

Propriedades termo-eléctricas da hematite de Moncorvo

F. MACHADO

Centro de Geofísica, Universidade de Lisboa

J. M. SERRA

Departamento de Física, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa

A. M. CORREIA

Departamento de Cerâmica e Vidro, Universidade de Aveiro

L. SERRANO

Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro

A hematite de Moncorvo contém cerca de 50% de ganga siliciosa, mais ou menos disseminada. O minério comporta-se como um semiconductor com banda proibida $E_g = 1,29 \pm 0,12$ eV. Usando uma teoria aproximada proposta por Kittel, foi possível determinar a relação das mobilidades de electrões e buracos $M = 2,6 \pm 0,9$ e a posição do nível de Fermi ϵ_F , dada por $f = (\epsilon_F - E_v)/E_g = 0,43 \pm 0,11$ (sendo E_v o limite superior da banda de valência). Com estes parâmetros, o factor de Peltier é negativo, o que indica que o semiconductor é de tipo N.

1. Introdução

O estudo do material que pode constituir o núcleo terrestre tem tido, recentemente, um desenvolvimento considerável (veja-se, por exemplo, COURTILOT, 1986). Julga-se provável que esse material seja um óxido de ferro e níquel (BULLEN, 1973; RINGWOOD, 1979) e, por isso, pareceu interessante estudar uma hematite natural.

Usaram-se amostras provenientes das minas de Moncorvo, que existiam na Universidade de Aveiro.

A hematite é, como se sabe, um semiconductor (HELLWEGE & HELLWEGE, 1959, p. 356). O estudo consistiu na análise química e mineralógica, e na determinação de certos parâmetros do material, considerado como

semiconductor (largura da banda proibida, relação das mobilidades dos portadores e nível de Fermi). Na obtenção dos resultados seguiram-se as ideias de KITTEL (1978, p. 232), cuja teoria aproximada do efeito termo-eléctrico foi assim posta à prova.

2. Análise química e mineralógica

As amostras são formadas pelo sesquióxido Fe_2O_3 com uma ganga, mais ou menos disseminada, constituída por sílica e por diversos silicatos. Receava-se que a quantidade de ganga fosse variável, tendo-se analisado duas amostras. Os trabalhos foram realizados nos laboratórios de Geociências da Universidade de Aveiro.

A análise química foi feita por fluorescência de raios X (com aparelho Philips PW 1410/00) sobre pastilha prensada, excepto para o Fe_2^+ que foi determinado por titulação com K Mn O_4 ; o Fe_3^+ foi obtido por diferença entre o ferro total (determinado na fluorescência) e o ferro ferroso. Os resultados constam do Quadro I.

QUADRO I — Análise Química

	1.ª amostra (peso %)	2.ª amostra (peso %)
SiO_2	27,27	50,50
$\text{Al}_2 \text{O}_3$	6,10	4,08
$\text{Fe}_2 \text{O}_3$	60,55	41,79
FeO	0,77	0,51
MnO	0,06	0,05
MgO	0,44	—
CaO	0,07	0,08
TiO_2	0,28	0,20
$\text{K}_2 \text{O}$	1,33	0,80
$\text{Na}_2 \text{O}$	0,21	1,16
Perda ao rubro	1,42	2,63
Total	98,50	100,80

Para a composição mineralógica usou-se um difractómetro de raios X Philips PW 1710, com anticátodo de ferro. Os resultados são apresentados no Quadro II.

QUADRO II — Composição Mineralógica

	1.ª amostra (peso %)	2.ª amostra (peso %)
Hematite (e $\text{Fe}_2 \text{O}_3$ amorfo)	60-61	0,5-1
Goetite	1	42
Mica	9-10	6
Feldspato	2	1,5-2
Caulinite	7	5
Quartzo	17-18	44
Outros	1-3	0-1

Vê-se que a quantidade de ganga é, de facto, bastante variável; esta é constituída sobretudo por quartzo com alguma mica, caulinite, etc. Visto os semicondutores serem

muito sensíveis à presença de certas impurezas, é possível que o alto teor de ganga e a sua irregular distribuição (e também a presença de $\text{Fe}_2 \text{O}_3$ amorfo) justifiquem algumas anomalias das propriedades termo-eléctricas.

