

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ELÉTRICA DE ÓXIDOS  
SEMICONDUCTORES DO TIPO ESPINÉLIO**

Keydson Quaresma Gomes

São Carlos  
2003

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ELÉTRICA DE ÓXIDOS  
SEMICONDUCTORES DO TIPO ESPINÉLIO**

Keydson Quaresma Gomes

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientador: Dr. Pedro Iris Paulin Filho

Agência Financiadora: (CAPES, CNPq)

São Carlos  
2003

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

G633ce

Gomes, Keydson Quaresma.

Caracterização estrutural e elétrica de óxidos  
semicondutores do tipo espinélio / Keydson Quaresma  
Gomes . -- São Carlos : UFSCar, 2004.

176 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,  
2003.

1. Material cerâmico. 2. Espinélio. 3. Espectroscopia de  
impedância. 4. Propriedades elétricas. 5. Rietved, Métodos  
de. I. Título.

CDD: 620.14 (20<sup>a</sup>)

## DEDICATÓRIA

A Jesus Cristo, sempre presente em nossa vida.

À minha esposa Raquel e minha filha Karen Chrystine e aos meus pais Antônio e Luzia Gomes.

## VITAE DO CANDIDATO

- Mestre em Engenharia de Materiais pela UFSCAR (1998)
- Bacharel em Física pela UFES (1995).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE  
KEYDSON QUARESMA GOMES

---

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM 15 DE OUTUBRO DE 2003.

**BANCA EXAMINADORA:**

---

Prof. Dr. Pedro Iris Paulin Filho  
Orientador

---

Prof. Dr. Márcio R. Morelli/UFSCAR

---

Prof. Dr. Pedro Augusto de Paula Nascente/UFSCAR

---

Prof. Dr. Osmar R. Bagnatto/LNLS

---

Prof. Dr. Luiz Alberto dos Santos/UFRS



## **AGRADECIMENTOS**

- Ao Deus Todo-Poderoso por todos os benefícios que me tens feito.
- Ao Prof. Dr. Pedro Iris Paulin Filho, pela orientação e confiança depositada a minha pessoa.
- Ao grande amigo Ronaldo que, sem medir esforços, esteve sempre pronto em me ajudar.
- Às instituições Capes e Cnpq.
- Aos técnicos Diego, Walter e Binotto.





## RESUMO

Amostras cristalinas com conteúdo óxido provenientes dos sistemas  $[(x)(\text{MnO})] \bullet [(1-x)(\text{CoO})] \bullet [\text{Al}_2\text{O}_3]$ ,  $[(x)(\text{NiO})] \bullet [(1-x)(\text{CoO})] \bullet [\text{Al}_2\text{O}_3]$ ,  $[(x)(\text{MnO})] \bullet [(1-x)(\text{CuO})] \bullet [\text{Al}_2\text{O}_3]$  e  $[(x)(\text{NiO})] \bullet [(1-x)(\text{CuO})] \bullet [\text{Al}_2\text{O}_3]$  ( $0,05 \leq x \leq 0,95$ ) tiveram suas propriedades elétricas e estruturais investigadas. A análise por difração de raios-X do pó indicou a formação da fase espinélio proveniente dos sistemas em todas as amostras. Os resultados quantitativos e o refinamento estrutural das amostras foram realizados pelo método de Rietveld. A formação da solução sólida foi indicada pela variação no parâmetro de rede. A resistividade dc ( $\rho_{dc}$ ), a impedância complexa, a permissividade dielétrica ( $\epsilon'$ ) e a tangente de perda dielétrica ( $\text{tang } \delta$ ) foram investigadas em função da composição, temperatura de sinterização e frequência. O sistema à base de Cu- $\text{Al}_2\text{O}_3$  mostrou-se mais condutivo para os resultados das propriedades elétricas. Os valores da energia de ativação foram calculados para todas as amostras e os resultados indicaram uma característica de materiais semicondutores. A adição de Ni e Mn no sistema Cu- $\text{Al}_2\text{O}_3$  aumentou a resistividade das amostras como uma consequência da redução dos íons de Cu no sistema, com isso reduziu o *hopping* de elétrons entre os íons  $\text{Cu}^{+2} \rightarrow \text{Cu}^{+1}$  que caracteriza o mecanismo de condução. A adição de Ni, no sistema Co- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , aumentou a resistividade das amostras porque neste sistema o mecanismo de condução é dominado pelas trocas de elétrons entre os íons de Co. A adição de Mn no sistema Co- $\text{Al}_2\text{O}_3$  reduziu a resistividade das amostras, porque o mecanismo de condução dominante passou a ser do *hopping* de elétrons entre os íons  $\text{Mn}^{+2} \rightarrow \text{Mn}^{+3}$  considerados mais efetivos que os íons de Co. A tangente de perda dielétrica e a permissividade dielétrica aumentam com o aumento da temperatura e diminuem quando a frequência diminui. Todas as amostras apresentaram este comportamento dielétrico considerado normal em função da frequência, que é devido ao *hopping* local de elétrons do mesmo elemento com diferença de uma unidade na valência, caracterizado pelos íons  $\text{Mn}^{+2} \rightarrow \text{Mn}^{+3}$ ,  $\text{Co}^{+2} \rightarrow \text{Co}^{+3}$ ,  $\text{Cu}^{+2} \rightarrow \text{Cu}^{+1}$  como os responsáveis pela condução elétrica e polarização dielétrica nos sistemas investigados.



## ABSTRACT

Crystalline samples with content oxide coming from the [(x)MnO]•[(1-x)CoO]•[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], [(x)NiO]•[(1-x)CoO]•[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], [(x)MnO]•[(1-x)CuO]•[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] and [(x)(NiO)]•[(1-x)(CuO)]•[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] (0.05 ≤ x ≤ 0.95) system, had its electric and structure properties investigated. The X-ray diffraction analysis indicated the formation of the spinel phase in the samples. The quantitative results and the structural refinement of the samples were analysed by the method of Rietveld. The formation of the solid solution was indicated by the variation in the lattice parameter. The resistivity dc ( $\rho_{dc}$ ), the complex impedance, the dielectric permittivity ( $\epsilon'$ ) and the dielectric loss tangent ( $\tan \delta$ ) were investigated according to composition, firing temperature and frequency. The basic system Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> has showed was more conductive for the results of the electric properties. The activation energy values was calculated for all the samples and the results indicated a characteristic of semiconducting materials. The Ni and Mn addition in the system Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> increased the resistivity of the samples as a consequence of the decreased of the Cu ion in the system, however reducing *hopping* electron among the Cu<sup>+2</sup> → Cu<sup>+1</sup> ions that characterized the conduction mechanism. The Ni addition in the Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system, increased the resistivity of the samples because in this system the conduction mechanism is dominated by interchange of the electrons in the Co ions. The Mn addition in the Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system decreased the resistivity of the sample, because the dominant conduction mechanism change to the by electron *hopping* among the Mn<sup>+2</sup> → Mn<sup>+3</sup> ion considered more effective than Co ions. The loss tangent and dielectric permittivity increase with the increase of the temperature and decrease when the frequency decreases. All the samples have showed this behavior dielectric considered normal in function of the frequency, and this is due to local *hopping* of electrons of the same element with difference the unit in the valence, characterized by the Mn<sup>+2</sup> → Mn<sup>+3</sup>, Co<sup>+2</sup> → Co<sup>+3</sup>, Cu<sup>+2</sup> → Cu<sup>+1</sup> ions as the responsible for the electric conduction and dielectric polarization in the investigated systems.



## PUBLICAÇÕES

Gomes, K. Q. e Paulin-Filho, P. I. Propriedades elétrica e estrutural do espinélio  $Mn_xCo_{1-x}Al_2O_3$  ( $0,05 < X < 0,95$ ). 15º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2002, Natal. **Resumo... 106-059 CD.**

Gomes, K. Q. e Paulin-Filho, P. I. Investigação do sistema  $CuO-Al_2O_3$  com adição de  $MnO$  por difração de raios-X. 55º Congresso da Ass. Brasil. de Metalurgia e Materiais, 2000, Rio de Janeiro. **Pág. 50 CD.**

Gomes, K. Q. e Paulin-Filho, P. I. Caracterização Estrutural da Solução Sólida  $Ni_xCu_{1-x}Al_2O_4$  ( $0,25 \leq x \leq 0,75$ ). 14º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2000, São Pedro. **Resumo... TC 101-040 CD.**



## SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA: .....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES .....	ix
SUMÁRIO .....	xi
ÍNDICE DE TABELAS .....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xix
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....	xxvii
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....	3
2.1. PROPRIEDADES ELÉTRICAS EM SÓLIDOS .....	3
2.1.1. Bandas de Energia .....	4
2.1.2. A Lei de Ohm .....	5
2.1.3. Propriedades Dielétricas .....	6
2.1.3.1. Permissividade dielétrica .....	6
2.1.4.2. Definição dos parâmetros dielétricos .....	7
2.1.4.3. Permissividade das cerâmicas .....	8
2.1.5. Impedância .....	9
2.1.5.1. Espectroscopia de impedância .....	10
2.1.5.2. Circuito equivalente – RC .....	11
2.2. MÉTODO DE REFINAMENTO DE RIETVELD .....	16
2.2.1. Análise Quantitativa de Fases .....	16
2.3. REVISÃO DA LITERATURA .....	18
2.3.1. Estrutura Cristalina do Espinélio .....	18
2.3.2. Distribuição dos Cátions na Estrutura do Espinélio .....	20
2.3.2.1. Lei de Vegard .....	23
2.3.3. Mecanismos de Condução .....	26
2.3.3.1. Mecanismo Hopping .....	26
2.3.4. Óxidos semicondutores compostos por metais de transição .....	28
2.3.4.1. Modelo de Maxwell-Wagner .....	30
3. MATERIAIS E METODOLOGIA .....	33
3.1 MATERIAIS .....	33
3.2 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	33
3.2.2 – Distribuição do Tamanho das Partículas e Densidade do Pó .....	35

3.2.3 – Obtenção e Preparação dos Corpos de Prova .....	36
3.2.4 – Caracterização Estrutural e Elétrica.....	36
3.2.4.1 – Difração de raios-X.....	37
3.2.4.2 –Refinamento de estruturas – Software DBWS-98 .....	37
3.2.4.3 Procedimentos no refinamento de estruturas.....	39
3.2.4.4 – Aplicação dos eletrodos.....	40
3.2.4.5 – Caracterização elétrica .....	40
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	43
4.1 – ATD – ATG .....	43
4.2 – SISTEMA ÓXIDO [(x)(MnO)]•[(1-x)(CoO)]•[Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] .....	44
4.2.1 – Difração de Raios - X.....	44
4.2.2 – Refinamento da Estrutura .....	46
4.2.2.1 – Análise quantitativa das fases .....	47
4.2.2.2 – Parâmetros estruturais.....	48
4.3.1 – Propriedades Elétricas e Dielétricas .....	53
4.3.2.1 – Condutividade DC .....	53
4.3.2.2 – Condutividade AC .....	57
4.3. – SISTEMA ÓXIDO [(x)(MnO)]•[(1-x)(CuO)]•[Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] .....	65
4.3.1 – Difração de Raios - X.....	65
4.3.2 – Refinamento da Estrutura .....	67
4.3.2.1 – Análise quantitativa das fases .....	68
4.3.2.2 – Parâmetros estruturais.....	69
4.3.3 – Propriedades Elétricas e Dielétricas .....	72
4.3.3.1 – Condutividade DC .....	72
4.3.3.2 – Condutividade AC .....	76
4.4 – SISTEMA ÓXIDO [(x)(NiO)]•[(1-x)(CoO)]•[Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ].....	83
4.4.1 – Difração de Raios - X.....	83
4.4.2 – Refinamento da Estrutura .....	85
4.4.2.1 – Análise quantitativa das fases .....	86
4.4.2.2 – Parâmetros estruturais.....	88
4.4.3 – Propriedades Elétricas e Dielétricas .....	92
4.4.3.1 – Condutividade DC .....	92
4.4.3.2 – Condutividade AC .....	96
4.5 – SISTEMA ÓXIDO [(x)(NiO)]•[(1-x)(CuO)]•[Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ].....	102
4.5.1 – Análise por Difração de Raios - X .....	102
4.5.2 – Refinamento da Estrutura .....	103
4.5.2.1 – Análise quantitativa das fases .....	104
4.5.2.2 – Parâmetros estruturais.....	106
4.5.3 – Propriedades Elétricas e Dielétricas .....	111
4.5.3.1 – Condutividade DC .....	111
4.5.3.2 – Condutividade AC .....	114
4.6 – ANÁLISE COMPARATIVA DOS DADOS DA DISCUSSÃO .....	122
4.6.1 – Propriedades estruturais.....	122
4.6.2 – Propriedades elétricas.....	122
5. CONCLUSÕES.....	125
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	127



7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	129
APÊNDICE A .....	139
AI – Sistema $[(x)(\text{MnO})] \bullet [(1-x)(\text{CoO})] \bullet [\text{Al}_2\text{O}_3]$ .....	139
AII – Sistema $[(x)(\text{MnO})] \bullet [(1-x)(\text{CoO})] \bullet [\text{Al}_2\text{O}_3]$ .....	140
AIII – Sistema $[(x)(\text{NiO})] \bullet [(1-x)(\text{CoO})] \bullet [\text{Al}_2\text{O}_3]$ .....	141
AIV – Sistema $[(x)(\text{NiO})] \bullet [(1-x)(\text{CuO})] \bullet [\text{Al}_2\text{O}_3]$ .....	142
APÊNDICE B .....	143
BI – Sistema $[(x)(\text{MnO})] \bullet [(1-x)(\text{CoO})] \bullet [\text{Al}_2\text{O}_3]$ .....	143
BII – Sistema $[(x)(\text{MnO})] \bullet [(1-x)(\text{CuO})] \bullet [\text{Al}_2\text{O}_3]$ .....	144
BIII – Sistema $[(x)(\text{NiO})] \bullet [(1-x)(\text{CoO})] \bullet [\text{Al}_2\text{O}_3]$ .....	145
BIV – Sistema $[(x)(\text{NiO})] \bullet [(1-x)(\text{CuO})] \bullet [\text{Al}_2\text{O}_3]$ .....	146
APÊNDICE C .....	147
CI – Sistema $[(x)(\text{MnO})] \bullet [(1-x)(\text{CoO})] \bullet [\text{Al}_2\text{O}_3]$ .....	147
CII – Sistema $[(x)(\text{MnO})] \bullet [(1-x)(\text{CuO})] \bullet [\text{Al}_2\text{O}_3]$ .....	148
CIII – Sistema $[(x)(\text{NiO})] \bullet [(1-x)(\text{CoO})] \bullet [\text{Al}_2\text{O}_3]$ .....	149
CIV – Sistema $[(x)(\text{NiO})] \bullet [(1-x)(\text{CuO})] \bullet [\text{Al}_2\text{O}_3]$ .....	150
APÊNDICE D .....	151
D-1 - Caracterização por espectroscopia de absorção de raios-X. ....	151



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1. Compostos e percentual de impurezas presentes. ....	33
Tabela 3.2. Seqüência de refinamento dos parâmetros.....	39
Tabela 4.1. Resultado da análise quantitativa das fases para as amostras com composição $MnO(x).CoO(1-x).Al_2O_3$ ( $0,05 \leq x \leq 0,95$ ).....	47
Tabela 4.2. Parâmetros de rede a obtidos para a fase solução sólida $Mn_xCo_{1-x}Al_2O_4$ em função da temperatura e variação da composição do óxido de manganês. ....	49
Tabela 4.3. Fração de íons bivalentes, $Mn^{2+}$ e $Co^{+2}$ , em sítios octaedrais no espinélio $Mn_xCo_{1-x}Al_2O_4$ . ....	51
Tabela 4.4. Distância média das ligações cátion-ânion nos sítios octaedrais (B) e raio do interstício octaedral do espinélio $Mn_xCo_{1-x}Al_2O_4$ . ....	52
Tabela 4.5. Distância média das ligações cátion-ânion nos sítios tetraedrais (A) do sistema espinélio $Mn_xCo_{1-x}Al_2O_4$ .....	52
Tabela 4.6. Energia de ativação para o sistema óxido $Mn_xCo_{1-x}Al_2O_4$ .....	56
Tabela 4.7. Resultados de Impedância para as amostras do sistema $MnO(x).CoO(1-x).Al_2O_3$ ( $0.05 \leq x \leq 0.95$ ).....	61
Tabela 4.8. Resultado da análise quantitativa das fases para as amostras com composição $MnO(x).CuO(1-x).Al_2O_3$ ( $0.05 \leq x \leq 0.95$ ).....	68
Tabela 4.9. Parâmetros de rede obtidos para a solução sólida $Mn_xCu_{1-x}Al_2O_4$ em função da temperatura e variação da composição x.....	69
Tabela 4.10. Fração de íons bivalentes, $Mn^{2+}$ e $Cu^{+2}$ , em sítios octaedrais e o parâmetro posicional (u) do oxigênio no espinélio $Mn_xCu_{1-x}Al_2O_4$ .....	71
Tabela 4.11. Distâncias médias Cátion-ânion nos sítios octaedrais (B) da estrutura cúbica do espinélio $Mn_xCu_{1-x}Al_2O_4$ .....	72
Tabela 4.12. Energia de ativação para as amostras com conteúdo $Mn_xCu_{1-x}Al_2O_4$ .....	76
Tabela 4.13. Resultados dos elementos de Impedância nos interceptos em alta e baixa freqüência do eixo $Z_{Re}$ ; e a condutividade aproximada do contorno de grão para as amostras do sistema $MnO(x).CuO(1-x).Al_2O_3$ ( $0.05 \leq x \leq$ $0.95$ ).....	80

Tabela 4.14. Resultado da análise quantitativa das fases para as amostras com composição $\text{NiO}(x).\text{CoO}(1-x).\text{Al}_2\text{O}_3$ ( $0.05 \leq x \leq 0.95$ ).....	87
Tabela 4.15. Parâmetros de rede obtidos para a fase solução sólida $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ em função da temperatura e variação da composição do óxido de níquel.....	89
Tabela 4.16. Fração de íons bivalentes (grau de inversão $\gamma$ ), $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Co}^{+2}$ , em sítios octaedrais no espinélio $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ .....	91
Tabela 4.17. Distância média das ligações cátion-ânion nos sítios octaedrais (B) e raio do interstício octaedral do espinélio $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ .....	91
Tabela 4.18. Energia de ativação das amostras do sistema $(x)\text{NiO}.(1-x)\text{CoO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ . ....	95
Tabela 4.19. Resultados dos elementos de Impedância nos interceptos em alta e baixa frequência do eixo $Z_{\text{Re}}$ ; e a condutividade aproximada no contorno de grão para as amostras do sistema $\text{NiO}(x).\text{CoO}(1-x).\text{Al}_2\text{O}_3$ ( $0.05 \leq x \leq 0.95$ ) sinterizadas à 1773K.....	99
Tabela 4.20. Resultado da análise quantitativa das fases para as amostras com composição $\text{NiO}(x).\text{CuO}(1-x).\text{Al}_2\text{O}_3$ ( $0.05 \leq x \leq 0.95$ ).....	105
Tabela 4.21. Parâmetros de rede obtidos para a fase solução sólida $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ em função da temperatura e variação da composição do óxido de níquel.....	107
Tabela 4.22. Fração de íons bivalentes (grau de inversão $\gamma$ ), $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Cu}^{+2}$ , em sítios octaedrais no espinélio $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ ; e parâmetro posicional, $u$ , do oxigênio. ....	109
Tabela 4.23. Distâncias médias Cátion-ânion nos sítios tetraedrais A e octaedrais (B) da estrutura cúbica do espinélio $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	110
Tabela 4.24. Energia de ativação para as amostras com conteúdo $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ .....	114
Tabela 4.25. Valores médios dos elementos do circuito equivalente, calculados por simulação, para as amostras do sistema $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ sinterizada à 1273 K. ....	118
Tabela 4.26. Variação do parâmetro de rede $a$ em função da adição dos óxidos de níquel e manganês no sistema $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ .....	122

Tabela 4.27. Comparação entre os valores de resistividade obtidos para as amostras do sistema sinterizadas à 1273K e 1773K. ....	123
Tabela 4.28. Influência da adição dos óxidos de manganês e níquel no valor da resistência do grão mais o contorno de grão ( $R_g + R_{cg}$ ) no intercepto em $Z_{Re}$ de frequência mais baixa ( $\omega \rightarrow 0$ ).....	124



## ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 2.1. Perfil de bandas-gaps de energia. A magnificação na parte superior da figura indica que cada banda consiste de um grande número de níveis de energia que são preenchidos pelos elétrons..... 4
- Figura 2.2. (a) Perfil de banda-gap de um isolante. A parte em laranja mostra todos os níveis de energia nas bandas completamente preenchidos. A banda preenchida mais próxima da banda vazia (banda de condução) é separada por uma larga energia do gap ( $E_g$ ). (b) Perfil de banda-gap para um metal. O nível, mais alto, preenchido por elétrons é chamado de nível de Fermi, encontrando-se próximo à metade da banda. Os níveis vazios na banda estão disponíveis aos elétrons que facilmente mudam de níveis caracterizando o processo de condução..... 4
- Figura 2.3. Perfil de banda-gap de um cristal semiconductor. A diferença para um perfil de um isolante encontra-se na energia do gap ( $E_g$ ) que é menor para o semiconductor. (b) Ilustração indicando que uma agitação térmica tenha causado o salto de alguns elétrons da banda de valência para a banda de condução, deixando um número igual de buracos na banda de valência..... 5
- Figura 2.4. (a) Circuito equivalente paralelo de um material dielétrico e (b) diagrama de fasor [5]. ..... 8
- Figura 2.5. Definição da impedância..... 9
- Figura 2.6. Simulação dos circuitos equivalentes no plano complexo de impedância. Em (a) um circuito RC simples representado por um semicírculo Cole-Cole. O resistor  $R_s$  corresponde à resistência do contato metal-cerâmica, enquanto que  $R_1$  e  $C_1$  correspondem às contribuições do grão e contorno de grão; em (b) representação em 3D; em (c) um circuito equivalente com duas pontas RC em série representado por um único semicírculo Col-Cole; em (d) a representação 3D. [10]. ..... 12
- Figura 2.7. Representação dos circuitos equivalentes no plano complexo de impedância. Em (a) verifica-se através da curva Cole-Cole uma maior efetividade dos elementos do circuito que representam o contorno de grão,

representado pelo maior semicírculo, representados pelos elementos do circuito  $R_2$  e  $C_2$ . Em (b) verifica-se uma maior efetividade dos elementos do circuito que representam o grão, como mostra o maior semicírculo da curva Cole-Cole, representados pelos elementos do circuito  $R_1$  e  $C_1$ . [10].

.....	13
Figura 2.8. Simulação do circuito equivalente no plano complexo de impedância para um sistema considerado capacitivo. Nota-se que a curva no plano complexo extrapola para o infinito em relação a impedância imaginária. [10].	14
Figura 2.9. Circuito equivalente RC simplificado e sua curva Cole-Cole [14].	15
Figura 2.10. Célula unitária de uma estrutura tipo-espínélio ideal do $MgAl_2O_4$ (parâmetro posicional do oxigênio $u = 0.375$ ) contendo a fórmula $8[XY_2O_4]$ . Os átomos de Mg representam as posições de coordenação tetraedral e os átomos de Al representam as posições de coordenação octaedral.	19
Figura 2.11. Variação do parâmetro de rede com a concentração $x$ do espínélio $NiAl_{2-x}Cr_xFe_{2-3x}O_4$ [43].	23
Figura 2.12. Variação do parâmetro de rede com o conteúdo de Zn [44].	24
Figura 3.1. Fluxograma mostrando o método de obtenção das amostras.	35
Figura 3.2. Tela mostrando um sistema de coleta de dados da resistividade dc em função da temperatura através do software HPVEE.	41
Figura 4.1. Curvas de DTA e TG; Conteúdo oxalato de cobalto, oxalato de manganês e $Al_2O_3$ ;	43
Figura 4.2. Curvas de DTA e TG; Conteúdo oxalato de cobre, oxalato de manganês e $Al_2O_3$ .	44
Figura 4.3. Perfil de difração dos raios-x para as amostras das várias composições sinterizadas à 1773 K; espínélio $Mn_xCo_{1-x}Al_2O_4$ , para $0.05 \leq x \leq 0.95$ .	45
Figura 4.4. Difratoformas observado, calculado pelo método de Rietveld e a diferença entre estes dados; Amostra com conteúdo $Mn_{0.50}Co_{0.50}Al_2O_4$ sinterizada à 1773K; para $0.05 \leq x \leq 0.95$ .	46



Figura 4.5. Variação da fração em massa em função da temperatura para as fases presentes nas amostras formadas a partir dos componentes com percentuais de 50%MnO.50%CoO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .....	48
Figura 4.6. Parâmetro de rede $a$ em função da quantidade $x$ ; Amostra com conteúdo molar Mn <sub><math>x</math></sub> Co <sub><math>1-x</math></sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ; $0.05 \leq x \leq 0.95$ . .....	50
Figura 4.7. Log( $\rho_{dc}$ ; $\Omega.cm$ ) versus $10^3/T(K)$ . Sistema óxido composto por Mn-Co-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; $0.05 \leq x \leq 0.95$ ; Amostras sinterizadas à 1273 K.....	53
Figura 4.8. Curvas do log $\rho_{dc}$ em função de $10^3/T(K)$ . Amostras do composto por Mn-Co-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; $0.05 \leq x \leq 0.95$ ; sinterizadas à 1573 K. ....	55
Figura 4.9. Curvas do log $\rho_{dc}$ em função de $10^3/T(K)$ . Amostras do composto por Mn-Co-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; $0.05 \leq x \leq 0.95$ ; sinterizadas à 1773 K. ....	56
Figura 4.10. Diagrama de impedância-complexa das amostras do sistema MnO.CoO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5%MnO e 95% CoO) para as temperaturas de 623 K. Detalhe para a formação do semicírculo para amostras sinterizadas à 1773 K. ....	58
Figura 4.11. Diagrama de impedância-complexa; amostras do sistema MnO.CoO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50%MnO e 50% CoO). Dados coletados à 623 K. Detalhe para a formação do semicírculo para todas as amostras. ....	59
Figura 4.12. Diagrama de impedância-complexa; amostras do sistema MnO.CoO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (95%MnO e 5% CoO). Dados coletados à 623 K. Detalhe da formação do segundo semicírculo as amostras sinterizadas à 1573... ..	60
Figura 4.13. Curvas da permissividade real e da tangente de perda em função do log [frequência; Hz]. .....	62
Figura 4.14. Curvas da permissividade relativa real e da tangente de perda em função do log [frequência; Hz] e temperatura de sinterização. ....	63
Figura 4.15. Curvas da permissividade relativa real ( $\epsilon_r'$ ) e da tangente de perda (tang $\delta$ ) em função do log [frequência; Hz] e temperatura de sinterização. Curvas da permissividade real versus log [frequência; Hz]. .	64
Figura 4.16. Perfil de difração dos raios-x para amostras com composição MnO( $x$ )-CuO(1- $x$ )-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $0.05 \leq x \leq 0.95$ , sinterizadas a 1773 K; .....	66

Figura 4.17. Perfil dos dados observados e calculados pelo método de Rietveld e a diferença entre eles. Amostras com conteúdo molar $Mn_{0.50}Cu_{0.50}Al_2O_4$ sinterizada à 1773. ....	67
Figura 4.18. Parâmetro de rede em função da quantidade x. Amostra com conteúdo molar $Mn_xCu_{1-x}Al_2O_4$ , para $0.05 \leq x \leq 0.95$ . ....	70
Figura 4.19. Curvas do $\log[\rho_{dc}]$ em função de $10^3/T(K)$ . Amostras da composição $Mn(x)-Cu(1-x)-Al_2O_3$ ; $0.05 \leq x \leq 0.95$ ; sinterizadas à 1273 K. ....	73
Figura 4.20. Curvas do $\log[\rho_{dc}]$ em função de $10^3/T(K)$ . Amostras da composição $Mn(x)-Cu(1-x)-Al_2O_3$ ; $0.05 \leq x \leq 0.95$ ; sinterizadas à 1573 K. ....	74
Figura 4.21. Curvas do $\log[\rho_{dc}]$ em função de $10^3/T(K)$ . Amostras da composição $Mn(x)-Cu(1-x)-Al_2O_3$ ; $0.05 \leq x \leq 0.95$ ; sinterizadas à 1773 K. ....	75
Figura 4.22. Diagrama de impedância-complexa; amostras da composição $MnO.CuO.Al_2O_3$ (5%MnO e 95% CuO). Dados coletados à 623 K. ....	77
Figura 4.23. Diagrama de impedância-complexa; amostras com composição $MnO.CuO.Al_2O_3$ (50%MnO e 50% CuO). Dados coletados à 623 K. Detalhe da formação do segundo semicírculo. ....	78
Figura 4.24. Diagrama de impedância-complexa; amostras da composição $MnO.CuO.Al_2O_3$ (95%MnO e 5% CuO). Dados coletados à 623 K. ....	79
Figura 4.25. Curvas da permissividade relativa e da tangente de perda em função do $\log$ [frequência; Hz]. ....	81
Figura 4.26. Curvas da permissividade relativa real ( $\epsilon_r'$ ) e da tangente de perda em função do $\log$ [frequência; Hz]. ....	82
Figura 4.27. Curvas da permissividade relativa real ( $\epsilon_r'$ ) e da tangente de perda em função do $\log$ [frequência; Hz]. ....	83
Figura 4.28. Perfil de difração dos raios-x para as amostras com composição $NiO(x).CoO(1-x).Al_2O_3$ ( $0.05 \leq x \leq 0.95$ ) sinterizadas à 1773 K; ....	84
Figura 4.29. Perfil de difração dos raios-x para as amostras com composição $NiO(x).CoO(1-x).Al_2O_3$ ( $0.05 \leq x \leq 0.95$ ) sinterizadas à 1273 K; Detalhe da presença das fases $Al_2O_3$ e $NiO$ . ....	85
Figura 4.30. Difratomogramas observado, calculado pelo método de Rietveld e a diferença entre estes dados; Amostra com conteúdo $Mn_{0.50}Co_{0.50}Al_2O_4$ sinterizada à 1773K; ....	86

- Figura 4.31. Variação da fração em massa em função da fração molar  $x$  para as fases presentes nas amostras formadas a partir dos componentes NiO.CoO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterizadas à 1273 K. .... 88
- Figura 4.32. Parâmetro de rede versus a variação de  $x$ . Amostras sinterizadas à 1273 K; 1573; 1773 K; Com conteúdo molar Ni <sub>$x$</sub> Co <sub>$1-x$</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, para  $0.05 \leq x \leq 0.95$ . .... 90
- Figura 4.33. Curvas do  $\log \rho_{dc}$  em função de  $10^3/T(K)$ . Amostras do composto por Ni-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  $0.05 \leq x \leq 0.95$ ; sinterizadas à 1273 K. .... 93
- Figura 4.34. Curvas do  $\log \rho_{dc}$  em função de  $10^3/T(K)$ . Amostras do composto por Ni-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  $0.05 \leq x \leq 0.95$ ; sinterizadas à 1573 K. .... 94
- Figura 4.35. Curvas do  $\log \rho_{dc}$  em função de  $10^3/T(K)$ . Amostras do composto por Ni-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  $0.05 \leq x \leq 0.95$ ; sinterizadas à 1773 K. .... 94
- Figura 4.36. Diagrama de impedância-complexa das amostras do sistema NiO.CoO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5%NiO e 95% CoO) para as temperaturas de 623 K. Detalhe para a formação do semicírculo para amostras sinterizadas à 1773 K. .... 96
- Figura 4.37. Diagrama de impedância-complexa das amostras do sistema NiO.CoO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (50%NiO e 50% CoO) para as temperaturas de 623 K. Verifica-se que não houve formação do semicírculo de impedância. .... 97
- Figura 4.38. Diagrama de impedância-complexa das amostras do sistema NiO.CoO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (95%NiO e 5% CoO) para as temperaturas de 623 K. Verifica-se a formação do semicírculo para as amostras sinterizadas à 1773 K. .... 98
- Figura 4.39. Curvas da permissividade real e da tangente de perda em função do  $\log$  [frequência; Hz] em várias temperaturas de sinterização. Composição da amostra para  $x = 0.05$  em (x)NiO.(1-x)CoO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. .... 100
- Figura 4.40. Curvas da permissividade real e da tangente de perda em função do  $\log$  [frequência; Hz] em várias temperaturas de sinterização. Composição da amostra para  $x = 0.50$  em (x)NiO.(1-x)CoO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. .... 101
- Figura 4.41. Curvas da permissividade real e da tangente de perda em função do  $\log$  [frequência; Hz] em várias temperaturas de sinterização. Composição da amostra para  $x = 0.95$  em (x)NiO.(1-x)CoO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. .... 102

- Figura 4.42. Perfil de difração dos raios-x para as amostras das várias composições sinterizadas: 1773 K; ..... 103
- Figura 4.43. Difratograma de Rietveld mostrando os dados observados e calculados pelo método de Rietveld e a diferença entre eles. Amostras com conteúdo molar  $(x)\text{NiO} \cdot (1-x)\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  sinterizada à 1773 por 5 hs. .... 104
- Figura 4.44. Variação da fração em massa em função da temperatura para as fases presentes nas amostras formadas a partir dos componentes com percentuais de 95%NiO.5%CuO. $\text{Al}_2\text{O}_3$ . .... 106
- Figura 4.45. Parâmetros de rede  $a$  obtidos para a fase espinélio  $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$  ( $0.05 \leq x \leq 0.95$ ), em função de  $x$ . .... 108
- Figura 4.46. Curvas do  $\log[\rho_{dc}]$  em função de  $10^3/T(\text{K})$ . Amostras do composto por Ni-Cu- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $0.05 \leq x \leq 0.95$ ; sinterizadas à 1273 K. .... 111
- Figura 4.47. Curvas do  $\log[\rho_{dc}]$  em função de  $10^3/T(\text{K})$ . Amostras do composto por Ni-Cu- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $0.05 \leq x \leq 0.95$ ; sinterizadas à 1573 K. .... 112
- Figura 4.48. Curvas do  $\log[\rho_{dc}]$  em função de  $10^3/T(\text{K})$ . Amostras do composto por Ni-Cu- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $0.05 \leq x \leq 0.95$ ; sinterizadas à 1773 K. .... 113
- Figura 4.49. Diagrama de impedância-complexa das amostras do sistema NiO.CuO. $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5%NiO e 95% CuO) na temperatura de 623 K. Verifica-se a formação do semicírculo para todas as amostras, com detalhe para os semicírculos menores..... 115
- Figura 4.50. Diagrama de impedância-complexa das amostras do sistema NiO.CuO. $\text{Al}_2\text{O}_3$  (70%NiO e 30% CuO) na temperatura de 623 K. Verifica-se a formação do semicírculo para todas as amostras. Detalhe na figura mostrando o semicírculo menor para as amostras sinterizadas em 1773K. .... 116
- Figura 4.51. Diagrama de impedância-complexa das amostras do sistema NiO.CuO. $\text{Al}_2\text{O}_3$  (95%NiO e 5% CuO) na temperatura de 623 K. O diagrama mostra que, para a temperatura e frequência estudada, não houve a formação do semicírculo que possibilitasse a medida do volume de resistência do grão mais o contorno de grão da amostra..... 117

Figura 4.52. Curvas da permissividade dielétrica relativa em função do log [frequência; Hz] em várias temperaturas de sinterização. Composição da amostra para $x = 0.30$ em $(x)\text{NiO} \cdot (1-x)\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . .....	119
Figura 4.53. Curvas da tangente de perda de permissividade em função do log [frequência; Hz] em várias temperaturas de sinterização. Composição da amostra para $x = 0.30$ em $(x)\text{NiO} \cdot (1-x)\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . .....	120
Figura 4.54. Curvas da permissividade dielétrica relativa e da tangente de perda em função do log [frequência; Hz] em várias temperaturas de sinterização. Composição da amostra para $x = 0.95$ em $(x)\text{NiO} \cdot (1-x)\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . .....	121
Figura A.1. Perfil de difração dos raios-x - $\text{MnO} \cdot \text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . .....	139
Figura A.2. Perfil de difração dos raios-x - $\text{MnO} \cdot \text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . .....	140
Figura A.3. Perfil de difração dos raios-x $\text{NiO} \cdot \text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . .....	141
Figura A.4. Perfil de difração dos raios-x - $\text{NiO} \cdot \text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . .....	142
Figura B.1. Difrátograma de Rietveld - $\text{MnO} \cdot \text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 1773\text{K}$ . .....	143
Figura B.2. Difrátograma de Rietveld - $\text{MnO} \cdot \text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 1773\text{K}$ . .....	144
Figura B.3. Difrátograma de Rietveld - $\text{NiO} \cdot \text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 1773\text{K}$ . .....	145
Figura B.4. Difrátograma de Rietveld - $\text{NiO} \cdot \text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 1773\text{K}$ . .....	146
Figura C.1. Diagramas de Impedância - sistema $\text{MnO} \cdot \text{Co} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . .....	147
Figura C.2. Diagramas de Impedância - sistema $\text{MnO} \cdot \text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . .....	148
Figura C.3. Diagramas de Impedância - sistema $\text{NiO} \cdot \text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . .....	149
Figura C.4. Diagramas de Impedância - sistema $\text{NiO} \cdot \text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . .....	150
Figura D.1. XANES da amostras com teores variáveis de Ni e Cu. .....	151
Figura D.2. XANES da amostras com 5% de Ni sinterizada em diferentes temperaturas. ....	152
Figura D.3. XANES da amostras com variados teores de Ni e Cu, na aresta de absorção K-Ni. ....	153



**SÍMBOLOS E ABREVIATURAS**

- A – Área da seção transversal de um corpo;
- C – Capacitância do dielétrico;
- $C_0$  – Capacitância no vácuo;
- $\Delta V$  – Diferença de potencial;
- $\Delta x$  – 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 – Freqüência;
- I – Corrente elétrica total;
- J – Densidade de corrente elétrica;
- R – Resistência elétrica do corpo de prova;
- $R_s$  – Resistência em série do contato metal-cerâmica;
- $\epsilon'$  – Permissividade dielétrica real;
- $\epsilon''$  – Permissividade dielétrica imaginária;
- $\epsilon_r$  – Permissividade relativa ou constante dielétrica;
- $\epsilon_0$  – Constante dielétrica no vácuo;
- $\rho$  – Resistividade elétrica do material;
- $\sigma$  – Condutividade elétrica do material;
- $\theta$  – Ângulo de fase da impedância;
- $\text{tang}\delta$  – Tangente de perda da permissividade;
- $\Omega$  – Ohms (unidade de medida da resistência);
- $\omega$  – Freqüência angular;
- L – Indutância;
- X – Reatância;
- Z – Impedância;
- $\tau_{cg}$  – Tempo de relaxação no contorno de grão;
- $R_g$  – Resistência no grão;
- $R_{cg}$  – Resistência no contorno de grão;





## 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 e outros. Grande parte das pesquisas é voltada para os catalisadores formados por estes materiais devido as suas intensas atividades catalíticas e o baixo custo. Entre esses materiais, os óxidos metálicos que têm a estrutura do tipo espinélio são, normalmente, usados como sistemas modelos devido às características estruturais correspondentes a um sistema cúbico pertencente ao grupo espacial  $Fd3m$  de fórmula estrutural  $AB_2O_4$  do tipo espinélio, que facilitam o entendimento de várias propriedades relevantes como: a organização dos cátions nos sítios tetraedrais e octaedrais; e 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. As propriedades eletrônicas destes sólidos são muito utilizadas na indústria de dispositivos eletrônicos. Portanto, estudar estes materiais é extremamente importante para o desenvolvimento de novas tecnologias.

Os metais de transição como manganês, ferro, cobalto, cobre e níquel podem formar um grupo de óxidos complexos que apresentam a propriedade termistora, NTC (Negative Temperature Coefficient), e respondem por uma parcela importante na utilização de meios apropriados para o controle e medida de temperatura e, também em uma variedade de aplicações incluindo dispositivos eletroquímicos, sensores de gases tóxicos e catalisadores heterogêneos. O conhecimento e o controle preciso das propriedades estruturais e semicondutoras dos materiais têm permitido à engenharia de materiais aplicações úteis em vários dispositivos. Por exemplo, a distribuição dos cátions entre os sítios tetraedrais e octaedrais, nos espinélios, pode ser modificada por meio de mudanças adequadas da composição química e está diretamente relacionada às propriedades físicas e químicas destes materiais.

Esta Tese tem seu escopo voltado para as propriedades elétricas e estruturais dos espinélios formados a partir de sistemas compostos por óxidos de MnO-CoO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO-CoO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO-CuO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e NiO-CuO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## **OBJETIVO DA TESE**

O objetivo desta Tese pode ser dividido da seguinte forma:

- 1 – Obter as fases espinélios a partir dos sistemas óxidos compostos por (Ni; Mn)-(Co; Cu)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mensurando quantitativamente os parâmetros estruturais, bem como a resposta elétrica dos dispositivos, com composição à base destes materiais, quando submetidos a uma tensão contínua e alternada.
- 2 – Analisar a relação entre as propriedades estruturais, como parâmetros de rede e distribuição dos cátions na estrutura espinélio, com o mecanismo de condução que envolve a resistividade, impedância e permissividade dielétrica investigada.

## 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 2.1. PROPRIEDADES ELÉTRICAS EM SÓLIDOS

A aplicação de um campo elétrico em um sólido acelera os elétrons livres existentes. Esses elétrons perdem ou diminuem energia cinética nas colisões com os átomos da rede. A corrente resultante deste processo é proporcional à velocidade média dos elétrons que é determinada pela intensidade do campo elétrico aplicado e pela frequência de colisões. Apenas os elétrons, cuja energia corresponde à energia do “*nível de Fermi*” podem ser acelerados, ao contrário daqueles que preenchem totalmente os subníveis das bandas de energia e estão afastados do nível de Fermi e assim, são “proibidos” de acelerarem (mudarem de estado ou bandas de energia) pelo princípio de exclusão de Pauli [1].

*Nível de Fermi* – Em condutores metálicos, corresponde ao mais alto nível de energia ( $E_F$ ) preenchido pelos elétrons da banda de condução, como mostra a *figura 2.2*.

### 2.1.1. Bandas de Energia

Os elétrons estão distribuídos em bandas de energia, separadas por regiões chamadas de “gaps” de energia ou regiões proibidas, para as quais não existe nenhum orbital de elétrons (figura 2.1).

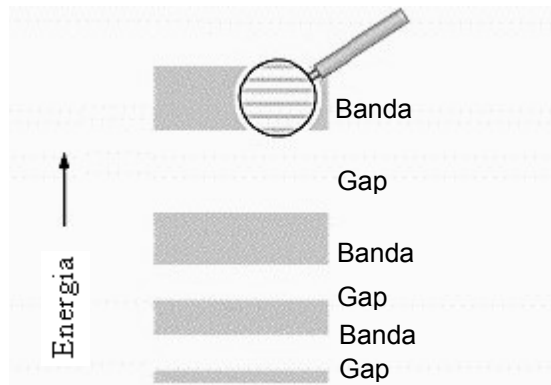
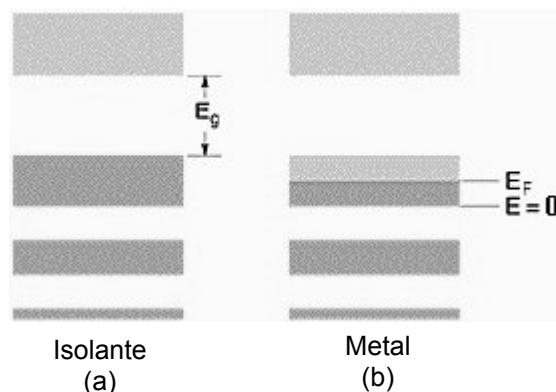


Figura 2.1. Perfil de bandas-gaps de energia. A magnificação na parte superior da figura indica que cada banda consiste de um grande número de níveis de energia que são preenchidos pelos elétrons.



**Figura 2.2.** (a) Perfil de banda-gap de um isolante. A parte em laranja mostra todos os níveis de energia nas bandas completamente preenchidos. A banda preenchida mais próxima da banda vazia (banda de condução) é separada por uma larga energia do gap ( $E_g$ ). (b) Perfil de banda-gap para um metal. O nível, mais alto, preenchido por elétrons é chamado de nível de Fermi, encontrando-se próximo à metade da banda. Os níveis vazios na banda estão disponíveis aos elétrons que facilmente mudam de níveis caracterizando o processo de condução.

Um cristal comporta-se como um isolante se a sua banda de energia permitida estiver completamente preenchida ou vazia, assim nenhum elétron pode mover-se sob a ação de um campo elétrico; caracteriza-se como um condutor, o cristal que tem uma ou mais bandas de energia parcialmente preenchidas, como pode se verificar na figura 2.2.

A estrutura de bandas de energia de um cristal semiconductor é semelhante à estrutura de um cristal isolante. A principal diferença encontra-se no “gap” ou região proibida de energia  $E_g$ , entre a banda completamente preenchida (banda de valência) e a banda vazia (banda de condução), que é menor para o cristal semiconductor. Dessa forma há a possibilidade real de que uma agitação térmica, em temperaturas a partir do ambiente, poderá causar transferências de elétrons da banda de valência para a banda de condução, como mostra a figura 2.3.

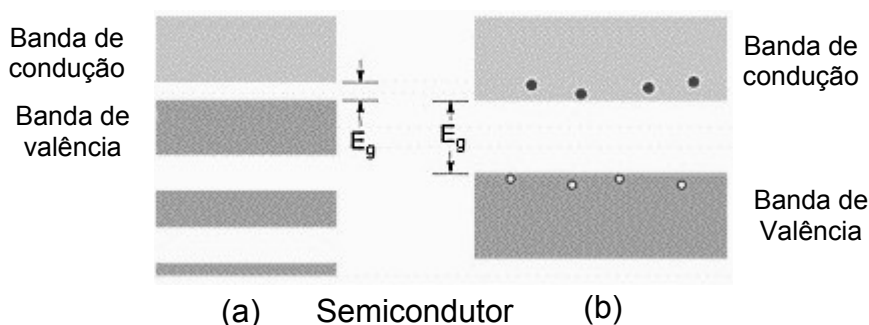


Figura 2.3. Perfil de banda-gap de um cristal semiconductor. A diferença para um perfil de um isolante encontra-se na energia do gap ( $E_g$ ) que é menor para o semiconductor. (b) Ilustração indicando que uma agitação térmica tenha causado o salto de alguns elétrons da banda de valência para a banda de condução, deixando um número igual de buracos na banda de valência.

### 2.1.2. A Lei de Ohm

A corrente elétrica flui em um sólido condutor quando existe uma diferença de potencial. A densidade de corrente  $J$  é proporcional ao campo elétrico de maneira que a expressão possa ser escrita da seguinte forma:

$$J = \frac{E}{\rho} = \sigma E; \quad (2.1)$$

onde  $E$  é o campo elétrico,  $\rho$  é a resistividade elétrica e  $\sigma$  é a condutividade elétrica. A densidade de corrente  $J$  é a taxa de passagem de carga (Coulomb por segundo) por unidade de área ( $m^2$ ) [ $C/s.m^2$ ]. O campo elétrico  $E$  é medido em volts por metro [ $V/m$ ]. A equação 2.1 é uma das formas de se expressar a lei de Ohm. Para uma corrente  $I$  que passa através de um corpo sólido de seção transversal correspondente a uma área  $A$ , e submetido a uma diferença de potencial  $\Delta V$ , a densidade de corrente no corpo sólido será  $I/A$ . O campo elétrico será  $\Delta V/\Delta x$  e assim a densidade de corrente torna-se [1]:

$$J = \frac{I}{A} = \sigma \frac{\Delta V}{\Delta x}; \quad (2.2)$$

onde,  $\Delta x$  é a espessura do corpo sólido. A lei de Ohm pode, também, ser escrita em função da resistência elétrica  $R$  e da voltagem  $V$  quando a corrente total  $I$  passa pelo corpo sólido, tornando-se da forma:

$$V = IR. \quad (2.3)$$

De acordo com a equação 2.2 a resistência de um corpo com espessura  $\Delta x$ , então, corresponde à seguinte expressão:

$$R = \frac{\Delta x}{\sigma A} = \frac{\rho \Delta x}{A} \quad (2.4)$$

A resistência elétrica  $R$  é uma função da geometria do corpo do material, porém a resistividade  $\rho$  é uma constante do material. A resistência  $R$  pode ser medida em unidade de Ohms [ $\Omega$ ]; a resistividade  $\rho$  é medida em Ohm.metros [ $\Omega.m$ ]; e a condutividade  $\sigma$  é medida em Ohms por metros [ $\Omega/m$ ].

### 2.1.3. Propriedades Dielétricas

#### 2.1.3.1. Permissividade dielétrica

O estudo das propriedades elétricas em sólidos pode ser focalizado em duas características relevantes nessas propriedades que são: A dissipação de energia; e a armazenagem de energia. A dissipação (ou perda de energia) é

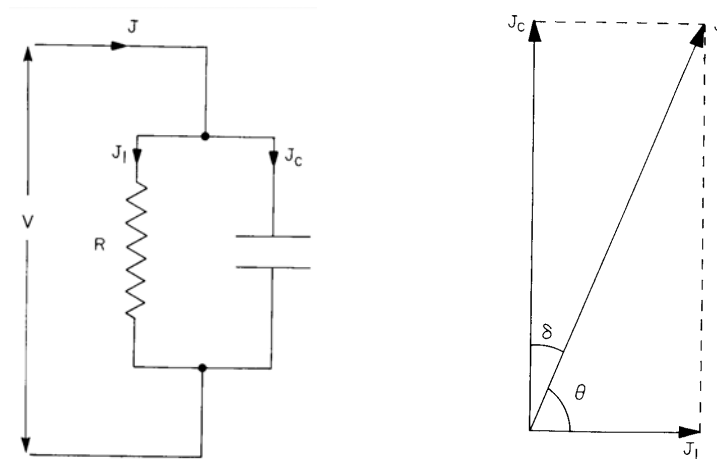
uma resultante do movimento de cargas chamado de condução, ou seja, corresponde à conversão de energia elétrica para energia térmica (efeito Joule) através da transferência de momento entre os portadores durante as colisões das cargas em movimento. A armazenagem de energia corresponde à energia que é armazenada nas cargas. Quando uma força externa aplicada (campo elétrico) movimenta as cargas a partir de uma posição de equilíbrio, uma força restauradora em sentido contrário traz as cargas para as suas posições iniciais. Este processo corresponde à polarização dielétrica que, normalizado, é chamado de permissividade dielétrica  $\epsilon'$ . Quando a polarização ocorre, também causa o movimento das cargas e, carga em movimento é também **dissipativo** [2,3,4].

#### 2.1.4.2. Definição dos parâmetros dielétricos

O comportamento elétrico de um material dielétrico, normalmente, relaciona-se em termos de sistemas consistindo em um circuito equivalente paralelo. Um circuito equivalente paralelo com seu diagrama de fasor correspondente é mostrado **na figura 2.4** [5]. A resistência R representa a parte de perda do dielétrico considerando-se que a perda seja uma resultante da condutividade iônica ou eletrônica, orientação do dipolo ou da polarização de cargas espacial. A capacitância, C, do dielétrico é dada por:

$$C = \epsilon'_r C_0, \quad (2.5)$$

onde  $C_0$  é a capacitância equivalente no vácuo e  $\epsilon'_r$  corresponde à permissividade relativa ou constante dielétrica, que é definida pela razão  $\frac{\epsilon'}{\epsilon_0}$ , onde  $\epsilon'$  é a permissividade real e  $\epsilon_0$  é a permissividade no vácuo que tem valor igual a  $8.85E-12$  ( $Fm^{-1}$ ).



**Figura 2.4.** (a) Circuito equivalente paralelo de um material dielétrico e (b) diagrama de fasor [5].

A parte da perda dielétrica deve ser descrita por uma permissividade imaginária,  $\varepsilon''$ , tal que o conceito de permissividade complexa,  $\varepsilon$ , seja definida por:

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'' . \quad (2.6)$$

Assim, a definição do fator de dissipação do dielétrico será:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} . \quad (2.7)$$

### 2.1.4.3. Permissividade das cerâmicas

Os materiais cerâmicos são em sua maioria cristalinos. A estrutura destes materiais é “melhor” definida do que as estruturas mais complexas como dos vidros e materiais poliméricos. **Defeitos de dipolo** podem existir em cristais bem ordenados de materiais cerâmicos e, mesmo sendo em pequenas concentrações, pode contribuir com efeitos mínimos no valor da constante dielétrica. Os dipolos podem consistir de um par de pontos de defeitos que podem orientar-se em um campo alternado resultando em um momento de dipolo. A orientação do dipolo pode ser considerada como pontos de defeitos móveis que, no campo alternado, saltam de um ponto para outro na rede



crystalina. É importante notar que largas separações espaciais entre pares de defeitos individuais podem levar a momentos de dipolo proporcionalmente largos. Isto pode levar a um efeito significativo de polarização manifestado no aumento dos valores da constante **dielétrica** [5].

