UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

COCHIRAN PEREIRA DOS SANTOS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE $NiFe_2O_4$ E EFEITOS DA DOPAGEM NA MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO

SÃO CRISTÓVÃO – SE

MARÇO DE 2011

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE $NiFe_2O_4$ E EFEITOS DA DOPAGEM NA MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO

Cochiran Pereira dos Santos

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

ORIENTADOR: PROF. DR. MARCELO ANDRADE MACÊDO

SÃO CRISTÓVÃO – SE

MARÇO DE 2011

Não se pode ensinar tudo a alguém, pode-se apenas ajudá-lo a encontrar por si mesmo.

(Galileu Galilei)

DEDICATÓRIA

A Deus, fonte única e responsável pelo dom da vida.
Ao meu amado filho Lucas Francisco, que me ilumina,
alegra e me ajuda a entender melhor o sentido da vida.
Minha querida esposa, Adriana, sempre presente e leal. Te amo.
Aos meus queridos e amados pais, Maria e Hunaldo (in memorian),
agradeço eternamente pelos ensinamentos e exemplo de vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Universidade Federal de Sergipe, através do Departamento de Física, por ter me dado à oportunidade de realizar um sonho e acreditar em meu crescimento profissional.

A meu orientador Marcelo Macêdo, sempre prestativo e amigo.

A José Gerivaldo dos Santos Duque, por todos os seus estimados conselhos e orientações, um sincero agradecimento.

A todos do P^2CEM, professores, técnicos e alunos, através de Kaká, com sua paciência e atenção.

Pelos amigos do DFi: todos os professores, André Paixão, Álvaro (NPGFi), Demerson, Laudelino, Cristiano, Luciara, Nilson, Bruna, Gustavo, Tâmara, Cláudia, Márcio, Camilo (dá-lhe Palmeiras), Antônio José e tantos outros ao longo desses 17 anos.

A Augusto César da CCTECA, pela longa amizade e confiança.

Francisco e Bento, amigos de muitos anos e parceiros em diversos projetos.

Todos meus parentes e em especial minha vó por seus 98 anos de amor e carinho.

Meus sinceros agradecimentos.

Resumo da Dissertação apresentada ao P^2CEM/UFS como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Ciências (M.Sc.)

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE $NiFe_2O_4$ E EFEITOS DA DOPAGEM NA MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO

Cochiran Pereira dos Santos

Março / 2011

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Andrade Macêdo

Programa: Ciência e Engenharia de Materiais

As ferritas formam uma ampla classe de materiais ferrimagnéticos com grande importância tecnológica e têm sido estudadas exaustivamente ao longo de décadas.

Suas notáveis características magnéticas as tornam um elemento frequentemente utilizado em transformadores de indução por sua alta permeabilidade magnética, altos valores de magnetização de saturação e baixa coercividade, resultando em perdas menores observadas em seus ciclos de histerese.

Neste trabalho foram caracterizadas ferritas de níquel pura ($NiFe_2O_4$), um material magnético mole onde as propriedades magnéticas dependem da natureza dos íons, suas cargas e sua distribuição entre os sítios tetraédricos e octaédricos. Nessa fase o tratamento térmico e o tempo de sinterização tiveram ênfase.

A fim de melhorar um dos parâmetros mais importantes para tal aplicação, a magnetização de saturação, foram feitas novas amostras dopadas com zinco em várias concentrações ($Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$).

Duas novas séries foram preparadas partindo-se do maior valor da série anterior ($Ni_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$) com dois novos dopantes, o índio e o gadolínio.

Finalmente, os valores de magnetização de saturação e permeabilidade inicial puderam ser comparados com amostras de núcleos comerciais, evidenciando a potencialidade do composto em ser utilizado como núcleo de indução magnética.

Palavras chave: ferrita, ferrimagnetismo, magnetização, níquel, zinco.

Abstract of Dissertation presented to P^2CEM/UFS as part of the requirements for obtaining the degree of Master of Science (M.Sc.)

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF $NiFe_2O_4$ AND EFFECTS OF DOPING IN MAGNETIC SATURATION

Cochiran Pereira dos Santos

March / 2011

Advisor: Prof. Dr. Marcelo Andrade Macêdo

Department: Materials Science and Engineering

The ferrites are a wide class of ferrimagnetic materials with great technological importance and are studied extensively for many decades.
Their remarkable magnetic characteristics make it an element often used in induction transformers by his high magnetic permeability, high values of saturation magnetization and low coercivity, resulting in smaller losses in their hysteresis loops.
In this work were characterized pure nickel ferrite ($NiFe_2O_4$), a soft magnetic material where the magnetic properties depend on the nature of the ions, their charges and their distribution among the tetrahedral and octahedral sites. Heat treatment and sintering time were emphasized.
In order to improve one of the most important parameters for such an application, the saturation magnetization, new samples were doped with zinc at various concentrations ($Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$).
Two new series were prepared starting from the higher value of the previous series ($Ni_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$) with two new doping, indium and gadolinium. Finally, the values of saturation magnetization and initial permeability could be compared with samples of commercial cores, showing the potential of the compound to be used as the core of magnetic induction.

Keywords: ferrite, ferrimagnetism, magnetization, nickel, zinc.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 1

2 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS 3

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 4
3.1 Introdução ao Magnetismo 4
3.1.1 Unidades e Termos Magnéticos 6
3.1.2 Tipos de Comportamento Magnético 7
3.1.3 Curva de Histerese Magnética 9
3.1.4 Domínios Magnéticos 11
3.1.5 Anisotropia Magnética 14
3.2 Ferrites x ferritas 15
3.3 Técnicas de caraterização 20
3.3.1 Difração de raios x 20
3.3.2 Magnetômetro de amostra vibrante (VSM) 22
3.3.3 Magnetômetro MPMS (SQUID) 23
3.3.4 Microscopia óptica 24

4 MATERIAIS E MÉTODOS 25
4.1 Materiais 25
4.1.1 Aparatos de laboratório 26
4.1.2 Equipamentos 26
4.2 Métodos 27

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES 34
5.1 Introdução 34
5.2 Caracterização das ferritas puras 36
5.2.1 Difração de raios x 36
5.2.2 Medidas magnéticas 40
5.2.3 Medidas de microscopia 44
5.3 Caracterização das ferritas da série $Ni_{1-x}Zn_xFe2O4$ 45

5.3.1 Difração de raios x 45
5.3.2 Medidas magnéticas 47
5.3.3 Medidas de microscopia 52
5.4 Caracterização da série $Ni_{0,6}Zn_{0,2}In_{0,2}Fe_2O_4$ e $Ni_{0,6}Zn_{0,2}Gd_{0,2}Fe_2O_4$ 53
5.4.1 Difração de raios x 54
5.4.2 Medidas magnéticas 55
5.4.3 Medidas de microscopia 56
5.5 Caracterização da série $Ni_{0,6}Zn_{0,3}In_{0,1}Fe_2O_4$ e $Ni_{0,6}Zn_{0,3}Gd_{0,1}Fe_2O_4$ 57
5.5.1 Difração de raios x 58
5.5.2 Medidas magnéticas 59
5.5.3 Medidas de microscopia 60
5.6 Caracterização da série $Ni_{0,7}Zn_{0,15}In_{0,15}Fe_2O_4$ e $Ni_{0,7}Zn_{0,15}Gd_{0,15}Fe_2O_4$ 61
5.6.1 Difração de raios x 62
5.6.2 Medidas magnéticas 63
5.6.3 Medidas de microscopia 68
5.7 Caracterização de núcleos comerciais 69
5.7.1 Difração de raios x 70
5.7.2 Medidas magnéticas 71
5.7.3 Medidas de microscopia 73

6 CONCLUSÕES 74

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 75

1 INTRODUÇÃO

Os transformadores de indução são dispositivos amplamente utilizados em toda a indústria eletroeletrônica e de fundamental importância na construção dos mais diversos equipamentos que estão presentes no cotidiano de toda a sociedade, tais como computadores, televisores e todos os demais que necessitam de fonte de alimentação proveniente da rede elétrica de energia.

Tais componentes necessitam de campos magnéticos alternados nas quais as características magnéticas requeridas são produzidas pela passagem de corrente elétrica através de uma bobina (chamada de primária) com um núcleo magnético criando um alto fluxo magnético induzido à outra bobina (chamada de secundária).

Um transformador ideal é aquele em que o acoplamento entre suas bobinas é perfeito, induzindo o mesmo fluxo, o que vale dizer que não há dispersão. Isso implica assumir a hipótese de que a permeabilidade magnética do núcleo é alta ou, no caso ideal, infinita.

Para tal efeito ocorrer, é imprescindível que o material magnético empregado seja altamente permeável, ou seja, não se oponha a passagem do fluxo magnético e sua desmagnetização ocorra imediatamente após a remoção desse campo aplicado, não havendo assim, dispêndio de energia e potencializando sua aplicação como núcleo de transformador já que o mesmo não ficaria aquecido.

Núcleos de ferro-silício são utilizados em larga escala quando se deseja altos valores de indução e os de ferrite vêm ganhando espaço e interesse, pois apresentam ciclos de histerese mais estreitos, gerando menores perdas.

Os núcleos de ferrite são formados sinterizando-se misturas de óxidos metálicos ($XO + Fe_2O_3$, X podendo ser qualquer dos elementos Ni, Mn, Zn, Ba, Mg, Co, Cu). Ferrites assemelham-se a materiais cerâmicos, não sendo metálicos, apresentam resistividade muito alta (da ordem de um milhão de vezes a dos materiais metálicos) [REZENDE, S.M., 1996].

Sendo assim, propomos um estudo para determinar um material com tais características que torna possível a sua utilização como núcleo de material ferrimagnético empregado na fabricação desses transformadores de indução por materiais cerâmicos magnéticos não-metálicos, chamados de ferrita de níquel ($NiFe_2O_4$) com estrutura ferroespinélio e arranjo cfc (cúbico de face centrada) como alternativa aos núcleos comerciais.

