutura espinélio e se existir a presença do cobalto ocorrerá uma diminuição no parâmetro de rede resultando e uma diminuição da energia de ativação. Esclareceram ainda que alguns espinélios apresentam os defeitos de rede e impurezas (íons) que formarão centros ópticos ativos em cristais do tipo espinélio. Utilizando-se espectroscopia de impedância consegue-se obter informações importantes da natureza e os estados eletrônicos desses defeitos.

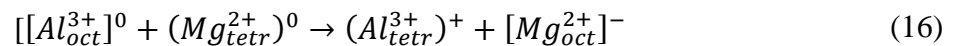
Gritsyna *et al.* (2009, p. 365) pontuam os defeitos que podem surgir nos espinélios estequiométricos e não estequiométricos, a saber:

Espinélios estequiométricos: o material cristalino Aluminato de Magnésio (MgAl_2O_4) é um espinélio que apresenta uma estrutura normal com os íons de Mg^{2+} localizados nos sítios tetraédricos, os íons Al^{3+} nos sítios octaédricos, e os íons O^{2-} nas posições (u,u,u) no ponto de simetria 3m. Uma forma de distribuição pode ocorrer na estrutura espinélio, diferente da distribuição para o MgAl_2O_4 , pode ocorrer uma inversão dos

cátions entre os poliedros. Definindo a inversão por um parâmetro “*i*”, a fórmula do espinélio estrutural desordenado passa a ser:



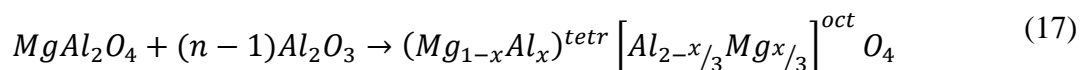
Mudanças de sítios pelos cátions propiciam a formação de defeitos pontuais com diferentes cargas, defeitos de anti-sítios, como indicado na reação:



Observa-se que a mistura dos cátions produziu centros de carga local positiva e negativa, que servem de confinador de elétrons ou buracos.

Espinélios não estequiométricos: a estrutura do espinélio poderá existir advinda de uma mistura de MgO e Al₂O₃ para formar MgO.nAl₂O₃, para valores de n de 1 a 7. O problema do cristal não estequiométrico refere-se à natureza dos defeitos de compensação de cargas do espinélio MgO.nAl₂O₃ com n >1. Nos espinélios ricos em alumina as cargas são compensadas por vacâncias de cátions. Ocorre que existe uma dificuldade em estabelecer esta compensação de carga nos sítios tetraédricos, octaédricos ou em ambos.

Gritsyna *et al.* (2009) evidenciou através da difração de nêutrons e de raios-x, que é mais provável uma distribuição de vacâncias apenas em sítios octaédricos do que aleatoriamente, enquanto que uma distribuição de vacâncias apenas em sítios tetraédricos não é possível. O excesso de alumina no espinélio resultará na substituição dos cátions, como de Mg²⁺ por Al³⁺ em sítios tetraédricos, e levará a formação da compensação de carga por vacância de cátion octaédrico:



Onde, $x = \frac{(n-1)}{(n+\frac{1}{x})}$ é a vacância no sítio octaédrico.

Gritsyna *et al.*, (2009) conclui que em materiais não estequiométricos, as vacâncias de cátions octaédricos são cargas de compensação. Devido a uma proporção dos íons Al³⁺ cujo raio é $r_{tetr} = 0,039nm$ que vai para os sítios tetraédricos em vez dos íons Mg²⁺ de raio

$r_{\text{tet}}=0,049\text{nm}$, a distância cátion-ânion será encurtada. Pode-se dizer então que o parâmetro de rede, de cristais espinélios cúbicos, diminuirá em relação ao espinélio estequiométrico.

2.6 Propriedades Magnéticas dos Sólidos

2.6.1 Propriedades Fundamentais

2.6.1.1 Histerese Magnética

A histerese é a tendência de um material ou sistema de conservar suas propriedades na ausência de um estímulo que as gerou. A histerese magnética apresenta-se devido ao fato da magnetização não retornar ao zero quando o campo magnético aplicado é retirado.

O ciclo de histerese é um gráfico obtido experimentalmente que relaciona a densidade de fluxo magnético (B) com o campo magnético aplicado (H). A Figura 2.10 ilustra um ciclo de histerese. Quando se aplica um campo magnético crescente em um material ferromagnético, a magnetização aumenta até atingir a magnetização de saturação (M_s), do material. Ao diminuirmos este campo até zero, a magnetização não decairá completamente a zero, e será igual a um valor (M_r), que corresponde à magnetização remanente. O campo magnético aplicado na direção oposta, necessário para reduzir a magnetização a zero, é chamado de campo coercivo (H_c). O gradiente da curva de magnetização inicial do processo (na origem da Figura 2.10) é a susceptibilidade inicial.

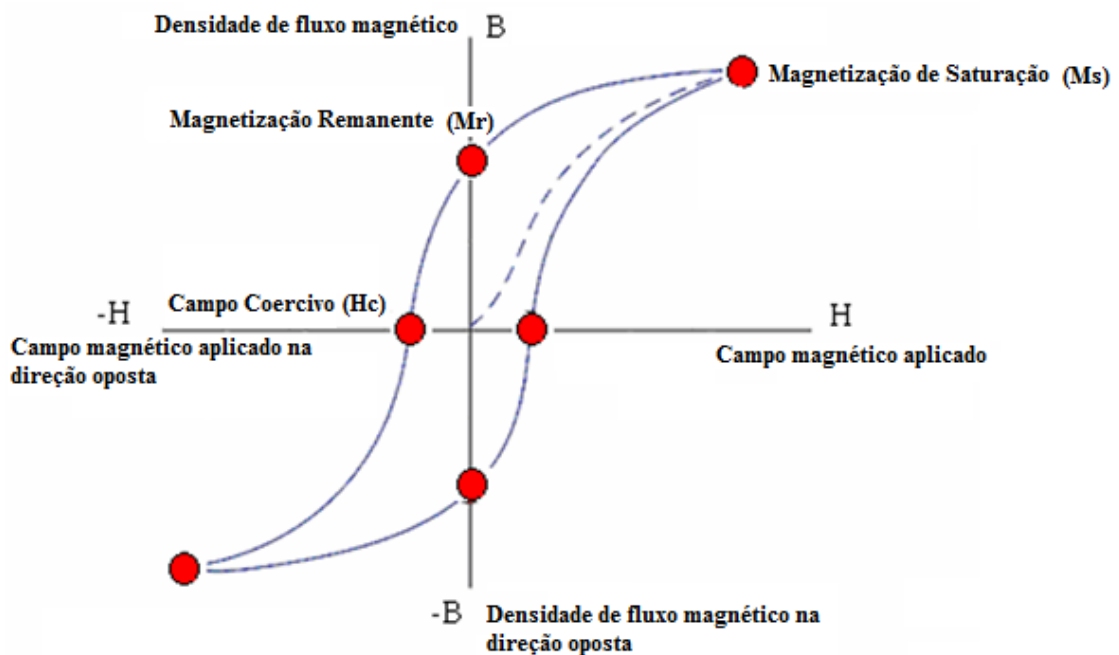


Figura 2-10- Curva de histerese para uma substância ferromagnética.

Fonte: Adaptada de Hyper Physics.

Quanto maior é a área do ciclo de histerese de magnetização mais “duro magneticamente” é o material.

2.6.1.2 Materiais magnéticos duros

Os materiais magnéticos duros, conhecidos também como ímãs permanentes, são os materiais magnéticos que retêm seu magnetismo após ser magnetizado. Praticamente, isto significa que são materiais que possuem um campo coercivo $\sim 10\text{kA/m}$ ou 125Oe (KITTEL, 2006).

2.6.1.3 Materiais magnéticos moles

Os materiais magnéticos moles são aqueles materiais que facilmente são magnetizados e desmagnetizados. Tem tipicamente baixa coercividade ou campo coercivo ($< 1\text{kG}$), alta permeabilidade magnética e baixa perda por histereses (KITTEL, 2006).

2.6.2 Classificação das propriedades magnéticas

Os materiais classificam-se em diamagnéticos, paramagnéticos e ferromagnéticos, ferrimagnéticos e antiferromagnéticos de acordo com a resposta magnética a um campo magnético externo. Isto se deve às propriedades individuais dos átomos ou moléculas e às suas interações (FARIA e LIMA, 2005).

A Figura 2.11 ilustra as três categorias de comportamento magnético em um experimento que envolva a medida da magnetização (M), adquirida em resposta à aplicação de um campo magnético (H). A magnetização é definida como o momento magnético por unidade de volume e a susceptibilidade magnética, (χ) é definida através da equação (18) e mede a capacidade que tem um material em magnetizar-se sob a ação de uma estimulação magnética de um campo magnetizante ao qual este é submetido.

$$\chi = \frac{\mu_0 M}{H} \quad (18)$$

Onde μ_0 é a permeabilidade magnética.

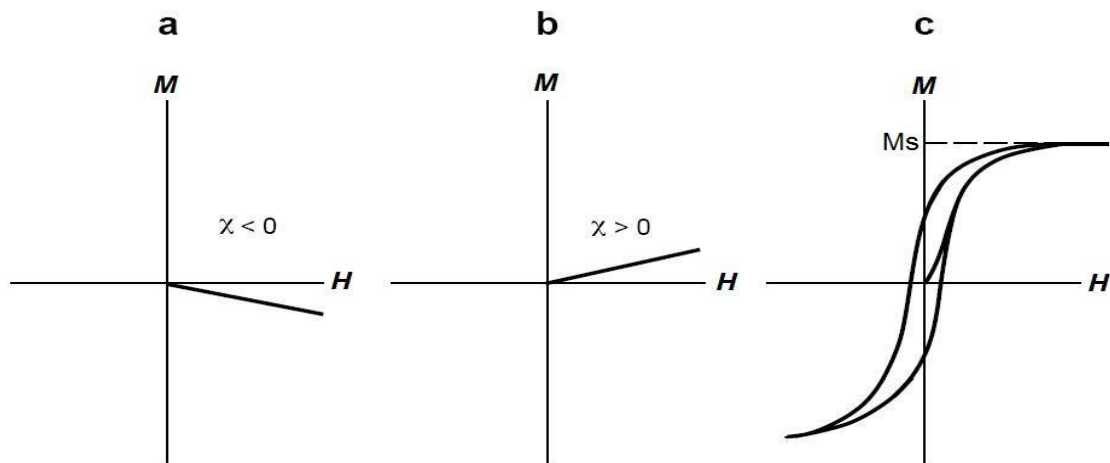


Figura 2-11- Magnetização em função do campo magnético para uma (a) substância diamagnética, onde a susceptibilidade é uma constante negativa, (b) substância paramagnética, onde a susceptibilidade é uma constante positiva, (c) substância ferromagnética, onde a susceptibilidade é variável e positiva.

Fonte: Butler (1998)

Uma substância diz-se diamagnética quando tem susceptibilidade magnética negativa, isto é, as cargas elétricas se opõem à penetração de um campo magnético no material. Os átomos ou moléculas dessas substâncias não têm momento angular resultante e a resposta a um campo magnético aplicado é a criação de correntes atômicas circulares. Segundo a Lei de Lenz do eletromagnetismo, o fluxo magnético que atravessa um circuito elétrico variante induz uma corrente com um sentido tal que o fluxo magnético produzido por esta corrente se opõe à variação do fluxo. Vários minerais magnéticos comuns, tais como quartzo, feldspato e calcita, apresentam comportamento diamagnético (DUNLOP e ÖZDEMIR, 1997).

O paramagnetismo manifesta-se em substâncias cujos átomos possuem subcamadas não preenchidas completamente e, portanto, apresentam momento de dipolo resultante. Neste caso os materiais apresentam susceptibilidade magnética positiva, isto é, a magnetização induzida tem a mesma direção do campo aplicado. O comportamento paramagnético é observado em minerais como: piroxênio, olivina e biotita (THOMPSON e OLDFIELD, 1986).

Os materiais ferromagnéticos distinguem-se dos paramagnéticos devido às interações entre átomos que produzem grandes mudanças de comportamento. São caracterizados pelas mudanças drásticas a uma determinada temperatura crítica, chamada temperatura de Curie. Abaixo da temperatura de Curie um material ferromagnético possui uma magnetização espontânea, isto é, todos os momentos magnéticos numa região de escala microscópica (domínios), estão alinhados paralelamente; acima da temperatura de Curie, a ordenação magnética dos spins é desfeita pela energia térmica e o material passa a ter comportamento paramagnético. O alinhamento dos momentos magnéticos, quando não é paralelo, pode gerar dois subgrupos de materiais: ferrimagnéticos e antiferromagnéticos. No primeiro caso, os momentos magnéticos em uma direção não são totalmente compensados pelo arranjo de momentos na direção oposta (Figura 2.12). Os materiais antiferromagnéticos também possuem sub-redes magnéticas antiparalelas, mas seus momentos magnéticos são idênticos. A ordenação antiferromagnética é destruída pela agitação térmica acima da temperatura de Néel, que é a temperatura acima da qual desaparece o efeito antiferromagnético dos materiais, passando estes a comportar-se como materiais paramagnéticos (FARIA e LIMA, 2005).

A magnetita é o mineral natural que melhor representa o grupo de materiais ferrimagnéticos e a hematita, o grupo dos antiferromagnéticos.

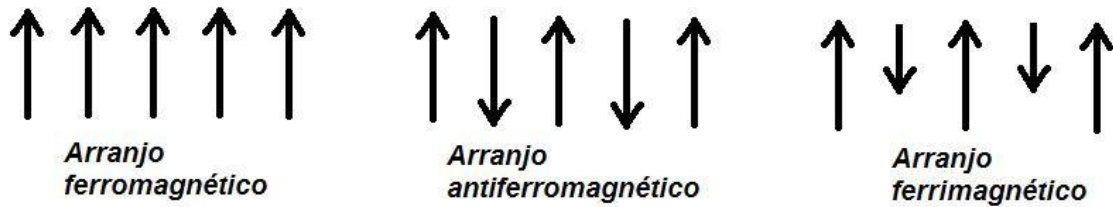


Figura 2-12- Diferentes arranjos dos spins eletrônicos.

Fonte: Kittel (2006)

2.6.3 Domínios Magnéticos

Além da intensidade da magnetização, uma propriedade fundamental dos materiais magnéticos é a habilidade de registrar permanentemente a direção do campo magnético aplicado. Quando $T \ll T_c$, os momentos magnéticos de um material ferromagnético estão praticamente todos alinhados paralelamente em escala microscópica. No entanto, na escala macroscópica é necessária a aplicação de um campo externo para saturar a amostra. Isto ocorre porque os cristais são compostos por pequenas regiões chamadas domínios magnéticos (Vide Figura 2.13)

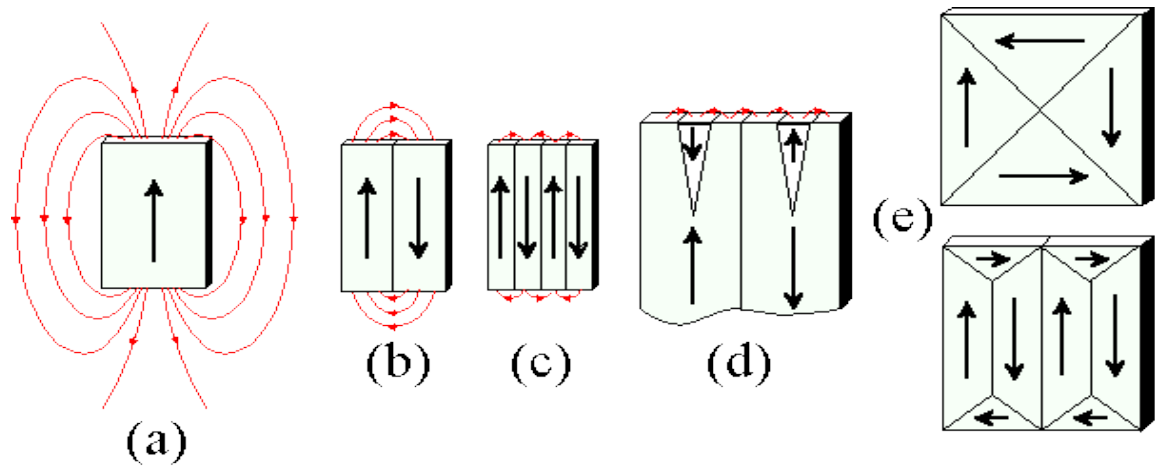


Figura 2-13 - Configurações dos domínios magnéticos para o caso (a) domínio simples, (b) e (c) multidomínio e (d e e) domínios de fechamento.

Fonte: Kittel (2006)

A magnetização permanente da maior parte dos sólidos é gerada por grãos que contêm um número pequeno de domínios magnéticos. Os sólidos caracterizados por grãos de grande dimensão apresentam um número elevado de domínios ou Multi-Domínios (MD), de tal forma que a magnetização total pode ser nula. Sob a ação de um campo externo ocorre remagnetização, que se traduz pelo crescimento de uns domínios à custa dos outros, pelo que a magnetização deste tipo de materiais é habitualmente fraca e instável. A região de um cristal que separa domínios magnetizados em direções diferentes é conhecida como parede de Bloch. A mudança nos spins não ocorre de forma gradual, ao longo de vários planos atômicos. A energia de troca é menor quando a mudança é distribuída por muitos spins (FARIA e LIMA, 2005).

2.7 Difração de raios-x

A difração de raios-x representa o fenômeno de interação entre o feixe de raios x incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material, relacionado ao espalhamento coerente. Os raios-x são uma forma de radiação eletromagnética que possuem elevadas energias e curtos comprimentos de onda. Quando um feixe de raios-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. Considerem-se os dois planos paralelos de átomos A-A' e B-B' (Figura 2.14) que possuem os mesmos índices de Miller (h, k e l), e que estão separados por um espaçamento interplanar (d_{hkl}), agora, suponha-se que um feixe de raios-x paralelo, monocromático e coerente, com comprimento de onda (λ), e (n) números de comprimentos de onda, esteja incidindo sobre esses dois planos de acordo com um ângulo (θ). Desta maneira, é possível descrever a chamada Lei de Bragg (equação 19) utilizando um pouco de trigonometria (CALLISTER, 2008).