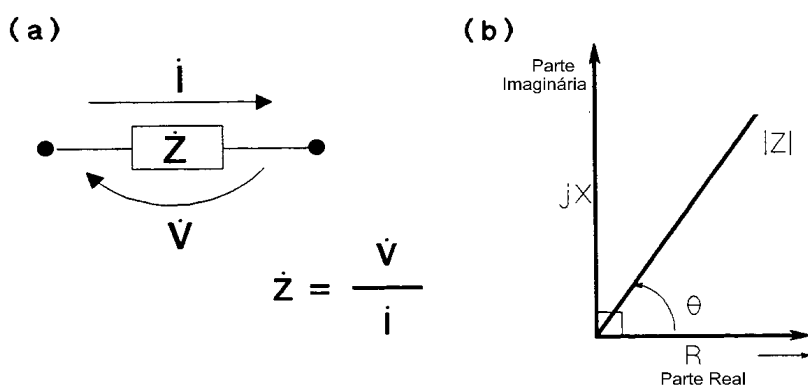
### 2.1.5. Impedância

A impedância é uma quantidade complexa com dimensão em ohms. Ela corresponde à razão entre a voltagem e corrente variável ou alternada (ca),  $V/I$  [6]. A **figura 2.5 (a)** mostra um sistema que define a impedância complexa,  $Z$ , a partir de uma corrente  $I$  que passa através de um corpo de prova submetido a uma tensão alternada a.c., e a **figura 2.5 (b)** mostra a representação por vetor da impedância complexa. A impedância,  $Z$ , é a oposição total que um circuito ou dispositivo oferece ao fluxo de corrente a.c. em uma dada freqüência. O vetor impedância,  $Z$ , contém uma parte real e imaginária que são definidas como resistência e reatância. As grandezas de impedância podem ser descritas da forma:

$$\mathbf{Z} = \mathbf{R} + j\mathbf{X}$$

$$|Z| = \sqrt{R^2 + X^2} \quad (2.8)$$

$$\theta = \arctan g\left(\frac{|X|}{R}\right)$$



**Figura 2.5.** Definição da impedância.

Onde,

Z: impedância complexa ( $\Omega$ );

R: resistência ( $\Omega$ );

X: reatância ( $\Omega$ );

$\theta$ : ângulo de fase da impedância (graus ou rad.).

A reatância, X, pode ser determinada com os parâmetros capacitivos ou indutivos da seguinte forma:

$X = 2\pi fL$ ; ou  $X = \frac{1}{2\pi C}$ . Onde f é a frequência medida em Hertz [Hz], L é a

indutância medida em Henry [H] e C a capacitância medida em Faraday (F) [7].

De acordo com [Abdullah \[8\]](#), conhecendo Z' e Z'' que correspondem à parte real e imaginária da impedância respectivamente, as equações da permissividade real e imaginária e do fator de perda de permissividade podem ser deduzidas da forma:

$$\varepsilon'_r = \frac{Z''d}{\varepsilon_0 \omega |Z^*|^2 A}; \quad \varepsilon''_r = \frac{Z'd}{\varepsilon_0 \omega |Z^*|^2 A} \quad \text{tang}\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}, \quad (2.9)$$

sendo  $|Z^*|$  a impedância absoluta, A é a área da face da amostra (pastilha), d a espessura e  $\varepsilon_0$  a permissividade dielétrica no vácuo que tem o valor de  $8,85 \times 10^{-12}$  F/m.

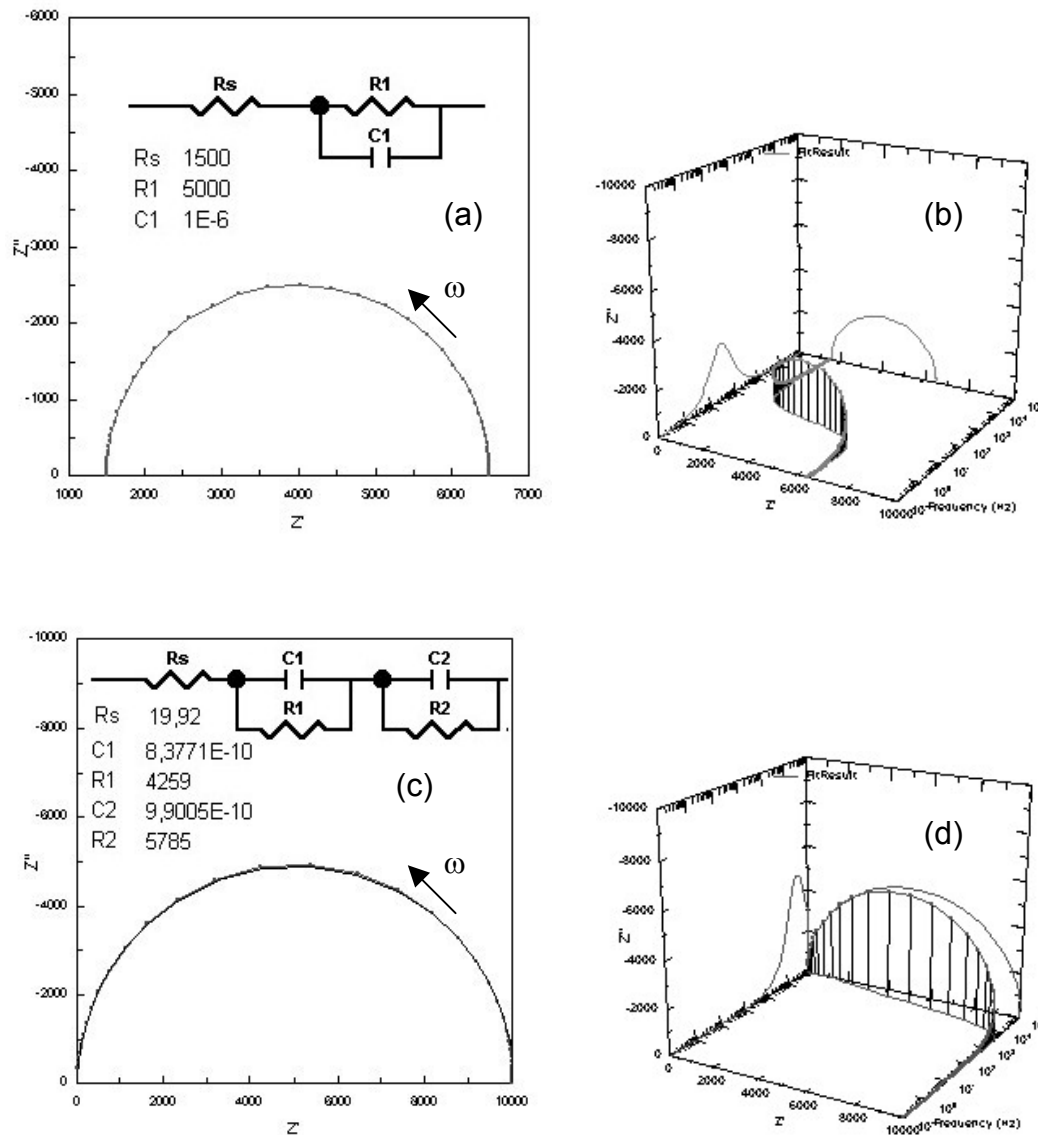
### 2.1.5.1. Espectroscopia de impedância

A espectroscopia de impedância é um dos métodos mais eficiente para a caracterização das propriedades elétricas dos materiais. Esta técnica pode ser usada para investigar a dinâmica das cargas móveis no *bulk* ou nas regiões interfaciais em qualquer espécie de material sólido ou líquido.

### 2.1.5.2. Circuito equivalente – RC

Um aspecto muito comum na espectroscopia de impedância (EI) é a relação direta existente entre, o comportamento de um sistema real e aquele modelo idealizado para o circuito. Na análise, sempre ajusta-se os dados de impedância ao circuito equivalente. Raramente estes circuitos são únicos. A escolha do circuito deve ser cuidadosa e baseada em algumas considerações físicas da **amostra** [9].

A **figura 2.6** exibe supostos circuitos equivalentes e seus respectivos planos complexos (resposta elétrica), representados pelas curvas da impedância  $Z$ . **Em 2.6 (a)** verifica-se uma simulação para um circuito RC comum, que é representado no plano de impedância pelo gráfico Cole-Cole mostrado na parte inferior da figura. **Em 2.6 (b)** verifica-se a versão tridimensional da curva Cole-Cole. A interpretação deste resultado leva em consideração as contribuições, na condutividade, do grão e do contorno implícitos na curva Cole-Cole. Uma simulação semelhante é mostrada **na figura 2.6 (c)** em que se verifica um circuito equivalente com duas pontas RC conectadas em série, e a curva Cole-Cole representando apenas um semicírculo correspondente às contribuições do grão e do contorno de grão.



**Figura 2.6. Simulação** dos circuitos equivalentes no plano complexo de impedância. Em (a) um circuito RC simples representado por um semicírculo Cole-Cole. O resistor  $R_s$  corresponde à resistência do contato metal-cerâmica, enquanto que  $R_1$  e  $C_1$  correspondem às contribuições do grão e contorno de grão; em (b) representação em 3D; em (c) um circuito equivalente com duas pontas RC em série representado por um único semicírculo Cole-Cole; em (d) a representação 3D. [10].

A figura 2.7 mostra os circuitos equivalentes, também, com duas pontas RC conectadas em série, porém neste caso a curva Cole-Cole exibe, claramente, dois semicírculos correspondentes às contribuições do grão e do contorno de grão. A contribuição do grão na condutividade é mais efetiva em frequências mais altas, enquanto que para o contorno de grão se dá em frequências mais baixas. O aumento da frequência se dá de acordo com o indicador abaixo da frequência angular  $\omega$ . O elemento  $R_s$  em cada circuito corresponde à contribuição do contato metal – cerâmica, que alguns casos pode ser também representado por uma outra ponta RC em série no circuito.

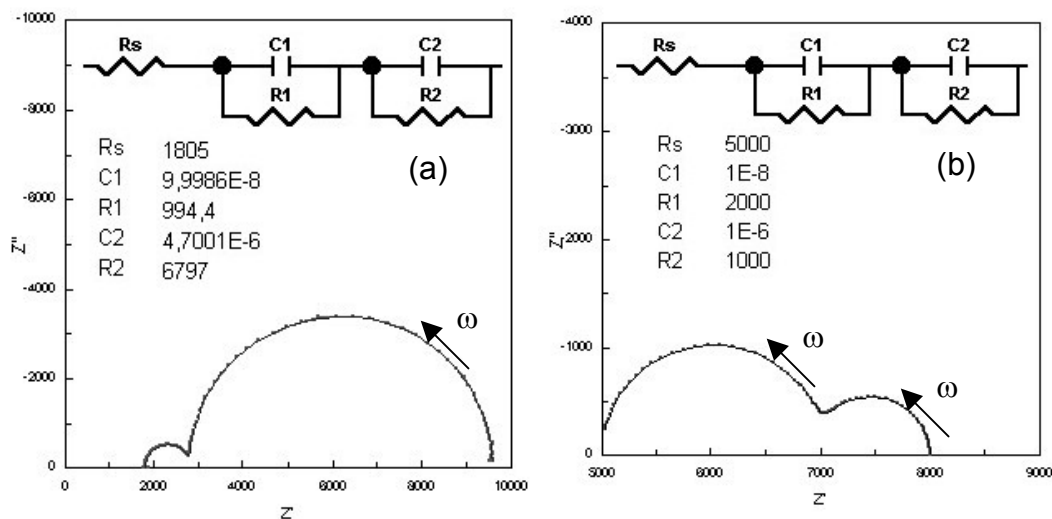
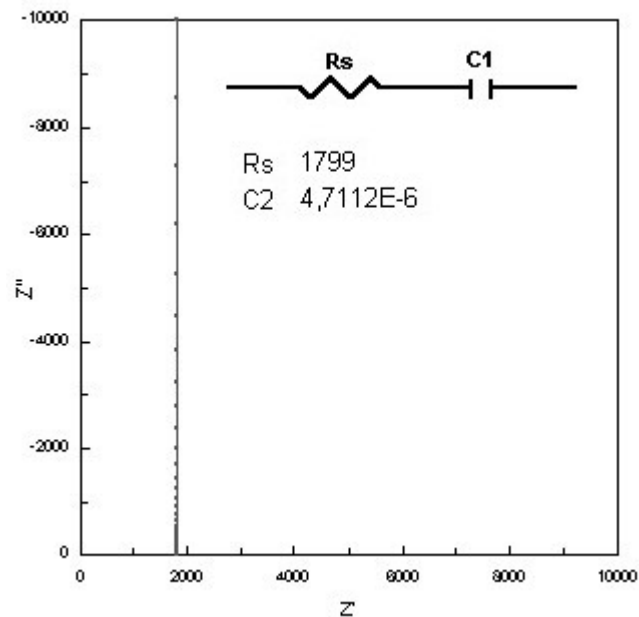


Figura 2.7. Representação dos circuitos equivalentes no plano complexo de impedância. Em (a) verifica-se através da curva Cole-Cole uma maior efetividade dos elementos do circuito que representam o contorno de grão, representado pelo maior semicírculo, representados pelos elementos do circuito  $R_2$  e  $C_2$ . Em (b) verifica-se uma maior efetividade dos elementos do circuito que representam o grão, como mostra o maior semicírculo da curva Cole-Cole, representados pelos elementos do circuito  $R_1$  e  $C_1$ . [10].

A figura 2.8 mostra uma outra simulação de um circuito equivalente representado apenas pelos elementos de capacitância e resistência do contato em série. A representação deste circuito no plano complexo mostra uma extrapolação linear tendendo ao infinito indicando um circuito hipotético altamente capacitivo.



**Figura 2.8.** Simulação do circuito equivalente no plano complexo de impedância para um sistema considerado capacitivo. Nota-se que a curva no plano complexo extrapola para o infinito em relação a impedância imaginária. [10].

### **Análise do Arco de Impedância**

A partir dos dados experimentais plotados num plano complexo, pode-se determinar valores correspondentes à resistência no grão e no contorno de grão das amostras. Os valores obtidos são correspondentes aos elementos de um circuito RC sugerido (resistência R e capacitância C), conforme mostrados nas figuras 2.6 a 2.8. Na análise do arco de impedância formado no plano complexo, existem três situações comuns que devem ser consideradas:

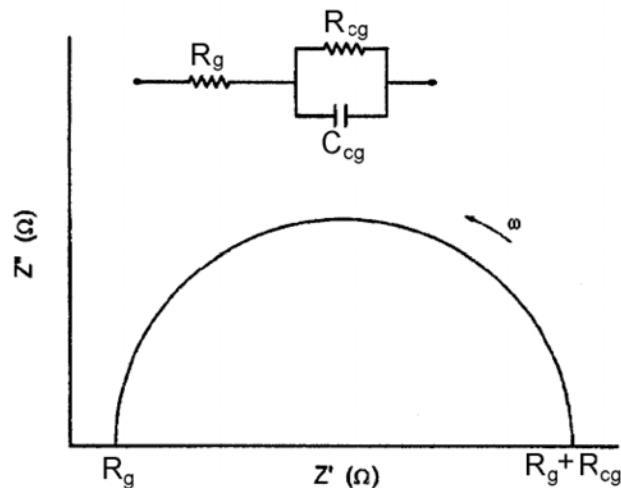
- (1) Quando o arco não passa pela origem – provavelmente, pode existir um outro arco em frequências mais altas caracterizando uma resistência do *bulk* maior que zero ( $R_b > 0$ ) ou, um pouco menos provável, a resistência do contato (eletrodo nas interfaces) também diferente de zero;
- (2) Quando o centro de um arco experimental apresentar-se deslocado em uma posição abaixo do eixo real – na maioria dos casos está relacionado à forma de distribuição do eletrodo sobre o material.

(3) Quando verifica-se pequenas distorções no arco – pode estar relacionado à relaxações cuja constante de tempo média encontra-se com duas ordens de grandeza acima ou abaixo do arco em análise.

**Abrantes [11]** tem também formulado que o contorno de grão pode interferir no arco do *bulk* (grão) quando a diferença na frequência de relaxação do *bulk* e do contorno de grão é menor que duas ordens de grandeza. As contribuições do eletrodo no processo são as que menos afetam a contribuição do *bulk*.

A **figura 2.9** mostra um circuito equivalente simplificado e a curva Cole-Cole relacionada a este circuito. A impedância correspondente é deduzida nas equações **abaixo [12]**:

$$Z' = R_g + \frac{R_{cg}}{1 + \omega^2 \tau_{cg}^2}; \quad Z'' = \frac{\omega \tau_{cg} R_{cg}}{1 + \omega^2 \tau_{cg}^2}, \quad (2.10)$$



**Figura 2.9.** Circuito equivalente RC simplificado e sua curva Cole-Cole [14].

Onde,  $Z'$  e  $Z''$  representam a parte real e imaginária da impedância, respectivamente;  $R_g$  e  $R_{cg}$  são as resistências do grão e do contorno de grão, respectivamente;  $\omega$  é a frequência angular; e  $\tau_{cg}$  é o tempo de relaxação do contorno de grão. Quando  $\omega \rightarrow 0$ ,  $Z' = R_g + R_{cg}$ , e para  $\omega \rightarrow \infty$ ,  $Z' = R_g$ , dessa

maneira, pode-se obter  $R_g$  e  $R_{cg}$  a partir dos interceptos em  $Z'$  na curva Cole-Cole, na figura 2.9.

## 2.2. MÉTODO DE REFINAMENTO DE RIETVELD

Rietveld [13,14] desenvolveu um método de análise de padrões de difração complexos por um procedimento de ajuste em que os parâmetros estruturais dos materiais são usados para gerar um padrão de difração calculado e através de um processo de refinamento por mínimos quadrados, minimiza-se a diferença entre o padrão calculado e aquele obtido experimentalmente. Este método, inicialmente, foi desenvolvido para difração de neutrons, e posteriormente adaptado para a difração de raios-X.

A principal característica do método de Rietveld é refinar as estruturas cristalinas e não o perfil [15]. No refinamento por mínimos quadrados, simultaneamente são refinados os parâmetros que caracterizam o modelo estrutural cristalino (como posições atômicas, parâmetros térmicos, ocupâncias de sítios, etc.), efeitos da ótica de difração, fatores instrumentais e outras características da amostra.

### 2.2.1. Análise Quantitativa de Fases

A teoria que relaciona a análise quantitativa de Rietveld [16,17] é idêntica à análise quantitativa convencional [18,19] normalmente usada. Se  $\phi$  fases cristalinas estiverem presentes em uma amostra estudada, a expressão para a intensidade observada será uma soma sobre todas as fases [17]. Através da análise de refinamento de Rietveld, obtém-se o ajuste de todos os parâmetros possíveis que daí tornam-se disponíveis para o cálculo da fração em massa da fase  $\alpha$  presente na amostra. Esta fração em massa é proporcional ao produto do fator de escala (deduzido numa análise de



multicomponentes do padrão de difração de pó), com a massa e volume da célula unitária.

A expressão que deduz a fração em massa para uma fase  $\alpha$  é dada por:

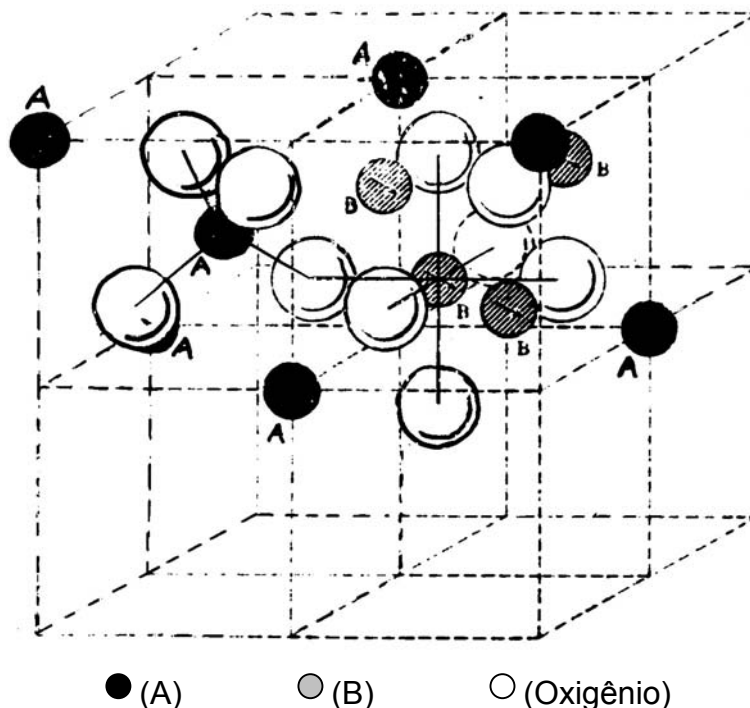
$$w_{\alpha} = \frac{S_{\alpha} (ZMV)_{\alpha}}{\sum_i S_i (ZMV)_i} \quad (2.11)$$

onde S, Z, M e V são o fator de escala de Rietveld, o número de unidades de fórmula por célula unitária, a massa da unidade de fórmula e o volume da célula unitária, respectivamente.

## 2.3. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.3.1. Estrutura Cristalina do Espinélio

Os óxidos do tipo espinélio são uma classe de compostos isoestruturais com o espinélio mineral  $MgAl_2O_4$  que foi o primeiro a ser descoberto. Estes óxidos têm uma fórmula estrutural geral  $AB_2O_4$ . A célula unitária contém 32 átomos de oxigênio em uma estrutura cúbica compactada. Dentro desta célula existem 8 posições equivalentes para os cátions de coordenação tetraédrica, que são os sítios A; e 16 posições equivalentes para os cátions de coordenação octaédrica, que são os sítios B. Esta estrutura é cúbica e é caracterizada pelo grupo espacial  $Fd\bar{3}m$ . A fórmula do espinélio pode se desenvolver em ordem distinta. Um espinélio chamado “normal” pode ser representado pela fórmula  $A[B_2O_4]$  onde os colchetes indicam as posições octaédricas. O espinélio “invertido” acontece quando os íons A, bem como metade dos íons B ocupam posições octaédricas, sendo representado pela fórmula  $B[ABO_4]$ . Um espinélio normal tem oito cátions bivalentes nos oito sítios A e 6 cátions trivalentes nos 16 sítios B; o espinélio invertido tem oito cátions trivalentes nos sítios A, o restante dos cátions trivalentes e os oito cátions bivalentes ficam aleatoriamente orientados nos dezesseis sítios B [20-25]. Um espinélio normal tem oito cátions bivalentes em oito dos dezesseis sítios A e 16 cátions trivalentes em 16 dos 32 sítios B que são criados pelos 32 átomos de oxigênio da estrutura; o espinélio invertido tem oito dos dezesseis cátions trivalentes nos sítios A, o restante dos cátions trivalentes e os oito cátions bivalentes ficam randomicamente orientados nos dezesseis sítios B. A **figura 2.10** mostra uma estrutura do tipo espinélio considerada ideal do composto  $MgAl_2O_4$  (esta estrutura foi construída utilizando-se o programa Retrieve da ICSD Collection) a partir dos dados obtido **por Yamanaka [26]**. De acordo com a figura, verifica-se uma célula unitária para um espinélio completamente normal, tendo os átomos de oxigênio, os cátions bivalentes (Mg) posicionados para a coordenação tetraédrica e os cátions trivalentes (Al) posicionados para a coordenação octaédrica.



**Figura 2.10.** Célula unitária de uma estrutura tipo-espinélio ( $AB_2O_4$ ) (parâmetro posicional do oxigênio  $u = 0,375$ ). Os átomos “A” representam as posições de coordenação tetraedral e os átomos de “B” representam as posições de coordenação octaedral.

Os espinélios considerados normais são também denominados de espinélio 2-3 por causa das disposições dos íons bivalentes nos sítios tetraedrais e os trivalentes nos sítios octaedrais. A célula unitária destes espinélios corresponde a uma simetria cúbica, que contém 8 unidades de fórmula, pertencente ao grupo espacial  $Fd\bar{3}m$ ,  $O_h^7$  (cúbico). Os íons  $O^{2-}$  ocupam as posições  $32e^u$  ( $u$  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

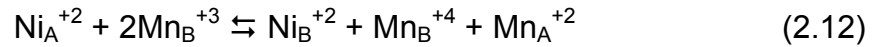
Íons  $O^{2-}$  movem-se separadamente na direção  $[111]$  a partir da posição mais próxima ( $\bar{4}3m$ ) e a razão de raio tetraedral/octaedral aumenta. Alguns autores [26-29] deduzem para o espinélio 2-3 um valor correspondente para  $u$  igual a  $\frac{3}{8}$ , com origem no ponto de simetria ( $\bar{3}m$ ), 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. O empacotamento dos íons  $O^{2-}$  criam 64 interstícios tetraedrais e 32 octaedrais na célula unitária. Para espinélios 2-3 estequiométricos,  $\frac{1}{8}$  dos interstícios tetraedrais ( $\bar{4}3m$ ) e  $\frac{1}{2}$  dos interstícios octaedrais ( $\bar{3}m$ ) são ocupados [30,31].

### 2.3.2. Distribuição dos Cátions na Estrutura do Espinélio

A distribuição dos cátions nos espinélios é função da temperatura, pressão e composição. O balanceamento entre as preferências por posições tetraedrais e octaedrais dos íons na estrutura depende de fatores, tais como: a carga, o raio iônico, os efeitos da energia de estabilização de campo-cristalino, polarização do ânion e variação na composição da solução sólida [20,27,28,31-34].

Gillot et al. [35] estudaram a distribuição dos cátions em espinélios de manganatos de cobre e níquel  $Ni_xMn_{3-x}O_4$  ( $0,57 < x < 1$ ). Os resultados mostraram que a distribuição dos cátions foi quase independente da temperatura de calcinação e fortemente dependente da velocidade de esfriamento. A quantidade de níquel localizada em sítios tetraedral aumenta de acordo com a taxa de esfriamento. Os resultados referentes à condutividade mostraram um máximo de condutividade para um valor mínimo de energia de ativação. A justificativa dos resultados foi atribuída à migração dos íons  $Ni^{+2}$  dos sítios A (tetraedrais) para os sítios B (octaedrais). Neste mecanismo de

condução o balanceamento dos íons nos sítios da rede, segundo os autores, ocorreu de acordo com a expressão:



Areán e Viñuela [36] estudaram a estrutura do espinélio aluminato de cobre e níquel ( $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ ). Os resultados obtidos por eles mostraram uma evolução crescente e contínua do parâmetro de rede em função de  $x$ . O espinélio  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  obtido para  $x = 1$  indicou uma concentração de aproximadamente 35% dos íons  $\text{Cu}^{+2}$ , nos sítios octaedrais enquanto que para  $x = 0,5$  obteve-se aproximadamente 50% dos íons  $\text{Ni}^{+2}$  e 15% dos íons de  $\text{Cu}^{+2}$  coordenados nos sítios octaedrais. O comprimento da ligação tetraedral,  $d_{AO}$  (distância média entre o centro de um cátion coordenado tetraedralmente e o centro do ânion mais próximo), e octaedral,  $d_{BO}$  (distância média entre o centro do cátion coordenado octaedralmente e o ânion mais próximo) foi obtido de acordo com as seguintes expressões:

$$d_{AO} = a\sqrt{3}(u - 0,25); \text{ e} \quad (2.13)$$

$$d_{BO} = a\left[3u^2 - \left(\frac{11u}{4}\right) + \left(\frac{43}{64}\right)\right]^{1/2}. \quad (2.14)$$

Sendo  $a$  o parâmetro de rede e  $u$  o parâmetro posicional do oxigênio na estrutura. Vários autores [35,37,38] têm utilizado as equações 2.13 e 2.14 para estimarem os raios dos sítios tetraedrais e octaedrais,  $r_{\text{tetr}}$  e  $r_{\text{oct}}$ , respectivamente, das estruturas para a obtenção de um valor aproximado dos anion como vizinhos mais próximos aos cátions.

Alguns estudos sobre óxidos metálicos porosos compostos por metais de transição realizados por Areán e co-autores [39] mostraram que estes materiais são versáteis tendo uma larga faixa de aplicações tecnológicas, por exemplo, como sensores, condutores de íons ou catalisadores heterogêneos. Aqueles materiais tendo uma estrutura do tipo espinélio são sempre usados como sistemas modelos devido suas características estruturais. A análise da distribuição dos cátions entre sítios tetraedrais e octaedrais em espinélios  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoAl}_2\text{O}_4$ , mostrou que esta distribuição pode ser modificada por meio das mudanças adequadas da composição química e, ainda, verificou-

se que muitas propriedades físicas e químicas desses materiais são função da distribuição dos cátions. Segundo os autores, verificou-se também que algumas aplicações catalíticas de espinélios são sempre superiores aos óxidos metálicos binários, quando comparadas para performance catalítica e resistência a sinterização.

Ziólkowski et al [40] apresentaram resultados referentes à distribuição dos cátions nos espinélios contendo Zn-Mn-Al-O. A análise dos resultados mostraram que as regras que governam a inversão no espinélio 2-3 indicam que: (a) os cátions maiores (maior raio iônico) preferem sítios tetraedrais (fator tamanho); (b) alguns cátions de elétrons d preferem sítios de maior energia de estabilização de campo cristalino (fator energia); (c) um aumento da temperatura favorece a desordem (fator entropia). A distribuição dos cátions foi estimada, de acordo com os autores [40], utilizando um método que chamaram de método de Bertaut (referência indicada no artigo). O refinamento da estrutura do espinélio foi realizado utilizando-se o método de Rietveld.

Os espinélios à base de cobalto têm sido o foco de muitas pesquisas nos últimos anos. Segundo Krezhov [41], isso é devido a sua característica particular de alta atividade catalítica. De acordo com o número de reações de oxidação, o autor considera a distribuição dos cátions entre os dois sítios de rede. Krezhov [41] estudou a distribuição dos cátions através da técnica de difração de nêutrons em espinélios binários de cobalto com a fórmula geral  $M_xCo_{3-x}O_4$  ( $M = Mg, Cu, Zn, Ni$   $0 < x < 1$ ). A preparação dos compostos foi por decomposição térmica dos precursores hidróxidos de nitrato metal-cobalto. Como um dos resultados, foi mostrado que os íons de cobre, neste espinélio, são distribuídos aleatoriamente entre os dois tipos de sítios da rede. Em relação aos íons de níquel, verificou-se que o composto torna-se completamente inverso, apresentando quantidades mínimas deste íon coordenado tetraedralmente. Os dados obtidos para o parâmetro de rede mostraram que estes obedeciam a lei de Vegard para soluções sólidas contínuas.

### 2.3.2.1. Lei de Vegard

É obedecida quando os parâmetros de rede dos compostos se ajustam por uma interpolação entre os pontos. Em uma solução sólida substitucional, o parâmetro de rede varia linearmente de acordo com os valores da composição que é expresso em percentual molar [42].

A figura 2.11 mostra a variação do parâmetro de rede da solução sólida espinélio  $\text{NiAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Fe}_{2-3x}\text{O}_4$ , estudada por Chhaya et al [43], em função da fração molar  $x$ .

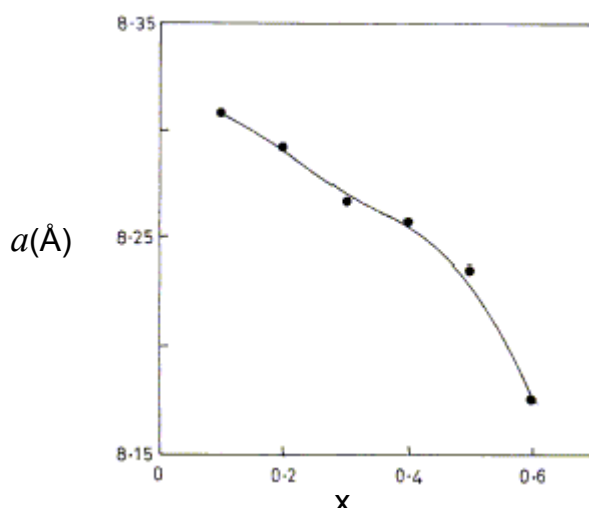


Figura 2.11. Variação do parâmetro de rede com a concentração  $x$  do espinélio  $\text{NiAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Fe}_{2-3x}\text{O}_4$  [43]

Segundo Chhaya e co-autores, há um decaimento linear lento com o aumento de  $x$  devido a substituição do íon  $\text{Fe}^{+3}$ , que tem um grande raio iônico, pelos íons  $\text{Al}^{+3}$  e  $\text{Cr}^{+3}$  de raios iônicos menores que simultaneamente obedecem a lei de Vegard. O comportamento não linear foi atribuído a sistemas que não são completamente normais ou completamente invertido, no caso dos espinélios.

A figura 2.12 mostra a variação do parâmetro de rede em função do conteúdo Zn da amostra composta por ferritas de zinco-mangânês estudadas por Ravinder e Reddy [44]. O parâmetro de rede varia linearmente com o

aumento do conteúdo de Zn na estrutura, indicando que o sistema obedece a lei de Vegard.

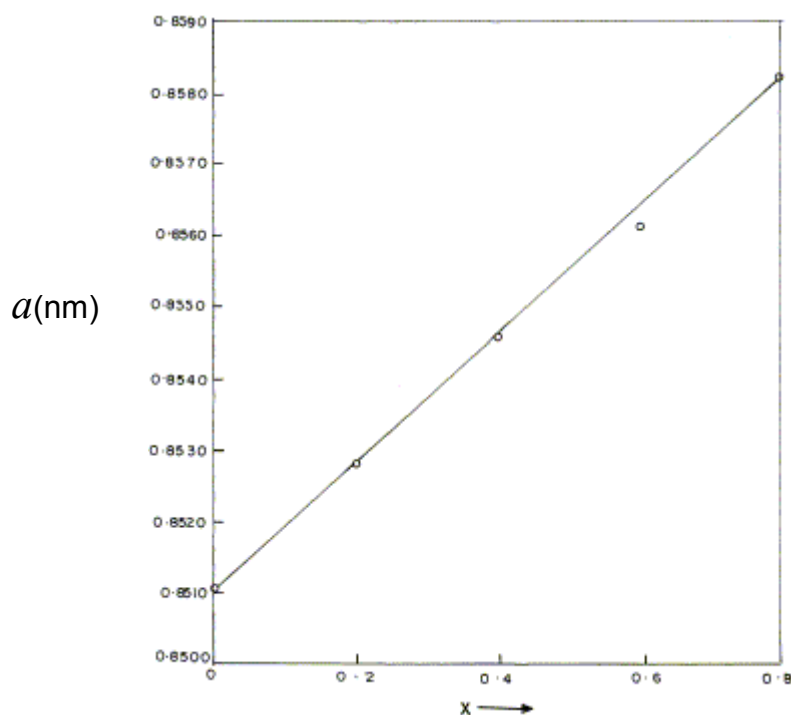


Figura 2.12. Variação do parâmetro de rede com o conteúdo de Ge [44]

Rana et al [37] determinaram a estrutura cristalina, parâmetro posicional do oxigênio e a distribuição dos cátions através da difração de raios-X para os espinélio de  $Mn_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ . A análise da distribuição dos íons metálicos divalentes entre os sítios tetraedrais e octaedrais mostrou que estes têm um papel determinante nas propriedades elétricas e magnéticas destes materiais. Alguns resultados para as amostras indicaram que os íons  $Mn^{+2}$  e  $Cu^{+2}$  tem forte preferência por sítios octaedrais, uma vez que ambos os íons pertencem à família dos espinélio invertidos.

A relação entre a resistividade e a composição da amostra foi estudada por Radhapiyari et al [45]. Os autores sugeriram que a diminuição na resistividade com a composição foi atribuída à distribuição dos cátions e a presença dos íons de cobalto em dois estados de valência nos sítios octaedrais. O aumento de  $Co^{+2}$  na estrutura reduz o íon  $Fe^{+3}$  nos sítios B,



causando uma diminuição nas trocas *hopping* entre os íons  $\text{Fe}^{+3}$  e  $\text{Fe}^{+2}$  nos sítios B. Contudo a presença do cobalto nos sítios octaedrais (ou sítios B) pode favorecer ao mecanismo de condução  $\text{Co}^{+2}\text{Fe}^{+3} \rightleftharpoons \text{Co}^{+3}\text{Fe}^{+2}$ . Dessa forma espera-se que a resistividade diminua com a substituição do  $\text{Co}^{+2}$ . A distribuição dos cátions foi obtida utilizando-se a técnica de Mössbauer.

Battault et al [46] estudaram as relações entre as propriedades elétricas e estruturais das ferritas  $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ . Os resultados mostraram que a condução elétrica em ferritas e manganatos ocorre de acordo com o “mecanismo *hopping*”. A proposta para a distribuição dos cátions no manganato de ferro indica que ambos os íons  $\text{Mn}^{+2}$  e  $\text{Mn}^{+3}$ , presentes nos sítios B (octaedrais), favorecem ao mecanismo *hopping* de condução nas transições de  $\text{Mn}^{+2}$  para  $\text{Mn}^{+3}$ . A relação entre a condutividade elétrica e a distribuição dos cátions foi proposta de acordo com a seguinte expressão:

$$\sigma = \frac{\sigma_o}{T} NC(1 - C) \exp\left(\frac{-E_H}{kT}\right) \quad (2.15)$$

sendo  $\sigma_o = \frac{N_{oct} + e^2 d^2}{k} \nu_o$ , onde,  $N_{oct}$  é a concentração por  $\text{cm}^3$  de sítios octaedrais,  $d$  é a distância do salto do portador de carga,  $\nu_o$  é a frequência vibracional da rede associada à condução,  $k$  é a constante de Boltzmann,  $e$  é a carga do elétron,  $N$  é a concentração por unidade de fórmula dos sítios que estão disponíveis para os portadores de carga,  $C$  é a fração de sítios disponíveis que são ocupados por portadores de carga e  $E_H$  é a energia do *hopping*. A distribuição dos cátions foi obtida através da espectroscopia Mössbauer.

Elbadraoui et al [38] estudaram a relação entre a propriedade elétrica e distribuição dos cátions nos espinélios manganatos de cobre-níquel. Uma relação entre a concentração de íons e a equação da condutividade foi estabelecida da seguinte forma:

$$\sigma = \sigma_o e^{E_a/kT} \quad (2.16)$$

sendo  $\sigma_o = C_{Mn^{+3}} + C_{Mn^{+4}} + \frac{16e^2 d^2}{\nu kT} \nu_o$ , onde  $\sigma_o$  é a condutividade na temperatura infinita;  $E_a$  é a energia de ativação;  $C_{Mn^{+3}}$  e  $C_{Mn^{+4}}$  correspondem às concentrações dos íons  $Mn^{+3}$  e  $Mn^{+4}$  em sítios octaedrais;  $d$  é a distância dos saltos dos cátions nos sítios B (octaedrais),  $\nu$  é o volume da célula unitária;  $\nu_o$  é a frequência óptica do fônon,  $k$  é a constante de Boltzman e  $e$  é a carga do elétron. O estudo tem mostrado que o aumento de cobre na estrutura do espinélio em substituição ao Mn, tem diminuído a energia de ativação, porém o aumento de  $\sigma_o$  é de até 5 vezes para algumas concentrações de Cu em relação ao Mn.

As investigações realizadas por El-Saadawy e Barakat [47] nos espinélios de ferritas  $Co_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$  dopadas com Mn, têm mostrado que a adição do íon  $Mn^{+4}$  no espinélio do sistema Co-Zn-Mn-Fe- $O_4$  faz com que estes íons ocupem os sítios octaedrais, levando a um deslocamento dos íons  $Fe^{+3}$ . Os íons  $Mn^{+4}$ , segundo os autores, não participam do processo de condução, mas limitam o grau de condução.

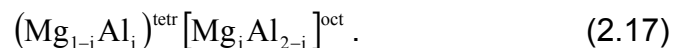
### 2.3.3. Mecanismos de Condução

#### 2.3.3.1. Mecanismo Hopping

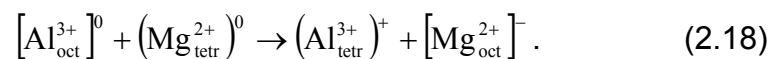
Este processo de condução ocorrerá se os íons do mesmo elemento, diferindo na valência por uma unidade apenas, estão presentes nos sítios da rede em posições cristalograficamente equivalentes [46]. Alguns autores [45,48] caracterizam este mecanismo de condução como de Verwey.

Molenda et al. [48] verificaram que ocorria uma diminuição na resistividade dc em função da composição  $LiCo_yMn_{2-y}$ , com o aumento da concentração de Mn. Onde verificou-se que a substituição parcial do Mn pelo Co estabiliza a estrutura espinélio. A presença do cobalto diminui o parâmetro de rede resultando também na diminuição da energia de ativação.

Alguns espinélios apresentam os defeitos de rede e impurezas (íons) que formam centros ópticos ativos em cristais do tipo espinélio [49-51]. Através de alguns tipos de espectroscopias é possível obter informações importantes da natureza e estados eletrônicos desses defeitos. De acordo com Gritsyna et al [49], os defeitos pontuais surgem tanto em espinélios estequiométricos quanto nos não estequiométricos como podemos verificar a seguir: *Espinélios estequiométricos* – O material cristalino aluminato de magnésio ( $MgAl_2O_4$ ) é um espinélio que tem a estrutura normal com os íons de  $Mg^{2+}$  localizados nos sítios tetraedrais, os íons  $Al^{3+}$  nos sítios octaedrais, e os íons  $O^{2-}$  nas posições  $u,u,u$  no ponto de simetria  $3m$ . No entanto, uma forma de distribuição pode ocorrer na estrutura espinélio, diferente da distribuição para o  $MgAl_2O_4$ , ou seja, uma inversão dos cátions entre os poliedros. Se definirmos a inversão por um parâmetro “i”, a fórmula do espinélio estrutural desordenado passa a ser escrita como

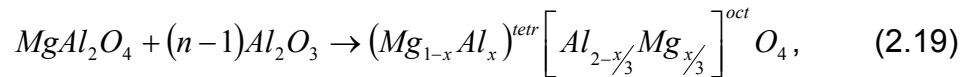


As mudanças de sítios pelos cátions levam a formação de defeitos pontuais com diferentes cargas (chamadas de defeitos de anti-sítios), como indicado na reação



A mistura dos cátions produziu centros de carga local positiva e negativa, que podem servir como um confinador de elétrons ou buracos; *Espinélios não-estequiométricos* – A estrutura do espinélio pode existir como uma mistura de  $MgO$  e  $Al_2O_3$  para formar  $MgO.nAl_2O_3$ , para valores de  $n$  de 1 a 7. Um dos problemas para se resolver em cristal não-estequiométrico, é a natureza dos defeitos de compensação de cargas que sempre vai existir no espinélio  $MgO.nAl_2O_3$  com  $n > 1$ . Em espinélios ricos em alumina alguns estudos têm determinado que as cargas são compensadas por vacâncias de cátions. No entanto, a dificuldade está em onde estabelecer esta compensação de carga, se nos sítios tetraedrais, octaedrais ou em ambos. Gritsyna et al [49] descrevem que, através da difração de nêutrons e de raios-X, foi mostrado que é mais provável uma distribuição de vacâncias apenas em sítios octaedrais do que aleatoriamente, enquanto que uma distribuição de vacâncias apenas em

sítios tetraedrais não é possível [24,49]. Em princípio, o excesso de alumina no espinélio resulta na substituição dos cátions, como de  $Mg^{2+}$  por  $Al^{3+}$  em sítios tetraedrais, e leva a formação da compensação de carga por vacância de cátion octaedral, de acordo com o esquema:



onde  $x = (n-1)/(n + 1/3)$ , e a é a vacância no sítio octaedral. Portanto, em materiais não estequiométricos, as vacâncias de cátions octaedrais são cargas de compensação. Devido a uma proporção dos íons  $Al^{3+}$ , cujo raio é  $r_{tr} = 0.039nm$ , que vai para os sítios tetraedrais em vez dos íons  $Mg^{2+}$ , de raio  $r_{tr} = 0,049nm$ , a distância cátion-anion será encurtada, Como resultado, o parâmetro de rede, de cristais espinélios cúbicos, diminuirá significativamente em relação ao espinélio estequiométrico.

### 2.3.4 Óxidos semicondutores compostos por metais de transição

Os óxidos com a estrutura do tipo espinélio  $A^{+2}B_2^{+3}O_4$ , em que no mínimo um tipo de cátion tem configuração eletrônica  $d^{10}s^0$ , são promissores para as aplicações de sensores [52]. De acordo com Greenwood [27], isso é devido à diferença na energia de estabilização dos vários íons metálicos em sítios tetraedrais e octaedrais dos espinélios. Para íons de alto-spin, não há energia de estabilização de campo cristalino para configurações  $d^0$ ,  $d^5$  e  $d^{10}$  que são esfericamente simétricos. Nos últimos anos, os semicondutores óxidos têm sido o principal alvo devido a sua grande aplicabilidade [52-59]. Na tecnologia de semicondutores o desenvolvimento e aperfeiçoamento de novos materiais, configuram na utilização de uma infinidade de compostos a partir dos metais de transição, onde as propriedades implicam numa capacidade peculiar de sensibilidade para várias atribuições.

A formação dos aluminatos de níquel, cobalto, cobre e ferro foi estudada por Bolt et al [60]. Neste estudo, os autores fizeram uma comparação entre as

taxas de formação do aluminato em sistemas  $\text{MeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Me = Ni, Co, Cu, Fe) de 500-1000°C em atmosferas de  $\text{O}_2$  ou  $\text{N}_2$  usando Alumina  $\alpha$  e  $\gamma$ . A formação do espinélio seguiu uma taxa correspondente a seqüência  $\text{FeAl}_2\text{O}_4 < \text{NiAl}_2\text{O}_4 < \text{CoAl}_2\text{O}_4 < \text{CuAl}_2\text{O}_4$ . O resultado obtido para a seqüência de formação foi explicado em termos das limitações termodinâmicas ( $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ) e da energia preferencial dos sítios ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ).

O trabalho desenvolvido por Woo-Seok Cho et al.[62] identificou o aluminato de cobalto também como de uma estrutura espinélio normal. Este sistema tem recebido bastante atenção pela sua utilidade como pigmento cerâmico sendo, tecnologicamente bastante significativo.

Os óxidos de metais de transição como  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , NiO, CoO consistem dos componentes básicos para a formação de termistores [61]. Os materiais termistores são bastante utilizados em sistemas de micro-eletrônica por causa de suas propriedades termo-elétrica. Estes materiais têm sido usados em diferentes aplicações tais como sensores de temperatura, detecção de radiação de infravermelho e imagens térmicas De acordo com Umadevi et al [61], uma das grandes vantagens da utilização dos óxidos de metais de transição como óxidos de manganês, níquel e cobalto, está no alto valor de coeficiente de temperatura e uma resistência média que pode ser medida em algumas centenas de kilo ohms.

She-Huang Wu e Hsiang-Jui Su [62] investigaram o efeito do Co substituído na estrutura do espinélio  $\text{LiMn}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_4$ . De acordo com os resultados, eles concluíram que o cobalto substituído mostrou um melhoramento nas propriedades do espinélio. Os melhoramentos foram atribuídos à estabilização da estrutura espinélio por parâmetros de rede menores devido ao menor raio iônico do  $\text{Co}^{+3}$  substituindo parcialmente o  $\text{Mn}^{+3}$ .

O estudo das propriedades dielétricas tem sido realizado em muitos espinélios formados por óxidos de metais de transição, por causa da natureza não homogênea considerada para a estrutura dielétrica [8,45,48,63,64,65,66]. Os resultados destas propriedades estão ligados diretamente ao processo de

condutividade ac, bem como ao modelo estrutural das amostras. El Hiti [65] demonstrou que praticamente todas as ferritas apresentam altos valores da constante dielétrica da ordem de  $10^3$  a  $10^7$ . Os valores para as constantes dielétricas nesta ordem são explicados com base no modelo de Maxwell-Wagner. Os resultados das propriedades dielétricas obtidos por Abdeen [66], foram também explicados com base no modelo de Maxwell-Wagner. Os altos valores da condutividade elétrica,  $\sigma_{ac}$ , da permissividade dielétrica,  $\epsilon'$ , e da tangente de perda dielétrica,  $\tan\delta$ , foram verificados com o aumento da frequência,  $\omega$ . A dependência da frequência é verificada a partir da equação 2.20 que mostra uma relação diretamente proporcional de  $\sigma_{ac}$  à frequência  $\omega$ , enquanto que a tangente de perda ( $\tan\delta$ ) e  $\epsilon'$  são inversamente proporcionais à  $\omega$ .

$$\epsilon' = \frac{4\pi\sigma'_{ac}}{\omega \tan g\delta}. \quad (2.20)$$

#### 2.3.4.1. Modelo de Maxwell-Wagner

Supõe que a estrutura dielétrica seja composta de duas camadas. A primeira composta por grãos de materiais considerados bons condutores que são separados por uma segunda camada fina (contornos de grão) relativamente pobre em substâncias condutoras. Esses contornos de grão podem ser formados durante o processo de sinterização devido à redução ou oxidação superficial dos cristalitos nos materiais porosos como um resultado de seu contato direto com o ar ambiente do forno. O contorno de grão é mais efetivo nas contribuições dielétricas em baixa frequência enquanto que os grãos apresentam maior efetividade nessas contribuições em altas frequências [65,66]. Baseando-se no modelo de Maxwell-Wagner, a teoria de Koops prediz que a constante dielétrica é inversamente proporcional à raiz quadrada da resistividade [64,65].

Os semicondutores utilizados como sensores de gás, ou umidade, ou temperatura detectam um gás, ou umidade, ou variação de temperatura

através da mudança na resistência elétrica dos materiais. Os óxidos metálicos que atuam como estes tipos de sensores, utilizam a sensibilidade química da superfície dos semicondutores para aplicações de detecção de gases, umidade ou temperatura [52-54,67-73]. As propriedades, em geral, estudadas nos dispositivos são provenientes dos óxidos simples que formam os compostos. Cada um dos óxidos simples promove uma contribuição às propriedades dos materiais, seja acrescentando ou diminuindo as atividades de condutividade, resistência, estabilização, etc. Podemos verificar em algumas situações como: Óxido de níquel (NiO) - embora este óxido seja naturalmente uma substância isolante quando é estequiometricamente preparado, pode-se induzir uma condução neste óxido ou pela não estequiometria do metal-oxigênio, ou pela introdução de átomos metálicos como impurezas na rede [51]. O NiO pode ser usado como uma camada antiferromagnética em dispositivos eletroquímicos e, como uma camada de sensor funcional para sensores químicos [51,67,74]; Óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) – Filmes finos porosos, formados a partir deste óxido, vêm sendo aperfeiçoados para medir a concentração de baixa umidade com possíveis aplicações para as pesquisas geofísicas [69,75]. Sberveglieri [69] verificou, na aplicação destes filmes finos, a hipótese de que a sensibilidade do material à umidade depende da microestrutura do material cerâmico e das mudanças na capacitância, determinadas por uma constante dielétrica da água absorvida. As medidas elétricas foram feitas usando espectroscopia de impedância; Óxidos de CuO – estes óxidos, quando dopados com Al, mostraram uma condutividade elétrica reduzida [68]. Quando dopado, este óxido forma com o óxido de zinco o composto ZnO-CuO que, segundo Bae [68], este composto aumentou sua sensibilidade ao gás CO e este aumento foi caracterizado pela redução da condutividade elétrica do CuO quando dopado.





### 3. MATERIAIS E METODOLOGIA

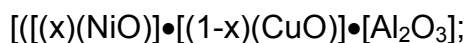
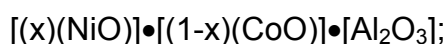
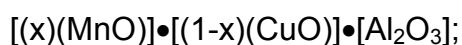
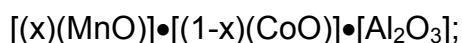
#### 3.1 MATERIAIS

Os compostos químicos utilizados para a obtenção das amostras foram – quatro componentes em sulfato como fonte dos cátions metálicos – oxalato de amônio e – óxido de alumínio (corundum) em pó. O fabricante e a pureza de cada um dos produtos consistem em: Alumina (Alcoa; A-16, 99,8% em pó), Sulfato de Cobalto (LabSynth, 99,0%), Sulfato de Cobre (LabSynth, 98,0 – 102,0%), Sulfato de Manganês (Mallinckrodt, 99,68%), Sulfato de Níquel (Anidrol, 99,0%). Na tabela 3.1 encontra-se, em detalhe, o percentual de impureza contido em cada uma das substâncias.

Tabela 3.1. Compostos e percentual de impurezas presentes.

Compostos	Impurezas (%) x 10 <sup>2</sup>							
	Fe	Pb	Co	Zn	Ca	Na	Ni	outros
CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	10	-	-	-	-	-	-	0,3
NiSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	0,1	-	0,3	0,5	-	-	-	-
MnSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	0,1	-	-	0,01	0,3	1,6	0,4	-
CoSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0,2	0,2	-	-	-	-	-	-

Os componentes foram formulados com a seguinte estequiometria:



A fração molar, x, foi de 0,05; 0,30; 0,50; 0,70; 0,95.

#### 3.2 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O processo de obtenção do pó baseou-se no método de precipitação utilizado por GALLAGHER [76]. Os procedimentos anteriores, baseados nessa metodologia, chegaram a bons resultados de obtenção de aluminatos [77,78].

As facilidades neste processo são devido a simplicidade nos equipamentos de laboratório e a possibilidade de produção dos pós cerâmicos finos e com boa homogeneidade. Não havendo necessidade de longas operações de moagens evitando, dessa maneira, um alto teor de contaminação do material que se está produzindo.

A obtenção do material na forma de pó seguiu-se de acordo com o fluxograma de síntese química, conforme mostrado na figura 3.1. Preparou-se uma solução utilizando-se água deionizada, sulfatos dos cátions de interesse, óxido de alumínio e oxalato de amônia (em quantidade de 10% da fração molar dos óxidos na solução). As proporções, em mol, das substâncias foram consideradas de acordo com a formulação estequiométrica 1:1. O mix da solução foi mantido em constante agitação, através de um agitador magnético de placa aquecida (Corning PC-420), à temperatura de 363 K por um tempo aproximado de 30 minutos para a garantia de uma precipitação completa do precursor (formado pelos cátions metálicos) sobre o óxido de alumínio. O material precipitado foi filtrado e lavado várias vezes em água deionizada e (utilizou-se também o equipamento Milli-Q plus), até a eliminação por completo da presença dos íons sulfato. O material foi secado à 383 K por 24 horas, desaglomerado em almofariz e passado em malha 60 ABNT; em seguida, foi calcinado, à temperatura de 873 K por 2 horas, para eliminação total dos compostos orgânicos remanescentes do processo de lavagem. A temperatura de calcinação escolhida corrobora com os dados da análise de DTA e TG como mostra a figura 4.1 (a) e (b). Após a calcinação, o material foi desaglomerado no moinho rotatório (Pulveriset) por 1 hora e, novamente, secado a 383 K por 24 horas; o processo de desaglomeração procurou facilitar a homogeneização na distribuição do tamanho das partículas.

