



## COMPORTAMENTO ELÉTRICO DE MULITA OBTIDA DO TOPÁZIO

R.M.Soares<sup>1</sup>, D.A.W Soares<sup>2</sup>, C. M. Hosken<sup>2</sup>, W.S. Machado<sup>2</sup>, W.B. Ferraz<sup>3</sup>,  
A.C.S. Sabioni<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup> Pós-graduação em Engenharia de Materiais REDEMAT – UFOP/CETEC/UEMG.

<sup>2</sup> Centro de Ciências, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá. MG.

<sup>3</sup> Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, CNEN. Belo Horizonte, MG.

<sup>4</sup> Laboratório de Difusão em Materiais, Departamento de Física, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, 35400-000. E-mail:sabioni@iceb.ufop.br

### RESUMO

*Medidas de resistividades elétricas de cerâmicas de mulita obtida do topázio, com a razão  $Al_2O_3/SiO_2$  igual a 1,63, foram realizadas entre 25° e 324°C. Pós de mulita com diferentes granulometrias foram compactados na forma de pastilhas cilíndricas sob pressões de 60 e 100 kN/cm<sup>2</sup>. Os corpos verdes foram sinterizados a 1600° C, 4h, em ar. As densificações variaram de 78,49% (mulita de baixa densidade) a 93,04% (mulita de alta densidade). As resistividades variaram de 10<sup>10</sup> ohm.m, à 25° C, a 10<sup>4</sup> ohm.m a 324°C. As energias de ativação foram iguais a 0,8 eV. Nas condições experimentais utilizadas, a mulita tem comportamento de semicondutor intrínseco e os valores obtidos para a largura da faixa proibida de energia foram 1,54 eV e 1,74 eV, para as mulitas de baixa e alta densidades, respectivamente. Esses valores são intermediários aos disponíveis na literatura para mulita 3:2 e mulita 2:1.*

**PALAVRAS-CHAVE:** Mulita, cerâmica, sinterização, resistividade elétrica.

### INTRODUÇÃO

A mulita é um dos principais materiais cerâmicos da atualidade, apresentando inúmeras aplicações tecnológicas, devido a sua baixa expansão térmica, boa estabilidade química e térmica, baixa constante dielétrica e alta resistência à fluência<sup>(1,2)</sup>. Tais características proporcionam à mulita aplicações em áreas distintas, como por exemplo, aplicações estruturais a altas temperaturas (refratários), membranas cerâmicas para separação e/ou catálise de gases quentes, sensores, suportes catalíticos em automóveis, filtros de escapamentos de emissões a diesel, trocadores de calor, turbinas a gás e motores de combustão interna. Recentemente, o campo



de aplicação da mulita foi expandido, não somente, para a engenharia aeroespacial, mas também para a indústria eletrônica na utilização como substratos de Circuitos Integrados <sup>(2-4)</sup>.

A mulita formada pela substituição do íon  $\text{Si}^{+4}$  pelo íon  $\text{Al}^{+3}$  no grupo  $\text{SiO}_4$  da estrutura da silimanita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) tem a composição estequiométrica  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (mulita 3:2). Mas várias mulitas de composição não estequiométrica são possíveis devido a substituição do  $\text{Si}^{+4}$  pelo  $\text{Al}^{+3}$ . Essas composições podem ser representadas pela seguinte equação proposta por Cameron <sup>(6)</sup>:  $\text{Al}_2^{\text{VI}} [\text{Al}_{2+2x} \text{Si}_{2-2x}]^{\text{IV}} \text{O}_{10-x}$ , onde  $x$  representa a fração de vacâncias de oxigênio por célula unitária.

Na literatura há poucas informações sobre o comportamento elétrico da mulita. A resistividade elétrica de mulita pura ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) obtida pela coprecipitação de solução de reagente analítico (AR)  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  pelo reagente analítico  $\text{NH}_4\text{OH}$  à temperatura ambiente é de aproximadamente  $10^{13} \Omega\text{cm}$  <sup>(3)</sup>, que corresponde à resistividade de isolantes. Com o aumento da temperatura a resistividade dessa mulita cai a  $10^6 \Omega\text{cm}$ , à  $1000^\circ\text{C}$ , e  $10^4 \Omega\text{cm}$  à  $1400^\circ\text{C}$ . A largura da faixa proibida ( $E_g$ ) calculada para essa mulita é de 1,43 e.V. A resistividade a cerca de  $1000^\circ\text{C}$  e o valor de  $E_g$ , indicam que essa mulita pertence ao grupo dos materiais semicondutores <sup>(3)</sup>.

