

Campinas, Julho de 1995.

TESE

preparada no

**Departamento de Eletrônica e Microeletrônica - DEMIC
da Faculdade de Engenharia Elétrica da UNICAMP**

visando a obtenção

do Título de Mestre em Engenharia Elétrica - FEE/UNICAMP

Especialidade: Eletrônica

por

Binbin Li

Bacharel Em Física

Li Bin Bin

Uma Contribuição ao Estudo das Propriedades Elétricas das Cerâmicas Semicondutoras MnNiCuFeO Submetidas a Implantação de Íons

Este exemplar corresponde a versão final da tese
defendida por *Binbin Li*

... e aprovada pela Comissão
Julgadora em *31 / 07 / 95*.

BANCA EXAMINADORA:

[Assinatura]
Orientador

PROF. DR. JOSÉ ANTONIO SIQUEIRA DIAS (PRESIDENTE) - DEMIC/FEE/UNICAMP.

PROF. DR. EDMUNDO DA SILVA BRAGA - DEMIC/FEE/UNICAMP

PROF. DR. SERGUEI VLADIMIROVICH LEBEDEV - NOVOSIBIRSK STATE UNIVERSITY, RUSSIA.

SUMÁRIO

Capítulo I - Ciência dos Materiais

	Páginas
I.1 INTRODUÇÃO	I.1
I.2 A CIÊNCIA DOS MATERIAIS	I.3

Capítulo II - Fundamentos Da Cerâmica

II.1 MATERIAIS CERÂMICOS	II.1
II.1.1 Definição de Cerâmica	II.1
II.1.3 Principais Aplicações de	II.2
Cerâmicas Semicondutoras	II.3
II.2 CARACTERÍSTICAS DAS CERÂMICAS SÓLIDAS	II.9
II.2.1 Estruturas Cristalinas	II.9
II.2.2 Vizinhança Próxima	II.10
II.2.3 Número de coordenação	II.10
II.2.4 Cristais	II.11
II.2.5 Direções nos cristais	II.12
II.2.6 índices de Miller	II.14
II.2.7 Estrutura Cúbica Simples	II.16
II.2.8 Estrutura cúbica fechada	II.16
II.2.9 Estrutura de empacotamento hexagonal	II.18
II.2.10 Estruturas de óxido	II.21
II.2.11 Estrutura Wurtzita	II.21
II.2.12 Estrutura da Zinca Blenda	II.24

II.2.13 Estrutura " <i>Spinel</i> "	II.24
II.2.14 Estrutura de Corundum	II.27
II.2.15 Estrutura de Perovskite	II.28
II.2.16 Imperfeições nas Estruturas	II.29
II.2.17 Notação usada para defeitos atômicos	II.31
II.2.18 Soluções sólidas	II.32
II.2.19 Sólidos não-estequiométricos	II.34
II.2.20 Superfícies, Interfaces, e Contornos de Grão (Grain Boundaries)	II.35
II. 3 Propriedades Elétricas das Cerâmicas	II.36
II.3.1 Transportadores de cargas	II.39
II.3.2 Condução iônica	II.39
II.3.3 Semicondutores	II.42

Cap. III - Propriedades Elétricas de Cerâmicas MnNiCuFeO

III.1 CERÂMICAS SEMICONDUTORES MnNiCuFeO	III.1
III.1.1 Características das Cerâmicas MnNiCuFeO ...	III.1
III.1.2 Efeitos de contorno de grão na cerâmica ...	III.1
III.2 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS	III.3
III.2.1 Preparação das Amostras	III.3
III.2.2 Caracterização Elétrica	III.4
III.3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	III.6
III.4 - CONCLUSÕES	III.15
REFERÊNCIAS	III.16

À minha família,
minha sogra Liu Li,
minha filha,
e meu marido.

Este trabalho contou com o apoio financeiro do Conselho do Laboratório Internacional de Shanghai, Instituto de Metalurgia da Academia Ciência da China e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) do Brasil.

Resumo

Foram fabricadas amostras de cerâmicas semicondutoras *MnNiCuFeO* e estudadas as suas propriedades elétricas antes e depois da implantação de íons do tipo B⁺, P⁺, e Si⁺ seguida de recozimento térmico.

A estrutura das amostras foi analisada com um medidor de refração de raio-X e com microscópio eletrônico de varredura. As propriedades elétricas das amostras são medidas antes e após a implantação de íons, utilizando microonda elétrica, analisador de impedância de baixas frequências, e sonda de resistência de espalhamento (spreading resistance).

Os resultados dos testes mostram que a resistência de contorno de grão é muito mais alta que a resistência de grão, sendo ela a responsável pelo controle da resistência da amostra antes da implantação de íons.

Porém, a resistência de espalhamento das amostras implantadas é 2 vezes mais baixa que a das não implantadas, donde vemos que a resistência do contorno de grão decresceu muito.

Desses resultados concluímos que o procedimento para o controle do contorno de grão é muito importante para as propriedades elétricas do corpo do polycristal *MnNiCuFeO*.

Capítulo I - Ciência dos Materiais

1.1 INTRODUÇÃO

Esta tese é dedicada ao estudo do melhoramento das propriedades elétricas dos materiais cerâmicos semicondutores $MnNiCuFeO$ pela implantação de íons, que pode mudar as barreiras de contorno de grão do material.

Para este propósito, preferimos entender o desenvolvimento, uso, e propriedades das cerâmicas semicondutoras do ponto de vista que se tornou conhecido como "física das cerâmicas semicondutoras".

Há cerca de vinte anos atrás, as cerâmicas semicondutoras eram em grande parte uma arte empírica. Os usuários de cerâmicas semicondutoras compravam seu material de um vendedor ou uma fábrica particular de forma a manter a uniformidade das propriedades (alguns ainda o fazem).

Os produtores de cerâmicas semicondutoras eram relutantes em mudar qualquer detalhe do seu processamento e manufatura (alguns ainda são).

A razão era que as cerâmicas que vinham sendo usadas não eram suficientemente bem conhecidas para permitir que os efeitos de mudanças nos processos de fabricação pudessem ser previstos, ou mesmo compreendidos.

Com o desenvolvimento da ciência dos materiais, entretanto, o empirismo na tecnologia de cerâmicas semicondutoras diminuiu muito.

A análise das cerâmicas semicondutoras mostra que as cerâmicas são uma mistura de fases cristalinas (ou) e vidros, cada uma com composição muito diferente, usualmente combinando com diversas porosidades, produzindo uma larga variedade de proporções e arranjos.

A experiência com o estudos destas cerâmicas mostram que a melhor forma de se encarar este estudo é investigar tanto a origem de uma estrutura e como também a forma que esta estrutura influencia as propriedades do material. Para sermos bem sucedidos, as estruturas devem ser compreendidas em sua forma completa.

Por um lado nos preocupamos com a estrutura atômica - os níveis de energia nos átomos e nos íons que são tão importante na compreensão da formação dos compostos, as propriedades ópticas de lasers, a condutividade elétrica, os efeitos magnéticos e várias outras características das cerâmicas de semicondutoras.

Igualmente importante é a maneira com que os átomos ou os íons são arranjado nos sólidos cristalinos e nos vidros não cristalinos, não somente do ponto de vista de arranjos e estruturas ideais, mas também da aleatoriedade ou a ordenação dos átomos e defeitos do arranjo, tais como as posição vazia e os átomos intersticiais.

As propriedades tais como ópticas, difusão, deformação mecânica, clivagem e as propriedades dielétricas e magnéticas são influenciadas por estas considerações.

Desvios da perfeição cristalina (chamadas deslocções) na superfícies e interfaces também têm influencia crítica nas propriedades de composições de cerâmicas reais.

Em outro nível, o arranjo de fases - cristalina, vítrea e a porosidade - é sempre controlado, como é a natureza dos contornos entre fases.

A porosidade, o conteúdo de vidro, o tipo e a quantidade de uma determinada impureza, o tamanho do grão e contorno de grão e a morfologia do grão podem mudar as propriedades elétricas das cerâmicas.

Nosso trabalho é fundamentalmente de interesse acadêmico, mas também indica uma maneira para a preparação, uso e melhoramento das cerâmicas elétricas de interesse comercial. Este estudo nos fornece a base para compreender os efeitos das impurezas (e sua distribuição), que são, fundamentalmente, quem determinam as propriedades elétricas das cerâmicas semicondutoras.

Outra vantagem deste estudo é que ele fornece a base para compreender as características e os efeitos de grão e de contorno de grão nos materiais.

Em nosso trabalho também discutimos que as várias impurezas e defeitos nas estruturas afetam a condução elétrica, os mecanismos de sensibilidade e a relação de microestrutura e macropropriedades das cerâmicas semicondutoras.

I.2 A CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Hoje em dia a ciência dos materiais é fundamental em vários campos como agricultura, defesa nacional, ciência e tecnologia, e na vida cotidiana.

A variedade, o caráter, e a quantidade dos materiais são um dos sinais importantes do nosso nível de modernização [1]. As cerâmicas semicondutoras têm se tornado gradualmente em um novo tipo de material eletrônico nos últimos trinta anos.

Junto com a produção e pesquisa de vários materiais novos, foi desenvolvida uma nova ciência, chamada "ciência dos materiais".

O estudo da ciência dos materiais tem se tornado, em anos recentes, uma parte integral dos cursos de engenharia.

O físico, o químico, e o metalúrgico podem argumentar que estudam os materiais cientificamente, mas a razão para a grande importância atual da ciência dos materiais, é a sua aplicação na área de engenharia [2].

Em ciência dos materiais, o principal objeto de pesquisa é a relação e as leis de mudança entre composição e estrutura, e as características dos materiais.

A ciência dos materiais é uma ciência elementar aplicada, que está entre a ciência fundamental e a ciência aplicada, e atravessa e penetra os contornos da física, química, engenharia química, eletrônica, metalurgia, e cerâmicas.

As ciências fundamentais, como termodinâmica, dinâmica, física, química, físico-química e outras, podem suprir as bases para a ciência dos materiais, e a ciência dos materiais pode suprir uma maneira nova para desenvolver os novos materiais, novos processos, e tecnologia nova para a ciência aplicada.

Hoje há algumas tendências se desenvolvendo em ciências dos materiais:

1- Os materiais de moléculas grandes são abundantes e possuem características boas. Logo, sua posição gradualmente se torna mais importante em materiais estruturais.

Os plásticos, a borracha sintética, e fibra sintética deverão ter desenvolvimento maior do que outros materiais.

2- Os chamados "*function materials*" mostram um campo vasto para desenvolvimento. O uso de semicondutores, o desenvolvimento de circuito integrados e a descoberta e aplicação de materiais de para emissão de infravermelho, lasers e dos supercondutores tornaram os *function materials* fundamentais no desenvolvimento de

dispositivos modernos.

3- Em novos materiais de recursos energéticos, coma a utilização do energia solar, e o desenvolvimento que fluídos magnéticos gerando eletricidade, os vários materiais que trocam e/ou armazenam energia têm sido cada vez mais estudados.

4- A necessidade de obtenção de materiais mais avançados estruturalmente (materiais mais resistentes ao atrito e materiais resistentes á corrosão, especialmente nas condições de uso severo e longa vida.

5- O uso de materiais complexos, materiais de cristalização direcional, cerâmicas semicondutoras, grafite direcional, e os vários tratamento de superfície, faz os materiais avançarem mais e se desenvolverem novas funções.

6- Explorar as características dos materiais em condições extremas. Metal vítreo, metais de super-baixa temperatura e hidrogênio sólido possuem características muito boas.

7- Melhorar o processo, qualidade, e projeto das materiais, para efetivamente encontrar novas aplicações destes materiais.

8- O estudo do conhecimento elementar sobre a ciência dos materiais tende a ser mais profundo e refinado. Cada vez mais se explora e pesquisa as macro-leis e os micro-processos, especialmente em superfície, fase atômica, impurezas e defeitos em estado sólido, estruturas uni- e bi-dimensionais, estado de não equilíbrio, micromecanismos de mudança fase, deformação, e a estabilidade da estrutura da célula.

Junto com o desenvolvendo da ciência dos materiais moderna, algumas propriedades especiais das cerâmicas semicondutoras são reveladas.

As cerâmicas semicondutoras são um material policristalino. O sistema policristalino é grosseiramente considerado como um corpo aderente com muitos grãos de cristais e muitas contornos de cristais, como se fosse um componente de materiais compostos [3].

Isso faz o material policristalino ter várias propriedades que estão ligadas à estrutura da contorno de grão. Dessa forma, o contorno de grão é considerada como uma fonte de recursos rica, e acredita-se que estudar e explorar o contorno de grão é a maneira principal de se desenvolver novos materiais funcionais [4,5]. Espera-se projetar a composição e a estrutura atômica e iônica de novos materiais pelo conhecimento das leis básicas dos materiais.

Capítulo II - Fundamentos Da Cerâmica

II.1 MATERIAIS CERÂMICOS

II.1.1 Definição de Cerâmica

Definimos os cerâmicos como sendo "a arte e a ciência de fazer e usar artigos sólidos que têm seus componentes essenciais formados por compostos de muito materiais não-metálicos inorgânicos".

Esta definição inclui não somente os materiais de tipo olaria, porcelana, refratários, produtos com estrutura de barro, abrasivos, cimento e vidro, mas também materiais magnéticos não-metálicos, ferroelétricos, monocristais manufaturados, cerâmico-vitreos e outro produtos que não existiam até alguns anos atrás, e muitos que ainda não existem hoje [6].

Nossa definição é mais ampla que "a arte e ciência de fazer e usar artigos sólidos que são formados pelo aquecimento de materiais brutos térreos", uma extensão da palavra grega *Keramos*, e é mais abrangente que a definição comum de dicionário tal como "olaria" ou "louça".

O desenvolvimento moderno dos métodos de fabricação, o uso de materiais para obter especificações exatas e suas novas e únicas propriedades fazem com que as definições tradicionais sejam restritivas demais para nosso propósito.

O desenvolvimento de novos materiais cerâmicos e os novos métodos de manufatura faz com que tenhamos que encarar as cerâmicas de uma forma mais ampla e científica.

II.1.2 Cerâmicas Semicondutoras

Definimos as cerâmicas semicondutoras como os materiais que têm propriedades semicondutoras e são produzidos pela técnica de cerâmica [1].

Sob um ponto de vista tradicional, as pessoas são levadas a pensar que o material semicondutor é principalmente o monocristal.

O material monocristal, que tem boas características como semicondutor, é produzido somente com processos sofisticados. O material cerâmico semicondutor é, no entanto, fabricado com "simples" técnicas de cerâmica, o que leva a crer, erroneamente, que dificilmente pode apresentar boas propriedades.

Por outro ponto de vista tradicional, a cerâmica, que é um material eletrônico, tem boas propriedades de isolamento, o que é considerado uma grande vantagem.

Não somente a cerâmica decorativa mas também a cerâmica para capacitares requerem boas propriedades de isolamento. Por esta razão, evitar que a cerâmica se torne semicondutora no processo de fabricação é, usualmente, um dos parâmetros técnicos importantes do controle de produção.

Por isso, é difícil compreender que se faz as cerâmicas semicondutoras pela combinação do processo cerâmico com as técnicas de fabricação de semicondutores.

Mas, esta combinação peculiar, do processo de fabricação de cerâmicas com as técnicas modernas de fabricação de semicondutores promove o desenvolvimento grande do material cerâmico semicondutor, e torna-se um novo ramo de pesquisa, o das cerâmicas semicondutoras.

A condutividade do semicondutor fica entre a dos metais e a dos

isolantes, e está na faixa de 10^{12} a 10^4 ($\Omega \cdot \text{cm}$). Esta condutividade é influenciada pela temperatura, luz, campo elétrico, atmosfera, umidade, e outras fatores.

Devido a estas características dos semicondutores, podemos transformar uma mudança física em um sinal elétrico, que pode ser facilmente tratado, e fazemos vários sensores e transdutores.

Estes sensores e transdutores são normalmente muito mais sensíveis que os construídos com outros materiais.

Por exemplo, o coeficiente temperatura resistência do termistor de platina é cerca de $0.4\% / ^\circ\text{C}$, e o coeficiente de temperatura da resistência do termistor de cerâmica semicondutora com coeficiente de temperatura negativa (NTC) é da ordem de -2 a $-6\% / ^\circ\text{C}$.

Por isso, os sensores de cerâmica semicondutora são muito interessantes, pois possuem sensibilidade alta, estrutura simples, uso conveniente e baixo custo.

Embora o semicondutor de monocristal também apresente certas sensibilidade e com variações ambientais, ele é produzido de forma mais difícil e cara que a cerâmica semicondutora, especialmente quando se trata de peças grandes de monocristal.

Hoje, a cerâmica semicondutora vem sendo usada cada vez mais, especialmente para alta temperatura, alta voltagem, e alta corrente.

Por exemplo, o varistor de ZnO , que é uma cerâmica semicondutora, é usado como estabilizador de voltagem alta ou como absorvedor de surtos de corrente.

II.1.3 Principais Aplicações de Cerâmicas Semicondutoras

Como sensores, as cerâmicas semicondutoras têm cinco aplicações principais:

.Sensor térmico

Como a resistência das cerâmicas semicondutoras varia quando a temperatura ambiente muda e apresenta um coeficiente de temperatura alto, elas podem se tornar excelentes sensores térmicos.

A Fig.II.1 mostra as características resistência-temperatura para vários dos sensores termo-sensitivos feitos com cerâmicas semicondutoras e metais.

Na Fig.II.1 temos:(1) é um resistor de platina; (2) é um resistor NTC (termistor comum com coeficiente de temperatura negativa) que é fabricado por cerâmicas semicondutoras de óxido-metal de transição; (3) é um resistor CTR (termistor de coeficiente de temperatura negativo com temperatura crítica) que é fabricado com VO_2 e alguns óxidos metais.