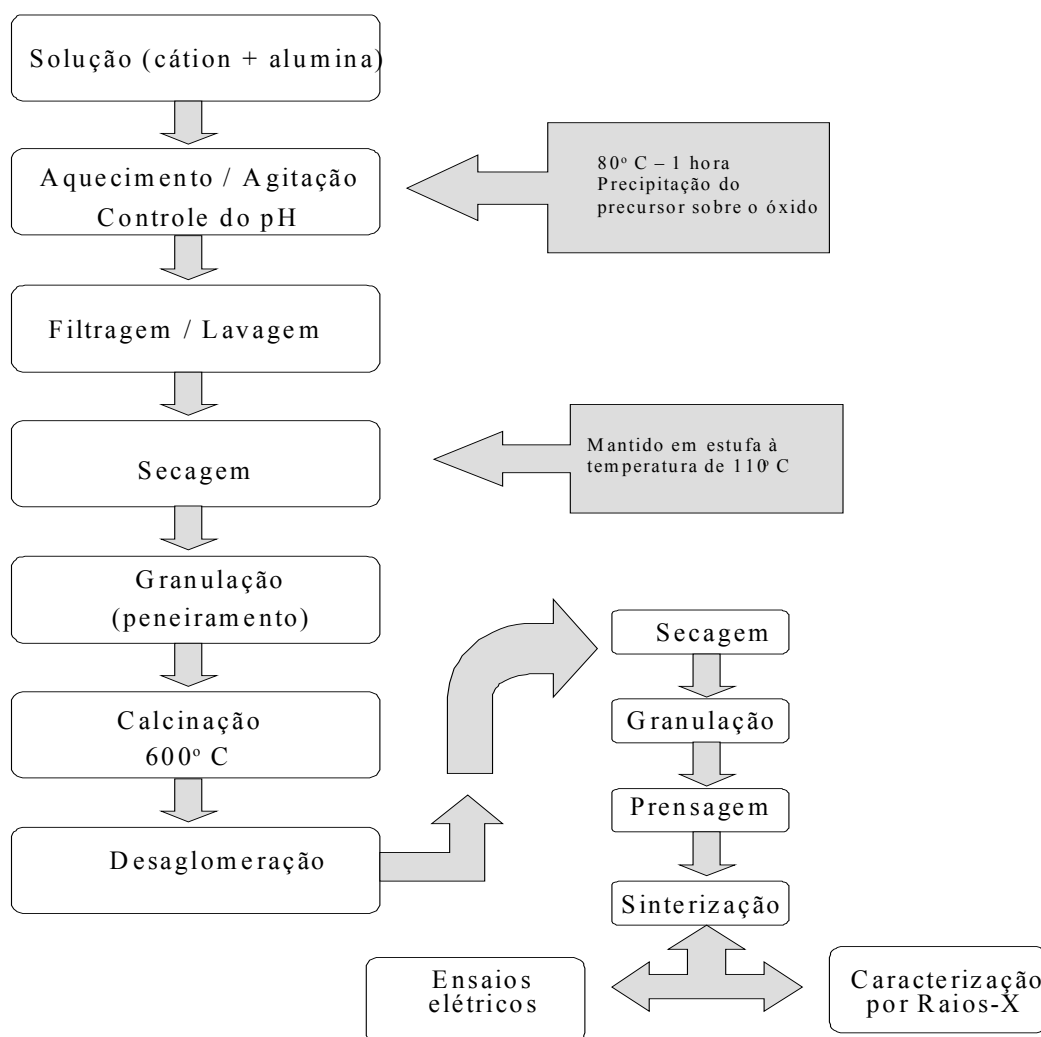


Figura 3.1. Fluxograma mostrando o método de obtenção das amostras.

### 3.2.2 –Distribuição do Tamanho das Partículas e Densidade do Pó

A distribuição no tamanho das partículas do pó foi analisada utilizando-se um equipamento da Micromeritics. Os resultados mostraram que os pós estavam com um tamanho médio de partículas em torno de  $2,3 \mu\text{m}$ . A densidade do pó apresentou um valor médio de  $4,2 \text{ g/cm}^3$ . Para esta medida utilizou-se um equipamento (Picnômetro) da Micromeritics.

### 3.2.3 – Obtenção e Preparação dos Corpos de Prova

Os materiais, em pó, foram misturados a uma pequena quantidade do ligante PVAL 10% e granulados em malha 60 ABNT para que facilitasse o processo de prensagem uniaxial. No processo de prensagem foi utilizado um molde para a formação de pastilhas monolíticas e uma prensa automática (EKA). Utilizou-se uma carga sobre amostras de 2 toneladas. As pastilha, a verde, tinham 20 mm de diâmetro por 3 mm de espessura, após prensadas apresentaram uma densidade a verde em torno de 40% da densidade teórica. As amostras foram sinterizadas em um forno elétrico (Lindberg/Blue), com uma taxa de aquecimento constante de 278 K/min, nas temperaturas de 1273 K a 1773 K por 5 horas. As densidades após a sinterização foram medidas, pesando e determinando seu volume, através da relação  $m/v$  e também pelo método de imersão em águas, baseado no princípio de Arquimedes. A densidade teórica foi calculada a partir das medidas dos parâmetros de rede, através da difração de raios-X (DRX) [79].

Nas temperaturas de sinterização mais altas, as amostras com conteúdo de MnO apresentaram um valor de densidade em torno de 80% da densidade teórica. Um levantamento da porosidade aparente foi realizado utilizando-se o método de Arquimedes. As amostras sinterizadas nas temperaturas mais elevadas apresentaram um percentual de porosidade aparente abaixo de 8%, ao contrário das amostras sinterizadas nas temperaturas mais baixas, que apresentaram um percentual bastante alto de porosidade aparente. As amostras contendo NiO apresentaram, na temperatura mais elevada de sinterização, densidades de um pouco mais de 70% da densidade teórica.

### 3.2.4 – Caracterização Estrutural e Elétrica

Uma parte das amostras obtidas, após sinterizadas, foram convertidas em pó e desaglomeradas em malha 325ABNT antes de serem submetidas aos ensaios por difração de raios-X (DRX).

### 3.2.4.1 – Difração de raios-X

O ensaio por difração de raios-X (DRX) consistiram na coleta dos dados da difração, onde utilizou-se um difratômetro D5005 (Siemens) com programação passo-a-passo, incremento  $0,033^\circ$  ( $\Delta 2\theta$ ) por passo, radiação  $K\alpha$ -Cu no tubo de difração e tempo de coleta de 3s. A partir deste procedimento, as fases presentes nas amostras foram identificadas utilizando-se o software DIFFRACplus-EVA.

### 3.2.4.2 –Refinamento de estruturas – Software DBWS-98

O programa DBWS-98 [80] realiza refinamentos através do método de Rietveld com dados de difração de raios-X ou de neutrons na forma digitalizados, coletados sob algumas das várias condições de instrumentação, sendo as mais comuns o comprimento de onda (fixo) e o incremento no ângulo de espalhamento  $2\theta$ .

Este programa é compatível com os computadores pessoais (PCs) e sua operação é feita em plataforma DOS. A novidade em relação à versão anterior (DBWS9411) é a possibilidade de análise acima de 15 fases, que podem ser calculadas simultaneamente. Para sua execução são necessários os seguintes arquivos na mesma seqüência de execução respectivamente:

- ◇ Arquivo de dados experimentais (UNIT 4) - dados experimentais coletados pelo difratômetro; Modelo mostrado na janela abaixo;

A1500.rit - Bloco de notas							
Arquivo Editar Pesquisar Ajuda							
10.000	.022	75.000	5 HORAS	T=1500			
176.25	165.00	118.00	108.50	108.75	102.75	105.75	109.75
110.50	118.25	108.50	107.75	116.25	100.50	99.250	105.25
102.00	102.75	106.00	97.500	102.00	109.25	109.25	103.00
96.500	102.00	104.00	112.00	107.00	108.25	109.75	116.25
110.25	100.00	106.75	104.75	112.50	109.25	106.75	104.00
114.25	110.50	105.25	115.00	104.75	105.50	109.00	101.25
105.50	106.25	105.75	113.25	115.25	113.25	109.00	118.00
104.25	115.50	119.25	113.25	104.25	103.75	114.00	112.25
110.75	112.50	114.50	114.25	112.75	120.75	104.50	109.00
105.25	112.75	108.25	111.00	99.000	106.00	108.25	112.75
113.25	112.25	109.00	102.50	107.50	107.75	116.75	109.00
114.25	109.75	115.75	113.50	109.75	112.75	114.25	119.25
108.50	119.50	113.50	116.25	107.25	109.75	107.00	117.75
115.50	107.50	111.00	108.50	108.25	103.00	109.25	122.50
116.50	114.50	114.25	102.50	109.50	110.00	100.75	118.25

- ◇ Arquivo de entrada de dados (UNIT 5) – Informações referentes às estruturas que serão refinadas e dos parâmetros de ajuste do perfil; Modelo mostrado na janela abaixo;

A1500 - Bloco de notas									
Arquivo Editar Pesquisar Ajuda									
A1300	15%Mn-35%CO	CASE	ALUMINATE-CORUNDUM-MANGANESE-COBALT	18.07.02					
0	5	1	0	0	1	0	1	0	0
00211	10000	10000	000						
1.54050	1.54430	.50000	90.0000	8.0000	.8000	1.0000	35.0000	.0000	
6	.10	.95	.95	.95	.95				
Al+3	.1000	.1200	26.9815						
.10000	9.74000	.30000	7.98000	.50000	5.69000	1.00000	2.33000	1.26043	
13									
.0000	.0068	.0000	.0000	.0000	1.0000	.0000	.0000	ZER DISP TRANS p q r t	
.0000	21.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	CODEWORDS	
-45.16	-931.68	-1681.99	-948.10	.00	.00	.00	.00	BACKGROUND	
31.0000	41.0000	120.5000	.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	CODEWORDS	
COBALT-MANGANESE	ALUMINIUM OXIDE							PHASE NUMBER 1	
7	8	1.0000	.00	.001.00	.00			#ATMS #FU AFQA PREFDIR ISWT	
F D 3 M								SPACE GROUP	
01	32	0-1	.24033	.24033	.24033	1.42518	.72125	LBL M NTYP x y z B So	
			60.20	60.20	60.20	.50	.51	CODEWORDS	
			.00058	.00058	.00058	-.00518		BETAS	
			.10	.10	.10	.10		CODEWORDS	
C01	8	CO+2	.12500	.12500	.12500	-4.65762	.38367	LBL M NTYP x y z B So	
			.00	.00	.00	.51	.51	CODEWORDS	
			.00175	.00175	.00175	-.00189		BETAS	

- ◇ Arquivo de saída dos resultados (UNIT 6) – resultados que serão gerados após a execução do programa.

Após sua execução, o programa pode gerar alguns arquivos. Os principais arquivos gerados que são suficientes para uma análise da estrutura são: o arquivo de resultados (UNIT 6), o arquivo de entrada de dados (UNIT 5), que após o programa ser executado terá atualizado todos os parâmetros que foram refinados; e o arquivo gráfico chamado Plotinfo. Este arquivo é usado no

programa gráfico DMPLOT [80] que acompanha o kit do programa DBWS98. O gráfico, gerado no DMPLOT, exibe as curvas dos dados observados pelo difratômetro, dos dados calculados pelo método de Rietveld e da diferença entre os dados observados e calculados, bem como outras informações de natureza cristalográfica do sistema.

### 3.2.4.3 Procedimentos no refinamento de estruturas

Inicialmente fixou-se a função pseudo-Voigt como a função do perfil e para as correções da orientação preferencial utilizou-se a função March-Dollase. A Tabela 3.2 mostra a seqüência que se utilizou no refinamento da estrutura.

Tabela 3.2. **Seqüência de refinamento dos parâmetros.**

1 - Fator de escala
2 - Deslocamento da amostra
3 - 1º e 2º termos da radiação de fundo (background)
4 - Parâmetro de rede
5 - W (coeficiente da largura da meia altura)
6 - Posições atômicas (x, y, z)
7 - Número de ocupação (N)
8 - U e V (coeficientes da largura da meia altura)
9 - Fator térmico isotrópico (B)
10 - NA (Parâmetro do perfil)
11 - Termos seguintes da radiação de fundo
12 - Fator térmico anisotrópico
13 - Orientação preferencial

A partir dos dados refinados para o número de ocupação das estruturas, obteve-se os percentuais das concentrações dos íons de valências +2 em sítios tetraedrais e octaedrais.

A posição obtida para o oxigênio na estrutura foi inserida nas equações 2.13 e 2.14, para cálculo das distâncias interatômicas em cada um dos sítios tetraedrais e octaedrais.

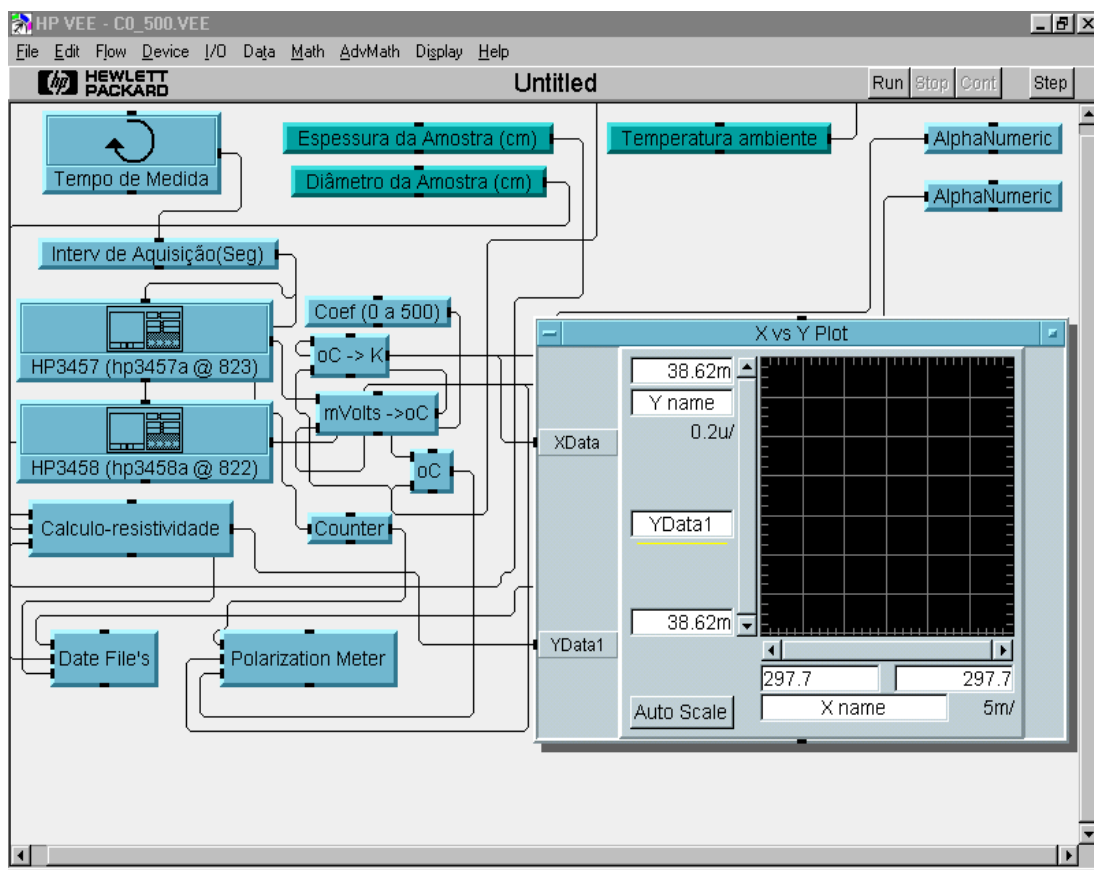
#### **3.2.4.4 – Aplicação dos eletrodos**

Nas faces das pastilhas foram aplicados eletrodos de Ag/Ag (pasta básica), efetuando-se com pincel, até que estivessem completamente cobertas pela tinta metálica. O processo de metalização da pasta de prata ou de Ag/Ag foi realizado a 600°C pôr 5 minutos [77].

#### **3.2.4.5 – Caracterização elétrica**

A caracterização elétrica foi realizada através dos ensaios em corrente contínua (dc), utilizando-se o método de 2 pontos ou de 2 terminais e em corrente alternada (ac) com o auxílio de Impedancímetros. Para coleta dos dados em corrente contínua (dc) utilizou-se os multímetros HP3457A e HP3458A, uma câmara de temperatura variável ( $T_{\max} = 723 \text{ K}$ ), um microcomputador com suporte HP-IB (placa) e o software “HPVEE 3.0” para interfaciar os equipamentos e auxiliar na coleta dos dados. A **figura 3.2** mostra a tela de manuseio do software HPVEE na coleta dos resultados de resistividade dc. Os dados obtidos em corrente alternada (ac) foram coletados utilizando-se o impedancímetro o HP4192A (5Hz – 13MHz) acoplado a uma câmara de temperatura.





**Figura 3.2.** Tela mostrando um sistema de coleta de dados da resistividade dc em função da temperatura através do software HPVEE.



## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 – ATD – ATG

O perfil típico de ATD (Differential Thermal Analysis) e ATG (Thermogravimetric Analysis), para as amostras com conteúdo inicial à base do oxalato de manganês-cobalto e manganês-cobre, são mostrados nas figuras 4.1 e 4.2. As decomposições químicas do material foram verificadas na faixa de temperatura de calcinação entre 100 e 800 °C. Nas figuras verificou-se a decomposição do precursor para a reação de formação das fases  $\text{MnO} \cdot \text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MnO} \cdot \text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ .

A curva de DTA do material formulado com 50%CoO e 50%MnO na  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , da **figura 4.1**, mostra a decomposição do oxalato de cobalto-manganês em torno de 222,4 °C (indicado pelo primeiro pico) para a formação do óxido (CoO). Esta reação ocorreu juntamente com a redução de, aproximadamente, 15% do peso real da amostra conforme se verifica na curva de TG. No pico exotérmico à 415,4 °C verifica-se a formação do óxido de manganês ( $\text{MnO}_2$ ), a partir da decomposição do oxalato existente. A curva de TG mostra uma perda de aproximadamente 40% do peso real da amostra ao final destas reações.

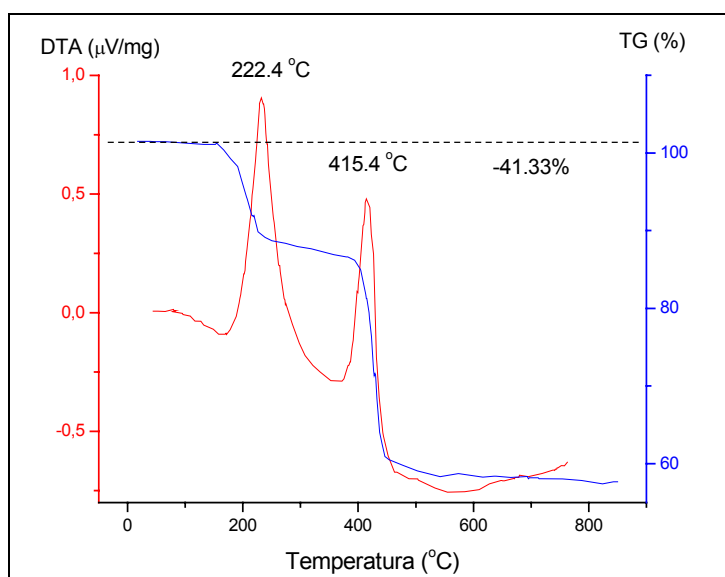


Figura 4.1. Curvas de DTA e TG; Conteúdo oxalato de cobalto, oxalato de manganês e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

A análise do perfil DTA da figura 4.2 mostra a decomposição a aproximadamente 176,2 °C do oxalato de cobre para a formação do óxido (CuO), representado por um pico exotérmico acompanhado por uma redução de 10% do peso real da amostra. Um outro pico exotérmico é verificado a aproximadamente 415,4 °C que é atribuído à decomposição do oxalato existente para a formação do óxido (MnO<sub>2</sub>). Esta reação foi acompanhada por uma redução de aproximadamente 40% do peso real da amostra.

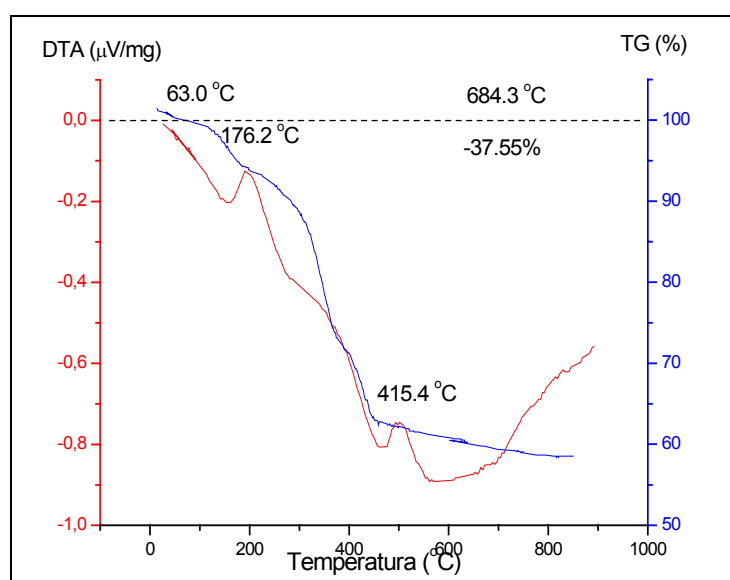


Figura 4.2. Curvas de DTA e TG; Conteúdo oxalato de cobre, oxalato de manganês e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

As temperaturas verificadas de formação dos óxidos, estão de acordo com os resultados obtidos por Della [81] que obteve resultados semelhantes para a decomposição do oxalato de cobre e, também, por Stobbe e co-autores [82]. Uma pequena variação foi observada nas temperaturas de decomposição, sendo atribuída às diferenças na estequiometria dos compostos.

## 4.2 – SISTEMA ÓXIDO [(x)(MnO)]•[(1-x)(CoO)]•[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]

### 4.2.1 – Difração de Raios - X

A figura 4.3 mostra o perfil típico de difração de raios-X das amostras com composição [(x)(MnO)]•[(1-x)(CoO)]•[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], sinterizadas à temperatura de

1773 K por 5 horas. Uma identificação prévia de duas fases foi verificada nas amostras. A confirmação da fase espinélio foi verificada com a análise quantitativa das fases realizada utilizando-se o método de Rietveld, como mostra a seção seguinte.

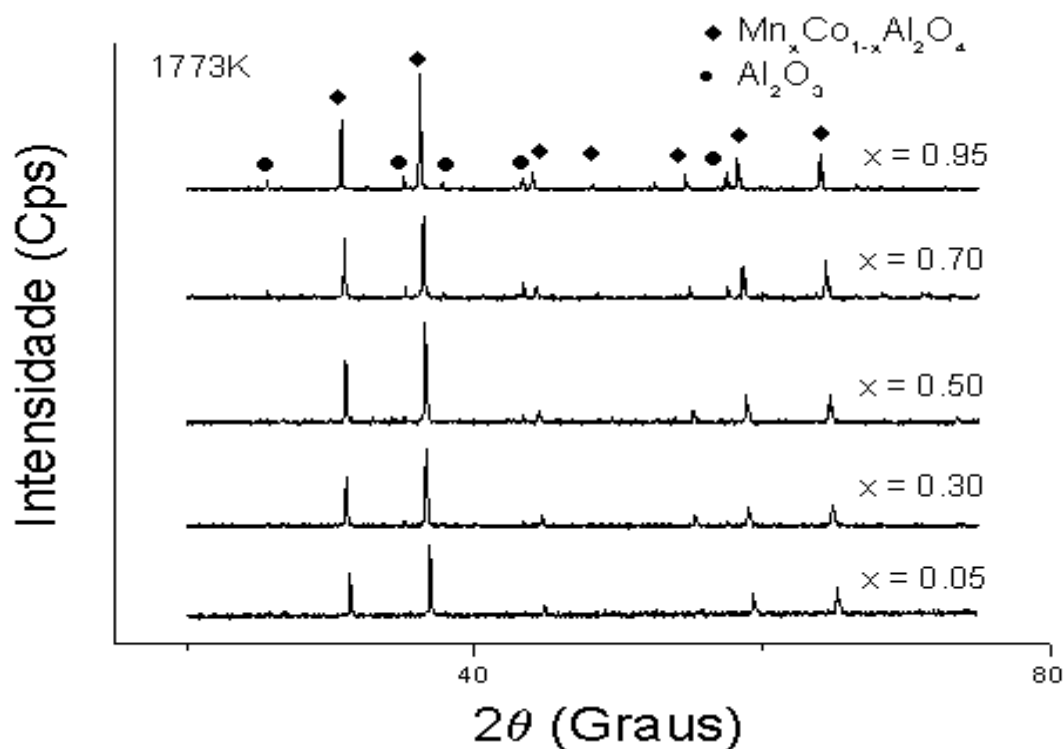


Figura 4.3. Perfil de difração de raios-X para as amostras das várias composições sinterizadas à 1773 K; espinélio  $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ , para  $0,05 \leq x \leq 0,95$ .

As amostras sinterizadas nas temperaturas de 1273 K e 1573 K têm seus difratogramas mostrados nas figuras do **apêndice A**. Todos os difratogramas mostraram uma aparência de perfil para duas fases presentes, sendo uma destas fases sempre correspondente a uma pequena quantidade da alumina em excesso.

#### 4.2.2 – Refinamento da Estrutura

Através do método de refinamento de Rietveld realizou-se o ajuste estrutural das fases formadas nas amostras. A figura 4.4 exibe um difratograma típico obtido no ajuste da estrutura no perfil de difração para uma amostra com a composição  $[(x)(\text{MnO})] \cdot [(1-x)(\text{CoO})] \cdot [\text{Al}_2\text{O}_3]$ , considerando um percentual molar de 50% tanto para o óxido de manganês quanto para o óxido de cobalto ( $x = 0,50$ ). O ajuste da solução sólida espinélio no perfil confirmou, através dos dados calculados pelo método de Rietveld, a formação da fase espinélio  $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$  pertencente ao sistema cúbico de grupo espacial  $\text{Fd}3\text{m}$ .

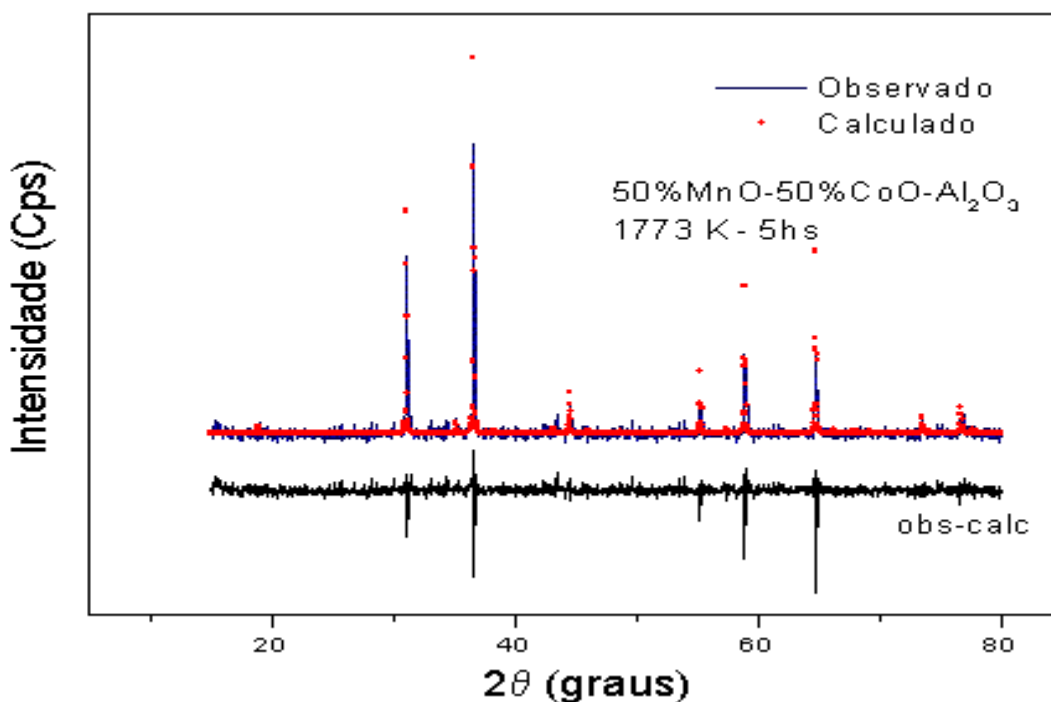


Figura 4.4. Difratogramas observado, calculado pelo método de Rietveld e a diferença entre estes dados; Amostra com conteúdo  $\text{Mn}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{Al}_2\text{O}_4$  sinterizada à  $1773\text{K}$ ; para  $0,05 \leq x \leq 0,95$ ; (obs-calc – dados observados menos calculados).

O refinamento da estrutura da solução sólida espinélio foi sugerido em todas as amostras sinterizadas nas temperaturas de  $1273\text{K}$ ,  $1573\text{K}$  e  $1773\text{K}$ . No apêndice B, encontram-se os difratogramas para as amostras sinterizadas à

1773K. No perfil de difração, tentou-se verificar a existência de outras fases como MnO, CoO e outros compostos com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, porém os resultados não foram satisfatórios. A estimativa realizada para o parâmetro de rede para outras fases espinélio como MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> convergiram para valores intermediários, revelando a formação solução sólida Mn<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

#### 4.2.2.1 – Análise quantitativa das fases

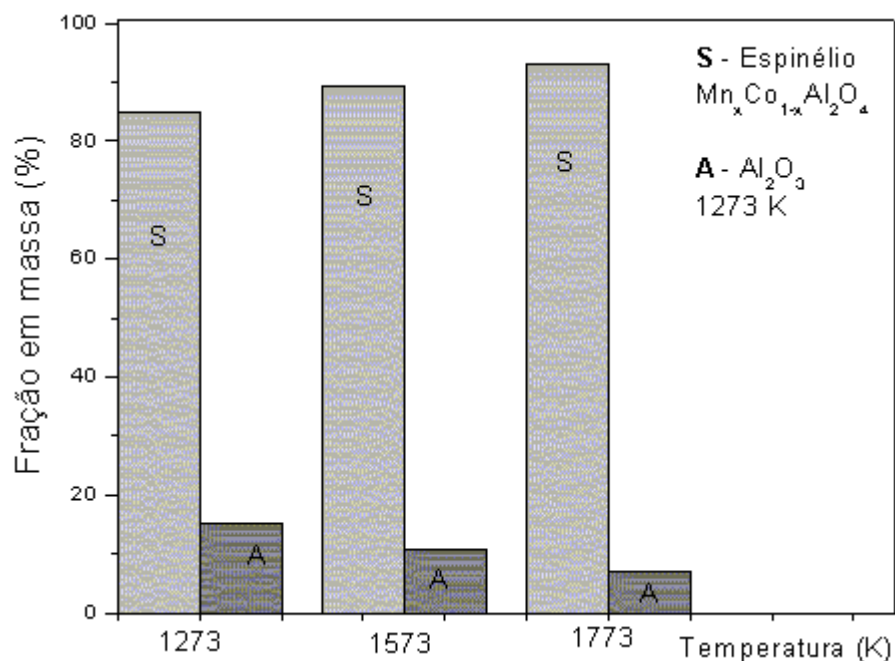
Os resultados obtidos para a análise quantitativa das fases presentes nas amostras com composição [(x)(MnO)]•[(1-x)(CoO)]•[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] em função da fração molar x (0,05 ≤ x ≤ 0,95) são mostrados na **tabela 4.1**.

**Tabela 4.1.** Resultado da análise quantitativa das fases para as amostras com composição [(x)(MnO)]•[(1-x)(CoO)]•[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] (0,05 ≤ x ≤ 0,95).

Fração x	1273 K		1573 K		1773 K	
	Fração em massa (%)					
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>x</sub> Co <sub>1-x</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>x</sub> Co <sub>1-x</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>x</sub> Co <sub>1-x</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
0,05	15,55	84,45	7,19	92,81	9,46	90,54
0,30	11,31	88,69	9,88	90,12	12,67	87,33
0,50	15,21	84,79	10,60	89,40	6,82	93,18
0,70	32,14	67,86	21,75	78,25	17,60	82,34
0,95	31,67	68,33	19,62	80,38	14,41	85,59

Os resultados apresentados na **tabela 4.1 mostram** a evolução da fase espinélio em função da temperatura e fração molar x. Verifica-se um ligeiro aumento da fração em massa dessa fase com o aumento da temperatura. Os resultados mostram uma maior quantidade do espinélio para as temperaturas mais altas. O aumento da concentração do óxido de manganês no sistema e o aumento da temperatura de sinterização podem estar mantendo a fase mais estável em altas temperaturas. **A figura 4.5** exibe um gráfico de barras que, claramente, mostra a evolução dessas fases quantificadas. O resultado foi obtido para amostras com fração molar x = 0,50. Verifica-se que o aumento na

concentração do óxido de manganês no sistema altera a proporção em massa do espinélio, proporcionalmente reduzindo a fração em massa da alumina.



**Figura 4.5.** Variação da fração em massa em função da temperatura para as fases presentes nas amostras formadas a partir dos componentes com percentuais de 50%MnO.50%CoO. $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### 4.2.2.2 – Parâmetros estruturais

Os resultados obtidos para os parâmetros estruturais como o parâmetro de rede, parâmetro posicional do oxigênio, distribuição dos cátions bivalentes (+2) nos sítios octaédricos e as distâncias interatômicas nestes sítios encontram-se nas tabelas 4.2 a 4.4 respectivamente. Na tabela 4.2 verifica-se o valor estimado para o parâmetro de rede  $a$  do espinélio  $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$  formado em várias composições. O fator temperatura praticamente não influenciou os resultados do parâmetro de rede. Podemos verificar que com o aumento do conteúdo do MnO no sistema um aumento proporcional nos valores do parâmetro de rede também é notado. Ao contrário, também verifica-se, que quando há uma maior quantidade do óxido de cobalto no sistema, há uma diminuição proporcional do parâmetro de rede. Este resultado tem como

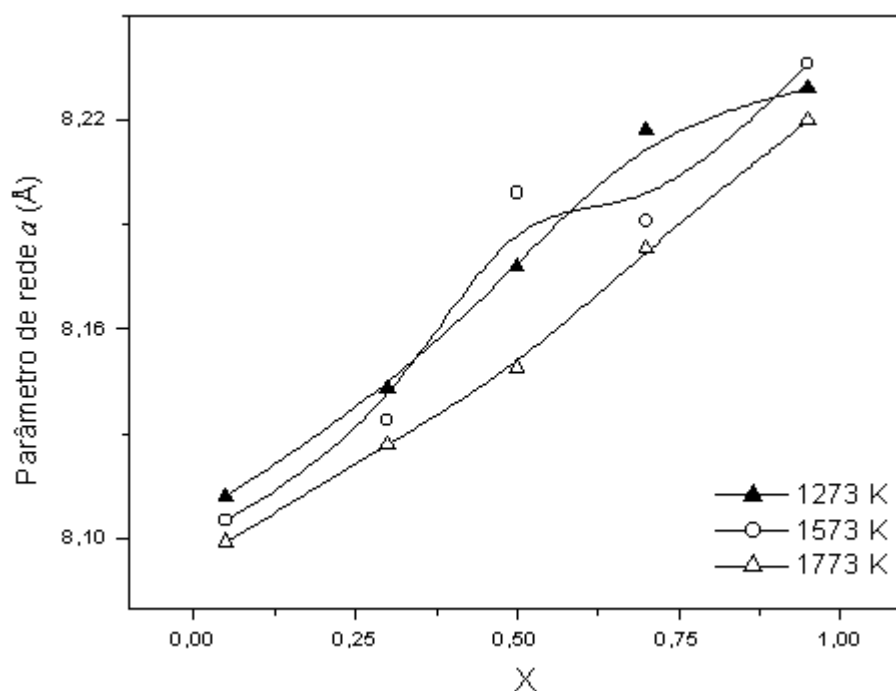


principal característica uma consequência direta do maior volume do  $Mn^{+2}$ , de raio iônico igual a 0,080 nm, que substitui ao  $Co^{+2}$ , de raio iônico 0,074 nm na estrutura do espinélio. Com isso, a célula unitária do espinélio, tendo agora em seus sítios a maioria dos íons  $Mn^{+2}$ , terá arestas maiores. Resultados semelhantes podem ser encontrados nas referências [83,84].

Tabela 4.2. Parâmetros de rede  $a$  obtidos para a fase solução sólida  $Mn_xCo_{1-x}Al_2O_4$  em função da temperatura e variação da composição do óxido de manganês.

Fração $x$	Temperatura (K)		
	1273	1573	1773
Parâmetro de rede $a$ (nm)			
0,05	0,8112(9)	0,8105(5)	0,8099(0)
0,30	0,8143(7)	0,8134(6)	0,8127(8)
0,50	0,8178(0)	0,8199(2)	0,8149(4)
0,70	0,8217(5)	0,8191(4)	0,8183(0)
0,95	0,8299(5)	0,8236(8)	0,8220(6)

A figura 4.6 mostra as curvas que representam o parâmetro de rede obtido em função da fração molar  $x$ . A relação entre o parâmetro de rede e a composição  $x$ , mostra que o parâmetro de rede aumenta com o aumento da quantidade  $x$ , de  $0,05 \leq x \leq 0,95$ , representado por uma interpolação convergindo para uma linearidade. A interpolação dos pontos obedece a lei de Vegard [41,85,86], que diz que o parâmetro de rede de uma solução sólida substitucional varia linearmente com a concentração dos elementos. Este resultado confirma a formação da solução sólida a partir do composto de  $[(x)(MnO)] \bullet [(1-x)(CoO)] \bullet [Al_2O_3]$ .



**Figura 4.6.** Parâmetro de rede  $a$  em função da quantidade  $x$ ; Amostra com conteúdo molar  $Mn_xCo_{1-x}Al_2O_4$ ;  $0,05 \leq x \leq 0,95$ .

A tabela 4.3 mostra os resultados dos parâmetros estruturais, posição do oxigênio (parâmetro  $u$ ) e fator de ocupação dos íons coordenados octaedralmente, estimados através do refinamento de Rietveld para a solução sólida formada a partir do sistema  $[(x)(MnO)] \cdot [(1-x)(CoO)] \cdot [Al_2O_3]$ . Os resultados obtidos para as pequenas concentrações dos íons bivalentes  $Mn^{+2}$  e  $Co^{+2}$ , coordenados octaedralmente mostram uma forte tendência destes íons por sítios tetraedrais. A maior concentração dos íons de cobalto nos sítios octaedrais pode indicar que a estrutura do espinélio está “parcialmente” invertida em relação a estes íons, se considerarmos que os íons de cobalto têm forte tendência aos sítios octaedrais. A menor concentração dos íons de manganês nos sítios octaedrais indica que a estrutura é “normal” em relação a este íon. Estes resultados são semelhantes aos obtidos por Jacob e Fitzner [84], onde mostram que a causa de uma concentração “fora do normal” para os íons de cobalto nos sítios octaedrais é uma consequência da adição do íon  $Mn^{+2}$  no sistema que causa uma suave redistribuição dos íons  $Co^{+2}$  nos sítios octaedrais. Isto ocorre devido a energia de preferência por sítios octaedrais ser

maior para o  $Mn^{+2}$  que desta forma determina a redistribuição dos íons de cobalto em outro sítio. A análise dos resultados em função dos diferentes tratamentos térmicos mostram que a distribuição dos cátions é praticamente independente da temperatura de sinterização conforme foi verificado por [Gillot et al. \[35\]](#).

**Tabela 4.3.** Fração de íons bivalentes,  $Mn^{2+}$  e  $Co^{+2}$ , em sítios octaedrais no espinélio  $Mn_xCo_{-x}Al_2O_4$ .

Fração x	Temperatura (K)								
	1273			1573			1773		
	Sítios B		Posição $u$ (Oxigênio)	Sítios B		Posição $u$ (Oxigênio)	Sítios B		Posição $u$ (Oxigênio)
$Mn^{+2}$	$Co^{+2}$	$Mn^{+2}$		$Co^{+2}$	$Mn^{+2}$		$Co^{+2}$		
0,05	0,06	0,19	0,2580(5)	0,06	0,18	0,2557(5)	0,07	0,20	0,2600(4)
0,30	0,06	0,17	0,2525(4)	0,06	0,16	0,2548(9)	0,04	0,22	0,2550(0)
0,50	0,08	0,20	0,2589(2)	0,06	0,17	0,2541(2)	0,06	0,17	0,2532(6)
0,70	0,07	0,20	0,2597(7)	0,06	0,17	0,2509(7)	0,06	0,18	0,2626(5)
0,95	0,08	0,19	0,2557(7)	0,07	0,15	0,2579(7)	0,06	0,18	0,2576(1)

A partir dos resultados exibidos na [Tabela 4.3](#) e considerando o raio do ânion  $O^{2-}$  igual a 0,138 nm, foram calculados os comprimentos das ligações octaedrais ou distâncias médias cátion-ânion nos sítios octaedrais e o raio octaedral, como mostra a [Tabela 4.4](#). Os valores foram obtidos utilizando-se a equação 2.14.

**Tabela 4.4.** Distância média das ligações cátion-ânion nos sítios octaedrais (B) e raio do interstício octaedral do espinélio  $Mn_xCo_{1-x}Al_2O_4$ .

Fração x	1273 K		1573 K		1773 K	
	$d_{BO}(nm)$	$r_{oct}(nm)$	$d_{BO}(nm)$	$r_{oct}(nm)$	$d_{BO}(nm)$	$r_{oct}(nm)$
0,05	0,3371	0,199	0,3396	0,201	0,3342	0,196
0,30	0,3451	0,207	0,3419	0,203	0,3424	0,204
0,50	0,3388	0,200	0,3454	0,207	0,3441	0,206
0,70	0,3395	0,201	0,3488	0,210	0,3346	0,196
0,95	0,3477	0,209	0,3424	0,204	0,3414	0,203

O resultado da Tabela 4.4 mostra que os interstícios octaedrais do espinélio  $Mn_xCo_{1-x}Al_2O_4$  são muito maiores para acomodar um aumento na proporção do íon  $Al^{+3}$  que tem  $r_{oct} = 0,0535$  nm. Como verificado na tabela 4.3, os íons  $Mn^{+2}$  e  $Co^{+2}$  têm forte preferência aos sítios tetraedrais. A substituição, no sistema, dos íon  $Co^{+2}$  por  $Mn^{+2}$  força uma igual quantidade dos íons  $Al^{+3}$  dos sítios tetraedrais para os sítios octaedrais.

**Tabela 4.5.** Distância média das ligações cátion-ânion nos sítios tetraedrais (A) do sistema espinélio  $Mn_xCo_{1-x}Al_2O_4$ .

Fração x	1273 K	1573 K	1773 K
	$d_{AO}(nm)$	$d_{AO}(nm)$	$d_{AO}(nm)$
0,05	0,0112	0,0080	0,0140
0,30	0,0034	0,0067	0,0056
0,50	0,0126	0,0058	0,0047
0,70	0,0138	0,0013	0,0179
0,95	0,0081	0,0112	0,0116

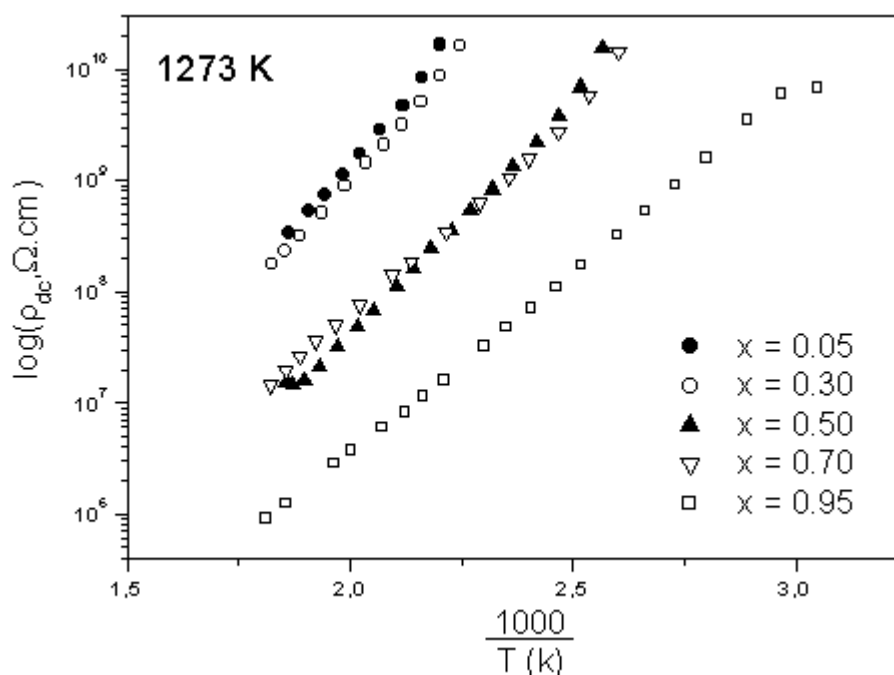
A Tabela 4.5 mostra o resultado da distância média das ligações cátion-ânion nos sítios tetraedrais. Os pequenos valores obtidos confirmam o menor percentual encontrado para concentração dos íons metálicos bivalentes  $Mn^{+2}$  e

$\text{Co}^{+2}$  nos sítios octaédricos, como se verificou, estes apresentam forte tendência a se posicionarem nos interstícios tetraédricos.

### 4.3.1 – Propriedades Elétricas e Dielétricas

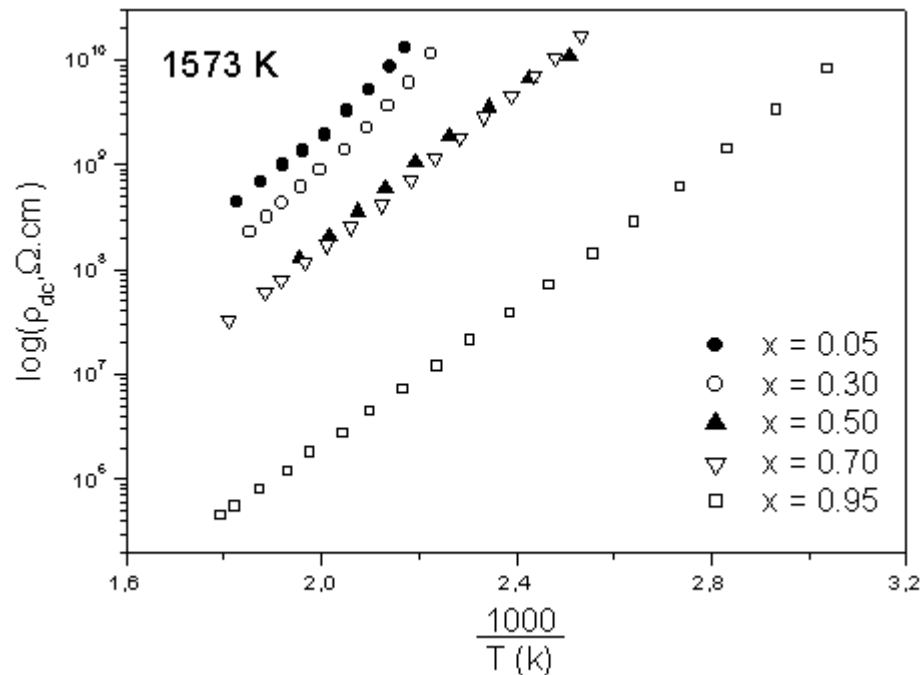
#### 4.3.2.1 – Condutividade DC

O logaritmo da resistividade d.c. ( $\rho_{dc}$ ) é plotado em função da temperatura de ensaio para as amostras da composição  $[(x)(\text{MnO})] \cdot [(1-x)(\text{CoO})] \cdot [\text{Al}_2\text{O}_3]$ ,  $0,05 \leq x \leq 0,95$ , sinterizadas a 1273 K, 1573 K e 1773 K, como mostra a [figura 4.7 a 4.9](#). O intervalo de temperatura do ensaio elétrico variou do ambiente até 550 K. A análise das [figuras \(4.7 a 4.9\)](#) indica que o **comportamento elétrico das** amostras é correspondente a um comportamento típico de semicondutores, quando submetidas a uma tensão DC, ou seja, a resistividade do material diminuiu exponencialmente em função da elevação na temperatura. O ajuste na curva  $\log [\rho \cdot T^{-1}]$  foi obtido para todas as amostras.



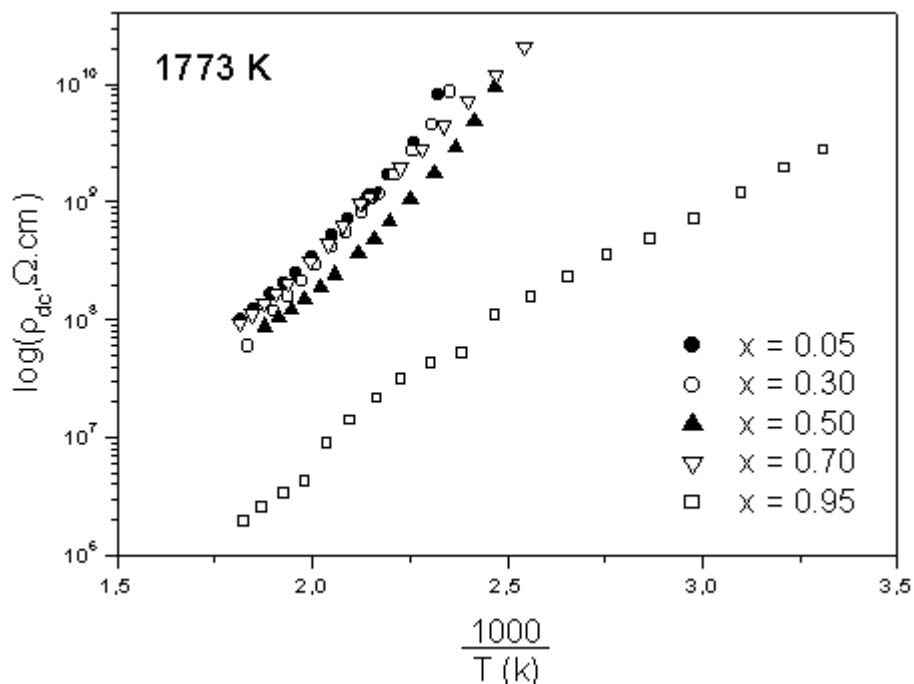
**Figura 4.7.**  $\text{Log}(\rho_{dc}; \Omega.\text{cm})$  versus  $10^3/T(\text{K})$ . Sistema óxido composto por  $[(x)(\text{MnO})] \cdot [(1-x)(\text{CoO})] \cdot [\text{Al}_2\text{O}_3]$ ;  $0,05 \leq x \leq 0,95$ .

O aumento da quantidade do óxido de manganês no sistema em função da diminuição do óxido de cobalto tem contribuído para uma redução nos valores da resistividade do sistema. Pode-se verificar que para  $x = 0,05$ , quando as amostras estavam com maior concentração do óxido de cobalto, o valor da resistividade  $\rho_{dc}$  atingiu um valor máximo (dentro da limitação que pode-se aferir no laboratório) para a temperatura de 470 K. O valor aproximado obtido para esta resistividade foi da ordem de  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ . Verificou-se uma variação na temperatura do ensaio, para 455 K e 420 K, na obtenção do valor máximo da resistividade para as amostras ( $x = 0,05$ ) sinterizadas à 1573 e 1773 K respectivamente. Este resultado pode ser comparado com o resultado da análise quantitativa das fases mostrado na tabela 4.1, onde se verifica que o aumento na temperatura de sinterização acarreta em uma redução na fração em massa da fase  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , aumentando a efetividade da fase espinélio. Conseqüentemente, as figuras 4.7 a 4.9 mostram uma aproximação gradativa das curvas de  $\rho_{dc}$  em função da temperatura de sinterização para as amostra com  $x = 0,05$ ,  $x = 0,30$ ,  $x = 0,50$  e  $x = 0,70$ . Para as amostras com  $x = 0,95$  verifica-se que a curva  $\rho_{dc} \times T$  está mais afastada das outras curvas indicando uma maior condutividade ou menores valores de resistividade. O resultado é atribuído ao óxido de manganês que está em maior quantidade quando  $x = 0,95$ , e apresenta-se como um melhor condutor quando comparado ao óxido de cobalto.



**Figura 4.8.** Curvas do  $\log \rho_{dc}$  em função de  $10^3/T(K)$ . Amostras com a composição formada pelos óxidos  $[(x)(MnO)] \cdot [(1-x)(CoO)] \cdot [Al_2O_3]$ ;  $0,05 \leq x \leq 0,95$ .

As variações  $\rho_{dc}$  apresentadas nas curvas das **figuras 4.7 a 4.9**, na faixa de temperatura do ambiente até 550 K, indica uma relação linear onde a resistividade obedece a equação de Arrhenius ( $\rho_{dc} = \rho_0 \exp[\Delta E_a/kT]$ ). onde  $\rho_0$  é a resistividade em 0 K (zero absoluto),  $\Delta E_a$  é a energia de ativação, k a constante de Boltzmann e T a temperatura (K). A partir da relação de Arrhenius, foram calculados os valores da energia de ativação em cada uma das curvas como mostrados **na tabela 4.6**.



**Figura 4.9.** Curvas do  $\log \rho_{dc}$  em função de  $10^3/T(K)$ . Amostras do composto por  $[(x)(MnO)] \cdot [(1-x)(CoO)] \cdot [Al_2O_3]$ ;  $0,05 \leq x \leq 0,95$ .