A rota utilizada para a obtenção desse compósito foi a de síntese por reação de estado sólido, ou mistura de óxidos, um método baseado na difusão no estado sólido, consistindo na mistura mecânica de óxidos de interesse na forma de pó e sinterizados com o objetivo de homogeneizá-los.

Um parâmetro muito importante nesses materiais é a sua magnetização de saturação (M_s) ser a mais elevada possível, o que resulta em um aumento na eficiência do núcleo que se pretende construir.

Várias amostras foram preparadas dopando-se estequiometricamente o material com Zn, In e Gd, procurando-se uma magnetização líquida maior e a posterior comparação com núcleos comerciais.

2 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

O presente trabalho tem como objetivo geral realizar um estudo das propriedades magnéticas de amostras de ferrita de níquel para a aplicação como núcleo de transformador de indução.

Para que isso ocorra, devemos encontrar um material com as seguintes características: alta saturação magnética (M_s), alta resistividade e alta permeabilidade.

Os objetivos específicos desse trabalho são a caracterização das ferritas de níquel pura ($NiFe_2O_4$), dopadas com Zn (série $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, variando os valores de x em intervalo de 0,1 na faixa de 0,1 a 0,6) e dopadas com In e Gd, através de medidas de raios x (DRX), magnetização (VSM e SQUID) e microscopia óptica.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Introdução ao Magnetismo

A história do magnetismo tem duas origens distintas: relatos da Grécia antiga falavam sobre propriedades maravilhosas de uma pedra que tinha alma de origem divina. Esta pedra, encontrada por um pastor chamado Magnes, deu origem ao nome, Magnetita (composição química Fe_3O_4).

Outros dizem que o nome surgiu devido ao fato da pedra ser encontrada numa região da Turquia antiga chamada Magnésia. Os primeiros relatos de experiências com a força misteriosa da magnetita, o ímã natural, são atribuídos aos gregos e datam de 800 a.C.

Já nesta época surgiu a primeira grande aplicação tecnológica do magnetismo: a bússola, que foi inventada pelos chineses e se baseava na propriedade de uma agulha magnetizada se orientar na direção do campo magnético terrestre, sendo de fundamental importância na navegação em todo mundo.

O primeiro estudo científico do magnetismo foi feito pelo cientista William Gilbert (1540-1603) no clássico livro “De Magnete” de 1600, onde ele relatava a existência do campo magnético terrestre. Após mais de dois séculos, os fenômenos magnéticos ganharam muito mais atenção com a sensacional descoberta, em 1820 por Hans Christian Oersted (1775-1851), da sua relação com a eletricidade. Surgia então pela primeira vez o termo eletromagnetismo. Tudo teria acontecido por acaso em seu laboratório ao percorrer uma corrente elétrica por um fio fazendo uma bússola mudar sua orientação.

Pouco depois André Ampére formulou a lei que relaciona o campo magnético produzido com a intensidade da corrente no fio. Em 1831, Faraday e Henry formularam a lei da indução, em que um campo variável podia induzir uma corrente elétrica num circuito, ocasionando uma aplicação prática imediata em motores e geradores elétricos.

O físico e matemático britânico James Clerk Maxwell formulou matematicamente as observações de Faraday e deu toda a base da

eletrodinâmica com suas famosas equações. Em seguida veio a descoberta do elétron por Thompson e do efeito Zeeman. As inconsistências da física clássica começavam a ficar evidentes. Com a termodinâmica já estabelecida, Pierre Curie iniciou o estudo das propriedades termodinâmicas das substâncias, seguindo a dependência da susceptibilidade com a temperatura.

A famosa lei de Curie pôde ser explicada teoricamente por Langevin com modelos clássicos e a estatística de Maxwell-Boltzmann. O século XX foi marcado pelo surgimento da mecânica quântica possibilitando assim o entendimento moderno do magnetismo. Em outras palavras, o magnetismo não pode ser explicado pela física clássica, é intrinsecamente quântico.

Todas as substâncias sejam elas sólidas, líquidas ou gasosas, mostram alguma característica magnética, em todas as temperaturas, mostrando que o magnetismo é uma propriedade básica de qualquer material. Os materiais na natureza são formados a partir dos elementos químicos da tabela periódica, sendo cada elemento químico único e composto de prótons, nêutrons e elétrons, dos quais os prótons e os elétrons possuem cargas elétricas.

O magnetismo é uma propriedade cuja natureza é de origem elétrica e está relacionado com uma carga em movimento. As propriedades magnéticas dos materiais têm sua origem na estrutura eletrônica dos átomos. São dois os movimentos eletrônicos associados ao elétron e que podem explicar a origem dos momentos magnéticos: o movimento orbital do elétron ao redor do núcleo e o movimento de *spin* do elétron, ao redor do seu próprio eixo.

Determinados materiais apresentam forças capazes de causar atração ou repulsão entre eles, isto é, apresentam propriedade magnética, que pode ser entendida como a capacidade que um objeto tem de atrair ou repelir outros objetos e está relacionada com a existência de dois pólos diferentes, localizados nas extremidades do material. Esses dois pólos, norte e sul, ou dipolos magnéticos, ocorrem sempre aos pares e podem ter alinhamento paralelo ou antiparalelo, sendo impossível separá-los.

Cada átomo dentro do material contribui individualmente para o momento magnético total, pois existe uma força de origem quântica (força de troca ou supertroca) que tende a alinhar os momentos magnéticos de dois átomos vizinhos de forma paralela ou antiparalela [REZENDE, S.M., 1996].

3.1.1 Unidades e Termos Magnéticos

Como vimos anteriormente, o magnetismo vem do movimento do elétron. O momento magnético dos elétrons com movimento do "spin up" para cima é cancelado pelo momento magnético dos elétrons com "spin down" para baixo. Deste modo, apenas os elétrons desemparelhados é que contribuem para o magnetismo.

Se um material é colocado em um campo magnético de intensidade *H*, os momentos atômicos individuais no material contribuem para a sua resposta ao campo magnético. A indução magnética *B* nos sistemas de unidade cgs (centímetro grama segundo) e SI (sistema internacional) é descrita abaixo:

$$B = \mu_0 (H + M) \qquad [\text{SI}] \qquad \text{(equação 3.1)}$$

$$B = H + 4\pi M \qquad [\text{cgs}] \qquad \text{(equação 3.2)}$$

em que: μ_0 é a permeabilidade absoluta do vácuo e uma constante, *M* é a magnetização, definida como a soma de todos os momentos magnéticos elementares, e *H* é a intensidade do campo magnético. A magnetização nos materiais varia de intensidade, desde o material mais fraco (diamagnético) até o mais forte (ferromagnético).

A magnetização *M* pode ser escrita pela fórmula $M = m / V = n \mu_B / V$, em que *m* é o momento magnético total, que corresponde ao número total de átomos *n* que possuem elétrons desemparelhados multiplicado pelo momento magnético elementar μ_B (o magneton de Bohr), dividido pelo volume *V*, que ele ocupa.

Todos os materiais apresentam a propriedade denominada susceptibilidade magnética, κ, definida como $\kappa = M / H$. Esta susceptibilidade é adimensional, como vemos na equação 3.2. Entretanto, ela pode ser expressa em termos de unidades. Se *M* é tomada como emu.cm^{-3} então, κ tem unidades de $\text{emu.cm}^{-3}\cdot\text{Oe}^{-1}$. Dividindo-se a susceptibilidade κ pela densidade do material, ρ, tem-se a susceptibilidade mássica, χ, definida como $\chi = \kappa / \rho$. A permeabilidade magnética μ é definida como: $\mu = B / H$, onde *B* é a indução magnética e *H* o campo magnético. Alguns materiais exibem magnetização espontânea $M > 0$ mesmo sem um campo magnético externo.

As propriedades χ (susceptibilidade) e μ (permeabilidade) são parâmetros importantes que descrevem o comportamento magnético dos materiais. Na TABELA 3.1 apresentam-se as definições e unidades mais importantes das quantidades magnéticas [CULLITY, B. D., 1972].

TABELA 3.1 – Quantidades e unidades magnéticas

Termos magnéticos	Símbolo	SI unidades	CGS unidades	Fator de conversão
Indução magnética	B	Tesla (T)	Gauss (G)	1 T = 10^4 G
Campo magnético	H	$A.m^{-1}$	Oersted (Oe)	1 $A.m^{-1}$ =4π.10^{-3} Oe^{-1}
Magnetização	M	$A.m^{-1}$	$emu.cm^{-3}$	1 $A.m^{-1}$ = 10^{-3} $emu.cm^{-3}$
Magnetização mássica	σ	$Am^2.kg^{-1}$	$emu.g^{-1}$	1 $Am^2.kg^{-1}$ = 1 $emu.g^{-1}$
Momento magnético	m	Am^2	emu	1 Am^2 = 10^3emu
Susceptibilidade volumétrica	κ	-----	-----	4π (SI) = 1 (cgs)
Susceptibilidade mássica	χ	$m^3.kg^{-1}$	$emu.Oe^{-1}g^{-1}$	1 $m^3.kg^{-1}$ = $10^3Oe^{-1}g^{-1}$ /4πemu
Permeabilidade do vácuo	μ_0	$H.m^{-1}$	-----	4πx10^{-7} $H.m^{-1}$ = 1 (cgs)

A=ampère;
cm=centímetro;
emu=unidade eletromagnética;
g=grama;
H=Henry;
kg=kilograma;
m=metro.

3.1.2 Tipos de Comportamento Magnético

A maioria dos materiais exibe magnetismo reduzido, e somente quando estão na presença de um campo magnético externo é que podemos classificá-los quanto aos tipos de interação e alinhamento entre os seus momentos de dipolo magnéticos. Os materiais diamagnéticos, paramagnéticos e antiferromagnéticos não possuem magnetização espontânea, ao contrário dos ferromagnéticos e ferrimagnéticos que possuem magnetização espontânea ($M>0$) abaixo da temperatura de Curie, onde a magnetização diminui com o aumento da temperatura e torna-se nula acima de certo valor T_c.