Neste trabalho foram realizadas medidas de resistividades elétricas de cerâmica à base de mulita obtida pela calcinação do topázio natural incolor. O processo de obtenção dessa mulita é descrito na referência <sup>(10)</sup>. A mulita obtida do topázio apresenta para a razão  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  um valor igual a 1,63, intermediário aos das mulitas estequiométricas encontradas na literatura (mulita 3:2 e mulita 2:1). Considerando que a mulita obtida do topázio oferece atrativos importantes como alta pureza e baixo custo de fabricação <sup>(10)</sup>, é da maior importância avaliar o seu comportamento elétrico para eventuais aplicações como cerâmica com funções elétricas. Os resultados obtidos são discutidos e comparados com os disponíveis na literatura.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Preparação e caracterização das amostras de mulita

O pó de mulita foi obtido através da calcinação do pó de topázio natural incolor à temperatura de  $1340^\circ\text{C}$  durante 3h. A descrição detalhada da obtenção



dessa mulita é mostrada na referência <sup>(10)</sup>. A análise química desse pó, por Fluorescência de Raios X, mostrou que a relação  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  é 1,63, sendo as principais impurezas as seguintes (%):  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0,09),  $\text{TiO}_2$ , (0,04),  $\text{MgO}$  (0,04),  $\text{Na}_2\text{O}$  (0,02) e  $\text{K}_2\text{O}$  (0,01).

A mulita foi pulverizada em grau de ágata e em moinho de disco orbital MA 360 com revestimento de alumina. A mulita moída em moinho de disco orbital apresentou superfície específica de  $5,689 \text{ m}^2/\text{g}$  e densidade de  $2,909 \text{ g/cm}^3$ . As análises foram realizadas utilizando-se a técnica BET. A densidade foi determinada utilizando o Multipycnometer-Quantachrome Instruments. Os pós foram prensados uniaxialmente em prensa hidráulica com matriz flutuante a uma pressão de  $60 \text{ kN/cm}^2$  e  $100 \text{ kN/cm}^2$ , e sinterizadas a  $1600^\circ\text{C}$  durante 4 h. As densidades foram medidas utilizando-se os métodos geométrico e hidrostático, sendo os valores divididos pela densidade teórica (DT) da mulita ( $3,16 \text{ g/cm}^3$ ) para a determinação da densificação. A caracterização cristalográfica das amostras de pó de mulita foram realizadas por difração de raios-X, usando o aparelho fabricado pela Shimadzu XRD-6000 com radiação  $\text{K}\alpha$  cobalto com filtro de ferro  $2\theta$ , à velocidade de  $0,5^\circ/\text{min}$  de  $7^\circ$  a  $70^\circ$ . As microestruturas das amostras de mulita foram observadas em microscópio eletrônico de Varredura (MEV) JEOL, modelo JSM 5510.

### Medidas de resistividade elétrica.

As medidas de resistividade foram realizadas utilizando-se a unidade fonte medidora de alta tensão KEITHLEY Modelo 237 como fonte de tensão contínua e medidor de corrente elétrica. As medidas foram realizadas sob vácuo produzido por uma bomba turbo molecular ALCATEL ATP80 auxiliada por uma bomba mecânica, atingindo vácuo melhor que  $1,3 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ . Na base da câmara de medição há uma lâmpada de radiação infravermelho que permite o aquecimento da amostra até cerca de  $400^\circ\text{C}$ . Assim, com a ajuda de um sistema automatizado de controle de temperatura, foram selecionadas temperaturas de medição desde a temperatura ambiente até em cerca de  $324^\circ\text{C}$ , com passo de  $20^\circ\text{C}$ . Com as curvas características da corrente versus tensão,  $I \times V$ , e para os casos onde o comportamento do material é ôhmico, obteve-se a resistência do material a partir do coeficiente angular da reta  $I = A + BV$ , onde a resistência é dada por  $R = B^{-1}$ . Se R

é dado em ohm, a área (A) em m<sup>2</sup> e a espessura (d) em m, a resistividade  $\rho$  é dada em ohm.m e pode ser obtida através da seguinte expressão:

$$\rho = RA/d \quad (A).$$

A Figura 1 ilustra o arranjo experimental utilizado para a determinação da resistividade <sup>(7,9)</sup>.