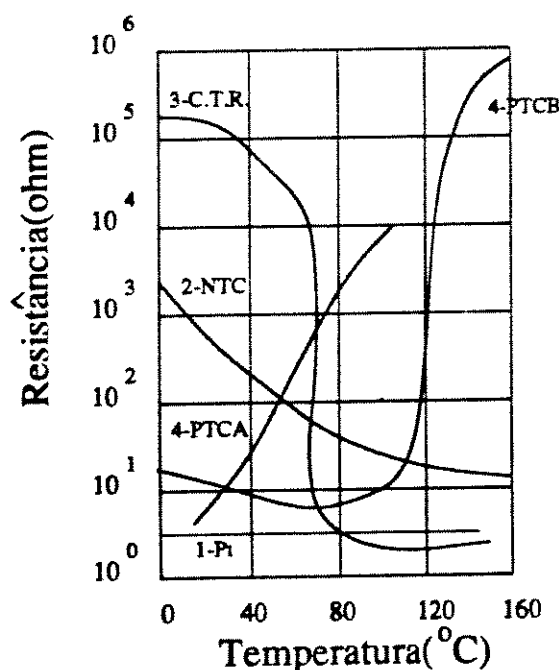


Fig. II.1 - Característica da resistência versus temperatura de quatro termistores diferentes.

Na mesma figura ainda temos (4A) e (4B), que são resistores PTC (termistor de coeficiente de temperatura positiva) e são fabricados com cerâmicas semicondutoras BaTiO₃ impuras.

Vemos, portanto, que diferentes cerâmicas semicondutoras têm características resistência-temperatura muito diferentes.

.Sensor de tensão

Neste caso, é a característica tensão-corrente do sensor que varia com a voltagem entre os terminais do sensor, que também é feito com cerâmicas semicondutoras.

Se a tensão aplicada é mais baixa que a voltagem crítica, o sensor vai apresentar o estado de resistência alta e sua característica tensão-corrente é linear. Mas quando a tensão aplicada aumenta até a voltagem crítica, a característica tensão-

corrente passa a ser não-linear, e quando a tensão aumenta levemente, a corrente vai aumentar rapidamente algumas ordens de grandeza.

Esta característica é representada matematicamente com a fórmula:

$$I=(C/V)^{\alpha} \quad (II.1)$$

onde I é a corrente, V é a tensão, C é uma constante e α é o fator de não-linearidade.

A equação(II.1) mostra que quanto maior o valor de α , mais

significativamente não-linear a relação $I \times V$ é, e o sensor apresenta melhor característica sensível à tensão.

De acordo com esta característica, pode-se fabricar um resistor não-ohmico chamado varistor.

A cerâmica semicondutora ZnO tem uma característica ótima, sendo que o seu vale α é maior do que 50, que é mais alto que aquele dos varistores de cerâmica semicondutor de SiC , cujo valor de α é de aproximadamente 2 a 8.

Na Fig.II.2, as características tensão-corrente dos varistores de ZnO e de SiC são comparadas. Nesta figura vemos que a característica tensão-corrente do varistor de ZnO é muito mais íngreme que a do varistor de SiC .

Devido a esta vantagem, o varistor de ZnO é usado na absorção de corrente altas, como estabilizador de voltagem altas, e supressor de transientes, principalmente aqueles causados por relâmpagos.

.Sensor de luz

Quando a luz irradia a superfície de uma cerâmica semicondutora sensível à luz, a condutividade elétrica da cerâmica semicondutora vai aumentar devido ao aumento do número de portadores, que são excitados pela luz. Para usar este efeito, podemos produzir o resistor sensível à luz.

A Fig.II.3 mostra os espectros de dois tipos de resistores sensíveis a luz, fabricados com CdS policristalino, que é uma cerâmica semicondutora.

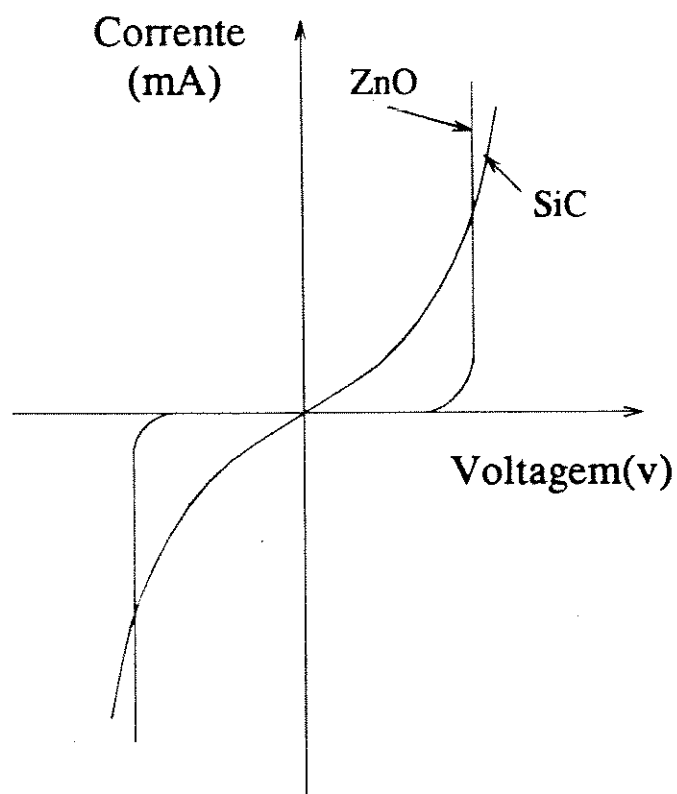


Fig. II.2 - Característica de tensão-corrente dos varistores de

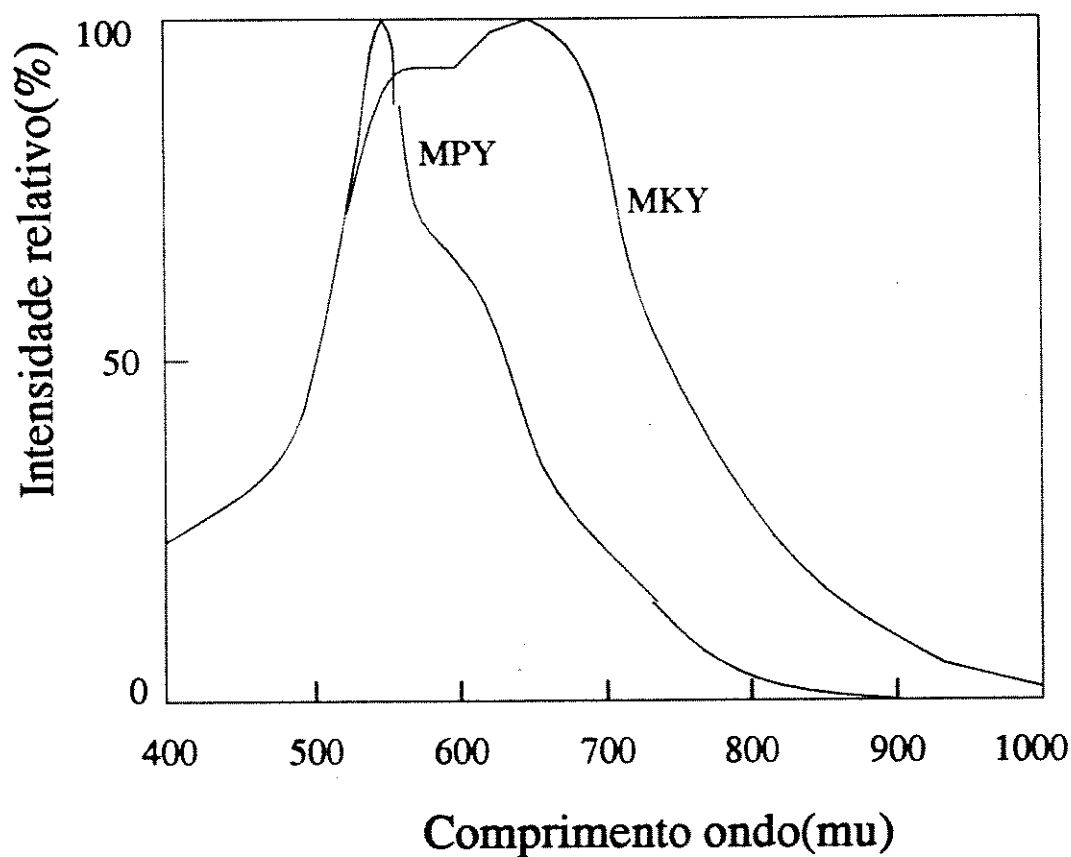


Fig. II.3 - Característica espectral de resistor sensível à luz Cds de alta sensibilidade (MKY) e de alta potência (MPY).

Podemos ver que os resistores de Cds respondem muito bem ao espectro de luz visível, o que faz com que este sensor seja amplamente usado como chave em controle automático de iluminação.

.Sensor de gás

O sensor de gás baseado em cerâmicas semicondutoras apresenta mudanças da condutividade causados pela absorção de gás na superfície do sensor.

Os principais materiais cerâmicos semicondutores sensíveis gás são os óxidos, existindo muitos tipos. Mas, geralmente, os tipos mais utilizados são os de SnO_2 e ZnO .

.Sensor de umidade

O mecanismo de funcionamento do sensor de umidade feito de cerâmica semicondutora é similar ao do sensor de gás, que usa a mudança de condutividade causada pela absorção da superfície para gerar um sinal elétrico.

Como o sensor de umidade à base de cerâmica semicondutora é muito sensível a água, e bastante usado para medir e controlar umidade ambiente.

Há muito tipos materiais usados para sensor de umidade com cerâmicas semicondutoras, sendo que a maioria deles é composta por óxidos. Por exemplo, $\text{Na}_2\text{-Si-V}_2\text{O}_5$, $\text{Zn-Li}_2\text{O-V}_2\text{O}_5$, $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_{x-x}\text{O}_4$, $\text{TiO}_2\text{-MgCrO}_3$.

Além de ser usada como sensor, a cerâmica semicondutora pode também ser usada em outras áreas. Por exemplo, com a cerâmica semicondutora BaTiO_3 pode ser produzida não somente os resistores do tipo PTC, mas também capacitores de camada.

II.2 CARACTERÍSTICAS DAS CERÂMICAS SÓLIDAS

II.2.1 Estruturas Cristalinas

Os materiais cerâmicos que nos interessam podem ser monocristalinos, inteiramente vítreos, ou uma mistura de dois ou mais cristalinos de faces vítreas.

Os espaços ocupados pelos poros também são uma das fases principais na maioria dos materiais cerâmicos.

Como base para a compreensão das propriedades das cerâmicas reais, é essencial termos compreendido as propriedades dos monocristais e dos sólidos não-cristalinos.

A natureza dos arranjos atômicos, as forças entre átomos, e as posições atômicas na célula cristalina são importantes parâmetros básicos importantes na definição das propriedades dos cristais.

As estruturas atômicas de materiais não-cristalinos são muito diferentes das dos cristalinos, e muitas de suas propriedades são intimamente relacionadas à natureza não-cristalina do arranjo atômico.

Tanto os materiais cristalinos como os não-cristalinos apresentam estruturas que se desviam das suas estruturas ideais em muitos aspectos. Algumas de suas propriedades são fortemente dependentes da natureza destes desvios da cristalinidade perfeita ou da aleatoriedade perfeita.

Os cristais são compostos de arranjos periódicos de átomos ou de moléculas, e a compreensão das propriedades dos cristais poderá ser rapidamente desenvolvida, se conhecermos os modos como a periodicidade é obtida.

As estruturas cristalinas mais estáveis são as estruturas que têm o mais denso empacotamento de átomos, junto com outros requisitos, tais com o número de ligações por átomo, os tamanhos dos átomos e as direções ligações.

A seguir apresentamos vários conceitos que, embora sejam muito bem conhecidos e disponíveis na literatura de materiais, tornam este texto mais didático e facilitam a compreensão das cerâmicas semicondutoras.

II.2.2 Vizinhança Próxima

Há uma coordenação espacial entre os átomos, em todos os tipos de materiais, exceção feita aos gases monoatômicos e ionizados. Nos gases poliatômicos, como por exemplo no Cl_2 e no C_2H_6 , a coordenação envolve relativamente poucos átomos.

A coordenação, nessas moléculas, é definida pela maneira como as ligações covalente são compartilhadas.

Num metal líquido, cada átomo de metal é circundado por no mínimo 8, e no máximo 15 outros átomos.

Embora os átomos vizinhos, num líquido metálico, estejam em permuta constante, verificou-se, com uso de raio-X, que a distância de coordenação entre dois átomos vizinhos mais próximos é perfeitamente definida.

Em contraste com a coordenação de vizinhança próxima em um metal puro (o qual possui somente átomos iguais), a coordenação de vizinhança próxima nos compostos cerâmicos cristalino envolve átomos diferentes.

II.2.3 Número de coordenação

O número de vizinhos compartilhados por um átomo é o seu número

de coordenação (NC).

Como as ligações covalentes coordenam átomos específicos, o número de coordenação em cristais ligados por covalência é determinado a partir da equação $N=8-V$, onde N é o número de ligações covalentes e V é o número dos elétrons de valência.

O carbetto de silício fornece o melhor exemplo de cristal cerâmico covalente. Cada átomo (silício e carbono) está em coordenação com quatro átomos vizinhos.

Cada átomo de silício tem quatro átomos de carbono como vizinhos, e cada átomo de carbono tem também quatro átomos de silício como vizinhos.

Pelo fato das ligações iônicas serem não-direcionais e de haver liberação de energia quando íons diferentes aproximam-se, um átomo com um elevado NC é, geralmente, mais estável do que um átomo com baixo NC.

II.2.4 Cristais

Em vista dos átomos dos cristais estarem dispostos formando um modelo repetitivo, utilizamos diversas formas para descrever as estruturas cristalinas.

A topologia tridimensional permite a divisão do espaço em não mais do que em sete sistemas (pelo uso de planos), de forma que o volume de cada divisão individual seja idêntico.

Em todos os sistemas espaciais descrito na Tabela II.1, cada posição no interior de um volume ou célula possui posições comparáveis, equivalentes, em qualquer outra célula.

Nos cristais, o volume que se repete é chamado, pelos cristalógrafos, de célula unitária. A célula unitária contém, usualmente, um pequeno número de átomos.

Nos arranjos atômicos tridimensionais, damos preferência aos modelos com maior simetria, embora esses possam não ser os de menor volume.

Quando os outros sistemas espaciais da Tabela II.1 desenvolvem-se de forma a incluir modificações das células simples, chegamos à conclusão de que existem 14 células espaciais (Fig.II.4) denominadas *células de Bravais*.

System	Axes	Angles Axial
Cúbica	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrômbica	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Monoclínica	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Triclínica	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Romboédrica	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

Tabela II.1 - Geometria de vários sistemas cristalinos

II.2.5 Direções nos cristais

Desde que tenhamos escolhido a célula unitária, podemos arbitrariamente considerar um vértice como origem, e este se transformará no ponto de referência para a estrutura cristalina.

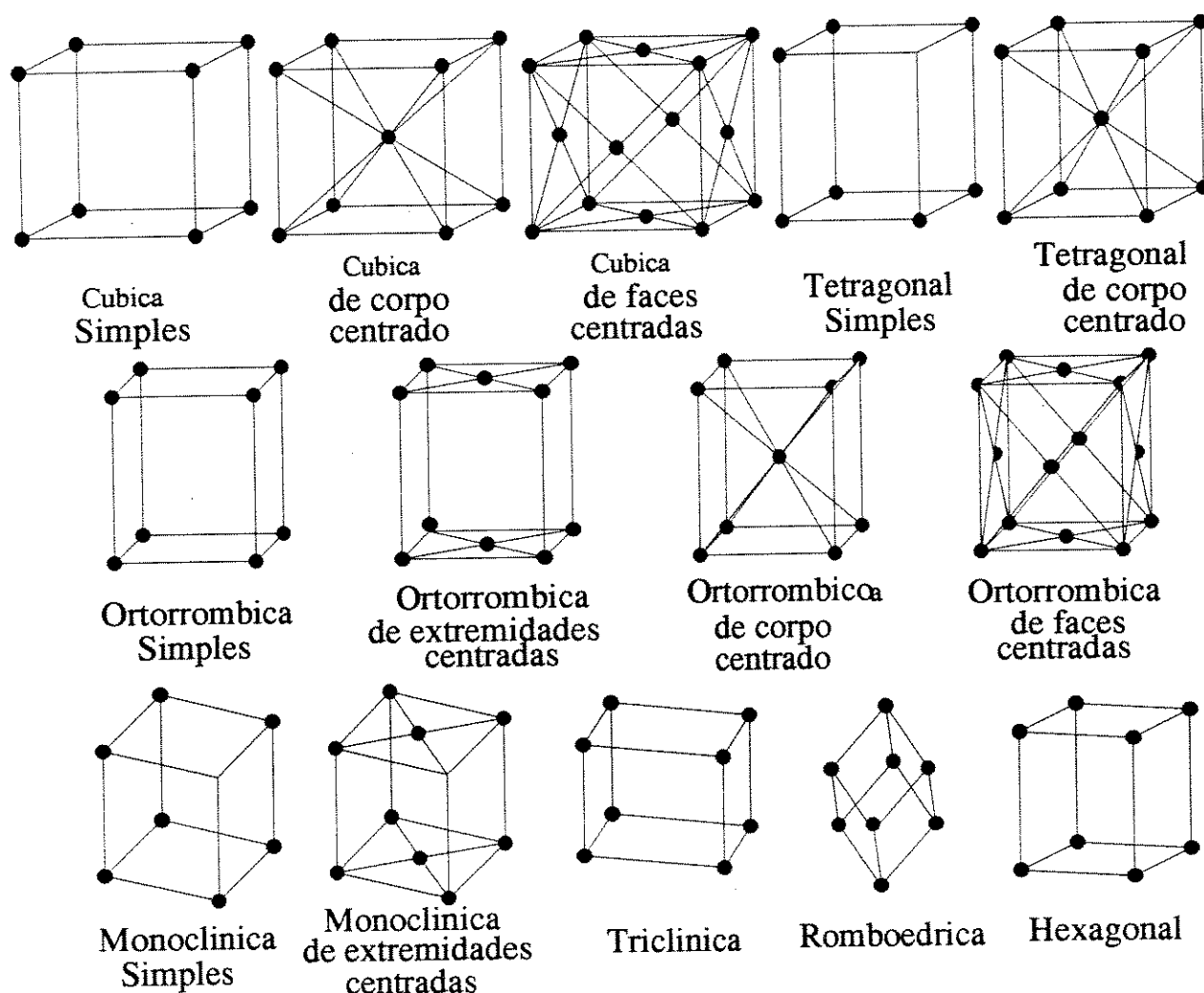


Fig. II.4 - 14 Células espaciais de Bravais.