Os materiais magnéticos são classificados em 5 categorias, conforme vistos na FIGURA 3.1: diamagnéticos, paramagnéticos, antiferromagnéticos, ferromagnéticos e ferrimagnéticos, e o prefixo refere-se à natureza das interações de ligação entre os dipolos dentro do material.

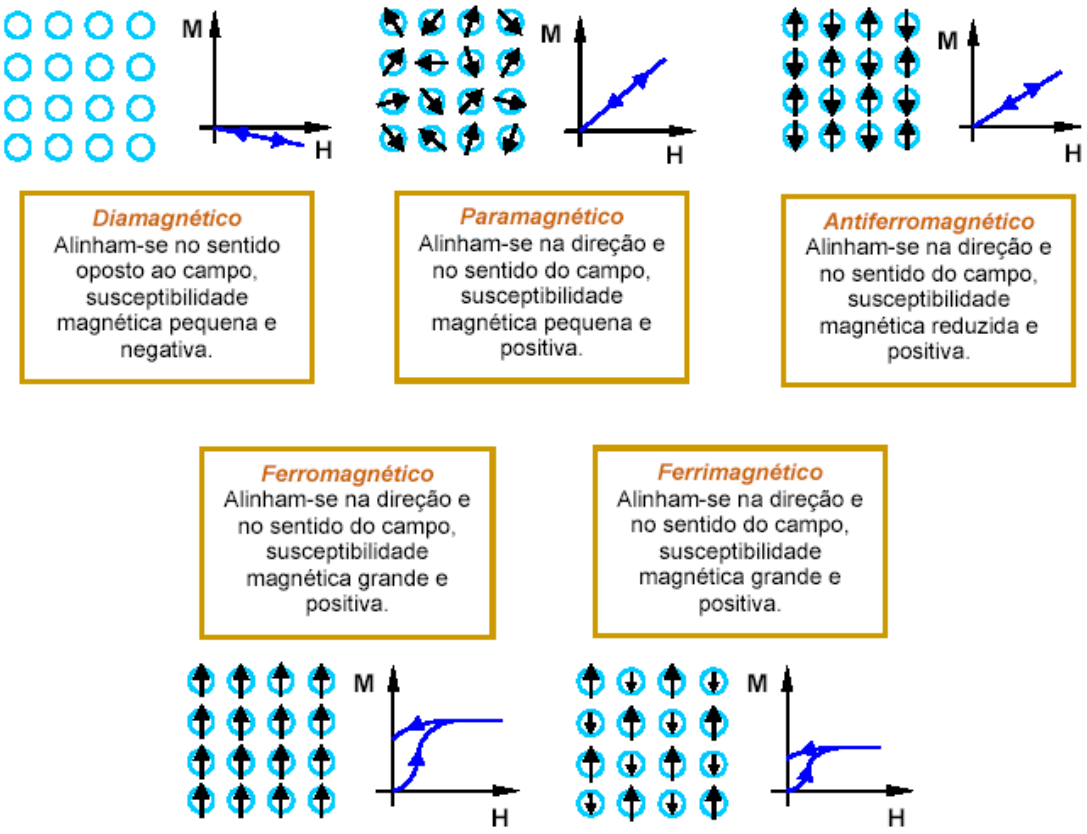


FIGURA 3.1 – Orientação dos dipolos magnéticos em campo nulo e temperatura ambiente, e curvas de M x H para as diferentes classes de materiais magnéticos [CULLITY, B. D., 1972].

- Materiais diamagnéticos: os átomos em campo magnético zero não possuem magnetização, porém, na presença de um campo magnético externo alinham-se no sentido oposto ao campo aplicado, apresentando valores reduzidos e negativos de susceptibilidade magnética $|\chi| \approx -10^{-6}<\chi<-10^{-5}$. São exemplos vários metais como Cu, Ag, Hg, Bi, Au, Be; a maioria dos não-metais, como B, Si, P, S; os gases nobres; muitos íons como Na^{+}, Cl^{-} e seus sais; moléculas diatômicas: H_2, N_2; água e a maioria dos compostos orgânicos;

- Materiais paramagnéticos: os átomos em campo magnético zero também não possuem magnetização, isto é, os dipolos adjacentes não interagem entre si, estão orientados ao acaso, porém, na presença de um campo magnético externo alinham-se na direção e no sentido do campo aplicado, apresentando valores reduzidos e positivos de susceptibilidade magnética $|\chi| \approx 10^{-5}<\chi<10^{-3}$. São exemplos alguns metais: Cr, Mn, Al, Pt;

alguns gases diatômicos como O_2, NO; íons de metais de transição e metais, sais e óxidos de terras raras;

- Materiais antiferromagnéticos: os átomos possuem momentos de dipolo permanentes, ou seja, os momentos de dipolo adjacentes interagem entre si causando alinhamento antiparalelo, que só desaparece na temperatura de Néel. Porém, na presença de um campo magnético externo alinham-se na direção e no sentido do campo aplicado, apresentando valores reduzidos e positivos de susceptibilidade magnética $|\chi| \approx 0<\chi<10^{-2}$. Exemplos: muitos compostos de metais de transição, ex: MnO, FeO, CoO, NiO, Cr_2O_3, MnS, MnSe, $CuCl_2$, $FeCl_2$ e muitos outros compostos orgânicos;

- Materiais ferromagnéticos: os átomos possuem momentos de dipolo permanentes que interagem entre si causando alinhamento paralelo, que só desaparece na temperatura de Curie. Porém, quando na presença de um campo magnético externo alinham-se na direção e no sentido do campo aplicado, apresentando valores altos e positivos de susceptibilidade magnética $|\chi| \approx 10^{-2} <\chi<10^{6}$. São alguns exemplos: os metais de transição Fe, Co, Ni, terras raras, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm; ligas de elementos ferromagnéticos e algumas ligas de Mn, como MnBi, Cu_2MnAl;

- Materiais ferrimagnéticos: os átomos possuem momentos de dipolo permanentes que interagem entre si, causando alinhamento antiparalelo e desigual. Na presença de um campo magnético externo alinham-se na direção e no sentido do campo aplicado, apresentando valores altos e positivos de susceptibilidade magnética $|\chi| \approx 10^{-2}<\chi<10^{6}$, tais quais os materiais ferromagnéticos. Exemplos: ferritas do tipo $M^{2+}O.Fe_2O_3$, na qual M pode ser Fe, Ni, Co, Cu, Mn, Mg.

3.1.3 Curva de Histerese Magnética

A curva de histerese completa (quando se leva o material até a saturação em ambos os sentidos do campo *H*) é uma espécie de resumo das propriedades magnéticas de um material ferromagnético ordenado, e é o que melhor caracteriza o material.

Quando um material ferromagnético é submetido a um ciclo de varredura de campo magnetizante *H*, ocorre um rearranjo da distribuição dos momentos magnéticos para manter reduzida a energia do sistema. Existem dois mecanismos relevantes que atuam para compensar o efeito do campo magnético externo: o movimento das paredes de domínio e a rotação dos momentos.

O primeiro atua aumentando as regiões com as direções de magnetização mais alinhadas com o campo aplicado. Esse processo acaba suprimindo as demais paredes de domínio. Quando esse mecanismo não é mais possível, ocorre então a rotação dos momentos magnéticos que tendem ao alinhamento com o campo magnético externo. A área interna do ciclo de histerese representa a energia dissipada para realizar um ciclo de histerese.

Esse é o método mais usual para determinar o valor das perdas magnéticas.

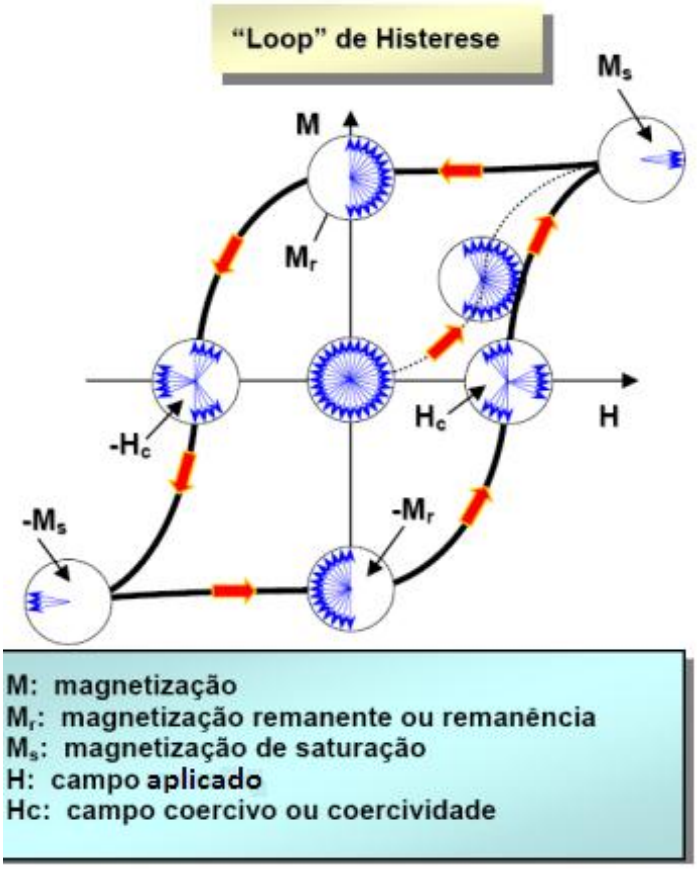


FIGURA 3.2 – Ilustração da curva de histerese magnética.

Em uma curva típica de M x H, um material ferromagnético é submetido a um ciclo de varredura de campo magnetizante H (campo magnético aplicado), ocorrendo um rearranjo da distribuição dos momentos magnéticos para manter reduzida a energia do sistema.

Dois mecanismos atuam para compensar o efeito do campo magnético externo: o movimento das paredes que separam os domínios, aumentando as regiões com as direções de magnetização mais alinhadas com o campo aplicado, suprimindo as demais paredes de domínios e a rotação dos momentos magnéticos que tendem ao alinhamento com o campo magnético externo.