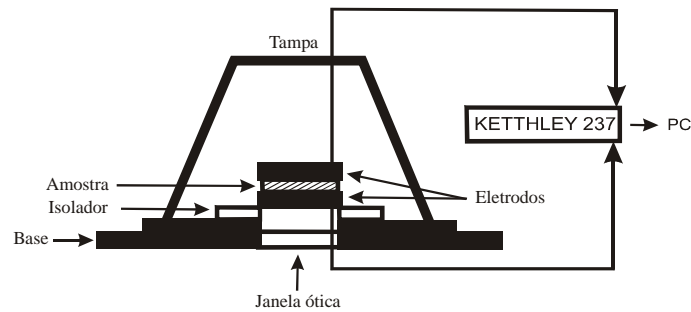


Figura 1 - Arranjo experimental para a determinação da resistividade elétrica.

As temperaturas dos ensaios permaneceram fixas durante cada ciclo de curvas I x V, onde a tensão variava de 0 V até cerca de 150 V com passo de 1 V. Um filme fino de prata foi depositado nas superfícies planas da amostra para permitir um bom contato elétrico entre a mulita e os eletrodos. Para garantir uma melhor adesão da cola de prata e remoção do solvente desta cola, as medidas foram feitas após um tratamento térmico de a 350°C, durante 20 minutos.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 2 mostra o difratograma da mulita obtida pela decomposição do topázio incolor a 1340°C, 3h. Conforme mostra o difratograma, produto corresponde apenas à fase mulita, não existindo traços de topázio.

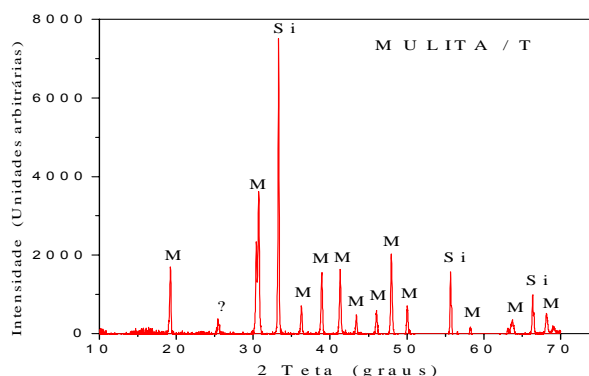
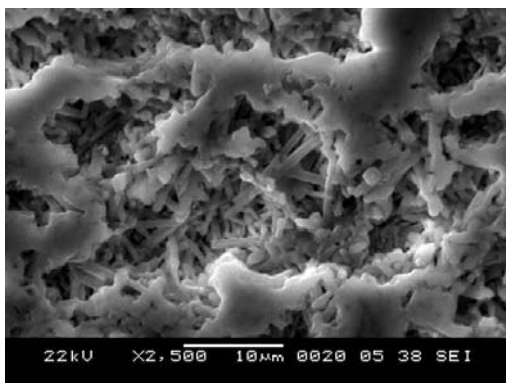


Figura 2 -Difratograma da mulita obtida do topázio incolor a 1340°C-3h.

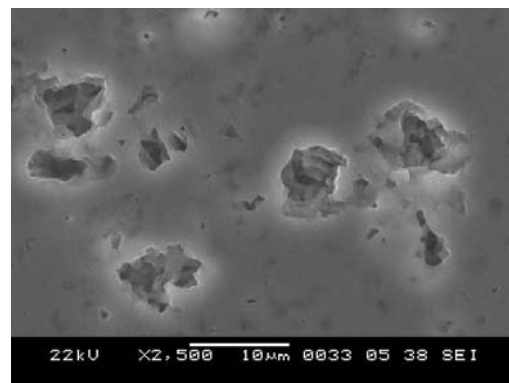
A Tabela I mostra as densidades das amostras de Mulita/T sinterizadas a 1600°C - 4h. Foram obtidas amostras com 78,73% da densidade teórica (baixa densidade) e com 93,33% da densidade teórica (alta densidade). A micrografia da Figura 3-a mostra que a mulita de baixa densidade apresenta uma estrutura aberta, com porosidade contínua, e possui grãos filiformes, lembrando a forma dos whiskers originais da mulita do topázio <sup>(10)</sup>. A micrografia da Figura 3-b mostra a baixa porosidade (porosidade descontínua) da mulita triturada em moinho orbital e prensada a 100 kN/cm<sup>2</sup>. Os grãos dessa mulita de alta densidade também se apresentam filiformes.