**Tabela 4.6.** Energia de ativação para o sistema óxido  $Mn_xCo_{1-x}Al_2O_4$

Fração	1273 K	1573 K	1773 K
X	$E_{ativ}$ (eV)	$E_{ativ}$ (eV)	$E_{ativ}$ (eV)
0,05	0,40	0,36	0,30
0,30	0,39	0,38	0,34
0,50	0,36	0,30	0,29
0,70	0,31	0,32	0,28
0,95	0,28	0,29	0,26

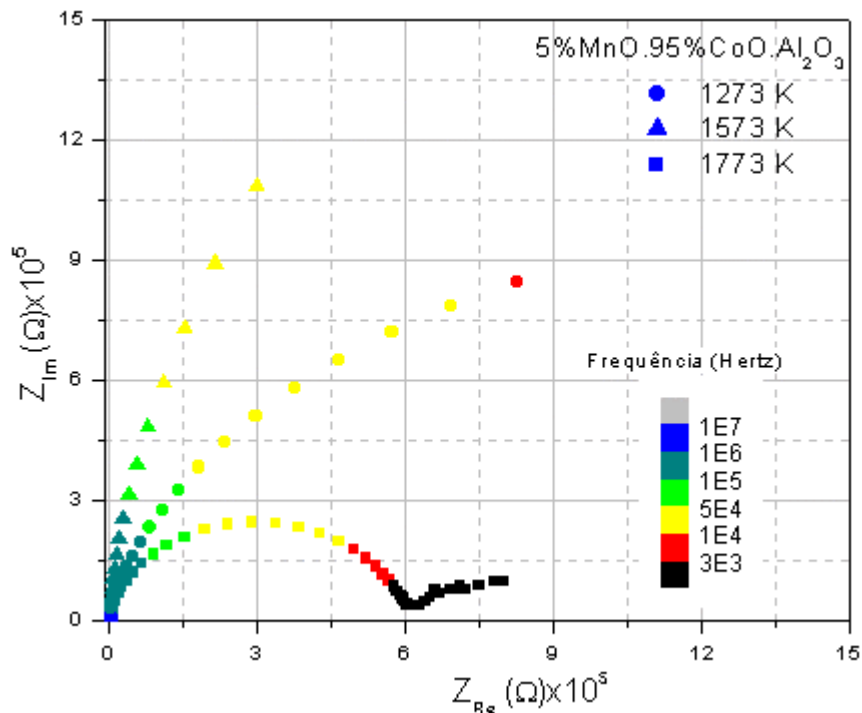
A **Tabela 4.6** mostra os valores calculados da energia de ativação que tem uma relação direta com o mecanismo de condução presente nas amostras. A energia de ativação foi obtida a partir da tangente das curvas mostradas nas figuras 4.7 a 4.7. As amostras sinterizadas nas temperaturas mais altas apresentaram menores valores, bem como quando se analisa em função do aumento da quantidade do óxido de manganês. Este resultado está relacionado à estabilidade em temperaturas mais altas e a natureza mais condutora do óxido de manganês em relação ao óxido de cobalto.



O valor médio da energia de ativação para estas amostras encontram-se em torno de 0,35 eV, conforme pode-se calcular dos dados da **Tabela 4.6**. Este resultado indica que o mecanismo de condução predominante é devido ao mecanismo *hopping* de **elétrons** [48,87,88], onde o aumento dos íons de manganês no sistema favorece às trocas entre os íons  $Mn^{+2}$  e  $Mn^{+3}$  favorecendo ao processo de condução. A maior concentração dos íons de cobalto com a possível presença do  $Co^{+3}$  nos sítios octaedrais (B) tende a inibir o *hopping* de elétrons entre os íons inibe  $Mn^{+2}$  e  $Mn^{+3}$ .

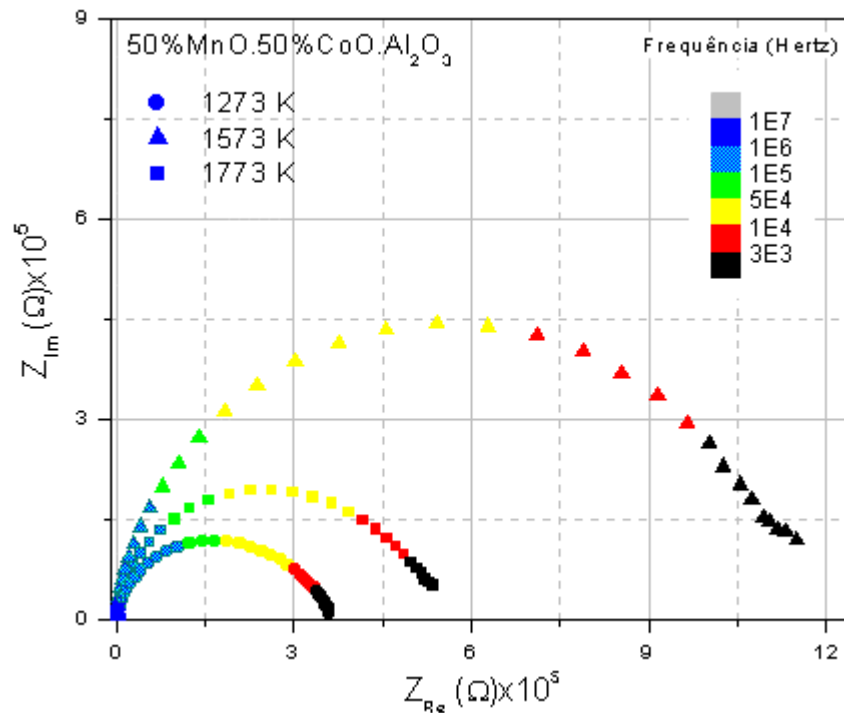
#### 4.2.3.2 – Condutividade AC

A resposta elétrica das amostras, com conteúdo  $Mn_xCo_{1-x}Al_2O_4$  ( $0,05 \leq x \leq 0,95$ ), ao potencial aplicado em corrente alternada foi estudada através da espectroscopia de impedância. Diagramas típicos de impedância são mostrados **nas figuras 4.10 a 4.12 para**  $x = 0,05, 0,50$  e  $0,95$  para a temperatura de ensaio de 623 K. De acordo com as figuras, verifica-se que as mudanças no comportamento elétrico das amostras estão completamente relacionadas à temperatura de sinterização e à adição de MnO no sistema. A curva de impedância complexa mostrada na **figura 4.10 corresponde** às amostras com a menor quantidade de MnO. A análise mostra que há uma considerável variação no comportamento elétrico da amostra em função da temperatura de sinterização. Para as amostras sinterizadas à 1773 K verifica-se a formação de um semicírculo onde o resultado da utilização da **equação 2.10** mostra a resistividade do grão e do contorno da ordem de  $10^5 \Omega$ , quando consideramos uma frequência tendendo a zero,  $\omega \rightarrow 0$ .



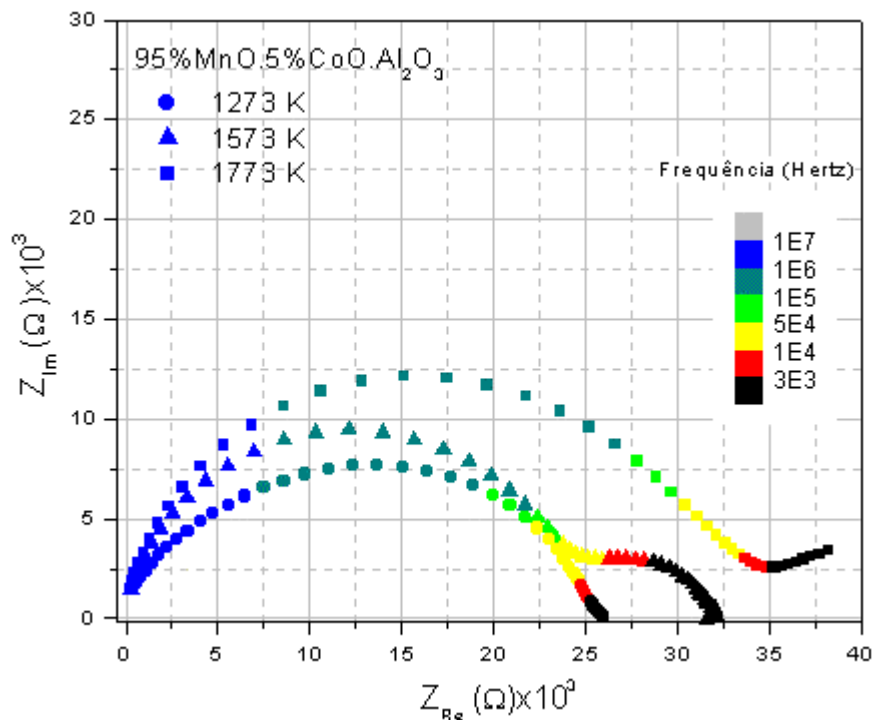
**Figura 4.10.** Diagrama de impedância-complexa das amostras do sistema [(x)(MnO)]•[(1-x)(CoO)]•[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] (5%MnO e 95% CoO) para as temperaturas de 623 K. Detalhe para a formação do semicírculo para amostras sinterizadas à 1773 K.

A figura 4.11 mostra uma definição de três semicírculos em função da temperatura de sinterização. Os resultados indicam uma clara variação da resposta elétrica das amostras em função da adição do óxido de manganês no sistema, bem como em relação às diferentes temperaturas de sinterização. De acordo com Fan e Sale [90] a variação nos tamanhos dos semicírculos está relacionada ao tamanho de grão (crescimento) na amostra, observação que também foi feita por Florio e Muccillo [91]. Este comportamento também é observado nos resultados da figura 4.12.



**Figura 4.11.** Diagrama de impedância-complexa; amostras do sistema  $[(x)(\text{MnO})] \cdot [(1-x)(\text{CoO})] \cdot [\text{Al}_2\text{O}_3]$  (50% MnO e 50% CoO). Dados coletados à 623 K. Detalhe para a formação do semicírculo para todas as amostras.

A definição do volume da resistividade do grão e do contorno de grão mostra claramente, através das figuras, que a adição do MnO no sistema causou uma redução da resistividade, como se verifica na posição dos interceptos na análise das **figuras 4.10 a 4.12** para a frequência  $\omega \rightarrow 0$ . **A figura 4.12** é o resultado da impedância complexa do sistema com o maior percentual de MnO (95% para 5% de CoO). Os resultados mostram que não só houve uma redução significativa da resistividade do grão e contorno de grão ( $\omega \rightarrow 0$ ), bem como para as amostras sinterizadas à 1573K, a curva de impedância apresentou uma formação de um segundo semicírculo em baixa frequência que representa as contribuições do contorno de grão nas propriedades elétricas enquanto que o semicírculo em altas frequências correspondem às contribuições do **grão [9,11,12,55,92,93]**.



**Figura 4.12.** Diagrama de impedância-complexa; amostras do sistema  $[(x)(\text{MnO})] \cdot [(1-x)(\text{CoO})] \cdot [\text{Al}_2\text{O}_3]$  (95%MnO e 5% CoO). Dados coletados à 623 K. Detalhe da formação do segundo semicírculo as amostras sinterizadas à 1573.

A evolução das curvas de impedância em função do aumento do óxido de manganês no sistema mostrou que as sinterizações à 1273 K favoreceram para a redução nas resistividades atribuídas ao grão e ao contorno de grão para  $\omega \rightarrow \infty$  e  $\omega \rightarrow 0$  respectivamente. Esse resultado pode estar relacionado à formação do aluminado  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$  que termodinamicamente é favorecido nesta temperatura. As demais figuras do sistema com os respectivos diagramas de impedância encontram-se no **apêndice B**.

As resistências da amostra  $R^{\rightarrow\infty}$  (para frequência tendendo ao infinito) e  $R^0$  (para frequência tendendo a zero) para o grão ( $R_g$ ) e a soma da resistência no grão e no contorno de grão ( $R^{\rightarrow 0} = R_g + R_{cg}$ ) respectivamente, foram determinadas a partir dos interceptos das curvas de impedância com o eixo da impedância real ( $Z_{Re}$ ). **A tabela 4.7**, mostra os resultados obtidos para todas as temperaturas de sinterização. Em alguns casos, não foi possível a obtenção

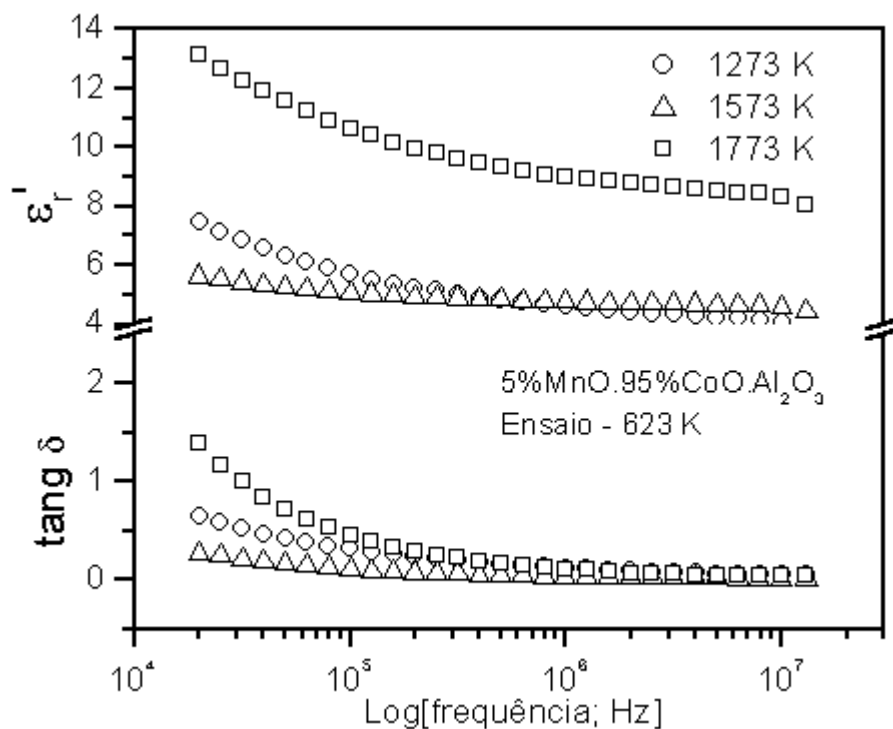
destes interceptos devido à limitação dos equipamentos de coleta de dados. Uma aproximação da condutividade no contorno de grão ( $\sigma_{cg}$ ) foi obtida como mostra a última coluna da [tabela 4.7](#).

**Tabela 4.7.** Resultados de Impedância para as amostras do sistema [(x)(MnO)]•[(1-x)(CoO)]•[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] (0,05 ≤ x ≤ 0,95).

1273 K				
Fração x	$R^{\rightarrow\infty}(\Omega)$	$R^{\rightarrow 0}(\Omega)$	$R_{cg}(\Omega)$	$\approx \sigma_{cg}(\mu\Omega^{-1})$
0,05	110	2,55E6	2,55E6	0,39
0,30	94	2,07E6	2,07E6	0,48
0,50	159	3,74E5	3,74E5	2,66
0,70	--	--	--	--
0,95	630	2,63E4	2,56E4	38,9
1573 K				
Fração x	$R^{\rightarrow\infty}(\Omega)$	$R^{\rightarrow 0}(\Omega)$	$R_{cg}(\Omega)$	$\approx \sigma_{cg}(\mu\Omega^{-1})$
0,05	--	--	--	--
0,30	--	--	--	--
0,50	62	11,3E5	11,3E5	0,88
0,70	75	9,6E5	9,4E5	1,06
0,95	285	32,1E3	31,8E3	31,4
1773 K				
Fração x	$R^{\rightarrow\infty}(\Omega)$	$R^{\rightarrow 0}(\Omega)$	$R_{cg}(\Omega)$	$\approx \sigma_{cg}(\mu\Omega^{-1})$
0,05	64	6,1E5	6,1E5	1,6
0,30	42	12,2E5	12,2E5	0,82
0,50	68	52,2E5	52,2E5	0,19
0,70	47	14,3E5	14,3E5	0,69
0,95	275	0,34E5	0,33E5	30,3

A obtenção destes dados foi realizada de acordo com o circuito equivalente, como mostrado na [figura 2.9](#), para a combinação de dois circuitos individuais conectados em série. Considerando-se uma resistência do grão muito pequena quando comparada ao contorno de grão (verificado na [tabela](#)

4.7) e, ainda, a capacitância (elemento do circuito equivalente) desprezível. Este procedimento foi realizado para todas as amostras nas variadas composições que foram estudadas neste trabalho. A condutividade aproximada encontrada para o contorno de grão, indicou maiores valores, ou seja, neste sistema a condutividade mais efetiva foi para  $x = 0,95$  quando o sistema é composto com o maior percentual do óxido de manganês.

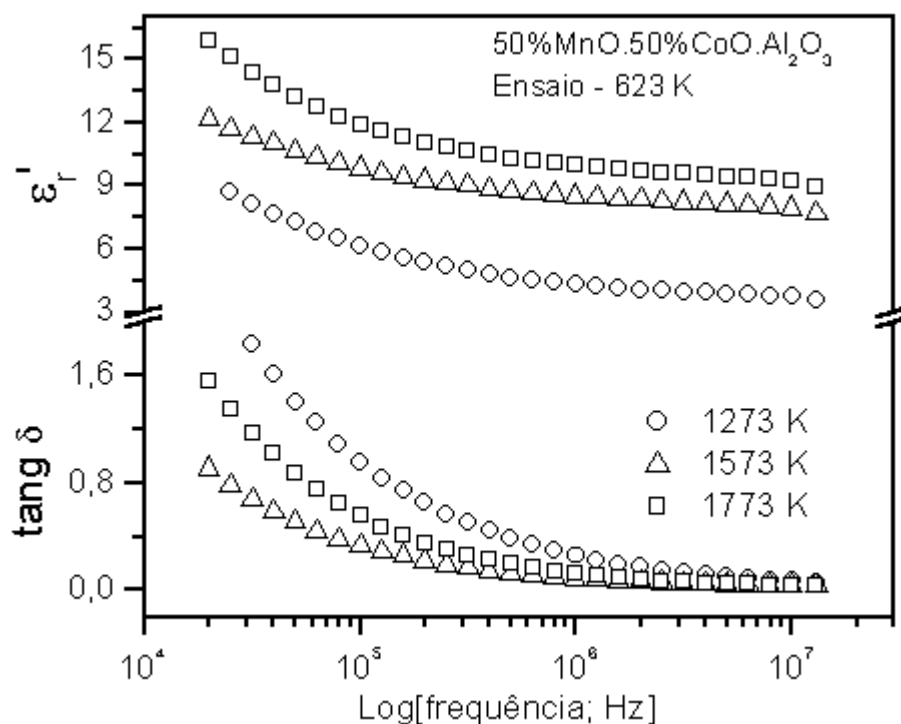


**Figura 4.13.** Curvas da permissividade real e da tangente de perda em função do log [frequência; Hz].

A permissividade relativa,  $\epsilon_r'$ , e a tangente de perda da permissividade,  $\tan \delta$ , foram calculadas a partir dos dados de impedância utilizando-se as relações da equação 2.9, conforme demonstrada por Abullah *et al* [8]. As figuras 4.13 a 4.15 mostram a variação da permissividade dielétrica relativa  $\epsilon_r'$  (parte superior) e da tangente de perda,  $\tan \delta$  (parte inferior) em função da variação da frequência e temperatura de sinterização, para o sistema  $[(x)(\text{MnO})] \cdot [(1-x)(\text{CoO})] \cdot [\text{Al}_2\text{O}_3]$  ( $x = 0,05, 0,50$  e  $0,95$ ). Os ensaios foram realizados à 623 K. A análise das curvas de  $\epsilon_r'$  e da tangente de perda,  $\tan \delta$ ,

mostra que os valores da tangente de perda e da permissividade aumentam em função da quantidade do óxido de manganês que é adicionado ao sistema.

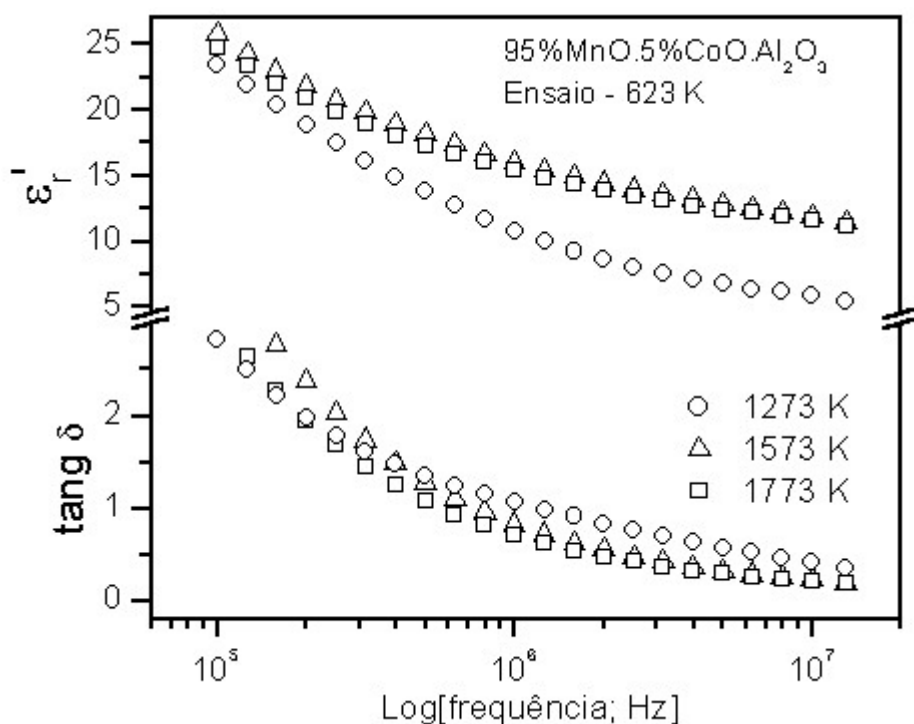
A figura 4.13 mostra que as amostras com 5%MnO-95%CoO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinterizadas à 1773 apresentaram os maiores valores de  $\epsilon_r'$  e de  $\text{tang } \delta$ . Shaikh et all. [64] verificou a existência da relação de proporcionalidade inversa entre os elementos  $\epsilon_r'$  e  $\text{tang } \delta$  com a resistividade da amostra. Isso claramente pode ser verificado em relação à resistividade  $\rho_{DC}$  das amostras do sistema, sinterizadas à 1773 K, onde apresentam-se mais condutivas em relação àquelas sinterizadas em temperaturas mais baixas, que diretamente podemos relacionar aos valores maiores obtidos para os parâmetros dielétricos.



**Figura 4.14.** Curvas da permissividade relativa real e da tangente de perda em função do log [frequência; Hz] e temperatura de sinterização.

As amostras contendo 50%MnO ( $x = 0,50$ ) mostraram também, como verificado para amostras com  $x = 0,05$ , maiores valores de  $\epsilon_r'$  e  $\text{tang } \delta$  para as amostras sinterizadas à 1773K conforme observado nas curvas da figura 4.14. A análise da tangente de perda dielétrica ( $\text{tang } \delta$ ) indica que as amostras com

os menores valores de  $\epsilon_r'$  apresentaram maiores valores para a  $\text{tang}\delta$ , como se verifica nas amostras sinterizadas à 1273 K. Uma análise da [equação 2.9](#) mostra que o resultado é coerente com esta equação considerando que a frequência angular está no denominador da equação da permissividade relativa. Verifica-se ainda que estes resultados dependem das dimensões da amostra (área da face “A”), como vemos na equação. Isto mostra que este parâmetro também influi consideravelmente nos resultados



**Figura 4.15.** Curvas da permissividade relativa real ( $\epsilon_r'$ ) e da tangente de perda ( $\text{tang}\delta$ ) em função do log [frequência; Hz] e temperatura de sinterização.

Curvas da permissividade real *versus* log [frequência; Hz].

Na [figura 4.15](#) encontram os resultados das propriedades dielétricas para as amostras com o maior percentual do óxido de manganês adicionado no sistema ( $x = 0,95$ ). De acordo com as curvas, pode-se verificar os maiores valores de  $\epsilon_r'$  e  $\text{tang}\delta$  no sistema óxido  $[(x)(\text{MnO})] \bullet [(1-x)(\text{CoO})] \bullet [\text{Al}_2\text{O}_3]$  ( $0,05 \leq x \leq 0,95$ ). Conseqüentemente este resultado confirma a menor resistividade na



amostra, em função do maior percentual do óxido de manganês que foi adicionado ao sistema (95%).

A diminuição da permissividade e da tangente de perda em função do aumento da frequência foi verificada em todas as figuras (figuras 4.13 a 4.15). Em frequências mais baixas ocorre uma redução mais rápida nos valores dos elementos dielétricos, com o aumento da frequência estes valores passam a reduzir suavemente tendendo para valores contínuos. Este comportamento é registrado em várias literaturas principalmente no tratamento de ferritas [8,63,64,94,95], consideram que esta variação da permissividade dielétrica com a frequência corresponde a um tipo de polarização interfacial identificada como o modelo de Maxwell-Wagner conforme descrito na seção 2.2.2. A polarização interfacial é determinada como a resultante de um “deslocamento local” de elétrons na direção do campo elétrico externo aplicado [8,63,64].

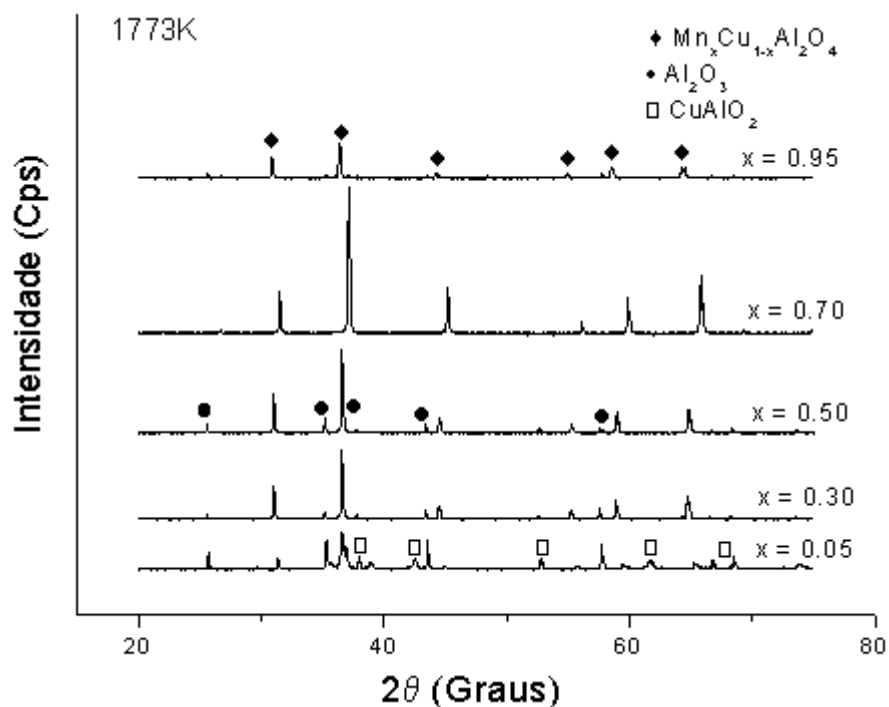
A adição do óxido de manganês no sistema proporcionou, como foi verificado, o aumento dos elementos dielétricos. Ravinder e Latha [95] mostraram (em uma situação semelhante para ferrita), que a adição do elemento de transição estará gerando um aumento dos íons divalentes no sistema que favorecem ao mecanismo de condução. As explicações do resultado para o sistema  $[(x)(\text{MnO})] \bullet [(1-x)(\text{CoO})] \bullet [\text{Al}_2\text{O}_3]$  apontam para uma forte correlação existente entre o mecanismo *hopping* de condução correspondente às trocas de elétrons nos íons  $\text{Mn}^{+2} \rightleftharpoons \text{Mn}^{+3}$  e  $\text{Co}^{+2} \rightleftharpoons \text{Co}^{+3}$  dos sítios tetraedrais para octaedrais, e o comportamento dielétrico dos materiais, onde sugere que os máximos valores apresentados pelos elementos dielétricos correspondem ao momento em que o campo elétrico externo aplicado é aproximadamente igual à frequência *hopping* dos elétrons.

### 4.3. – SISTEMA ÓXIDO $[(x)(\text{MnO})] \bullet [(1-x)(\text{CuO})] \bullet [\text{Al}_2\text{O}_3]$

#### 4.3.1 – Difração de Raios - X

Os difratogramas de difração de raios-X para as amostras com composições formadas a partir do sistema  $[(x)(\text{MnO})] \bullet [(1-x)(\text{CuO})] \bullet [\text{Al}_2\text{O}_3]$  ( $0,05 \leq x \leq 0,95$ ), sinterizadas à 1773 K são mostrados na figura 4.16. As fases

identificadas nessa temperatura de sinterização configuram como o sistema espinélio  $Mn_xCu_{1-x}Al_2O_4$ , a fase  $Al_2O_3$  e  $CuAlO_2$  em pequena proporção. A confirmação destas fases foi verificada com o refinamento das estruturas, bem como a análise quantitativa das fases e obtenção dos parâmetros estruturais que foram realizados utilizando-se o método de Rietveld.

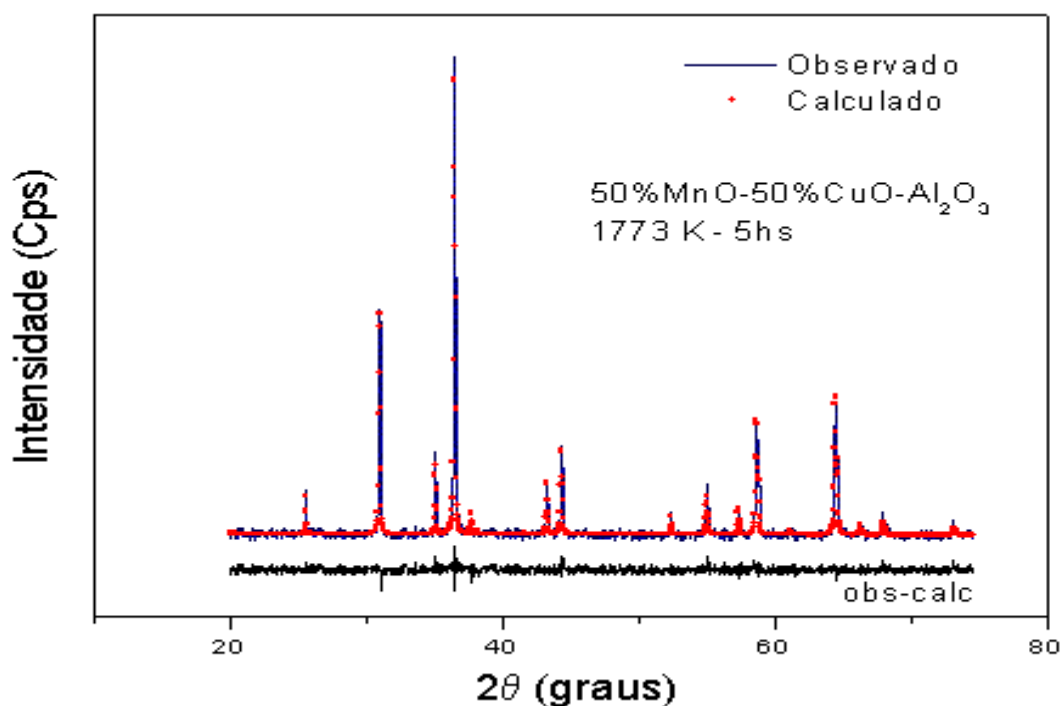


**Figura 4.16.** Perfil de difração de raios-X para amostras com composição  $[(x)(MnO)] \cdot [(1-x)(CuO)] \cdot [Al_2O_3]$ ,  $0,05 \leq x \leq 0,95$ , sinterizadas a 1773 K;

O sistema espinélio formado para a composição com  $x = 0,05$ , mostrou-se instável para a sinterização em alta temperatura (1773 K) devido ao maior conteúdo de cobre existente no sistema. Com isso houve uma decomposição deste sistema, dando surgimento ao óxido  $CuAlO_2$ . A análise quantitativa das fases presentes nas amostras para  $x = 0,05$ , sinterizadas à 1573K mostrou uma pequena quantidade em fração em massa da fase  $Cu_2O$ . Os resultados obtidos por **Gomes [78]** e **Vestena [77]** têm sugerido, ainda, a formação de uma fase líquida na sinterização desse sistema nessa temperatura. Os difratogramas para as amostras sinterizadas à 1273K e 1573 K são encontrados no **APENDICE A**

### 4.3.2 – Refinamento da Estrutura

A **figura 4.17 mostra** o difratograma de Rietveld para a amostra sinterizada a 1773, com percentual molar de 50%MnO e 50%CuO para o sistema composto por  $[(x)(\text{MnO})] \cdot [(1-x)(\text{CuO})] \cdot [\text{Al}_2\text{O}_3]$  ( $x = 0,50$ ). De acordo com o resultado da diferença entre os dados observados e calculados, verifica-se que as fases presentes nessa amostra, o espinélio  $\text{Mn}_x\text{CuO}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$  e a alumina  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (fases), foram ajustadas satisfatoriamente. O ajuste da solução sólida espinélio no perfil confirmou, através dos dados calculados pelo método de Rietveld, a formação de uma fase do sistema espinélio pertencente ao sistema cúbico de grupo espacial  $\text{Fd}3\text{m}$ .



**Figura 4.17.** Perfil dos dados observados e calculados pelo método de Rietveld e a diferença entre eles. Amostras com conteúdo molar  $\text{Mn}_{0.50}\text{Cu}_{0.50}\text{Al}_2\text{O}_4$  sinterizada à 1773; (obs-calc – dados observados menos calculados).

No apêndice B encontram-se outros difratogramas de Rietveld para algumas das amostras deste sistema, com o refinamento para até três fases

em algumas das amostras como mostram o resultados da análise quantitativa das fases na próxima seção.

#### 4.3.2.1 – Análise quantitativa das fases

A **tabela 4.8** mostra o resultado da análise quantitativa das fases para o sistema composto pelos óxidos  $[(x)(\text{MnO})] \bullet [(1-x)(\text{CuO})] \bullet [\text{Al}_2\text{O}_3]$ . Os resultados são apresentados em função da fração molar  $x$  ( $0,05 \leq x \leq 0,95$ ) e da temperatura de sinterização.

**Tabela 4.8. Resultado** da análise quantitativa das fases para as amostras com composição  $[(x)(\text{MnO})] \bullet [(1-x)(\text{CuO})] \bullet [\text{Al}_2\text{O}_3]$  ( $0,05 \leq x \leq 0,95$ ).

Fração x	1273 K			1573 K			1773 K		
	Fração em massa (%)								
	C	S	O	C	S	O	C	S	O
0,05	13,25	46,85	39,89	38,46	39,65	21,89	52,49	28,60	18,91
0,30	15,75	84,25	--	10,97	89,03	--	22,46	77,54	--
0,50	41,21	58,79	--	18,42	81,58	--	32,27	67,73	--
0,70	17,51	82,49	--	14,77	85,23	--	16,79	83,21	--
0,95	43,31	56,69	--	26,53	73,47	--	12,13	87,87	--

C  $\Rightarrow$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; S  $\Rightarrow$   $\text{Mn}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ ; O  $\Rightarrow$   $\text{CuAlO}_2$ ;

A evolução das fases presentes na amostra, claramente, indica que o sistema espinélio formado à base do óxido de cobre apresenta uma instabilidade decorrente do aumento da temperatura de sinterização. Verifica-se que as amostras com maior proporção de CuO ( $x = 0,05$ ) apresentaram formação da fase  $\text{CuAlO}_2$  em todas as temperaturas de sinterização. A decomposição do sistema espinélio a base de cobre em função da temperatura estava prevista, de acordo com os resultados apresentados por Della [81] e outros dados da literatura [77,78]. As amostras sinterizadas à 1573 K, para  $x = 0,05$ , foram sugeridas para o refinamento considerando a presença de 4 fases.

O resultado quantitativo obtido para a fase  $\text{Cu}_2\text{O}$  não representou uma quantidade muito significativa, bem como o seu refinamento, que apresentou índices de qualidade não muitos satisfatórios. A sugestão desta fase no refinamento foi seguida, de acordo com os resultados qualitativos de identificação das fases que mostrou a presença possível desta fase.

#### 4.3.2.2 – Parâmetros estruturais

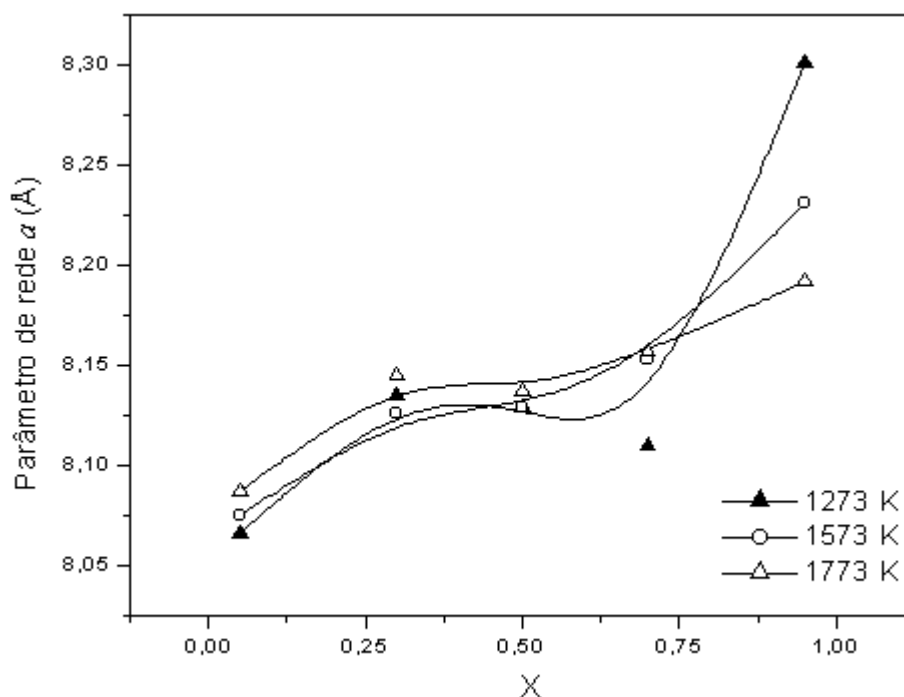
A **tabela 4.9 mostra** os valores estimados para o parâmetro de rede do sistema espinélio  $\text{Mn}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$  nas amostras com  $0,05 \leq x \leq 0,95$ . Os valores mostram que há um aumento do parâmetro de rede  $a$  com o aumento na quantidade  $x$ .

**Tabela 4.9. Parâmetros** de rede obtidos para a solução sólida  $\text{Mn}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$  em função da temperatura e variação da composição  $x$ .

Fração $x$	Temperatura (K)		
	1273	1573	1773
	Parâmetro de rede $a(\text{nm})$		
0,05	0,8066(0)	0,8075(9)	0,8087(8)
0,30	0,8135(8)	0,8126(6)	0,8145(2)
0,50	0,8129(8)	0,8129 (4)	0,8127(7)
0,70	<b>0,8110(2)</b>	<b>0,8153(1)</b>	<b>0,8157(6)</b>
0,95	0,8301(8)	0,8231(4)	0,8192(0)

A **figura 4.18 mostra** um comportamento relativamente anômalo, onde se verifica um crescimento não-linear do parâmetro de rede. Um comportamento semelhante foi registrado por **Rana et.al [37]**, no estudo da substituição dos pequenos íons Cu pelos grandes íons de Mn em ferritas. Este resultado pode ser relacionado a uma grande quantidade dos íons de  $\text{Cu}^{+2}$  (0,073nm) que estejam sendo forçados a ocuparem os sítios octaedrais juntamente com alguns poucos íons de  $\text{Mn}^{+2}$  (0,080 nm), considerando que a maioria destes

tem forte tendência aos sítios octaedrais. A análise dos resultados mostra que a anomalia na curva do parâmetro de rede  $a$  em função do aumento de  $x$  é configurada por um pequeno desvio da linearidade, causado pela distribuição dos cátions na estrutura.



**Figura 4.18.** Parâmetro de rede da fase espinélio  $Mn_xCu_{1-x}Al_2O_4$  ( $0,05 \leq x \leq 0,95$ ) em função da quantidade  $x$ .

O parâmetro da posição do oxigênio (parâmetro  $u$ ) e o fator de ocupação dos íons coordenados octaedralmente foram estimados a partir dos dados refinados pelo método de Rietveld conforme mostra a tabela 4.10. Pequenas concentrações dos íons  $Mn^{+2}$  nos sítios octaedrais foram verificadas, e a relação de inversão da estrutura  $Mn_xCu_{1-x}Al_2O_4$  em função da presença destes íons nos sítios octaedrais é praticamente inexistente. Os íons de  $Cu^{+2}$  apresentaram proporção maior de concentração nos sítios octaedrais. Este resultado pode ser considerado como uma consequência da forte tendência dos íons  $Mn^{+2}$  em ocuparem os sítios octaedrais, bem como, de acordo com Areán [36] estes íons apresentam uma tendência relativamente suficiente para estarem ocupando os sítios octaedrais nas condições dos sistemas de

aluminatos binários como no caso do  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ . Os resultados variáveis para a concentração dos íons de  $\text{Mn}^{2+}$  principalmente nos sítios octaedrais, principalmente os valores maiores, segundo Ziólkowski et al. [40], isso pode estar ocorrendo devido as transições existentes dos íons  $\text{Mn}^{2+}$  para  $\text{Mn}^{3+}$  já que este íon tem forte tendência por sítios octaedrais.

**Tabela 4.10.** Fração de íons bivalentes,  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{+2}$ , em sítios octaedrais e o parâmetro posicional ( $u$ ) do oxigênio no espinélio  $\text{Mn}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ .

Fração x	Temperatura (K)								
	1273			1573			1773		
	Sítios B		Posição $u$ (Oxigênio)	Sítios B		Posição $u$ (Oxigênio)	Sítios B		Posição $u$ (Oxigênio)
$\text{Mn}^{+2}$	$\text{Cu}^{+2}$	$\text{Mn}^{+2}$		$\text{Cu}^{+2}$	$\text{Mn}^{+2}$		$\text{Cu}^{+2}$		
0,05	0,041	0,34	0,25348	0,021	0,42	0,25056	0,17	0,49	0,25022
0,30	0,043	0,65	0,25639	0,013	0,60	0,25772	0,054	0,54	0,25569
0,50	0,003	0,55	0,25250	0,006	0,56	0,25281	0,007	0,54	0,25330
0,70	0,012	0,56	0,25352	0,011	0,42	0,25098	0,009	0,54	0,25097
0,95	0,057	0,25	0,25593	0,073	0,22	0,25473	0,053	0,36	0,25779

As distâncias médias Cátio-Ânion nos octaedrais e o raio octaedral deste interstício foram estimados para o sistema espinélio  $\text{Mn}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_3$  e os resultados estão na tabela 4.11. Os valores obtidos para  $d_{BO}$  foram deduzidos conforme equação (2.14). Os valores do  $r_{\text{oct}}$  foram obtidos considerando raio do ânion  $\text{O}^{2-}$  igual a 0,138 nm.

Os valores encontrados para os raios dos interstícios octaedrais são muito maiores em relação aos íons de  $\text{Al}^{+3}$  de  $r_{\text{oct}} = 0,0535$  nm, de  $\text{Mn}^{+3}$  de  $r_{\text{oct}} = 0,066$  nm e  $\text{Cu}^{+2}$  de  $r_{\text{oct}} = 0,73$  nm, com isso, além da energia de preferência pelos sítios, há uma probabilidade maior destes íons se acomodarem nestes. A adição do íon  $\text{Mn}^{+2}$  em substituição ao íon  $\text{Cu}^{+2}$ , força uma igual quantidade de íons  $\text{Al}^{+3}$  e  $\text{Cu}^{+2}$  dos sítios tetraedrais para os sítios octaedrais.

**Tabela 4.11.** Distâncias médias Cátion-ânion nos sítios octaedrais (B) da estrutura cúbica do espinélio  $Mn_xCu_{1-x}Al_2O_4$ .

Fração x	1273 K		1573 K		1773 K	
	$d_{BO}(nm)$	$r_{oct}(nm)$	$d_{BO}(nm)$	$r_{oct}(nm)$	$d_{BO}(nm)$	$r_{oct}(nm)$
0,05	0,3405	0,202	0,3444	0,206	0,3452	0,207
0,30	0,3400	0,202	0,3338	0,195	0,3412	0,203
0,50	0,3444	0,206	0,3440	0,206	0,3433	0,205
0,70	0,3418	0,203	0,3464	0,208	0,3456	0,207
0,95	0,3475	0,209	0,3460	0,208	0,3407	0,202

### 4.3.3 – Propriedades Elétricas e Dielétricas

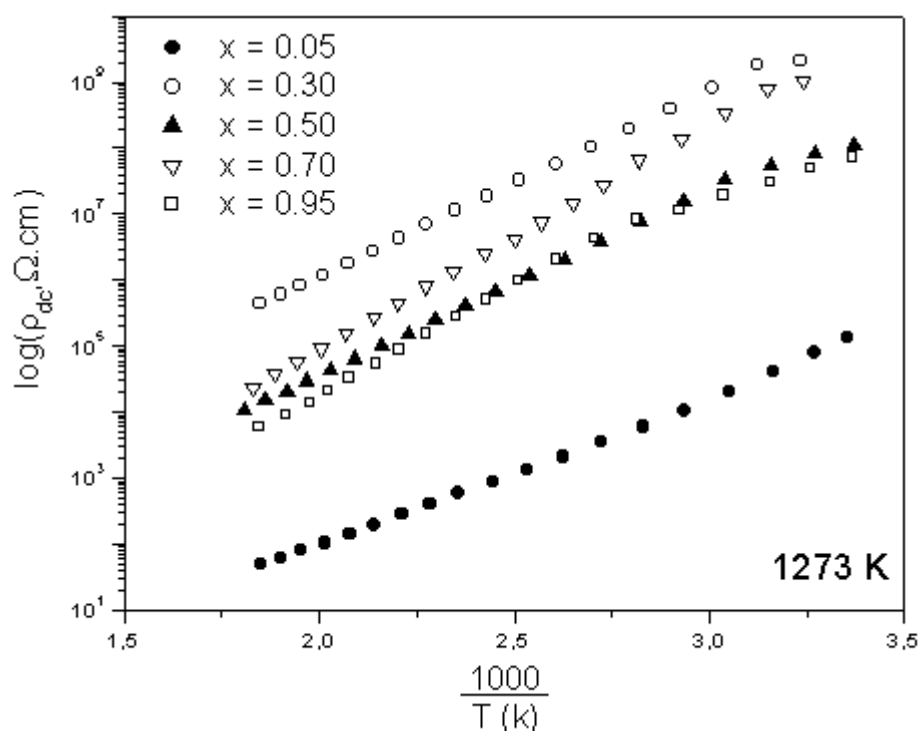
#### 4.3.3.1 – Condutividade DC

As figuras 4.19 a 4.21 mostram o logaritmo de  $\rho_{dc}$  em função da temperatura, para as amostras do sistema  $[(x)(MnO)] \bullet [(1-x)(CuO)] \bullet [Al_2O_3]$  ( $0,05 \leq x \leq 0,95$ ) sinterizadas a 1273 K, 1573 K e 1773K, respectivamente. Em todas as figuras verificou-se que a resistividade do material diminuiu exponencialmente em função do aumento na temperatura. A aplicação do log  $[\rho \cdot T^{-1}]$  possibilitou ao ajuste na curva obtendo-se, para todas as amostras, a energia de ativação através da relação de Arrhenius. O intervalo de temperatura para as medidas variou entre o ambiente e 550 K.

A análise em função da quantidade x mostrou um aumento da resistividade d.c. com o aumento da concentração de manganês em relação a diminuição do óxido de cobre, ao contrário do que ocorreu no sistema à base de manganês e cobalto anteriormente estudado. Verifica-se nas figuras (4.19 a 4.21) que as amostras com o maior percentual de cobre (95%), para  $x = 0,05$ , apresentaram os valores mais baixos de resistividade em função do aumento da temperatura. Este resultado mostra que as amostras com o composto de espinélio  $CuAl_2O_4$  aditivado com 5% do óxido de manganês e o aluminato  $CuAlO_2$ , como se verifica na tabela 4.8, apresenta uma resistividade mínima de ordem de grandeza abaixo de  $100 \Omega cm$  quando medida à 550K. Em temperaturas próximas ao ambiente, registrou-se uma resistividade em torno



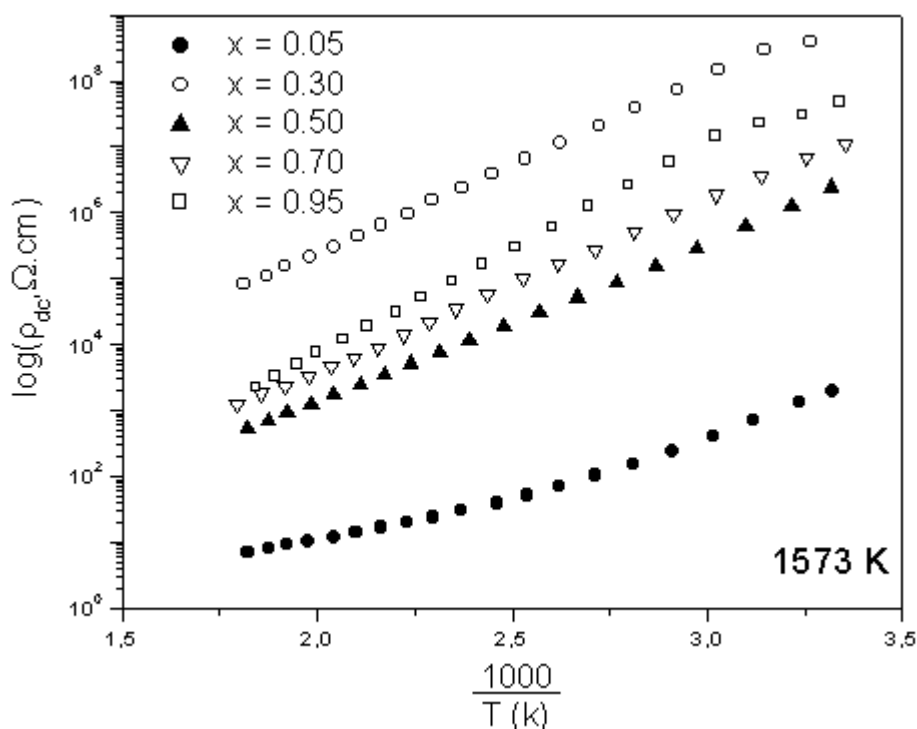
de  $10^3 \Omega\text{cm}$ , mostrando uma inclinação suave da curva (verificado nas figura 4.19 a 4.21) que pode ser verificada em termos de energia de ativação. Esta observação foi verificada para as amostras sinterizadas em temperaturas diferentes onde, conseqüentemente, observou-se a presença das mesmas fases no sistema. Nas amostras com o percentual de 30% do óxido de manganês, para  $x = 0,30$ , observou-se os maiores valores de resistividade dc em função da temperatura, que chegaram a valores da ordem de  $10^8 \Omega\text{cm}$  em temperaturas próximo ao ambiente. Este resultado é verificado em todas as amostras sinterizadas em diferentes temperaturas.



**Figura 4.19.** Curvas do  $\log[\rho_{dc}]$  em função de  $10^3/T(K)$ . Amostras da composição  $[(x)(\text{MnO})] \cdot [(1-x)(\text{CuO})] \cdot [\text{Al}_2\text{O}_3]$ ;  $0,05 \leq x \leq 0,95$ ; sinterizadas à 1273 K.

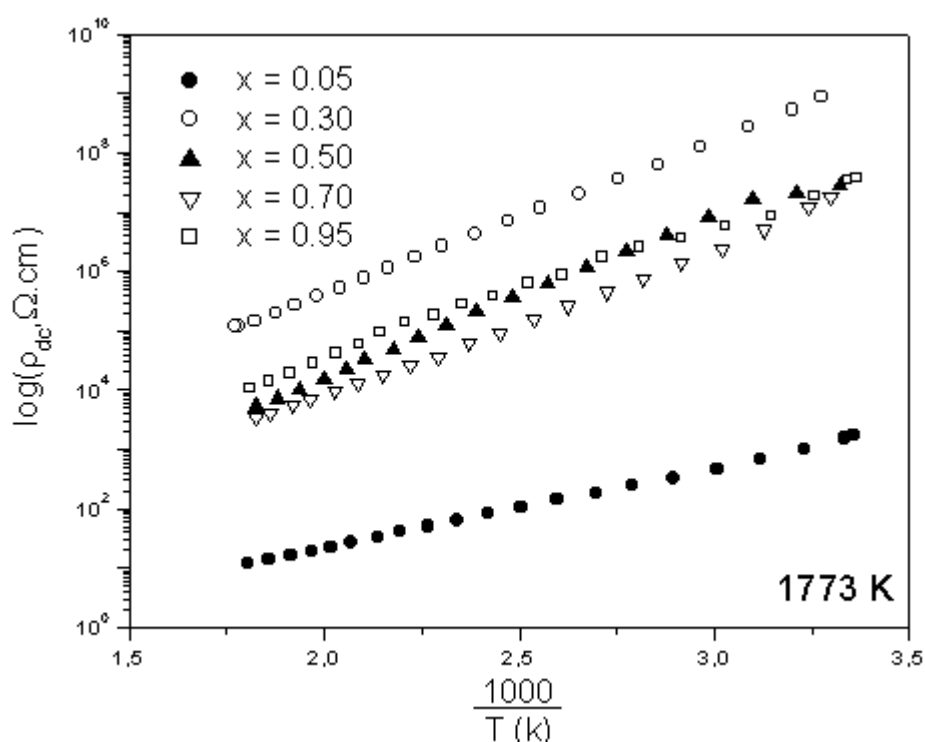
As observações realizadas anteriormente, no sistema composto pelos óxidos de manganês e cobalto indicaram uma redução na resistividade em função do aumento da quantidade do óxido de manganês no sistema. A análise do sistema atual, composto dos óxidos de cobre e manganês, indica que um

aumento na resistividade dc de  $x = 0,05$  a  $x = 0,30$ , e uma redução na resistividade para as composições a partir de  $x = 0,30$  a  $x = 0,70$ , porém com valor mínimo para a resistividade em torno de  $10^4 \Omega\text{cm}$  para a temperatura de 550K, que está bem acima dos resultados encontrados para  $x = 0,05$ . A tentativa de estabelecer um paralelo deste resultado com a análise quantitativa mostrada na [tabela 4.8](#) indica que, exceto para  $x = 0,05$ , apenas duas fases (espinélio e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) foram efetivamente observadas nas amostras. Por outro lado, a relação entre a condutividade e a distribuição catiônica mostra-se completamente favorável considerando-se que os cátions  $\text{Cu}^{+2}$  exercem um papel fundamental por estarem distribuídos nos sítios octaedrais e tetraedrais, ao contrário dos íons  $\text{Mn}^{+2}$  que têm forte tendência para sítios tetraedrais. O mecanismo de condução nestas amostras provavelmente é proveniente de trocas (*hopping* de elétrons) existentes entre os íons  $\text{Cu}^{+2}$  para  $\text{Cu}^{+1}$  e  $\text{Mn}^{+2}$  para  $\text{Mn}^{+3}$ .