3. Determinação da banda proibida

Um semiconductor é caracterizado pelas suas bandas de energia (Fig. 1). Se for E_c o limite inferior da banda de condução e E_v o limite

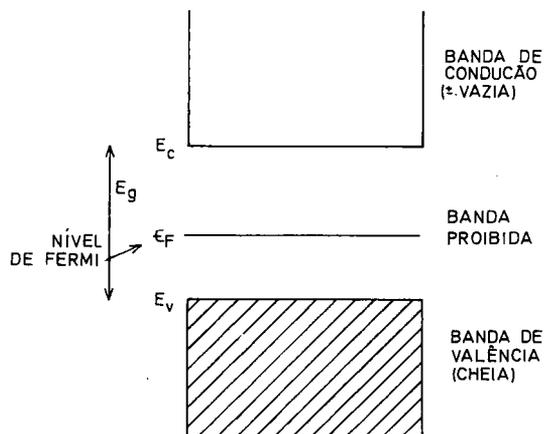


Fig. 1 — Bandas de energia num semiconductor. Os electrões têm de receber um aumento de energia superior a E_g para passarem da banda de valência para a de condução. Em regime intrínseco e com massas efectivas iguais para electrões e buracos, o nível de Fermi está exactamente a meio da banda proibida.

superior da banda de valência, a banda proibida terá evidentemente a largura $E_g = E_c - E_v$ e o nível de Fermi será

$$\epsilon_F = E_v + f E_g \quad (1)$$

onde $0 < f < 1$.

Num semiconductor a corrente eléctrica tem como portadores não só n electrões (por unidade de volume) que conseguiram passar para a banda de condução, mas também os p «buracos» deixados atrás na banda de valência. Acima dum certo limiar de temperatura, estabelece-se o chamado regime intrínseco, em que $n = p$.

Nesse regime, a condutividade σ depende da temperatura absoluta T quase exclusi-

vamente através do factor $e^{-E_g/2k_B T}$, onde $k_B = 8,617 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$ é a constante de Boltzmann (KITTEL, 1978, p. 226). Então, um gráfico de $\ln \sigma$ em função de $1/T$ deverá ter forma rectilínea (excepto a baixas temperaturas), a inclinação da recta sendo

$$r = - E_g/2 k_B \quad (2)$$

Esta é uma maneira simples de determinar E_g .

Os trabalhos experimentais foram feitos no Departamento de Cerâmica e Vidro da Universidade de Aveiro. Utilizou-se uma amostra em forma de disco com 2,1 mm de espessura, na qual foram electrodepostos, em ambas as faces, eléctrodos de ouro com diâmetro de 5,5 mm; o disco foi colocado num porta-amostras com contactos de platina e o conjunto, introduzido num forno tubular. Para reduzir a possível indução de corrente alterna no circuito de medida, o porta-amostras foi envolvido com malha de aço ligada à terra.

A medição das temperaturas foi feita com termopar colocado a 5 mm da amostra, ligado a controlador-programador Eurotherm 821. A resistência foi obtida, em campo constante, pela medição da corrente com electrómetro digital Keithley 617.

O comando de todo o equipamento foi feito por meio de computador NCR PC8, tendo o ensaio sido efectuada de noite para reduzir eventuais interferências. A temperatura máxima atingida foi 300°C, mas a cerca de 250°C os eléctrodos sofreram degradação.