Tabela I - Densidades das amostras de Mulita sinterizadas a 1600°C - 4h.

Amostras de Mulita	Moagem	Pressão(kN / cm <sup>2</sup> )	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
Baixa densidade	Almofariz	60	2,48 (78,73% DT)
Alta densidade	Moinho orbital	100	2,94 (93,33% DT)



(a)



(b)

Figura 3 – Micrografia da superfície polida da mulita: (a) Triturada em grau de ágata, prensada a 60 kN/cm<sup>2</sup> e sinterizada a 1600°C-4h; (b) triturada em moinho orbital MA-360, prensada a 100 kN/cm<sup>2</sup> e sinterizada a 1600°C-4h. Aumento de 2500 vezes.

As resistividades das amostras de mulita, medidas à temperatura ambiente, foram iguais a  $3,9 \times 10^{10} \Omega \text{m}$ , para a mulita de baixa densidade, e  $1,4 \times 10^{10} \Omega \text{m}$  para a mulita de alta densidade. Esses resultados mostram que a mulita apresenta resistividade correspondente à dos materiais isolantes à temperatura ambiente.

Conforme esperado, a mulita de baixa densidade apresenta resistividade maior do que a de alta densidade. As resistividades medidas neste trabalho são

menores do que as medidas na referência [7]. Isso mostra que o valor da razão  $Al_2O_3/SiO_2$ , ou o processo de fabricação, podem afetar o valor da resistividade da mulita.

Para verificar o efeito da temperatura sobre a resistividade, a amostra de baixa densidade foi aquecida até 324°C e foram realizadas medidas abaixando-se a temperatura até a temperatura de 43°C. A Figura 4 mostra a variação da corrente com a tensão, a diferentes temperaturas, para a amostra de baixa densidade.

Conforme mostra a Figura 4, quase não se percebe efeitos de histerese ao medir a corrente elétrica durante um ciclo de subida e descida da tensão aplicada. O valor da resistividade foi calculado conforme procedimento mostrado anteriormente, através da equação A.

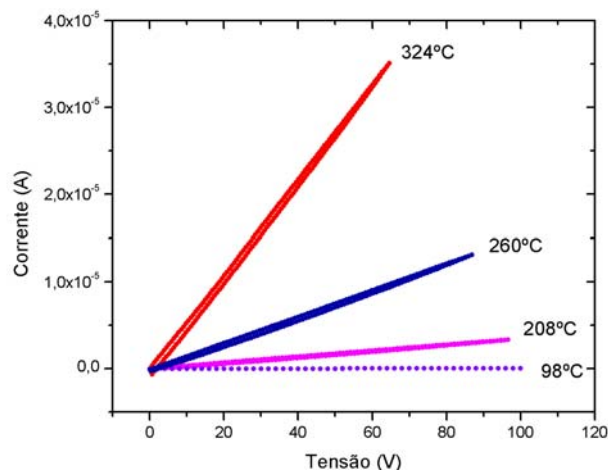


Figura 4- Curvas corrente versus tensão, a diferentes temperaturas, para mulita de baixa densidade.

A partir do gráfico de  $\ln \rho$  versus o inverso da temperatura pode-se determinar a energia de ativação ( $E_{at}$ ) do mecanismo de condução através da fórmula  $\rho = \rho_0 \exp ( E_{at} / kT )$ , onde  $k$  é a constante de Boltzmann. O resultado obtido a partir do gráfico de Arrhenius da Figura 5 é  $E_{at} = 0,77\text{eV}$ .

Foram realizadas também medidas da resistividade em função da temperatura para a amostra de mulita de alta densidade. Esta amostra foi aquecida até 285°C e foram realizadas medidas abaixando a temperatura até 40°C.