**Figura 4.20.** Curvas do  $\log[\rho_{dc}]$  em função de  $10^3/T(K)$ . Amostras da composição  $[(x)(\text{MnO})] \cdot [(1-x)(\text{CuO})] \cdot [\text{Al}_2\text{O}_3]$ ;  $0,05 \leq x \leq 0,95$ ; sinterizadas à 1573 K.

De acordo com Shinde e Jadhav [48] em estudo realizado em ferritas com Mn substituindo o Cu, o mecanismo *hopping* de elétrons nos íons  $Mn^{+2}$ , que estão sendo inseridos no sistema comparado ao mecanismo *hopping* de elétrons nos íons  $Cu^{+2}$  torna o sistema mais isolante. Conseqüentemente, o aumento da quantidade do óxido de manganês estabelece uma característica mais consistente do íon  $Mn^{+2}$  no sistema. Este fato é coerente para a explicação da variação da resistividade observada nas amostras com  $x = 0,05$  e as demais composições.



**Figura 4.21.** Curvas do  $\log[\rho_{dc}]$  em função de  $10^3/T(K)$ . Amostras da composição  $[(x)(MnO)] \cdot [(1-x)(CuO)] \cdot [Al_2O_3]$ ;  $0,05 \leq x \leq 0,95$ ; sinterizadas à 1773 K.

O ajuste na curva  $\log [\rho \cdot T^{-1}]$  de acordo com a equação de Arrhênus ( $\rho_{dc} = \rho_0 \exp[\Delta E_a/kT]$ ) foi obtido para todas as amostras. Os valores da energia de ativação calculada a partir da relação de Arrhênus encontram-se na tabela 4.12. Os valores encontrados estão dentro da média em 0,22 eV, para as amostras com  $x = 0,05$  esses valores foram encontrados dentro da média em 0,13 eV. Essa diferença pode ser atribuída ao *hopping* de elétrons mais eficaz

para o maior percentual de íons  $\text{Cu}^{+2}$  existentes no sistema. Todos estes resultados indicam que o mecanismo de condução é dominado pelo *hopping* de elétrons [45,48,96].

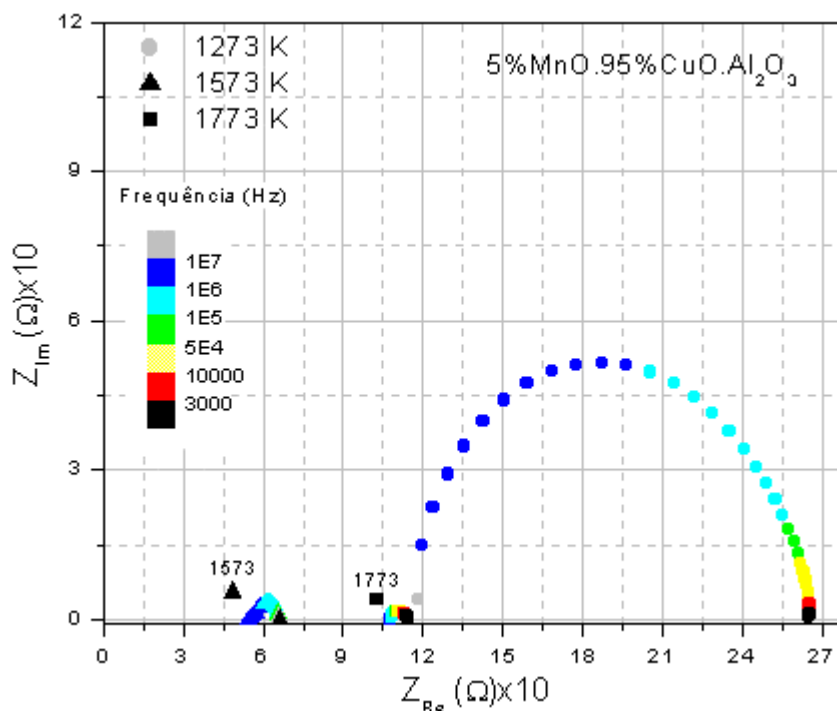
**Tabela 4.12.** Energia de ativação para as amostras com conteúdo  $[(x)(\text{MnO})] \bullet [(1-x)(\text{CuO})] \bullet [\text{Al}_2\text{O}_3]$ .

Fração Molar X	1273 K $E_{\text{ativ}}(\text{eV})$	1573 K $E_{\text{ativ}}(\text{eV})$	1773 K $E_{\text{ativ}}(\text{eV})$
0,05	0,19	0,13	0,12
0,30	0,24	0,22	0,22
0,50	0,23	0,21	0,22
0,70	0,29	0,22	0,21
0,95	0,24	0,26	0,19

#### 4.3.3.2 – Condutividade AC

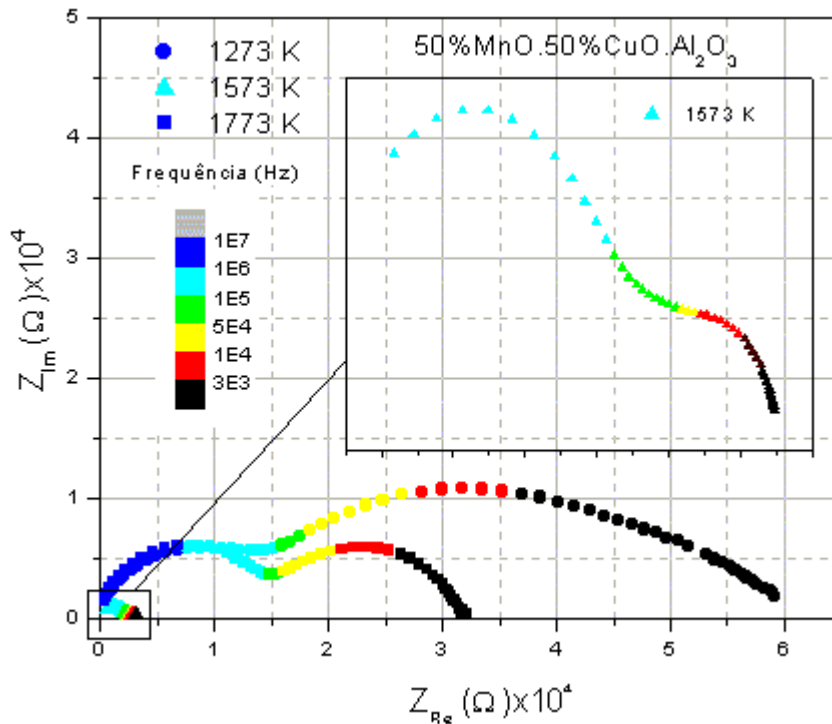
As amostras do sistema  $[(x)(\text{MnO})] \bullet [(1-x)(\text{CuO})] \bullet [\text{Al}_2\text{O}_3]$  ( $0,05 \leq x \leq 0,95$ ), sinterizadas à 1273K, 1573K e 1773K, foram submetidas a uma tensão alternada ac em um ambiente de temperatura à 623K e a resposta elétrica destas amostras foram resumidas nos diagramas de impedância complexa para  $x = 0,05$ ,  $x = 0,50$  e  $x = 0,95$  como mostram as figuras 4.22 a 4.24. A análise das figuras, claramente, mostra o efeito da temperatura de sinterização bem como a influência desta propriedade a partir do aumento do óxido de manganês no sistema. Na figura 4.22, observa-se os resultados das amostras com o maior percentual do óxido de cobre (95%) em relação ao óxido de manganês. O diagrama mostrado na figura indica a formação dos semicírculos nas diferentes temperaturas de sinterização. Pode-se verificar que há uma mudança arojada no tamanho dos semicírculos a partir da temperatura de 1273K. Esta observação pode estar diretamente relacionada ao tamanho do grão (crescimento) correspondendo à diminuição no tamanho do contorno de grão [11,90,91,92,93] que, conseqüentemente, reduz a resistividade da

amostra. Este resultado coincide com ocorrência de redução da resistividade dc mostrada nas [figuras 4.19 a 4.21](#).



**Figura 4.22.** Diagrama de impedância-complexa; amostras da composição  $[(x)(\text{MnO})] \cdot [(1-x)(\text{CuO})] \cdot [\text{Al}_2\text{O}_3]$  (5%MnO e 95% CuO). Dados coletados à 623 K.

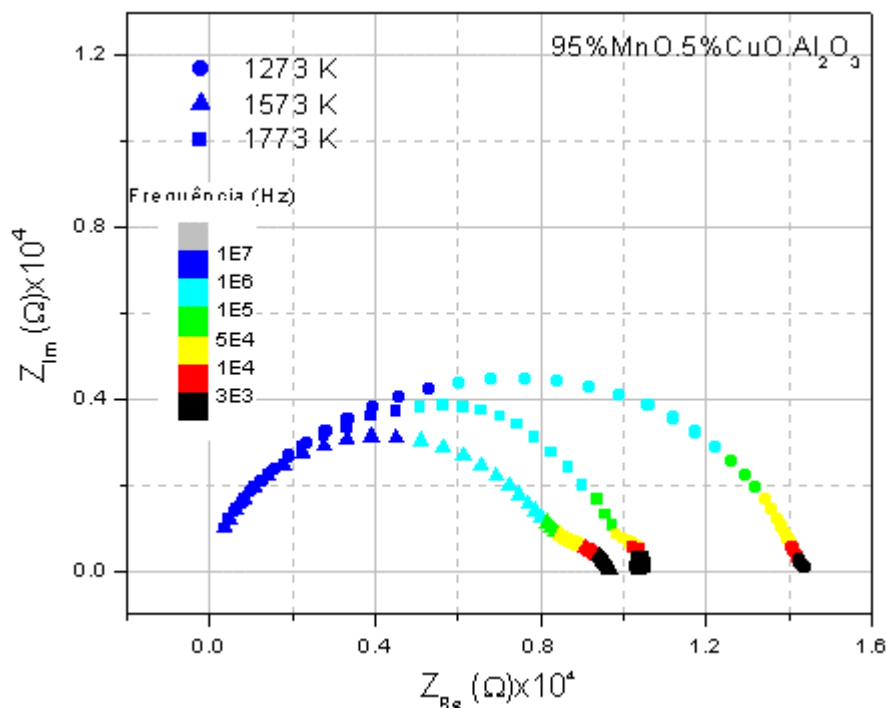
A [figura 4.23](#) mostra os resultados da impedância complexa do sistema com 50% do óxido de cobre e 50% do óxido de manganês, para  $x = 0,50$ . As curvas mostram um formato de dois possíveis semicírculos contínuos para todas as temperaturas de sinterização. Essa aparência das curvas possibilita um melhor estudo em separado das contribuições do grão (o semicírculo formado em altas frequências) e do contorno de grão (semicírculo formado em frequências mais baixas). Da [equação 2.10](#), pode-se verificar que o menor volume de resistência (do grão mais o contorno de grão) foi encontrado para a amostra sinterizada à 1573K, onde o valor obtido correspondeu a, aproximadamente,  $3,2\text{k}\Omega$  no intercepto em  $Z_{Re}$ , considerando que a frequência tende para zero,  $\omega \rightarrow 0$ .



**Figura 4.23.** Diagrama de impedância-complexa; amostras com composição  $[(x)(\text{MnO})] \cdot [(1-x)(\text{CuO})] \cdot [\text{Al}_2\text{O}_3]$  (50% MnO e 50% CuO). Dados coletados à 623 K. Detalhe da formação do segundo semicírculo.

O diagrama de impedância representado na figura 4.24 é correspondente às amostras do sistema com o maior percentual de manganês (95%) em relação ao óxido de cobre. Os resultados indicam a formação dos semicírculos típicos da impedância complexa. A comparação dos resultados obtidos nas figuras 4.22 e 4.23, verifica-se que os interceptos dos semicírculos, no eixo  $Z_{\text{Re}}$ , na região de baixa frequência ( $\omega \rightarrow 0$ ), o aumento da quantidade de manganês tem reduzido o volume de resistência do grão mais o contorno de grão, a partir de  $x = 0,30$ . Este resultado foi observado na obtenção da resistividade dc das amostras. Outra análise foi realizada e verificou-se, também, que as amostras sinterizadas à 1573K mostraram o menor semicírculo. Este fato está relacionado ao menor valor de resistência do grão mais o contorno de grão no intercepto de baixa frequência. Esse resultado

pode ser uma consequência da transição do aluminato  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  [78,81] que, nesta temperatura, torna-se instável dando surgimento a novas fases.



**Figura 4.24.** Diagrama de impedância-complexa; amostras da composição  $[(x)(\text{MnO})] \cdot [(1-x)(\text{CuO})] \cdot [\text{Al}_2\text{O}_3]$  (95%MnO e 5% CuO). Dados coletados à 623 K.

Os valores das resistências obtidos em cada um dos interceptos encontram-se na [tabela 4.13](#). A resistência que representa o elemento do *bulk* (grão) foi obtida em uma extrapolação da curva tomando a frequência tendendo ao infinito ( $R^{\rightarrow\infty}$ ) e a resistência no grão e no contorno de grão, foi obtida fazendo-se a frequência tendendo a zero,  $R^0$  ( $R^{\rightarrow 0} = R_g + R_{cg}$ ). Uma aproximação da condutividade no contorno de grão ( $\sigma_{cg}$ ) foi obtida como mostra a última coluna [da tabela 4.13](#). A obtenção destes dados foi realizada de acordo com a expressão [2.10](#). De acordo com os resultados, pode-se verificar que a condutividade aproximada encontrada para no contorno de grão, indicou maiores valores para as amostras sinterizadas à 1573K, que coincide com a decomposição da fase aluminado de cobre.

**Tabela 4.13.** Resultados dos elementos de Impedância nos interceptos em alta e baixa frequência do eixo  $Z_{Re}$ ; e a condutividade aproximada do contorno de grão para as amostras do sistema  $[(x)(MnO)] \bullet [(1-x)(CuO)] \bullet [Al_2O_3]$  ( $0,05 \leq x \leq 0,95$ ).

1273 K				
Fração x	$R^{\rightarrow\infty}(\Omega)$	$R^{\rightarrow 0}(\Omega)$	$R_{cg}(\Omega)$	$\approx \sigma_{cg}(\Omega^{-1})$
0,05	109	267	158	5,5E-4
0,30	800	186E2	178E2	4,9E-6
0,50	496	606E2	601E2	1,5E-6
0,70	109	3,02E4	3,02E4	5,26E-6
0,95	634	1,46E4	1,39E4	6,21E-6
1573 K				
Fração x	$R^{\rightarrow\infty}(\Omega)$	$R^{\rightarrow 0}(\Omega)$	$R_{cg}(\Omega)$	$\approx \sigma_{cg}(\Omega^{-1})$
0,05	52	66,11	14,11	7,7E-3
0,30	83	5,47E3	5387	18,1E-6
0,50	585,6	3,24E3	2654	40,86E-6
0,70	350	1,56E4	1,5E4	6,9E-6
0,95	366,2	1E4	9314	10,42E-6
1773 K				
Fração x	$R^{\rightarrow\infty}(\Omega)$	$R^{\rightarrow 0}(\Omega)$	$R_{cg}(\Omega)$	$\approx \sigma_{cg}(\Omega^{-1})$
0,05	105,88	114,95	9,07	12,5E-3
0,30	33,21	9,75E3	9717	15,56E-6
0,50	59,97	3,22E4	32,14E3	3,43E-6
0,70	568	2,38E4	23,23E3	5,14E-6
0,95	366,8	10,54E3	10,17E3	9,86E-6

As figuras 4.25 a 4.27 mostram a relação da permissividade dielétrica relativa,  $\epsilon_r'$ , e da tangente de perda da permissividade,  $\text{tang } \delta$ . Os resultados indicam que a permissividade relativa diminui com o aumento da frequência. As amostras sinterizadas à 1273K com o menor percentual de manganês (5%),



figura 4.24, indicaram um decaimento mais acentuado da curva que representa  $\epsilon_r'$  em freqüências mais baixas. Este resultado quando comparado a outras temperaturas de sinterização, pode ser explicado em relação às mudanças microestruturais que se referem aos grãos e contornos de grão que ocorrem para as diferentes temperaturas de sinterização. Também verificou-se valores “altos” para a tangente de perda, que confirma uma melhor condutividade do sistema nesta composição. Isso pode ser verificado na equação 2.20 que mostra esta relação de proporcionalidade. A curva da  $\text{tang } \delta$  para as amostras sinterizadas à 1773K indica um valor máximo da perda na referente freqüência. De acordo com Skaikh et al [64] este valor é observado quando a freqüência do hopping de elétrons entre os íons de mesmo elemento é igual à freqüência do campo elétrico alternado aplicado ao sistema.

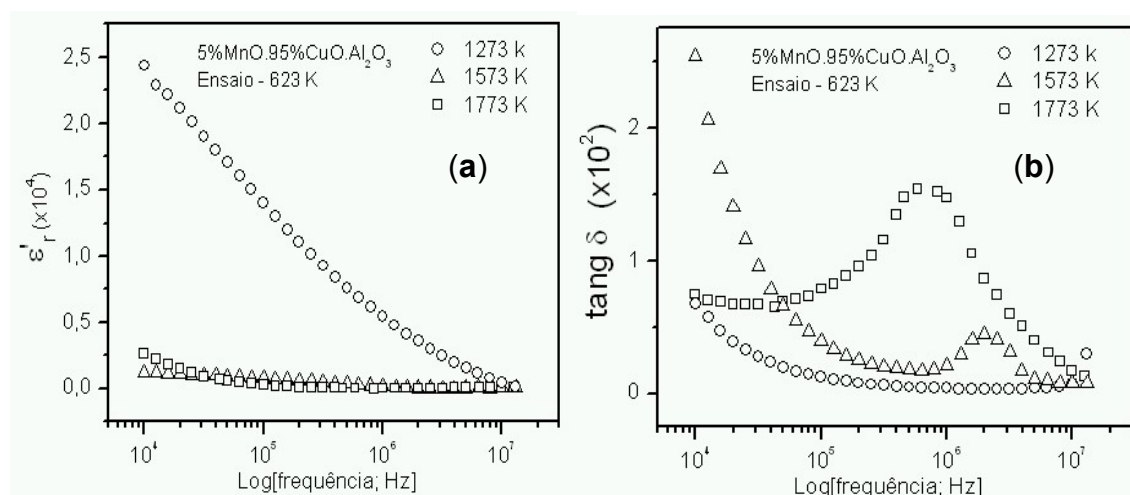
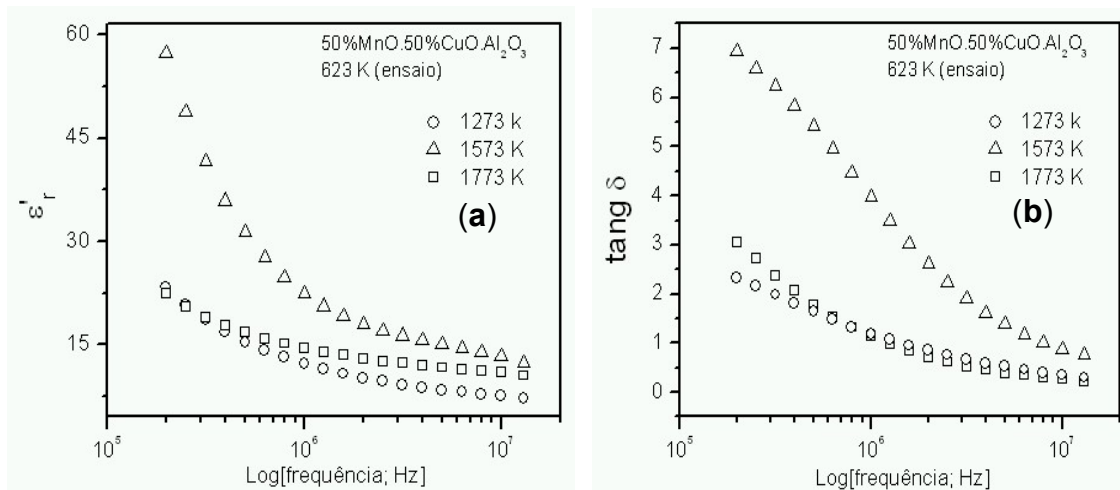


Figura 4.25. Curvas da permissividade relativa (a); e da tangente de perda (b); em função do log [freqüência; Hz].

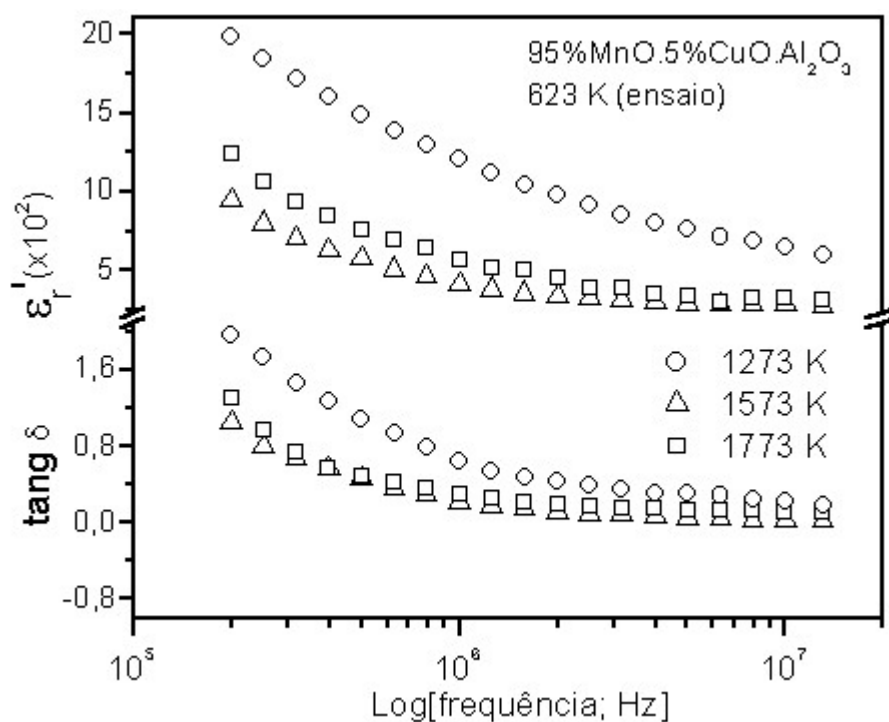
Os elementos dielétricos do sistema com o percentual de 50% do óxido de manganês ( $x = 0,50$ ) são mostrados na figura 4.26. As curvas mostram que  $\epsilon_r'$  e  $\text{tang } \delta$  diminuem com o aumento da freqüência, semelhantemente ao que foi mostrado na figura 4.25. Pode-se verificar que as amostras sinterizadas à 1573K apresentaram valores maiores de  $\epsilon_r'$  e  $\text{tang } \delta$  apresentando um decaimento mais acentuado nas freqüências mais baixas. Este resultado pode estar relacionado com aqueles de resistividade dc obtidos para esta

composição, onde estabeleceu-se uma relação com a instabilidade da fase espinélio  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  nessa temperatura de sinterização.



**Figura 4.26.** Curvas da permissividade relativa real ( $\epsilon_r'$ ) (a); e da tangente de perda (b); em função do log [frequência; Hz].

Para o sistema com 95% do óxido de manganês e 5% do óxido de cobre ( $x = 0,95$ ), os resultados de  $\epsilon_r'$  e  $\text{tang } \delta$  apresentaram comportamento semelhantes, bem como valores bem próximos em baixa frequência como mostra a [figura 4.27](#). A análise comparativa entre as [figuras 4.25 a 4.27](#) mostra que o aumento do óxido de manganês em função da redução do óxido de cobre no sistema produziu menores valores dos elementos dielétricos tomando-se como referência o sistema com a maior quantidade do óxido de cobre. O comportamento dos elementos dielétricos em função da frequência indica que, os valores mais altos encontrados em baixa frequência, são atribuídos à polarização de elétrons que, quando nas trocas entre os íons  $\text{Mn}^{+2} \rightleftharpoons \text{Mn}^{+3}$  e  $\text{Cu}^{+2} \rightleftharpoons \text{Cu}^{+1}$ , apresentam deslocamento (nos saltos) na mesma direção do campo externo aplicado, com isso determinando a magnitude da polarização [\[8,64,95\]](#).



**Figura 4.27.** Curvas da permissividade relativa real ( $\epsilon_r'$ ) e da tangente de perda em função do log [frequência; Hz].

#### 4.4 – SISTEMA ÓXIDO [(x)(NiO)]•[(1-x)(CoO)]•[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]

##### 4.4.1 – Difração de Raios - X

As amostras do sistema óxido [(x)(NiO)]•[(1-x)(CoO)]•[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] ( $0,05 \leq x \leq 0,95$ ) foram sinterizadas nas temperaturas de 1273K, 1573K e 1773K. A **figura 4.28 mostra** os difratogramas de raios-X obtidos para as amostras sinterizadas à 1773K. O perfil apresentado nesta figura mostra uma identificação aparente de apenas uma fase presente nas amostras. Os resultados obtidos no refinamento de Rietveld, para as amostras sinterizadas a 1773K, indicam a real inexistência de outras fases além do sistema espinélio Ni<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, sugerido como a única fase presente. Chegou-se a sugerir o refinamento juntamente com outras fases, como a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mas os índices do refinamento divergiam rapidamente. Ao contrário para as amostras sinterizadas a 1273 K e 1573 K.

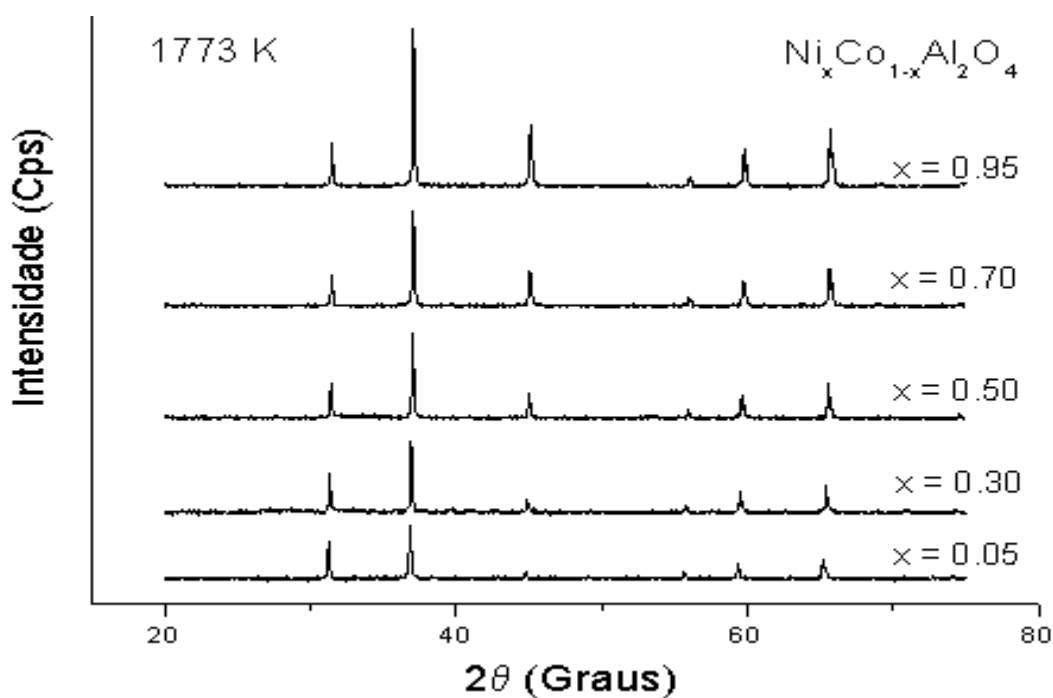
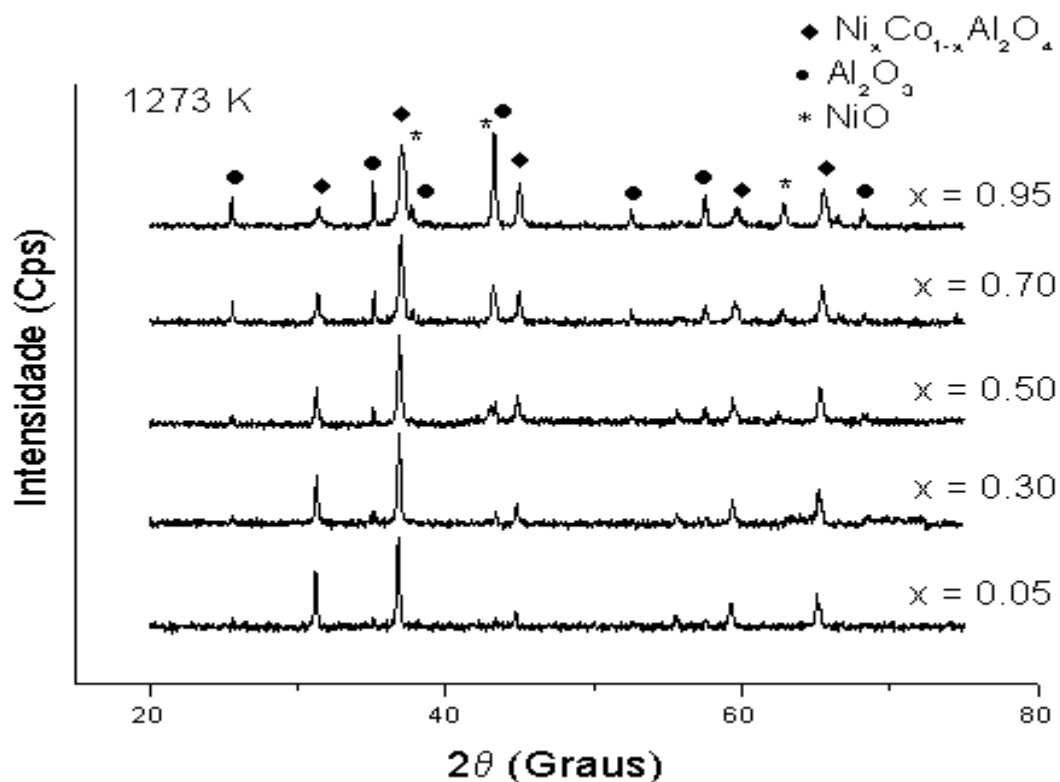


Figura 4.28. Perfil de difração de raios-X para as amostras com composição  $[(x)(\text{NiO})] \cdot [(1-x)(\text{CoO})] \cdot [\text{Al}_2\text{O}_3]$  ( $0,05 \leq x \leq 0,95$ ) sinterizadas à 1773 K;

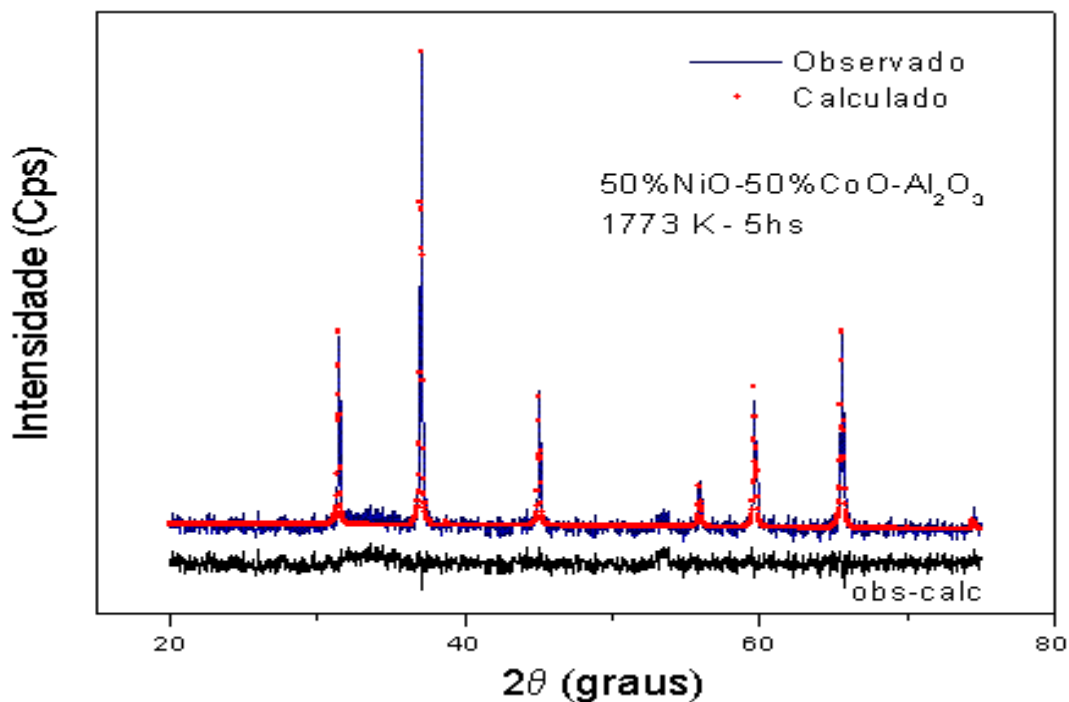
A figura 4.29 mostra o difratograma de raios-X para as amostras sinterizadas à 1273 K. Os resultados qualitativos indicaram a presença de pelo menos três fases, que posteriormente foram confirmadas e quantificadas pelo método de refinamento de Rietveld. Os difratogramas de raios-X para as amostras à 1573 K encontram-se no [apêndice A](#)



**Figura 4.29.** Perfil de difração de raios-X para as amostras com composição  $[(x)(\text{NiO})]\bullet[(1-x)(\text{CoO})]\bullet[\text{Al}_2\text{O}_3]$  ( $0,05 \leq x \leq 0,95$ ) sinterizadas à  $1273\text{ K}$ ; Detalhe da presença das fases  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{NiO}$ .

#### 4.4.2 – Refinamento da Estrutura

O perfil do difratograma de Rietveld é mostrado na [figura 4.30](#), onde se verifica um ajuste no perfil observado dos dados calculados no refinamento. Como foi previsto anteriormente na identificação qualitativa da fase presente na amostra, o resultado do refinamento, para a amostra do sistema  $[(x)(\text{NiO})]\bullet[(1-x)(\text{CoO})]\bullet[\text{Al}_2\text{O}_3]$  ( $x = 0,50$ ) sinterizadas à  $1773\text{ K}$ , confirmou a formação do sistema espinélio  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$  de grupo espacial  $\text{Fd}3\text{m}$ .



**Figura 4.30.** Difratogramas observado, calculado pelo método de Rietveld e a diferença entre estes dados; Amostra com conteúdo  $[(x)(\text{NiO})] \bullet [(1-x)(\text{CoO})] \bullet [\text{Al}_2\text{O}_3]$ , para  $x = 0,50$ , sinterizada à 1773K; (obs-calc – dados observados menos calculados).

O espinélio  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$  foi sugerido para o refinamento de todas as amostras e os resultados confirmaram a presença desta fase nas mesmas. Os difratogramas de Rietveld para as amostras sinterizadas 1773K se encontram no [apêndice B](#).

#### 4.4.2.1 – Análise quantitativa das fases

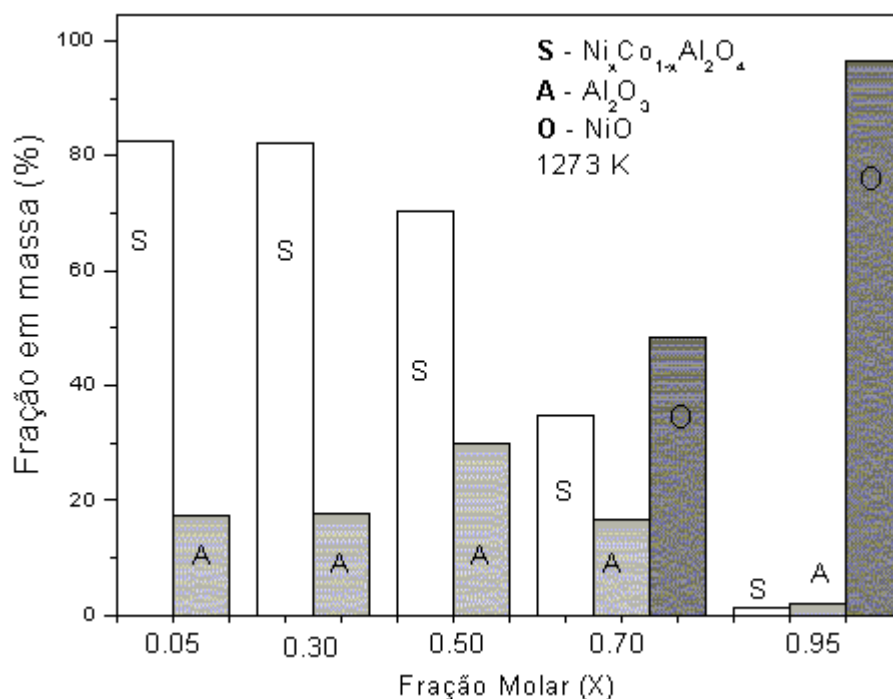
A [tabela 4.14](#) mostra os resultados da análise quantitativa de fases, realizada nas amostras compostas a partir do sistema óxido  $[(x)(\text{NiO})] \bullet [(1-x)(\text{CoO})] \bullet [\text{Al}_2\text{O}_3]$ , para  $0,05 \leq x \leq 0,95$ .

**Tabela 4.14. Resultado** da análise quantitativa das fases para as amostras com composição  $[(x)(\text{NiO})] \cdot [(1-x)(\text{CoO})] \cdot [\text{Al}_2\text{O}_3]$  ( $0,05 \leq x \leq 0,95$ ).

Fração x	1273 K			1573 K			1773 K		
	Fração em massa (%)								
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	S	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	S	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	S
0,05	17,45	--	82,55	13,16	--	86,84	--	--	100
0,30	17,84	--	82,16	10,62	--	89,38	--	--	100
0,50	29,77	--	70,23	--	--	100	--	--	100
0,70	16,74	48,44	34,82	7,86	--	92,14	--	--	100
0,95	2,04	96,62	1,34	6,29	--	93,71	--	--	100

S – Espinélio  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$

De acordo com os resultados podemos verificar que, para as amostras sinterizadas à 1773K, o sistema espinélio formado apresentou maior proporção em massa quando  $x = 0,05$ , para o maior conteúdo de cobalto. Para o maior conteúdo de níquel ( $x = 0,95$ ), a maior proporção em massa foi encontrada para a fase NiO predominante na amostra. Este resultado é completamente coerente com os resultados obtidos por Phillips et al [97] que mostrou que esta fase mantém-se estável mesmo em altas temperaturas quando em maior quantidade no sistema. A figura 4.31 mostra a evolução das fases presentes nas amostras sinterizadas à 1273K em função da quantidade molar x. Verifica-se que a partir da quantidade  $x = 0,70$  obteve-se uma proporção considerável da fase NiO.



**Figura 4.31. Variação** da fração em massa em função da fração molar  $x$  para as fases presentes nas amostras formadas a partir dos componentes  $[(x)(\text{NiO})] \bullet [(1-x)(\text{CoO})] \bullet [\text{Al}_2\text{O}_3]$  sinterizadas à 1273 K.

As amostras sinterizadas a 1773 K apresentaram apenas a fase espinélio  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$  conforme mostra o percentual em massa da tabela. A análise quantitativa foi realizada sugerindo ao sistema a presença de outras fases como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{NiO}$ , porém os resultados do refinamento se mostraram completamente incoerentes, divergindo totalmente da função inicial de ajuste do perfil utilizado no método de refinamento de Rietveld. Todas as fases analisadas quantitativamente ajustaram-se no perfil de difração satisfatoriamente de acordo com o esperado.

#### 4.4.2.2 – Parâmetros estruturais

Os resultados obtidos para os parâmetros de rede da estrutura espinélio  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$  são exibidos na **tabela 4.15**. De acordo com os resultados da tabela, podemos verificar que o parâmetro  $a$  diminui em função da

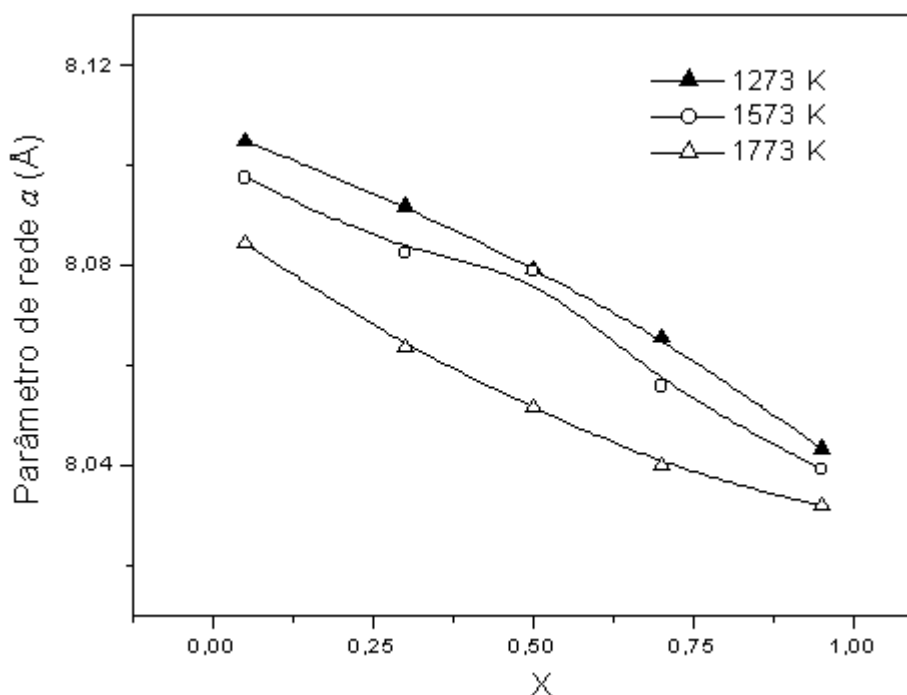


quantidade adicionada do óxido de níquel. Este resultado pode ser explicado em termos de raio iônico dos íons que definem a inversão da estrutura. Os íons  $\text{Ni}^{+2}$  têm raio iônico octaedral de 0,069 nm e raio iônico tetraedral de 0,055 nm enquanto que o  $\text{Co}^{+2}$  têm raio iônico octaedral de 0,074 nm e raio iônico tetraedral de 0,063 nm [27,36]. A redução da quantidade de íons  $\text{Co}^{+2}$  em relação ao aumento dos íons  $\text{Ni}^{+2}$ , tende a reduzir o volume da célula unitária do sistema causando a redução no parâmetro de rede da estrutura.

**Tabela 4.15.** Parâmetros de rede obtidos para a fase solução sólida  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$  em função da temperatura e variação da composição do óxido de níquel.

Fração x	Temperatura (K)		
	1273	1573	1773
	Parâmetro de rede a(nm)		
0,05	0,8104(9)	0,8097(5)	0,8084(4)
0,30	0,8091(9)	0,8082(3)	0,8063(6)
0,50	0,8079(3)	0,8070(9)	0,8051(5)
0,70	0,8065(6)	0,8055(8)	0,8039(9)
0,95	0,8043(3)	0,8039(2)	0,8031(8)

A figura 4.32 exibe as curvas que indicam a dependência do parâmetro de rede em relação à quantidade x. As curvas mostram um decréscimo quase linear com o aumento do conteúdo x. Os parâmetros de rede se ajustam ao longo de uma interpolação entre os pontos, com isso confirma a formação da solução sólida e obedece a lei de Vegard (ver seção 2.2.2) [41,85,86]. Estruturas espinélio à base de cobalto são consideradas quase “normal” pela forte tendência destes íons pelos sítios tetraedrais (A) enquanto que aquelas à base de níquel são parcialmente invertida, ou seja, grande parte dos íons  $\text{Ni}^{+2}$  tendem a ocupar os sítios octaedrais (B) [35,36,78]. Com isso, o resultado da figura 4.32 demonstra que o sistema está gradativamente mudando para uma estrutura parcialmente invertida com o aumento de x.



**Figura 4.32.** Parâmetro de rede versus a variação de  $x$ . Amostras sinterizadas à 1273 K; 1573; 1773 K; Com conteúdo molar  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ , para  $0,05 \leq x \leq 0,95$ .

A distribuição dos cátions bivalentes  $\text{Ni}^{+2}$  e  $\text{Co}^{+2}$  nos sítios octaedrais e a posição  $u$  do oxigênio foram estimadas através do método de Rietveld e os resultados são mostrados na [tabela 4.16](#). Como foi anteriormente mencionado, em relação ao fator de ocupação nos sítios octaedrais, os íons de Co mostraram forte afinidade para com estes sítios. Nos casos anteriores para o sistema  $[(x)(\text{MnO})] \bullet [(1-x)(\text{CoO})] \bullet [\text{Al}_2\text{O}_3]$ , verificou-se que uma maior quantidade deste íons estava presente nos sítios octaedrais devido à presença do íons manganês que apresenta uma forte tendência em ocupar os sítios tetraedrais. Para o sistema  $[(x)(\text{NiO})] \bullet [(1-x)(\text{CoO})] \bullet [\text{Al}_2\text{O}_3]$ , verifica-se que grande parte dos íons Co tendem a ocupar os sítios tetraedrais em função da forte tendência do íons  $\text{Ni}^{+2}$  pelos sítios octaedrais [[35](#), [36](#), [78,98](#)].

**Tabela 4.16.** Fração de íons bivalentes (grau de inversão  $\gamma$ ),  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ , em sítios octaédrais no espinélio  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ .

Fração x	Temperatura (K)								
	1273			1573			1773		
	Sítios A		Posição $u$	Sítios A		Posição $u$	Sítios A		Posição $u$
	$\text{Ni}^{+2}$	$\text{Co}^{+2}$	(Oxigênio)	$\text{Ni}^{+2}$	$\text{Co}^{+2}$	(Oxigênio)	$\text{Ni}^{+2}$	$\text{Co}^{+2}$	(Oxigênio)
0,05	0,41	0,05	0,2566(1)	0,41	0,04	0,2583(4)	0,14	0,06	0,2554(5)
0,30	0,42	0,05	0,2523(3)	0,40	0,03	0,2563(2)	0,41	0,03	0,2553(4)
0,50	0,41	0,13	0,2553(5)	0,57	0,01	0,2533(9)	0,48	0,01	0,2522(5)
0,70	0,42	0,13	0,2543(3)	0,43	0,15	0,2518(0)	0,50	0,12	0,2510(7)
0,95	0,49	0,12	0,2528(8)	0,58	0,11	0,2507(9)	0,65	0,05	0,2519(0)

A partir dos valores obtidos para o parâmetro  $u$  (posição do ânion oxigênio) e considerando este ânion  $\text{O}^{2-}$  tem raio iônico igual a 0,138 nm, obteve-se os comprimentos distâncias médias “cátion-ânion” nos sítios octaédrais e o raio octaedral, como mostra a **tabela 4.17**. Os valores foram obtidos utilizando-se a equação 2.14. O resultado mostra que os interstícios octaédrais ( $r_{\text{oct}}$ ) do espinélio  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$  são grandes o suficiente para acomodar um aumento na proporção do íon  $\text{Ni}^{+2}$  ( $r_{\text{oct}} = 0,69$  nm) e  $\text{Al}^{+3}$  que tem  $r_{\text{oct}} = 0,0535$  nm. O aumento na quantidade  $x$ , promove uma redução dependente da quantidade de Co na estrutura, e isto é acompanhado por um suave aumento do raio do interstício octaedral como é possível verificar na **tabela 4.17**.

**Tabela 4.17.** Distância média das ligações cátion-ânion nos sítios octaédrais (B) e raio do interstício octaedral do espinélio  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ .

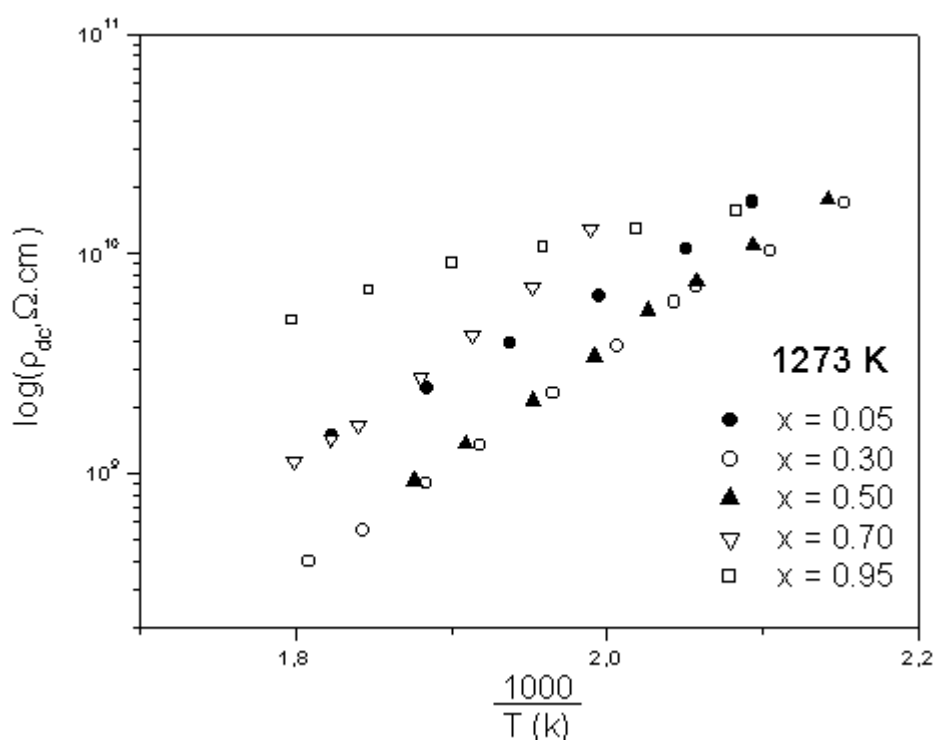
Fração x	1273 K		1573 K		1773 K	
	$d_{BO}(\text{nm})$	$r_{\text{oct}}(\text{nm})$	$d_{BO}(\text{nm})$	$r_{\text{oct}}(\text{nm})$	$d_{BO}(\text{nm})$	$r_{\text{oct}}(\text{nm})$
0,05	0,3385	0,200	0,3359	0,198	0,3390	0,201
0,30	0,3430	0,205	0,3379	0,199	0,3380	0,200
0,50	0,3389	0,200	0,3412	0,203	0,3414	0,203
0,70	0,3395	0,201	0,3421	0,204	0,3422	0,204
0,95	0,3403	0,202	0,3425	0,204	0,3409	0,203

### 4.4.3 – Propriedades Eléctricas e Dieléctricas

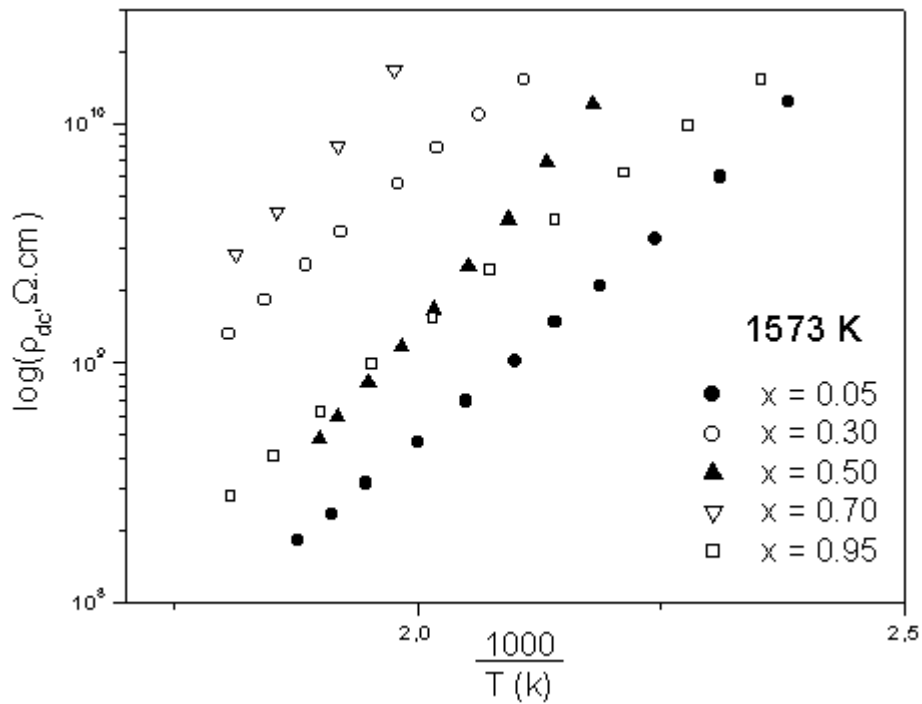
#### 4.4.3.1 – Condutividade DC

As figuras 4.33 a 4.35 mostram os resultados do  $\log[\rho_{dc}; \Omega\text{cm}]$  em função da temperatura ( $\text{K}^{-1}$ ) para as amostras dos sistema  $[(x)(\text{NiO})] \bullet [(1-x)(\text{CoO})] \bullet [\text{Al}_2\text{O}_3]$  ( $0,05 \leq x \leq 0,95$ ) sinterizadas em 1273K, 1573K e 1773K, respectivamente. Nos ensaios eléctricos as amostras foram submetidas a uma tensão dc em temperaturas que variaram do ambiente à 550K. A variação de  $\rho_{dc}$  com a temperatura ( $\text{K}^{-1}$ ) mostra, nestas figuras, uma suave redução da resistividade  $\rho_{dc}$  com o aumento da temperatura. O ajuste na curva  $\log [\rho \cdot T^{-1}]$  foi obtido em todas as curvas de acordo com a relação exponencial  $\rho = \rho_0 e^{E_a/kT}$ . As amostras sinterizadas à 1273K não apresentaram grandes variações da resistividade com o aumento da temperatura, como mostra a figura 4.33. Pode-se verificar que as amostras com o maior conteúdo do óxido de níquel (95%) mostrou-se mais resistivo em relação às outras composições. Em baixa temperatura os valores de resistividade foram encontrados dentro da ordem de grandeza de aproximadamente  $10^{10} \Omega\text{cm}$ , que é considerado muito resistivo para espinélios semicondutores [55]. Este resultado está de acordo com a natureza isolante do óxido de níquel [51,99] e do óxido de cobalto que já foi verificado isso na seção 4.3.1. As amostras sinterizadas à 1573K (figura 4.34) apresentaram também altos valores de resistividade. Em temperaturas mais baixas verificou-se, também, resistividade da ordem de  $10^{10} \Omega\text{cm}$ . Uma análise comparativa entre as composições mostra que não ocorreu grandes variações na redução da resistividade com o aumento da temperatura do ensaio. Uma suave modificação pode ser verificada em relação à temperatura de sinterização das amostras, onde verifica-se na figura 4.35 que as amostras sinterizadas à 1773K mostraram uma aproximação entre as curvas com uma inclinação aparentemente semelhante, que pode ser discutida em termos de energia de ativação. Mesmo na figura 4.35, também verificou-se que a resistividade das amostras à 1773K têm resistividade da ordem de  $10^{10} \Omega\text{cm}$  em baixas temperaturas, mas em temperaturas mais altas do ensaio, a resistividade apresenta valores abaixo da ordem de grandeza  $10^8 \Omega\text{cm}$ .