Na Fig. 2 mostra-se um esquema do equipamento. E na Fig. 3 apresentam-se graficamente os resultados obtidos; um ajustamento pelos mínimos quadrados deu:

$$r = - \frac{(6,83 \pm 0,09) \times 10^3 \text{ K}}{e}$$

$$E_g = 1,18 \pm 0,02 \text{ eV}$$

O ensaio sobre uma 2.^a amostra deu $E_g = 1,41 \pm 0,02 \text{ eV}$; nos cálculos do parágrafo seguinte (Eq. 8) tomou-se a média:

$$E_g = 1,29 \pm 0,12 \text{ eV}$$

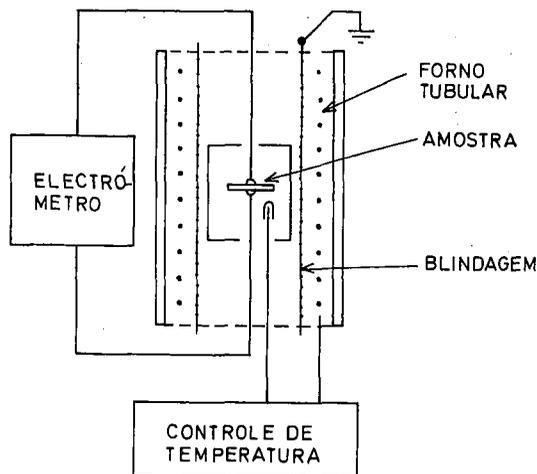


Fig. 2 — Esquema da montagem para a determinação da condutividade a várias temperaturas. As medidas da corrente eléctrica foram feitas em campo constante.

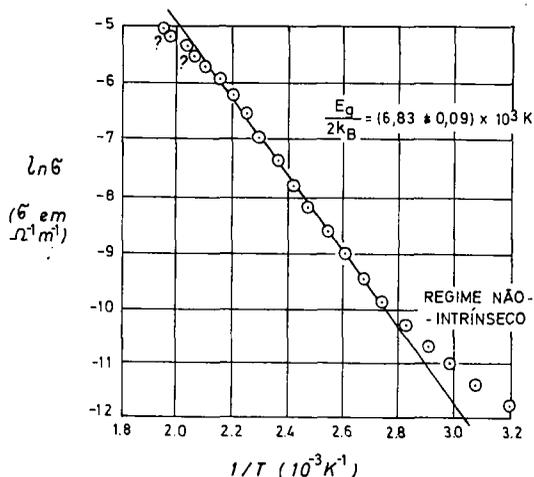


Fig. 3 — Diagrama de $\ln \sigma$ em função de $1/T$. Os pontos aproveitados estão na região intrínseca. Para temperaturas inferiores a cerca de 90°C o comportamento torna-se não-intrínseco; e para temperaturas acima de 200°C o começo da degradação dos eléctrodos fez a curva afastar-se duma recta.

4. Medidas termo-eléctricas

Se no semiconductor houver um gradiente de temperatura, aparece um campo eléctrico E , dado pela equação

$$E = (\Pi/T) \text{ grad } T \quad (3)$$

onde Π é o factor de Peltier.

Substituindo $\mathbf{E} = -\text{grad } V$ (V sendo o potencial eléctrico) e multiplicando internamente os dois membros de (3) pelo elemento de comprimento ds , vem

$$-dV = (\Pi/T) dT \quad (4)$$

O factor de Peltier é o quociente entre os fluxos de energia e de carga eléctrica. Num semiconductor contendo n electrões de condução com mobilidade μ_e e p buracos com mobilidade μ_n , esse factor será, segundo a teoria aproximada de KITTEL (1978, p. 232),

$$\Pi = \left(f - \frac{M}{1+M} \right) \frac{E_g}{e_0} + \frac{3}{2} \frac{M-1}{M+1} \frac{k_B}{e_0} T \quad (5)$$

sendo $-e_0$ a carga do electrão e $M = n\mu_e/p\mu_n$. Na região intrínseca será $n=p$ e M é então o quociente das mobilidades de electrões e buracos, podendo considerar-se independente de T .

Podemos escrever

$$\Pi = A + BT \quad (6)$$

com A e B constante. Substituindo este valor em (4) e integrando, obtemos

$$V - V_0 = -A \ln \frac{T}{T_0} - B(T - T_0) \quad (7)$$

sendo V_0 e T_0 constantes adequadas.