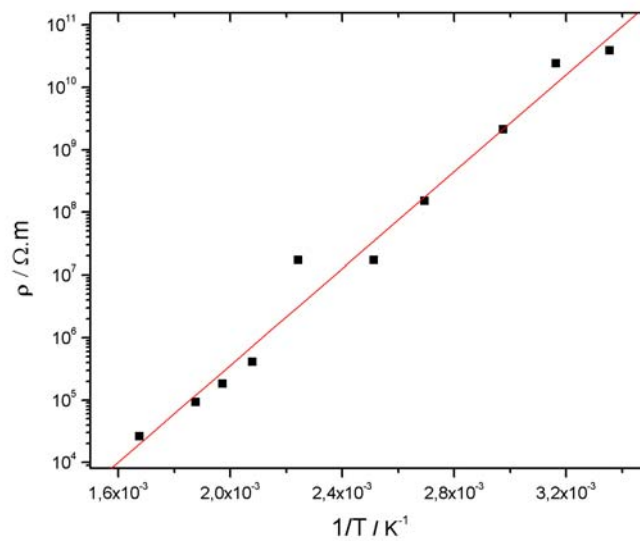
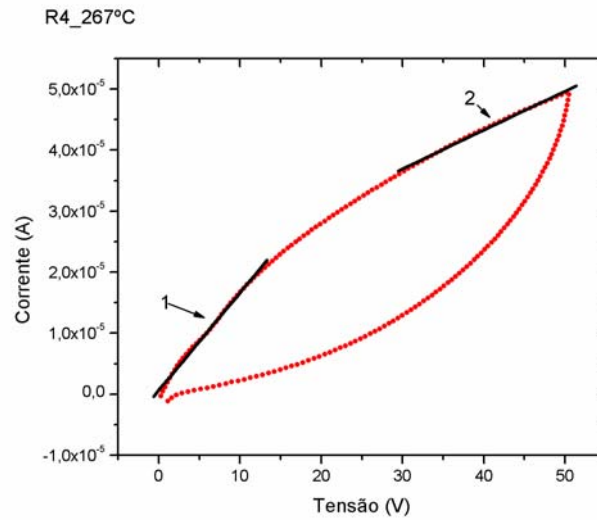


Figura 5 - Gráfico de  $\rho$  versus  $1/T$  para mulita de baixa densidade.

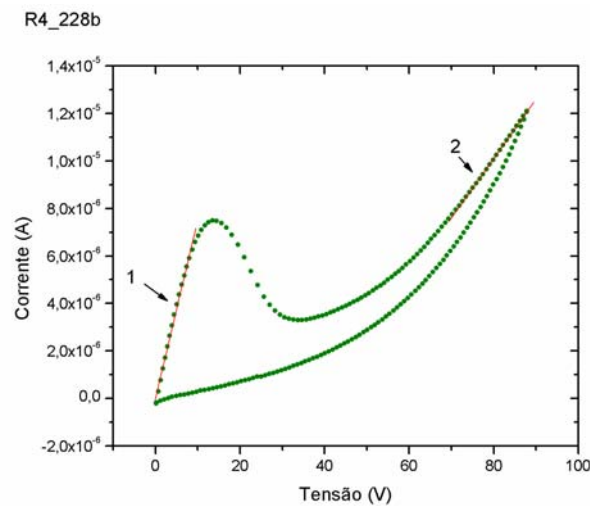
Em uma determinada faixa de temperatura, a amostra de mulita de alta densidade apresenta uma característica não ôhmica, ocorre um efeito bastante interessante chamado de condutividade diferencial negativa (NDC), ou seja, a condutividade diminui com o aumento do campo aplicado. Esta característica se revelou nas temperaturas que vão de 249 a 179°C. As medições acima e abaixo deste intervalo não mostraram tal efeito, como podemos observar nas curvas  $I \times V$  ilustradas nas Figuras 6a-c.

Todas as curvas  $I \times V$  foram feitas elevando a tensão até 100V e em seguida reduzida-a a zero, visando observar alguma possível histerese provocada por uma eventual polarização das amostras.