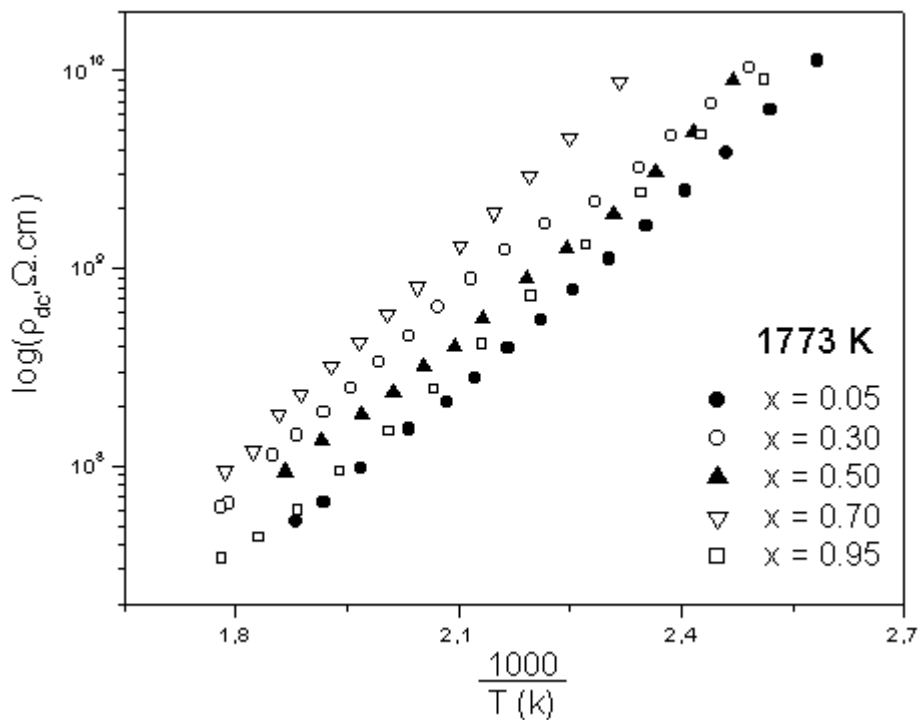
A temperatura de sinterização das amostras, nas figuras 4.33 a 4.35, mostrou-se influente na obtenção dos resultados de resistividade ao se comparar valores máximos que puderam ser medidos. Observa-se nas curvas apresentadas nas figuras que, para as amostras sinterizadas à 1773K encontrou-se a máxima resistividade na temperatura mais baixa que para as amostras sinterizadas em outras temperaturas. Este resultado pode ser correlacionado aos resultados da análise quantitativa da tabela 4.14 que mostra que, à 1773K, encontrou-se a fase espinélio  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$  como única fase do sistema presente na amostra.



**Figura 4.33.** Curvas do  $\log \rho_{dc}$  em função de  $10^3/T(K)$ . Amostras do composto por  $[(x)(\text{NiO})] \cdot [(1-x)(\text{CoO})] \cdot [\text{Al}_2\text{O}_3]$ ;  $0,05 \leq x \leq 0,95$ ; sinterizadas à 1273 K.



**Figura 4.34.** Curvas do  $\log \rho_{dc}$  em função de  $10^3/T(K)$ . Amostras do composto por  $[(x)(\text{NiO})] \cdot [(1-x)(\text{CoO})] \cdot [\text{Al}_2\text{O}_3]$ ;  $0,05 \leq x \leq 0,95$ ; sinterizadas à 1573 K.



**Figura 4.35.** Curvas do  $\log \rho_{dc}$  em função de  $10^3/T(K)$ . Amostras do composto por  $[(x)(\text{NiO})] \cdot [(1-x)(\text{CoO})] \cdot [\text{Al}_2\text{O}_3]$ ;  $0,05 \leq x \leq 0,95$ ; sinterizadas à 1773 K.

As energias de ativação para as amostras foram calculadas, e o resultado é indicado na tabela 4.18. Os valores foram calculados a partir do logaritmo da equação de Arrhenius,  $\rho_{dc} = \rho_0 \exp[\Delta E_a/kT]$ , onde  $\Delta E_a$  é a energia de ativação,  $\rho_0$  é o fator pré-exponencial de resistividade em 0K e k é a constante de Boltzmann. Os valores da energia de ativação foram encontrados na faixa de 0,14 eV a 0,47 eV. Estes valores mínimos e máximos foram encontrados para as amostras sinterizadas à 1273, que consta de uma característica mais resistiva do sistema. O mínimo resultado da energia de ativação (0,14 eV) no sistema pode estar relacionado ao mecanismo de condução iônica no sistema devido a natureza isolante do óxido de níquel adicionado ao sistema [51,99,100]. Os demais resultados mostraram valores semelhantes com pequenas variações, o que significa dizer que o mecanismo de condução do sistema é o mesmo em, praticamente, todas as amostras. Apesar de se caracterizarem como resistivas, de acordo com os resultados da energia de ativação, pode-se atribuir ao processo de condução correspondente, ao mecanismo *hopping* de elétrons que aumentam as interações com o aumento da temperatura, entre os íons de mesmo elemento [48].

**Tabela 4.18.** Energia de ativação das amostras do sistema [(x)(NiO)]•[(1-x)(CoO)]•[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>].

Fração Molar	1273 K	1573 K	1773 K
X	E <sub>ativ</sub> (eV)	E <sub>ativ</sub> (eV)	E <sub>ativ</sub> (eV)
0,05	0,33	0,30	0,28
0,30	0,42	0,30	0,26
0,50	0,42	0,42	0,27
0,70	0,47	0,40	0,31
0,95	0,14	0,27	0,29

#### 4.4.3.2 – Condutividade AC

A representação dos dados da impedância complexa,  $Z_{\text{Imag}}$  contra  $Z_{\text{Re}}$  obtidas para o sistema  $[(x)(\text{NiO})] \bullet [(1-x)(\text{CoO})] \bullet [\text{Al}_2\text{O}_3]$  ( $0,05 \leq x \leq 0,95$ ) é mostrada nas figuras 4.36 a 4.38 para as amostras de  $x = 0,05$ ,  $0,50$  e  $0,95$  sinterizadas nas temperaturas de 1273K, 1573K e 1773K, respectivamente.

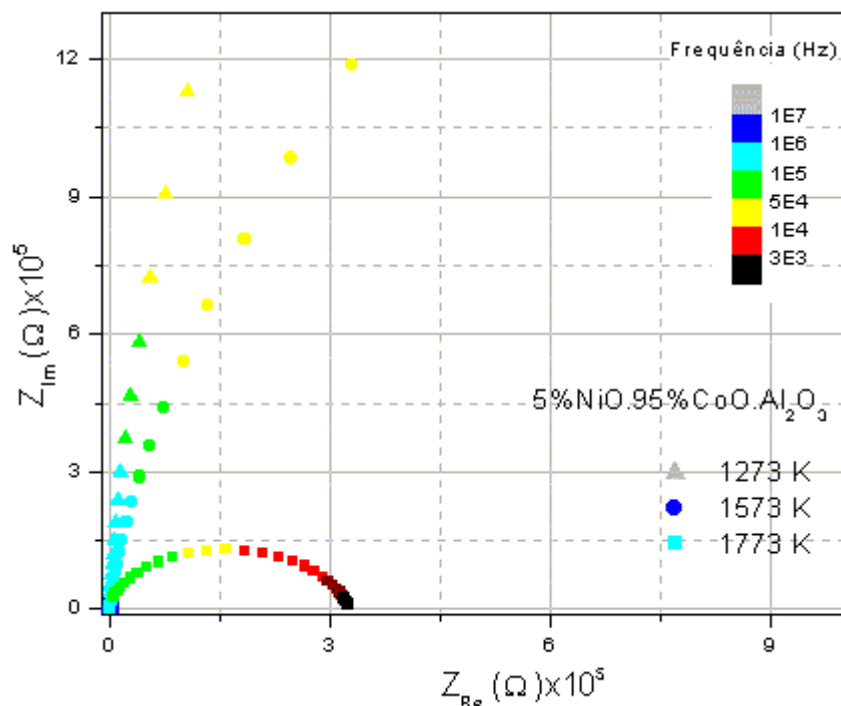
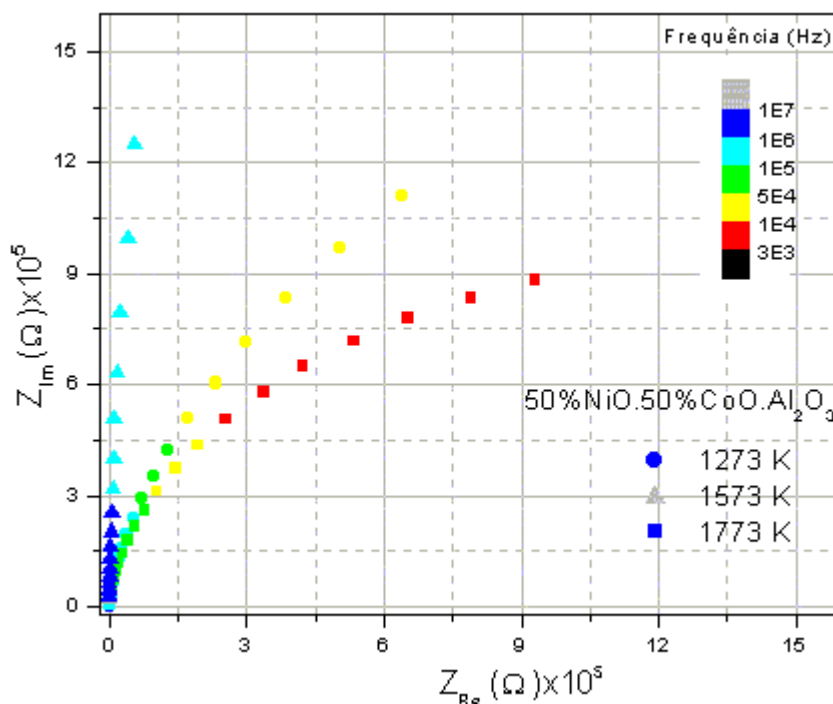


Figura 4.36. Diagrama de impedância-complexa das amostras do sistema  $[(x)(\text{NiO})] \bullet [(1-x)(\text{CoO})] \bullet [\text{Al}_2\text{O}_3]$  (5%NiO e 95% CoO) para as temperaturas de 623 K. Detalhe para a formação do semicírculo para amostras sinterizadas à 1773 K.

A figura 4.36 mostra o resultado da impedância nas amostras com composição  $x = 0,05$  que corresponde ao menor percentual do óxido de níquel no sistema. Verifica-se a formação do semicírculo apenas para as amostras sinterizadas à 1773K. Este resultado mostra a influência da temperatura de sinterização da amostra em relação às propriedades elétricas das amostras. As curvas de impedância sinterizadas à 1273K e 1573K não apresentaram, dentro da faixa de frequência e temperatura de ensaio de 623K, a formação do



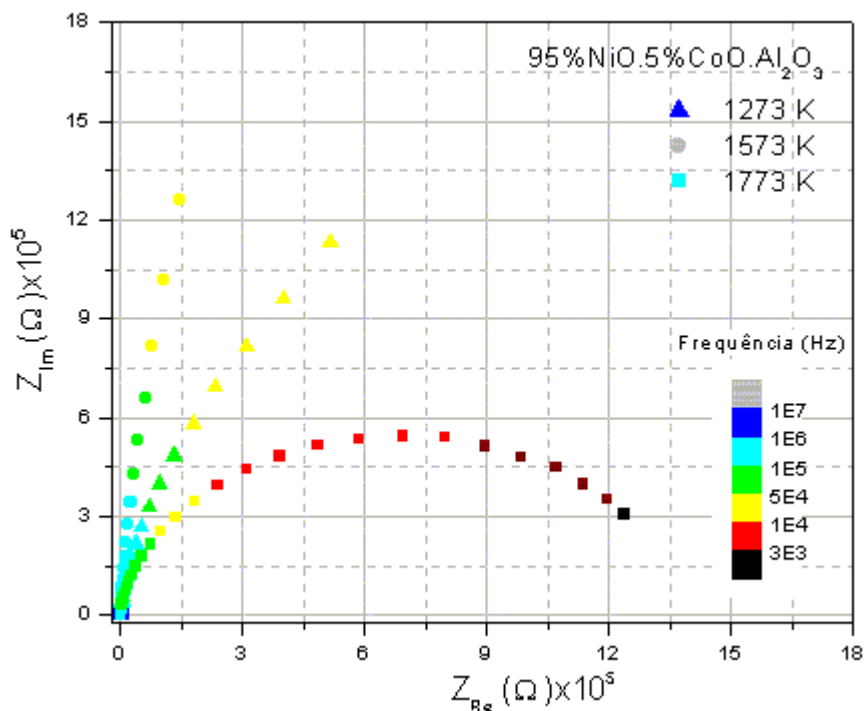
semicírculo, podendo-se atribuir ao sistema os maiores valores de resistividade encontrados. No semicírculo formado foi possível a obtenção do valor relativo da resistividade no grão e no contorno de grão obtidos nos interceptos de alta e baixa frequência, respectivamente, como mostra o resultado da [tabela 4.19](#).



**Figura 4.37.** Diagrama de impedância-complexa das amostras do sistema  $[(x)(\text{NiO})] \cdot [(1-x)(\text{CoO})] \cdot [\text{Al}_2\text{O}_3]$  (50%NiO e 50% CoO) para as temperaturas de 623 K. Verifica-se que não houve formação do semicírculo de impedância.

Para as amostras da composição com  $x = 0,50$  o resultado da impedância encontra-se [na figura 4.37](#). As curvas indicam que não houve a formação de semicírculo na faixa de frequência e temperatura de ensaio. A extrapolação destas curvas, claramente, mostra que o intercepto do semicírculo ocorreria em um valor de resistividade muito alta. De acordo com a curvas, podemos verificar que as amostras com uma maior quantidade do óxido de níquel tendem para um valor de resistividade relativamente menor. Este resultado pode estar relacionado ao desenvolvimento microestrutural da amostra [51]. A continuidade da adição do óxido de níquel poderia estar proporcionando uma redução no tamanho do grão da amostra, que pode levar

a uma suave na redução da resistividade [100]. Este fato pode ser verificado, quando comparado os resultados da figura 4.37 e 4.38. Na figura 4.38 o semicírculo formado é correspondente a amostra sinterizada à 1773 como o maior percentual do óxido de níquel (95%). O volume da resistência no grão e no contorno de grão foi calculado de acordo com a equação 2.10 fazendo-se  $\omega \rightarrow \infty$  e  $\omega \rightarrow 0$ , respectivamente e obtendo os valores nos interceptos em  $Z_{Re}$ .



**Figura 4.38.** Diagrama de impedância-complexa das amostras do sistema  $[(x)(\text{NiO})] \bullet [(1-x)(\text{CoO})] \bullet [\text{Al}_2\text{O}_3]$  (95%NiO e 5% CoO) para as temperaturas de 623 K. Verifica-se a formação do semicírculo para as amostras sinterizadas à 1773 K.

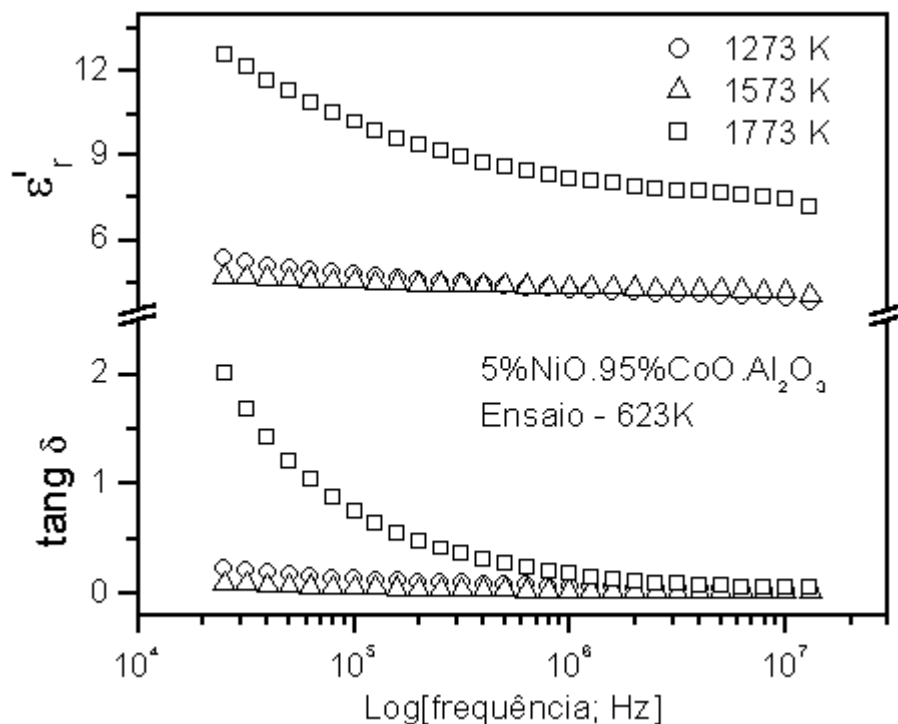
Os resultados obtidos para as resistências no grão e contorno de grão, bem como a condutividade elétrica ac aproximada no contorno de grão foram obtidas para todos os semicírculos formados conforme mostra a tabela 4.19. A ausência dos resultados para as amostras sinterizadas, principalmente, na temperatura de 1273K e 1573K foi devido a não formação do semicírculo, nos

diagramas de impedância, para estas amostras não sendo possível na faixa de freqüência, obter valores calculados dos elementos de circuito conforme indica a equação 2.10.

**Tabela 4.19.** Resultados dos elementos de Impedância nos interceptos em alta e baixa freqüência do eixo  $Z_{Re}$ ; e a condutividade aproximada no contorno de grão para as amostras do sistema  $[(x)(NiO)] \bullet [(1-x)(CoO)] \bullet [Al_2O_3]$  ( $0,05 \leq x \leq 0,95$ ) sinterizadas à 1773K.

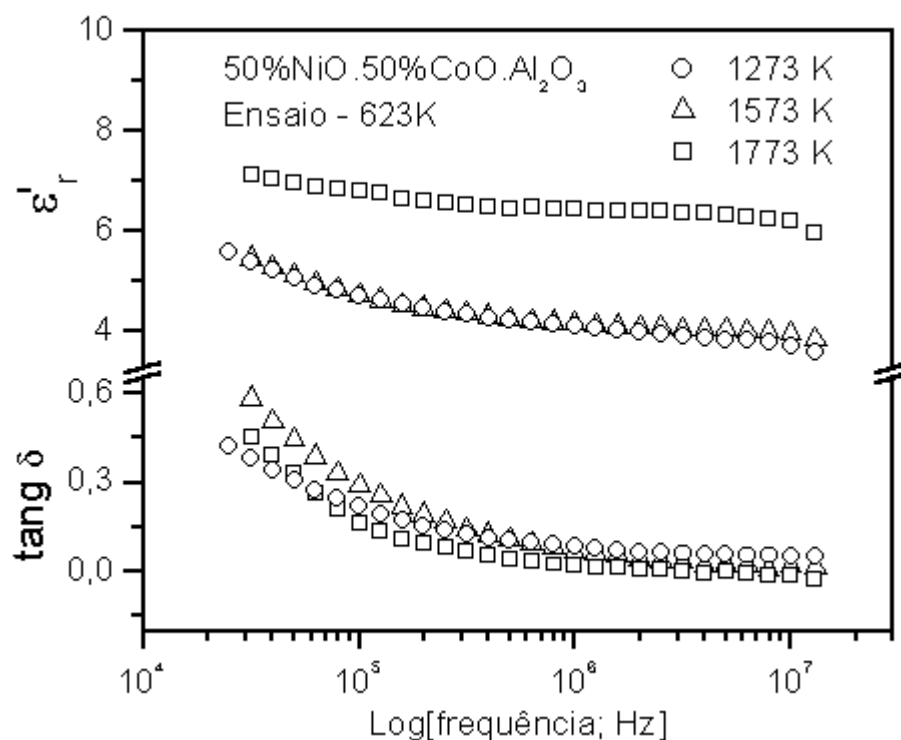
1773 K				
Fração x	$R^{\rightarrow\infty}(\Omega)$	$R^{\rightarrow 0}(\Omega)$	$R_{cg}(\Omega)$	$\approx \sigma_{cg} (\Omega^{-1})$
0,05	90	3,26E4	3,25E4	3,12E-6
0,30	55	10,37E5	10,37E5	1,04E-7
0,50	--	--	--	--
0,70	--	--	--	--
0,95	71	13,1E5	13,1E5	0,87E-7

As figuras 4.39 a 4.41 mostram a variação da permissividade dielétrica relativa  $\epsilon_r'$ , e da tangente de perda,  $\tan \delta$ , em função da freqüência comparando as amostras sinterizadas em diferentes temperaturas. Os valores obtidos para os elementos dielétricos foram calculados utilizando-se as relações da equação 2.9 [8].



**Figura 4.39.** Curvas da permissividade real e da tangente de perda em função do log [frequência; Hz] em várias temperaturas de sinterização. Composição da amostra para  $x = 0,05$  em  $[(x)(\text{NiO})] \cdot [(1-x)(\text{CoO})] \cdot [\text{Al}_2\text{O}_3]$ .

As figuras 4.39 a 4.41 representam os resultados dos elementos dielétricos para o sistema  $[(x)(\text{NiO})] \cdot [(1-x)(\text{CoO})] \cdot [\text{Al}_2\text{O}_3]$  ( $x = 0,05, 0,50$  e  $0,95$ ). Uma comparação entre as figuras mostra que, quando o sistema encontra-se com o menor conteúdo do óxido de níquel (5%), pode-se verificar valores maiores para a permissividade e tangente de perda, como mostra a figura 4.39.

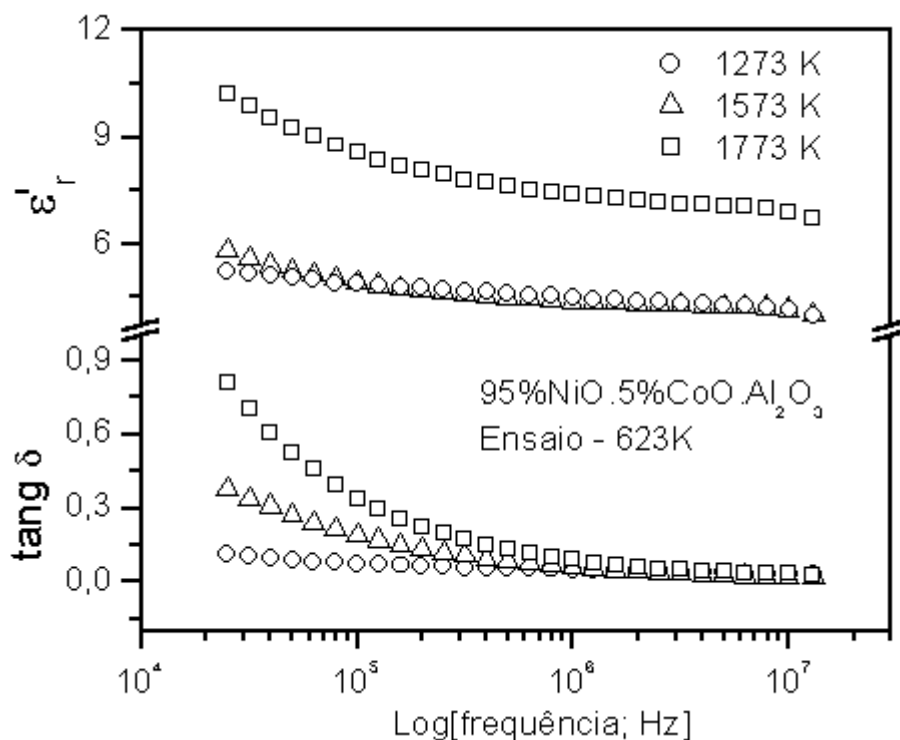


**Figura 4.40.** Curvas da permissividade real e da tangente de perda em função do log [frequência; Hz] em várias temperaturas de sinterização. Composição da amostra para  $x = 0,50$  em  $[(x)(NiO)] \cdot [(1-x)(CoO)] \cdot [Al_2O_3]$ .

O aumento do conteúdo do óxido de níquel proporciona valores menores na permissividade relativa e tangente de perda. Isso pode ser verificado na **figura 4.40**, quando o sistema encontra-se com 50% do óxido de níquel e 50% do óxido de cobalto. Este resultado está completamente de acordo com os resultados obtidos para a resistividade dc da amostra que, nesta proporção ( $x = 0,50$ ), apresentou um aumento na resistividade. A continuidade da adição do óxido de níquel mostrou um ligeiro aumento nos valores da permissividade e na tangente de perda, como mostra **a figura 4.41** para a proporção  $x = 0,95$ . Este resultado confirma a dependência de  $\epsilon_r'$  e  $\tan \delta$  em relação a condutividade do sistema, ou seja, o aumento nos valores da permissividade e na tangente de perda é uma função do aumento da condutividade do **sistema [64]**.

A variação da permissividade dielétrica com a frequência mostra, em todas as figuras, uma diminuição dos valores da permissividade com o aumento da frequência. Este resultado pode ser atribuído à polarização

interfacial do tipo Maxwell-Wagner [8,63,64] descrita na seção 2.2.1.2, onde a teoria prediz que a estrutura dielétrica é imaginada da forma em que os grãos consistem em uma camada de boa condutividade que são separadas pelos contornos de grão que consistem em um meio de menor condutividade comparado ao grão.



**Figura 4.41.** Curvas da permissividade real e da tangente de perda em função do log [frequência; Hz] em várias temperaturas de sinterização. Composição da amostra para  $x = 0,95$  em  $[(x)(\text{NiO})] \cdot [(1-x)(\text{CoO})] \cdot [\text{Al}_2\text{O}_3]$ .

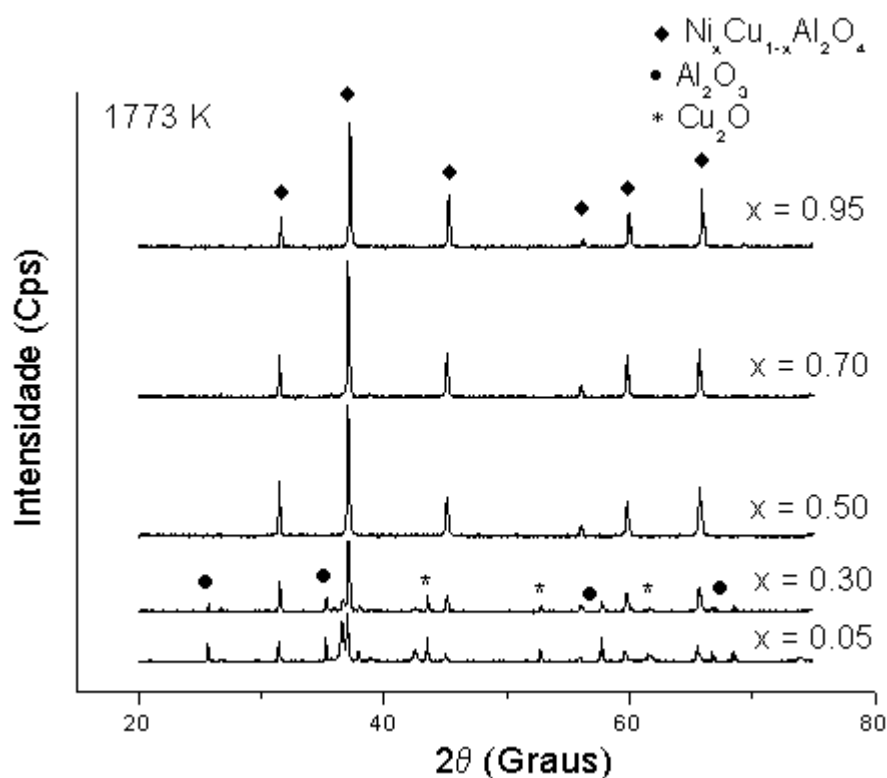
#### 4.5 – SISTEMA ÓXIDO $[(x)(\text{NiO})] \cdot [(1-x)(\text{CuO})] \cdot [\text{Al}_2\text{O}_3]$

##### 4.5.1 – Análise por Difração de Raios - X

Os difratogramas de raios-X da figura 4.42 correspondem as amostras, com composição  $[(x)(\text{NiO})] \cdot [(1-x)(\text{CuO})] \cdot [\text{Al}_2\text{O}_3]$  ( $0,05 \leq x \leq 0,95$ ), sinterizadas à 1773 K por 5 horas. A identificação das fases mostrou a presença da solução sólida do tipo espinélio, da fase alumina e do aluminato de cobre  $\text{CuAlO}_2$ . A análise quantitativa utilizando-se o método de Rietveld possibilitou a

confirmação da fase espinélio como verifica-se na seção seguinte. Os demais difratogramas para as amostras sinterizadas à 1273 K e 1573 K são encontrados no [apêndice A](#).

A obtenção do aluminato  $\text{CuAlO}_2$  está relacionada na maior quantidade do óxido de cobre existente no sistema onde, em temperaturas de sinterização próximas de 1573K, o espinélio  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  formado no sistema não é mais estável, levando à formação de outras fases como o aluminato  $\text{CuAlO}_2$  [77,78].

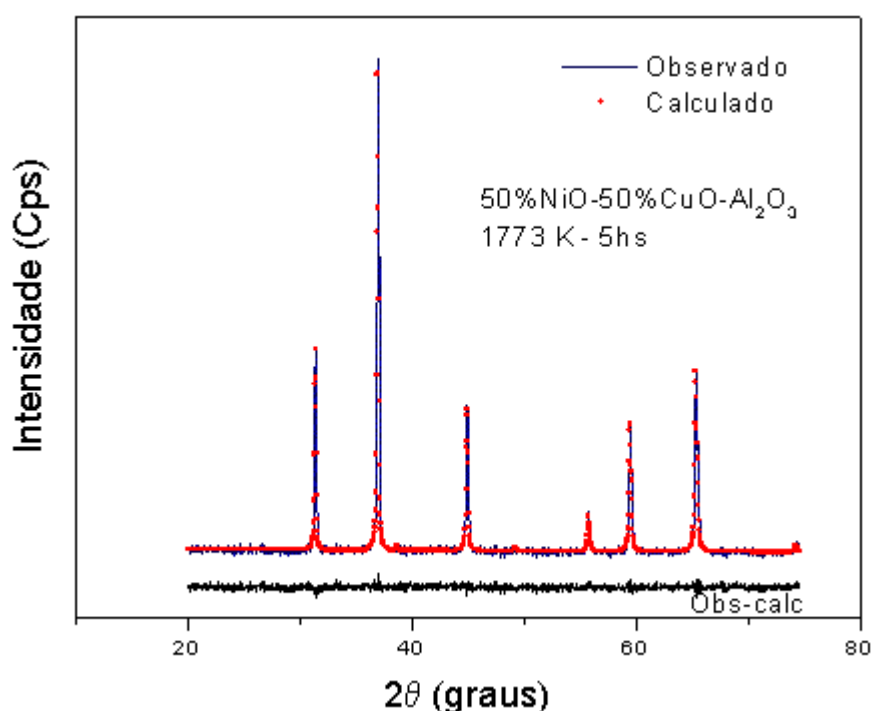


**Figura 4.42.** Perfil de difração de raios-X para as amostras das várias composições sinterizadas: 1773 K;

#### 4.5.2 – Refinamento da Estrutura

O refinamento da estrutura mostrou que as fases identificadas na amostra da composição  $[(x)(\text{NiO})] \bullet [(1-x)(\text{CuO})] \bullet [\text{Al}_2\text{O}_3]$  para  $x = 0,50$  foram ajustadas no perfil de difração através do método de Rietveld de acordo com os difratogramas da [figura 4.43](#), que mostra os dados observados através do difratômetro, os dados calculados pelo método de Rietveld e a diferença entre

estes dados. A solução sólida do tipo espinélio foi ajustada no perfil onde verificou-se que o espinélio pertence ao sistema cúbico de grupo espacial  $Fd3m$  conforme resultados obtidos por Gomes [78]. O refinamento da estrutura das fases foi realizado em todas as amostras sinterizadas nas temperaturas de 1273K, 1573K e 1773K. No apêndice B encontram-se alguns destes difratogramas de refinamento para as amostras sinterizadas à 1773K.



**Figura 4.43.** Difratograma de Rietveld mostrando os dados observados e calculados pelo método de Rietveld e a diferença entre eles. Amostras com conteúdo molar  $[(x)(NiO)] \cdot [(1-x)(CuO)] \cdot [Al_2O_3]$  sinterizada à 1773 por 5 hs.

#### 4.5.2.1 – Análise quantitativa das fases

A quantificação das fases foi realizada, utilizando-se o método de Rietveld. A partir do sistema óxido  $[(x)(NiO)] \cdot [(1-x)(CuO)] \cdot [Al_2O_3]$  formou-se as fases espinélio  $Ni_xCu_{1-x}Al_2O_4$  ( $0,05 \leq x \leq 0,95$ ), NiO,  $CuAlO_2$  e  $Al_2O_3$ , em função da temperatura de sinterização. A **tabela 4.20** mostra estes resultados em relação a variação na temperatura e fração molar  $x$ .

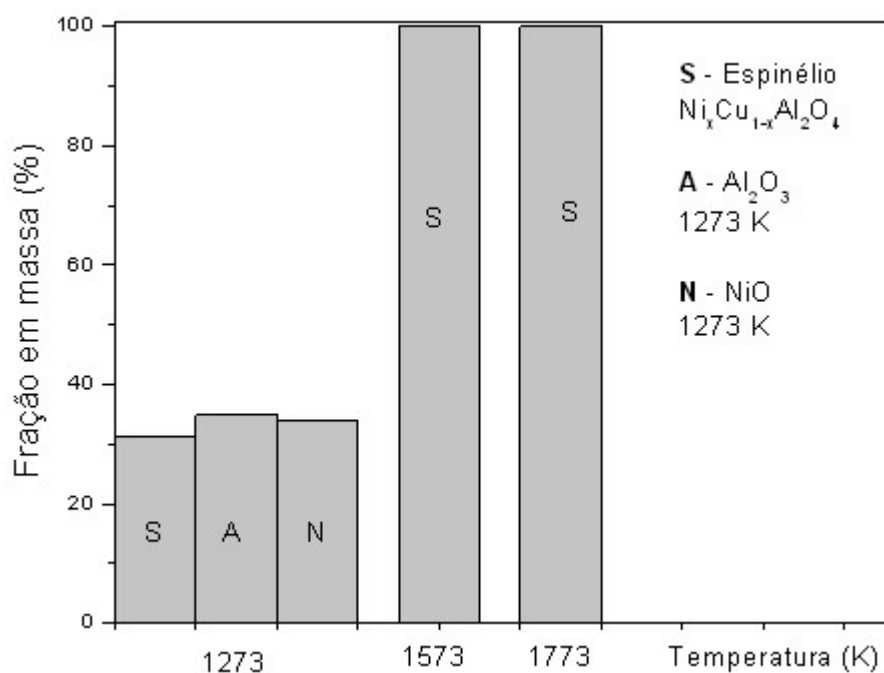


**Tabela 4.20. Resultado** da análise quantitativa das fases para as amostras com composição  $[(x)(\text{NiO})] \cdot [(1-x)(\text{CuO})] \cdot [\text{Al}_2\text{O}_3]$  ( $0,05 \leq x \leq 0,95$ ).

Fração x	1273 K			1573 K			1773 K		
	Fração em massa (%)								
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	S	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuAlO <sub>2</sub>	S	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuAlO <sub>2</sub>	S
0,05	7,55	--	92,45	43,96	0,05	55,99	44,55	24,11	31,34
0,30	6,78	--	93,22	6,87	--	93,13	21,80	--	78,20
0,50	8,14	--	91,86	--	--	100	--	--	100
0,70	9,58	--	90,42	--	--	100	--	--	100
0,95	34,93	33,78	31,28	--	--	100	--	--	100

S – Espinélio  $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$

De acordo com os **resultados da tabela 4.20**, pode-se verificar que as amostras com maior proporção do óxido de Cobre e menor proporção do óxido de Níquel ( $x = 0,05$ ), tiveram a formação da fase  $\text{CuAlO}_2$  em função da decorrente instabilidade do sistema óxido à base de cobre, em altas temperaturas. Quando conteúdo de óxido de níquel passou a ser dominante no sistema em relação ao óxido de cobre, verifica-se que à 1273 K houve a formação da fase NiO além das fases  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e o espinélio. Com o aumento da temperatura, todo o óxido de níquel do sistema converteu-se na formação, apenas, da fase espinélio. **Este** resultado mostra o espinélio à base de níquel é mais estável em temperatura mais altas, em relação ao espinélio com o maior conteúdo de cobre.



**Figura 4.44. Variação** da fração em massa em função da temperatura para as fases presentes nas amostras formadas a partir dos componentes com percentuais de 95%NiO.5%CuO. $Al_2O_3$ .

A evolução das fases em função da temperatura de sinterização pode ser vista na **figura 4.44**, que exibe um gráfico de barras mostrando o percentual em massa das fases obtidas para as amostras com  $x = 0,95$  (95% do óxido de níquel). A figura mostra que em 1273, as amostras apresentaram as fases  $Al_2O_3$ , NiO e O espinélio  $(Ni,Cu)Al_2O_4$ . Com o aumento na temperatura de sinterização observa-se que as fases convergem para a formação de uma única fase espinélio.

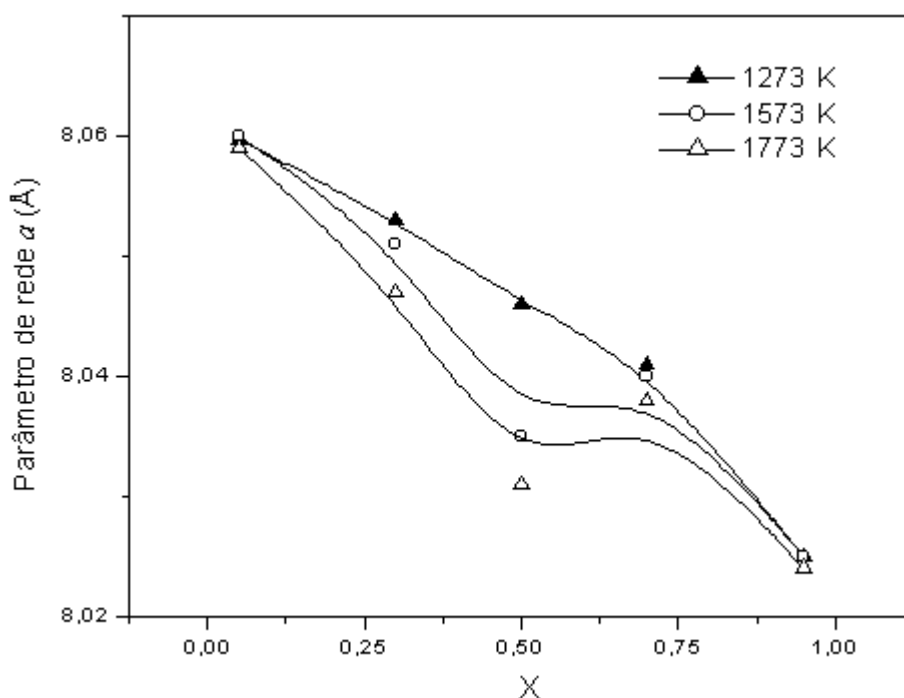
#### 4.5.2.2 – Parâmetros estruturais

Os valores refinados do parâmetro de rede  $a$ , da fração dos íons nos sítios octaédrais, do parâmetro da posição do oxigênio, como também das distâncias médias cátion-ânion nos sítios octaédrais, para o espinélio formado nas amostras são mostrados **nas tabelas 4.21 a 4.23**.

**Tabela 4.21.** Parâmetros de rede obtidos para a fase solução sólida  $Ni_xCu_{1-x}Al_2O_4$  em função da temperatura e variação da composição do óxido de níquel.

Fração x	Temperatura (K)		
	1273	1573	1773
	Parâmetro de rede a(nm)		
0,05	0,8059(7)	0,8060(6)	0,8059(0)
0,30	0,8053(0)	0,8051(1)	0,8047(0)
0,50	0,8046(1)	0,8035(8)	0,8031(9)
0,70	0,8041(7)	0,8040(4)	0,8038(3)
0,95	0,8025(8)	0,8025(9)	0,8024(1)

O resultado mostrado na tabela 4.21 indica que o parâmetro de rede diminui com o aumento do conteúdo de Ni. Estes resultados podem ser verificados com o auxílio da figura 4.45, onde as curvas mostram uma interpolação dos pontos indicando a formação da solução sólida dos íons substituídos. Os resultados encontrados estão de acordo com aqueles obtidos por Areán et al. e Gomes [36,78]. Segundo Areán et al. [36] o menor volume dos  $Ni^{+2}$  ( $r_{tet} = 0,055$  nm e  $r_{oct} = 0,069$  nm) substituindo em proporções iguais os íons  $Cu^{+2}$  ( $r_{tet} = 0,057$  nm e  $r_{oct} = 0,073$  nm) justificam a variação no parâmetro de rede do espinélio que diminui em função do aumento do óxido de níquel no sistema. Areán [36] afirma que a redução nos valores dos parâmetros de rede é uma consequência de um desvio negativo na variação linear do volume da célula unitária, ou seja, as substituições de  $Cu^{+2}$  por  $Ni^{+2}$  na estrutura tem uma característica que consiste em uma mudança posicional dos íons distribuídos pelos sítios tetraedrais e octaedrais.



**Figura 4.45.** Parâmetros de rede  $a$  obtidos para a fase espinélio  $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$  ( $0,05 \leq x \leq 0,95$ ), em função de  $x$ .

A **tabela 4.22** mostra os valores do refinamento de Rietveld para o parâmetro da posição do oxigênio (parâmetro  $u$ ) e o fator de ocupação dos íons  $\text{Ni}^{+2}$  e  $\text{Cu}^{+2}$  coordenados octaedralmente. Os valores do parâmetro  $u$ , em média, estão de acordo com aqueles encontrados por Roelofsen et al [101] e Mocala et al [98]. Os resultados para a concentração dos íons mostram que com o aumento de  $x$ , há um conseqüente aumento dos íons  $\text{Ni}^{+2}$  que se posicionam nos sítios octaedrais da estrutura. Pequenas concentrações dos íons  $\text{Cu}^{+2}$  nos sítios octaedrais foram verificadas. A distribuição dos cátions ocorre de acordo com a energia de preferência ao sítio octaedral. Em espinélios de níquel a energia de preferência ao sítio octaedral é muito significativa justificando a forte tendência dos íons  $\text{Ni}^{+2}$  por estes sítios causando uma característica de inversão na estrutura que em alguns chega a 80% como a inversão no espinélio simples aluminato de níquel [25]. A inversão do espinélio em relação ao óxido de níquel foi encontrada em torno de 40% em média como observa-se na **tabela 4.22**. A solução sólida estudada por Arèan et

all. [36] mostrou resultados semelhante, indicando uma preferência dos íons  $\text{Cu}^{+2}$  pelos sítios tetraedrais relativamente maior que pelos sítios octaedrais. Este dado justifica a presença em menor proporção dos íons de  $\text{Cu}^{+2}$  nos sítos octaedrais, que demonstra que a energia de preferência por sítios octaedrais do  $\text{Ni}^{+2}$  ser maior em relação aos ions de  $\text{Cu}^{+2}$ .

**Tabela 4.22. Fração** de íons bivalentes (grau de inversão  $\gamma$ ),  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{+2}$ , em sítios octaedrais no espinélio  $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ ; e parâmetro posicional,  $u$ , do oxigênio.

Fração x	Temperatura (K)								
	1273			1573			1773		
	Sítios A		Posição $u$	Sítios A		Posição $u$	Sítios A		Posição $u$
	$\text{Ni}^{+2}$	$\text{Cu}^{+2}$	do Oxigênio	$\text{Ni}^{+2}$	$\text{Cu}^{+2}$	do Oxigênio	$\text{Ni}^{+2}$	$\text{Cu}^{+2}$	do Oxigênio
0,05	0,29	0,09	0,2511(9)	0,38	0,12	0,2532(9)	0,37	0,12	0,2530(0)
0,30	0,30	0,10	0,2514(9)	0,30	0,10	0,2514(0)	0,31	0,12	0,2512(6)
0,50	0,33	0,13	0,2519(9)	0,42	0,10	0,2510(6)	0,41	0,12	0,2511(5)
0,70	0,37	0,14	0,2515(7)	0,45	0,17	0,2509(7)	0,45	0,20	0,2544(8)
0,95	0,40	0,28	0,2526(6)	0,45	0,30	0,2510(5)	0,47	0,30	0,2524(9)

A tabela 4.23 mostra os valores estimados para os comprimentos das ligações octaedrais ou distâncias médias “cátion-ânion” (medida do centro do ânion (oxigênio) ao centro do cátion metálico) nos sítios octaedrais e o raio octaedral do interstício. Utilizou-se para esta estimativa o mesmo procedimento daquelas realizadas para as composições anteriores. De acordo com os resultados, verifica-se que os interstícios octaedrais do espinélio  $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$  são suficientemente grandes em relação ao raio octaedral dos íons de tal forma a acomodar um aumento na proporção do íon  $\text{Al}^{+3}$  ( $r_{\text{oct}} = 0,0535 \text{ nm}$ ) que tem energia de estabilização de campo cristalino ou preferência aos sítios octaedrais de  $78 \text{ kJ/mole}^{-1}$ , e o íon  $\text{Ni}^{+2}$  ( $r_{\text{oct}} = 0,069 \text{ nm}$ ) e energia de estabilização de campo cristalino de  $86 \text{ kJ/mole}^{-1}$  [36].

**Tabela 4.23.** Distâncias médias Cátion-ânion nos sítios tetraedrais A e octaedrais (B) da estrutura cúbica do espinélio  $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Fração x	1273 K		1573 K		1773 K	
	$d_{BO}(\text{nm})$	$r_{oct}(\text{nm})$	$d_{BO}(\text{nm})$	$r_{oct}(\text{nm})$	$d_{BO}(\text{nm})$	$r_{oct}(\text{nm})$
0,05	0,3429	0,205	0,3405	0,202	0,3408	0,202
0,30	0,3423	0,204	0,3423	0,204	0,3423	0,204
0,50	0,3414	0,203	0,3421	0,204	0,3418	0,203
0,70	0,3417	0,203	0,3424	0,204	0,3382	0,200
0,95	0,3414	0,203	0,3417	0,203	0,3399	0,202

### 4.5.3 – Propriedades Elétricas e Dielétricas

#### 4.5.3.1 – Condutividade DC

A resposta elétrica das amostras do sistema  $[(x)(\text{NiO})] \bullet [(1-x)(\text{CuO})] \bullet [\text{Al}_2\text{O}_3]$  ( $0,05 \leq x \leq 0,95$ ) ao potencial dc aplicado é exibida nas figuras 4.46 a 4.48, como o logaritmo da resistividade dc em função da temperatura ( $\text{K}^{-1}$ ). Em todas as amostras, a análise mostra que a resistividade ( $\rho_{\text{d.c.}}$ ) aumentou com o aumento da concentração do óxido de níquel no sistema.

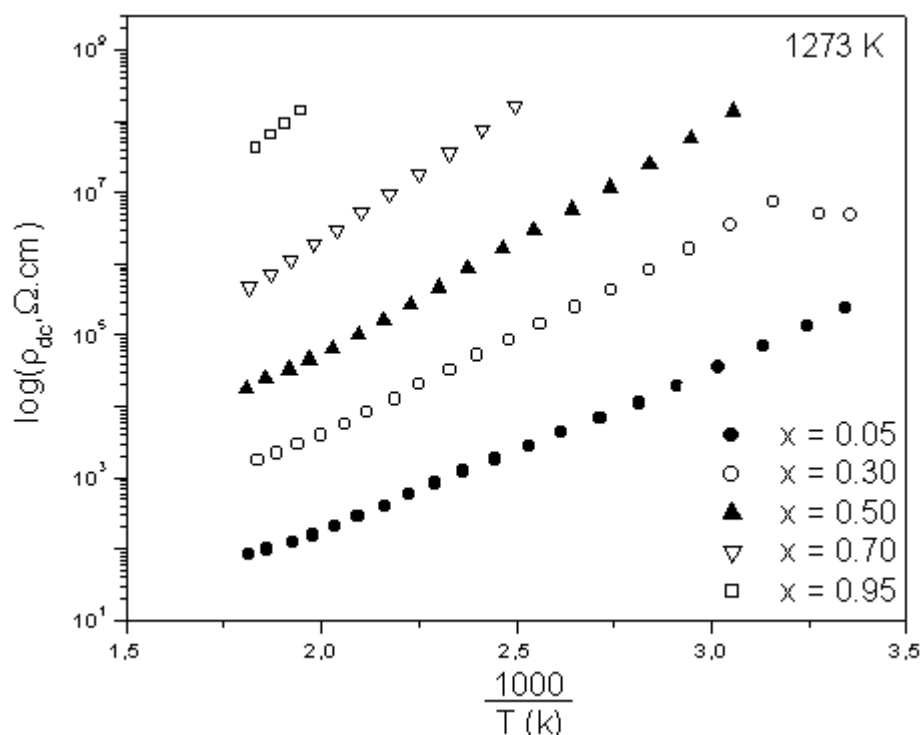


Figura 4.46. Curvas do  $\log[\rho_{\text{dc}}]$  em função de  $10^3/T(\text{K})$ . Amostras do composto por  $[(x)(\text{NiO})] \bullet [(1-x)(\text{CuO})] \bullet [\text{Al}_2\text{O}_3]$ ;  $0,05 \leq x \leq 0,95$ ; sinterizadas à 1273 K.

Nas amostras com  $x = 0,05$  (5% de NiO) sinterizadas à 1273 (figura 4.46) verifica-se que estas apresentaram valor mínimo de resistividade da ordem de  $10^1 \Omega\text{cm}$  na temperatura de aproximadamente 550K. Na análise semelhante para amostras com  $x = 95$  (95% de NiO) na mesma temperatura de ensaio, verificou-se um valor mínimo para a resistividade da ordem de  $10^7 \Omega\text{cm}$ .

Este resultado demonstra que o óxido de níquel apresenta-se como o maior fator que contribui para a redução da condutividade do sistema devido a sua natureza isolante [51,98,100,102]. Resultados semelhantes em relação à variação do  $\log[\rho_{d.c.}]$  com a temperatura são verificados nas amostras sinterizadas à 1573K e 1773K mostradas nas figuras 4.47 e 4.48, respectivamente. Porém, é possível observar nestas figuras, que a diminuição da resistividade (em função da temperatura do ensaio) tem sido mais suave em relação ao que se observou na figura 4.46. Esta ocorrência pode estar relacionada às transições de fase do aluminato de cobre nas temperaturas de sinterização am 1573K e 1773K [78,81].