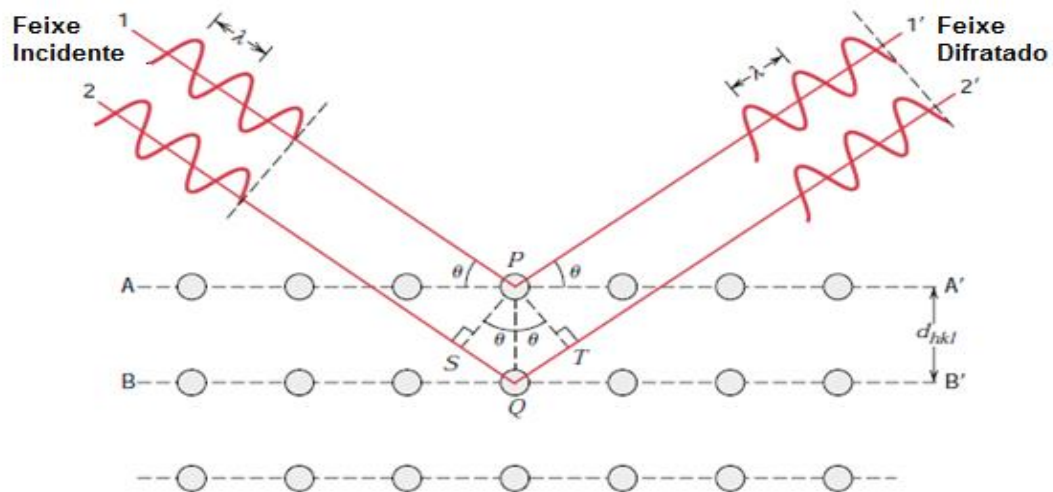


Figura 2-14- Difração de raio-x para os planos de átomos (A-A' e B- B').

Fonte: Callister (2008)

Observa-se, que a diferença de caminhos é ($2d_{hkl}\text{Sen } \theta$), 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 (n) de comprimentos de onda dos raios-x. Isto é, se $2d_{hkl}\text{Sen } \theta = n$ e ($n =$ inteiro), haverá um feixe difratado.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{Sen}\theta \quad (19)$$

A magnitude do espaçamento interplanar (d_{hkl}), é uma função dos índices de Miller (h, k, l), assim como o parâmetro de rede (S) da estrutura. Por exemplo, para as estruturas

cristalinas que têm simetria cúbica, (a) é o parâmetro de rede, ou seja, a unidade de comprimento da aresta de célula.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (20)$$

A Lei de Bragg equação é uma condição necessária, mas não suficiente para a difração em cristais reais. Ela especifica quando a difração ocorrerá para células unitárias tendo átomos posicionados somente nos cantos das células. Entretanto, átomos situados em outros sítios (por exemplo, posições da face e do interior da célula unitária tal como em estruturas CFC e CCC) agem como centros de espalhamento extras, que podem produzir espalhamento fora de fase em certos ângulos de Bragg. O resultado líquido é a ausência de alguns feixes difratados que, de acordo com a equação (19), deveriam estar presentes. Isto é, para a estrutura cristalina (CCC), $h + k + l$ deve ser par para que a difração ocorra, ao passo que para CFC, h, k e l deve ser ímpar ou par (CALLISTER, 2008).

CAPITULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Os compostos químicos utilizados para a obtenção das amostras possuem alta pureza e estão dentro da data de validade para uso na pesquisa. A Tabela 3.1 apresenta os reagentes utilizados no trabalho.

Tabela 3.1- Reagentes utilizados no trabalho.

Reagente	Formula	Fabricante	Pureza (%)
Oxido de Cobre II	CuO	Vetec	99.8
Oxido de Alumínio	Al ₂ O ₃	Vetec	99.7

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A estequiometria foi determinada a partir da reação:



O processo de obtenção do pó de Aluminato de Cobre do tipo espinélio (CuAl₂O₄) baseou-se no método convencional de cerâmicas da reação estado-sólido. A pesagem dos reagentes foi realizada através de uma balança analítica eletrônica (Mettler AE 240).

O método cerâmico da reação no estado-sólido baseia-se na mistura de óxidos e tratamento térmico, geralmente, em temperaturas elevadas. As facilidades neste processo são devido à simplicidade nos equipamentos de laboratório, além de ser relativamente barato e o método mais utilizado industrialmente (MUÑOZ et al., 2004).

3.2.1 Moagem

Inicialmente, os pós-cerâmicos em proporções estequiométricas foram introduzidos em um almofariz de ágata com pistilo de mesmo material, conforme ilustrado na Figura 3.1.

O pó cerâmico foi quebrado em movimentos de prensagem e, em seguida, com movimentos rotatórios lentos diminuiu-se o tamanho das partículas do pó homogeneizando. Desta forma os óxidos são misturados e moídos manualmente num período de 1 hora, buscando uma homogeneidade e granulometria.



Figura 3-1- Almofariz representativo.

Fonte: Laboratório de materiais cerâmicos do ICE/UNIFEI

3.2.2 Preparação das pastilhas

Para a conformação do pó cerâmico, a mistura foi prensada uniaxialmente em uma prensa hidráulica manual Marconi (*MA 098/A*) com 1,5 toneladas de pressão por 5 minutos.

A prensagem uniaxial envolve a compactação do pó cerâmico, confinado num molde metálico, por uma pressão aplicada ao longo de uma direção axial através de um punção metálico, vide Figura 3.2 (RICHERSON, 1992).

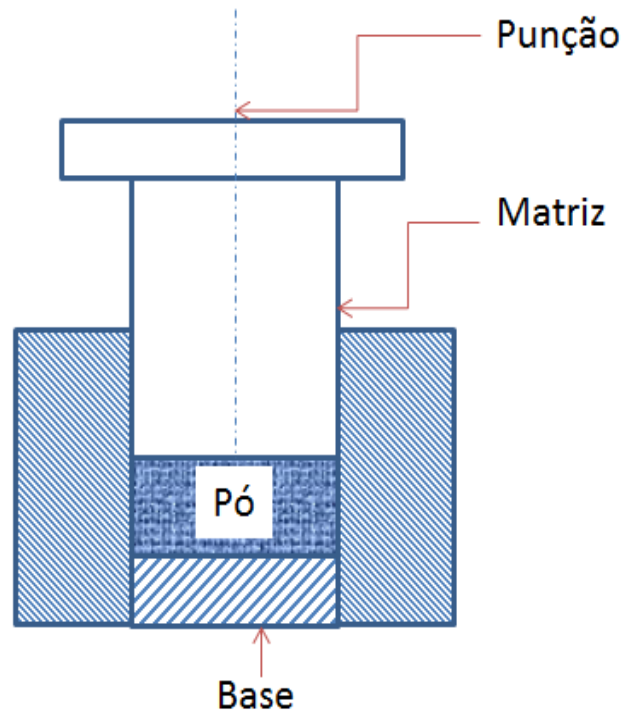


Figura 3-2- Representação esquemática do sistema para a conformação de pó cerâmico por prensagem cilíndrica uniaxial.

Foram preparadas 30 pastilhas cilíndricas de diâmetro aproximado de 9 mm e 4 mm de espessura (Figura 3.3).

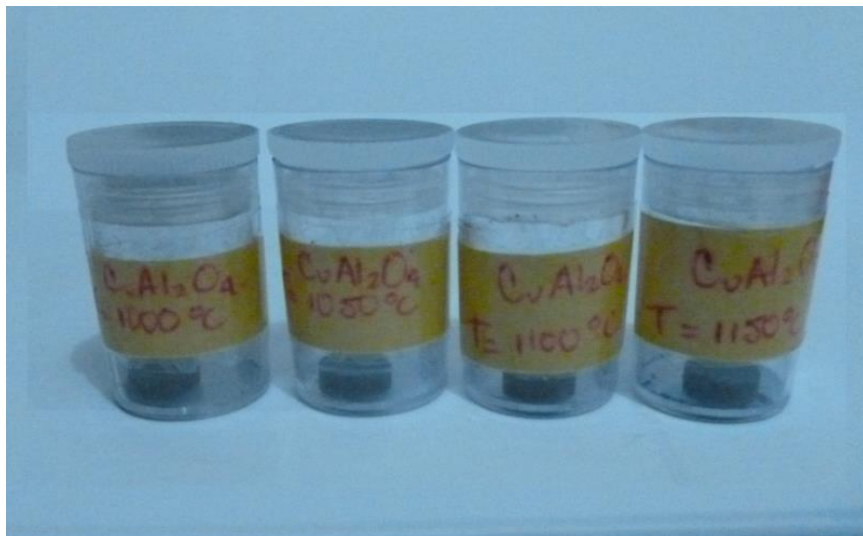


Figura 3-3 – Pastilhas do Aluminato de Cobre (CuAl_2O_4).

Fonte: Laboratório de materiais cerâmicos do ICE/UNIFEI

Após de retirar a peça do molde de aço, as amostras foram colocadas em cadinhos de alumina (Al_2O_3), para continuar com o processo de sinterização.

3.2.3 Sinterização

Sinterização pode ser definida como um processo físico, termicamente ativado, que faz com que um conjunto de partículas de determinado material, inicialmente em contato mútuo, adquira resistência mecânica. Sua força motora é o decréscimo da energia superficial livre do conjunto de partículas, conseguido pela diminuição da superfície total do sistema. Em muitas ocasiões, isto traz como consequência a eliminação do espaço vazio existente entre as partículas, resultando em um corpo rígido e completa ou parcialmente denso. A sinterização é utilizada para se fabricar peças metálicas, cerâmicas e compósitos metal-cerâmica, sendo parte integrante e principal de técnicas denominadas metalurgia do pó e cerâmica, que se incumbem justamente da fabricação de produtos metálicos e cerâmicos a partir dos pós dos constituintes. O processo consiste em que uma massa de partículas, na forma do compactado verde é aquecida mediante lenta passagem à temperatura abaixo do ponto de fusão do composto, levando em conta condições controladas de temperatura, tempo de permanência, velocidade do aquecimento/resfriamento e atmosfera (REED, 1995).

3.2.3.1 Estágios e características da sinterização no estado sólido:

- **Sinterização Inicial:** rearranjo das partículas de pó e formação de uma ligação forte ou pescoço nos pontos de contato entre as partículas; densidade relativa aumenta ~10%.
- **Sinterização intermediária:** Tamanho dos contatos aumenta, porosidade diminui substancialmente e partículas se aproximam levando à retração da peça; contornos de grão (e grãos) são formados e crescem lentamente; densidade relativa pode chegar ~90%; estágio termina quando os poros estão isolados.
- **Sinterização final:** Os poros se fecham e são eliminados lentamente com pouca densificação; o tamanho de grão aumenta.

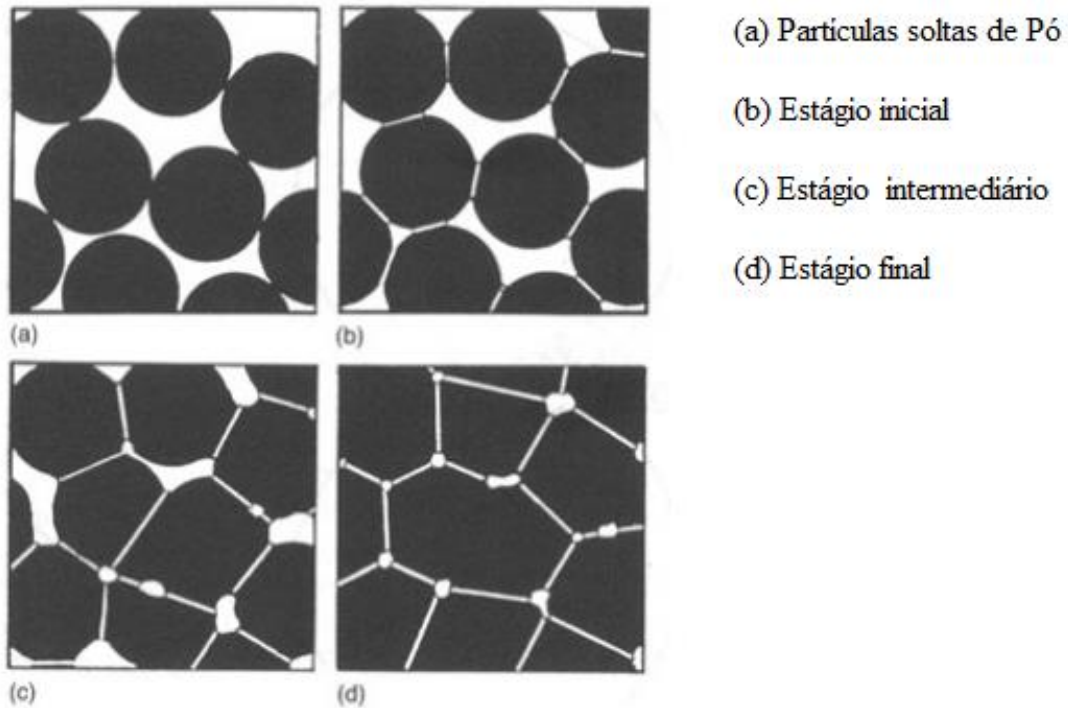


Figura 3-4- Sinterização no estado sólido: estágios e microestrutura.

Fonte: Reed (1995)

As pastilhas foram colocadas nos cadinhos de alumina e dispostas em um forno elétrico (*EDG Modelo 1800*) tipo Mufla, com uma taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A sinterização das amostras foi feita em temperaturas de 1000, 1050, 1100 e 1150°C por 120hrs.

A faixa de temperaturas na sinterização, foi escolhida de acordo com o diagrama de fases proposto para o sistema $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Figura 3.5).

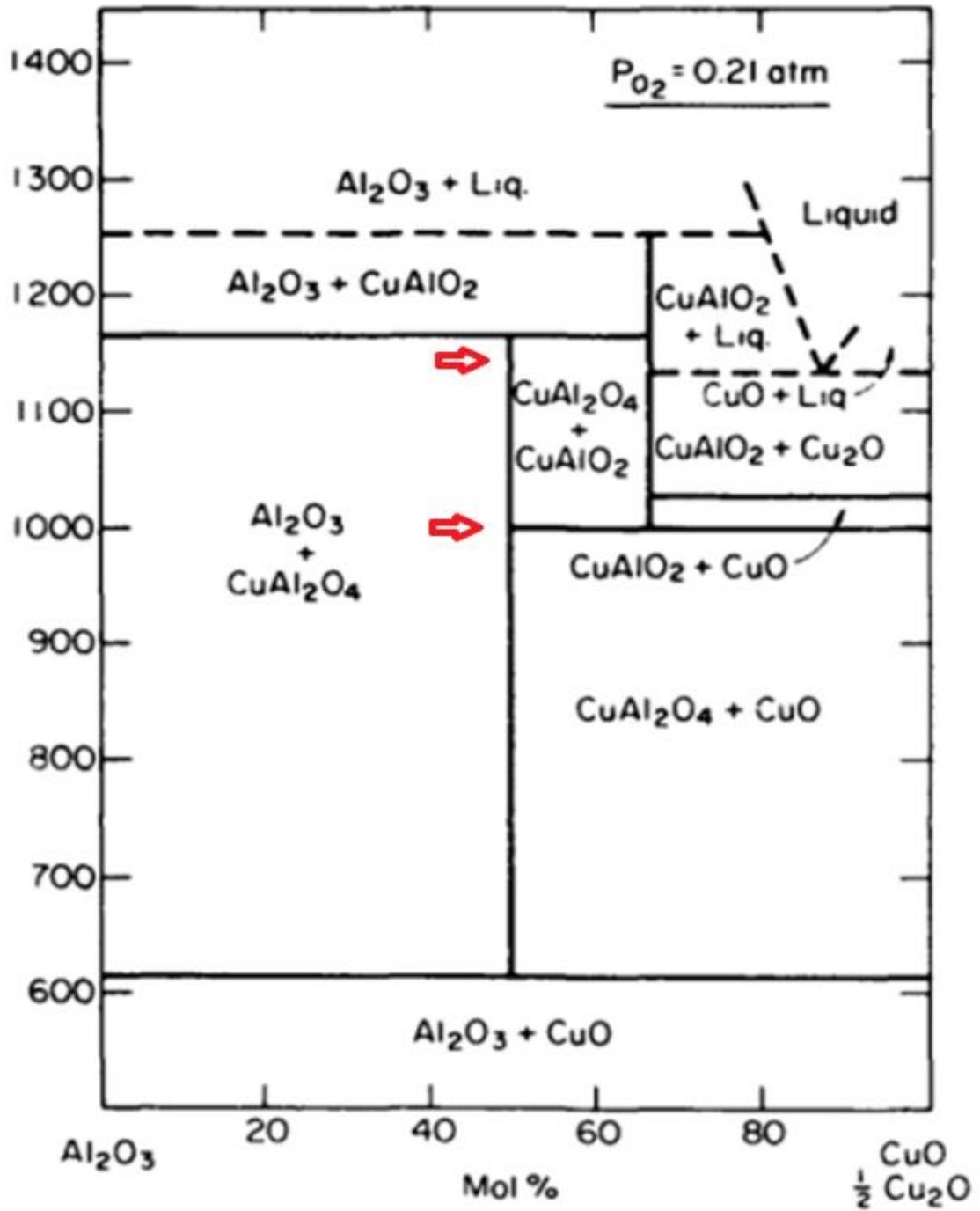


Figura 3-5- Diagrama de equilíbrio de fases [$\text{CuO} + \frac{1}{2} \text{Cu}_2\text{O}$] / Alumina]

Fonte: Levin (1956)

3.2.4 Diagrama de fluxo do processo

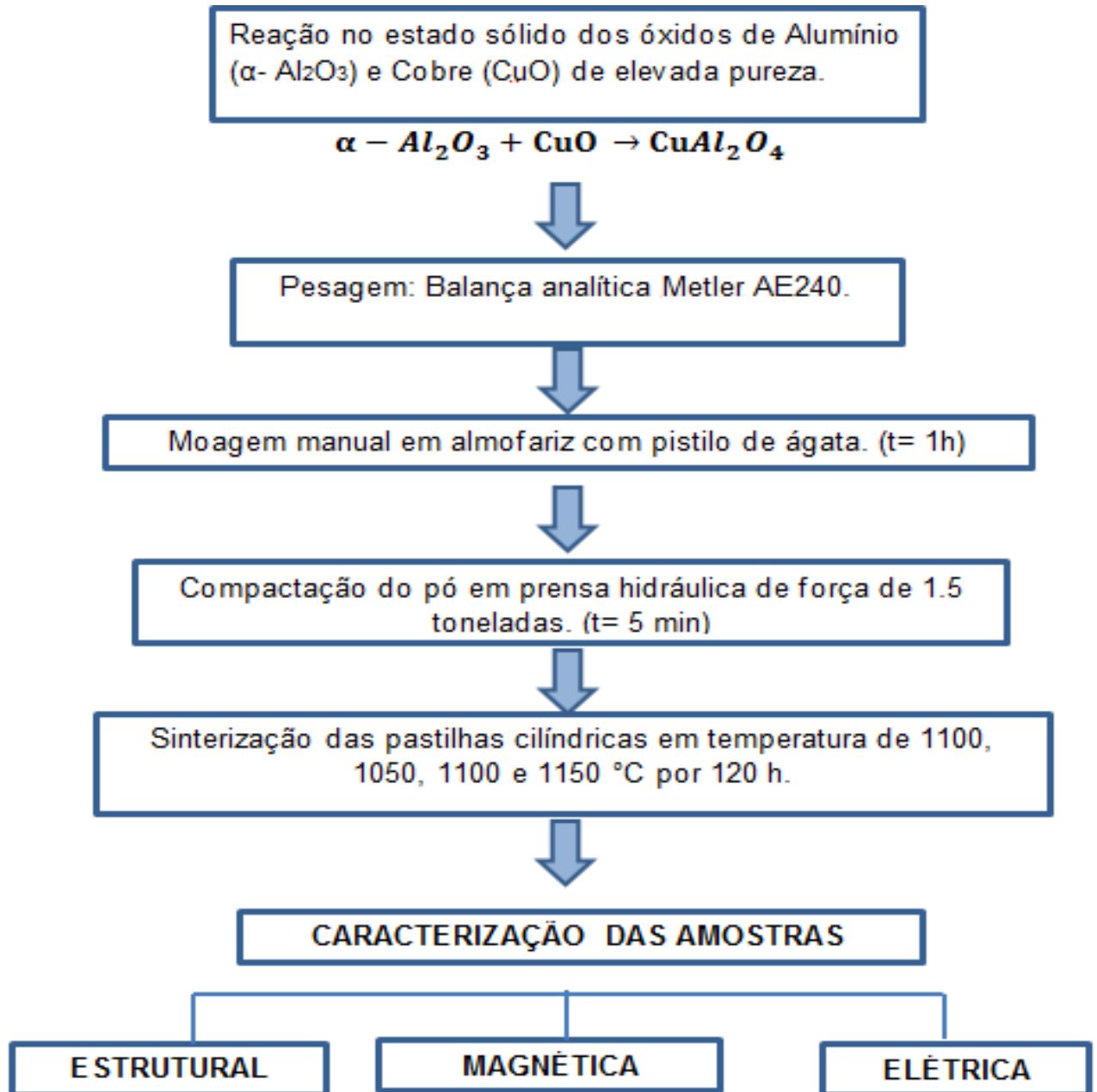


Figura 3-6 - Diagrama de fluxo do processo de produção do Aluminato de Cobre ($CuAl_2O_4$) pelo método da reação no estado sólido.