Estes processos são dissipativos, resultando na curva de histerese magnética B x H. A área interna do ciclo de histerese representa a energia dissipada. Este é um dentre vários métodos possíveis para determinar o valor das perdas magnéticas.

Na FIGURA 3.2 é mostrada uma curva típica de um material ferromagnético policristalino de alta permeabilidade, submetido a níveis elevados de indução sob regime de corrente alternada AC, onde observamos o campo coercivo (H_c), magnetização remanente (M_r), magnetização de saturação (M_s) e permeabilidade (B/H). A magnetização inicial é nula a campo nulo, a curva interna do primeiro quadrante é chamada de magnetização inicial, começando com uma inclinação que define a susceptibilidade inicial, χ_0, e atingindo a magnetização de saturação M_s. A partir daí, observa-se a irreversibilidade da curva M x H, com os demais ramos completando o “loop” de histerese. M_r é a magnetização remanente, ou remanência, e H_c é o campo coercivo, ou coercividade [CULLITY, B. D., 1972].

3.1.4 Domínios Magnéticos

A magnetização total de um material ferro- ou ferrimagnético sem campo aplicado é em geral muito menor do que a magnetização espontânea. Isto se deve a formação dos chamados domínios magnéticos que em materiais macroscópicos, são separados por paredes de domínio, que existem para

reduzir a energia do sistema e podem ter espessuras da ordem de 1.000 a 10.000 Å. Já a largura dos domínios pode variar desde alguns micrômetros (μm) até vários milímetros (mm) ou centímetros (cm), dependendo do campo externo aplicado [REZENDE, S.M., 1996].

Todos os sistemas físicos obedecem ao princípio da energia mínima, ou seja, o de procurar o estado de menor energia que seja compatível com as condições do sistema, portanto, os momentos atômicos de cada átomo ordenam-se de forma a minimizar a energia total do sistema. A magnetização do material será sempre determinada pelo balanço dos diversos tipos de energia.

Existem três energias importantes nesse ordenamento: a energia das paredes de domínio (ou de troca) que está associada às diferentes configurações dos momentos magnéticos ao longo do volume da parede (que é mínima quando estão alinhados na mesma direção); a energia magnetocristalina (ou de anisotropia) que está associada às direções preferenciais entre os momentos dos átomos e a rede cristalina (que é mínima quando os momentos estão alinhados com os eixos de menor energia de anisotropia) e a energia magnetostática associada à criação de pólos magnéticos na superfície (que se reduz à medida que aparecem domínios magnéticos).

O mínimo de energia é obtido com o aparecimento de sub-regiões denominadas de domínios magnéticos (multidomínios).

A FIGURA 3.3 ilustra uma parede de domínio de 180^0 separando dois domínios cujas magnetizações têm sentidos opostos.

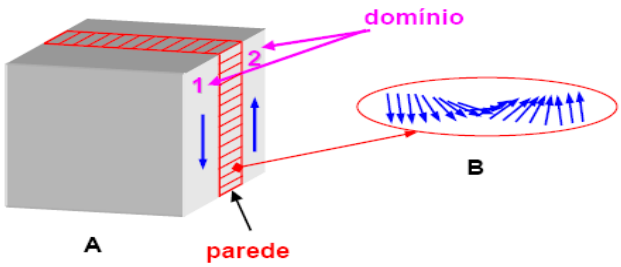


FIGURA 3.3 – Esquema de uma parede de domínio de 180^0 (A) e da ordenação dos momentos em uma parede de domínios adjacentes (B).

Dentro de cada domínio os momentos magnéticos apontam na mesma direção, mas de um domínio para o outro os alinhamentos têm orientações diferentes, que podem variar facilmente. Por isso as paredes de domínio têm grande mobilidade.

Se esse material for submetido a um campo externo muito elevado, teremos sua saturação, quando todas as paredes de domínio desaparecem. Como consequência, apenas um monodomínio é formado. No interior dessas partículas, o material magnético permanece espontaneamente magnetizado em uma só direção, é o chamado momento magnético gigante, ou supermomento.

Nesse caso, o momento magnético total pode ser representado por apenas um vetor, como ilustrado na FIGURA 3.4 (B).

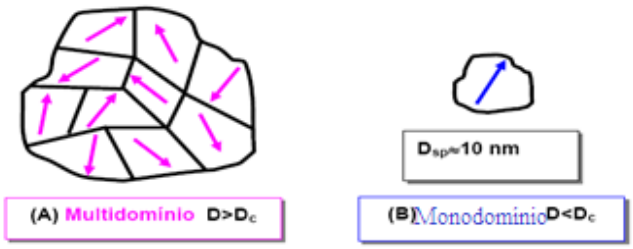


FIGURA 3.4 – Esquema de dois materiais exibindo estrutura de multidomínios (A) e monodomínios (B).

Na FIGURA 3.4, D indica o diâmetro do material, D_c o diâmetro crítico para a formação do monodomínio e D_{sp} o diâmetro do supermomento magnético.

Quando um material magnético desmagnetizado é submetido a um campo magnético externo, observamos a formação da curva de magnetização, onde podemos destacar três regiões distintas (FIGURA 3.5):

- Região de deslocamentos reversíveis, onde para pequenos valores do campo aplicado teremos a reordenação original dos domínios magnéticos após a retirada do campo;

- Região de deslocamentos irreversíveis, ou seja, com um maior aumento do campo externo, a magnetização cresce em razão dos deslocamentos das paredes dos domínios. Porém, esses deslocamentos são irreversíveis devido às imperfeições do material;

- Região de saturação, que com valores de campo mais elevados ocorrem rotações de domínios até a saturação ou magnetização completa do

material. O valor da magnetização no ponto onde todos os domínios estão alinhados é conhecida como M_s.

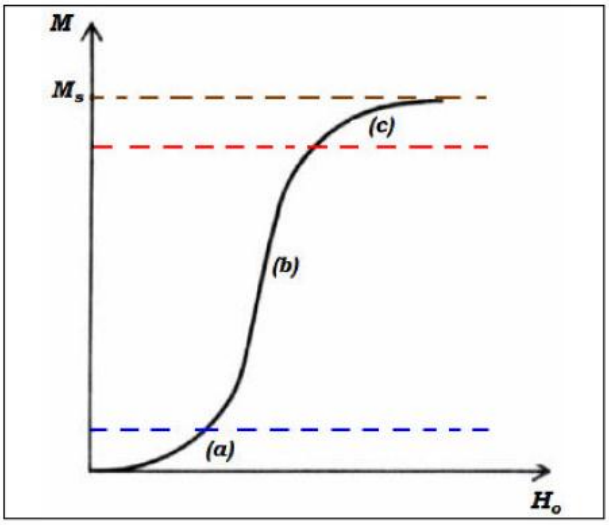


FIGURA 3.5 – Variação da magnetização de um material magnético com o campo externo aplicado. (a) Região de deslocamentos reversíveis dos domínios magnéticos; (b) Região dos deslocamentos irreversíveis dos domínios magnéticos; (c) Região de saturação do material (rotações dos domínios).

3.1.5 Anisotropia Magnética

Como a magnetização tem origem na estrutura eletrônica dos materiais, existem interações com a estrutura cristalina. A energia que está associada à direção no processo de magnetização recebe o nome de anisotropia. O somatório destas energias pode ser definido como a energia de anisotropia total (κ).

Existem diferentes tipos de anisotropia que afetam a quantidade de energia necessária para magnetizar o material. Um fator que pode afetar a forma da curva M x H ou a forma do loop de histerese é a chamada anisotropia magnética. As principais espécies de anisotropia são:

1. Anisotropia cristalina;
2. Anisotropia de forma;
3. Anisotropia de tensão;

4. Anisotropia induzida por:

a. tratamento térmico magnético;

b. deformação plástica;

c. irradiação.

5. Anisotropia de troca.

Quanto menor for a anisotropia, mais fáceis serão a magnetização e a desmagnetização, pois não haverá direção preferencial. Uma alta energia de anisotropia indica que há uma direção preferencial e que a magnetização será mais fácil nesta direção. Os valores de anisotropia são muito importantes, pois afetam diretamente a magnetização, permeabilidade, perdas magnéticas e temperatura de Curie, entre outros [CULLITY, B. D., 1972].

3.2 Ferrites x ferritas

Os ferrites constituem uma importante classe de materiais cerâmicos magnéticos com uma grande faixa de aplicações tecnológicas na eletrônica.

São óxidos ferromagnéticos com estrutura cristalina semelhante ao espinel natural $MgAl_2O_4$.

São substâncias ferrimagnéticas que exibem magnetização espontânea significativa à temperatura ambiente. São compostos magnéticos que exibem os fenômenos da magnetização de saturação (M_s) e da histerese. Sua magnetização espontânea desaparece acima de certa temperatura, T_c, a temperatura de Curie, e então elas passam a ter comportamento paramagnético [REZENDE, S.M., 1996].

As mais importantes são certos óxidos duplos de ferro e outro metal, chamados de ferritas. As ferritas são divididas cristalograficamente em quatro subgrupos: espinélio, magnetoplumbita, granadas e perovskita [SASAKI, 2000]. As ferritas magnéticas distribuem-se principalmente dentro de dois grupos com estruturas cristalinas diferentes:

- Cúbica: com estrutura molecular geral $MO{\cdot}Fe_2O_3$, onde M é um cátion metálico de valência 2^+. A ferrita de níquel é um exemplo dessa estrutura, classificada magneticamente como “soft”.

- Hexagonal: a mais importante neste grupo é a ferrita de bário $BaO{\cdot}Fe_2O_3$ que é classificada magneticamente como “hard”.

As ferritas são compostos iônicos, e suas propriedades magnéticas estão relacionadas com os íons magnéticos que elas contêm. O subgrupo das ferritas espinélio é de grande interesse tecnológico em razão das suas propriedades magnéticas, ópticas e elétricas.