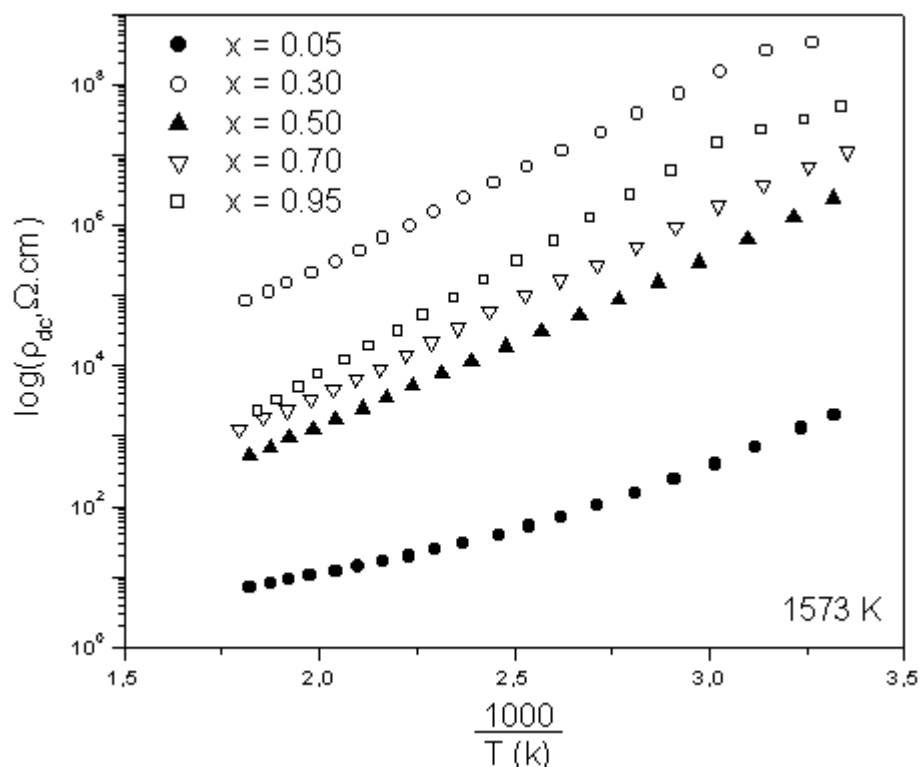
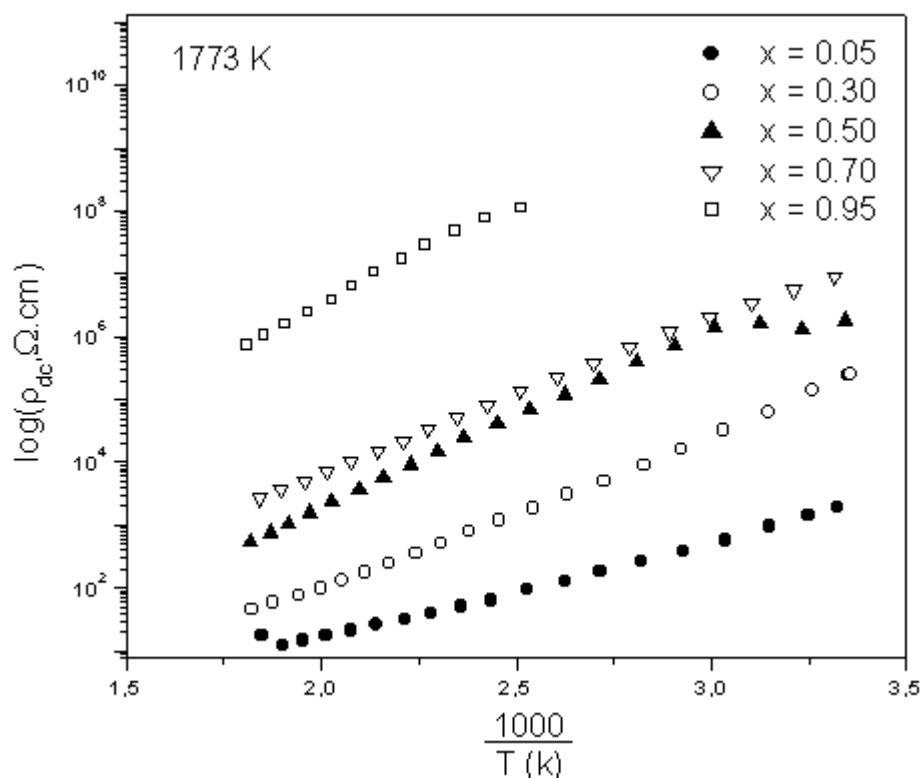


Figura 4.47. Curvas do  $\log[\rho_{dc}]$  em função de  $10^3/T(K)$ . Amostras do composto por  $[(x)(NiO)] \cdot [(1-x)(CuO)] \cdot [Al_2O_3]$ ;  $0,05 \leq x \leq 0,95$ ; sinterizadas à 1573 K.

O ajuste das curvas  $\log[\rho_{d.c.} \times 1/T]$  foi obtido em função da equação de Arrhenius,  $\rho_{dc} = \rho_0 \exp[\Delta E_a/kT]$ . O resultado indicou valores de energia de ativação para cada uma das composições nas respectivas temperaturas de



sinterização como mostra a [tabela 4.24](#). O efeito da composição das amostras na energia de ativação pode ser observado, quando verifica-se que há um aumento na energia de ativação para condução elétrica ( $E_a$ ). Este aumento na energia de ativação ocorre em função do aumento dos íons de níquel no sistema. Esta variação na energia de ativação é provável estar relacionada à substituição dos íons de Cu pelos íons de Ni ocasionando um estado desordenado ao sistema, de forma que os portadores de carga atuantes passem a necessitar de maior energia de ativação [\[47\]](#).



**Figura 4.48.** Curvas do  $\log[\rho_{dc}]$  em função de  $10^3/T(K)$ . Amostras do composto por  $[(x)(NiO)] \bullet [(1-x)(CuO)] \bullet [Al_2O_3]$ ;  $0,05 \leq x \leq 0,95$ ; sinterizadas à 1773 K.

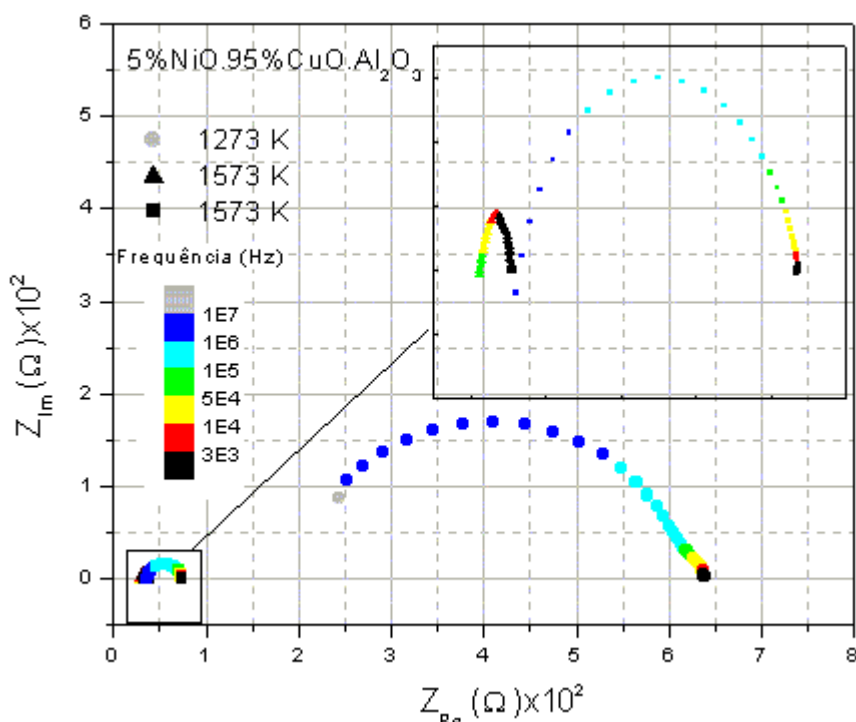
O processo de condução neste sistema é uma provável consequência devido às trocas eletrônicas caracterizadas pelo mecanismo *hopping* de elétrons entre  $Cu^{+2} \rightleftharpoons Cu^{+1}$  [\[48,63,87,88\]](#). A redução na condutividade do sistema como consequência do aumento da resistividade corresponde também na redução da quantidade dos íons de Cu substituídos pelos íons de Ni.

**Tabela 4.24. Energia** de ativação para as amostras com conteúdo  $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ 

Fração Molar X	1273 K $E_{\text{ativ}}$ (eV)	1573 K $E_{\text{ativ}}$ (eV)	1773 K $E_{\text{ativ}}$ (eV)
0,05	0,19	0,11	0,12
0,30	0,22	0,23	0,21
0,50	0,27	0,20	0,21
0,70	0,32	0,30	0,21
0,95	0,38	0,26	0,23

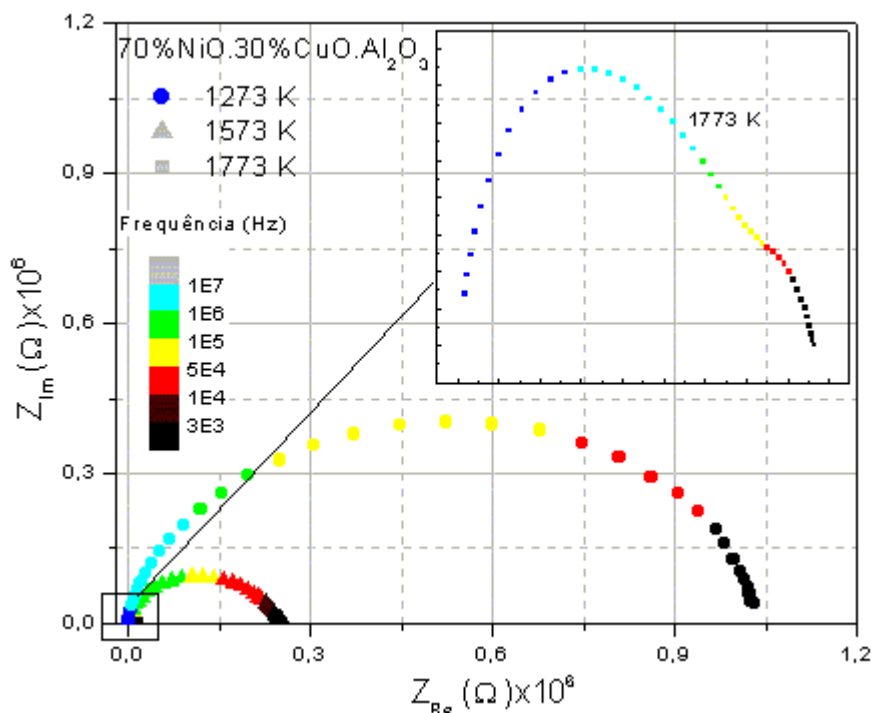
#### 4.5.3.2 – Condutividade AC

As figuras 4.49 a 4.51 mostram os diagramas da impedância complexa  $Z_{\text{imag}}$  em função de  $Z_{\text{Re}}$  obtidos para as amostras do sistema  $[(x)(\text{NiO})] \bullet [(1-x)(\text{CuO})] \bullet [\text{Al}_2\text{O}_3]$  sinterizadas à 1273K, 1573K e 1773K respectivamente. O efeito da temperatura de sinterização e das composições em relação à impedância nas amostras pode ser verificado de acordo com a extrapolação das curvas obtidas nas figuras. O formato em semicírculo mostra, nos interceptos no eixo  $Z_{\text{Re}}$ , valores correspondentes da resistência no grão e no contorno de grão. Das figuras, podemos verificar que o menor valor encontrado de resistência (no grão e contorno de grão) refere-se às amostras sinterizadas na temperatura de 1773K.



**Figura 4.49.** Diagrama de impedância-complexa das amostras do sistema  $[(x)(\text{NiO})] \bullet [(1-x)(\text{CuO})] \bullet [\text{Al}_2\text{O}_3]$  (5%NiO e 95% CuO) na temperatura de 623 K. Verifica-se a formação do semicírculo para todas as amostras, com detalhe para os semicírculos menores.

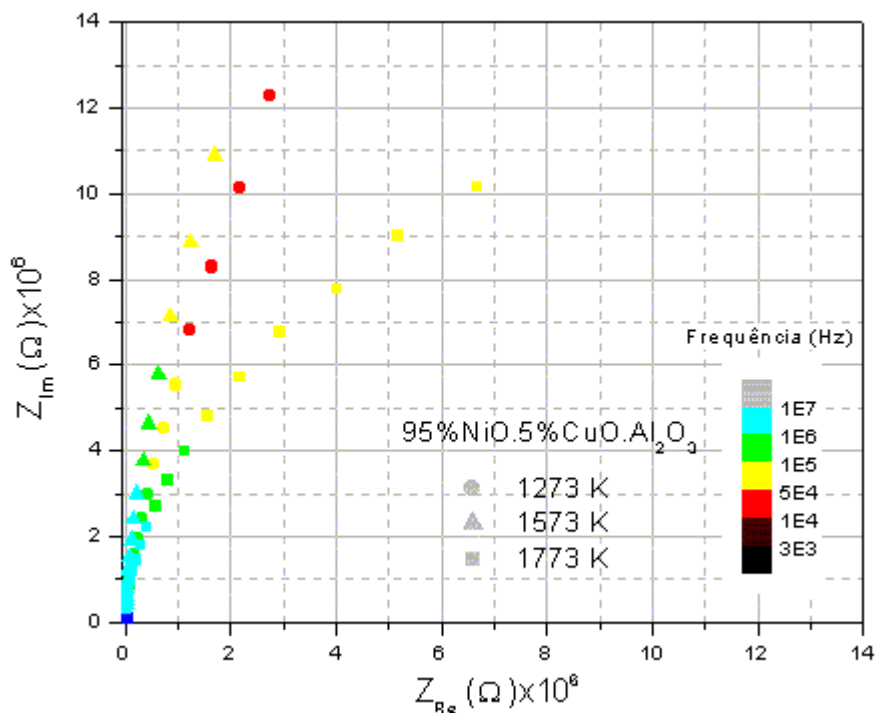
Na **figura 4.49** observa-se os resultados para as amostras com o maior percentual do óxido de cobre (95%) em relação ao óxido de níquel, onde se verifica uma significativa mudança no tamanho dos semicírculos em função da temperatura de sinterização. Esta observação foi mencionada nos outros sistemas estudados neste trabalho, em que se indicou ao fato uma relação direta com crescimento do grão e, conseqüentemente, diminuindo a área do contorno de grão [11,90,91,92,93] que, com isso, acarretando em redução da resistividade da amostra.



**Figura 4.50.** Diagrama de impedância-complexa das amostras do sistema  $[(x)(\text{NiO})] \bullet [(1-x)(\text{CuO})] \bullet [\text{Al}_2\text{O}_3]$  (70%NiO e 30% CuO) na temperatura de 623 K. Verifica-se a formação do semicírculo para todas as amostras. Detalhe na figura mostrando o semicírculo menor para as amostras sinterizadas em 1773K.

Na **figura 4.50** verifica-se o diagrama de impedância para as amostras da composição com  $x = 0,70$  (70% do óxido de níquel). As curvas indicam a formação do semicírculo na faixa de frequência e temperatura de ensaio para todas as amostras. A escala de medida encontrada no eixo  $Z_{Re}$  mostra que a resistência do sistema (grão mais contorno de grão) é muito maior quando comparada ao sistema da figura 4.49. Este resultado é consistente com a demonstração de **Ketron [51]**, que indicou a alta resistividade de sistemas à base de óxido de níquel. Um outro fato que provavelmente caracteriza esta variação na resistência da amostra foi demonstrado por **J. Lu et al. [100]**, onde verificou-se que o aumento da quantidade do óxido de níquel no sistema diminuiu o tamanho de grão da alumina. Na **figura 4.51** observa-se que não houve a formação de semicírculo para a frequência e temperatura de ensaio. O

resultado está relacionado a maior quantidade do óxido de níquel no sistema (95%).



**Figura 4.51.** Diagrama de impedância-complexa das amostras do sistema  $[(x)(\text{NiO})] \bullet [(1-x)(\text{CuO})] \bullet [\text{Al}_2\text{O}_3]$  (95%NiO e 5% CuO) na temperatura de 623 K. O diagrama mostra que, para a temperatura e frequência estudada, não houve a formação do semicírculo que possibilitasse a medida do volume de resistência do grão mais o contorno de grão da amostra.

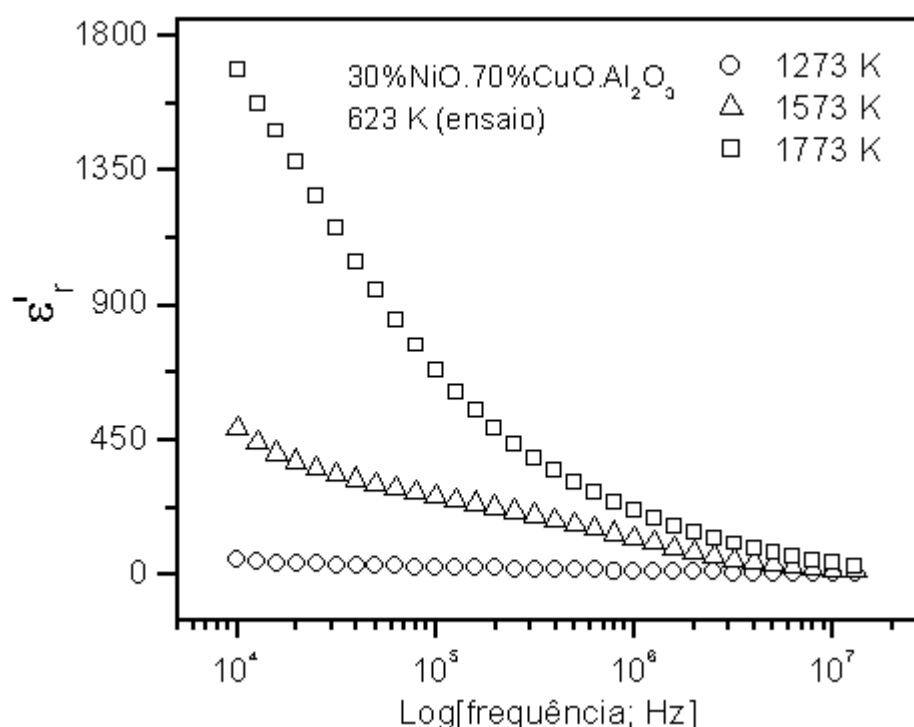
O volume da resistência no grão e no contorno de grão foi obtido para as amostra levando-se em consideração a **equação 2.10**, fazendo-se a frequência do sistema tendendo ao valor máximo e mínimo ( $\omega \rightarrow \infty$  e  $\omega \rightarrow 0$ ), para a obtenção dos valores de resistência do grão ( $R^{\rightarrow\infty}$ ) e do grão + contorno de grão ( $R^{\rightarrow 0}$ ), respectivamente através dos pontos que podem ser verificados nos interceptos em  $Z_{Re}$ . Os resultados obtidos para as resistências no grão e contorno de grão, bem como a condutividade elétrica ac aproximada no contorno de grão foram obtidas para todos os semicírculos formados conforme

mostra a **tabela 4.25**. As amostras em que não foi possível a formação do semicírculo de impedância complexa, não tiveram o volume de resistência dos elementos calculados, por apresentarem valores fora da faixa de frequência e temperatura do ensaio.

**Tabela 4.25. Valores** médios dos elementos do circuito equivalente, calculados por simulação, para as amostras do sistema [(x)(NiO)]•[(1-x)(CuO)]•[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] sinterizada à 1273 K.

1273 K				
Fração x	$R^{\rightarrow\infty}(\Omega)$	$R^{\rightarrow 0}(\Omega)$	$R_{cg}(\Omega)$	$\approx \sigma_{cg}(\mu\Omega^{-1})$
0,05	2,02E2	6,3E2	425	1,95E-4
0,30	0,08E4	1,02E4	9,3E3	0,89E-6
0,50	387	1,3E5	137,6E3	0,64E-6
0,70	125	1,06E6	1,06E6	68,7E-9
0,95	--	--	--	--
1573 K				
Fração x	$R^{\rightarrow\infty}(\Omega)$	$R^{\rightarrow 0}(\Omega)$	$R_{cg}(\Omega)$	$\approx \sigma_{cg}(\mu\Omega^{-1})$
0,05	30,14	35,5	2,26	48,6E-3
0,30	372,8	1,8E3	1,5E3	72,16E-6
0,50	843	0,12E5	11,5E3	9,9E-6
0,70	102	25E4	249,9E3	0,32E-6
0,95	--	--	--	--
1773 K				
Fração x	$R^{\rightarrow\infty}(\Omega)$	$R^{\rightarrow 0}(\Omega)$	$R_{cg}(\Omega)$	$\approx \sigma_{cg}(\mu\Omega^{-1})$
0,05	36,1	73,76	39,76	2,8E-3
0,30	118,9	311,9	193	0,54E-3
0,50	--	--	--	--
0,70	368	1,73E4	16,93E3	8E-6
0,95	--	--	--	--

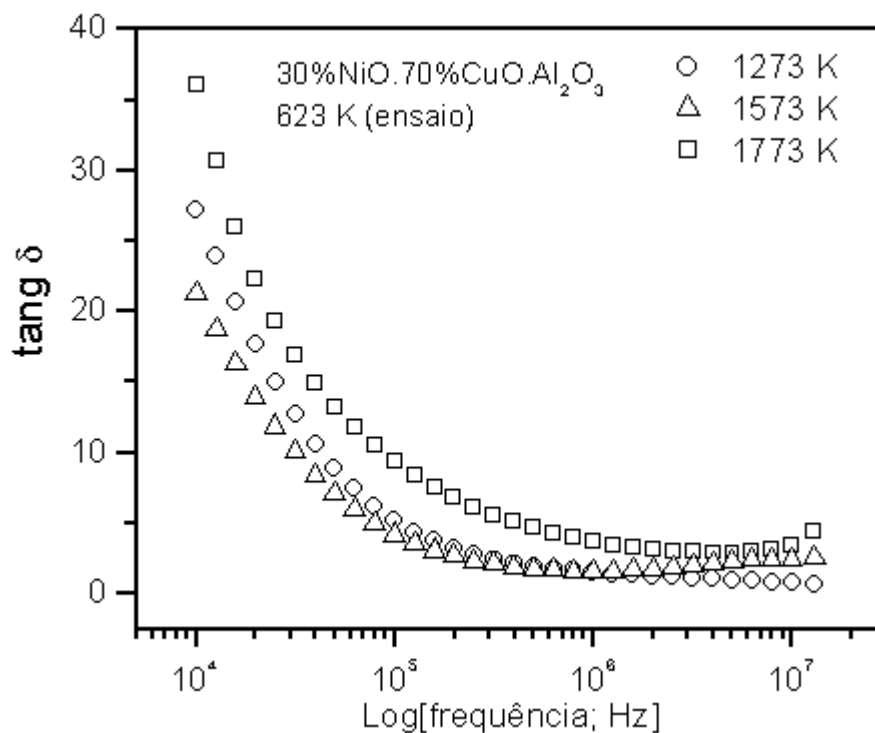
O efeito da frequência na permissividade dielétrica real,  $\epsilon_r'$ , e na perda dielétrica,  $\tan \delta$ , é mostrado nas [figuras 4.52 e 4.53](#). Em cada uma das figuras verificamos que  $\epsilon_r'$  e  $\tan \delta$  diminuem com o aumento da frequência. Este comportamento foi verificado para todos os sistemas óxidos estudados, e corresponde a um comportamento característico em soluções sólidas compostas por elementos de transição, muito comum em ferritas [\[8,45,65,95,103\]](#).



**Figura 4.52.** Curvas da permissividade dielétrica relativa em função do log [frequência; Hz] em várias temperaturas de sinterização. Composição da amostra para  $x = 0,30$  em  $[(x)(NiO)] \bullet [(1-x)(CuO)] \bullet [Al_2O_3]$ .

Na [figura 4.52 e 4.53](#) verifica-se o resultado da constante dielétrica relativa e da tangente de perda, respectivamente, para as amostras com  $x = 0,30$  (30% do óxido de níquel) do sistema  $[(x)(NiO)] \bullet [(1-x)(CuO)] \bullet [Al_2O_3]$ . A comparação com os [resultados da figura 4.54](#) (para  $x = 0,95$  com 95% do óxido de níquel) mostra que o aumento do conteúdo de níquel, que passou de 30%

para 95% em função da diminuição do óxido de cobre, reduziu os valores da constante dielétrica e conseqüentemente da tangente de perda.



**Figura 4.53.** Curvas da tangente de perda de permissividade em função do log [frequência; Hz] em várias temperaturas de sinterização. Composição da amostra para  $x = 0,30$  em  $[(x)(\text{NiO})] \cdot [(1-x)(\text{CuO})] \cdot [\text{Al}_2\text{O}_3]$ .

A diminuição de  $\epsilon_r'$  e  $\text{tang } \delta$  ocorre em função do aumento da frequência. Este comportamento, que foi observado em praticamente todas as composições estudadas, é considerado comum principalmente para ferritas [8,63-66] e é explicado em função da frequência *hopping* dos portadores de carga. Segundo Abdeen [66] a diminuição de  $\epsilon_r'$  e  $\text{tang } \delta$  ocorre quando a frequência *hopping* dos portadores de carga não pode acompanhar a variação do campo elétrico AC aplicado além de uma certa frequência crítica.





## 4.6 – ANÁLISE COMPARATIVA DOS DADOS DA DISCUSSÃO

### 4.6.1 – Propriedades estruturais

Os valores estimados dos parâmetros de rede para as soluções sólidas obtidas a partir do sistema óxidos foram comparados em relação a adição dos óxidos de níquel e manganês inseridos no sistema. A **tabela 4.26** mostra o efeito da adição dos óxidos de níquel e manganês nos sistema  $\text{CoO-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$  em relação ao parâmetro de rede.

Tabela 4.26. Variação do parâmetro de rede  $a$  em função da adição dos óxidos de níquel e manganês no sistema  $\text{CoO-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$ .

Sistema investigado ( $0,05 \leq x \leq 0,95$ )	Aditivo	Variação no parâmetro de rede $a(\text{nm})$
$\text{CoO-Al}_2\text{O}_3$	MnO	Aumentou $\rightarrow 0,81 - 0,830$
	NiO	Diminuiu $\rightarrow 0,809 - 0,804$
$\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$	MnO	Aumentou $\rightarrow 0,806 - 0,821$
	NiO	Diminuiu $\rightarrow 0,808 - 0,804$

A adição do óxido de níquel reduziu o parâmetro de rede da solução sólida espinélio nos dois sistemas, enquanto que a adição do óxido de manganês causou uma expansão da rede aumentando o parâmetro de rede. Este resultado é uma consequência do menor raio iônico do Ni em relação aos outros íons da rede.

### 4.6.2 – Propriedades elétricas

A **tabela 4.27** apresenta os dados comparativos da resistividade para as amostras dos sistemas sinterizadas à 1273K e 1773K, para a temperatura de ensaio em 530K. De acordo com o resultados, o sistema semicondutor a base de  $\text{CoO-Al}_2\text{O}_3$  apresentou maiores valores de resistividade em relação aos outros sistemas investigados. O resultado da tabela 4.27 mostra a resistividade do sistema à base de Co da ordem de  $10^7$  e  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  com adição em 50% dos óxidos de manganês e níquel, respectivamente. Estes valores, comparados

aos valores de resistividade do semicondutor de composição CuO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (mostrados na tabela), podem ser devido ao elemento cobalto que, provavelmente, esteja proporcionando maior resistividade às amostras do sistema, quando comparado ao elemento cobre em que se encontrou a menor resistividade em relação aos sistemas investigados. A pequena variação na grandeza da resistividade da amostra de composição CoO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10<sup>7</sup> Ω.cm com Mn e 10<sup>8</sup> Ω.cm com Ni) identifica uma maior efetividade do mecanismo de condução em relação ao *hopping* de elétrons dos elementos Mn<sup>+2</sup> para Mn<sup>+3</sup> correspondendo ao um pequeno diferencial de maior condutividade para o sistema CoO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com Mn.

Tabela 4.27. Comparação entre os valores de resistividade obtidos para as amostras do sistema sinterizadas à 1273K e 1773K.

Sistema investigado (x = 0,50)	Temperatura de sinterização (K)	
	1273	1773
	Resistividade [ $\rho_{DC}$ (Ω.cm)] (530K)	
[(x)(MnO)]•[(1-x)(CoO)]•[Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	1,4E7	7,6E7
[(x)(NiO)]•[(1-x)(CoO)]•[Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	9,0E8	1,0E8
[(x)(MnO)]•[(1-x)(CuO)]•[Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	1,5E4	6,2E3
[(x)(NiO)]•[(1-x)(CuO)]•[Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	2,4E4	0,76E3

Os diagramas de impedância mostraram uma influência da temperatura de sinterização no grão e no contorno de grão em todos os sistemas. O resultado mais provável da redução no tamanho dos semicírculos verificados nos diagramas corresponde ao crescimento do grão em função da temperatura de sinterização [90,91]. O efeito da adição do óxido de manganês e de níquel nos sistemas indicou uma influência direta no valor da resistência no grão mais o contorno de grão no intercepto de mais baixa frequência, como mostra a **Tabela 4.28**.

Tabela 4.28. Influência da adição dos óxidos de manganês e níquel no valor da resistência do grão mais o contorno de grão ( $R_g + R_{cg}$ ) no intercepto em  $Z_{Re}$  de frequência mais baixa ( $\omega \rightarrow 0$ ).

Sistema investigado ( $0,05 \leq x \leq 0,95$ )	Frequência	Óxidos adicionados no sistema
CoO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\omega \rightarrow 0$	Aumento de Mn $\rightarrow$ diminuiu ( $R_g + R_{cg}$ )
	$\omega \rightarrow 0$	Aumento de Ni $\rightarrow$ aumentou ( $R_g + R_{cg}$ )
CuO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\omega \rightarrow 0$	Aumento de Mn $\rightarrow$ aumentou ( $R_g + R_{cg}$ )
	$\omega \rightarrow 0$	Aumento de Ni $\rightarrow$ Aumentou ( $R_g + R_{cg}$ )

Em praticamente todas as amostras verificou-se um aumento nos valores volumétricos de resistência em função do aumento do óxido adicionado ao sistema, exceto para o sistema CoO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com adição de manganês. Este resultado pode ser devido ao deslocamento dos íons adicionados para o contorno de grão efetivando a contribuição deste com o volume de resistência do sistema. No caso do sistema CoO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a adição do Mn, é provável que tenha melhorado o processo de condução no contorno de grão da amostra, com isso reduzindo consistentemente o volume de resistência (do grão mais o contorno de grão).

As propriedades dielétricas investigadas mostraram características bastante semelhantes nos resultados em função da frequência, para todas as amostras. Verificou-se, em todos os resultados, uma diminuição da permissividade relativa,  $\epsilon'_r$ , e da perda dielétrica,  $\tan \delta$ , com o aumento da frequência. Isto corresponde a uma característica muito comum em soluções sólidas formadas por metais de transição. Este efeito é considerado muito comum em ferritas, e ocorre devido à polarização interfacial [8,66,89,87,94,96] baseada no modelo Maxwell-Wagner conforme descrito na seção (2.2.1.2).

## 5. CONCLUSÕES

As fases soluções sólidas  $Mn_xCo_{1-x}Al_2O_4$ ,  $Mn_xCu_{1-x}Al_2O_4$ ,  $Ni_xCo_{1-x}Al_2O_4$  e  $Ni_xCu_{1-x}Al_2O_4$ , com estruturas cúbicas do tipo espinélio pertencentes ao grupo espacial  $Fd3m$  foram obtidas em todos os sistemas investigados;

Valores de energia de ativação mínima para a semicondutividade foi observada para todas as composições e o mecanismo de condução, atribuída aos sistemas, foi caracterizado como o *hopping* de elétrons;

O uso da técnica de espectroscopia de impedância proporcionou, através dos gráficos  $Z'-Z''$ , a obtenção dos valores da resistência do *bulk* e as contribuições do contorno de grão na condutividade do sistema.

O espectro de impedância complexa mostrou que as amostras com composição do sistema  $CoO-Al_2O_3$  apresentaram maiores valores de resistência no contorno de grão.

A permissividade dielétrica real  $\epsilon'$  e a perda dielétrica  $\tan \delta$  diminuíram com o aumento da frequência que pode ser um comportamento considerado normal para semicondutores de metais de transição. Este comportamento tem sido explicado através modelo Maxwell-Wagner.

As características das propriedades dielétricas obtidas relacionam uma similaridade entre o mecanismo de condução e de polarização dielétrica. A relação foi estabelecida baseando-se no *hopping* de elétrons ou de buracos eletrônicos (transições entre íons adjacentes  $Co^{+2} \rightleftharpoons Co^{+3}$ ,  $Mn^{+2} \rightleftharpoons Mn^{+3}$ ,  $Cu^{+2} \rightleftharpoons Cu^{+1}$  nos sítios A ou B).



## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Utilizar técnicas de XPS para estabelecer o estado eletrônico dos íons.

Estudar os efeitos de baixas temperaturas ( $< 0^{\circ}\text{C}$ ) ao mecanismo de condução fazendo uma relação com a energia de ativação.

Utilizar técnicas de espectroscopia de absorção de raios-X para estabelecer dados precisos das distâncias interatômicas “cátion-cátion” e “cátion-anion”, bem como a concentração dos íons de transição nos sítios coordenados da estrutura cúbica espinélio.

Investigar o comportamento dielétrico dos materiais em frequências altas (acima de 2G Hz) em função da temperatura (alta e baixa), estabelecendo uma relação entre o mecanismo de condução e a frequência *hopping* dos portadores de carga.

Investigar a resposta elétrica do material calcinado em frequência de microondas, através da espectroscopia de impedância, bem como em corrente contínua DC; Analisar a relação com imagens de microscopia eletrônica e força atômica.

Estudar efeito de polarização das amostras em função da voltagem aplicada no sistema em temperatura ambiente.





## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- ROSE, M. R., SHEPARD, L. A., WULFF, J. Electronic properties. New York: John Wiley & Sons, 1980, v 4, p. 1-41 e 73-109.
- 2- KITTEL, C., Introduction to solid state physics. New York: John Wiley & Sons, 1966, 3 ed.
- 3- ASHCROFT, M. W., MERMIN, M. D. Solid state physics. New York: Holt, Rinehart and Winston, 1970.
- 4- WERT, C. A., THOMSON R. M. Physics of solid. New York: MacGraw-Hill Book Company, 1964.
- 5- BARTNIKAS, R. Engineering Dielectric, Volume IIA – Electrical Properties of solid insulating materials: Molecular Structure and electrical behavior. Quebec: Special Technical Publication, 1983.
- 6- HAYT Jr, W. H. Análise de Circuitos de Engenharia. São Paulo: MacGraw-Hill do Brasil Ltda, 1973.
- 7- Operating Manual Ser. HP4291A-RF Impedance/Material Analyzer, 1995 pag 11-1 a 11-20.
- 8- ABDULLAH, M. H., YUSOFF, A. N. Complex impedance and dielectric properties of na Mg-Zn ferrite. Journal of Alloy and Compounds, 1996, vol. 233, p. 129-135.
- 9- MACDONALD, J. R. Impedance spectroscopy-emphasizing solid materials and systems. New York: John Wiley & Sons, 1987, p. 346.
- 10- ZVIEW Software; Versão 2.1b (Demo); escrito por Derek Johnson 1990-1998.
- 11- ABRANTES, J. C.C., LABRINCHA, J. A., FRADE, J. R. An alternative representation of impedance spectra of ceramics. Materials Res. Bulletin, 2000, vol. 35, p. 727-740.
- 12- WANG, D. J., QIU, J., GUO, Y. C., LI, L. T. Grain boundary effects in NTC-PTC composite thermistor materials. J. Mater. Res., 1998, v 14(1), p. 120-123.
- 13- RIETVELD, H. M. Line Profile of Neutron Powder Diffraction Peaks for Structure Refinement. Acta Cryst., 1967, v. 22, p. 151-153.

- 14- RIETVELD, H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear Magnetic Structures. *J. Appl. Cryst.*, 1969, v. 2, p. 65-71.
- 15- YOUNG, R., A. The Rietveld Method. Oxford: UNIVERS. PRESS, 1995.
- 16- FERRAZ, M. C. C. Utilização do Método de Rietveld para o estudo da cinética de reação de formação do óxido supercondutor  $\text{Yb}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . São Carlos, 1993, Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física e Química de São Carlos. Universidade de São Paulo.
- 17- BISH, D. L., HOWARD, S. A. Quantitative Phase Analysis Using the Rietveld Method. *J. Appl. Cryst.*, 1988, v. 21, p. 86-91.
- 18- KLUG, H. P., ALEXANDER, L.E. X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials. 1<sup>a</sup> ed. New York: John-Willley, 1974.
- 19- CULLITY, B. D. Elements of X-ray Diffraction. 2<sup>a</sup> ed. Massachusetts: Addison-Wesley, 1978.
- 20- EL-SAYED, A. M. Electrical conductivity of nickel-zinc and Cr substituted nickel-zinc ferrites. *Materials Chemistry and Physics*, v. 82, p. 583-587, 2003.
- 21- GONZÁLEZ, C., LÓPEZ, M. L., GAITÁN, M., VEIGA, M. L., PICO, C. Relationship between crystal structure and electric properties for lithium-containing spinels. *Materials Research Bulletin*, 1994, v 29 (8), p.903-910.
- 22- SICKAFUS, K. E., WILLS, J. M. Structure of spinel. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1999, v 82(12), p. 3279-3292.
- 23- HARRISSON, R. J., REDFERN, S. A. T., O'NEILL, H. S. C. The temperature dependence of the cation distribution in synthetic hercynite ( $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ) from in-situ neutron structure refinements. *Amer. Mineral*, 1998, v 83, p 1092-1099.
- 24- SHOU-YONG, J., LI-BIN, L., NING-KANG, H., JIN, Z., YONG, L. Investigation on lattice constants of Mg-Al spinels. *J. Materials Science Letters*, 2000, v 19, p. 225-227.
- 25- PORTA, P., ANICHINI, A., BUCCIARELLI, U. Distribution of nickel ions among octahedral and tetrahedral sites in  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$  spinel solid

- solutions. J. Chemical Society:Faraday Transac. I, 1978, v. 75, p. 1876-1887.
- 26- YAMANAKA, T., TAKEUCHI, Y. TOKONAMI, M. Anharmonic Thermal Vibration in  $MgAl_2O_4$  Spinel at Temperature up to 1933K. Acta Crystallogr., 1984, v. B40, p. 96-102.
- 27- GREENWOOD, N. N. Ionic Crystals Lattice Defects and Nonstoichiometry. London: BUTTERWORTHS, 1968.
- 28- AREÁN, C. O. VIÑUELA, J. S. D. Structural Study of Copper-Nickel Aluminate. J Sol. State Chem., 1985, v. 60, p. 1-5.
- 29- FURUHASHI, H., INAGAKI, M., NAKA, S. Determination of Cation Distribution in Spinel by X-ray Diffraction Method. J. Inorg. Nucl. Chem., 1973, v. 35, p. 3009-3014.
- 30- JACOB, K. T., ALCOCK, C. B. Thermodynamics of  $CuAlO_2$  and  $CuAl_2O_4$  and Phase Equilibria in the System  $Cu_2O-CuO-AlO_3$ . J. Amer. Ceram. Soc., 1975, v. 58, p. 192-195.
- 31- COOLEY, R. F., REED, J. S. Equilibrium Cation Distribution in  $NiAl_2O_4$ ,  $CuAl_2O_4$ , e  $ZnAl_2O_4$  Spinel. J. Am. Ceram. Soc., 1972, v. 55, n. 8, p. 395-398.
- 32- DATTA, R. K., ROY, R. Order-Disorder in  $MgAl_2O_4$ . The Systems:  $MgAl_2O_4-LiAl_5O_8$ ,  $MgAl_2O_4-NiCr_2O_4$ ,  $MgAl_2O_4-NiAl_2O_4$ , and  $NiAl_2O_4-ZnAl_2O_4$ . Amer. Mineral., 1968, v. 53, p. 1476-1474.
- 33- PORTA, P., ANICHINI, A., BUCCIARELLI, U. Distribution of Nickel Ions Among Octahedral and Tetrahedral sites in  $Ni_xZn_{1-x}Al_2O_4$  Spinel Solid Solutions. J. Chem. Soc. Farad. Transac., 1978, v. 75, p. 1876-1887.
- 34- GILLOT, B. et al. Ionic Configuration and Cation Distribution in Cubic Nickel Manganite Spinel  $Ni_xMn_{3-x}O_4$  ( $0.57 \leq x \leq 1$ ) in Relation with Thermal Histories. Solid State Ionics, 1992, v. 58, p. 155-161.
- 35- GILLOT, B., BAUDOUR, J. L., BOUREE, F., METZ, R., LEGROS, R. ROUSSET, A. Ionic configuration and cation distribution in cubic nickel manganite spinels  $Ni_xMn_{3-x}O_4$  ( $0.57 < x < 1$ ). Solid State Ionics, 1992, v 58, p. 155-161.

- 36- AREÁN, C. O. VIÑUELA, J. S. D. Structural Study of Copper-Nickel Aluminate. *J Sol. State Chem.*, 1985, v. 60, p. 1-5,.
- 37- RANA, M. U., Misbah-ul-Islam, ABBAS, T., Cation distribution in Cu-substituted manganese ferrites. *Materials Letters*, 1999, v. 41, p. 52-56.
- 38- ELBADRAOUI, E., BAUDOUR, J. L., BOUREE, F., GILLOT, B., FRITSCH, S., ROUSSET, A. Cation distribution and mechanism of electrical conduction in Nickel-Copper manganite spinels. *Solid States Ionics*, 1997, v. 93, p. 219-255.
- 39- AREÁN, C. O., MENTRUIT, M. P., PLATERO, E. E., XAMENA, F. .X. L., PARRA, J. B. Sol-gel method for preparing high surface area  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ . *Materials Letters*, 1999, v. 39, p. 22–27.
- 40- ZIÓLKOWSKI, J. et all. Distribution of Cations in Mixed Zn-Mn-Al-O Containing Spinels, Model Catalysts for the Reduction of Nitrobenzene to Nitrobenzene. *J. Catalysis*, 1996, v. 160, p.148-154.
- 41- KREZHOV, K., KONSTANTINOV, P. Cationic distributions in the binary oxide spinels  $\text{MxCo}_{3-x}\text{O}_4$  (M = Mg, Cu, Zn, Ni). *Physica B*, 1997, v. 234-236, p 157-158.
- 42- California State University Fullerton, v. 1 (7), 1999
- 43- CHHAYA, U. V., TRIVEDI, B. S., KULKARNI, R. G., Magnetic properties of the mixed spinel  $\text{NiAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Fe}_{2-3x}\text{O}_4$ . *Physica B*, 1999, v. 262, p. 5-12.
- 44- RAVINDER, D., REDDY, A. C. Dielectric properties of Li-Ge ferrites. *Materials Letters*, 2003, 57, p. 2855-2860.
- 45- RADHAPIYARI, L., PHANJOURBAM, S., SARMA, H. N. K., PRAKASH, C. Influence of  $\text{Co}^{+2}$  on the electrical and magnetic properties of Li-Sb ferrites. *Materials Letters*. 2000, 44, p. 65-69.
- 46- BATTAULT, T., LEGROS, R., ROUSSET, A. Structural and Electrical Properties of Iron Manganite Spinels in Relation With Cationic Distribution. *Journal of European Ceramic Society*, 1995, v. 15, p. 1141-1147.

- 47- EL-SAADAWY, M., BARAKAT, M. M. Effect of jump length of electrons on the physical properties of Mn-doped  $\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2000, v. 213, p. 309-311.
- 48- MOLENDÁ, J., SWIEREZEK, K., MARZEC, J., LIU, R. S. Charge transport mechanism in  $\text{LiCo}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ . *Sol. State Ionics*, 2003, v 157, p. 101-108.
- 49- GRITSYNA, V. T., CHARKIN, I. V. A., KOPYAKOV, V. A. Structure and electronic states of defects in spinel of different compositions  $\text{MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Me}$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, v 82 (12), p. 3365-3373.
- 50- KAWAZOE, H., UEDA, K. Transparent conducting oxides based on the spinel structure. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999 v 82 (12), p. 3330-3336.
- 51- KETRON, L. Ceramic sensors. *Ceramic Bulletin*, 1989, v 68(4), p. 860-865.
- 52- YOKOYAMA, T., ABE, Y., MEGURO, T., KOMEYA, K., KONDO, K., KANEKO, S., SASAMOTO, T. 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. *J. Appl. Phys.*, 1996, v 35, p. 5775-5780.
- 53- YING, D. Y., ZHANG, D. L. Processing of  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$  metal matrix nanocomposite materials by using high energy ball milling. *Mater. Scien. And Engin.*, 2000, v. A286, 152-156.
- 54- NYDEGGER, M. W., COUDERC, G., LANGELL, M. A. Surface composition of  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  solid solutions by x-ray photoelectron and auger spectroscopies. *Appl. Surface Science*, 1999, v 147, p. 58-66.
- 55- PHILIP, J., KUTTY, T. R. N. Colossal magnetoresistance of oxide spinels,  $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ . *Materials Letters*, 1999, v 39, p. 311-317.
- 56- ALEJANDRE, A., MEDINA, F., SALAGRE, P., FABREGAT, A., SUEIRAS, J. E. Characterization and activity of copper and nickel catalyst for the oxidation of phenol aqueous solutions. *Appl. Catalysis B: Environmental*, 1998, v 18, p. 307-315.
- 57- FRITSCH, S., SARRIAS, J., ROUSSET, A., KULKARNI, G. U. Low temperature oxidation of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  Hausmannite. *Materials Research Bulletin*, 1998, v 33(8), p. 1185-1194.

- 59- WOLSKA, E., PISZORA, P., STEMPIN, K., CATLOW, C. R. A. J. *Alloys and Compounds*, 1999, v 286, p. 203-207.
- 60- BOLT, H., HABRAKEN, F. H. P. M., GEUS, J. W. P. Formation of Nickel, Cobalt, Copper, and Iron Aluminates from  $\alpha$ - and  $\gamma$ -Alumina-Supported Oxides: A Comparative Study. *Journal of Solid State Chemistry*, 1998, v. 135, p. 59-69.
- 61- UMADEVI, P., NAGENDRA, C. L. Preparation and Characterization of transition Metal Oxide Micro-Thermistors and their Application to immersed Thermistor Bolometer infrared Detectors. *Sensors and Actuators A*, 2002, v. 96, p. 114-124.
- 62- WU, SHE-HUANG, SU, HSIANG-JUI. Electrochemical Characteristics of partially Cobalt-substituted  $\text{LiMn}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_4$  Spinel Synthesized by Pechini Process. *Materials Chemistry and Physics*, 2002, v. 78, p. 189-195.
- 63- YAGASAKI, K., NAKAMA, A. T., HEDO, M., UCHIMA, K., SHIMOJI, Y., MATSUMOTO, N., NAGATA, S., OKADA, H., FUJII, H. e BURKOV, A. T. Transport properties of  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$  spinel compounds. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2002, v. 63, p. 1051-1054.
- 64- SHAIKH, A. M., BELLAD, S.S., CHOUGULE, B. K. Temperature and frequency-dependent dielectric properties of Zn substituted Li-Mg ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1999, v. 195, p. 384-390.
- 65- EL HITI, M. A. Dielectric behaviour in Mg-Zn ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1999, v. 192, p. 305-313.
- 66- ABDEEN, A. M. Dielectric behaviour in Ni-Zn ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1999, v.192, p. 121-129.
- 67- HOTOVY, I., HURAN, J., SPIESS, L., HASCIK, S., REHACEK, V. Preparation of nickel oxide thin films for gas sensors applications. *Sensors and Actuators B*, 1999, v 57, p. 147-152.

- 68- BAE, H. Y., CHOI, G. M. Electrical and reducing gas sensing properties of ZnO and ZnO-CuO thin films fabricated by spin coating method. *Sensors and Actuators B*, 1999, v 55, p. 47-54.
- 69- SBERVEGLIERI, G. ANCHISINI, R., MURRI, R., ERCOLI, C., PINTO, N. An Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sensor for low humidity content: characterization by impedance spectroscopy. *Sensors and Actuators B*, 1996, v 32, p. 1-5.
- 70- WANG, D. J., QIU, J., GUO, Y. C., LI, L. T. Grain boundary effects in NTC-PTC composite thermistor materials. *J. Mater. Res.*, 1998, v 14(1), p. 120-123.
- 71- PHANI, A. R., MANORAMA, S., RAO, V. J. The nature of surface behavior of tin oxide doped sensors: X-ray photoelectron spectroscopy studies before and after exposure to liquid petroleum gas. *J. Phys. Chem. Solids*, 2000, v 61, p 985-993.
- 72- AMMUNDSEN, B., JONES, D. J., ROZIÈRE, J. Effect of chromium substitution on the local structure and insertion chemistry of spinel lithium manganates: Investigation by x-ray absorption fine structure spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, 1998, v 102, p. 7939-7948.
- 73- AURBACH, D., LEVI, M. D., GAMULSKI, K., MARKOVSKY, B., SALITRA, G., LEVI, E., HEIDER, U., HEIDER, L., OESTEN, R. Capacity fading of Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel electrodes studied by XRD and electroanalytical techniques. *J. Power Sources*, 1999, v 81-82, p. 472-479.
- 74- BÖGNER, M. FUCHS, A., SCHARNAGL, K., WINTER, R., DOLL, T., EISELE, I. Thin (NiO)<sub>1-x</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub>, Al doped and Al coated NiO layers for gas detection with HSGFET. *Sensors and Actuators B*, 1998, v 47, p. 145-152.
- 75- NAHAR, R. K., KHANNA, V. K. Ionic doping and inversion of the characteristic of thin film porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> humidity sensor. *Sensors and Actuators B*, 1998, v 46, p. 35-41.
- 76- GALLAGHER, P. K., O'BRIYAN Jr., h. M., SCREY, F., MONFORTE, F. R., Preparation of a nickel ferrite from coprecipitated Ni<sub>0,2</sub>Fe<sub>0,8</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O. *Ceram. Bull.*, 1969, v. 48 (11), p. 1053-1059.

- 77- VESTENA, M., A Influência de Ni e Mn nas propriedades elétricas do sistema  $\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Engenharia dos Materiais – DEMa/UFSCar – São Carlos, 1998, 126 p.
- 78- GOMES, K. Q. Análise Quantitativa de fases espinélio do sistema  $\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  com adições de MnO e NiO. Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Engenharia dos Materiais – DEMa/UFSCar – São Carlos, 1998, 121 p.
- 79- QUINELATO, A L., LONGO E., PERAZOLLI, L. A., VARELA, J. A. Effect of ceria content on the sintering of  $\text{ZrO}_2$  based ceramics Synthesized from a polymeric precursor. Journal of the European Ceramic Society, 2000, v. 20, p. 1077-1084.
- 80- YOUNG, A. et alii. Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns : Guia do Usuário para Programa DBWS-9411. Atlanta: março, 1995.
- 81- DELLA, J. P. Síntese de Termistores à base de  $\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  por Processos de Precipitação. São Carlos, 1992. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos.
- 82- STOBBE, B. M. de BOER, J. W. G. The reduction and oxidation behaviour of manganese oxides. E. R.. Catalysis Today, 1999, v. 47, p. 161-167.
- 83- SUGIMOTO, W., YAMAMOTO, H., SUGAHARA, Y., KURODA, K. Y. The relationship Between Structural Variation and Electrical properties in the spinel  $\text{MgV}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq X \leq 1.8$ ) system. Jornal Phys. Chem. Solids, 1998, v.59 (1), p. 83-89.
- 84- JACOB, K. T., FITZENER, K. Ion-exchange Equilibria between (Mn,Co)O Solid Solution and (Mn,Co) $\text{Cr}_2\text{O}_4$  and (Mn,Co) $\text{Al}_2\text{O}_4$  Spinel Solid Solutions at 1100°C. J. Mater. Scien., 1977, v. 12, p. 481-488.
- 85- CHHAYA, U. V., TRIVEDI, B. S., KULKARNI, R. G. Magnetic properties of the mixed spinel  $\text{NiAl}_{2x}\text{Cr}_x\text{Fe}_{2-3x}\text{O}_4$ . Physica B, 1997, v 262, p 5-12.



- 86-KUMAR, K. V., Reddy, A. C., RAVINDER, D. High-frequency dielectric behaviour of erbium substituted Ni-Zn ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2003, v263, p. 121-126.
- 87- RAVINDER, D., SURESH, K. Electrical conductivity of gadolinium substituted Mn-Zn ferrite. *Materials Letters*, 2000, v. 44, p. 253-255.
- 88- RAVINDER, D. Electrical transport properties of cadmium substituted copper ferrites. *Materials Letters*, 2000, v 43, p 129-138.
- 89- CHOUDHURY, A., RAHMAN, J. Magnetic and Electrical properties of  $(\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2})_{1-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{0.02}\text{Fe}_{1-x}\text{O}_4$  Ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2001, v 223, p. 21-26.
- 90- FAN, J., SALE, F.R., The Microstructures, magnetic properties and impedance analysis of Mn-Zn ferrites doped with  $\text{B}_2\text{O}_3$ . *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, v. 20, p. 2743-2751.
- 91- FLORIO, D. Z., MUCCILLO, R. Sintering of zirconia-yttria ceramics studied by impedance spectroscopy. *Solid State Ionics*, 1999, v. 123, p. 301-305.
- 92- ABRANTES, J. C.C., LABRINCHA, J. A., FRADE, J. R. Representations of impedance spectra of ceramics Part I. Simulated study cases. *Materials Res. Bulletin*, 2000, 35, p. 727-740.
- 93- FLORIO, D. Z., MUCCILLO, R. Sintering of zirconia-yttria ceramics studied by impedance spectroscopy. *Sol. Stat. Ionics*, 1999, v. 123, p. 301-305.
- 94- EL ATA, A. M., AHMED, M. A. Dielectric and AC conductivity for  $\text{BaCo}_{2-x}\text{CuFe}_{16}\text{O}_{27}$  ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2000, v. 208, p. 27-36.
- 95- RAVINDER, D., LATHA, K. Dielectric behaviour of mixed Mg-Zn ferrites at low frequencies. *Materials Letters*. 1999, v. 41, 247-253.
- 96- EL SAADAWY, M. DC conductivity for hexaferrites of the  $\text{Zn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Ba}_1\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$  system. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2000, v. 219, p. 69-72.
- 97- PHILLIPS, B., HUTTA, J. J. WARSHAW, I. System  $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ . *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1963, v. 46 (12), p. 581.