Tanto as direções cristalográficas como os planos cristalográficos poderão ser referidos a esse ponto e às dimensões da célula unitária.

Podemos, então, definir uma direção no interior da célula unitária como sendo um raio, partindo da origem e passando por uma posição particular, que está localizada a um certo número de dimensões, iguais às da célula unitária, distante dessa origem.

Dessa forma, uma direção $[122]$ contém um raio passando desde a

origem através de uma posição que é definida por uma dimensão unitária na direção do eixo **X**, e duas dimensões unitárias nas direções dos eixos **Y** e **Z**, como mostrado na Fig.II.5. Note-se que mostra-se somente o caso da posição $[\frac{1}{2}, 1, 1]$, mas o conceito se estende à posição $[1, 2, 2]$.

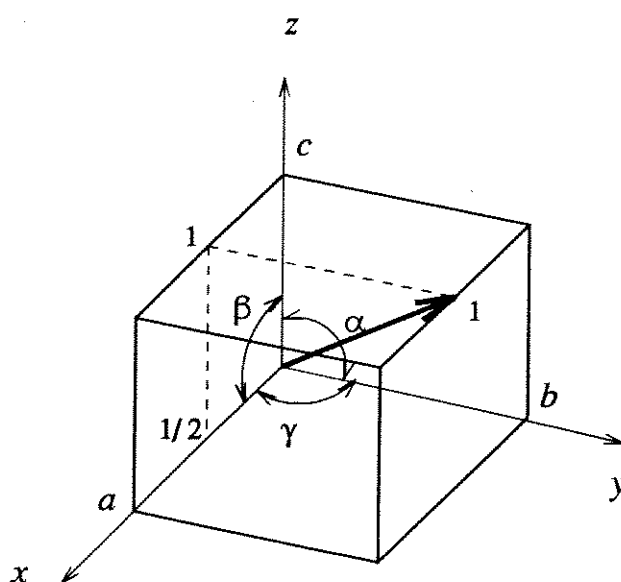


Fig.II.5 - Direção nos cristais: a direção $[1, 2, 2]$ passa pelos pontos $\frac{1}{2}, 1, 1$ (e também por $1, 2, 2$).

II.2.6 Índices de Miller

O arranjo repetitivo de átomos no interior de um cristal produz planos que são também repetitivos.

É freqüentemente desejável identificar planos de um cristal. Para definir os planos de um cristal, normalmente não se utiliza as intersecções dos planos com as células, pois no caso de um plano ser paralelo à uma das células, seríamos obrigados a usar o

símbolo ∞ . Os índices de Miller (hkl), baseados nos inversos das interseções dos eixos, são universalmente utilizados em virtude de sua adequação aos cálculos quando utiliza-se raios-X.

Então, se um plano corta os eixos nas posições $(1,2,\infty)$, ele é identificado pelos recíprocos dessas interseções, isto é, $(1,1/2,0)$, que, transformado em inteiros, resulta em $(2,1,0)$.

Na Fig.II.6 temos alguns dos planos mais comumente encontrados.

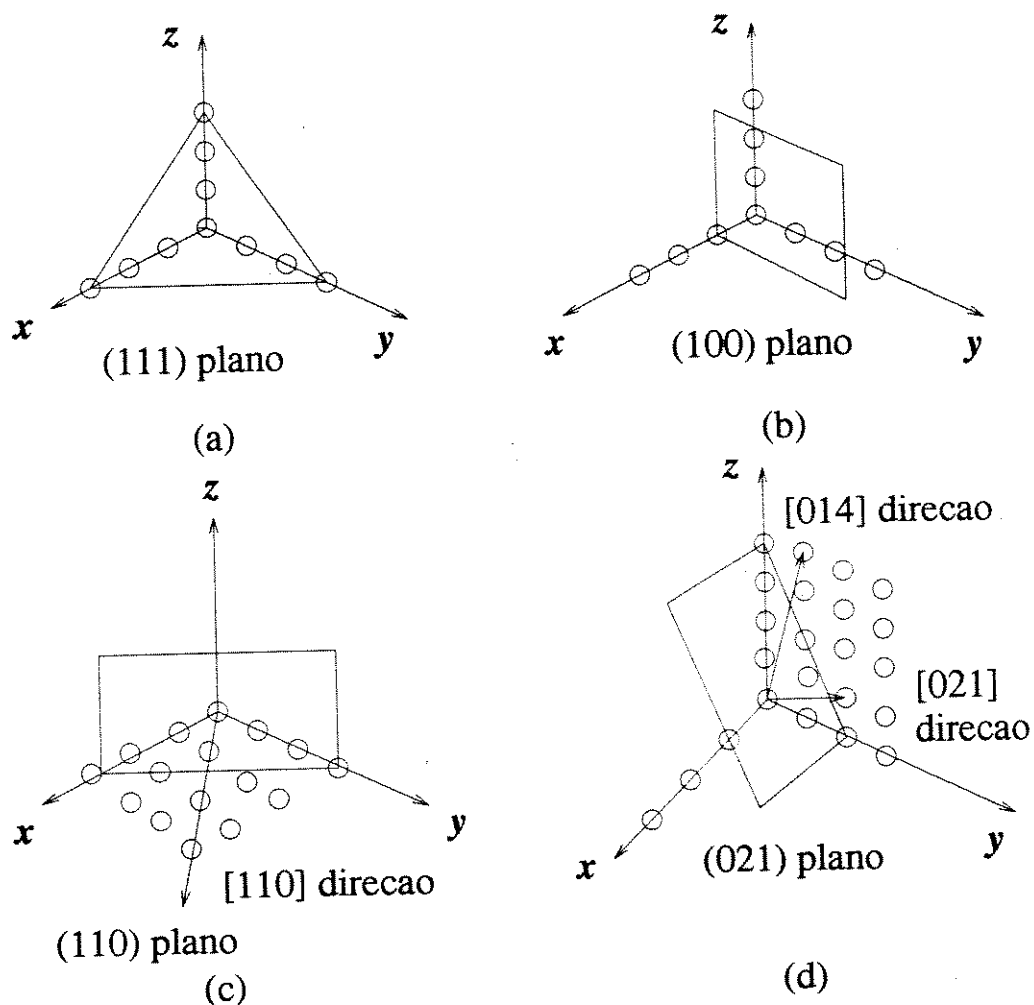


Fig.II.6 - Índices de Miller (planos e direções na células)

II.2.7 Estrutura Cúbica Simples

Um modo em que esferas podem ser empacotadas é no arranjo cúbico simples (Fig.II.7).

Cada esfera tem quatro esferas adjacente no plano do papel, uma acima e uma abaixo, que são chamados suas seis vizinhas mais próximas.

Além disso, há os interstícios, que são rodeado por oito esferas. Estes interstícios também estão em forma de arranjo cúbico, existindo uma lacuna para cada esfera. Este tipo de empacotamento não é muito denso, uma vez que há 48% de espaço vazio.

II.2.8 Estrutura cúbica fechada.

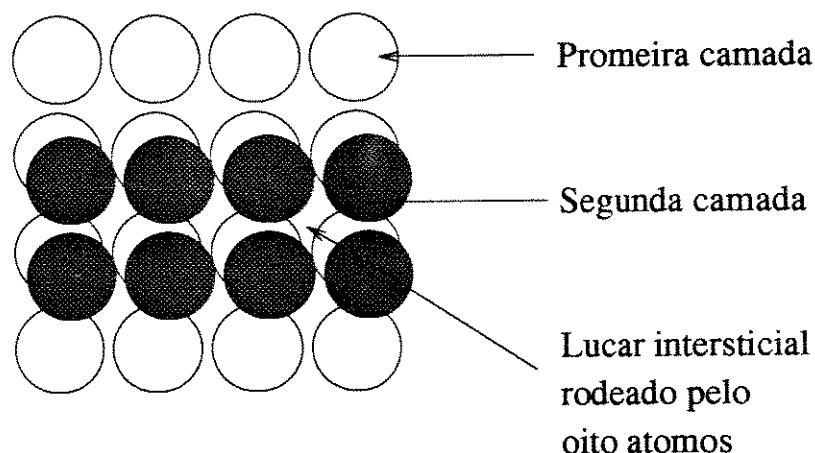


Fig.II.7 - Empacotamento cúbico simples de esferas.

Um outro arranjo de possível de esferas tem camadas cúbicas, com a segunda camada acima da primeira camada, como mostrado no Fig.II.8(a).

Quando terceira camada está acima da primeira camada, nós temos a base da estrutura de *empacotamento denso*, na qual cada esfera tem doze vizinhos mais próximos: quatro ficam no plano do papel, quatro acima, e quatro embaixo.

Este tipo de empacotamento é mais denso que o da estrutura cúbica simples, e só tem 26% de espaço vazio. A mesma estrutura pode ser formada por camadas hexagonais de esferas que tenham seis vizinhos mais próximos no plano de papel, três acima, e três embaixo, de forma a formar uma estrutura com doze vizinhos, como mostrado na Fig.II.8(b).

Outras vistas deste arranjo, que mostram a simetria cúbica, são apresentados nas Fig.II.8(c) e (d). A célula unitária mais simples que resulta desta estrutura, quando periodicamente repetida, é a estrutura cúbica de faces centradas, mostrada na Fig.II.8(f). Em contraste com empacotamento cúbico simples, há dois tipos de interstícios no arranjo cúbico de faces centradas.

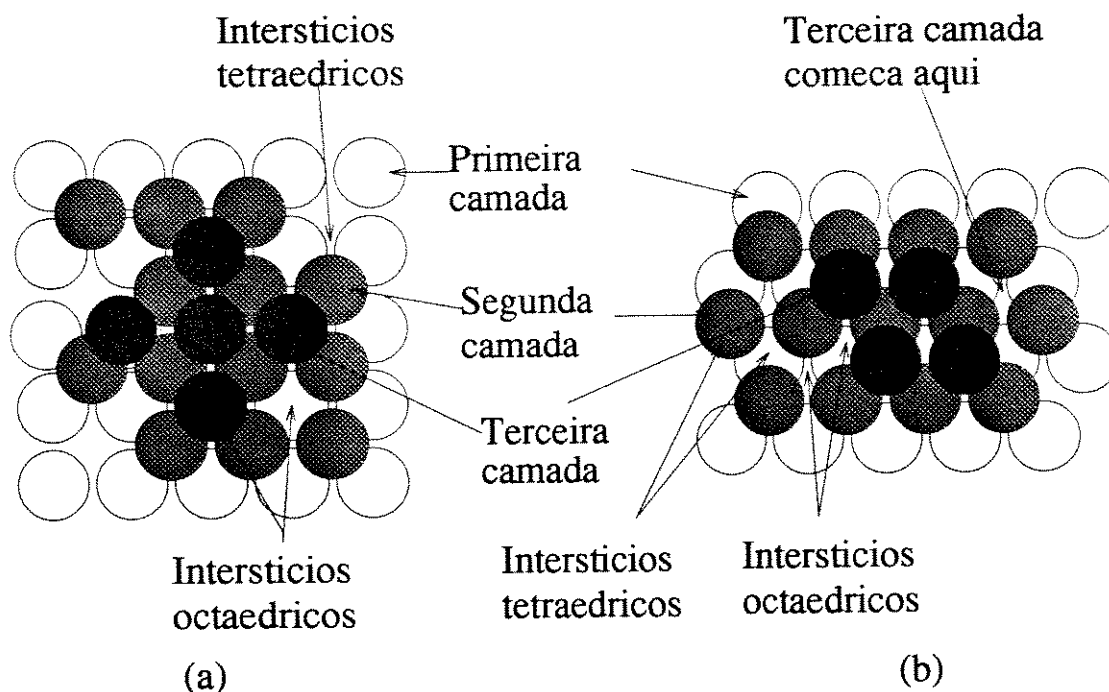


Fig. II.8 (a), (b), (c), (d), (e) e (f) - Aspectos do empacotamento cúbico de faces centradas em esferas.

Há lacunas octaédricas rodeadas por seis átomos, e lacunas tetraédricas rodeadas por quatro átomos, como podemos ver na Fig. II.8 (e). Em cada célula unitária com um total de quatro átomos existem quatro interstícios octaédricos e oito interstícios tetraédricos, arranjados com simetria cúbica, como apresentado na Fig. II.8(f).

É difícil visualizar facilmente, mas as Fig.II.5(a), (b), e (f) devem ser comparadas, para que a natureza e a distribuição dos espaços intersticiais fiquem claros.

II.2.9 Estrutura de empacotamento hexagonal

Na estrutura de empacotamento cúbica, o plano mais denso de empacotamento atômico é o plano no qual cada átomo é rodeado por seis outros, com simetria hexagonal, como mostrado na Fig.II.8(d).

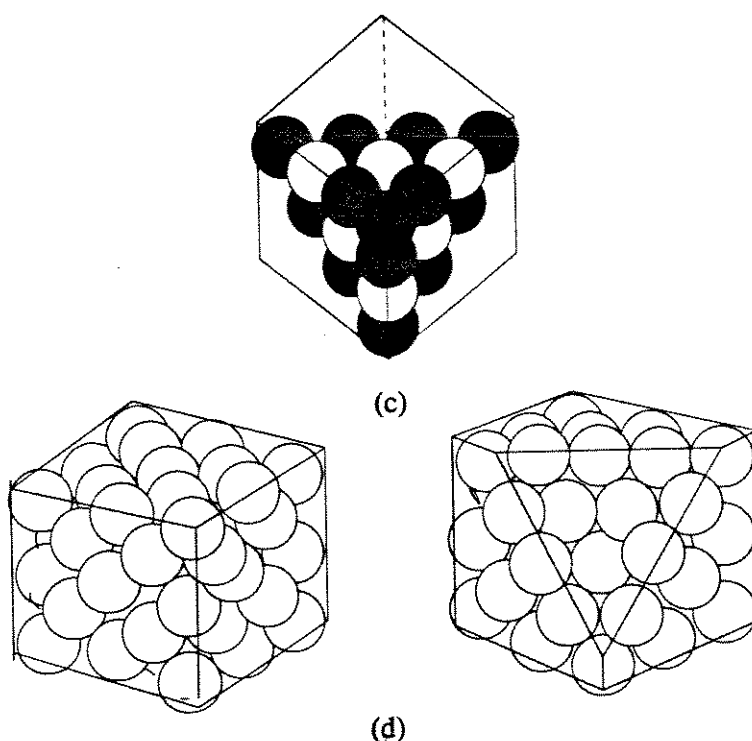


Fig. II.8 - (continuação)

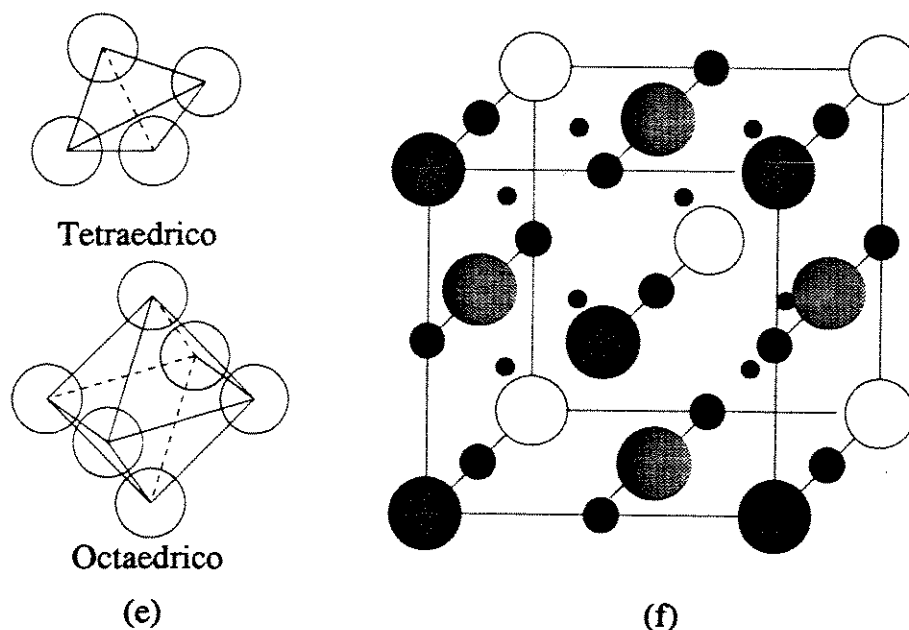
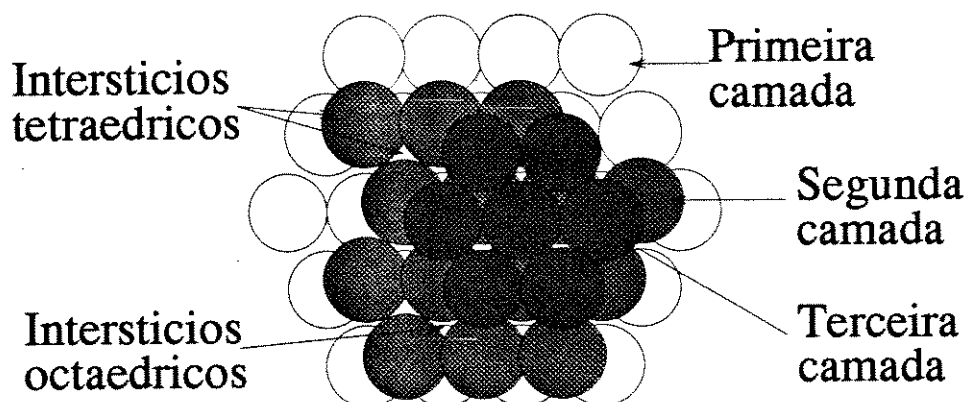


Fig. II.8 - (continuação)

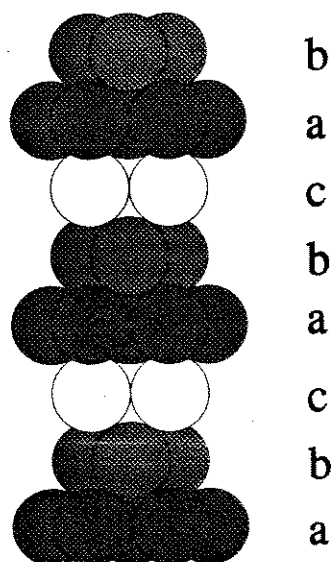
Se partimos com uma camada de átomos de compacto e depois colocamos uma segunda camada, poderemos colocar a terceira camada de dois modos.