Duas propriedades de enorme interesse das ferritas cúbicas são a cristalina e a magnética. As ferritas cúbicas têm estrutura do tipo espinélio.

A fórmula geral de uma estrutura espinélio ideal é AB_2O_4, bastante complexa, mas de enorme interesse. Na estrutura espinélio cada célula unitária contêm 8 moléculas de fórmula AB_2O_4, podendo ser representada como $A_8B_{16}O_{32}$, com um total de 8 x 7 = 56 íons por célula unitária. Essa estrutura é essencialmente cúbica com íons de oxigênio formando uma estrutura de rede cúbica de face centrada, conhecida como cfc, conforme FIGURA 3.6, com cátions divalentes magnéticos como Mg^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} e Mn^{2+} e não magnéticos como Ba^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+} e Cd^{2+} ocupando os espaços entre eles.

Os sítios podem ser de dois tipos: um é chamado de sítio *tetraédrico* (ou sítio A), porque nele o cátion está localizado no centro do tetraedro cujos vértices são ocupados pelos íons oxigênio. O outro é chamado de sítio *octaédrico* (ou sítio B), porque nele os íons oxigênio circundam o cátion ocupando os vértices do octaedro.

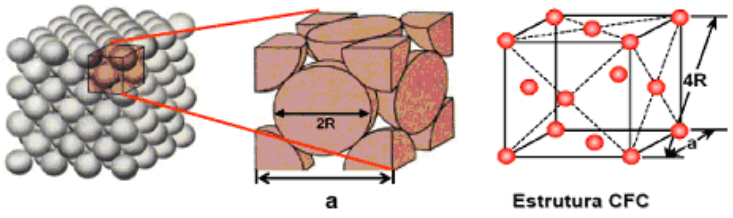


FIGURA 3.6 – Representação de uma estrutura cristalina do tipo cúbica de face centrada.

As ferritas com estrutura do tipo espinélio podem apresentar algum grau de inversão devido à alta eletronegatividade do oxigênio, que promove ligações de caráter iônico forte com os cátions divalentes e trivalentes. Isso depende da distribuição iônica dos cátions, sendo então classificadas como

estruturas espinélio normal, representadas por $X(Y)_2O_4$ ou $(X^{2+})[Y^{3+}Y^{3+}]O_4$ e espinélio inverso, representadas por $Y(XY)O_4$ ou $(Y^{3+})[X^{2+}Y^{3+}]O_4$, conforme vemos na TABELA 3.2 [CULLITY, B. D., 1972].

TABELA 3.2 – Distribuição dos cátions nos sítios das estruturas espinélio normal e inverso.

Tipo de sítio	Número disponível	Número ocupado	Espinélio normal	Espinélio inverso
Tetraédrico (A)	64	8	$8M^{2+}$	$8Fe^{3+}$
Octaédrico (B)	32	16	$16Fe^{3+}$	$8Fe^{3+}$ e $8M^{2+}$

Na estrutura espinélio normal os 8 cátions divalentes X^{2+} ocupam os 8 sítios tetraédricos (A) e os cátions trivalentes Y^{3+} ocupam os 16 sítios octaédricos [B], dando origem a uma célula unitária de fórmula $A_8B_{16}O_{32}$ (que equivale a 8 unidades de AB_2O_4). Na estrutura espinélio inversa, 8 dos 16 cátions trivalentes Y^{3+} ocupam 8 sítios tetraédricos (A) e os 8 cátions divalentes X^{2+} e 8 cátions trivalentes Y^{3+} restantes ocupam os sítios octaédricos [B], resultando na célula unitária de fórmula $(Y^{3+}{}_8)[X^{2+}{}_8Y^{3+}{}_8]O_{32}$ que equivale a 8 unidades de $(Y^{3+})[X^{2+}Y^{3+}]O_4$.

A fórmula geral das ferritas é $(X^{2+}{}_{1-\delta}Y^{3+}{}_{\delta})[X^{2+}{}_{\delta}Y^{3+}{}_{2-\delta}]O_4{}^{2-}$, na qual o parâmetro δ indica o grau de inversão. Para estrutura espinélio totalmente normal, $\delta = 0$ e para espinélio totalmente inversa, $\delta = 1$. O grau de inversão de uma ferrita depende do método de preparação e do tratamento térmico.

Na TABELA 3.3 apresentam-se alguns exemplos de ferritas do tipo espinélio normal e inversa [CULLITY, B. D., 1972]. Quando as ferritas contêm dois íons divalentes diferentes podem ser chamadas de estrutura espinélio mista. Exemplo: $(Ni,Zn)O{\cdot}Fe_2O_3$.

TABELA 3.3 – Classificação das ferritas quanto ao tipo e parâmetro de inversão.

Fórmula geral	Tipo	Sítio tetraédrico	Sítio octaédrico	Momento líquido μ_B/molécula
$MgO.Fe_2O_3$	quase inversa	Mg^{2+}_{0} $Fe^{3+}_{4,5}$ ↑	Mg^{2+}_{0} $Fe^{3+}_{5,5}$ ↓	1
$MnO.Fe_2O_3$	quase normal	↑ $Mn^{2+}_{0,8x5}$ Fe^{3+}_{5} ↑	↓ $Mn^{2+}_{0,2x5}$ Fe^{3+}_{5} ↓	3
$FeO.Fe_2O_3$	inversa	↑ Fe^{3+}_{5}	↓ Fe^{2+}_{4} Fe^{3+}_{5} ↓	4
$CoO.Fe_2O_3$	inversa	↑ Fe^{3+}_{5}	↓ Co^{2+}_{3} Fe^{3+}_{5} ↓	3
$NiO.Fe_2O_3$	inversa	↑ Fe^{3+}_{5}	↓ Ni^{2+}_{2} Fe^{3+}_{5} ↓	2
$ZnO.Fe_2O_3$	normal	Zn^{2+}_{0}	↑ Fe^{3+}_{5} Fe^{3+}_{5} ↓	0
$CuO.Fe_2O_3$	inversa	↑ Fe^{3+}_{5}	↓ Cu^{2+}_{1} Fe^{3+}_{5} ↓	1

A FIGURA 3.7 mostra a estrutura cristalina cúbica de face centrada do tipo espinélio.

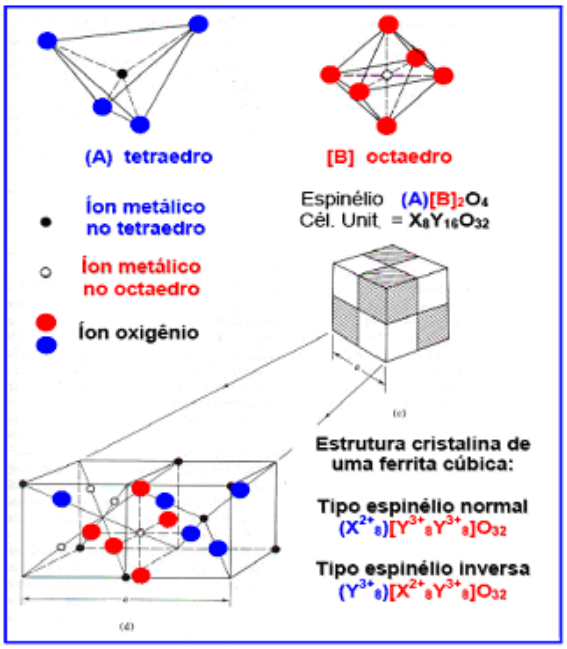


FIGURA 3.7 – Estrutura cristalina de uma célula unitária, cúbica de face centrada, do tipo espinélio.

Materiais ferrimagnéticos como as ferritas exibem magnetização espontânea e o somatório de todos os momentos magnéticos não é nulo. As ferritas são estruturas cristalinas compostas por grandes ânions O^{2-} (com raio atômico~1,3 Å) cercados por pequenos cátions M^{2+} (com raio atômico~0,7 Å).

Cada elétron desemparelhado no spin produz um momento magnético medido como 1 magneton de Bohr ($1\mu_B$).

Esse fenômeno se origina da chamada “interação de supertroca” entre os orbitais *3d* dos íons metálicos e os orbitais *2p* dos íons de oxigênio. A forma do orbital *p* do íon oxigênio sugere que a interação seja mais forte quando o ângulo de ligação metal-oxigênio for próximo de 180^0.

A interação entre os sítios A e B (A-O-B) é forte e força o alinhamento dos spins, entretanto, as interações entre os sítios A-O-A ou B-O-B são fracas e não resultam no alinhamento dos spins. A FIGURA 3.8 [CULLITY, B. D., 1972] ilustra o esquema de distribuição dos momentos magnéticos da ferrita de níquel.

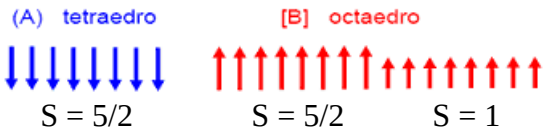


FIGURA 3.8 – Esquema da distribuição dos momentos magnéticos da $NiFe_2O_4$.

Momento magnético = 8 x $2\mu_B$ x (↓5/2 ↑1 ↑5/2) = $16\mu_B$ (momento magnético máximo por célula unitária).

É possível obter uma enorme variedade de ferritas com magnetizações diferentes, próprias para cada aplicação, pela substituição adequada dos íons metálicos. Quando os raios atômicos têm valores aproximados, temos uma situação simples de substituição direta, como no composto $NiZnFe_2O_4$, onde as propriedades magnéticas ótimas aparecem quando parte dos íons bivalentes Zn^{2+}, com raio atômico de 0,83 Å e a parcela restante é de íons ferromagnéticos, Ni^{2+} com raio atômico de 0,78 Å, resultando em uma magnetização de saturação (M_s) maior.

Outra propriedade importante é a coercividade, a capacidade que apresenta um material magnético de manter seus imãs elementares numa determinada posição. Esta posição pode ser modificada colocando o material magnetizado num campo magnético externo.