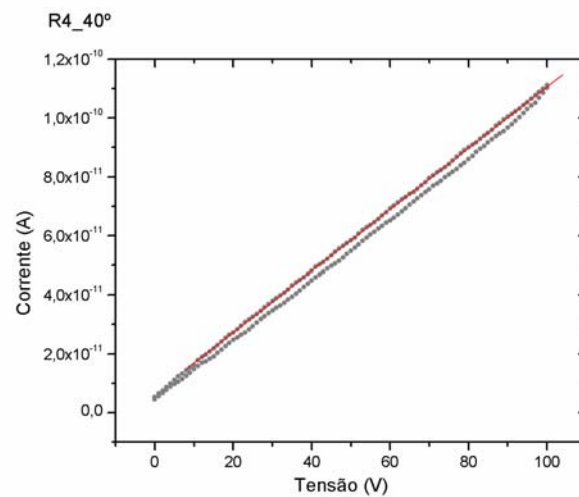
Observa-se na amostra de mulita de alta densidade, na faixa de temperaturas,  $160^\circ\text{C} < T < 250^\circ\text{C}$ , Figura 6b, a presença de um efeito altamente não linear, com condutividade diferencial negativa. Este efeito pode ser resultado da competição entre dois mecanismos distintos de condução. Mesmo às outras temperaturas identificamos duas resistividades distintas, a baixas e altas tensões (abaixo de 20 volts e próximo de 100 volts).



(a)



(b)



(c)

Figura 6 – Resistividade da mulita de alta densidade em função da temperatura. Cada gráfico ilustra as medições nos intervalos: (a) acima de 250°C; (b) entre 160 e 250°C; (c) abaixo de 150°C.





Na região onde a condutividade diferencial é negativa, os portadores de cargas devem estar envolvidos em processos onde perdem mobilidade de modo mais acentuado que o aumento da tensão, como no caso dos *diodos Gunn*

Nestes diodos os elétrons movem-se inicialmente com altas mobilidades, próximos ao fundo da banda de condução, que tem uma forma parabólica e onde têm massa efetiva baixa. Com a subida da tensão os elétrons adquirem energia e momento linear para saltar para um outro vale da banda de condução onde terão massas efetivas mais altas. A baixas temperaturas deve prevalecer um dos mecanismos, não se percebe mudança significativa da resistividade com a tensão aplicada e o comportamento é ôhmico. A temperaturas mais altas percebe-se ainda um pouco dos dois mecanismos, com uma resistividade a baixas tensões, provavelmente ligada ao primeiro mecanismo e outra resistividade próximo de cem volts, onde deve estar prevalecendo o segundo mecanismo.

O estudo da instabilidade nos semicondutores tem sido um campo de intenso interesse nas últimas décadas. A presença do efeito da condutividade diferencial negativa (NDC) é geralmente associada com a presença de defeitos que capturam elétrons em níveis de energia profundos (bem abaixo do fundo da banda de condução), dependem da densidade destes defeitos e de suas taxas de absorção e emissão de portadores envolvendo as bandas de condução e de valência. Uma grande variedade de dispositivos semicondutores como diodo Gunn e diodo Impatt usufruem do efeito NDC nas suas aplicações. No caso das mulitas, estudos mais detalhados são requeridos para determinar os mecanismos envolvidos no efeito NDC. Utilizando os valores de resistividade para baixas tensões ( $\rho_1$ ), o resultado obtido a partir do gráfico da Figura 7a é  $E_{at} = 0,87\text{eV}$ . Para as resistividades ( $\rho_2$ ) calculadas a tensões próximas de 100 volts, obtem-se da Figura 7b a energia de ativação  $E_{at} = 0,86\text{eV}$ . Então, a despeito dos valores da resistividade a baixas tensões serem sistematicamente maiores que aqueles a altas tensões, os valores das energias de ativação resultaram iguais, dentro da resolução dessas medições. Os resultados obtidos neste trabalho mostram que a resistividade da mulita obtida do topázio é menor do que as publicadas previamente por Chaudhuri<sup>(7)</sup>. À temperatura ambiente, a diferença é uma ordem de grandeza.