3.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 Caracterização por Difração de Raios-X (DRX)

Para a análise estrutural das amostras foi utilizada a técnica de Difração de Raios-X (DRX) que consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado. Em um material onde os átomos estão arranjados no espaço de maneira periódica, característica das estruturas cristalinas, o fenômeno da difração de raios-x ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg.

O instrumento utilizado para o projeto experimental deste trabalho é um difratômetro no qual a captação do feixe difratado é feita por meio de um detector de acordo com um arranjo geométrico denominado de geometria Bragg-Brentano. A Figura 3.7 ilustra de maneira esquemática o funcionamento de um difratômetro.

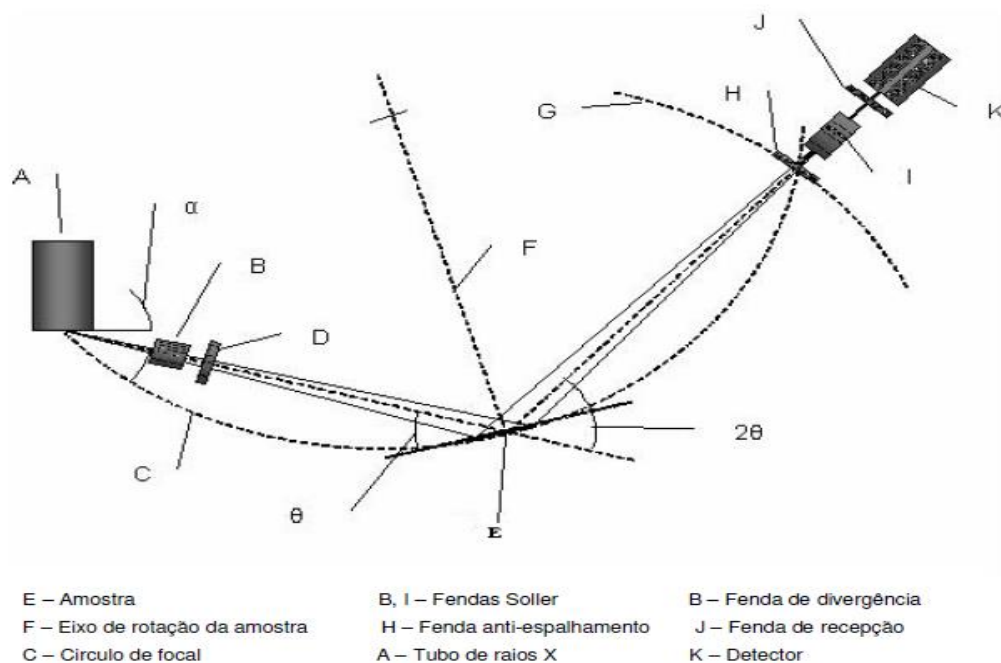


Figura 3-7- Geometria Bragg-Brentano.

Fonte: Callister (2008)

Com essa geometria um feixe de radiação monocromática incide em uma amostra na forma de pó, rotacionada de um ângulo θ , enquanto os dados são coletados por um detector que se move de 2θ . O difratômetro é constituído basicamente por um tubo de raios-x, um porta amostra onde incide a radiação e um detector móvel, geralmente de cintilação.

O difratometro usado no trabalho é um difratômetro *Philips X'PERT MPD* com radiação monocromática $\text{CuK}\alpha$ (com comprimento de onda, $\lambda = 1.542\text{\AA}$) com tensão de 35 kV e corrente de 40 mA. Os difratogramas foram feitos com ângulo de varredura 2θ de 20° a 80° com passo de $0,02^\circ$ por segundo. A partir deste procedimento, as fases presentes nas amostras foram identificadas utilizando-se o software *X'Pert HighScore*.

Usando a formula de Deybe- Sherrer (Eq. 22) é possível calcular o tamanho do cristalito. Onde, (D) é o diâmetro médio das partículas, (k) é uma constante que depende da forma das partículas ($k = 0,94$), (λ) é o comprimento de onda correspondente à radiação $\text{CuK}\alpha$, B é a largura na metade da altura do pico de difração com maior intensidade e (θ) é o ângulo de difração (CULLITY e STOCK, 2001).

$$D = \frac{k\lambda}{B\cos\theta} \quad (22)$$

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos. A principal razão de sua utilidade é a alta resolução que pode ser obtida quando as amostras são observadas; valores da ordem de 2 a 5 nanômetros são geralmente apresentados por instrumentos comerciais, enquanto instrumentos de pesquisa avançada são capazes de alcançar uma resolução melhor que 1 nm (NAGATANI, 2000).

Outra característica importante do MEV é a aparência tridimensional da imagem das amostras, resultado direto da grande profundidade de campo. Permite também, o exame em pequenos aumentos e com grande profundidade de foco, o que é extremamente útil, pois a imagem eletrônica complementa a informação dada pela imagem óptica.

O princípio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Ele é, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um spot menor que 4 nm. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletadas por detectores adequados e convertidas em um sinal de vídeo (NAGATANI, 2000).

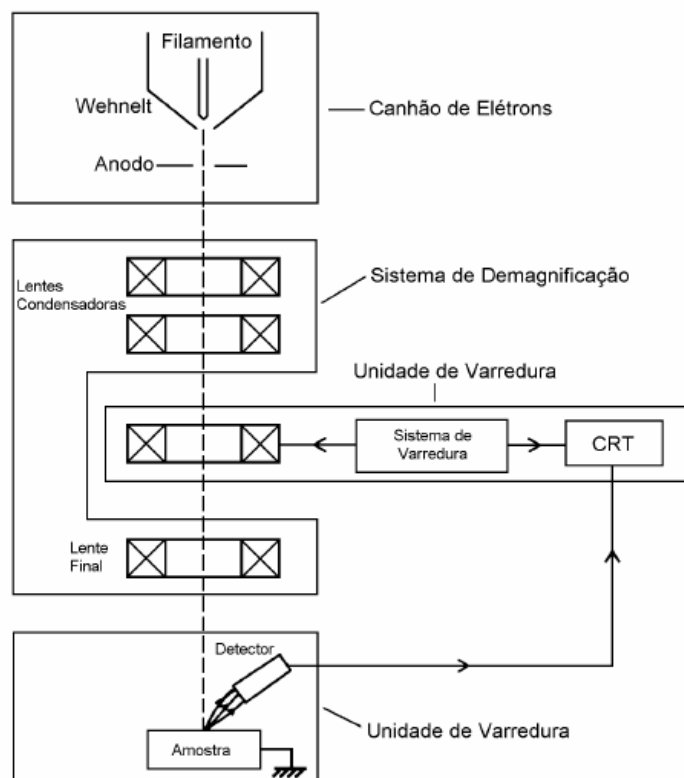


Figura 3-8- Representação esquemática dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura.

Fonte: Mannherimer et al. (2002)

No trabalho foi usado um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) marca *ZEISS EVO MA 15* operado com uma tensão de aceleração de 20 kV conforme ilustrado Figura 3.9.

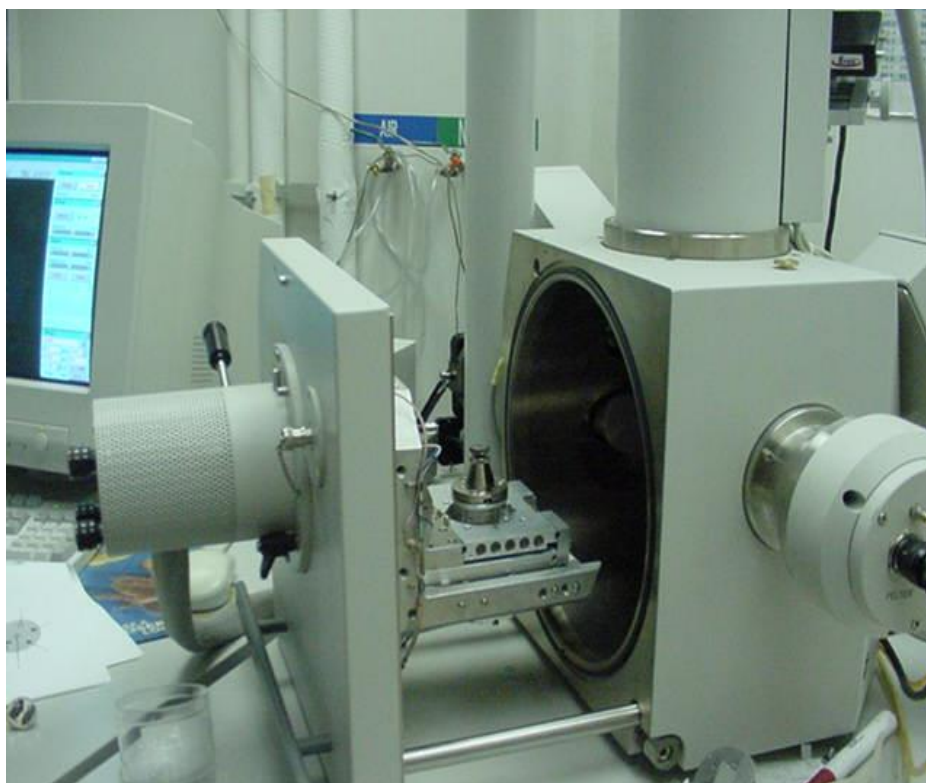


Figura 3-9- Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) utilizado no análise da morfologia do CuAl_2O_4 .

Fonte: Laboratório de Química da Universidade Federal de Itajubá.

A preparação da superfície consistiu no lixamento das amostras com uma lixa 220 e em seguida, com uma lixa 320 para obter um melhor acabamento da superfície. Além disso, o tamanho dos grãos foi calculado por meio do software *Image-Pro Premier*®.

3.3.3 Caracterização Elétrica

A caracterização elétrica em corrente contínua (*dc*) das pastilhas cilíndricas foi avaliada pelo método dois fios. Este é um método bastante comum e também de fácil utilização. Conhecendo-se com precisão as dimensões do material, pode-se fazer uma medida direta de sua resistividade elétrica medindo-se a diferença de potencial e a corrente elétrica que flui através da amostra sob a ação de um campo elétrico *dc* aplicado. Seguindo o esboço

da Figura 3.10, deve ser usado um multímetro para monitorar a tensão (V), outro para monitorar a corrente (I) e uma fonte dc para gerar o fluxo de corrente (através de uma tensão aplicada). Assim, basta substituir os valores medidos de (V), (I) e (A) diretamente na equação (8), já que as dimensões da amostra são conhecidas.

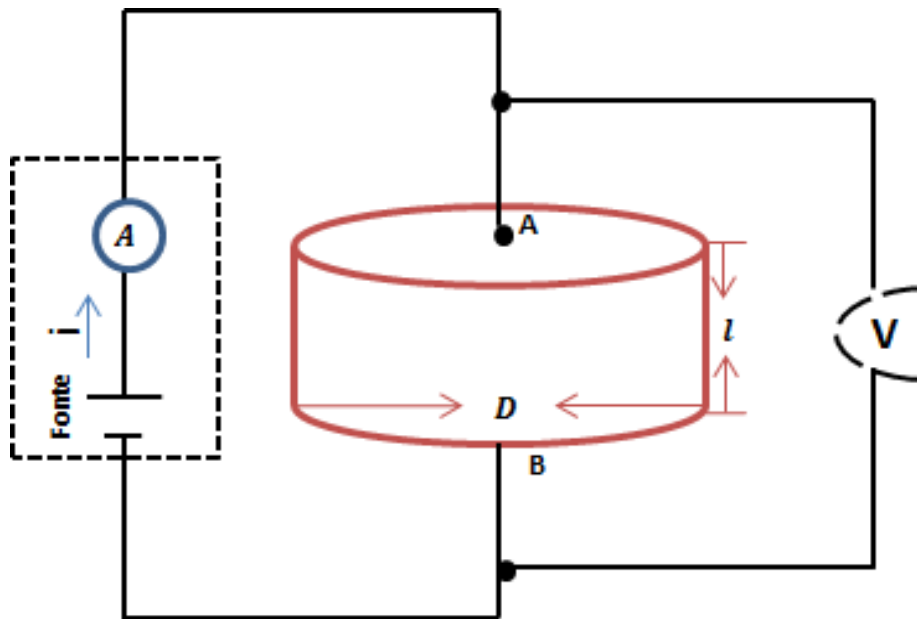


Figura 3-10- Arranjo experimental para o método dois fios (ou de dois terminais). O circuito elétrico contido no retângulo pontilhado equivale ao tocarmos os pontos A e B do material com os terminais de um multímetro comum. A leitura, em ohms (V/i), e as dimensões da amostra são usadas no cálculo, utilizando a equação (8).

A Figura 3.11 esboça o arranjo experimental para este tipo de medida. A amostra é inserida em uma câmara porta amostra construída por tubos de alumina e terminais de platina que é montada dentro do forno tubular.

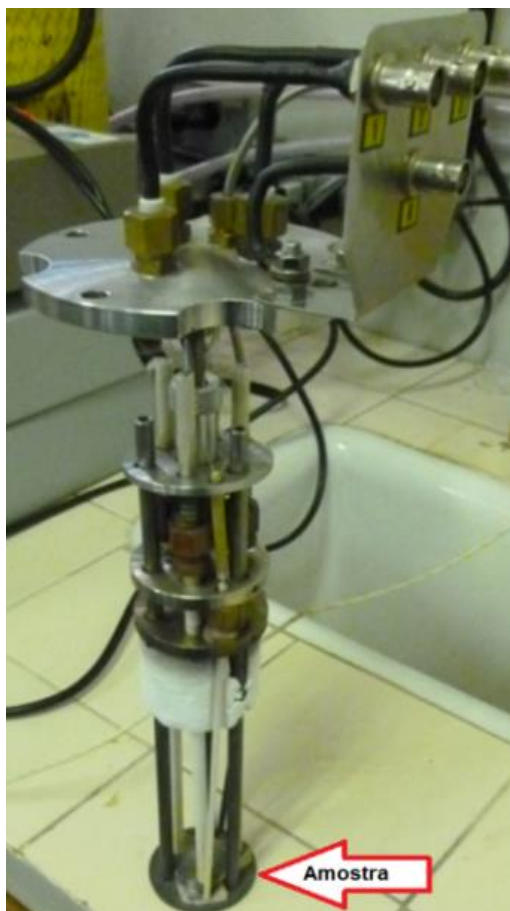


Figura 3-11- Arranjo experimental da câmara para a disposição da amostra utilizado no método dois fios.

Fonte: Laboratório de caracterização elétrica UNIFEI.

Para a realização das medidas foi utilizado um sistema de controle em *Labview*, desenvolvido no Laboratório de Sensores e Dispositivos da UNIFEI (LSD), conforme apresentado na Figura 3.12.

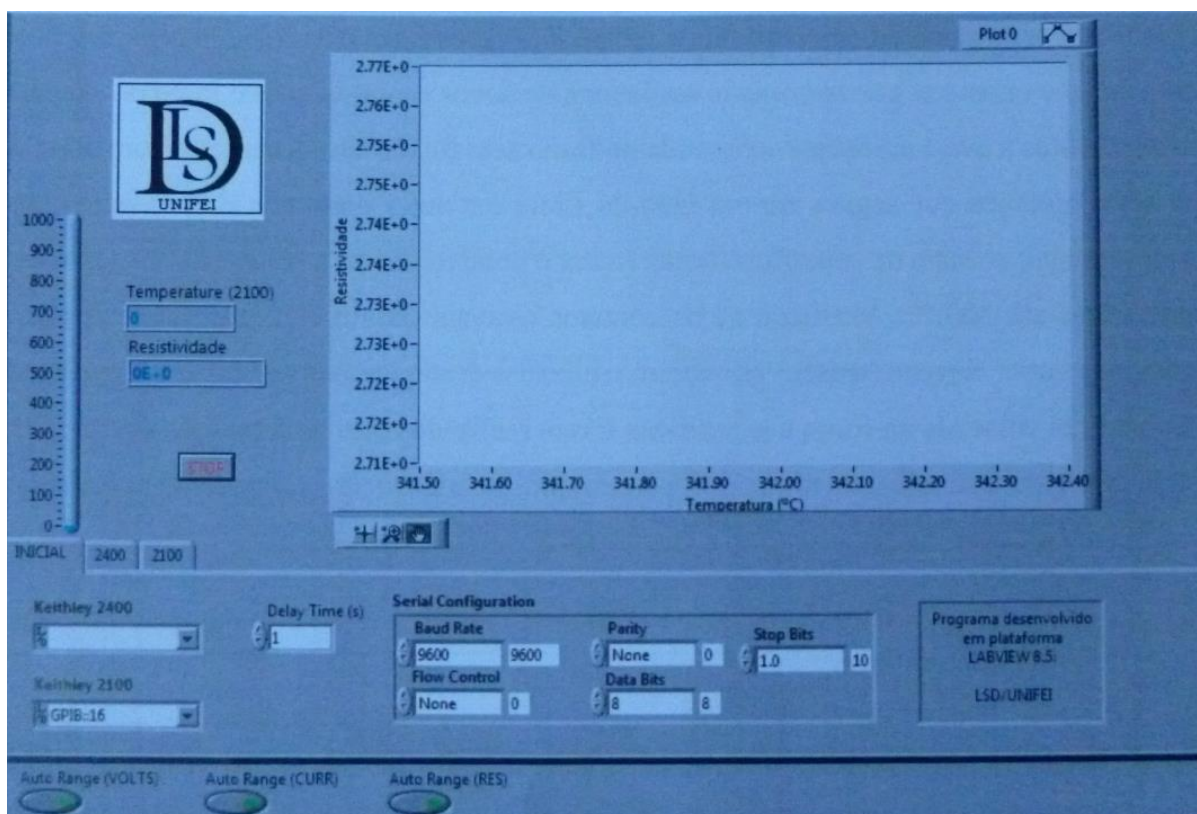


Figura 3-12 – Programa de *LabView* desenvolvido para as medidas de altas temperaturas realizadas na UNIFEI.