Um material com alta coercividade significa dizer que os seus imãs elementares resistem bastante à mudança de posição, exigindo para a sua desmagnetização um campo magnético externo mais forte.

Para a ciência dos materiais, a coercividade de um material é a intensidade do campo magnético necessário para reduzir a magnetização deste material a zero, após a magnetização da amostra alcançar a saturação (estado no qual o material não pode absorver mais campo magnético, de tal maneira que um aumento na magnetização não provoca mudança significativa na densidade do fluxo magnético).

3.3 Técnicas de caracterização

As técnicas de caracterização utilizadas foram a difração de raios x para a identificação das fases, realizadas em um difratômetro de raios x, modelo Dmax-2500 da Rigaku, radiação $CuK_{\alpha 1}$, λ = 1,5418 Å, variando o ângulo entre 10^0 e 80^0, medidas de magnetização em um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) da EG & G Princeton Applied Research, modelo 4500, medidas de propriedades magnéticas no magnetômetro modelo MPMS-7T com sensor SQUID acoplado, da Quantum Design e microscopia óptica com luz polarizada em um microscópio marca Olympus, modelo BX-51 (aumento de 10x a 5000x).

3.3.1 Difração de raios x

Desde a sua descoberta em 1912, por von Laue, a difração de raios x tem sido uma importante fonte de informação para a ciência e a indústria. A maior parte do que é conhecido sobre espaçamento e arranjo dos átomos em materiais cristalinos foi determinada diretamente por estudos de difração.

A difração de raios x é conseguida quando os raios são espalhados pelo ambiente ordenado de um cristal, ocorrendo a interferência entre os raios espalhados (tanto construtiva como destrutiva) porque as distâncias entre os centros espalhadores são da mesma ordem de grandeza que o comprimento de onda da radiação [AZÁROFF, 1968].

W.L. Bragg tratou a difração de raios x por cristais, onde um feixe estreito de radiação atinge a superfície do cristal em certo ângulo; o espalhamento ocorre como consequência da interação da radiação com os átomos. Assim, podemos escrever que as condições para a interferência construtiva do feixe no ângulo θ são: $n\lambda = 2d\text{sen}\theta$, como na FIGURA 3.9.

Essa equação é chamada de equação de Bragg e é de fundamental importância.

Observe que os raios x são refletidos pelo cristal somente se o ângulo de incidência satisfaz a condição de que:

$$sen\ \theta = \frac{n\lambda}{2d}$$

Em todos os outros ângulos, ocorre a interferência destrutiva [AZÁROFF, 1968].

A identificação das fases e caracterização do produto é obtida mediante determinação das distâncias interplanares e intensidades relativas, comparadas com os resultados de fichas cristalográficas.

Os espectros das amostras foram coletados pelo método do pó em um difratômetro utilizando radiação $CuK_{\alpha 1}$, λ = 1,5418 Å, variando o ângulo entre 10^0 e 80^0 a uma velocidade de varredura de 1^0 por minuto em passos de $0{,}02^0$, a 40 kV e 40 mA. O tamanho aproximado das partículas pode ser estimado a partir da medida da largura a meia altura do pico de intensidade que corresponde à linha de difração do plano de maior intensidade (311), utilizando-se a equação de Scherrer:

$$d_{(311)} = \frac{0{,}9.\lambda}{\Delta\theta.\cos\theta}$$

em que: $d_{(311)}$ é o diâmetro do cristalito;

λ é o comprimento de onda dos raios x;

$\Delta\theta$ é a largura a meia altura da linha;

θ é o ângulo de difração.

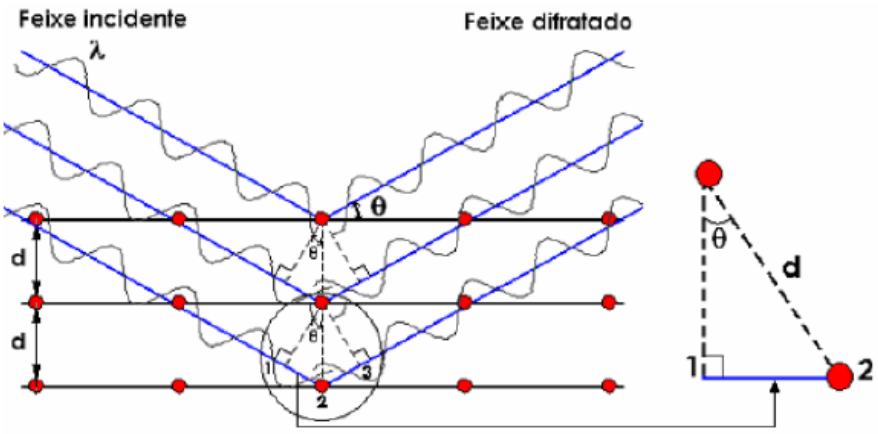


FIGURA 3.9 – Difração de raios x por um cristal [SASAKI, 2000].

3.3.2 Magnetômetro de amostra vibrante

Criado por S. Foner, o VSM (do inglês, Vibrating Sample Magnetometer) é com certeza o magnetômetro mais usado nos laboratórios de pesquisa. Caracteriza-se pelo seu desempenho e simplicidade de funcionamento e é capaz de caracterizar materiais ferro, ferri e diamagnéticos.

Na FIGURA 3.10, vemos o diagrama de um magnetômetro VSM. Fazendo uma amostra vibrar à frequência f, uma tensão alternada de mesma frequência é induzida nas bobinas de detecção, que no diagrama estão representadas pelo nome de bobinas captadoras.

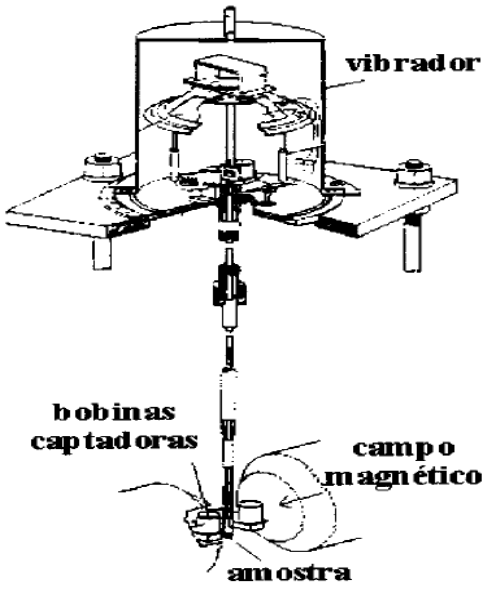


FIGURA 3.10 – Diagrama de um magnetômetro de amostra vibrante.

A amostra é fixada na extremidade de uma haste rígida e o campo pode ser aplicado tanto na direção transversal como na longitudinal à direção de vibração. Usando um amplificador lock-in, que tem a função de amplificar o sinal além de selecionar somente sinais com certa frequência e fase, proporcionando um grande aumento de sensibilidade. Ele detecta um campo AC produzido pela vibração da amostra. Este campo AC é detectado pelas bobinas de detecção, que atuam com o sensor de leitura do VSM. Através do princípio da reciprocidade, podemos calcular o fluxo de um dipolo na área delimitada pelo sensor usando a lei de Biot-Savart sem a necessidade de se calcular o fluxo no sensor.

3.3.3 Magnetômetro MPMS (SQUID)

É um equipamento destinado a medidas de propriedades magnéticas que conta com um sensor SQUID (Dispositivo Supercondutor de Interferência Quântica). O MPMS é um sofisticado instrumento analítico configurado especialmente para o estudo de propriedades magnéticas de pequenas amostras (sensibilidade em momento magnético de $10^{-12}Am^2$) sobre um amplo intervalo de temperatura (de 2 a 400 K) e campos magnéticos (no intervalo de -50 kOe a 50 kOe).

O princípio de operação do SQUID é baseado no efeito Josephson e na quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor fechado, utilizando propriedades da supercondutividade para transformar variações extremamente pequenas do fluxo magnético em uma tensão elétrica. Consiste em um anel supercondutor interrompido por uma ou duas junções Josephson.

No primeiro caso ele é denominado SQUID RF, no segundo caso SQUID DC. Possui um ímã supercondutor, que gera um campo magnético da mesma forma que as bobinas de um eletroímã, um gradiômetro que filtra o fluxo magnético da amostra e uma bobina de cancelamento. A amostra fica dentro de uma câmara que por sua vez está envolvida por hélio líquido.

O esquema mostrado na FIGURA 3.11 apresenta os principais componentes do equipamento.

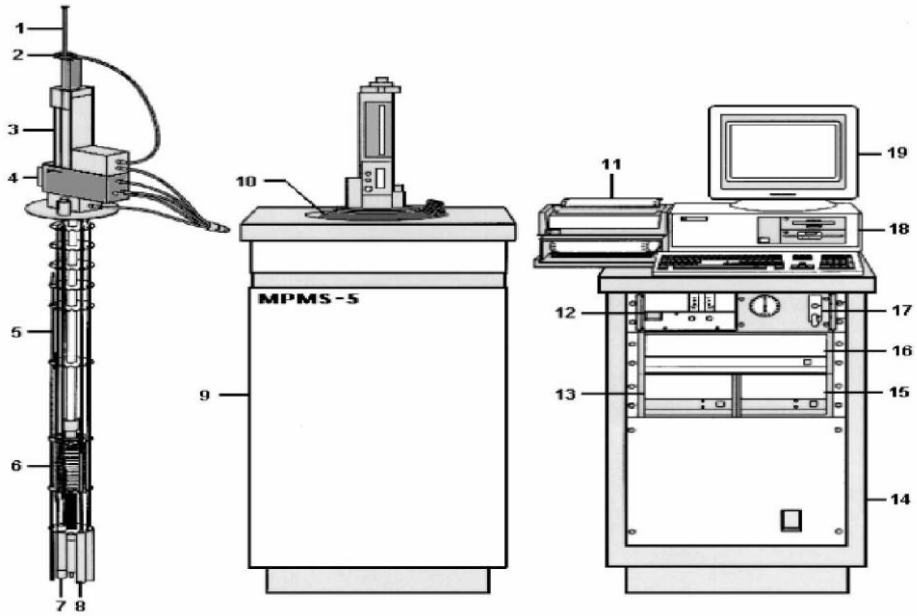


FIGURA 3.11 – Diagrama de um magnetômetro MPMS (SQUID).