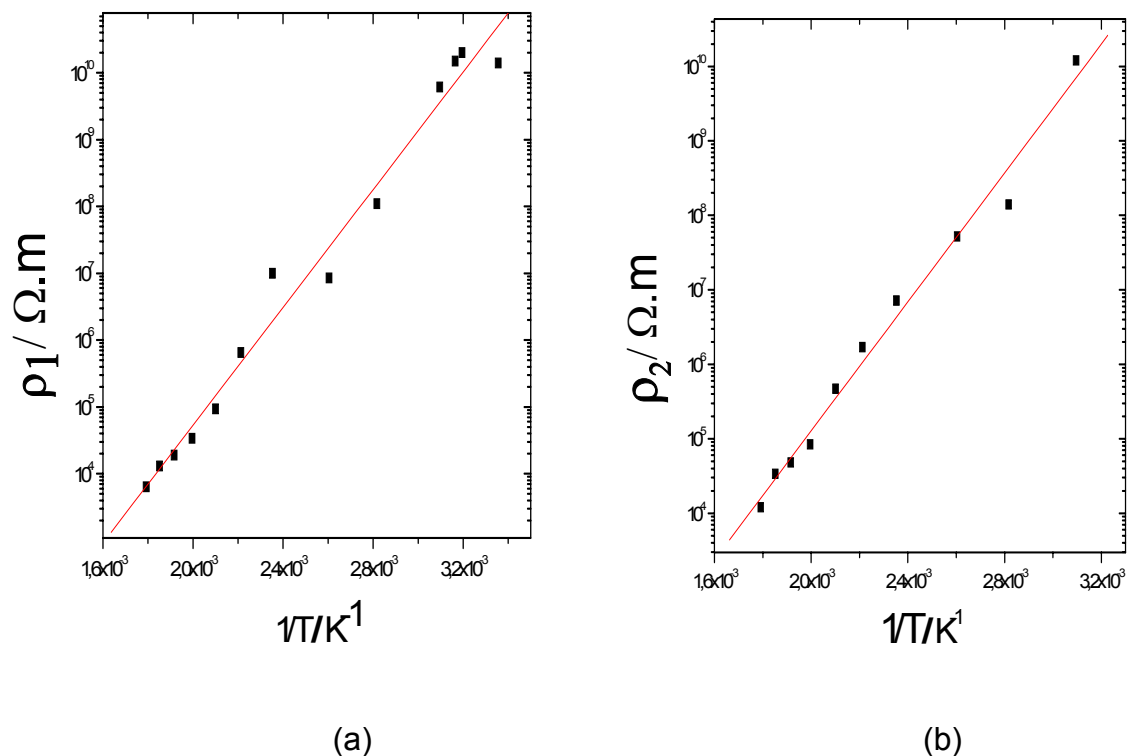


Figura 7 – Gráfico de  $\rho$  versus  $1/T$  para mulita de alta densidade (a) Energia de ativação para baixas tensões ( $\rho_1$ ) (b) Energia de ativação para altas tensões ( $\rho_2$ ).

Chaudhuri mediu também resistividades para a mulita pura à  $1000^\circ\text{C}$  ( $10^6$  W.cm) e à  $1400^\circ\text{C}$  ( $10^4$  W.cm). Os valores obtidos por Chaudhuri, a  $1000^\circ\text{C}$ , correspondem à ordem de grandeza das resistividades medidas neste trabalho na faixa de temperatura entre  $200^\circ\text{C}$  e  $285^\circ\text{C}$ . As energias de ativação são diferentes, ou seja,  $0,87\text{eV}$  neste trabalho, com a amostra de alta densidade, e  $0,715\text{eV}$  no trabalho de Chaudhuri. As medições de Chaudhuri foram feitas a temperaturas muito altas, onde se considera o comportamento elétrico das mulitas semicondutoras como intrínseco<sup>(11)</sup>. Neste caso a energia de ativação é associada com a largura da faixa proibida no diagrama de bandas de energia ( $E_g$ ) pela expressão:  $E_{at} = E_g/2$ . As medições efetuadas neste trabalho se deram numa faixa de temperatura mais baixa, de  $25^\circ\text{C}$  a  $285^\circ\text{C}$ , mas ainda apresentaram uma condutividade termicamente ativada. Numa faixa de temperaturas muito baixas, não podemos considerar o semicondutor como intrínseco e deveríamos associar a energia de ativação obtida com níveis de energia gerados por defeitos; a energia de ativação medida poderia



ser devida a impurezas doadoras, com energia ionização  $E_0$ , próxima de  $E_{at}$ . Entretanto, consideramos os resultados deste trabalho como o de um semicondutor intrínseco, pois as larguras das faixas proibidas obtidas,  $E_g=1,54$  eV e  $E_g=1,74$  eV (amostras de baixa densidade e alta densidade), concordam com a literatura. Isto porque essas mulitas têm proporção (1,6 : 1), um pouco maior que (3 : 2) para a qual  $E_g = 1,43$  eV e menor que (2 : 1) onde  $E_g = 7,7$  eV. A amostra de baixa densidade apresentou uma energia de ativação  $E_{at} = 0,77$  eV, menor que o valor encontrado para a amostra de alta densidade ( $E_{at} = 0,87$  eV). Uma energia de ativação mais baixa, mas com resistividades maiores, indicam caminhos condutivos mais difíceis, poros maiores implicam em áreas de contato entre grãos adjacentes menores.