O sistema usa um multímetro *Keithley* modelo 2100 e uma fonte medidora de alta tensão e precisão marca *Keithley* modelo 2635A, que pode funcionar tanto como fonte quanto como medidor, tanto fornecendo corrente e medindo tensão, como o inverso. De igual maneira, permite calcular a resistência da amostra além de fornecer tensões de $100\mu\text{V}$ até 200V.

Para o controle automatizado de aquisição de dados, este instrumento possui interface IEEE-488 padrão, o que permite a programação via microcomputador e registro de dados numa interface de programação gráfica como o *labview*.

Inicialmente, as amostras foram lixadas com malhas de 320 até 600. Para se obter um bom acabamento da superfície é necessário começar com a lixa mais grossa e posteriormente a lixa mais fina na sequência. Desta maneira, foi usada uma lixa 320, depois uma 400 e ainda 600. Seguidamente, as amostras foram colocadas na câmara conforme

ilustrado na Figura 3.11. O vácuo foi obtido utilizando uma bomba mecânica, atingindo vácuo de aproximadamente 10^{-4} Torr.

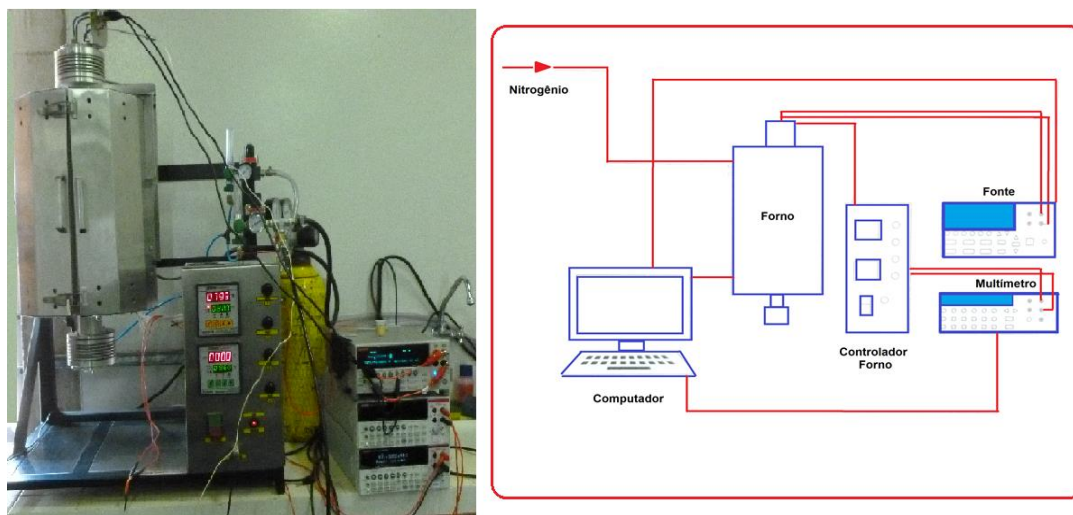


Figura 3-13- Arranjo experimental utilizado na caracterização elétrica.

Fonte: Laboratório de caracterização elétrica da Universidade Federal de Itajubá.

Os contatos ôhmicos (lineares) foram verificados por meio da medição da curva elétrica $I(A)$ em função da tensão $V(V)$, assim foi aplicada uma tensão de -2 a $2V$ com passo de $1e^{-3}V$. As amostras foram estabilizadas eletricamente através da fonte, de maneira de eliminar algum efeito capacitivo. Da mesma forma, a resistividade elétrica em função da temperatura foi avaliada desde a temperatura ambiente ($\sim 300K$) até $900K$, com um gradiente de temperatura de $5K/min$ a o longo do ensaio.

Uma vez são obtidos os dados da resistividade em altas temperaturas ($\sim 300-900K$) é possível analisar regimes de condução predominantes nessa faixa de temperatura. Dessa forma, será analisado o procedimento de identificação do regime de condução elétrica através do cálculo da Energia de Ativação Diferencial (*EAD*), o qual permite determinar a faixa precisa da temperatura associada com os diferentes mecanismos de condução. Portanto, quando em alguma faixa de temperatura tem-se condução nas bandas, a *EAD* se apresenta na forma de patamares (RUBINGER et al.,2006).

A fim de ilustrar os procedimentos para a obtenção das energias de ativação diferenciais (*EAD*), são exemplificados os passos utilizados para o regime de condução do tipo Arrhenius, equação (23).

$$\ln\rho = \ln\rho_o + \frac{E_a}{KT} \quad (23)$$

$$\ln\rho = \ln\rho_o + E_a(K_B T)^{-1}$$

$$\frac{d\ln\rho}{d(K_B T)^{-1}} = E_a$$

3.3.4 Caracterização Magnética

A caracterização magnética foi realizada através de um Magnetômetro de Amostra Vibrante (*MAV*) marca LakeShore modelo 7410 com escalas de medidas 1×10^{-7} emu a 1000 emu.

De um modo geral, um magnetômetro é formado por um conjunto de equipamentos usados para medir o momento magnético de uma amostra para um determinado valor de campo aplicado. Os componentes básicos de um magnetômetro são uma fonte de corrente, um eletroímã, um sensor de campo magnético e um sistema para movimentação da amostra. O funcionamento básico de um Magnetômetro de Amostra Vibrante (*MAV*) pode ser descrito da seguinte forma: a fonte fornece corrente elétrica para as bobinas do eletroímã que geram um campo magnético na região onde se encontra a amostra. A amostra é magnetizada e por sua vez produz um campo induzido que é lido pelo sensor. Através deste campo induzido e de um modelo teórico, obtém-se o momento magnético da amostra para cada valor de campo aplicado.

Na Figura 3.14 é mostrado um diagrama de um (*MAV*). Fazendo uma amostra vibrar à frequência f , uma tensão alternada de mesma frequência é induzida nas bobinas de detecção, que no diagrama estão representadas pelo nome de bobinas captadoras.

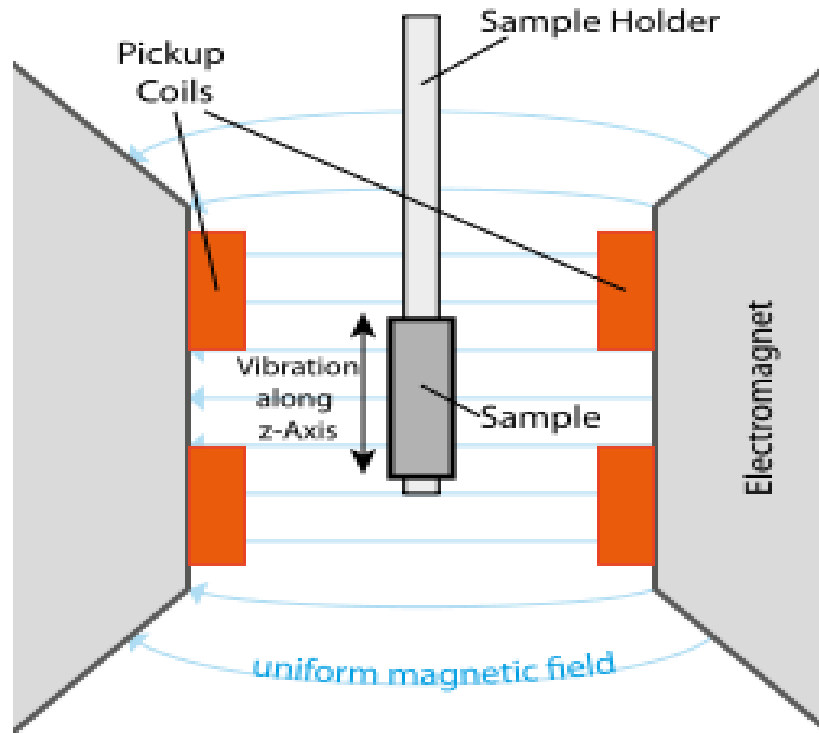


Figura 3-14- Mecanismo para a movimentação da amostra num Magnetômetro de Amostra Vibrante .
Fonte: O'Handley (2000)

A amostra é fixa na extremidade de uma haste rígida e o campo pode ser aplicado tanto na direção transversal como na longitudinal à direção de vibração. A outra extremidade da haste é fixada à membrana de um alto-falante que fornece a frequência de vibração da amostra usando um amplificador *lock-in*, que tem a função de amplificar o sinal além de seleccionar somente sinais com certa frequência e fase, e proporciona um grande aumento de sensibilidade. O MAV detecta um campo AC produzido pela vibração da amostra. E este campo AC é detectado pelas bobinas de detecção, que atuam com o sensor de leitura. Existem vários arranjos de bobinas de detecção, este arranjo deve ser de tal maneira que se possa maximizar o sinal induzido (O'HANDLEY, 2000).

O magnetômetro mede a magnetização $M(\text{emu})$ da amostra em função do campo magnético aplicado $H(\text{G})$. A Figura 3.15 ilustra o Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV) utilizado neste trabalho.



Figura 3-15- Magnetômetro de Amostra Vibrante composto por um ordenador, uma fonte de corrente, um eletroímã, um sensor de campo magnético e um sistema para movimentação da amostra.

Fonte: Laboratório de caracterização magnética da Universidade Federal de Itajubá.

CAPITULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

4.1.1 Discussão dos resultados da Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-x das amostras de Aluminato de Cobre (CuAl_2O_4) sinterizadas em diferentes temperaturas, são apresentados na Figura 4.1.

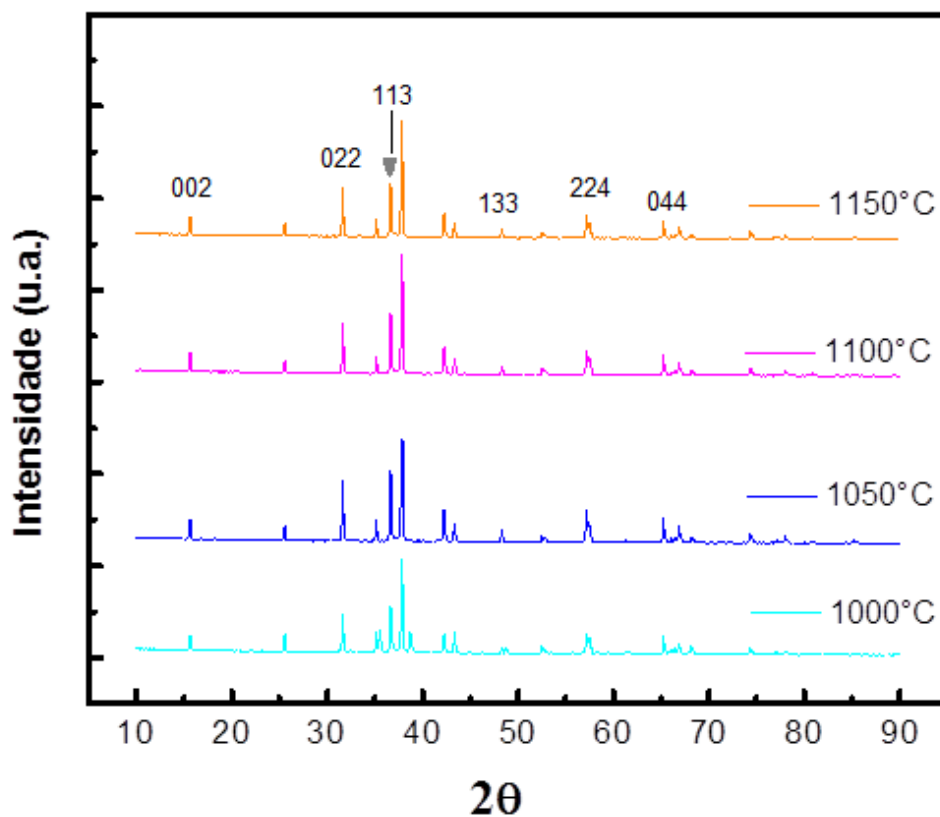


Figura 4-1- Difratogramas de raios-x das amostras de CuAl_2O_4 sinterizadas em temperaturas de 1000,1050,1100 e 1150°C.

Os conjuntos de picos caracterizam o tipo de estrutura. No sistema $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram identificados sete picos que são correspondentes aos planos cristalográficos (002), (022), (113), (222), (133), (224), (044) e que pertencem à estrutura de espinélio cúbico do grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$.

Em seguida, as fases intermediárias foram identificadas através do software *X'Pert High Score*. A partir do sistema óxido CuO/Al₂O₃, formaram-se as fases correspondentes ao Aluminato de Cobre (II), do tipo espinélio (CuAl₂O₄), e em menor proporção, a fase correspondente ao Aluminato de Cobre (I) CuAlO₂, em função da temperatura de sinterização.

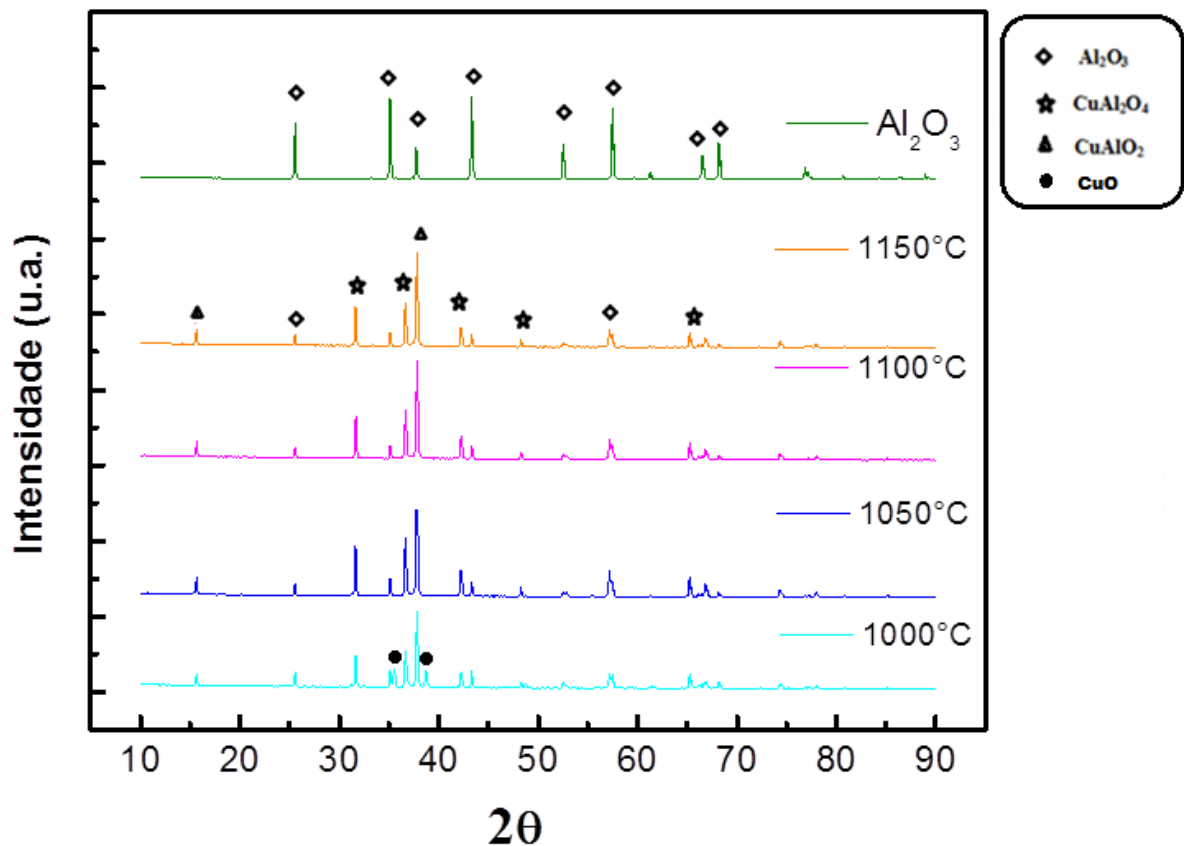
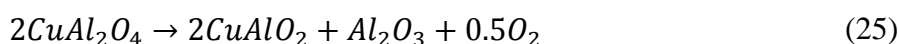
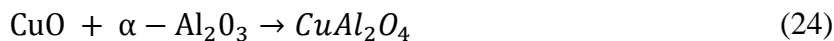


Figura 4-2- Difratomogramas de Raios- X (DRX) ilustrando as fases presentes no sistema de amostras de Aluminato de Cobre (CuAl₂O₄) sinterizadas em diferentes temperaturas.

A Figura 4.2 ilustra as fases presentes no sistema em função das diferentes temperaturas de sinterização. Observe-se em toda a região de concentração de alumínio, a formação de uma fase simples de estrutura cúbica compacta do tipo espinélio CuAl₂O₄ ao passo que a temperatura de sinterização aumenta. Deste modo, as amostras sinterizadas em temperatura de 1000°C, apresentam as fases Al₂O₃, CuO, espinélio CuAl₂O₄ e CuAlO₂ e com o aumento da temperatura de sinterização as fases Al₂O₃ e CuO convergem para a formação das fases espinélio CuAl₂O₄ e CuAlO₂.

Observa-se na Figura 4.2, um leve aumento na intensidade dos picos de difração do Aluminato de Cobre conforme aumenta a temperatura de sinterização em razão, ao desenvolvimento da estrutura cristalina à medida que a reação no estado sólido prossegue. Em contraste, a intensidade relativa do óxido de cobre (CuO) e Oxido de Alumínio (Al₂O₃) como materiais de partida, decresce. Isto é, repare-se a presença de óxido de cobre (CuO) à temperatura de 1000°C, no entanto ele desaparece à temperatura de 1050°C.

A obtenção do Aluminato de Cobre (I) CuAlO₂ pode estar relacionada com vários fatores; uma vez que, em temperaturas de sinterização próximas de 1175°C, se a fração molar Cu/Al for menor do que 0.5, o espinélio CuAl₂O₄ formado no sistema não é mais estável levando à formação de outras fases como o aluminato CuAlO₂, equação (25). Por outro lado, se a fração molar Cu/Al for maior do que 0.5, o excesso de cobre presente na reação, equação (24), reage com o CuAl₂O₄ para formar CuAlO₂ em temperaturas de sinterização próximas de 1000°C. Além disso, o excesso de CuO pode-se reduzir para Cu₂O como descrito na reação, equação (26) (JACOB e ALCOCK, 2009).