Se a terceira camada não está imediatamente acima da camada anterior, nós terminaremos com o arranjo cúbico faces centradas, i.e., como na Fig.II.8(f).

Se, entretanto, a terceira camada está riretamente acima da primeira, como na Fig.II.9(a), o empacotamento tem o mesma densidade, mas com uma estrutura diferente, sendo chamado hexagonal compacto.

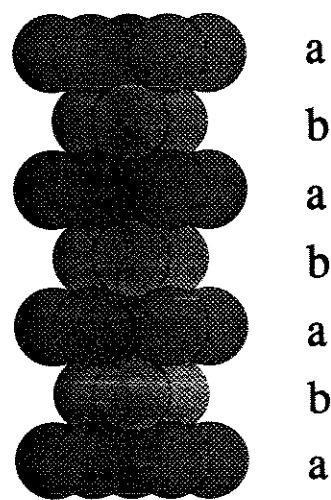


(a)



Compacto
cúbico

(b)



Compacto
hexagonal

Fig.II.9 - Desenvolvimento do empacotamento hexagonal fechado.

Por uma vista lateral, a estrutura cúbica de faces centradas corresponde aos empilhamento de camadas repetitivas a,b,c,a,b,c, enquanto a estrutura de hexagonal compacta corresponde ao emplilhamento de camadas repetitivas a,b,a,b, como indicado na Fig. II.9(b). Embora os dois empacotamentos tenham a mesma densidade, temos arranjos diferentes dos átomos e dos interstícios.

II.2.10 Estruturas de Óxido

As muitas estruturas de óxidos de metais simples podem ser construídas com base em estruturas de empacotamento fechado próximas formadas por íons de oxigênio, com cátions que ficam nos interstícios disponíveis.

Esta similaridade é ilustrada pelas muitas estruturas na Tabela II.2, e é dada ênfase na discussão de estruturas comuns.

.Estrutura de Sal de Rocha

Muitos haletos e óxidos cristalizam-se com a estrutura cúbica da Rocha Sal (Fig.II.10). Nesta estrutura, os ânions grandes são arranjados com empacotamento cúbico e as todas posições dos interstícios octaédrico são preenchidas com cátions.

Alguns óxidos que apresentam esta estrutura são MgO, CaO, SrO, BaO, CdO, MnO, FeO, CoO e NiO.

Os números de coordenação para cátions e ânions é igual a 6. Todos os haletos alcalinos (exceto CsCl, CsBr, e CsI) cristalizam-se com esta estrutura, da mesma forma que os sulfetos alcalinos terrosos.

II.2.11 Estrutura Wurtzita

No óxido de berílio temos a coordenação tetraédrica de quatro átomos de oxigênio para cada íon de berílio. Então, a força de ligação é igual a meio, de forma que cada oxigênio deve ser coordenado com quatro cátions.

Estes requisitos podem ser atendidos com um empacotamento hexagonal dos grandes íons de oxigênio, com metade dos interstícios tetraédricos preenchidos com íons de berílio, para alcançar a separação máxima de entre os cátions (Fig.II.11).

Esta estrutura também ocorre no ZnS , e é geralmente chamada estrutura Wurtzita.

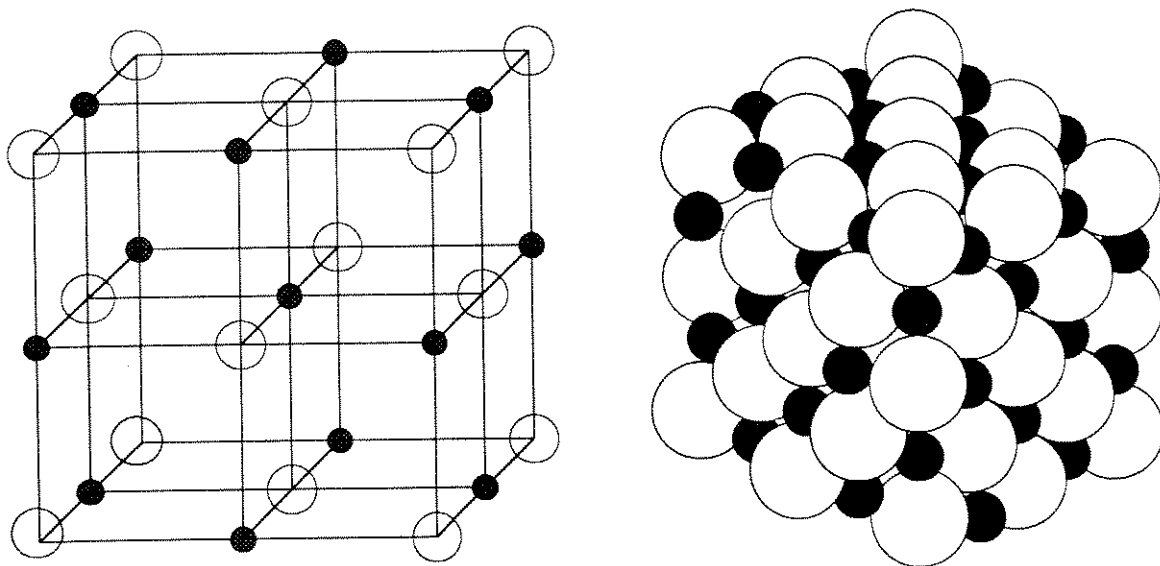


Fig.II.10 - Estrutura do cristal de NaCl .

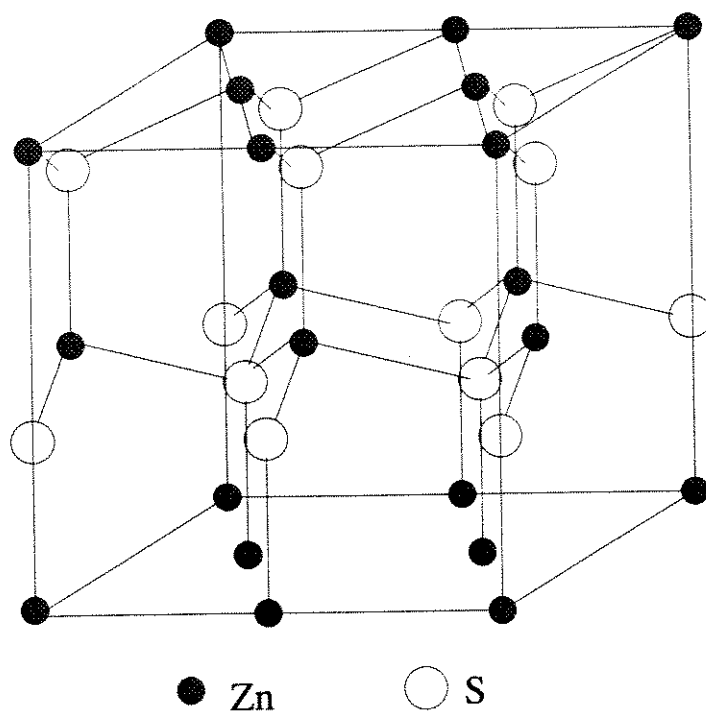


Fig.II.11 - Estrutura da Wurtzita (também BeO).

Empacotamento Ânion	Número Coordenação de M e O	Nome de Estruturas	Exemplos
Empacotamento cúbico fechado	6:6 MO	Rock Salt	NaCl, KCl, LiF, KBr, MgO, CaO, SrO, BaO, CdO, VO, MnO, FeO, CoO, NiO
	4:4 MO	Zinca blenda	ZnS, BeO, SiC
	4:8 M ₂ O	Antifluorite	Li ₂ O, Na ₂ O, K ₂ O, Rb ₂ O, sulfides
Cúbica distorcida fechada	6:3 MO ₃	Rutile	TiO ₂ , GeO ₂ , SnO ₂ , PbO ₂ , VO ₂ , NbO ₂ , TeO ₂ , MnO ₂ , RuO ₂ , OsO ₂ , IrO ₂
Empacotamento cúbico fechado	12:6;6 ABO ₃	Perovskite	CoTiO ₃ , SrTiO ₃ , SrSnO ₃ SrZrO ₃ , SrHfO ₃ , BaTiO ₃
	4:6:4 AB ₂ O ₄	Spinel	FeAl ₂ O ₄ , ZnAl ₂ O ₄ MgAl ₂ O ₄
	4:6:4 B(AB)O ₄	Spinel (inverse)	FeMgFeO ₄ , MgTiMgO ₄
Empacotamento fechado	4:4 MO	Wurtzita	ZnS, ZnO, SiC
	6:6 MO	Nickel arsenide	NiAs, FeS, FeSe, CoSe
	6:4 M ₂ O ₄	Corundum	Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Ti ₂ O ₃ , V ₂ O ₃ , Ga ₂ O ₃ , Rh ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃
	6:6:4 ABO ₃	Ilmenite	FeTiO ₃ , NiTiO ₃ , CoTiO ₃
	6:4:4 A ₂ O ₄	Olivine	Mg ₂ SiO ₄ , Fe ₂ SiO ₄
Cúbica Simples	8:8 MO	CsCl	CsCl, CsBr, CsI
	8:4 MO ₂	Fluorite	ThO ₂ , CeO ₂ , PrO ₂ , UO ₂ , ZrO ₂ , HfO ₂ , NpO ₂ , PuO ₂ , AmO ₂
Tetraédra ligado	4:2 MO ₂	Tipos de Silica	SiO ₂ , GeO ₂

Tabela II.2 - Estruturas iônicas simples agrupadas de acordo com o empacotamento dos ânions.

II.2.12 Estrutura da Zinca Blenda

Outra estrutura com a coordenação tetraédrica é a estrutura da zinca blenda (*zinc blende*), que é ilustrada na Fig.II.12.

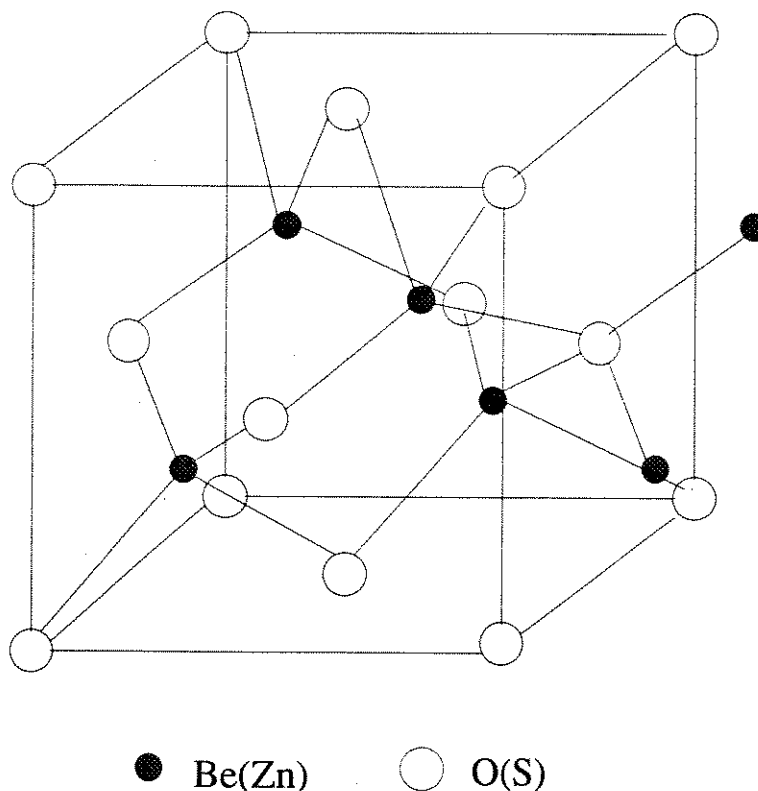


Fig. II.12 - Estrutura da Zinca Blenda (ZnS).

Esta estrutura é baseada no empacotamento cúbico fechado de ânions. Um polimorfo de BeO com esta estrutura foi observado em altas temperaturas.

II.2.13 Estrutura "Spinel"

Muitos óxidos cuja fórmula geral é do tipo AB_2O_4 , como, por exemplo, no aluminado de manésio (spinel), $MgAl_2O_4$, têm a estrutura cúbica que pode ser vista como uma combinação das estruturas do sal de rocha e do *zinc blende*.

As cerâmicas semicondutoras termo-sensitivas (NTC) são muito semelhantes às estruturas do *spinel*.

Os íons de oxigênio estão com empacotamento do tipo cúbico de faces-centradas, como na Fig.II.8(f). Para cada uma subcélula desta estrutura há quatro átomos, quatro interstícios octaédricos, e oito interstícios tetraédricos.

Temos, portanto, no total, doze interstícios, a serem preenchidos com três cátions, um divalente e dois trivalente.

Em cada célula elementar, duas posições octaédricas e uma posição tetraédrica estão preenchidas.

Uma célula unitária é formada por oito células elementares, e contém 32 íons de oxigênio, 16 cátions octaédricos, e 8 cátions tetraédricos, como indicado na Fig.II.13. Dessa forma, a célula da estrutura *spinel* é expressa com a formula: $A_8B_{16}O_{32}$, simplificada como AB_2O_4 .

Há dois tipos de estruturas do tipo *spinel*. Num *spinel* normal, todos os íons A^{2+} estão nas posições tetraédricas, e todos os íons B^{3+} estão nas posições octaédricas, que é expresso como $A^{2+}B^{3+}O^{2-}$.

Esta é a estrutura que é observada no $ZnFe_2O_4$, $CdFe_2O_4$, $MgAl_2O_4$, $FeAl_2O_4$, $CoAl_2O_4$, $NiAl_2O_4$, $MnAl_2O_4$, e $ZnAl_2O_4$.

Num *spinel* invertido todos os íons A^{2+} estão nas posições octaédricas e os íons B^{3+} estão distribuídos igualmente entre os 2 tipos de posições, $B^{3+}(A^{2+}B^{3+})O^{2-}$.

Esta é a estrutura de mais comum e é observada em $FeMgFeO_4$, $FeTiFeO_4$, Fe_3O_4 , $ZnSnZnO_4$, $FeNiFeO_4$, e muitas outras ferrites de importância por suas propriedades magnéticas.

E num *spinel* meio-invertido, a situação dos íons A^{2+} e B^{3+} é descrita como $(A^{2+}_{1-x}B^{3+}_x)(A^{2+}_xB^{3+}_{2-x})O^{2-}_4$.

Num óxido *spinel*, apenas as formas invertida e meio-invertida são semicondutoras, já que o óxido *spinel* normal é isolante.

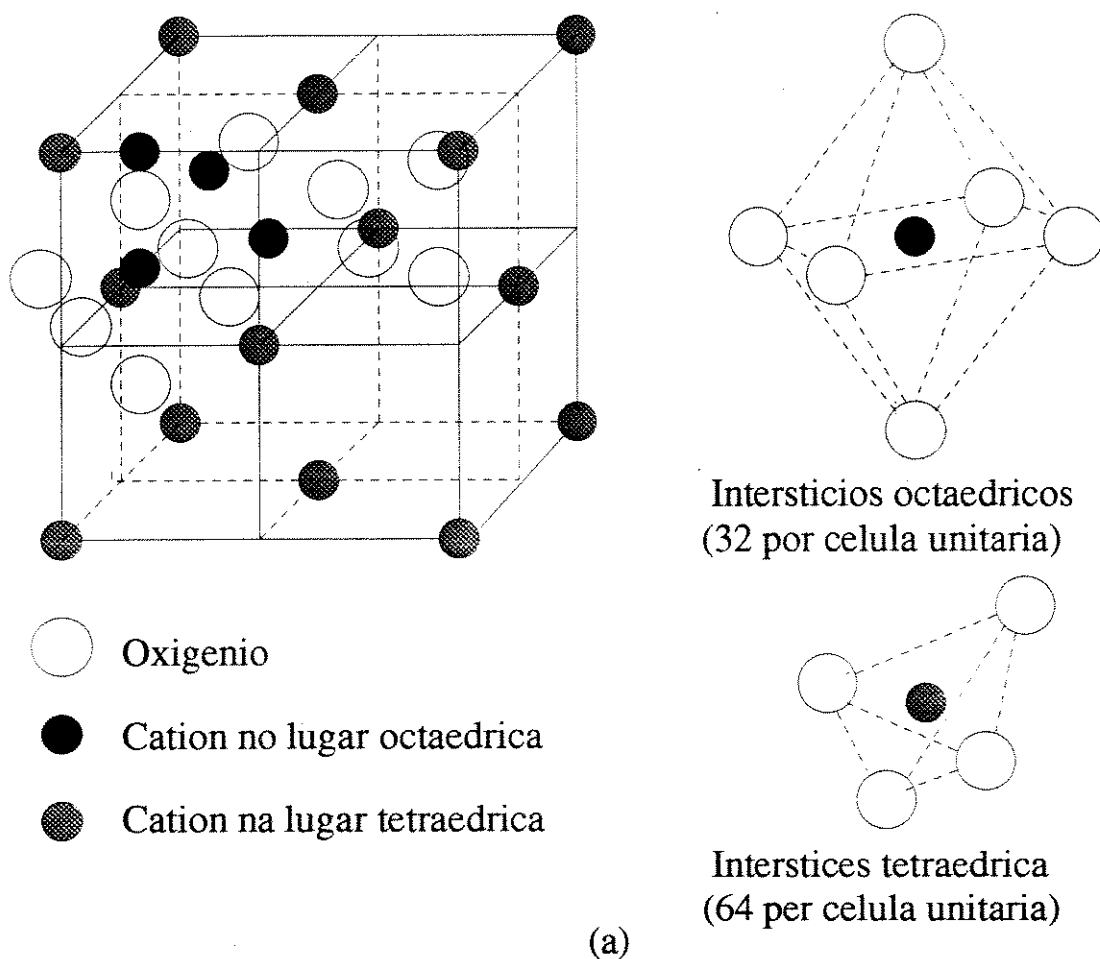


Fig.II.13(a) - Estrutura *spinel*

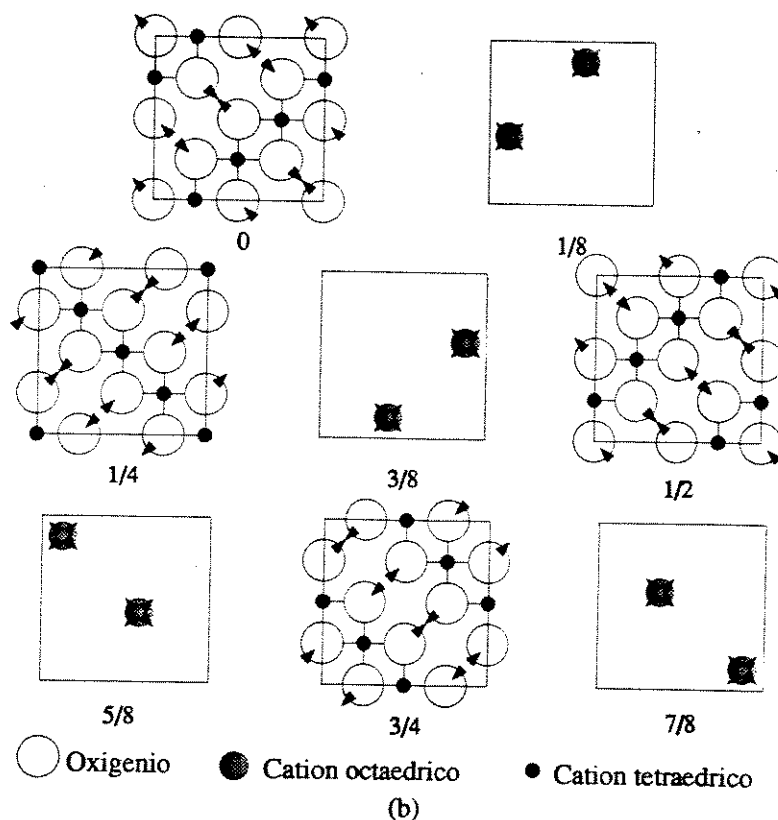


Fig.II.13 (b) - Camadas de átomos paralela à (001)

II.2.14 Estrutura de Corundum

As aluminas, Al_2O_3 , e diversos outros compostos têm relações de tamanho de íon que favorecem o número de coordenação 6.