3.3.4 Microscópio óptico

A microscopia óptica baseia-se na propriedade dos raios luminosos de se desviarem ao passar de um meio a outro. A luz, ao atravessar objetos finos e translúcidos, é dirigida por lentes, fornecendo uma imagem ampliada. No microscópio óptico, a luz proveniente dos objetos enxergados atravessa as lentes objetiva e ocular e chega ao olho do observador.

Ele amplia, com uma série de lentes, estruturas pequenas impossíveis de visualizar a olho nu. É constituído por um componente mecânico que suporta e permite controlar um componente óptico que amplia as imagens.

É constituído por uma base, coluna ou abraço, platina, tubo ou canhão, revólver e um parafuso micrométrico. Na parte óptica temos o condensador, diafragma, objetivas, oculares e fonte luminosa.

A ampliação é conseguida através de um conjunto de lentes.

O fator mais significativo para a obtenção de uma boa imagem é, contudo, o poder de resolução, que corresponde à distância mínima que é necessário existir entre dois pontos para que possam ser distinguidos no microscópio. Para o microscópio óptico essa distância é de 0,2 µm devido ao comprimento de onda das radiações visíveis.

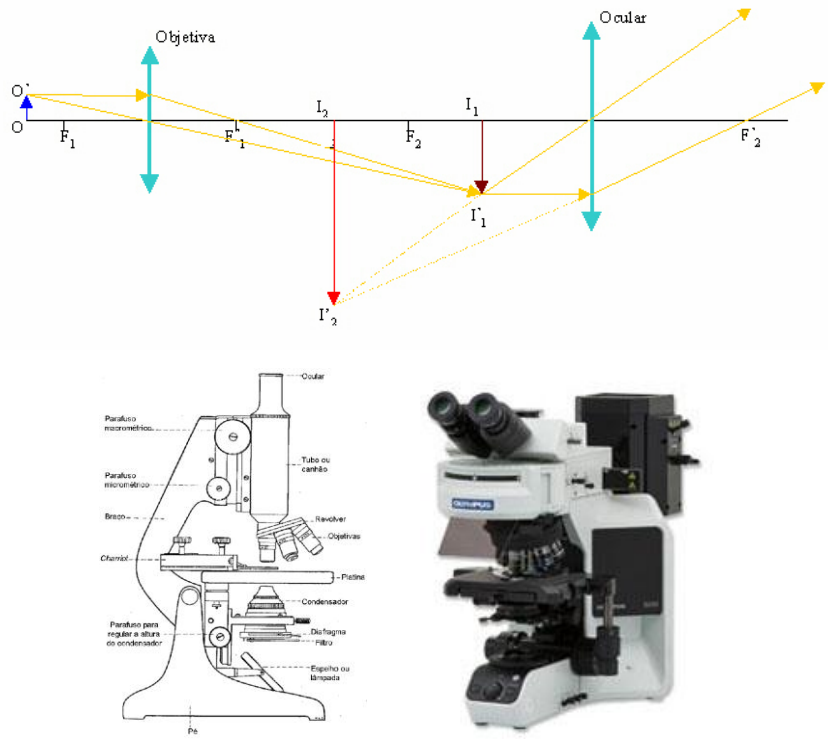


FIGURA 3.12 – Esquema simplificado de um microscópio [OLYMPUS, 2010].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os materiais utilizados para a obtenção dos compostos estão listados na TABELA 4.1 e trata-se de óxidos em forma de pó com pureza de 99,9%.

TABELA 4.1 – Materiais utilizados na obtenção dos compostos obtidos por síntese no estado sólido.

Tipo de óxido	Fórmula química	Massa molecular	Ponto de fusão	Densidade
Óxido de Ferro	Fe_2O_3	159,69 g / mol	1538^0 C	7,87 g / cm^3
Óxido de Níquel	NiO	74,71 g / mol	1955^0 C	6,67 g / cm^3
Óxido de Zinco	ZnO	81,38 g / mol	1975^0 C	6,97 g / cm^3
Óxido de Índio	In_2O_3	165,84 g / mol	1913^0 C	7,18 g / cm^3
Óxido de Gadolínio	Gd_2O_3	362,50 g / mol	2420^0 C	7,10 g / cm^3

As estruturas moleculares dos óxidos utilizados nos compostos estão apresentadas na FIGURA 4.1.

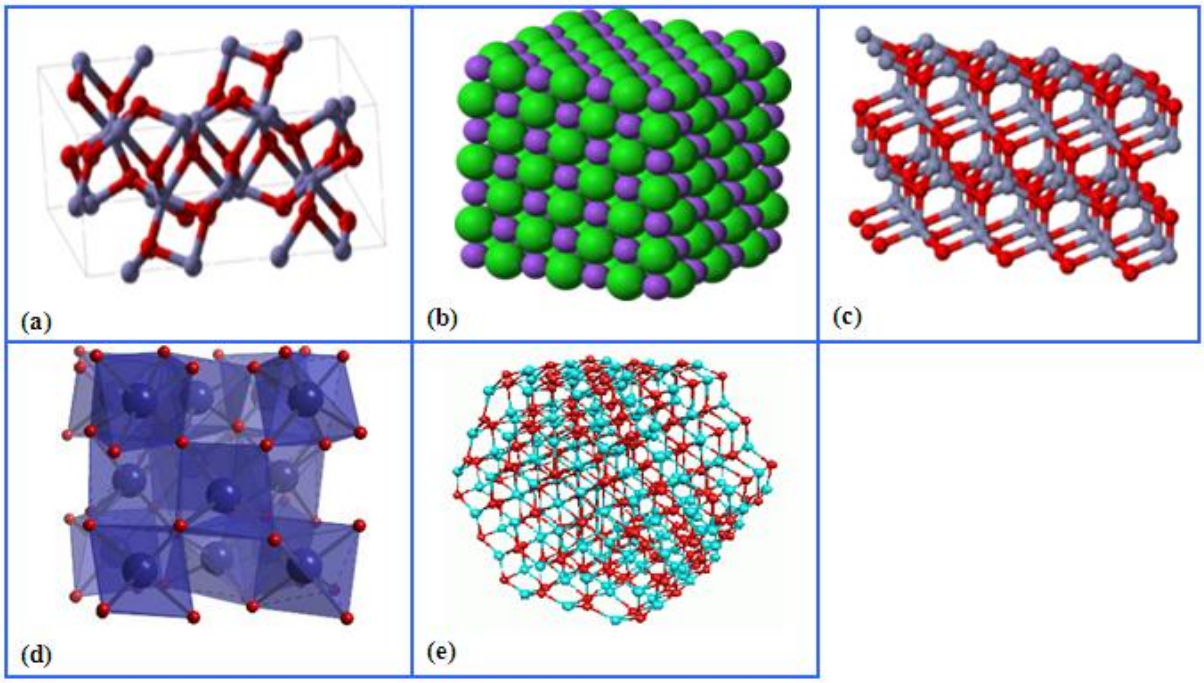


FIGURA 4.1 – Estruturas moleculares dos óxidos de (a) ferro, (b) níquel, (c) zinco, (d) índio e (e) gadolínio.

4.1.1 Aparatos de laboratório

Almofariz com pistilo.

Espátula de aço inox.

Balança analítica de alta precisão (0,0001g).

Barquinha de alumina.

Eppendorf.

4.1.2 Equipamentos

Os equipamentos utilizados estão listados a seguir:

Forno elétrico de alta temperatura da empresa Jung com controlador programável microprocessado.

Difratômetro de raios x, modelo Dmax-2500 da Rigaku, radiação $CuK_{\alpha 1}$, λ = 1,5418 Å, variando o ângulo entre 10^0 e 80^0.

Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM) da EG & G Princeton Applied Research, modelo 4500 acoplado ao Vibrador de Amostra EG&G, controlado por computador - Laboratório de Magnetismo do Instituto de Física da UNICAMP.

Magnetômetro modelo MPMS-7T (Magnetic Property Measurement System) da Quantum Design, que conta com sensor SQUID (Dispositivo Supercondutor de Interferência Quântica).

Microscópio óptico marca Olympus, modelo BX-51 (aumento de 10x a 5000x), modos de transmissão e reflexão e luz polarizada.

Prensa hidráulica marca Somar com capacidade para 5 toneladas.

4.2 Métodos

O trabalho foi realizado em vários segmentos. Cada um consistiu de atividades de produção e caracterização de materiais. O primeiro segmento foi o da produção das ferritas puras, de fórmula química $NiFe_2O_4$, com a estequiometria adequada, buscando uma rota de calcinação adequada com tratamentos térmicos variando de 700^0 C a 1100^0 C em intervalos de 100^0 C combinando com diferentes patamares de aquecimento (12h e 48h para cada temperatura) com o objetivo de homogeneizar os óxidos, adquirindo a forma policristalina densa.

O método utilizado para a obtenção desse compósito foi o de síntese de estado sólido de partículas micrométricas, uma mistura mecânica dos óxidos de interesse na forma de pó em um almofariz com pistilo, ambos de ágata. A difusão ocorre devido à presença de defeitos nos materiais, que podem ser defeitos pontuais, como vacâncias e íons intersticiais, defeitos de linha, que são aqueles produzidos por discordâncias no plano de átomos e defeitos de superfície que incluem os contornos de grão, superfícies internas e externas, etc. [VAN VLACK, 1986].

As amostras foram submetidas à análise de difração de raios x, medidas de magnetização em um magnetômetro de amostra vibrante VSM e microscopia óptica. Buscou-se os melhores resultados com a identificação da fase única em função da temperatura e do tempo de calcinação, combinados com os resultados das curvas de magnetização.