- 98- MOCALA, K., NAVROTSKY, A. Structural and Thermodynamic Variation in Nickel Aluminate Spinel. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, v. 72 (5), p. 826-832.
- 99- LIU, H., MOJICA-CALDERON, C. LYON S. B., STACK, M. M. In situ solid state electrochemical impedance spectroscopy of NiO scales. *Solid States Ionics*, 1999, v. 126, p. 363-372.
- 100- LU, J., GAO L., SUN, J., GUI, L., GUO, J. Effect of nickel content on the sintering behavior, mechanical and dielectric properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni composites from coated powders. *Materials Science and Engineering*, 2000, A293, p. 223-228.
- 101- ROELOFSEN, J. N., PETERSON, R. C. Structural Variation in Nickel Aluminate Spinel (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). *Amer. Mineral.*, 1992, v.77, p. 522-528.
- 102- TORII, Y., TSUZUKI, A., KATO, K., UWAMINO, Y. Chemical processing and characterization of spinel-type thermistor power in the Mn-Ni-Fe oxide system. *Journal of Materials Science.*, 1996, v. 31, p. 2603-2607.
- 103- EL HITI, M. A., AHMED, M. A., MOSAAD, M. M., ATTIA, S. M. Dielectric behaviour of Cu-Cr ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.*, 1995, v. 150, p. 399-402.

## APÊNDICE A

Difração de raios-X nas amostras sinterizadas em temperaturas diferentes.

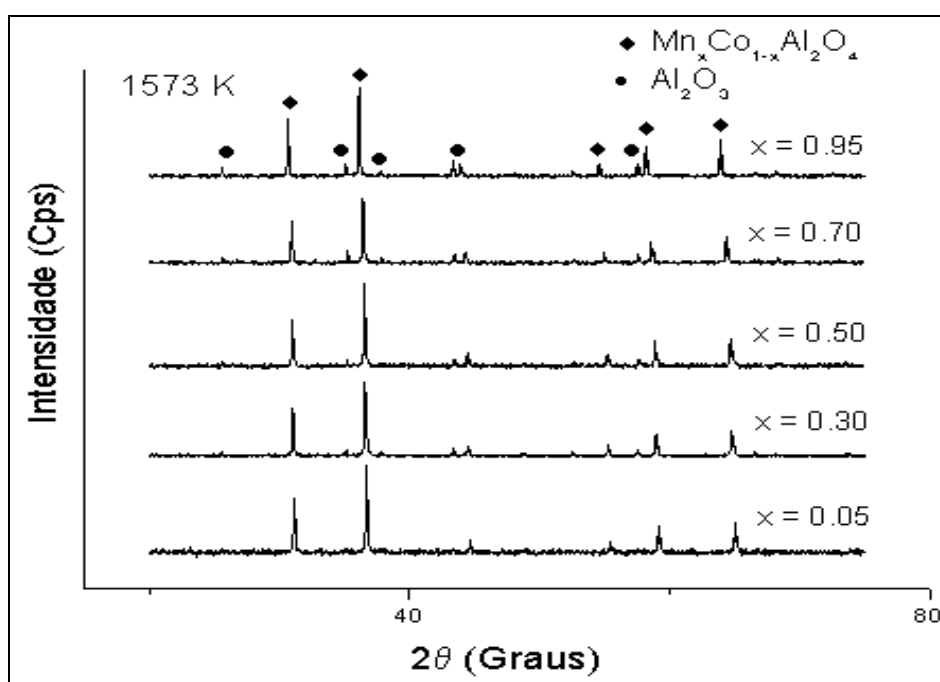
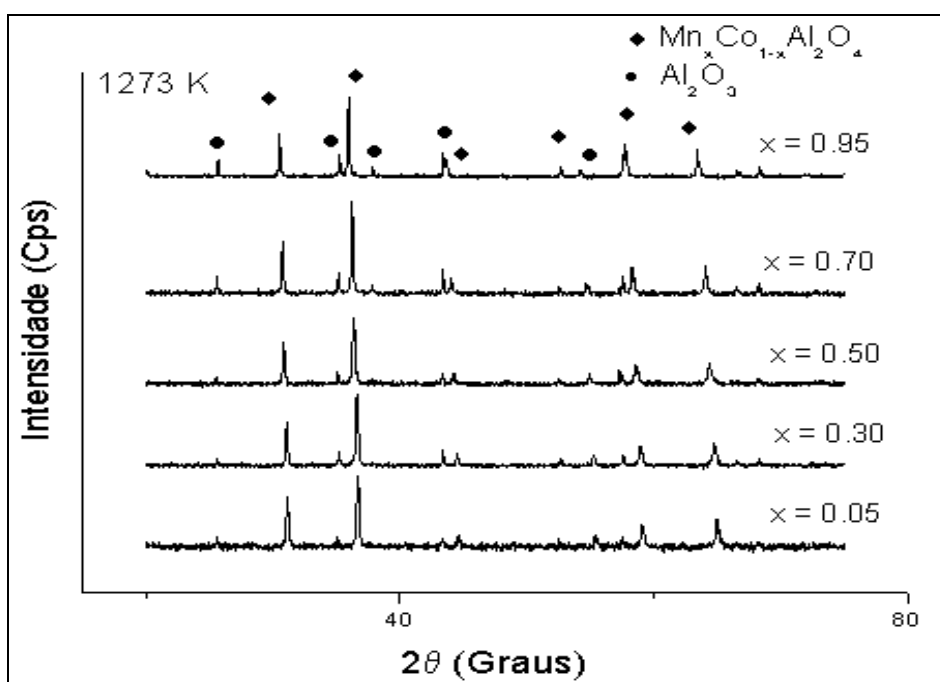
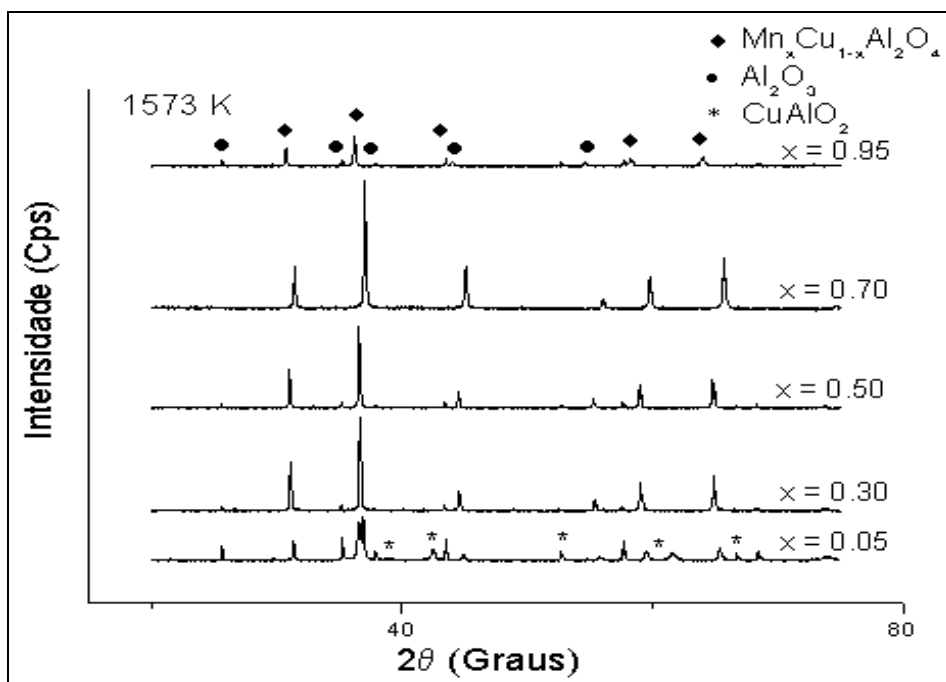
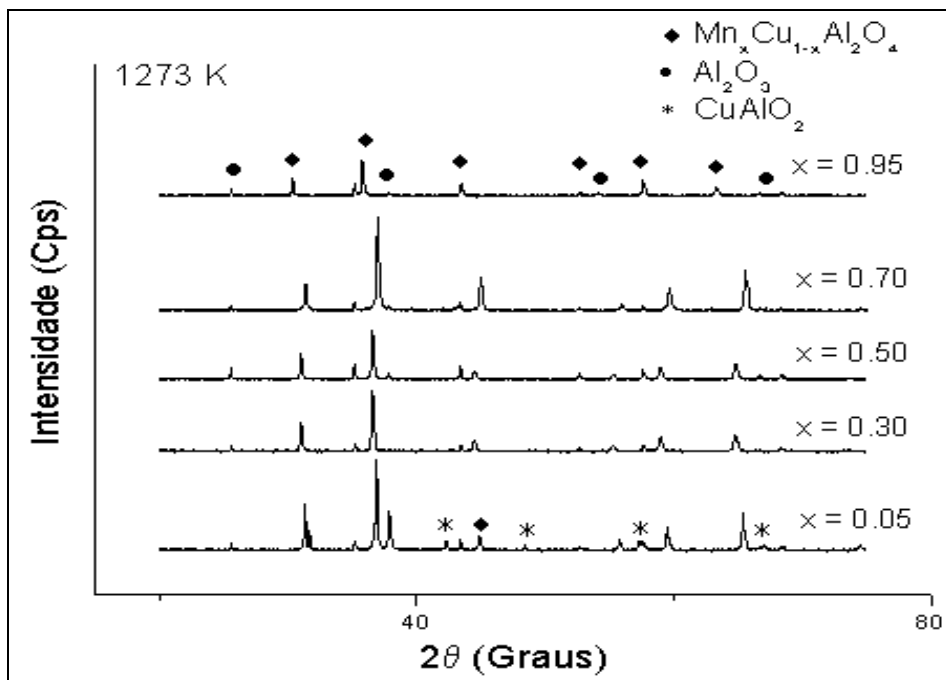
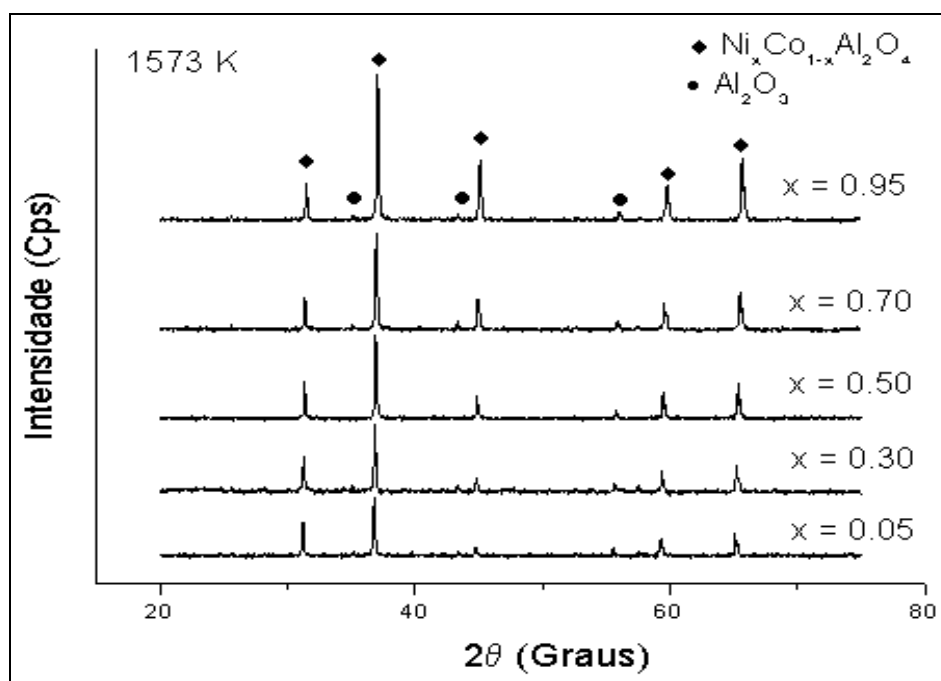
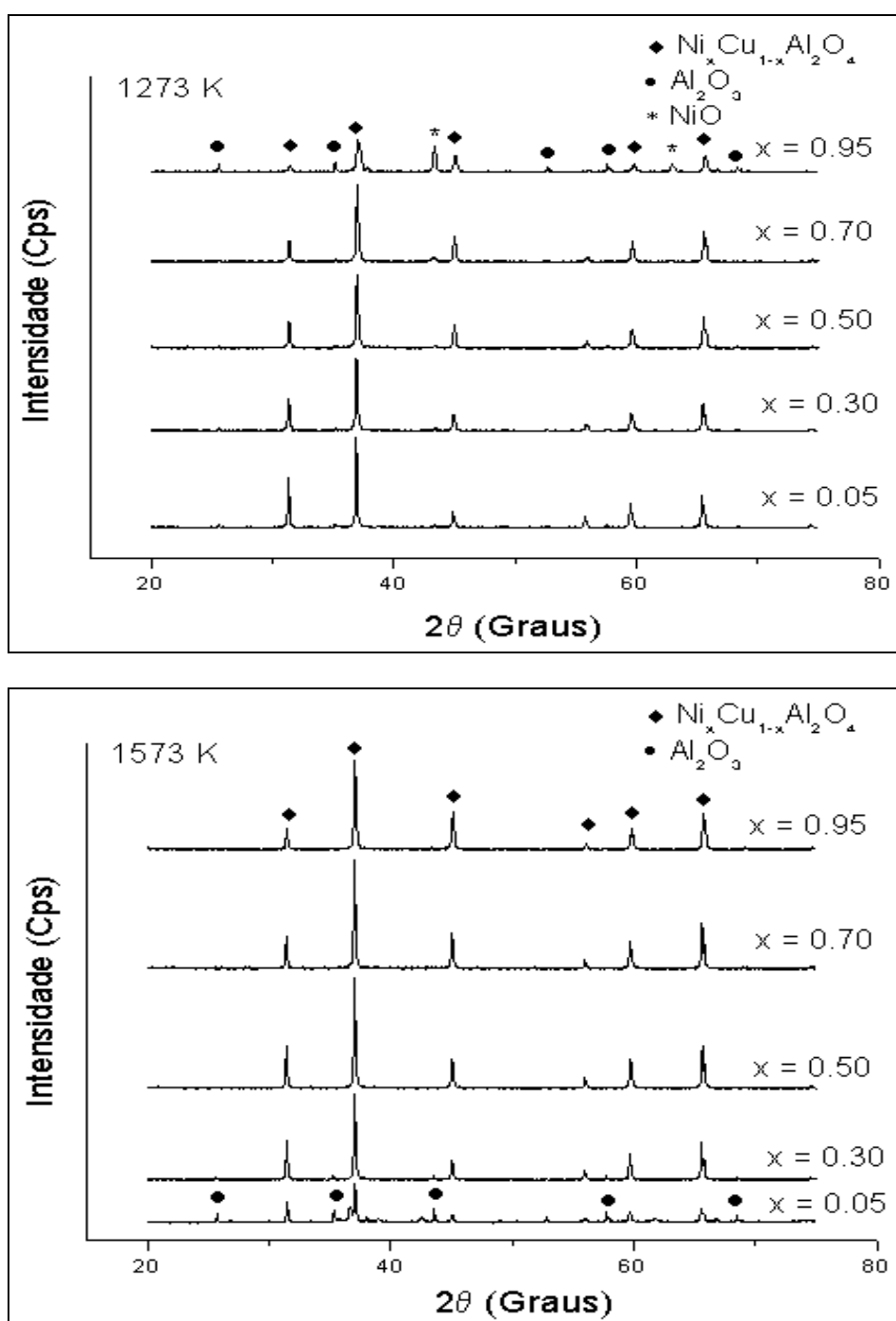
**Al – Sistema [(x)(MnO)]•[(1-x)(CoO)]•[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]**

Figura A.1. Perfil de difração de raios-X - MnO-CoO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

All – Sistema [(x)(MnO)]•[(1-x)(CoO)]•[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]Figura A.2. Perfil de difração de raios-X - MnO-CuO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**All – Sistema [(x)(NiO)]•[(1-x)(CoO)]•[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]**Figura A.3. Perfil de difração de raios-X NiO-CoO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

AIV – Sistema [(x)(NiO)]•[(1-x)(CuO)]•[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]Figura A.4. Perfil de difração de raios-X - NiO-CuO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## APÊNDICE B

Difratogramas de Rietveld do refinamento das estruturas.

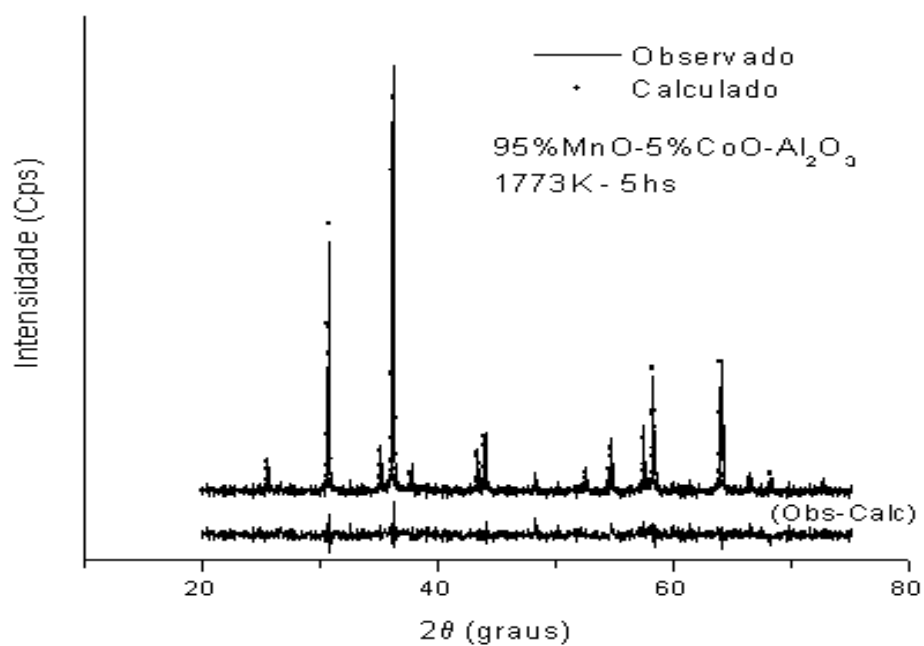
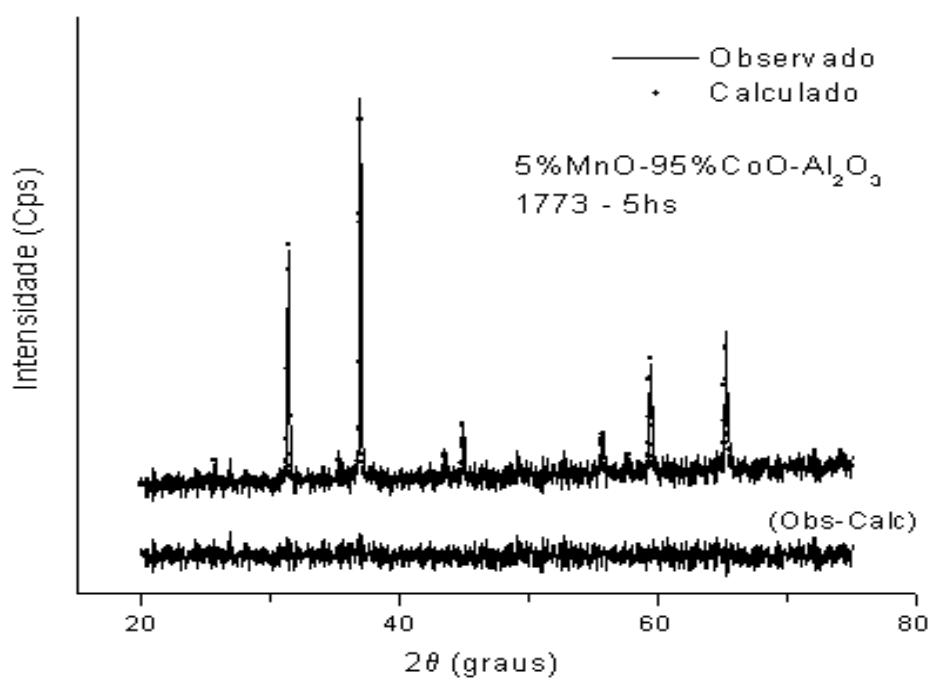
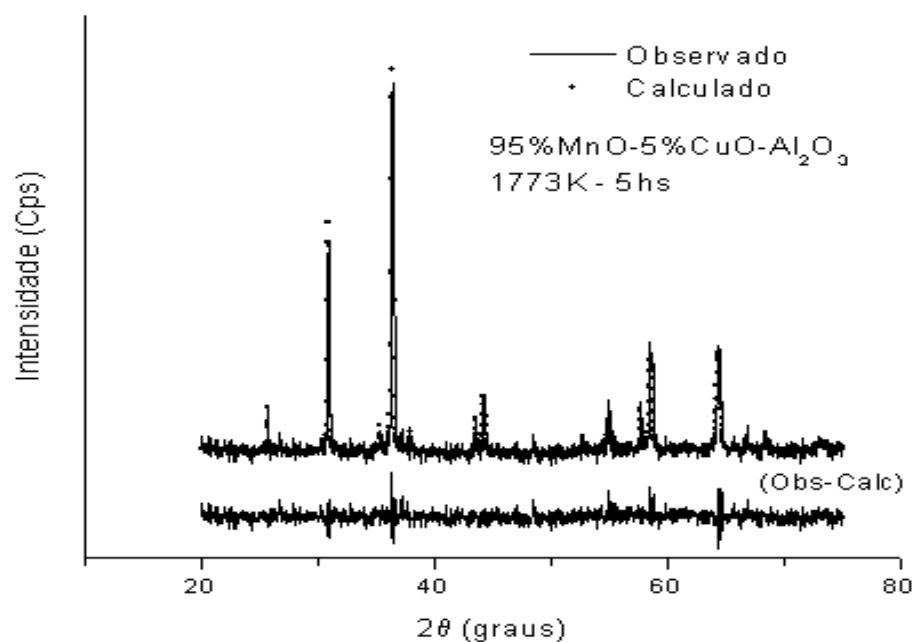
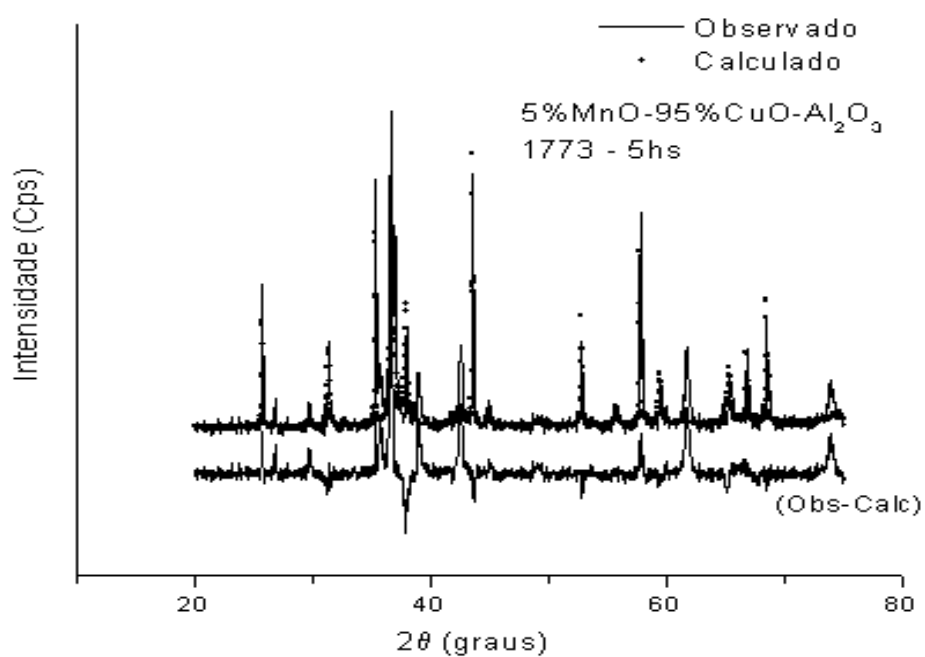
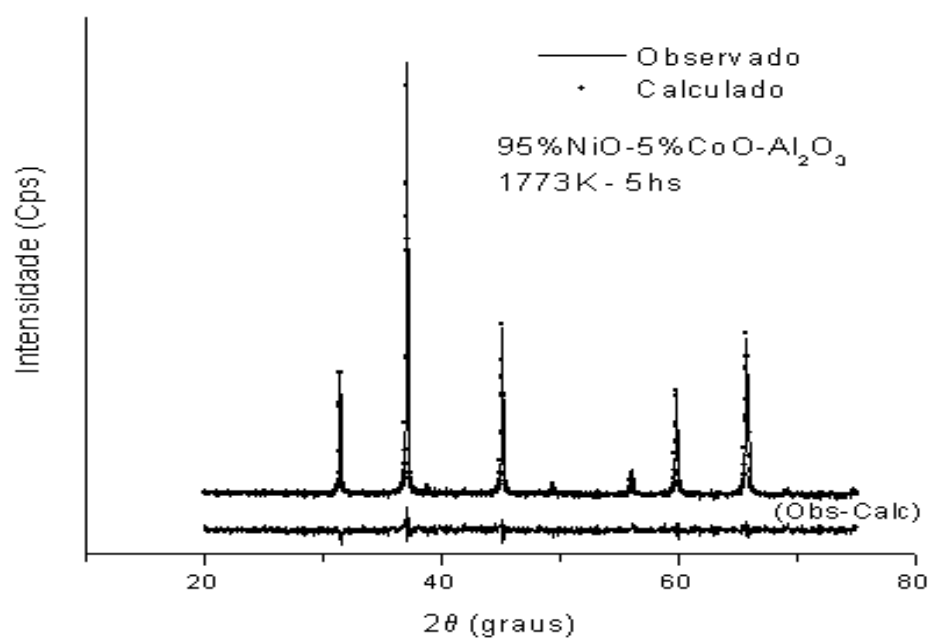
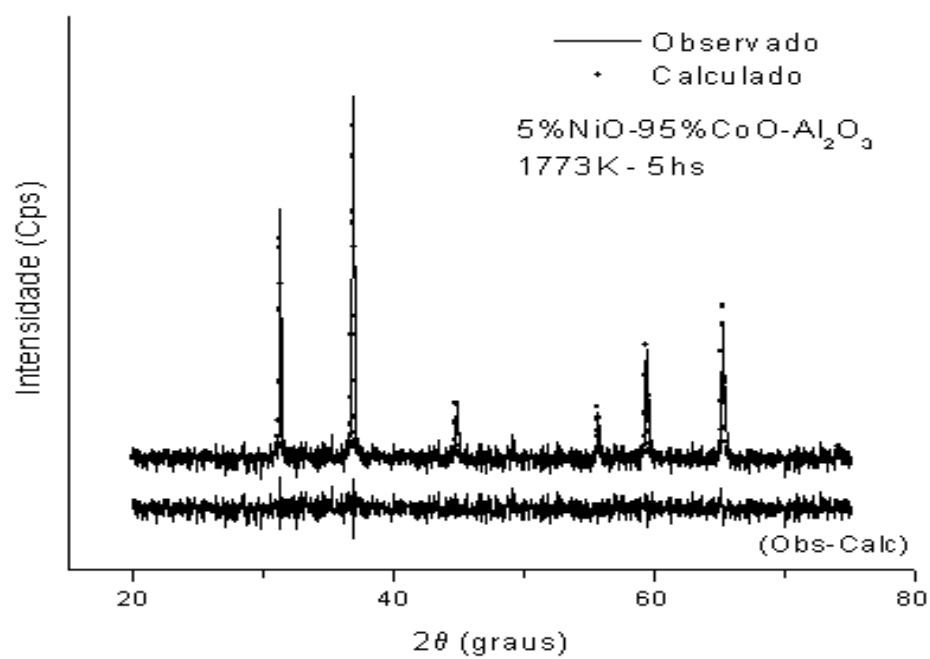
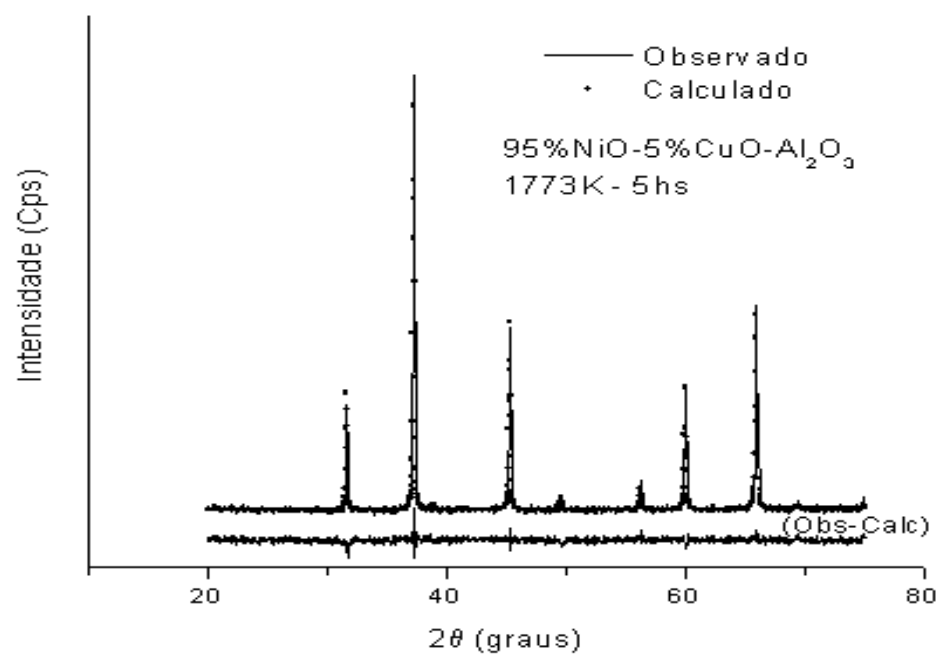
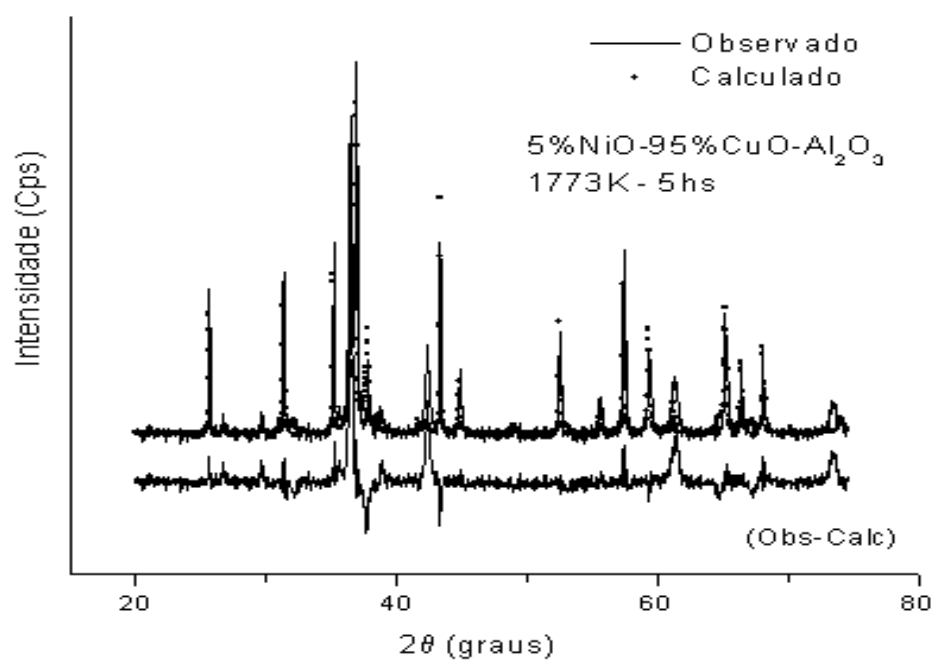
**BI – Sistema  $[(x)(\text{MnO})] \cdot [(1-x)(\text{CoO})] \cdot [\text{Al}_2\text{O}_3]$** 

Figura B.1. Difratograma de Rietveld - MnO-CoO- $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 1773K.

**BII – Sistema [(x)(MnO)]•[(1-x)(CuO)]•[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]**Figura B.2. Difratoograma de Rietveld – MnO-CuO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1773K.



**BIII – Sistema [(x)(NiO)]•[(1-x)(CoO)]•[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]**Figura B.3. Difratoograma de Rietveld – NiO-CoO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1773K.

**BIV – Sistema [(x)(NiO)]•[(1-x)(CuO)]•[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]**Figura B.4. Difratoograma de Rietveld – NiO-CuO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1773K.

## APÊNDICE C

Diagramas de impedância complexa das amostras investigadas.

### CI – Sistema [(x)(MnO)]•[(1-x)(CoO)]•[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]

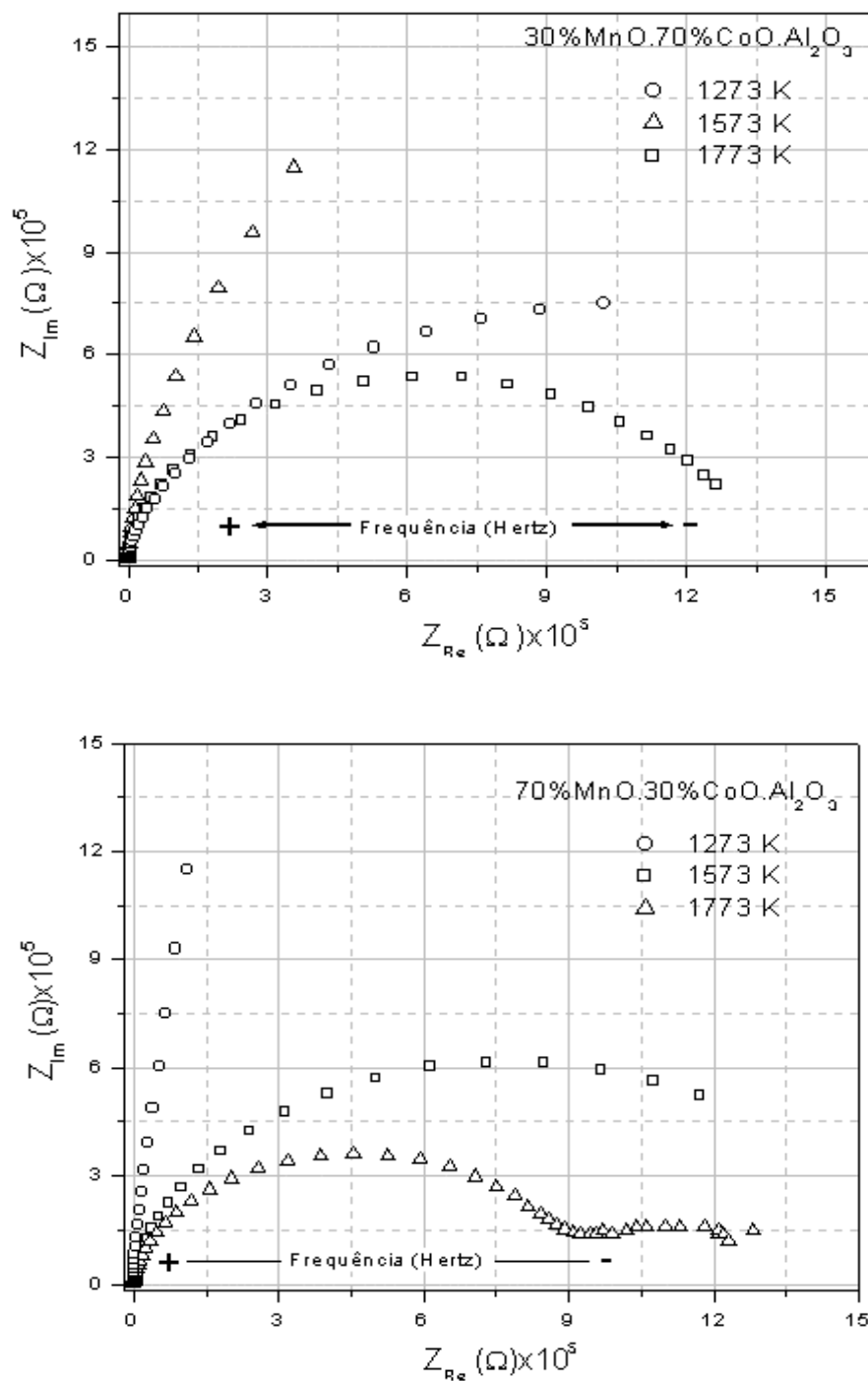
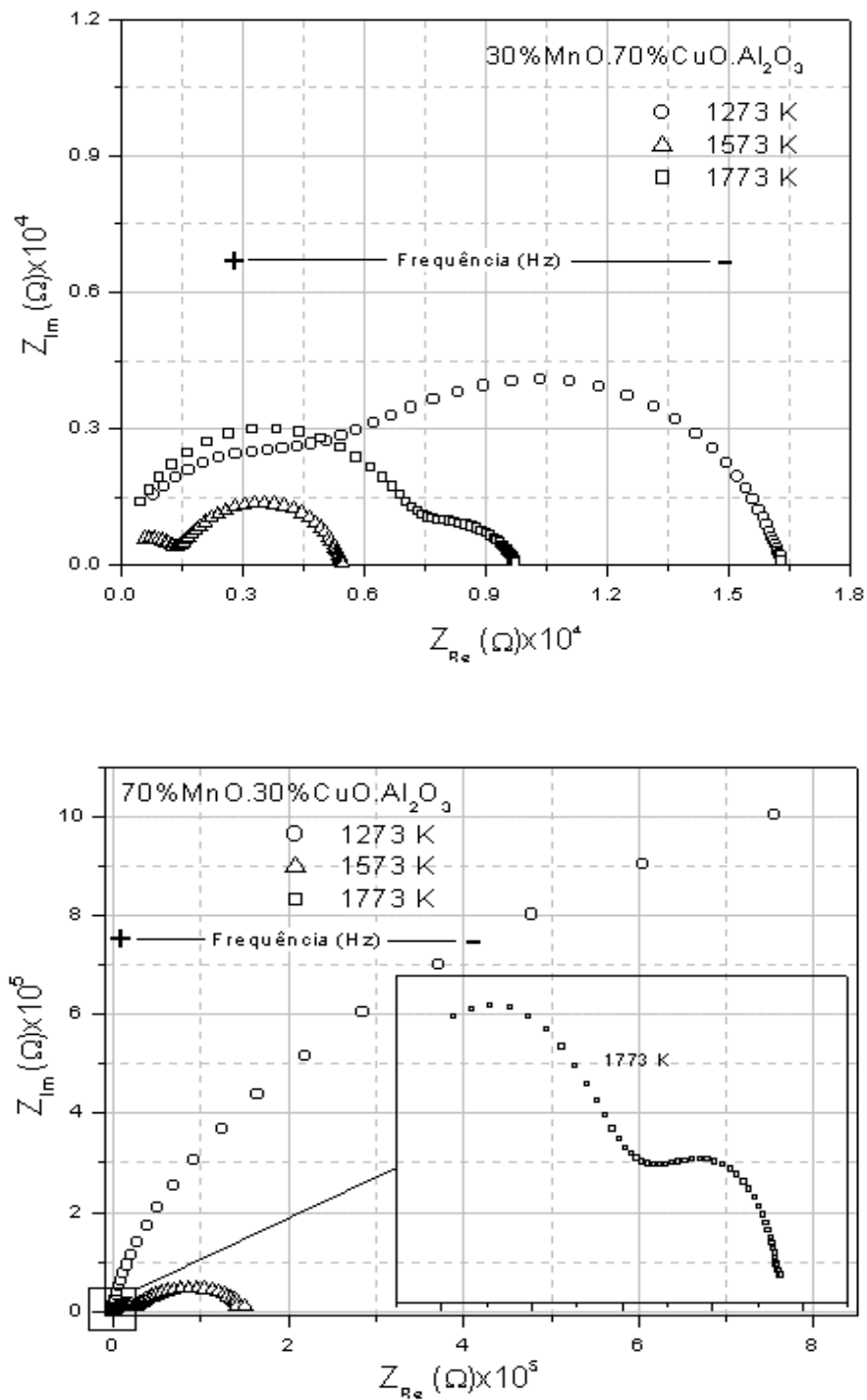


Figura C.1. Diagramas de Impedância – sistema MnO-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

CII – Sistema [(x)(MnO)]•[(1-x)(CuO)]•[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]Figura C.2. Diagramas de Impedância – sistema MnO-CuO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

CIII – Sistema [(x)(NiO)]•[(1-x)(CoO)]•[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]

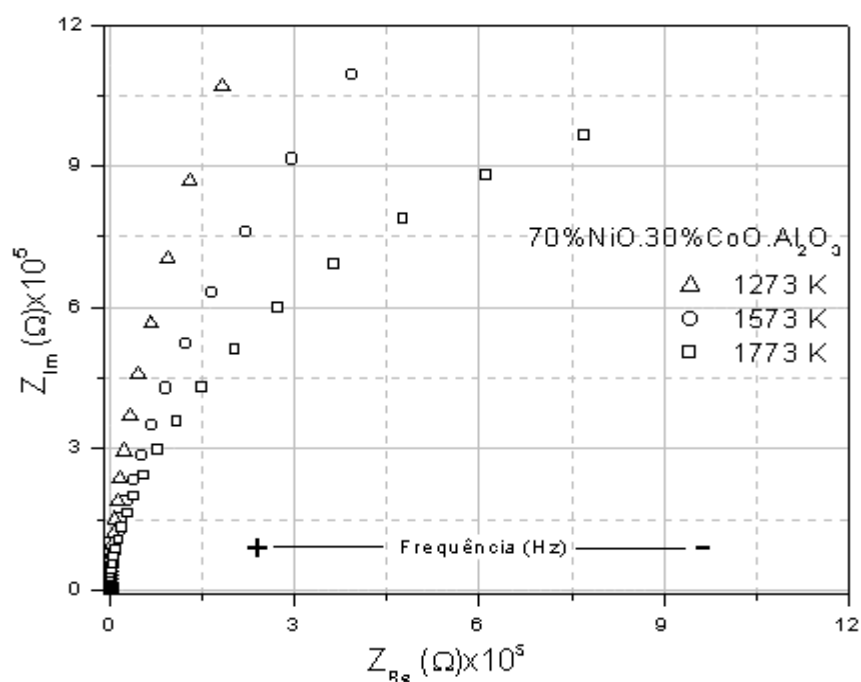
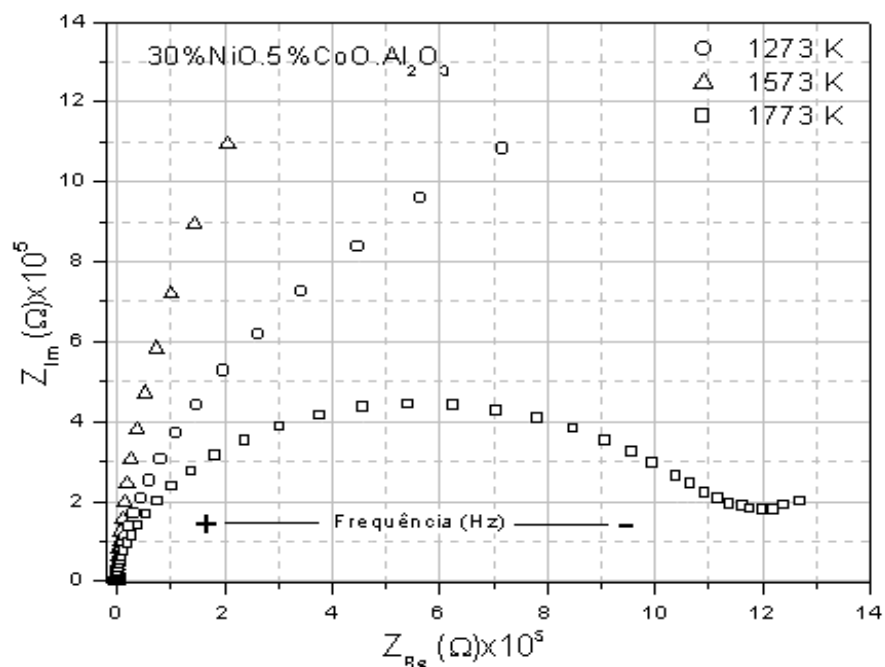
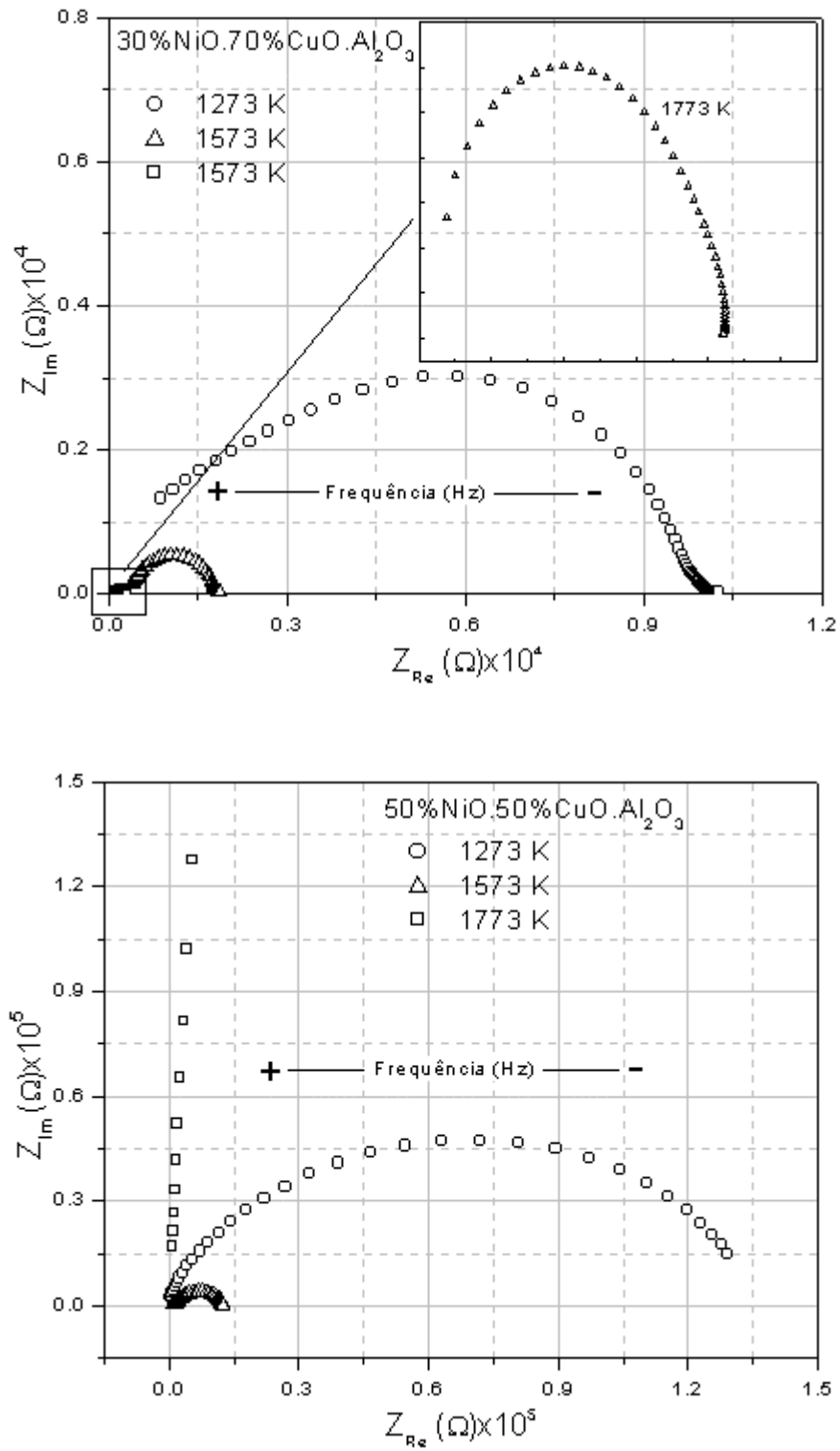


Figura C.3. Diagramas de Impedância – sistema NiO-CoO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

CIV – Sistema [(x)(NiO)]•[(1-x)(CuO)]•[Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]Figura C.4. Diagramas de Impedância – sistema NiO-CuO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## APÊNDICE D

### D-1 - Caracterização por espectroscopia de absorção de raios-X.

A Análise por espectroscopia de absorção foi realizada para as amostras do sistema Ni-Cu- $\text{Al}_2\text{O}_3$  considerando um padrão CuO. Os ensaios foram realizados considerando como referência a borda de absorção K-Cu e K-Ni. O resultado do XANES (**X-ray Absorption near E. Spectroscopy**) na borda K-Cu para CuO,  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}_{0.05}\text{Cu}_{0.95}\text{Al}_2\text{O}_4$  e  $\text{Ni}_{0.50}\text{Cu}_{0.50}\text{Al}_2\text{O}_4$  são mostrados na **figura D1**, **onde verifica-se** que o pico principal do óxido de referência (CuO) corresponde a um valor de energia para o estado de oxidação do Cu próximo aos valores de energia dos espinelios. A comparação com o resultado do padrão CuO mostra uma pequena variação positiva (aproximadamente 0.4eV) no estado de oxidação do Cu. Baseando-se nesses resultados, seguramente pode-se afirmar que o Cu na estrutura espinelio ( $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ ) apresenta uma valência aproximadamente +2. O pequeno desvio pode ser justificado devido à distribuição dos cátions nos sítios da rede que podem estar absorvendo energia para manutenção do equilíbrio das cargas nos sítios.

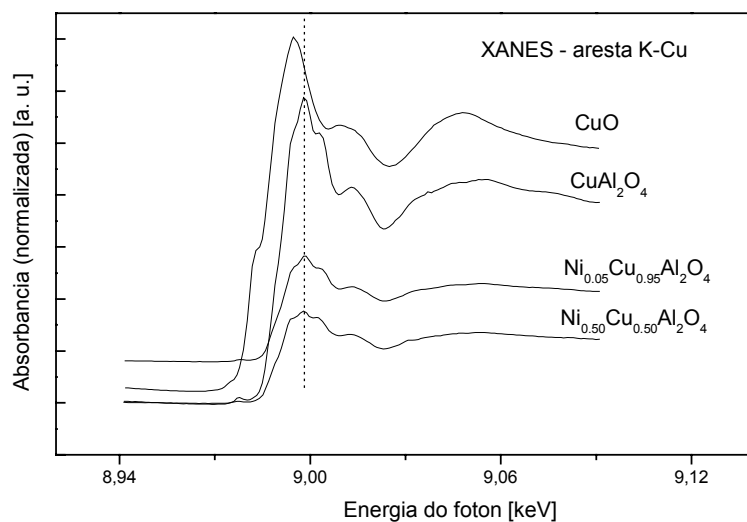
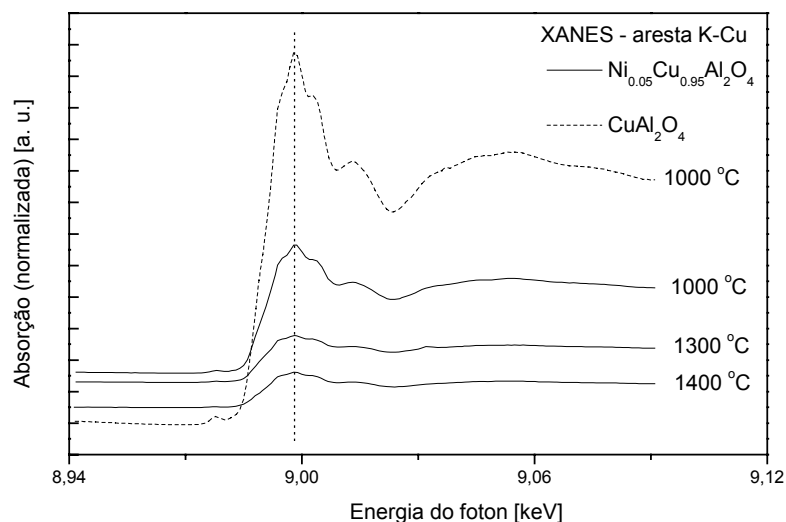


Figura D.1. XANES das amostras com teores variáveis de Ni e Cu.

A **figura D2** mostra os resultados de XANES (borda de absorção K-Cu) para as amostras sinterizadas em várias temperaturas contendo o espinelio  $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ , comparado com amostras contendo o espinelio  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  sinterizada à 1273K. A análise do estado de valência das amostras,

representado pelos picos da figura D2, mostram que não há qualquer variação no estado de oxidação do Cu nas fases, em função da temperatura.



**Figura D.2.** XANES das amostras com 5% de Ni sinterizada em diferentes temperaturas.

O resultado de XANES na borda de absorção K-Ni, para o espinélio  $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$  das amostras sinterizadas à 1273K, é mostrado na figura D3. De acordo com a energia correspondente aos picos principais, verifica-se que não há variação no estado de oxidação do Ni devido às transições eletrônicas em função do aumento de Ni e diminuição de Cu na estrutura.

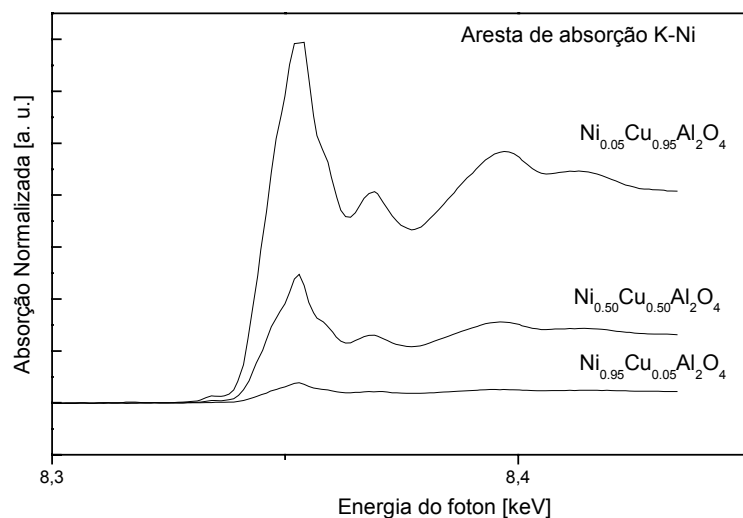




Figura D.3. XANES das amostras com variados teores de Ni e Cu, na aresta de absorção K-Ni.