Isso é evidenciado nas estruturas cristalinas tanto por um modelo de ânions do tipo cúbico de faces centradas ou por um modelo de ânions do tipo empacotamento hexagonal, nos quais os cátions são encontrados em somente dois terços dos interstícios de número de coordenação 6 (uma consequência das cargas iônicas).

Em geral, a forma de empacotamento hexagonal é levemente mais estável pelo fato de a distância mínima entre os cátions ser

ligeiramente maior.

A similaridade básica entre estas estruturas dos óxidos pode, do modo mais eficiente, ser observado tomando-se um corte paralelo ao plano de empacotamento - o plano básico do empacotamento hexagonal, (111) em empacotamento cúbico.

Em materiais como MgO e Al_2O_3 , cada cátion está na posição octaédrica; no BeO , os cátions estão regularmente distribuído em posições tetraédricas; no spinel há dois tipos de camadas, formando uma combinação das anteriores.

II.2.15 Estrutura de Perovskite

As estruturas de óxido vistas foram baseadas no empacotamento de ânions. Uma estrutura diferente ocorre quando cátions grandes estão presentes, e podem formar a uma estrutura de empacotamento fechada com os íons de oxigênio.

Este é o caso da estrutura de Perovskite, CaTiO_3 , em que os íons Ca^{2+} e O^{2-} se combinam para formar a estrutura de empacotamento cúbico com os íons Ti^{4+} (que são menores e mais carregados), nos interstícios octaédricos, como vemos na Fig.II.14.

Cada O^{2-} é rodeado pelo quatro Ca^{2+} e oito O^{2-} ; cada Ca^{2+} é rodeado pelo doze O^{2-} .

No centro de célula unitária cúbica de faces centradas, Ti^{4+} que são o menor tamanho e alta carga ficam em interstícios octaédrico e são coordenado pelo seis O^{2-} .

Estas estruturas são de crescente importância na tecnologia cerâmica dos óxidos, sulfetos, etc., que possuem mais que um tipo de cátion.

Para alguns, como os spinel $A^2B_3O_4$ e os silicatos, embora venham sendo utilizados há vários anos, estão sendo descobertas novas aplicações.

Outros, exemplificados pelo $BaTiO_3$ (Titanato de bário), vêm sendo empregados em grande escala a partir da segunda Guerra Mundial.

A estrutura de Perovskite é observada, entre outros materiais, na $CaTiO_3$, $BaTiO_3$, $SiTiO_3$, $SrSnO_3$, $CaZrO_3$, $SrZrO_3$, $KNbO_3$, $NaNbO_3$, $LaAlO_3$, $YAlO_3$, e $KMgF_3$.

As estruturas similares (com empacotamento de cátions e ânions grandes junto com cátions pequenos e posições intersticiais) ocorre nas outras composições, como, por exemplo, $K_2SiF_6(KSi_{1/2}F_3)$.

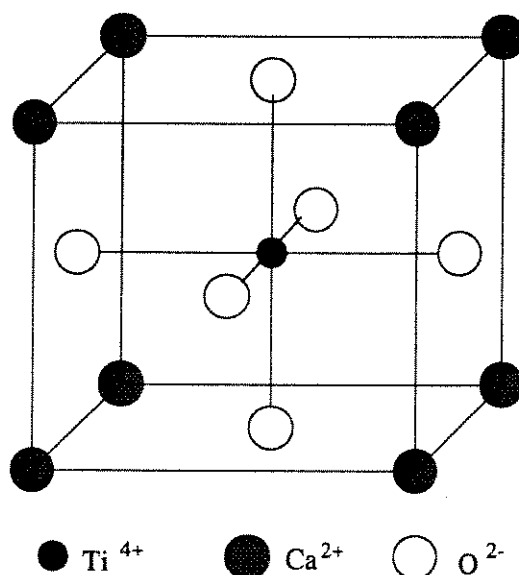


Fig.II.14 - Estrutura de Perovskite (idealizada)

II.2.16 Imperfeições nas Estruturas

Até o momento consideramos as estruturas de cristais ideais. Porém, muitas das propriedades dos cristais são fortemente influenciadas por pequenos desvios em relação às estruturas

ideais. A melhor forma de pesquisar a sensibilidade das propriedades em relação às modificações da estrutura ideal é a partir do estudo das estruturas ideais.

Se considerarmos que um cristal perfeito é aquele que está com estrutura completamente em ordem, com todos os seus átomos em repouso e com todos os elétrons distribuídos nos níveis mais baixos de energia, existem vários tipos de desvios ou imperfeições que podem ocorrer.

O primeiro é o aumento da amplitude de vibração dos átomos quando a temperatura é aumentada.

As imperfeições também ocorrem nos níveis de energia eletrônica; elétrons podem ser excitados para dentro de níveis de energia mais alta, deixando as posições vazias nas normalmente preenchidas bandas de energia eletrônica, o que é chamado de uma lacuna de elétrons. Se o elétron excitado fica fortemente associado com a lacuna de elétron, o par de elétron-lacuna de elétron é chamado de *exciton*, que também pode ser visto como o estado excitado de um átomo ou de um íon.

Há, também, muitos outros defeitos atômicos chamados de *deslocações*, que incluem a *substituição* de um átomo normal pelo átomo errado (ou exterior), os átomos *intersticiais*, as *posições de átomo vazias*, e as *imperfeições de linha*.

Finalmente devemos também considerar a superfície do cristal e as fronteiras entre o cristal e as imperfeições.

Devemos lembrar que a complexidade do problema é muito grande, visto que existem muitas combinações, permutações, e interações entre solutos, defeitos atômicos, defeitos eletrônicos, discordâncias, e superfícies.

A seguir, descrevemos individualmente algumas das imperfeições de estruturas, indicando como e quando elas são mais prováveis de ocorrer.

II.2.17 Notação usada para defeitos atômicos

Acredita-se que nos materiais cerâmicos vários tipos de imperfeições estruturais ocorrerem.

Um afastamento da idealidade envolve a movimentação de um átomo de uma posição normal para uma posição intersticial, como indicado na Fig.II.15a.

Este tipo de desordem, que implica em termos a mesma concentração de posições de estrutura vazia e átomos intersticiais, se chama um defeito de Frenkel[7]. Um outro tipo de desordem, que envolve a produção simultânea de vacâncias de cátions e ânions (como apresentado na Fig.II.15b), é chamada de desordem Schottky[8].

Nos materiais cerâmicos geralmente (ou quasesempre) existem impurezas. O átomos do soluto podem tanto substituir átomos originais nas posições do arranjo normal, como nas chamadas soluções sólidas substitucionais, como também podem se incorporar nas posições intersticiais que normalmente não são ocupadas no arranjo original, com nas soluções sólidas intersticiais. Estes dois arranjos são mostrado na Fig.II.15(c) e (d).

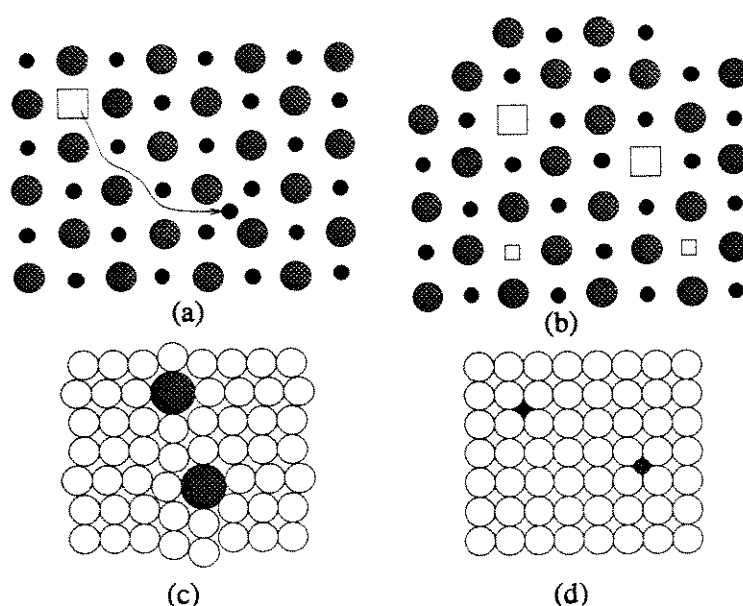


Fig.II.15. (a) Defeito Frenkel. (b) Defeito Schottky. (c) Solução sólida de substitucional e (d) de intersticial.

II.2.18 Soluções sólidas

Nos muitos tipos de desvio do cristal ideal, o mais fácil de se visualizar é a inclusão de átomos externos no cristal original, como indicado nas figuras II.15(c) e (d).

Se um material cristaliza na presença de átomos externos, estes átomos podem ser quase que completamente rejeitados pelo cristal se eles aumentam apreciavelmente a energia da forma cristalina.

Por outro lado, se colocando os átomos externos na estrutura do cristal original de maneira ordenada conduz a uma redução do nível de energia do sistema, uma nova forma cristalina se desenvolve.

Nos casos intermediários, os átomos externos se assentam dentro da estrutura de maneira aleatória quando o cristal é fabricado. Quando este caso ocorre, o tamanho das células compostas muda, variando linearmente com a concentração do soluto adicionado.

As soluções sólidas são estáveis quando o cristal misturado possui um nível de energia menor do que a alternativa - crescer dois cristais diferentes ou formar uma nova estrutura com o os átomos externos em posições ordenadas.

Se um átomos adicionado de forma arbitária aumenta excessivamente o nível de energia da estrutura, a solução sólida é instável e duas estruturas cristalinas aparecem.

Por outro lado, se a adição de átomo exterior reduz significativamente a energia da estrutura, o sistema tende a formar uma fase nova ordenada. Se a energia não é muito alterada pela introdução do átomo externo, a entropia é aumentada pelas adições arbitárias, o que significa que a solução sólida tem a mais baixa energia e, portanto, é o forma estável.

Estes princípios gerais são aplicados em casos específicos para

determinar a estabilidade de soluções sólidas.

Se o tamanho dos átomos de soluto for comparável ao tamanho dos átomos do solvente, o átomo do soluto poderá substituir um átomo da matriz, na estrutura cristalina.

Essa solução é chamada solução sólida substitucional, ela é limitada por relações de natureza geométrica e eletrônica.

A limitação de tamanho geométrico nas soluções sólidas cerâmicas é semelhante à limitação de tamanho que ocorre nos metais; i.e., pode ocorrer uma substituição isomórfica intensa numa solução sólida que tenha uma estrutura compacta, se o raio do íon substituto for até 15/% do raio do íon de substituído.

Tais soluções sólidas substitucionais existem em muitos outros tipos de cristais cerâmicos, como do Mg^{2+} pelo Fe^{2+} no (MgO) , do Al^{3+} pelo Cr^{3+} no (Al_2O_3) produzindo o rubi, e do OH^- pelo F^- nas micas sintéticas.

As limitações de tamanho são menos rígidas nas estruturas não-compactas, de tal maneira que a substituição do Mg^{2+} pelo Ca^{2+} na enstatita $(MgSiO_3)$ é possível.

Todos os exemplos acima citados conservam o balanceamento eletrônico original através da substituição de íons por outros de mesma valência.

Tal exigência de natureza eletrônica impõe algumas limitações ao que possa ser substituído nas soluções sólidas, mas não exclui completamente a possibilidade de troca de íons de determinadas valências por íons de outras valência.

Por exemplo, um par iônico $Ca^{2+}Al^{3+}$ no $(CaAl_2Si_2O_8)$ pode ser substituindo pelo par Ca^+Si^{4+} .

Da mesma forma, é possível substituir algum Mg^{2+} por Li^+ no (MgO)

se ocorrerem simultaneamente uma substituição do Mg^{2+} por Fe^{2+} , ou do O^{2-} por OH^- .

Em outras palavras, o fator que precisa ser mentido é o balanço das cargas.

A troca iônica representa um outro tipo de solução sólida na qual íons de um tipo podem ser substituídos por íons de outro tipo, dependendo da atividade dos diversos íons da vizinhança próxima.

II.2.19 Sólidos não-estequiométricos

Na química elementar e em muitas técnicas de química analítica, nos baseamos na idéia de que os compostos químicos são formados com proporções fixas e constantes dos seus constituintes.

Da consideração de vacancias estruturais e de íons intersticiais, já sabemos que este é apenas um caso especial e que compostos com razões entre ânions e cátions complexas, i.e. compostos não-estequiométricos, não são incomuns.

Um exemplo onde a razão estequiométrica não existe é na Wurtsita, que tem uma composição aproximada de $Fe_{0.95}O$.

Para algumas amostras de composição diferente, foram determinados o tamanho de célula unitária e a densidade cristalina.

O desvio do estequiométrico pode ser devido tanto aos íons oxigênio nas posições intersticiais ($FeO_{1.05}$) como pela ou pelo posições catiônicas vazias.

Como a densidade aumenta com a diminuição da razão de oxigênio/ferro, este comportamento particular desta estrutura deve ser função das posições catiônicas vazias.

Conforme vamos criando mais vacâncias de ferro, a densidade diminui, bem como o tamanho da célula unitária.

Para uma descrição mais completa das estruturas não estequiométricas, é necessário escrever todas as expressões de equilíbrio envolvendo as interações entre vacâncias, intertícios, nível de energia dos elétrons e composição química, incluindo a influência dos solutos e das impurezas e resolver este conjunto de equações junto com as relações que envolvem o equilíbrio de cargas elétricas e de massa.

Um método aproximado foi proposto por Brower [7], onde podemos ter relações lineares entre termos, escrevendo as equações de ação-massa de forma logarítmica e assumindo que em cada lado da equação de neutralidade uma das concentrações é dominante e outras são, portanto, desprezíveis.

II.2.20 Superfícies, Interfaces, e Contornos de Grão (Grain Boundaries)

O comportamento de um átomo no interior de um cristal (ou vidro), é influenciado por todos os átomos adjacentes.

Os átomos que se localizam na superfície de um cristal possuem vizinhanças diferentes daquelas existentes no interior do mesmo cristal e, dessa forma, comportam-se de maneira deferente.

Tais diferenças de comportamento podem ser explicadas pelas diferentes energias possuídas pelos átomos superficiais e pelos átomos na rede.

Além disso, as superfícies e as interfaces entre grãos e fases diferentes são também importantes para determinar muitas propriedades e processos.

Da um ponto de vista, eles podem ser considerados como imperfeições bi-dimensionais ou como desvios da estrutura celular cristalina ideal.

As superfícies do cristal podem também ser incluídas na definição da estrutura cristalina ideal em qualquer ambiente específico.

Em ambos os casos é desejável compreender a estrutura, composição, e propriedades dos contornos de sólido ou líquido e as interfaces entre fases, uma vez que eles têm forte influência em diversas propriedades mecânicas, químicas e elétricas destes materiais.

II. 3 Propriedades Elétricas das Cerâmicas

Para o entendimento do fenômeno de adsorção, consideremos a natureza das superfícies rompidas.

A Fig.II.16 mostra três exemplos de superfícies rompidas, cada qual apresentando regiões particulares cuja atração superficial pode acarretar a adsorção de íons ou moléculas.

Há dois tipos de adsorção: química e física.

As partes (a) e (b) da Fig.II.16 mostram como a adsorção química pode ocorrer nos lugares onde existam íons positivos ou negativos provenientes das fraturas.

Os átomos quimicamente adsorvidos tornam-se integrantes da estrutura, pois são mantidos por fortes ligações covalentes ou iônicas (cerca de 100 Kcal/mol).

Então, podemos dizer que, na verdade, há uma reação química entre a superfície exposta do cristal e o átomo adsorvido quimicamente.

Por outro lado, a adsorção física é uma consequência das atrações secundárias de van der Waals, e depende das interações dos dipolos fracos que possuem energia de ligação de apenas algumas Kcal/mol.

O tipo de adsorção varia com a natureza da estrutura cristalina, podendo ocorrer apenas uma ou ambas simultaneamente.