Embora a fração molar Cu/Al usada no trabalho fosse de 0.5, existem ainda outros fatores relacionados à obtenção de CuAlO₂ no sistema, como por exemplo, as taxas de formação do CuAl₂O₄ e CuAlO₂, as quais dependem da orientação cristalográfica das partículas de alumina, especialmente se o sistema não estiver em equilíbrio termodinâmico. No intervalo de transição onde CuAl₂O₄ e CuAlO₂ coexistem, o cobre escolhe formar CuAl₂O₄ por reação com o plano (0001) da alumina, e CuAlO₂ por reação com o plano (1120) (SUSNITZKY e CARTER, 1991).

Os resultados dos tamanhos do cristalito obtidos pela fórmula de Deybe- Scherrer são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1- Valores do tamanho do cristalito para as amostras do Aluminato de Cobre (CuAl_2O_4) sinterizado em diferentes temperaturas.

Tamanho do Cristalito (nm)	Temperatura de sinterização (°C)
90,502	1000
102,809	1050
91,698	1100
103,035	1150

Observa-se que para as amostras sinterizadas em temperaturas de 1000, 1050 e 1150°C, o tamanho do cristalito cresce conforme aumenta a temperatura de sinterização do sistema, em consequência ao aumento da cristalinidade na reação do estado sólido. No entanto, para a amostra sinterizada em temperaturas de 1100°C o tamanho do cristalito é menor com valores próximos aos valores encontrados para a amostra sinterizada em 1000°C.

4.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

4.2.1 Observação no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Caracterizou-se as amostras sintetizadas por microscopia eletrônica de varredura, com o intuito, de verificar a morfologia do material sintetizado, o tamanho das partículas e a presença de porosidade.

Observou-se pelos resultados das micrografias de MEV dispostas na Figura 4.3, que as amostras apresentaram morfologias muito semelhantes, caracterizadas por graus em forma poligonal e irregular. Esta característica morfológica apresentada é típica do material em pó que inicialmente sofreu o mecanismo de deformação e, paralelamente, “soldagem”, encruamento e, conseqüentemente, a “fratura” em um longo ciclo, o qual se repete durante todo o tempo de moagem. Além disso, observam-se pequenas incrustações na superfície, Figura 4.3- a (1). A presença destas incrustações é provavelmente devido à influência das fases secundárias.

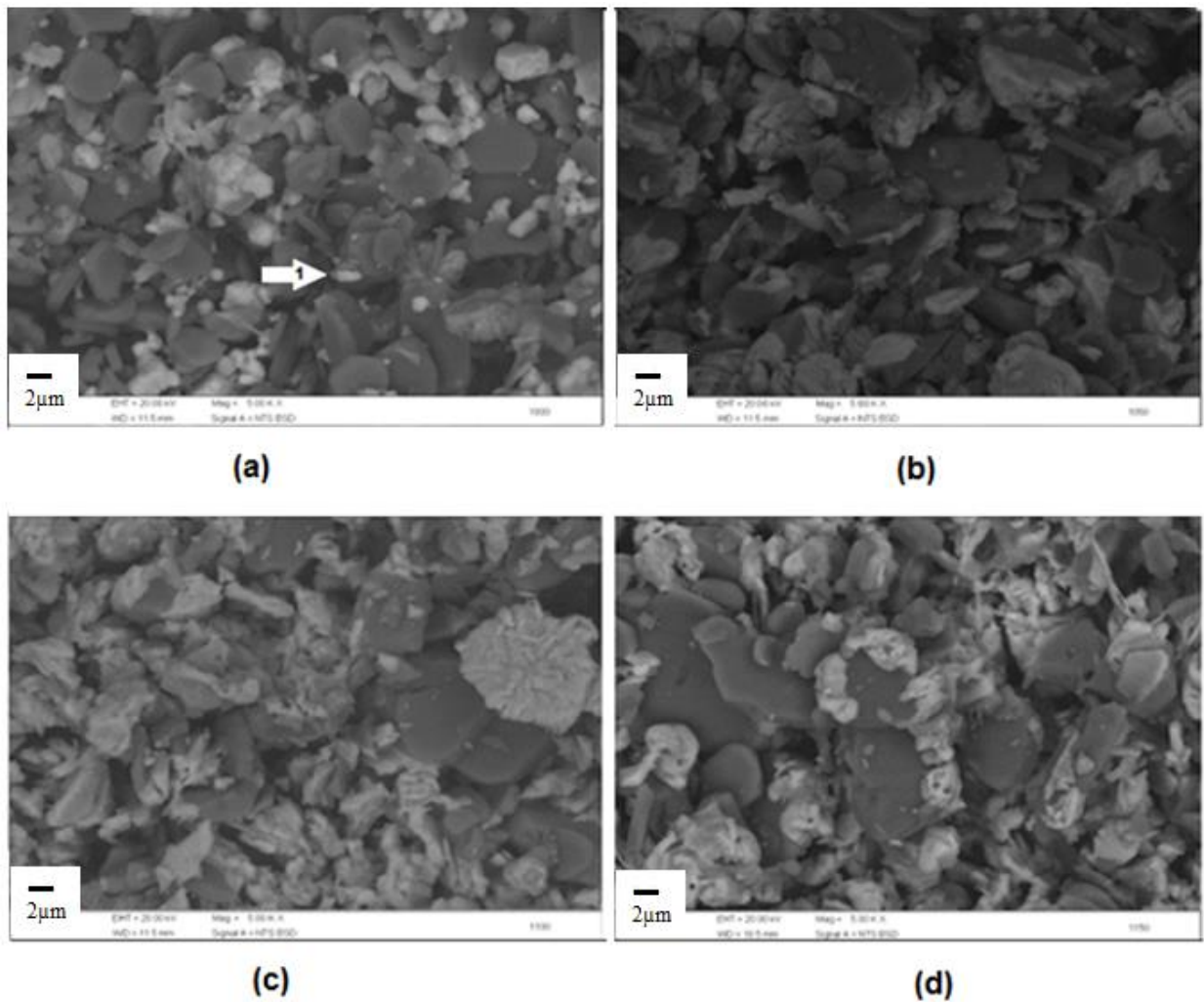
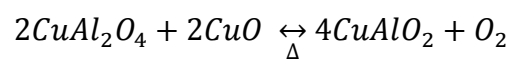
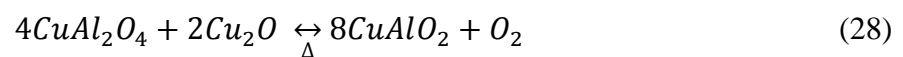


Figura 4-3- Micrográfiás das amostras de Aluminato de Cobre (CuAl_2O_4) sinterizado em temperaturas de (a) 1000, (b) 1050, (c) 1100 e (d) 1150 °C. Observação com elétron secundário e aumento de 5.000x.

A Figura 4.4-a (2) ilustra a difusão entre partículas e a presença de poros. A formação desses poros pode-se dar durante uma transformação prévia de CuAl_2O_4 para CuAlO_2 , na qual, o oxigênio (O_2) deve acumular-se no local da reação ou ser expelido conforme as reações:



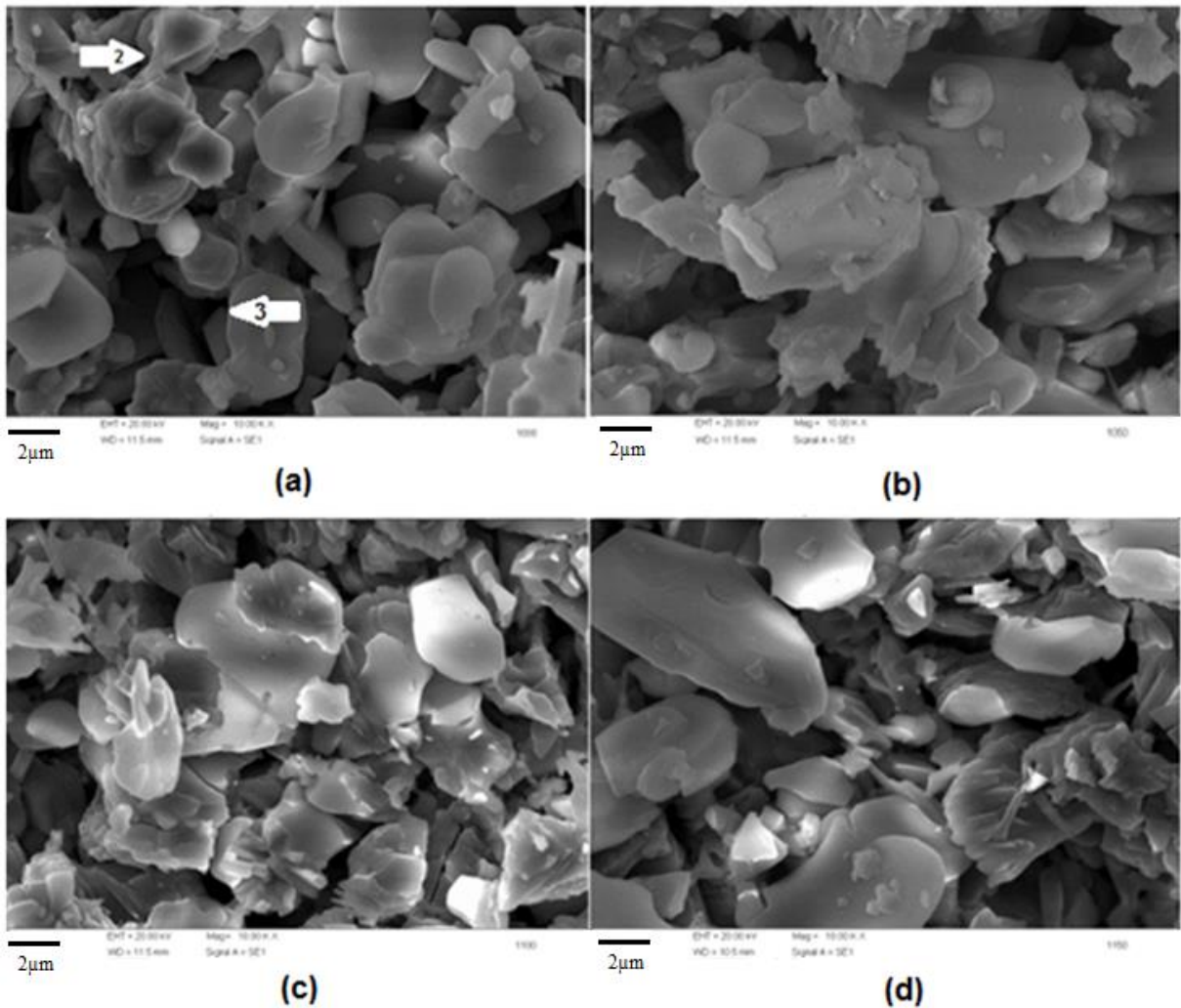


Figura 4-4- Micrografias das amostras do Aluminato de Cobre (CuAl_2O_4) sinterizado em temperaturas de (a) 1000, (b) 1050, (c) 1100 e (d) 1150 °C. Observação com elétron primário e aumento de 10.000x

Os dados de tamanho de grãos foram obtidos a partir das micrografias MEV através de uma ferramenta “medir ou contar objetos” do programa *Image-Pro Premier*®. O número de grãos contados foi 100 em todas as amostras e como os grãos são irregulares no seu formato, foi tomado como base o comprimento entre as extremidades de cada grão, conhecido como diâmetro de Ferret (PERRY, 1997). A partir desses dados foram construídos os histogramas de distribuição de tamanhos de grãos, os quais foram ajustados a uma distribuição de erro normal ou gaussiana. Essa é a distribuição mais importante de probabilidade para análises estatísticas de dados (BEVINGTON, 1969).

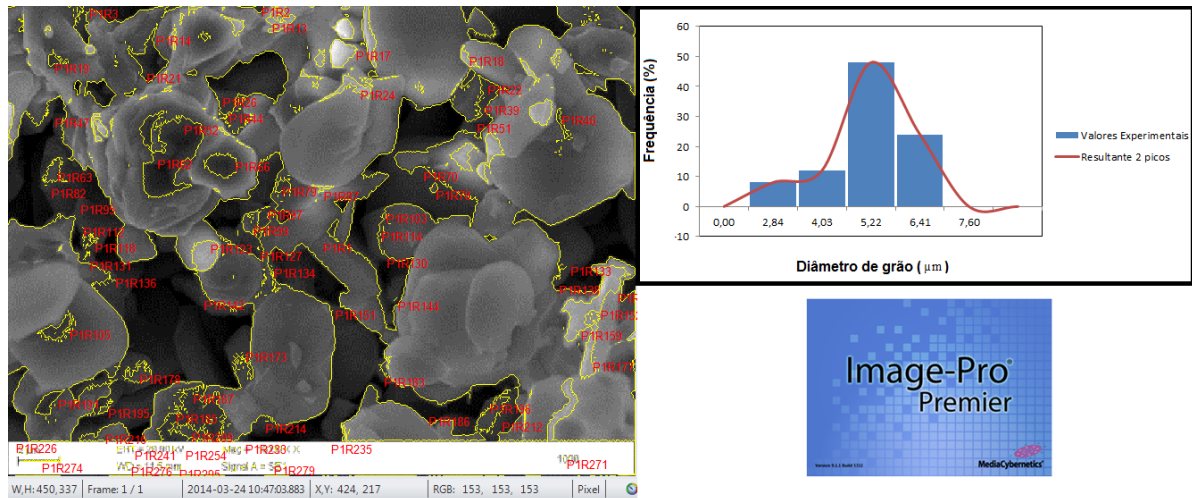


Figura 4-5 – Análise da micrografia MEV através do software *Image-pro* e distribuição de tamanhos de grãos para a amostra do Aluminato de Cobre sinterizado em temperatura de 1000°C.

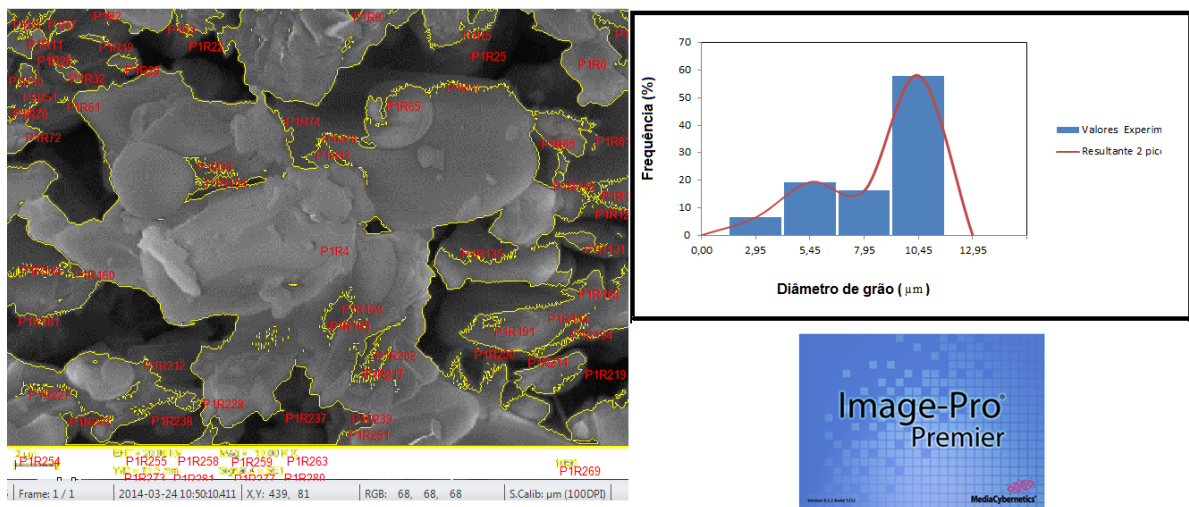


Figura 4-6- Análise da micrografia MEV através do software *Image-pro* e distribuição de tamanhos de grãos para a amostra do Aluminato de Cobre sinterizado em temperatura de 1050°C.

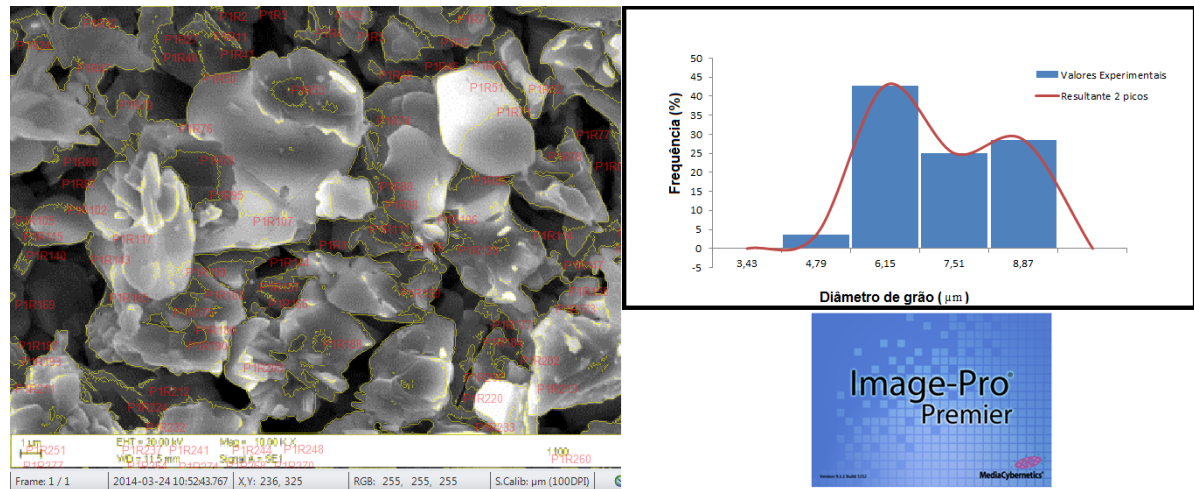


Figura 4-7- Análise da micrografia MEV através do software *Image-pro* e distribuição de tamanhos de grãos para a amostra do Aluminato de Cobre sinterizado em temperatura de 1100°C.