Conhecendo A e B , a comparação de (5) com (6) dá imediatamente

$$f = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{2A e_0}{E_g} - \frac{2B e_0}{3k_B} \right) \quad (8)$$

$$M = \frac{1 - 2B e_0 / 3k_B}{1 + 2B e_0 / 3k_B} \quad (9)$$

Para determinar as constantes A e B usou-se uma amostra com $46 \times 7,5 \times 10,7 \text{ mm}^3$. Um dos extremos foi progressivamente aquecido por lâmpada de raios infravermelhos, enquanto o outro extremo era arrefecido por circulação de água num tubo contíguo (Fig. 4). Mediram-se, com pares termo-eléctricos controlados por Eurotherm digital, as temperaturas em

pontos próximos dos extremos; e, com voltímetro digital Keithley 195-A, mediu-se a correspondente diferença de potencial. Os trabalhos foram feitos no Departamento de Física da Universidade de Lisboa.

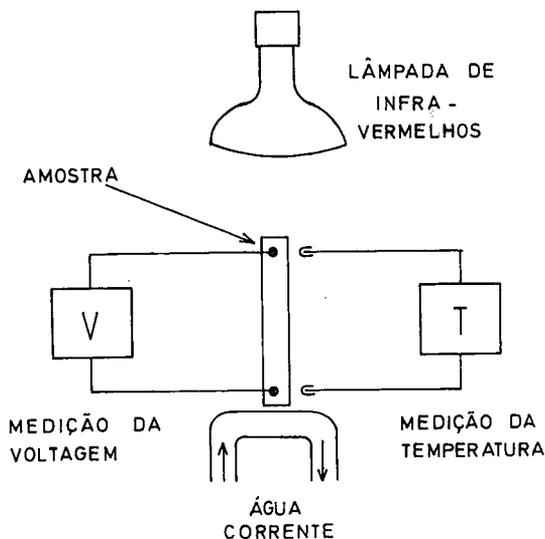


Fig. 4 — Esquema da montagem para a determinação das constantes A e B (e portanto de f e M). A água de arrefecimento estava à temperatura ambiente que era de cerca de 17°C (mantendo a esta temperatura o extremo arrefecido). Os eléctrodos eram de cobre e fixaram-se com cola de prata.

Fizeram-se medidas com temperaturas ascendentes (de 17 a 300°C) e depois com temperaturas descendentes. Durante o aquecimento houve saltos mais ou menos bruscos na voltagem, mas durante o arrefecimento o comportamento foi muito mais regular. Quando se atingiu a temperatura inicial, manteve-se, porém, uma diferença de potencial entre os extremos, facto que era inesperado, visto ter-se mantido a temperatura inicial do extremo arrefecido.

Aproveitaram-se apenas as medidas com temperatura descendente. Neste caso, se T e T_0 forem, respectivamente, as temperaturas no extremo aquecido e no extremo frio, V será o potencial no extremo aquecido e V_0 o valor de V quando $T = T_0$ (e não o potencial no extremo frio).

Nos potenciais medidos havia ainda alguns valores anómalos dentro do intervalo em que

era de esperar comportamento intrínseco. Estes valores foram desprezados quando conduziam a desvios (em $(V - V_0)/(T - T_0)$) superiores a 0,02 mV/K; o critério é decerto discutível.

Para se obter uma curva linear, convém dividir a equação (7) por $T - T_0$, consideran-