Entretanto, como as ligações que se formam através da adsorção química são mais estáveis do que as originadas pela adsorção física, é freqüente o fato de que qualquer átomo ou molécula fisicamente adsorvida seja substituída, posteriormente, por átomos adsorvidos quimicamente, os quais produzem ligações primárias e liberam maior quantidade de energia.

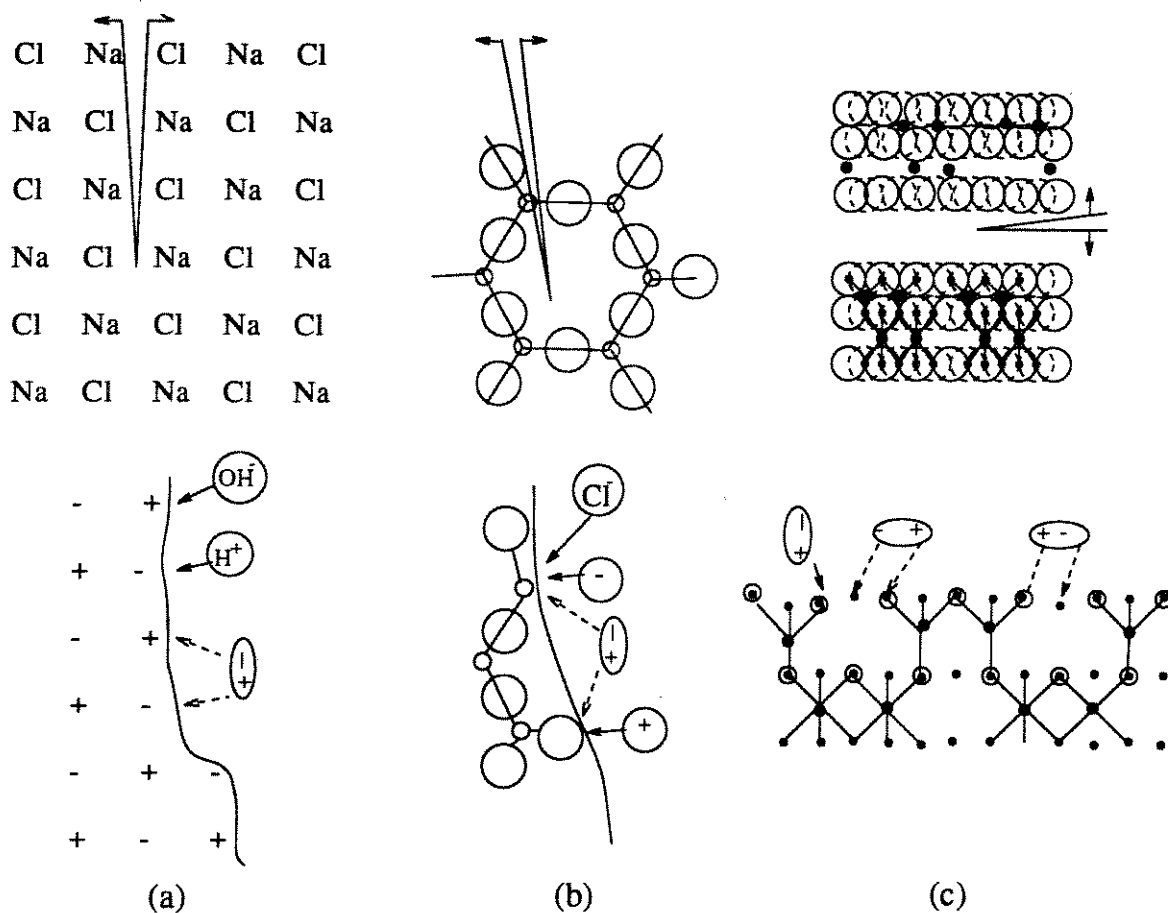


Fig.II.16. Esquema de superfícies fraturadas.

Várias espécies de superfícies podem ser classificadas como interfaces como, por exemplo, superfícies cristal/vapor, superfícies das interfaces (por ex., contornos sólido/líquido) e contornos de grão.

Os átomos em quaisquer dessas interfaces possuem energia maior do que os átomos situados no interior.

Portanto há uma tendência natural das áreas interfaciais diminuírem de extensão.

A existência das energias de interface tem diversas conseqüências importantes na área dos materiais cerâmicos: (1) Pode ocorrer a sinterização. (2) As microestruturas alteram-se. (3) As propriedades são afetadas.

Um dos mais simples tipos de interface é o contorno entre dois cristais do mesmo material.

Se dois cristais de mesma orientação são colocados exatamente juntos, eles ficam se encaixam perfeitamente.

Este pode se fazer quebrado folhas de mica no vaco e depois juntando-as novamente.

O cristal resultante não pode ser distinguido de um que não recebeu tal tratamento.

Entretanto, se os cristais são um pouco deslocados quando são colocados juntos, isto é equivalente à inserção de uma fileira de deslocamento (chamado de *disregistry* na interface).

A carga de um elétron é de $1,6 \cdot 10^{-19}$ coulomb, e essa carga existe onde estiver presente um elétron.

Nos materiais normais, há números iguais de prótons e elétrons e o equilíbrio de cargas é, portanto, neutro.

Entretanto, em um volume suficientemente pequeno e isolado, são possíveis exceções.

Por exemplo, um íon sulfato (SO_4)-² tem 2 elétrons a mais do que prótons; indicamos que tal ânion tem carga eletrônica de -2. Da mesma forma, o íon amônio (NH_4)+ tem uma carga positiva de 1, pois possui 1 elétron a menos que prótons.

Em escala ampliada, podemos dizer que a placa positiva de um capacitor tem alguns de seus elétrons removidos e, portanto, sua carga é múltipla de $1,6 \cdot 10^{-19}$ C.

II.3.1 Transportadores de cargas.

Uma carga elétrica é transferida de um ponto para outro quando ela é móvel e quando se aplica um campo elétrico (diferença de potencial).

Desde que a carga pode ser transportada por quatro mecanismos diferentes, sua mobilidade varia intensamente.

Os transportadores de cargas são: (1) ânions, (2) cátions, (3) elétrons e (4) vacâncias eletrônicas ("electron holes").

A transferência de cargas por ânions e cátions será discutida no item sobre a condução iônica; os movimentos dos elétrons e dos vacâncias eletrônicas serão apresentados no item sobre os semicondutores.

II.3.2 Condução iônica.

O mecanismo da condução iônica nos líquidos é facilmente compreendido.

Quando há um conjunto de íons vagando num campo elétrico, os íons positivos migram para o eletrodo negativo e vice-versa.

A condutibilidade iônica σ é igual ao produto da densidade de carga, nq , pela mobilidade iônica μ :

$$\sigma = n \cdot q \cdot \mu \quad (\text{II.2})$$

A densidade de carga inclui o número n de transportadores de carga por unidade de volume, enquanto q é a carga por transportador e deve ser expressa como $1,6 \cdot 10^{-19} Z$ coulomb, onde Z é a valência do íon.

A mobilidade iônica μ é a velocidade de impulso por gradiente de voltagem $[(\text{cm/seg})/(\text{V/cm})]$.

Os íons grandes não desenvolvem altas mobilidades, pois suas massas relativamente grandes impedem resposta rápida à ação do campo elétrico.

Entretanto, os líquidos não-viscosos permitem considerável transferência de carga, pois os obstáculos ao movimento são muito menores.

Há uma interferência razoável sobre os movimentos dos íons nos sólidos cristalinos ou nos vidros altamente viscosos.

Assim, a mobilidade e a condutibilidade dos íons, nessas substâncias, são baixas.

Pela equação de Einstein, a mobilidade de um íon está diretamente relacionada com as características de sua difusão:

$$\mu = qD/kT \quad (\text{II.3})$$

onde D é o coeficiente de difusão iônica e pode ser dado por:

$$D = D_0 \exp(-Q/kT) \quad (\text{II.4})$$

onde Q é a energia de ativação da difusão, T é a temperatura absoluta, k é a constante de Boltzmann, e D_0 é a constante que varia de material para material.

Combinando-se as Eqs (II.2), (II.3) e (II.4), pode-se obter a seguinte equação:

$$\ln \sigma = \text{const} - \ln T - Q/kT \quad (\text{II.5})$$

Desde que $\ln T \ll Q/kT$, a Eq.(II.5) fica aproximada para:

$$\ln \sigma = \text{const} - Q/kT \quad (\text{II.6})$$

São possíveis três generalizações: (1) o aumento de temperatura aumenta o coeficiente de difusão [Eq.(II.4)]; (2) a difusão pode ocorrer mais rapidamente nas estruturas que contêm defeitos que têm energia mais alta; (3) os menores íons são os que mais rapidamente se difundem, já que requerem baixa energia de ativação.

Todas essas relações são úteis para explicar a condutibilidade iônica de muitos materiais cerâmicos.

São possíveis três generalizações: (1) o aumento de temperatura aumenta o coeficiente de difusão [Eq.(II.4)]; (2) a difusão pode ocorrer mais rapidamente nas estruturas que contêm defeitos que têm energia mais alta; (3) os menores íons são os que mais

rapidamente se difundem, já que requerem baixa energia de ativação.

Todas essas relações são úteis para explicar a condutibilidade iônica de muitos materiais cerâmicos.

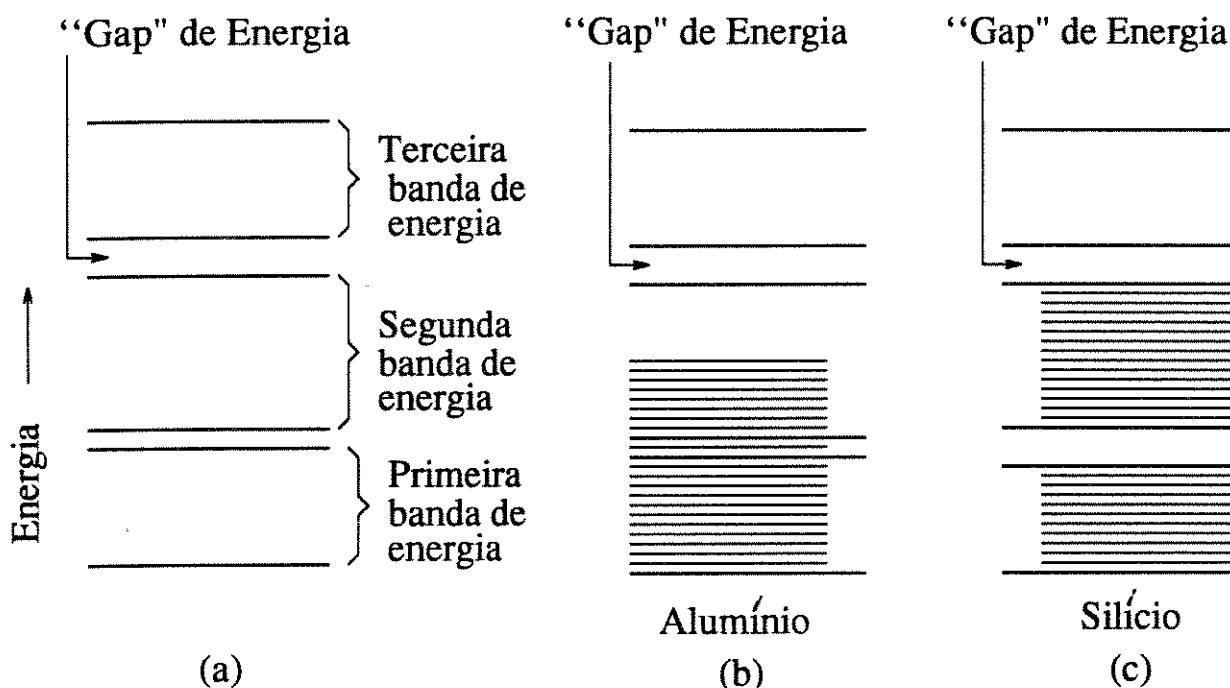


Fig.II.17. Gap de energia. Em silício e em quase todas as cerâmicas existem níveis proibidos de energia entre as bandas de energia.

II.3.3 Semicondutores

Em contraste com a condução iônica, que trata do movimento das cargas através dos íons, a semicondução é o movimento dos elétrons no interior dos materiais.

Entretanto, os princípios são os mesmos: (1) A mobilidade depende

da posição da carga e (2) a mobilidade das cargas depende do gradiente de potencial.

Ao aumentar a temperatura, mais cargas são liberadas para mover-se, pela energia de ativação, e essa relação pode ser expressa por $\exp(-E/kT)$.

Um elétron livre, para mover-se, depende da maneira como pode atingir um nível de energia mais alto.

Tal ativação é rápida, no caso dos metais (Fig.II.17b), pois a banda de condução não está preenchida.

Por outro lado, um composto cerâmico estequiométrico possui a banda de valência preenchida; assim é necessária maior quantidade de energia para que o elétron possa superar o *gap* de energia e movimentar-se.

Se o *gap* for pequeno, a ativação térmica poderá movimentar o elétron (Fig.II.18).

Efeito semelhante ocorre quando há impurezas presentes, que proporcionam semicondução extrínseca; esta é ilustrada, na Fig.II.19, para o SiC.

Observamos que os semicondutores impuros apresentam, no diagrama de distribuição dos elétrons de valência, ou elétrons excesso ou lacunas.

As irregularidades da distribuição dos elétrons introduzem níveis adicionais de energia no *gap*.

Os elétrons extras da Fig.II.19a atuam como doadores de elétrons (Fig.II.19b), facilmente energizáveis para a banda de condução.

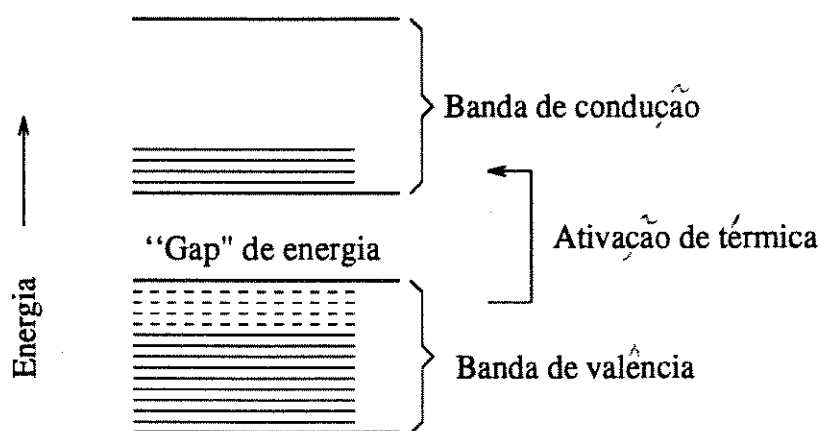


Fig.II.18 - Semicondutores intrínsecos.

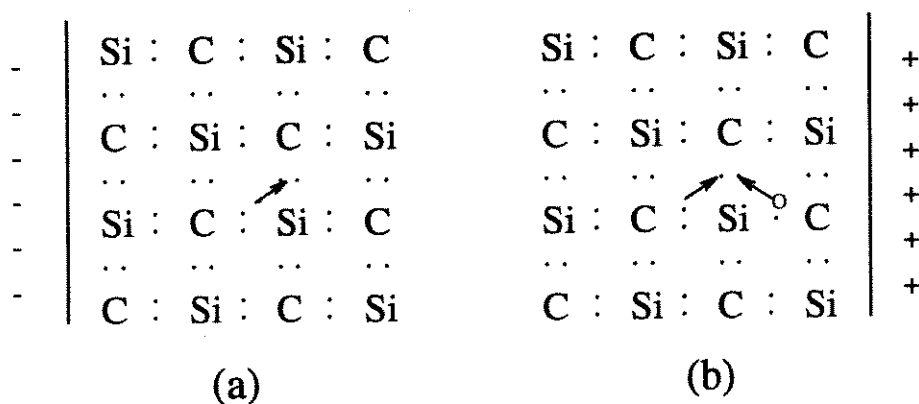


Fig.II.19 - Impurezas semicondutoras no SiC (esquema): (a) condução do tipo n (excesso de elétrons); (b) condução do tipo p (lacunas). A relação próton-elétron é de 1:1 em cada caso.

Entretanto, as bandas de valência eletrônica não são perfeitamente preenchidas.

Da mesma forma, a ausência de elétrons na estrutura (Fig.II.19b) dá origem a níveis aceitadores (Fig.II.20c) ou a lacunas, nos quais os elétrons podem ser ativados e movidos.

A mobilidade dos elétrons, sob tais condições, é utilizada industrialmente nos elementos elétricos de aquecimento, de SiC.

Há suficiente condutibilidade no SiC para dar passagem à corrente; entretanto, sua resistência é apreciavelmente maior que a dos condutores metálicos e dá origem, assim, a um aquecimento ôhmico considerável.

Os compostos não-estequiométricos são semicondutores naturais. Eles devem ser classificados como semicondutores impuros, pois tanto no tipo *n* (elétrons) como no tipo *p* (lacunas) predomina a condução.

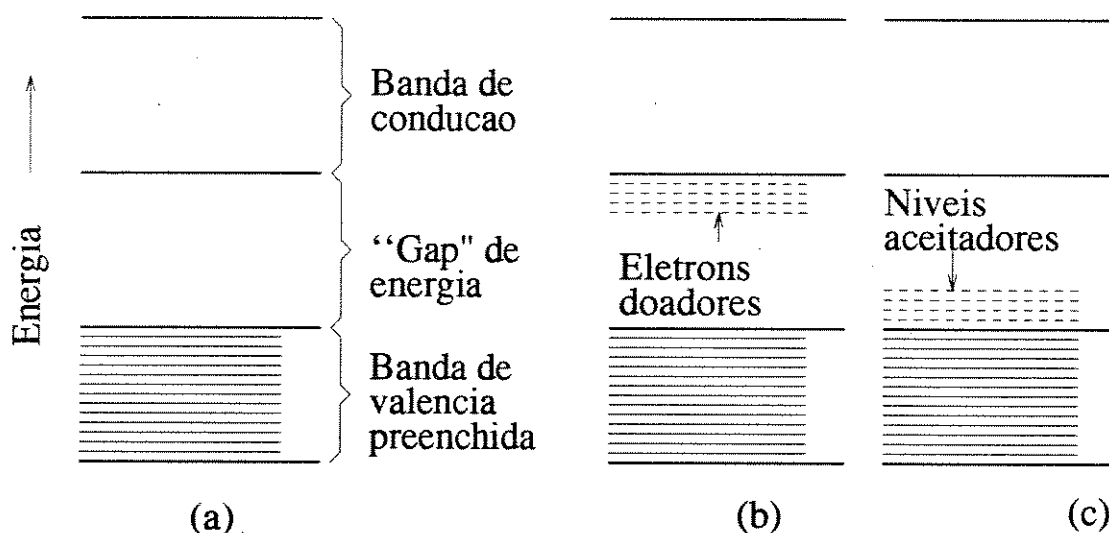


Fig .II.20 - Bandas de condução: (a) semicondutor intrínseco; (b) semicondutor do tipo *n* (excesso de elétrons nos níveis doadores); (c) semicondutor do tipo *p* (níveis de aceitadores adicionais).