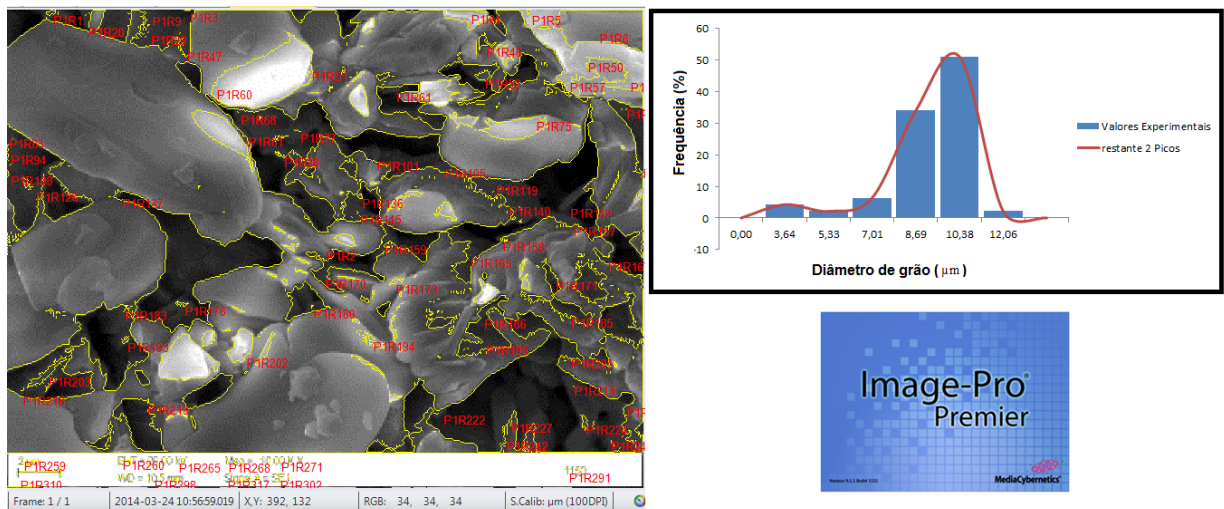


Figura 4-8- Análise da micrografia MEV através do software *Image-pro* e distribuição de tamanhos de grãos para amostra do Aluminato de Cobre sinterizado em temperatura de 1150°C.

Conforme ilustrado nas Figuras 4.5 a 4.8, os histogramas de distribuição de tamanhos de grãos das amostras de Aluminato de Cobre (CuAl_2O_4) apresentam dois faixas, a primeira corresponde à porcentagem (%) dos grãos (pico P1), com um diâmetro promedio $\bar{\chi}$ (μm) e uma variância (σ^2). A segunda faixa corresponde à porcentagem (%) dos grãos (pico P2), com um diâmetro promedio $\bar{\chi}$ (μm) e uma variância (σ^2). Em todos os casos a dispersão

(variância) é pequena (Tabela 4.2), indicando que os tamanhos de grãos para cada intervalo são homogêneos seguindo um perfil de distribuição do tipo bimodal. Esse perfil refere-se à homogeneidade das amostras com relação ao seu tamanho.

Tabela 4.2- parâmetros da análise da distribuição de grãos do material investigado.

Temperatura de sinterização da amostra (°C)	Valor médio do Diâmetro de Grão (µm)	σ^2	Valor médio do Diâmetro de Grão (µm)	σ^2
	<i>Pico 1 (P1)</i>		<i>Pico 2 (P2)</i>	
1000	3,99	0,601	5,81	0,331
1050	5,28	1,957	9,40	0,777
1100	5,03	1,2138	5,84	1,374
1150	4,13	0,653	10,94	0,980

Em geral, houve um aumento no tamanho dos grãos em função da temperatura de sinterização para as amostras sinterizadas em temperaturas de 1000, 1050 e 1150°C. No entanto, a amostra sinterizada em temperatura de 1100°C apresenta um tamanho do grão menor, com valores próximos aos valores encontrados para a amostra de 1000°C.

4.3 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA

As dependências da magnetização (B) ao campo magnético aplicado (H) para as amostras foram analisadas através das histereses magnéticas que estão representadas nas Figuras 4.9 a 4.12. De acordo com as áreas das curvas dos ciclos de histerese magnética observadas, o material apresenta características de um material magnético mole ou permeável, um ciclo de histerese fino e estreito e uma área no interior do ciclo de histerese considerada pequena. Conseqüentemente, este material deve possuir uma elevada permeabilidade inicial, além de uma baixa coercividade (CALISTER, 2008).

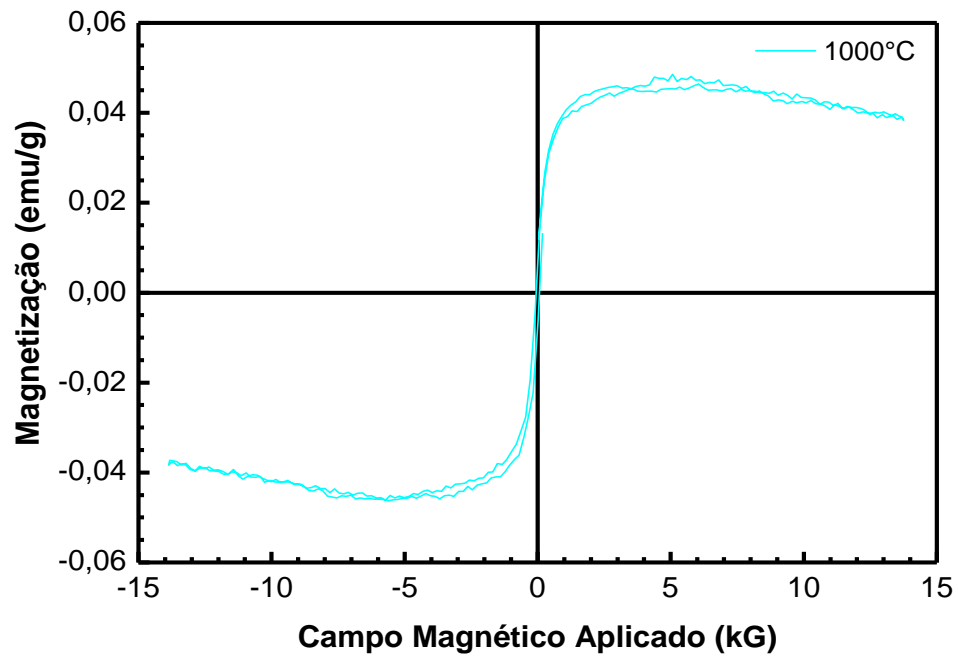


Figura 4-9- Ciclo de histerese para as amostras de CuAl₂O₄ sinterizadas em temperaturas de 1000°C.

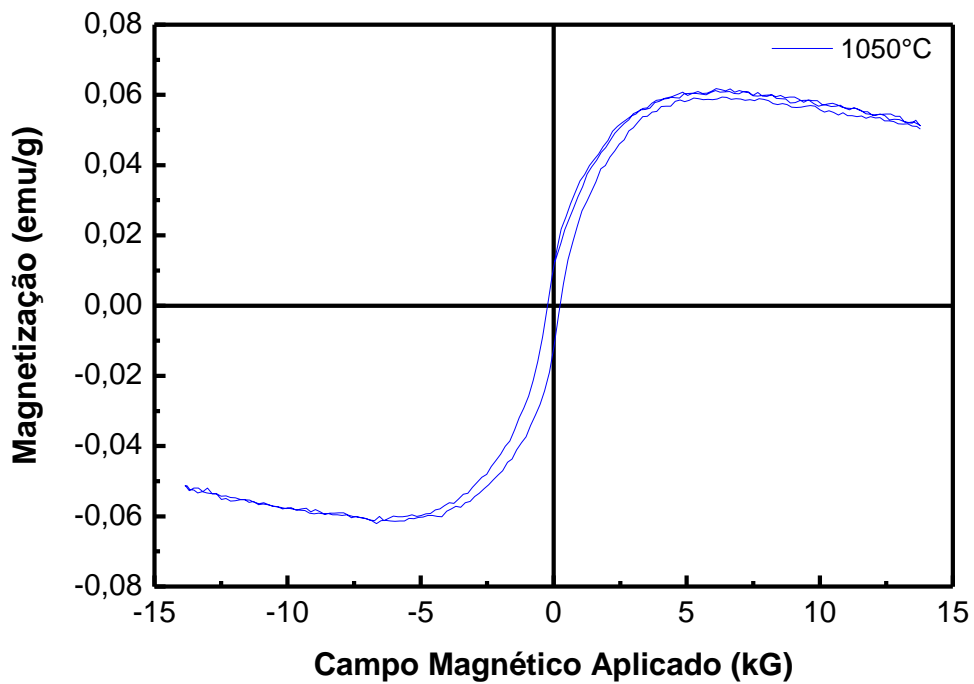


Figura 4-10- Ciclo de histerese para as amostras de CuAl₂O₄ sinterizadas em temperaturas de 1050°C.

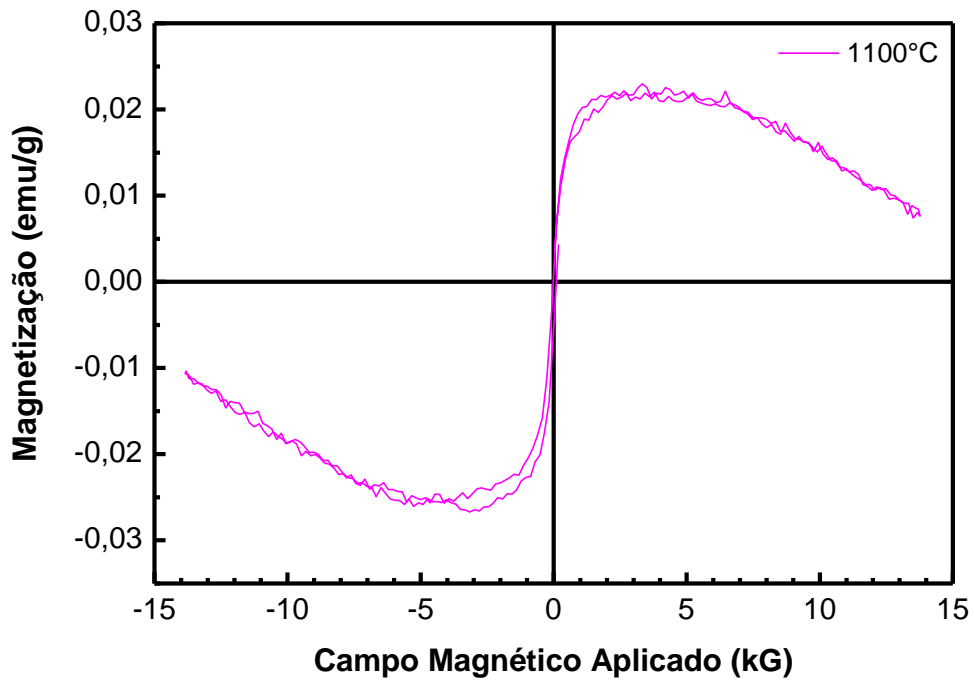


Figura 4-11- Ciclo de histerese para as amostras de CuAl₂O₄ sinterizadas em temperaturas de 1100°C.

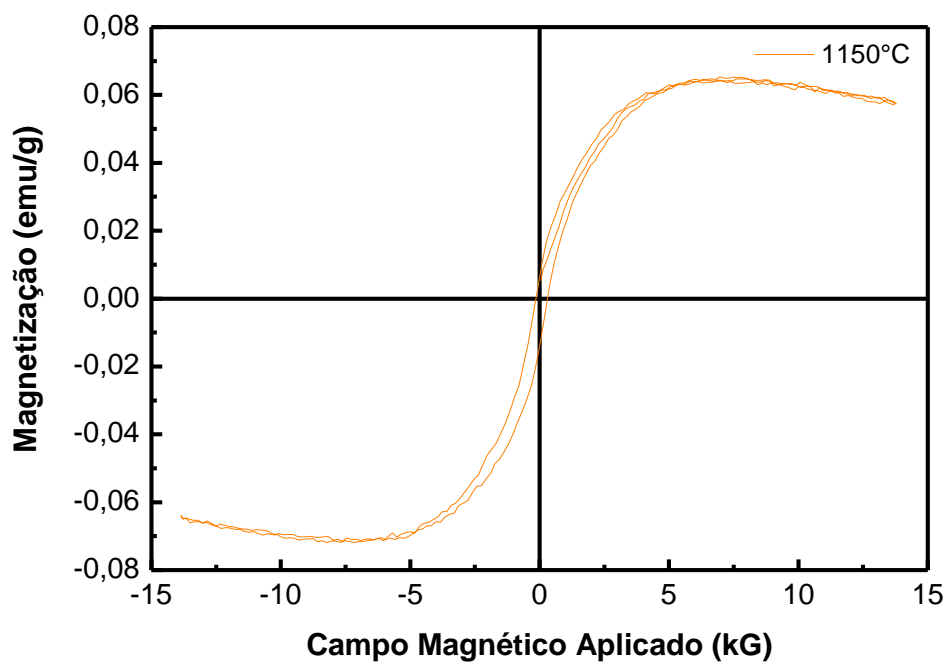


Figura 4-12- Ciclo de histerese para as amostra de CuAl₂O₄ sinterizadas em temperaturas de 1150°C.

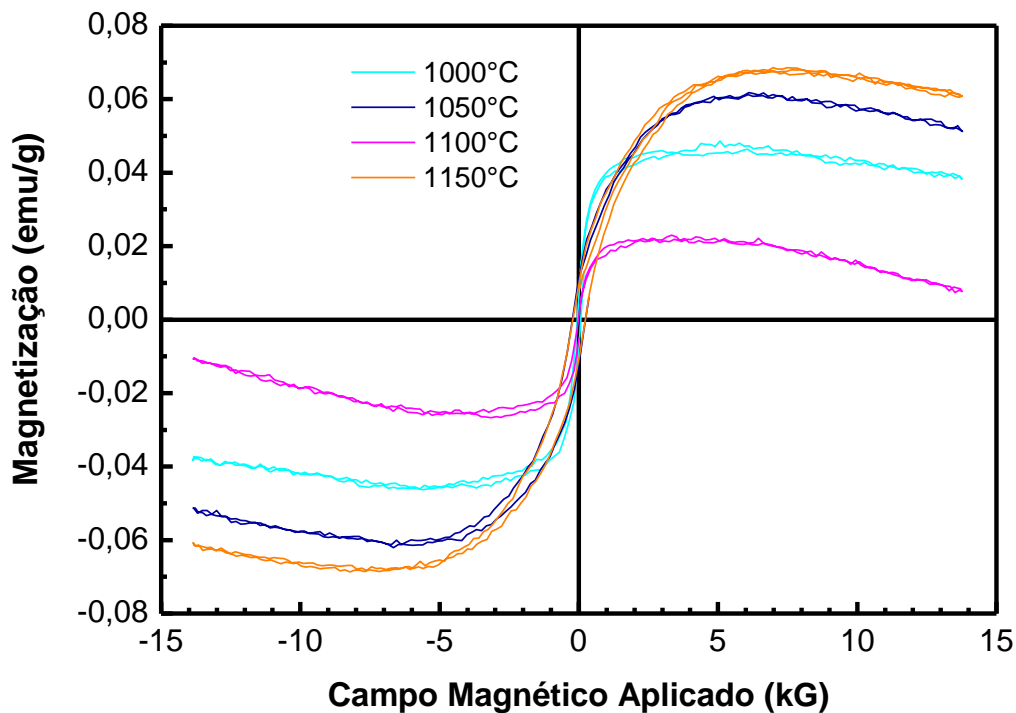


Figura 4-13- Comparação entre as histereses magnéticas das amostras de CuAl_2O_4 sinterizadas em diferentes temperaturas.

Parâmetros importantes, tais como, campo coercivo (H_c), magnetização remanente (M_R), e Magnetização de saturação (M_s) são determinados através da curva de histereses $M \times H$. Do mesmo modo, a susceptibilidade magnética é determinada pela derivada da curva $M \times H$ na região onde ocorre o deslocamento irreversível (GONTIJO, 2007). Através da análise desses parâmetros é possível estudar as propriedades magnéticas do material.

Os resultados da magnetização remanente (M_R) e o campo coercivo (H_c) dos sistemas são apresentados na Tabela 4.3. Os valores encontrados para o campo coercivo (H_c) são considerados baixos ($H_c < 1\text{kG}$), de acordo com as características para um material magnético mole.

Por outro lado, a magnetização é dependente do movimento da parede de seu domínio, e é aumentada, pela facilidade do deslocamento reversível das paredes dos domínios na direção do campo magnético aplicado. As amostras com maiores tamanhos nos grãos possuem maior área de contorno de grão por unidade de volume e aumenta a facilidade do

deslocamento reversível das paredes dos domínios na direção do campo magnético aplicado. Portanto, apresenta-se um aumento nos valores magnetização, como apresentado na Tabela 4.3.

Tabela 4.3- Valores da Magnetização de saturação (M_s), Magnetização Remanente (M_R) e o Campo Coercivo (H_c) para as amostras do CuAl_2O_4 sinterizadas em temperaturas de 1000 , 1050, 1100 e (d) 1150 °C.

Temperatura de sinterização (°C)	H_c (G)	M_s (emu /g)	M_R (emu \g)
1000	63,9291	0,04811	0,00713
1050	236,36	0,06191	0,01173
1100	96,7	0.02483	0.00533
1150	219,82	0,06863	0,01201

Além disso, a susceptibilidade magnética foi determinada pela derivada da curva de histerese na região onde ocorre o deslocamento reversível. Os resultados são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4- Valores da susceptibilidade magnética (X) para as amostras do CuAl_2O_4 sinterizadas em diferentes temperaturas.

Susceptibilidade Magnética (X)	Temperatura de sinterização das amostras do CuAl_2O_4 (°C)
$2,93 \times 10^{-6}$	1000
$5,37 \times 10^{-6}$	1050
$-7,94 \times 10^{-6}$	1100
$5,44 \times 10^{-6}$	1150

Os valores da susceptibilidade magnética em temperatura ambiente para as amostras sinterizadas em temperaturas de 1000, 1050 e 1150°C, indicam que o material responde magneticamente ao campo aplicado, exibindo valores abaixo de 10^{-4} , os quais são característicos de um material paramagnético (MOTT e GUREY, 1948; FARIA e LIMA 2005). Não obstante, a amostra sinterizada à temperatura de 1100°C responde diamagneticamente ao campo magnético aplicado, apresentando valores negativos da susceptibilidade magnética. Este tipo de comportamento pode ser devido à existência de uma

estrutura eletrônica simétrica, sem elétrons livres e sem momento magnético permanente. Em consequência espera-se que esta amostra apresente altos valores na resistividade elétrica em temperatura ambiente.

4.4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

4.4.1 Análise da resistividade elétrica

As curvas da resistividade vs temperatura são apresentadas nas Figuras 4.14 à 4.17. O material apresentou um comportamento semicondutor de acordo com os valores obtidos da resistividade (Tabela 4.5), os quais se encontram na faixa de $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ a $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ (KITTEL, 2006). Do mesmo modo, a resistividade é alta em temperatura ambiente e decresce com o aumento da temperatura, a resistividade no aquecimento e no resfriamento apresentou o mesmo comportamento.