## CONCLUSÕES

As duas amostras de mulita apresentaram comportamento elétrico semicondutor, isto é, com condutividade termicamente ativada, com energias de ativação próximas entre si, que correspondem a valores esperados das larguras da faixa proibida. A amostra de baixa densidade apresentou maiores resistividades, o que associamos como uma consequência de sua porosidade. A amostra de alta densidade apresentou o efeito de condutividade diferencial negativa numa faixa de temperatura. Este efeito é persistente, reproduzível, mas não pudemos identificar as causas destas instabilidades elétricas.

## REFERÊNCIAS

- 1- A. J. PASK. Importance of starting materials on reactions and phase equilibrium in the  $Al_2O_3 - SiO_2$  system. Journal of the European Ceramic Society, Volume 16, Issue 14, Pages 101-108, 1996.
- 2- M.I. OSENDI, C. BAUDÍN, "Mechanical Properties of Mullite Materials." Journal of the European Ceramic Society, Volume 16, Issue 2, Pages 217-224, 1996.
- 3- T. IWAHIRO, Y. NAKAMURA, R. KOMATSU, K. IKEDA. Crystallization behavior and characteristics of mullites formed from alumina-silica gels prepared by the geopolymer technique in acid conductions. Journal of the European Ceramic Society, Volume 21, Pages 2515-2519, 2001.



- 4- H.OHIRA, M. G. M. U ISMAIL, Y. YAMAMOTO, T. AKIBA, SOMIYA, SHIGEYUKI. Mechanical Properties of High Purity Mullite at Elevated Temperatures. Journal of the European Ceramic Society, Volume 16, Issue 2, Pages 225-229, 1996.
- 5- S. DUROVIC. Isomorphism between sillimanite and mullite. J. Am. Ceram. Soc. , 45[4], 157-161, 1962.
- 6- W.E. CAMERON. Mullite: a substituted alumina. Am. Min., 62, 747-755, 1977.
- 7- S.P. CHAUDHURI; S.K.PATRA and A.K. CHAKRABORTY. Electrical Resistivity of Transition Metal Ion doped Mullite. Journal of the European Ceramic Society, 19, 2941-2950, 1999.
- 8- R.A. DAR, E.R. VANCE, D.J. CASSIDY. The topaz to mullite transformation on heating. J. Matter. Res., 10[11], 2963-2969, 1995.
- 9- W. D. CALLISTER Jr. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. Quinta Edição. LTC. Editora S.A., Rio de Janeiro, 2002.
- 10-R.R. MONTEIRO, A. S. S. SABIONI, G. M. da COSTA, Preparação de mullita a partir do mineral topázio. Cerâmica. Associação Brasileira de Cerâmica. Ano L, Volume 50, 316, páginas 318-323, out/nov/dez 2004. ISSN-0366-6913.
- 11-B.I. SHKLOVSKII, A.L. EFROS, Electronic Properties of Doped Semiconductors. Springer-Verlag, New York, 1984.

## ABSTRACT

Electrical resistivities of mullite ceramics obtained from topaz, with a ratio  $Al_2O_3/SiO_2$  equal to 1.63, were performed between 25° and 324°C. Mullite powders with different particle sizes were pressed under 60 kN/cm<sup>2</sup> or 100 kN/cm<sup>2</sup> pressures. The green bodies were sintered at 1600° C, 4h, in air. The densification of the sintered mullites ranged from 78.95% (low density mullite) to 93.04% (high density mullite). The electrical resistivities ranged from 10<sup>10</sup> ohm.m, at 25° C, to 10<sup>4</sup> ohm.m at 324°C. The values of the activation energies were found to be about 0.8 eV. In the experimental conditions used in this work, the mullite obtained from topaz (mullite 1.63:1) shows an intrinsic semiconductor behaviour, and the values obtained for the forbidden band were 1.54eV and 1.74 eV for the low and high density mullites, respectively. These values are intermediate to those available in the literature for mullite 3:2 and mullite 2:1.

KEYWORDS: Mullite, ceramics, sintering, electrical resistivity.