Cap. III - Propriedades Elétricas de Cerâmicas MnNiCuFeO

III.1 CERÂMICAS SEMICONDUTORAS MnNiCuFeO

III.1.1 Características das Cerâmicas MnNiCuFeO

O MnNiCuFeO é uma cerâmica semicondutora de coeficiente de temperatura tipicamente negativo (NTC).

Como mencionado antes, as cerâmicas semicondutoras termo-sensitivas são geralmente spinel ou óxidos com outras estruturas, entre eles existem um ou mais metais de transição.

A cerâmica MnNiCuFeO não é somente policristalina, mas também poli-fases e com uma microestrutura bastante complicada.

Da difração de raio-x, vemos que esta cerâmica consiste de três soluções sólidas de spinel, NiMn_2O_4 , CuMn_2O_4 e Fe_3O_4 , e poucos outros óxidos de metais, CuO e NiO .

O MnNiCuFeO não tem a densidade de corpo alta, mas tem muitos contornos de grão, que podem ser a fonte de várias propriedades e têm uma função importante para a condutividade do corpo.

III.1.2 Efeitos de contorno de grão na cerâmica.

A medida de tensão no contorno de grão nos óxidos, nas ferrites, e nos materiais do tipo perovskite foram feitos por Laval et al[5] usando micro-eletrodos de tungstênio.

Foi verificado que a queda de tensão ao longo do material era tipicamente um perfil em escada, onde cada passo pode ser

relacionado a um contorno de grão(ou, às vezes, mais de um).

De acordo com o tipo do contorno de grão(com uma tensão aplicada de 9V), a queda de tensão média é de menos de 5mV para contorno de grão em geral, com Σ baixo, cerca de 10mV para contorno de grão em filmes vitrificados e mais de 10mV para contornos de grão em geral com Σ alto.

Al-Allak et al [11] estudaram os efeitos de concentração de dopantes doadores nas características da camada de contorno de grão em cerâmicas tipo n BaTiO₃.

A resistência dos espécimes dopado levemente e fortemente pôde ser inteiramente controlada pelos efeitos contorno de grão, com o corpo do grão sendo condutor em todos os níveis de dopante já pesquisados.

A capacitância da camada da barreira foi verificada ser proporcional à concentração de doadores.

S.P.S.Badwal et al.[12] examinaram a resistividade e a microestrutura do contorno de grão nos condutores iônicos de oxigênio baseados em zirconia, e observaram que todas as cerâmicas comerciais baseadas em zirconia contém ou impurezas ou ajudantes de sinterização adicionados deliberadamente[13,14], e estes materiais tendem a se segregar para o contorno de grão.

Como consequência, o bloqueamento completo ou parcial dos portadores de cargas no contorno de grão faz aumentar o espaço de camada carga e, consequenteente, aumenta a resistividade no contorno de grão.

De acordo com o modelo de Heyway [15], o efeito coeficiente de coeficiente temperatura positivo (PTC) que é observado em cerâmicas BaTiO₃, dopadas com átomos doadores, é atribuído ao à presença de barreiras de potencial no contorno de grão, devido à carga superficial presas em armadilhas (*trapped*).

Mas os materiais de coeficiente de temperatura negativo de resistência (NTC) têm raramente sido estudados. No nosso trabalho, observamos que a resistência das amostras, com pressão homogênea e com densidade alta de contorno de grão, é muito maior do que quando esse material é sinterizado de forma convencional, com a mesma composição.

Mostramos que a resistividade e a impedância do material NTC feito de $MnNiCuFeO$ são fortemente dependentes da barreira de contorno de grão, analisando a impedância complexa das amostras.

III.2 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

III.2.1 Preparação das Amostras

As amostras de cerâmica $MnNiCuFeO$ (Mn:Ni:Cu:Fe = 1:1,5:2:1,5(mol)), foram preparadas com o seguinte método:

- coprecipitar um pó superfino, cujo tamanho de grão é da ordem de grandeza de 1.10^{-9} m;
- pre-sinterizar a 950°C , durante 2 horas, no ar;
- moer o produto resultante da sinterização, usando bolas de ágata em um recipiente de polietileno, com água deionizada por 10 horas;
- filtrar e secar;
- Colocar o pó seco em uma forma cilíndrica de plástico dentro de uma câmara com ar, aumentando-se a pressão até formar um cilindro de cerâmica crua;
- finalmente, sinterizar a 1050°C , durante 2 horas, no ar.

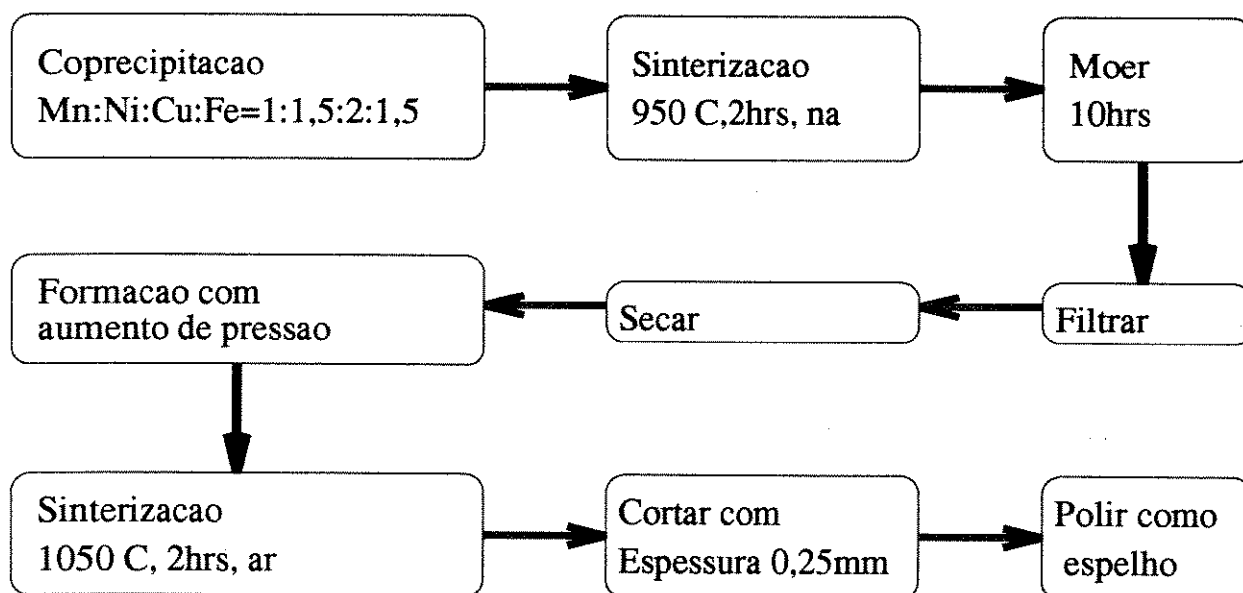


Fig.III.1 - Processo de preparação das amostras.

Depois, a cerâmica é cortada em lâminas com uma espessura de 0,25mm e a superfície é polida como espelho.

Finalmente, implanta-se B⁺ com energia de 55Kev e concentração de $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, P⁺ com 180Kev e $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ e Si⁺ com 160Kev e $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, respectivamente, à temperatura ambiente.

As amostras implantadas são recozidas a 800°C, durante 2 horas, no ar.

III.2.2 - Caracterização Elétrica.

A microestrutura da superfície da lâmina de cerâmica foi estudada com microscópio eletrônico de varredura (AMERY-1000A), para estimar o tamanho de grão e o contorno de grão das amostras.

A tensão nas amostras foi medida em intervalos de $2\mu\text{m}$ com um microprovador, usando duas pontas com diâmetro menor que $2\mu\text{m}$, como mostrado na Fig.III.2.

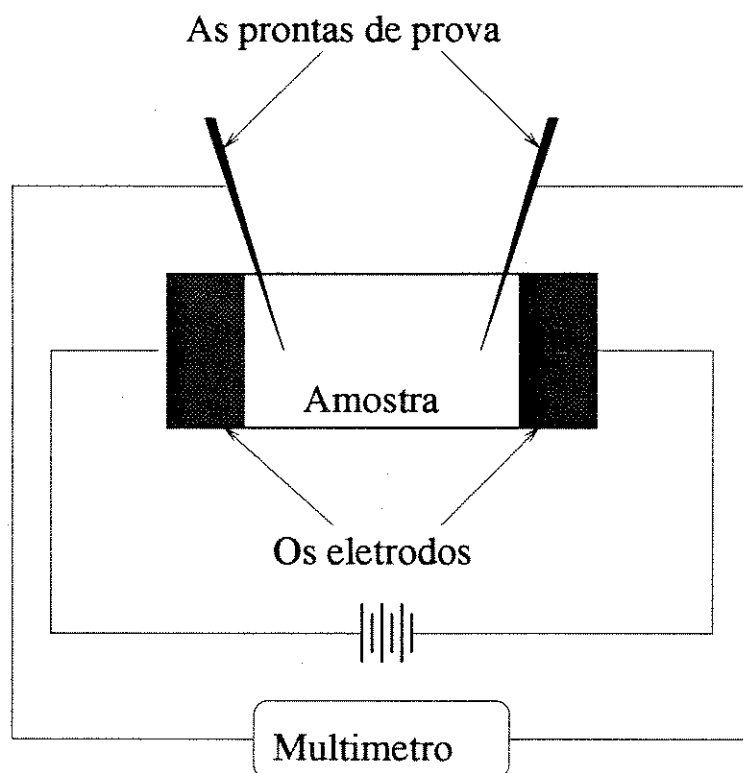


Fig.III.2 - Medida da impedância.

Aplicou-se uma tensão constante, de 250mV, entre os dois eletrodos, sendo esta tensão medida pelo multímetro KEITHLEY619.

A resistência de espalhamento das amostras não implantadas e implantadas foi medida com a sonda automática de resistência de espalhamento (automatic spreading resistance probe) ASR-100C/2.

As propriedades dielétricas foram examinadas à temperatura ambiente, entre 5Hz-10MHz, com um analisador de impedância em baixas frequências 4192A (low frequency impedance analyzer).

As amostras têm cerca de 0,25mm de espessura. Para minimizar os efeitos de borda nas mostras e obter um contato ohmic, foi aplicada uma cola condutora, à base de prata, na superfície da amostra, de forma a deixar quatro lados com 1mm sem cola, como indicado na Fig.III.3.

As impedâncias das amostras (parte real e parte imaginária) são medidas em cada frequência e plotadas em forma de impedância complexa.

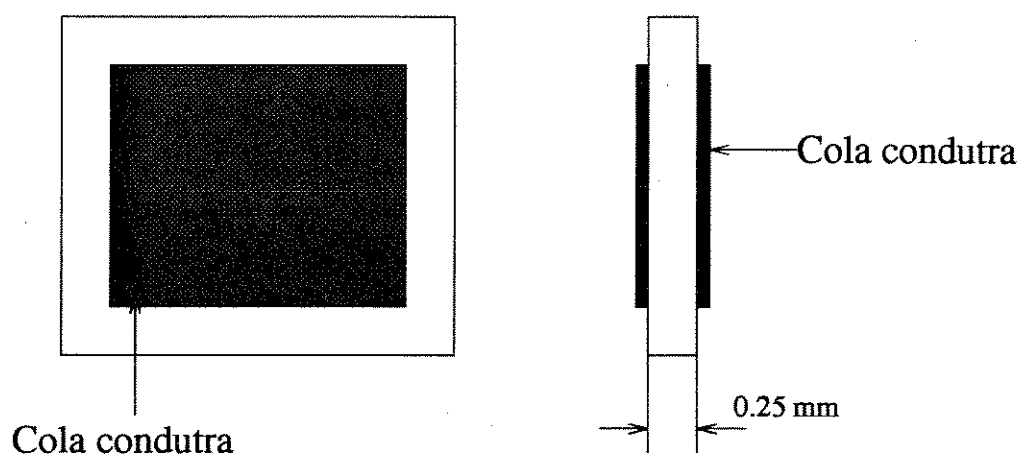


Fig.III.3 - Preparação das amostras para medida da impedância.

III.3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

A média das medidas realizadas em 100 grãos e contornos de grão com o microscópio eletrônico de varredura forneceu valores de cerca de $6\mu\text{m}$ para o tamanho de grão e de aproximadamente $3,9\mu\text{m}$ para os contornos de grão.

A razão entre o tamanho do grão e o tamanho do contorno de grão é de aproximadamente 1,54. De fato, a densidade da mostra é baixa.

A Fig.III.4 mostra a dependência da tensão em função da distância, medido entre duas micropontas. Observamos que o sinal de tensão dentro do espaçamento de um grão é essencialmente plano, e a resistividade agora é governada pelo contorno de grão.

Podemos considerar que o grão é condutor e o contorno de grão é o meio de alta resistência.

As resistências de espalhamento das amostras implantadas com B⁺ e não implantadas (as fired) são apresentadas na Fig.III.5.

Na Fig.III.5, a diferença de cada valor da resistência de espalhamento na mostra não implantada é muito maior do que na amostra implantada com B⁺.

Devemos observar que a amostra é um material policristalino e como a distância entre duas tentas é 100 μ m, os valores medidos para a resistência de espalhamento não incluíam sempre o mesmo número de grãos e de contorno de grãos.

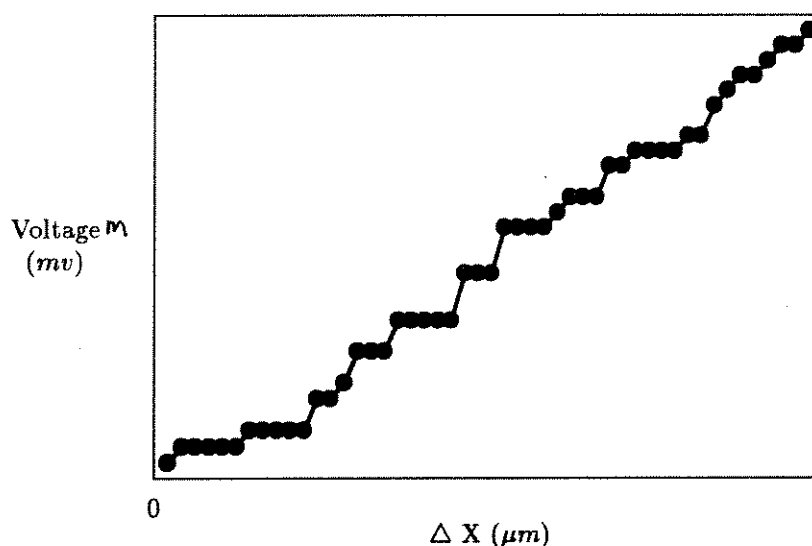


Fig.III.4 - Tensão em função da distância entre duas micropontas, para uma amostra de MnNiCuFeO policristalina.

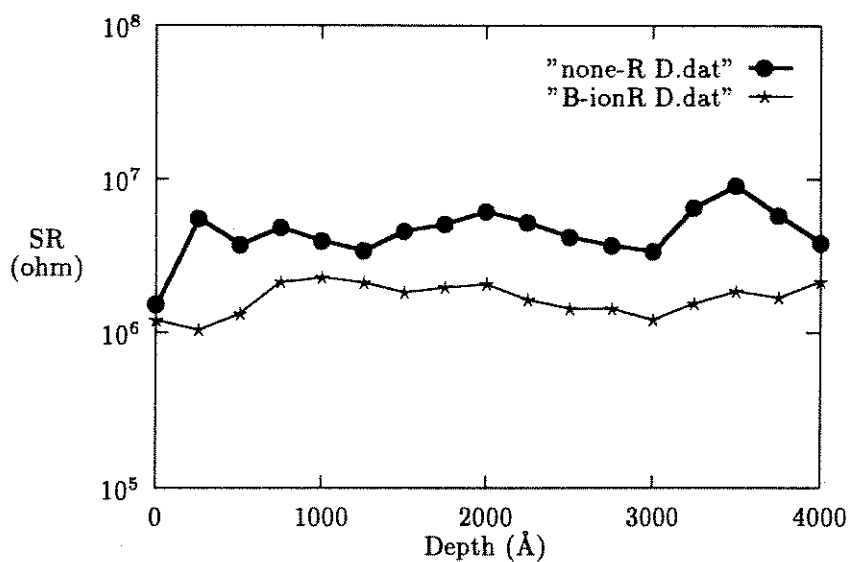


Fig.III.5 - Medida da resistência de espalhamento (SRP) em amostras de $MnNiCuFeO$ não implantadas e implantadas com B^+ .

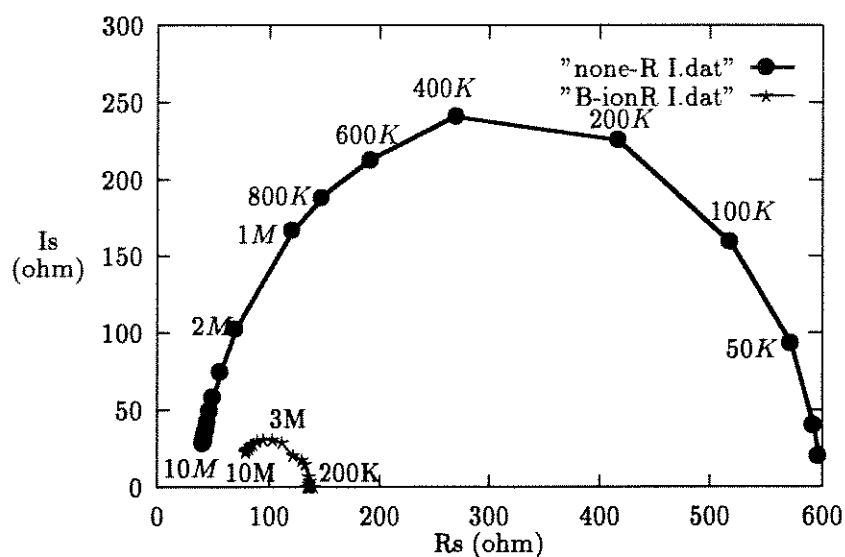


Fig.III.6 - Impedância complexa da cerâmica $MnNiCuFeO$ não implantada e implantada com B^+ .