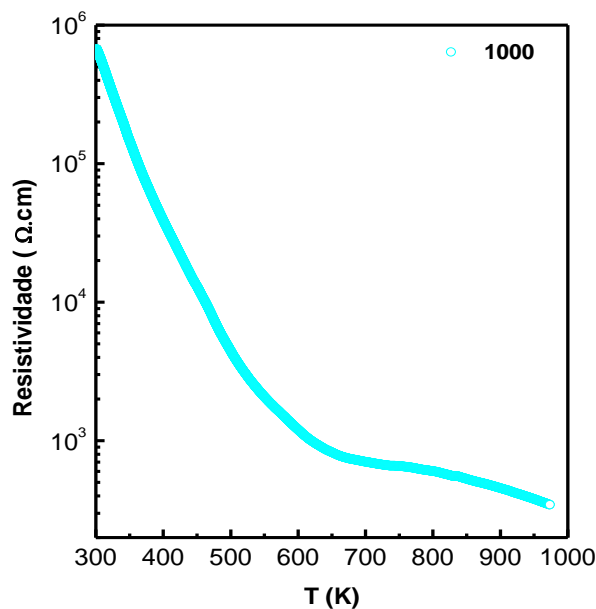


Figura 4-14- Resistividade elétrica em função da temperatura no aquecimento para o Aluminato de Cobre (CuAl₂O₄) sinterizado em temperaturas de 1000°C.

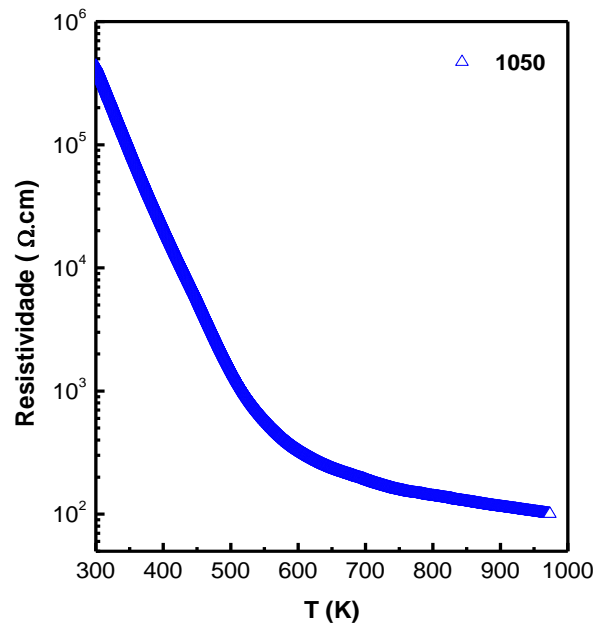


Figura 4-15- Resistividade elétrica em função da temperatura no aquecimento para o Aluminato de Cobre (CuAl_2O_4) sinterizado em temperaturas de 1050°C .

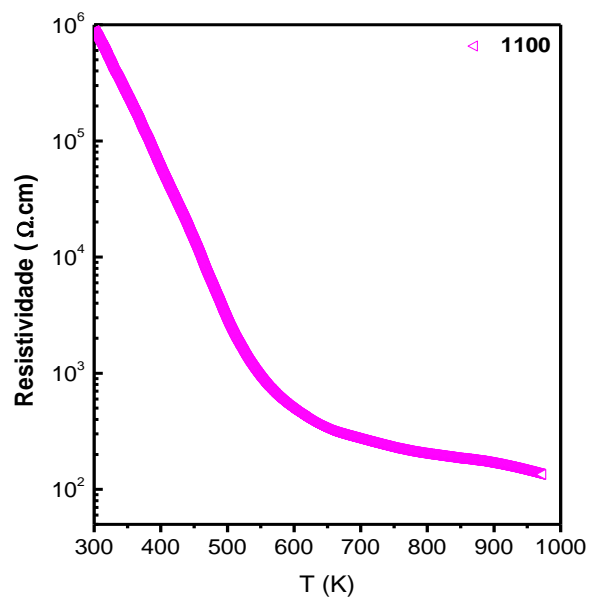


Figura 4-16- Resistividade elétrica em função da temperatura no aquecimento para o Aluminato de Cobre (CuAl_2O_4) sinterizado em temperaturas de 1100 e 1150°C .

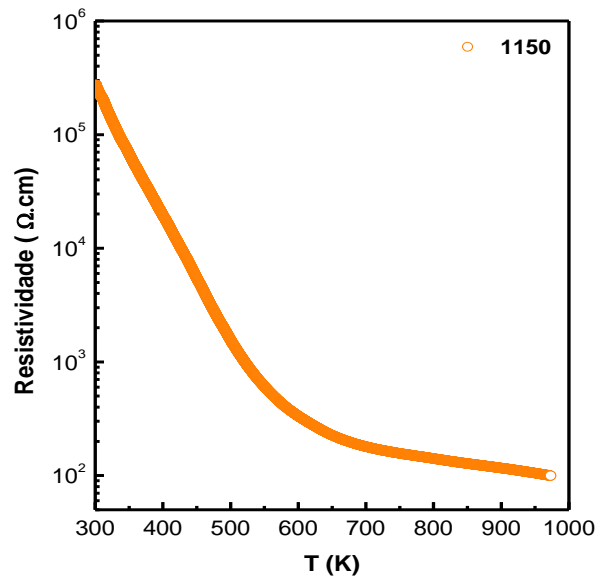


Figura 4-17- Resistividade elétrica em função da temperatura no aquecimento para o Aluminato de Cobre (CuAl₂O₄) sinterizado em temperaturas de 1100 e 1150°C.

De acordo com a tabela 4.5, os valores encontrados da resistividade em temperatura ambiente foram diferentes para cada amostra. Por outro lado, observou-se que esses valores decrescem à medida que a temperatura de sinterização aumenta para as amostras sinterizadas em temperaturas de 1000, 1050 e 1150°C. No entanto, para a amostra sinterizada em temperatura de 1100°C o valor da resistividade inicial em temperatura ambiente foi maior do que todas as outras amostras.

Tabela 4.5 - Valores da resistividade em temperatura ambiente para as amostras de CuAl₂O₄ sinterizadas em diferentes temperaturas.

Temperatura de sinterização (°C)	Resistividade em temperatura ambiente (Ω.cm)
1000	6,856 10 ⁵
1050	4.452 10 ⁵
1100	8,928 10 ⁵
1150	2.660 10 ⁵

Uma análise mais detalhada dos gráficos da resistividade em função da temperatura mostra que as curvas têm um comportamento exponencial resultante da Equação de Arrhenius em função da resistividade. No entanto, para as amostras sinterizadas em temperaturas de 1000 e 1100°C as curvas apresentam uma queda em temperaturas próximas de (780 e 850K) respectivamente, conforme ilustrado na Figura 4.18. Isto pode ser explicado, pelo fato da energia térmica ser próxima à energia de ativação, gerando uma excitação dos elétrons da última camada, diminuindo assim a resistividade no material (vide Figura 4.19).

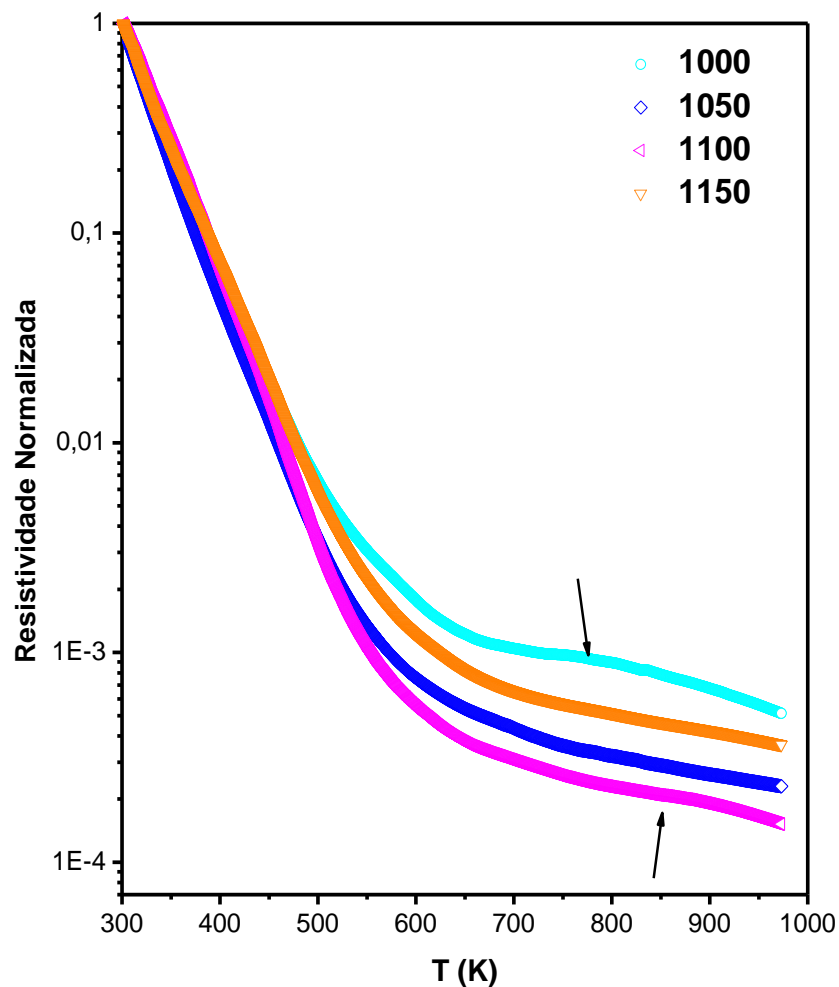


Figura 4-18- Resistividade elétrica normalizada em função da temperatura de aquecimento para o Aluminato de Cobre (CuAl_2O_4) sinterizado em temperaturas de 1000, 1050, 1100 e 1150°C.

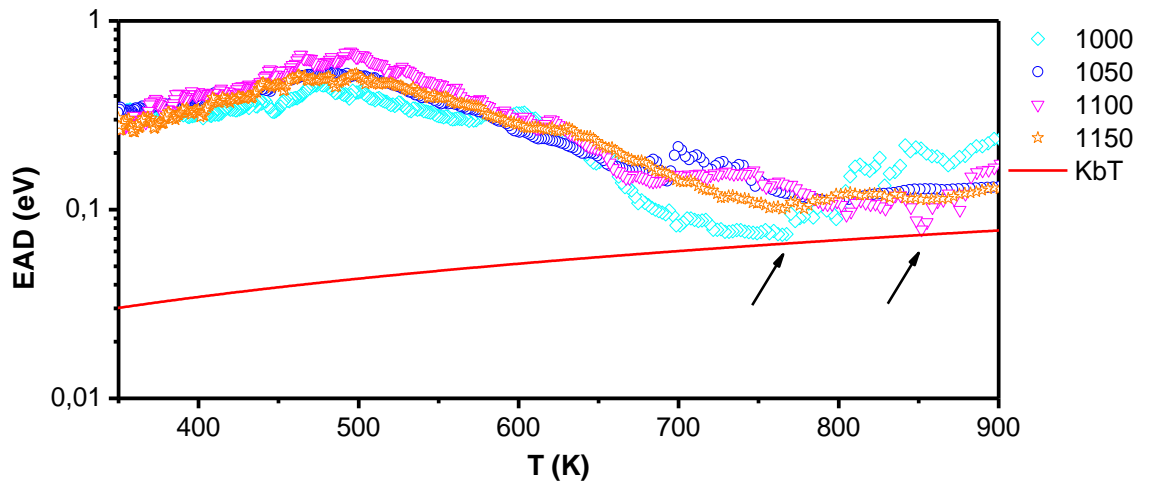


Figura 4-19- Energia de Ativação Diferencial das amostras de Aluminato de Cobre (CuAl_2O_4) e em relação à Energia Térmica (KbT) do sistema.

A partir das curvas de resistividade em função da temperatura calculou-se a energia de ativação diferencial (EAD) de acordo com os procedimentos já citados no Capítulo 3, (Vide Figura 4.20). Observa-se que a energia de ativação aumenta com o aumento da temperatura de sinterização, para as amostras sinterizadas em 1000, 1050 e 1100°C o que é resultado da destruição dos defeitos na rede cristalina e consequente redução da largura da banda de impurezas. Dessa forma, para excitar um portador a partir da banda de impurezas é necessária uma energia tanto maior quanto menor for sua largura ou em outras palavras quanto maior for sua temperatura de sinterização. No entanto, a amostra sinterizada em 1150°C apresenta um platô com energia menor o que pode ser explicado pelo fato da temperatura de sinterização ser suficientemente alta para induzir a formação de vacâncias na estrutura cristalina e, conseqüentemente, posicionando a energia de Fermi para baixo do meio do gap, isto é, mais próximo da banda de valência.

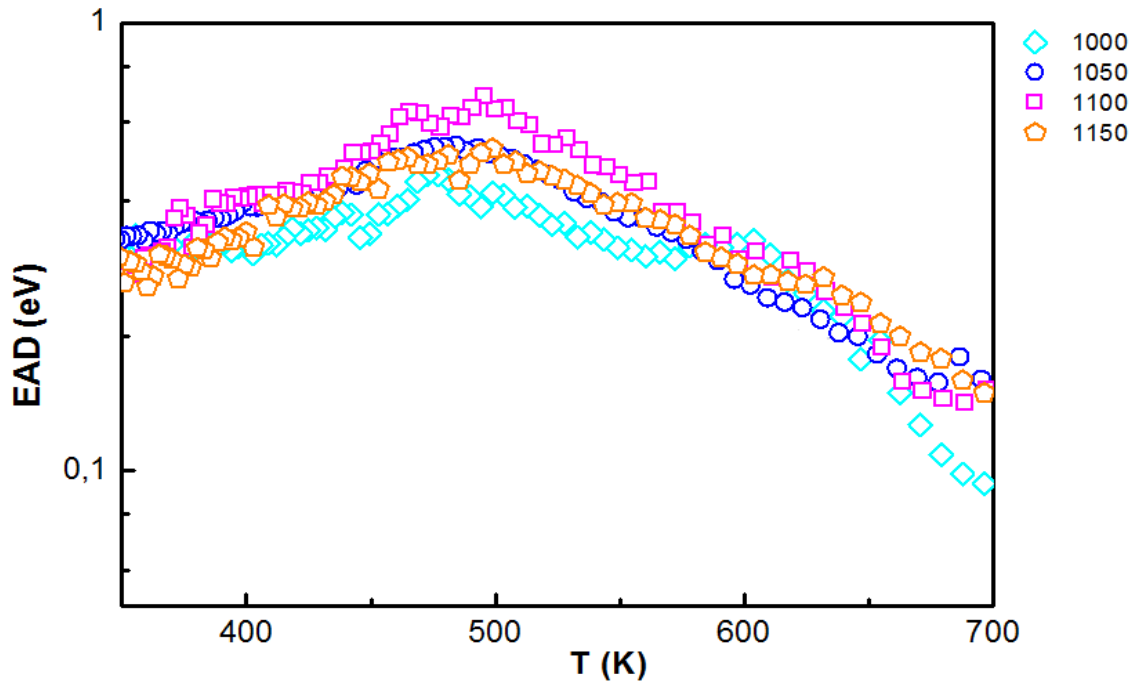


Figura 4-20 - Energia de Ativação Diferencial $d(\ln\rho)/(d(kBT))^{-1}$ em função da temperatura no aquecimento para o Aluminato de Cobre (CuAl_2O_4) sinterizado em temperaturas de 1000, 1050, 1100 e 1150°C.

A dependência da EAD com a temperatura permite identificar os tipos de regimes de condução. A análise consiste de um gráfico Log-Log da variação da Energia de Ativação Diferencial em função da temperatura em uma faixa de 300 até 700K. As gráficas 4.21 a 4.25 mostram a tentativa de enquadrar os resultados no modelo de *Hopping* de Alcance Variável (*VRH*) devido às inclinações encontradas nas faixas de ~300k a 500K, as quais deveriam ser próximas de 0,75 para se encaixar neste modelo. As inclinações obtidas, o coeficiente (R^2) e a faixa de temperatura onde foi identificado o mecanismo de condução por *hopping* são mostradas na Tabela 4.6. Pode-se observar que com um ajuste linear obtiveram-se inclinações próximas de 0,75. No entanto, os coeficientes R^2 são muito baixos ~ (0,525-0,715) para todas as amostras, o que certamente não permitiu enquadrar os resultados neste modelo de condução.

Tabela 4.6- Parâmetros do ajuste linear e as faixas de temperatura utilizadas na análise do modelo de condução por *Hopping* de Alcance Variável (VRH) para as amostras de Aluminato de Cobre.

Amostra	Inclinação	R ²	Faixa de temperatura (K)
1000	0,764	0,5250	430- 470
1050	0,758	0,7158	340- 480
1100	0,748	0,5040	320-500
1150	0,751	0,6072	340-500

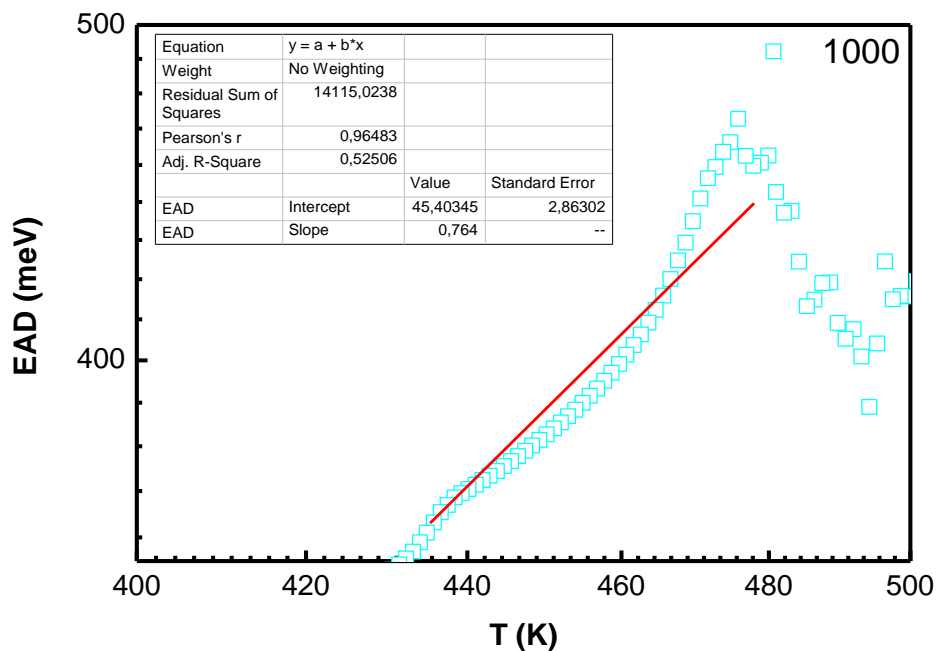


Figura 4-21- Ajuste linear do gráfico da Energia de Ativação Diferencial $EAD [d(\ln\rho)/(d(k_B T)^{-1})]$ em função da temperatura de aquecimento para o Aluminato de Cobre (CuAl_2O_4) sinterizado em temperatura de 1000.