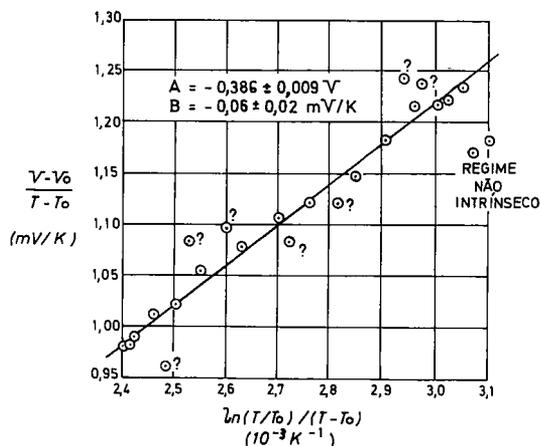


Fig. 5 — Diagrama de $(V - V_0)/(T - T_0)$ em função de $\ln(T/T_0)/(T - T_0)$. A inclinação da recta é a constante $-A$ e a ordenada na origem, a constante $-B$. Aproveitaram-se apenas pontos da região intrínseca (temperaturas entre 95 e 300°C) e desprezaram-se os que tinham desvios superiores a 0,02 mV/K.

do-se então como variáveis $(V - V_0)/(T - T_0)$ e $\ln(T/T_0)/(T - T_0)$. Os resultados finais vão indicados na Fig. 5; um ajustamento pelos mínimos quadrados deu:

$$A = -0,386 \pm 0,009 V$$

$$B = -0,06 \pm 0,02 mV/K$$

Com estes valores obtêm-se por (8) e (9):

$$f = 0,43 \pm 0,11$$

$$M = 2,6 \pm 0,9$$

O valor de B tem desvio-padrão um tanto alto, o que vai influir em f e M . Para diminuir este desvio, tentou-se determinar a constante de Hall que é, em regime intrínseco,

$$R_H = - \frac{1}{ne_0} \frac{1 - M}{1 + M} \quad (10)$$

Esta determinação não foi, porém, possível certamente devido à distribuição irregular de impurezas.

5. Discussão

Como se esperava, a hematite de Moncorvo é um semiconductor, os seus parâmetros sendo $E_g = 1,29 \pm 0,12 eV$, $f = 0,43 \pm 0,11$ e $M = 2,6 \pm 0,9$. Para hematite pura, as tábuas de Landolt-Boernstein (HELLWEGE & HELWEGE, 1959, p. 356) dão $E_g = 2,34 eV$ e $f = 0,6$. As diferenças provêm certamente da ganga disseminada e da presença de Fe_2O_3 amorfo (e doutras eventuais impurezas). Não foi feito, porém, um estudo sistemático, relacionando as impurezas com as medidas eléctricas.

O limiar onde começa o regime intrínseco situa-se na vizinhança dos 90°C. Convém notar que embora f não seja significativamente distinto de 0,5, o sinal do factor de Peltier é negativo, indicando que se trata de semiconductor de tipo N.

O presente trabalho mostra também que a teoria de Kittel parece descrever, com boa aproximação, o comportamento da hematite.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a possibilidade de utilização dos laboratórios dos Departamentos de Geociências e de Cerâmica e Vidro, na Universidade de Aveiro, e do laboratório de Física da Universidade de Lisboa.

Os desenhos foram preparados por M. Graça Marques na Universidade de Aveiro, e as amostras, talhadas também em Aveiro por O. S. Carvalho.

Os autores agradecem ainda a M. Ondina Figueiredo a discussão de muitos aspectos relacionados com a presente investigação.

Um dos autores (F. Machado) beneficiou duma bolsa do I.N.I.C.

REFERÊNCIAS

- BULLEN, K. E. (1973) — Cores of the terrestrial planets. *Nature* (Londres), v. 243, pp. 68-70.
- COURTILLOT, V. (1986) — A French program to study the Earth's core. *Eos, Trans. Am. Geoph. Un.*, v. 67, pp. 809-812.
- HELLWEGE, K. H. & HELWEGE, A. M. (edit.) (1959) — *Landolt-Boernstein Zahlenwerte und Funktionen*, 2.º v., 6.ª parte, Springer, Berlim.
- KITTEL, C. (1978) — *Introdução à Física do Estado Sólido*, Editora Guanabara, Rio de Janeiro.
- RINGWOOD, A. E. (1979) — Composition and origin of the Earth, in *The Earth, Its Origin, Structure and Evolution* (M. W. McElhinny, edit.), pp. 1-58, Academic, New York.