A Fig.III.6 mostra as medidas das impedâncias complexas de amostras de $MnNiCuFeO$ não implantadas e implantadas com B^- . A Fig.III.7 mostra as medidas das impedâncias complexas de amostras de $MnNiCuFeO$ implantadas com B^+ , P^- e com Si^- . Os formatos das curvas nas Fig.III.6 e Fig.III.7 são parecidos com os fornecidos nas referências [11] e [16].

Nas Fig.III.8 e Fig.III.9 são mostradas as dependências da parte real e da parte imaginária da impedância complexa das amostras com a frequência, respectivamente.

Em concordância com resultados prévios (Fig.III.6), a interceptação em altas frequências aumenta cerca de 2 vezes, devido à implantação de íons B^+ , P^- e Si^- , e a diferença entre duas interceptações decresce aproximadamente 7 vezes.

Com mencionado anteriormente, a cerâmica $MnNiCuFeO$ tem uma microestrutura complexa que compreende três soluções sólidas spinel, que são $CuMn_2O_4$, $NiMn_2O_4$, e Fe_3O_4 .

No spinel $CuMn_2O_4$, acredita-se que as distribuições dos íons de metal são do tipo :

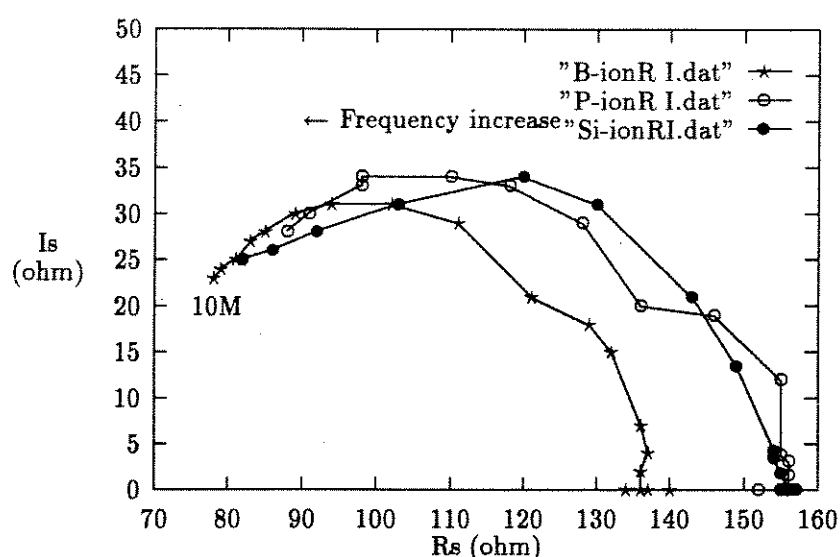
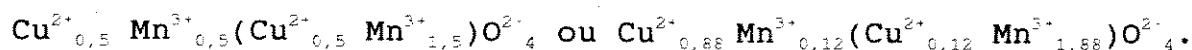


Fig.III.7 - Impedância complexa da cerâmica $MnNiCuFeO$ não implantada e implantada com B^+ , P^- e Si^- .

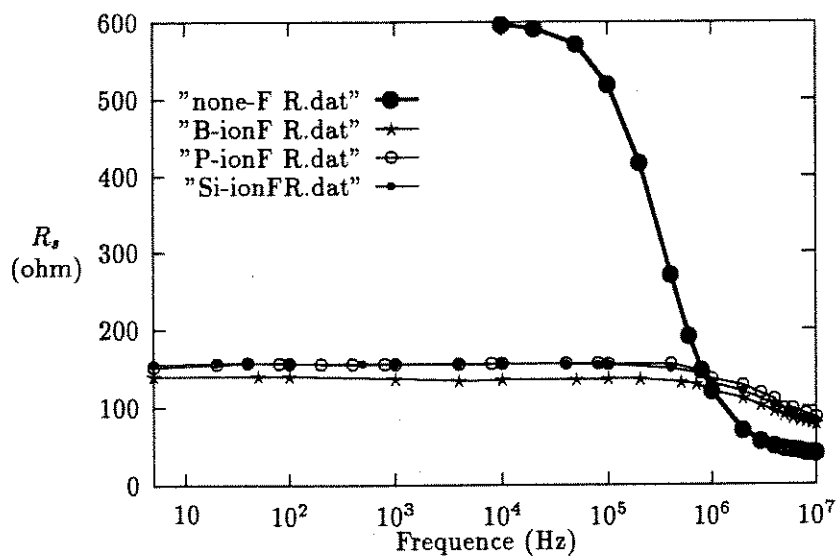


Fig.III.8 - Parte real da impedância em função da frequência para amostras policristalinas de MnNiCuFeO não implantadas.

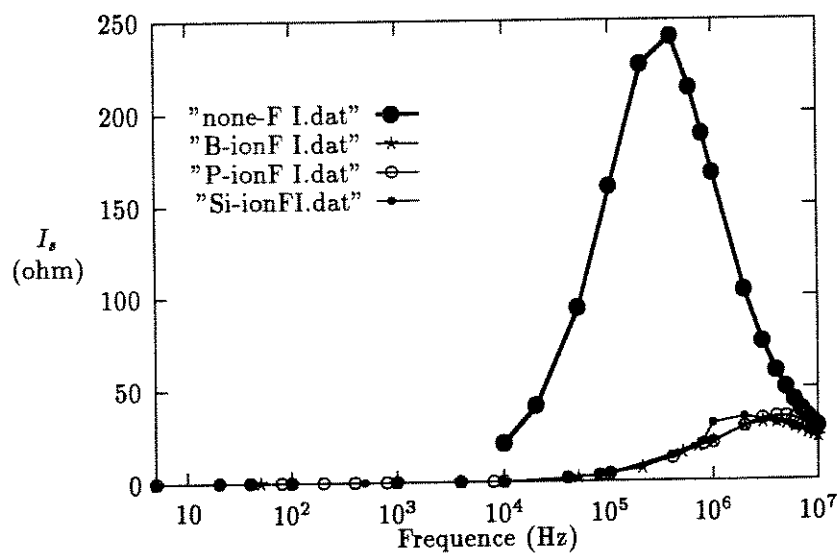


Fig.III.9 - Parte imaginária da impedância em função da frequência para amostras de cerâmica MnNiCuFeO não implantada e implantada com B^- , P^+ e Si^+ .

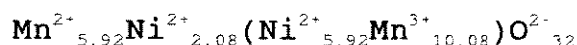
Em qualquer caso das distribuições dos cátions acima, na posição do B, existem íons de valência diferente Cu^{2+} e Mn^{3+} ao mesmo tempo.

Como, entretanto, não existem íons Cu^{3+} , a permuta de elétrons entre Cu^{2+} e Mn^{3+} também não existe, e o mecanismo de condução tem que ser explicado de outra maneira.

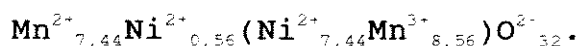
Atualmente acredita-se que no CuMn_2O_4 verifica-se a seguinte troca III.1:



No spinel NiMn_2O_4 as distribuições de cátions são do tipo



para



onde os íons Ni^{2+} tendem a substituir os íons Mn^{3+} na posição B.

O spinel Fe_3O_4 , $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$ possui estrutura de spinel inversa e o processo de troca está descrito a seguir:



É claro que a condução no MnNiCuFeO é dominada pela troca de elétrons entre grãos, o que está de acordo com a Fig.III.4.

Da microestrutura do MnNiCuFeO e das medidas de resistência do

grão e do contorno de grão, como indicado nas Fig.III.4 e Fig.III.6, poderíamos dizer que o grão é equivalente a um condutor iônico e o contorno de grão é equivalente a um isolante, um meio de alta resistividade.

Quando implantamos alguns íons no corpo, estes íons primeiro selecionam o contorno de grão para se estabelecer, onde as fases usualmente são amorfas (ordem de pequenas distâncias).

E as fases de contorno de grão, que possuem nível de energia mais alto, como são com metaestáveis, tendem a diminuir a sua energia e a absorver algumas impurezas.

Conseqüentemente, a implantação faz com que a concentração de portadores no contorno de grão aumente bastante e a condutividade de contorno de grão aumente muito também.

Entretanto, durante o recozimento, a estrutura de grão, que é spinel, atinge um novo equilíbrio, que tem menor número de imperfeições na estrutura e é mais estável quimicamente.

Desta maneira, a resistência de grão aumenta (Tab.III.1).

	R_G (ohm)	R_L (ohm)	C_L ($10^{-10}F$)	F_i (MHz)
Não-implantado	30.2	482	8.25	0.4
B ⁺ -implantado	66.98	62	7.33	3.5
P ⁺ -implantado	66.99	68	5.2	4.5
Si ⁺ -implantado	52	68	0.12	2.0

Tabela III.1 - R_G , R_L , C_L na frequência $f(I_{s_{max}})$ são calculados para MnNiCuFeO não implantado e implantados com B⁺, P⁺, e Si⁺.

De acordo com a referência [11], quando a soma de impurezas no volume unitário da mostra fica constante, a concentração de impurezas por unidade de área do contorno de grão aumenta com aumento do tamanho de grão.

Por isso, é claro que o contorno de grão domina a resistividade total.

Na Fig.III.6, a interceptação a esquerda, em alta frequência, é função do grão e a interceptação a direita, em baixa frequência, é atribuída ao contorno de grão[5],[11],[12].

Após a implantação de íons, a interceptação a direita diminui de forma acentuada, ou seja, as propriedades elétricas devido ao contorno de grão são claramente alteradas.

Podemos fazer um circuito equivalente para os efeitos de grão e de contorno de grão (apresentado na Fig.III.10), onde o grão é representado por um resistor simples e o contorno de grão é modelado como um resistor em paralelo com um capacitor.

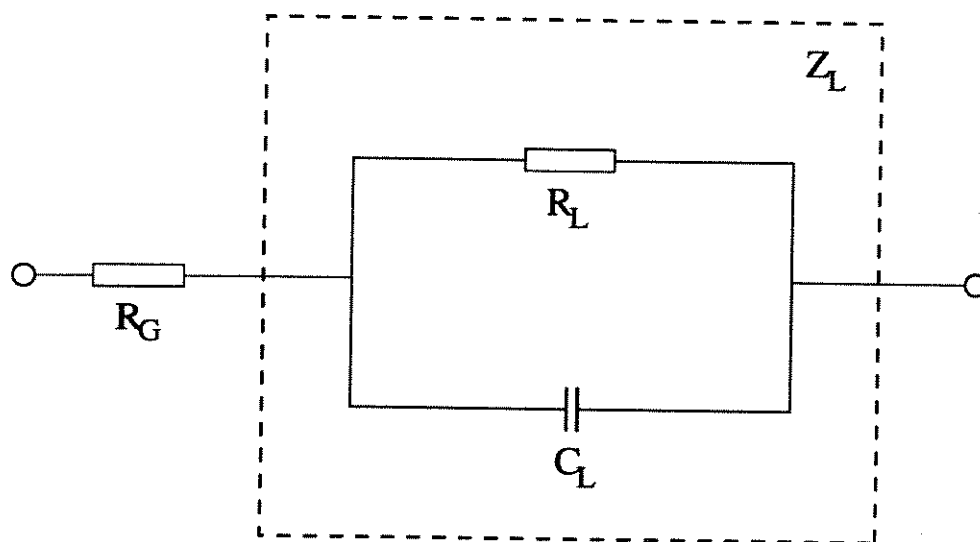


Fig.III.10 - Circuito equivalente do material

Então, a impedância da amostra é dada por:

$$Z_s = R_s + I_s \quad (\text{III.3})$$

onde Z_s é a impedância complexa da amostra, R_s e I_s é a parte real e a parte imaginária da impedância complexa.

Por outro lado, da Fig.III.10, temos

$$Z_s = R_g + Z_L \quad (\text{III.4})$$

onde R_g é a resistência equivalente de grão na amostra, e Z_L é a impedância complexa do contorno de grão na amostra.

Da Fig.III.10 e da Eq.(III.4), temos

$$Z_s = R_g + \left\{ \frac{R_L}{1 + \omega^2 C_L^2 R_L^2} - \frac{(j\omega C_L R_L^2)}{(1 + \omega^2 C_L^2 R_L^2)} \right\} \quad (\text{III.5})$$

Combinando as Eqs.(III.3) e (III.5), temos

$$R_s = R_g + \frac{R_L}{1 + \omega^2 C_L^2 R_L^2} \quad (\text{III.6})$$

e

$$I_s = - \frac{\omega C_L R_L^2}{1 + \omega^2 C_L^2 R_L^2} \quad (\text{III.7})$$

onde R_L e C_L são, respectivamente, a resistência equivalente e a capacitância equivalente do contorno de grão, ω é a frequência angular, igual a $2\pi f$.

Das Eqs.(III.6) e (III.7), vemos que tanto R_s como I_s dependem da frequência.

Fazendo a derivada de I_s igual a zero, temos

$$R_L = 1/\omega C_L \quad (III.8)$$

Da Eq.(III.8), vemos que a capacitância é igual à resistência do contorno de grão quando I_s assume seu valor máximo (Fig.III.9).

Substituindo $I_{s_{max}}$ e $f(I_{s_{max}})$ nas Eqs(III.7) e (III.8), onde $f(I_{s_{max}})$ é a frequência correspondente ao ponto onde I_s toma seu valor maximo, nós podemos obter R_L e C_L .

Substituindo $f(I_{s_{max}})$ e $R_{s_{Fi}}$ na Eq.(III.6)(Fig.III.8), nós podemos obter R_G . A Tabela III.1 mostra os valores de R_G , R_L , e C_L , calculados para $f(I_{s_{max}})$ para amostras $MnNiCuFeO$ não implantadas e implantadas com B^+ , P^+ , Si^+ .

Da Tabela III.1 podemos ver que R_G aumenta depois da implantação de íons, enquanto que os valores de R_L e C_L decrescem, embora o decréscimo de R_L seja muito maior do que o de C_L . Isto ocorre principalmente devido ao fato de que neste processo, os íons implantados desempenham um papel de impureza e fazem o potencial no contorno de grão diminuir.

Da mesma tabela podemos verificar que íons diferentes afetam de forma diferente os valores de R_G , R_L e C_L , embora todos os comportamentos tenham a mesma tendência (ver Fig.III.7).

III.4 - CONCLUSÕES.

Este estudo confirma que o comportamento do contorno de grão é de grande importância nas propriedades de corpo da cerâmica policristalina $MnNiCuFeO$.

Pela implantação de íons podemos melhorar as propriedades elétricas do $MnNiCuFeO$, e íons diferentes vão proporcionar propriedades de contorno de grão distintas.

Da medida da parte imaginário I_s da impedância complexa das amostras policristalinas verificamos que a impureza no policristal pode segregar para o contorno de grão, e que pelo aumento ou diminuição das barreiras dos contornos de grão podemos melhorar as propriedades elétricas do $MnNiCuFeO$.

REFERÊNCIAS

- [1] Y.H.Muo, B.R.Li, and G.L.Zhou, em *Semiconductor Ceramics and Sensors*, (in Chinese) Shanghai, China, 1979.
- [2] J.C.Anderson, K.D.Leaver, R.D.Rawlings, and J.M.Alexander, em *Materials Science*, London, 1990.
- [3] T.Watanabe, The Potential For Grain Boundary Design in Materials Development, em *Materials Forum*, 11,284, 1988.
- [4] T.Watanabe, em *Res. Mechanical*, 11,47, 1984.
- [5] J.Y.Laval, M.H.Pinot-Berger and C.Cabanel, Structure and Local electrical Properties of Grain Boundaries in Polycrystalline Semiconductors, em *Journal de Physique, Colloque C5*, Tome 49, 1988.
- [6] W.D.Kingery, em *Introduction to Ceramics*, New York, 1975.
- [7] em *Philips Res. Rep.*, 9,366, 1954.
- [8] J.Frenkel, em *Z. Phys.*, 35,625, 1926.
- [9] C.Wagner and W.Schottky, em *Z. Phys. Chem.*, B11,163, 1931.

- [10] Lawrence H. Van Vlack, in Physical Ceramics for Engineers, USA, 1964.
- [11] H.M. Al-Alak, J. Illingsworth, A.W. Brinkman, G.J. Russell, and J. Woods, The Effects of Donor Dopant Concentration on The Grain Boundary Layer Characteristics in N-Doped BaTiO₃ Ceramics, in J. Appl. Phys. 64,(11), 1988.
- [12] S.P.S. Badwal and J. Drennan, Grain Boundary Resistivity and Microstructure in Zirconia-Based Oxygen Ion Conductors, in Materials Forum, 10,3, 1987.
- [13] B.C.H. Steele, J. Drennan, R.K. Stotwinski, N. Bonanos and E.P. Butler, in advances in Ceramics, 3,286, 1981.
- [14] K.C. Radford and R.J. Bratton, in J. Mater. Sci., 14,59, 1979.
- [15] W. Heywang, Bariumtitanat als Sperrschichtableiter, in Solid-State Electronics, 3,51, 1961.
- [16] J. Illingsworth, H.M. Al-Alak, A.W. Brinkman, and J. Woods, The Influence of Mn on the Grain-Boundary Potential Barrier Characteristics of Donor-doped BaTiO₃ Ceramics, in J. Appl. Phys. 67,(4), 1990.
- [17] B.B. Li, M.D. Tao, H. Tan, and Y. Han, A Study of Grain Boundary Using Ion Beam Implantation of MnNiCuFeO, in J. Appl. Phys. to be published.