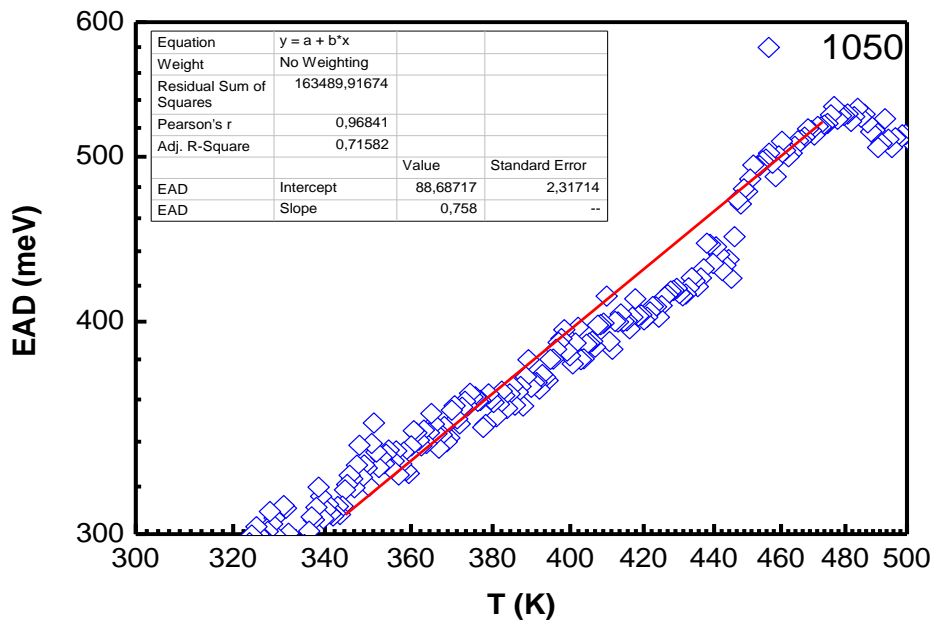


Figura 4-22- Ajuste linear do gráfico da Energia de Ativação Diferencial $EAD [d(\ln p)/(d(k_B T))^{-1}]$ em função da temperatura de aquecimento para o Aluminato de Cobre (CuAl_2O_4) sinterizado em temperatura de 1050.

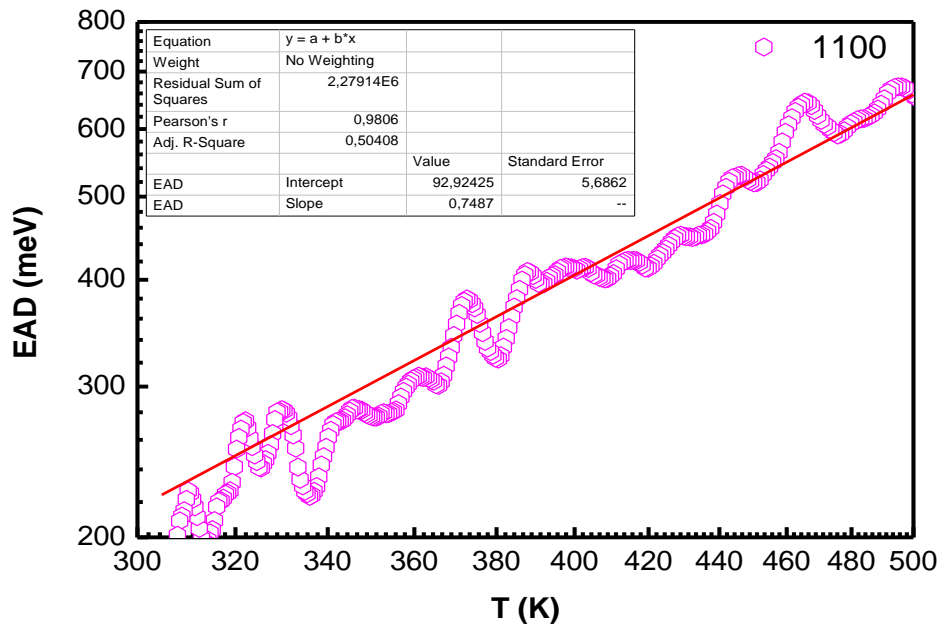


Figura 4-23- Ajuste linear do gráfico da Energia de Ativação Diferencial $EAD [d(\ln p)/(d(k_B T))^{-1}]$ em função da temperatura de aquecimento para o Aluminato de Cobre (CuAl_2O_4) sinterizado em temperatura de 1100.

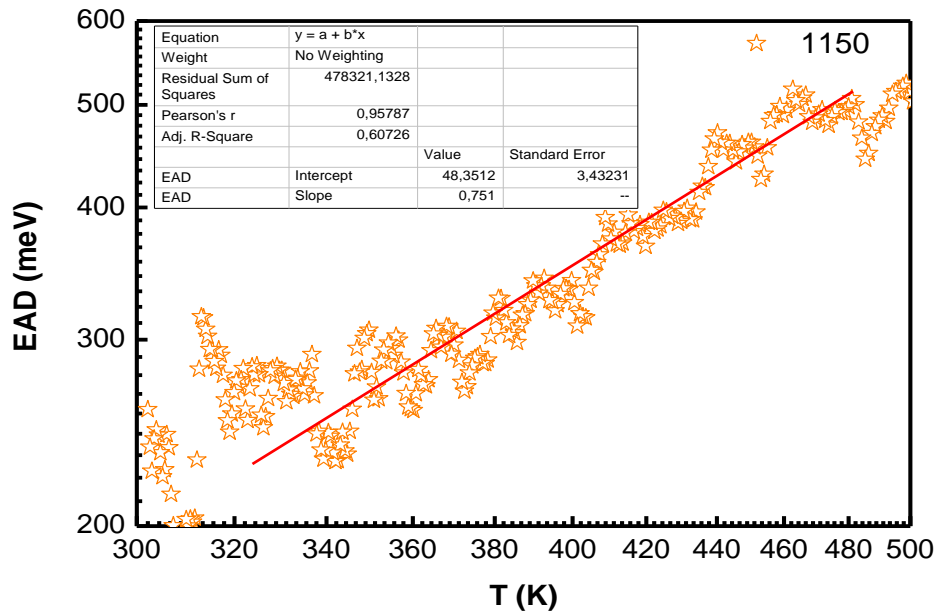


Figura 4-24- Ajuste linear do gráfico da Energia de Ativação Diferencial EAD [$d(\ln\rho)/(d(k_B T)^{-1})$] em função da temperatura de aquecimento para o Aluminato de Cobre (CuAl_2O_4) sinterizado em temperatura de 1150.

Os valores da energia de ativação são apresentados para uma faixa de temperatura de 300K a 600 K são apresentados na Tabela 4.7 e foram obtidos pelo modelo de Arrhenius através da pendente da reta do $\ln(\rho)$ vs $(1/K_B T)$ conforme equação 29:

$$\ln(\rho) = \ln(\rho_0) + Ea \left(\frac{1}{K_B T} \right) \quad (29)$$

Tabela 4.7- Valores da Energia de Ativação (Ea) para as amostras de Aluminato de Cobre CuAl_2O_4 , sinterizadas em diferentes temperaturas.

Energia de Ativação (eV)	Temperatura de sinterização das amostras do Aluminato de Cobre CuAl_2O_4 ($^{\circ}\text{C}$)
0,286	1000
0,313	1050
0,343	1100
0,301	1150

O *gap* de energia para o CuAl_2O_4 cristalino foi determinado como sendo 4eV. (LEU et al., 2007) . Por conseguinte, o fato dos valores da energia de ativação ser menores do que a metade da banda gap, indica que a condução nesta faixa de temperatura é dominada pela excitação térmica dos buracos aceitadores (CHUN-TSUNG et al., 2011).

CONCLUSÃO

A Difração de Raios-X (DRX) indicou que todas as amostras possuem policristalinidade, sendo identificada a fase predominante do espinélio Aluminato de cobre II (CuAl_2O_4). Da mesma forma, com o aumento da temperatura de sinterização observou-se o desenvolvimento da fase CuAl_2O_4 e CuAlO_2 .

O estudo da morfologia das amostras de Aluminato de Cobre aponta que estes compostos consistem de grãos em forma poligonal e irregular com pequenas incrustações na superfície. A presença destas incrustações é provavelmente devido à influência das fases secundárias. O cálculo dos valores médio dos diâmetros dos grãos nas amostras, sugeriu um aumento do diâmetro do grão à medida que a temperatura de sinterização aumenta.

As amostras apresentaram características de um material magnético mole; um ciclo de histerese fino e estreito, com uma área no interior do ciclo de histerese considerada pequena. Consequentemente este material possui uma baixa coercividade. Este material pode atingir sua magnetização de saturação com a aplicação de um campo relativamente pequeno. Além disso, os valores da susceptibilidade magnética obtidos em temperatura ambiente indicam que o material responde magneticamente com valores da ordem de $\sim 10^{-6}$ característicos de um material paramagnético.

O material apresentou um comportamento semicondutor de acordo com os valores da resistividade obtidos entre $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ a $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$. Do mesmo modo, a resistividade é alta em temperatura ambiente decresce com o aumento de temperatura.

TRABALHOS FUTUROS

Estudo da posição dos cátions Al e Cu conforme varia a temperatura de sinterização e a sua relação com as propriedades elétricas.

Investigação das propriedades mecânicas.

Avaliação dos métodos químicos tais como as reações de co-precipitação em solução e a técnica de sol-gel para a produção de CuAl_2O_4 .

Optimização do processo de produção para a obtenção do Aluminato de Cobre (CuAl_2O_4) puro sem fases secundárias.

PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS

Valderrama A. J. R; De Oliveira, V.; Ribeiro, L. H.; Da Silva, M. R.; Estudo das Propriedades Elétricas do Aluminato de Cobre II. VIII Encontro Mineiro de Física 2012, Itajubá. EMIF, 2012.

Valderrama A. J. R; De Oliveira V.; Da Silva, M. R.; Síntese do Aluminato de Cobre e Análise da Resistividade Elétrica (*dc*). 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica & O 5º Congresso Ibero-Americano de Cerâmica, Natal 2013.

Valderrama A. J. R; De Oliveira, V.; Da Silva, M. R.; Caracterização Elétrica e Magnética do Aluminato de Cobre. Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada 2013. Águas de Lindóia. XXXVI ENFMC, 2013.

Valderrama A. J. R; De Oliveira, V.; Da Silva, M. R. Copper Aluminate Magnetic & Electrical Properties. Resumo aceito no 4th International Advances in Applied Physics and Materials Science Congress & Exhibition. Fethiye-Mugla, Turkey. APMAS 2014.

REFERÊNCIAS

AREÁN, C.O.; VIÑUELA, J. S. D. Structural Study of Copper-Nickel Aluminate. **J Sol. State Chem**, V. 60, n 1, p. 1-5, Nov 1995.

BARSOUM, M. W. **Fundamentals of Ceramics**. McGraw-Hill Co, 2003.

BATTAULT, T. et al. Structural and Electrical Properties of Iron Manganite Spinel in Relation With Cationic Distribution. **Journal of European Ceramic Society**, V. 15, n. 11, p.1141–1147, 2005.

BEVINGTON, P.R. **Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences**, McGraw-Hill Book Co, New York, USA, 1969.

BUTLER, R.F. **Paleomagnetism: Magnetic Domains to Geologic Terranes**, Electronic Edition, Arizona, 238p, 1998.

BRAGA, T. P. **Efeito das propriedades físico-químicas de catalisadores contendo cobre na conversão seletiva do glicerol em acetol**. Dissertação (Mestrado), Fortaleza: UFC, 2012.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução**. Editora LTC, 7ª edição, 2008.

CHUN-TSUNG SU et al. Development of phase-pure CuAlO₂ thin films grown on c-plane sapphire substrates prepared by RF sputtering. **Journal of Crystal Growth**, p.320, 2011.

CULLITY, B.D; STOCK, S.R. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3rd Edition, 2001.

SUSNITZKY, D.W; CARTER, C.B. The formation of copper aluminate by solid-state reaction. **Journal of Materials Research**, v. 6, n.9, p. 1958-1963, 1991.

DUNLOP, D.J.; ÖZDEMİR, Ö. **Rock Magnetism: Fundamentals and Frontiers**. Cambridge University Press, 573p. New York, 1997.

ELBADRAOUI et al. Cation distribution and mechanism of electrical conduction in Nickel-Copper manganite spinels. **Solid States Ionics**, V.93, n.3–4, p. 219–225, Jan 2007.

FARIA, R.N; LIMA. C.P. **Introdução ao magnetismo dos materiais**. Livraria da física, 2005.

GHANTI, E.; NAGARAJAN, R. Synthesis of $\text{CuAl}_2(\text{acac})_4(\text{O}^i\text{Pr})_4$, its hydrolysis and formation of bulk CuAl_2O_4 from the hydrolyzed gels; a case study of molecules to materials. **Synthetic Solid State Chemistry**. n. 26, 2010.

GILLOT, B. et al. Ionic Configuration and Cation Distribution in Cubic Nickel Manganite Spinel $\text{Ni}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($0.57 \leq x \leq 1$) in Relation with Thermal Histories. **Solid State Ionics**, V. 58, n 1–2, p. 155–161 Nov 2002.

GOMES, Q. K. **Caracterização estrutural e elétrica de óxidos semicondutores do tipo espinélio**. Tese (Doutorado), São Carlos: UFSCar, 2004.

GONTIJO, F. R. M. **Investigação das Propriedades Elétricas e Magnéticas no Composto $\text{BaNbXFe}_2\text{-XO}_4$** . Dissertação (Mestrado), Itajubá: UNIFEI, 2007.

GRITSYNA, V. T. et al. Structure and electronic states of defects in spinel of different compositions $\text{MgO.nAl}_2\text{O}_3\text{:Me}$. **Journal of the American Ceramic Society**, v.82, n.12, p.3365 -3373, 2009.

JACOB, K. T.; ALCOCK, C. B. Thermodynamics of CuAlO_2 and CuAl_2O_4 and Phase Equilibria in the System $\text{Cu}_2\text{O-CuO-Al}_2\text{O}_3$. **Journal of the American Ceramic Society**, 2009.

JAMES, T. et al. CuAl_2O_4 formation and its effect on Al_2O_3 phase evolution on calcination of metal ion doped boehmite xerogels. **Materials Chemistry and Physics**. v. 103, n. 2, p. 248–254, 2007.

KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. John Wiley & Sons. New York 2006.

KREZHOV, K.; KONSTANTINOV, P. Cationic distributions in the binary oxide spinels $\text{M}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Ni}$). **Physica B: Condensed Matter**, V.234, p.157-158, 1997.

LEU, L. C. et al. Optical and dielectric properties of CuAl_2O_4 films synthesized by solid-phase epitaxy. **Thin Solid Films**. V. 515, n.17, p. 6938 -6942, 2007.

LEVIN, E. M. **Phase diagrams for ceramists**, American Ceramic Society, V. 1. 1956.

MANNHEIMER, W. A. et al. **Microscopia dos Materiais - Uma introdução**. E-papers Serviços Editoriais. Rio de Janeiro 2002.

MAZHAR. R. U. et al. Cation distribution in Cu-substituted manganese ferrites. **Materials Letters**, V.41, p.52-56, 2006.

MOLENDÁ, J. et al. Charge transport mechanism in LiCo_yMn_{2-y}O₄ cathode material. **Solid State Ionics**, v.157, n.1-4 p.101-108, 2003.

MOTT N.F; GUREY R.W, **Electronic process in ionic crystals**, Oxford University Press, Oxford, London 1948.

MUÑOZ, R. et al. Environmental Study of Cr₂O₃-Al₂O₃ Green Ceramic Pigment Synthesis. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 7, p. 2087-2094, 2004.

NAGATANI, T. et al. Development of an ultra-high resolution scanning electron microscope by means of a field emission source and in-lens system. **Materials science & engineering**. v.11, p. 901-909, 2000.

ONODA, G.Y.; HENCH, L.L. **Ceramic Processing Before Firing**. Wiley & Sons. New York, 1978.

O'HANDLEY, R.C. **Modern Magnetic Materials: Principles and Applications**, John Wiley & Sons, Inc. New York 2000.

PERRY, R. H., **Perry's Chemical Engineer's Handbook**, 7th Ed. McGraw-Hill, 1997.

PORTA, P. et al. The Distribution of nickel ions among octahedral and tetrahedral sites in Ni_xZn_{1-x}Al₂O₄ spinel solid solutions. **Journal of Solid State Chemistry**, v.11, n.2 p.135 - 147, 2005.

RADHAPIYARI, L. et al. Influence of Co⁺² on the electrical and magnetic properties of Li-Sb ferrites. **Materials Letters**. 2000.

RAHAMAN, M. N. **Ceramic Processing and Sintering**. Marcel Dekker Inc. Second Edition. New York, 2003.

REED, J. S. **Principles of ceramics processing**. 2nd Edition. John Wiley & Sons Inc, 1995.

REZENDE, S. M. **A física de materiais e dispositivos eletrônicos**, Editora da Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, Brasil, 1996.

RICHERSON, D.W. **Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design**, 3th Edition. v. 29. Marcel Dekker Inc. New York 1992.

ROSE, M. R. et al. **Electronic properties**. John Wiley & Sons, Inc. New York, 2005.

RUBINGER, R. M. et al. Temperature-dependent activation energy and variable range hopping in semi-insulating GaAs. **Semiconductor science and technology**. V.21, p.1681-1685, 2006.

SHKLOVSKII, B. I.; EFROS, A. L. **Electronic Properties of Doped Semiconductors**. Springer-Verlag, 1984.

SHOU-YONG, J. et al. Investigation on lattice constants of Mg-Al spinels. **Journal of materials science letters**, v.19, n.3 p.225 -227, 2000.

SILVA, C.A. **Desenvolvimento de um criostato para a caracterização elétrica do GaAs Semi-isolante**. 83p. Dissertação (Mestrado). Itajubá: UNIFEI, 2012.

SINGH, J. **Physics of Semiconductors and Their Heterostructures**. McGraw-Hill Series in Electrical and Computer Engineering 1993.

THOMPSON, R.; OLDFIELD, F. **Environmental magnetism**. Allen & Unwin, London, 1986.

VESTENA, M., **A Influência de Ni e Mn nas propriedades elétricas do sistema CuO.Al₂O₃**. Dissertação (Mestrado). São Carlos: UFSCar, 1998.

WACHTMAN, J. B. et al. **Mechanical Properties of Ceramics**. 2nd Edition. John Wiley & Son's. New York 2009.

YUANYUAN, T. et al. Copper stabilization in beneficial use of waterworks sludge and copper-laden electroplating sludge for ceramic materials. **Waste Management**, 2013.

YOKOYAMA, T. et al. Preparation and electrical properties of sintered bodies composed of monophase spinel $\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_{2x}\text{Ni}_{1-x}\text{O}_4$ ($0 \leq X \leq 1$) derived from rock-salt-type oxides. **Jpn. J. Appl. Phys**, 1996.