A TABELA 4.2 mostra as massas dos óxidos utilizados para a produção das ferritas de níquel puras.

TABELA 4.2 – Massas dos óxidos utilizados para a produção das ferritas de níquel puras.

Composto	Massa NiO	Massa Fe_2O_3	Temperatura	Tempo de calcinação
$NiFe_2O_4$	0,2564 g	0,5481 g	700^0 C	12 h / 48 h
$NiFe_2O_4$	0,2564 g	0,5481 g	800^0 C	12 h / 48 h
$NiFe_2O_4$	0,2564 g	0,5481 g	900^0 C	12 h / 48 h
$NiFe_2O_4$	0,2564 g	0,5481 g	1000^0 C	12 h / 48 h
$NiFe_2O_4$	0,2564 g	0,5481 g	1100^0 C	12 h / 48 h

Foram preparadas amostras de ferrita de níquel pura com as mesmas massas para serem submetidas a tratamentos térmicos diferenciados.

A estequiometria utilizada na preparação das amostras de ferrita pura foi a seguinte:

$1Fe_2O_3 \Rightarrow$ PM = 159,69 g

$1NiO \Rightarrow$ PM = 74,71 g

Massa de Fe_2O_3 = 0,5481 g

$\eta = mFe_2O_3$ / PM Fe_2O_3 = 0,5481 g / 159,69 g (número de moles)

Massa de NiO $\Rightarrow \eta$ x 74,71 g = 0,2564 g

A FIGURA 4.2 mostra o gráfico do patamar utilizado no tratamento térmico:

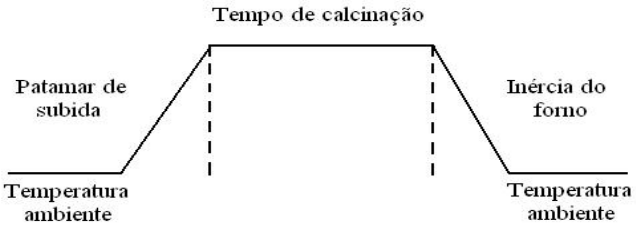


FIGURA 4.2 – Gráfico do patamar utilizado no tratamento térmico das amostras.

O patamar de subida foi de 200^0 C por hora para todas as amostras e as temperaturas de calcinação e os tempos utilizados estão em detalhes na TABELA 4.2. Em seguida, o forno elétrico foi desligado, retornando à temperatura ambiente apenas por sua inércia.

O processo de preparação e caracterização da ferrita de níquel está representado na FIGURA 4.3.

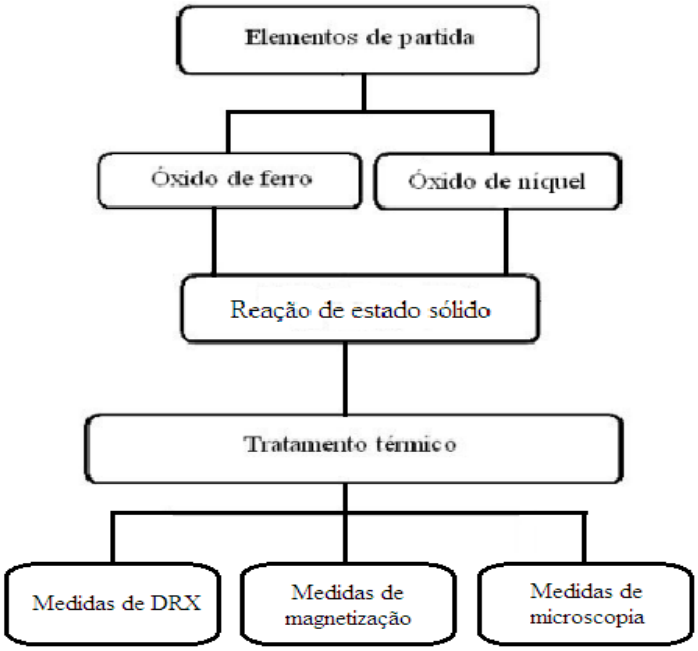


FIGURA 4.3 – Fluxograma do processo de preparação e caracterização do composto $NiFe_2O_4$.

Como o principal objetivo do trabalho é o de aumentar a magnetização de saturação, a segunda etapa foi a de produção de ferritas dopadas com zinco da série $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, pois espera-se que as propriedades magnéticas ótimas apareçam por substituição direta quando parte dos íons bivalentes são Zn^{2+} e parcela restante é de íons ferromagnéticos Ni^{2+}.

Para isso novas amostras foram preparadas utilizando-se a mesma técnica anterior de preparação, só que com a adição de ZnO nas proporções estequiométricas apropriadas para a substituição direta dos íons, atendendo aos valores de x variando de 0,1 no intervalo de 0,1 a 0,6. A temperatura e o tempo de calcinação não variaram nessa etapa e seguiram os melhores resultados obtidos na etapa anterior.

Esses novos produtos foram submetidos à caracterização das fases também por difração de raios x, microscopia óptica e as medidas de magnetização foram realizadas dessa vez em um magnetômetro de medidas de propriedades magnéticas MPMS-7T com sensor SQUID acoplado.

A TABELA 4.3 mostra as massas dos óxidos utilizados para a produção das ferritas da série $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$.

TABELA 4.3 – Massas dos óxidos utilizados para a produção das ferritas da série $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, temperatura de 1000^0 C por 12 h.

Composto	Número da amostra	Massa Fe_2O_3	Massa NiO	Massa ZnO
$Ni_{0,9}Zn_{0,1}Fe_2O_4$	JD-10	0,3924 g	0,1652 g	0,020 g
$Ni_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$	JD-20	0,3924 g	0,1468 g	0,040 g
$Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$	JD-30	0,3924 g	0,1285 g	0,060 g
$Ni_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$	JD-40	0,3924 g	0,1101 g	0,080 g
$Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$	JD-50	0,3924 g	0,0918 g	0,100 g
$Ni_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$	JD-60	0,3924 g	0,0734 g	0,120 g

Foram preparadas amostras da série $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ que foram submetidas às mesmas temperaturas e tempos de sinterização, ou seja, 1000^0C por 12 h.

A estequiometria utilizada na preparação das amostras dopadas foi a seguinte:

- Amostra JD-10 ($Ni_{0,9}Zn_{0,1}Fe_2O_4$)

$1Fe_2O_3 \Rightarrow$ PM = 159,69 g

$0,9NiO \Rightarrow$ PM = 74,71 g

$0,1ZnO \Rightarrow$ PM = 81,38 g

mZnO = 0,020 g

η = mZnO / (0,1 x PM ZnO)

η = 0,020 g / (0,1 x 81,38 g) (número de moles)

Massa de Fe_2O_3 = η x 1 x PM Fe_2O_3 = 0,3924 g

Massa de NiO = η x 0,9 x PM NiO = 0,1652 g

Massa de ZnO = 0,020 g

- Amostra JD-20 ($Ni_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$)

$1Fe_2O_3 \Rightarrow$ PM = 159,69 g

$0,8NiO \Rightarrow$ PM = 74,71 g

$0,2ZnO \Rightarrow$ PM = 81,38 g

mZnO = 0,040 g

η = mZnO / (0,2 x PM ZnO)

η = 0,040 g / (0,2 x 81,38 g) (número de moles)

Massa de Fe_2O_3 = η x 1 x PM Fe_2O_3 = 0,3924 g

Massa de NiO = η x 0,8 x PM NiO = 0,1468 g

Massa de ZnO = 0,040 g

- Amostra JD-30 ($Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$)

$1Fe_2O_3 \Rightarrow$ PM = 159,69 g

$0,7NiO \Rightarrow$ PM = 74,71 g

$0,3ZnO \Rightarrow$ PM = 81,38 g

mZnO = 0,060 g

η = mZnO / (0,3 x PM ZnO)

η = 0,060 g / (0,3 x 81,38 g) (número de moles)

Massa de Fe_2O_3 = η x 1 x PM Fe_2O_3 = 0,3924 g

Massa de NiO = η x 0,7 x PM NiO = 0,1285 g

Massa de ZnO = 0,060 g

- Amostra JD-40 ($Ni_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$)

$1Fe_2O_3 \Rightarrow$ PM = 159,69 g

$0,6NiO \Rightarrow$ PM = 74,71 g

$0,4ZnO \Rightarrow$ PM = 81,38 g

mZnO = 0,080 g

η = mZnO / (0,4 x PM ZnO)

η = 0,080 g / (0,4 x 81,38 g) (número de moles)

Massa de Fe_2O_3 = η x 1 x PM Fe_2O_3 = 0,3924 g

Massa de NiO = η x 0,6 x PM NiO = 0,1101 g

Massa de ZnO = 0,080 g

- Amostra JD-50 ($Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$)

$1Fe_2O_3 \Rightarrow$ PM = 159,69 g

$0,5NiO \Rightarrow$ PM = 74,71 g

$0,5ZnO \Rightarrow$ PM = 81,38 g

mZnO = 0,100 g

η = mZnO / (0,5 x PM ZnO)

η = 0,100 g / (0,5 x 81,38 g) (número de moles)

Massa de Fe_2O_3 = η x 1 x PM Fe_2O_3 = 0,3924 g

Massa de NiO = η x 0,5 x PM NiO = 0,0918 g

Massa de ZnO = 0,100 g

- Amostra JD-60 ($Ni_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$)

$1Fe_2O_3 \Rightarrow$ PM = 159,69 g

$0,4NiO \Rightarrow$ PM = 74,71 g

$0,6ZnO \Rightarrow$ PM = 81,38 g

mZnO = 0,120 g

η = mZnO / (0,6 x PM ZnO)

η = 0,120 g / (0,6 x 81,38 g) (número de moles)

Massa de Fe_2O_3 = η x 1 x PM Fe_2O_3 = 0,3924 g

Massa de NiO = η x 0,6 x PM NiO = 0,0734 g

Massa de ZnO = 0,120 g

O processo de preparação e caracterização das ferritas da série $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ está representado na FIGURA 4.4.

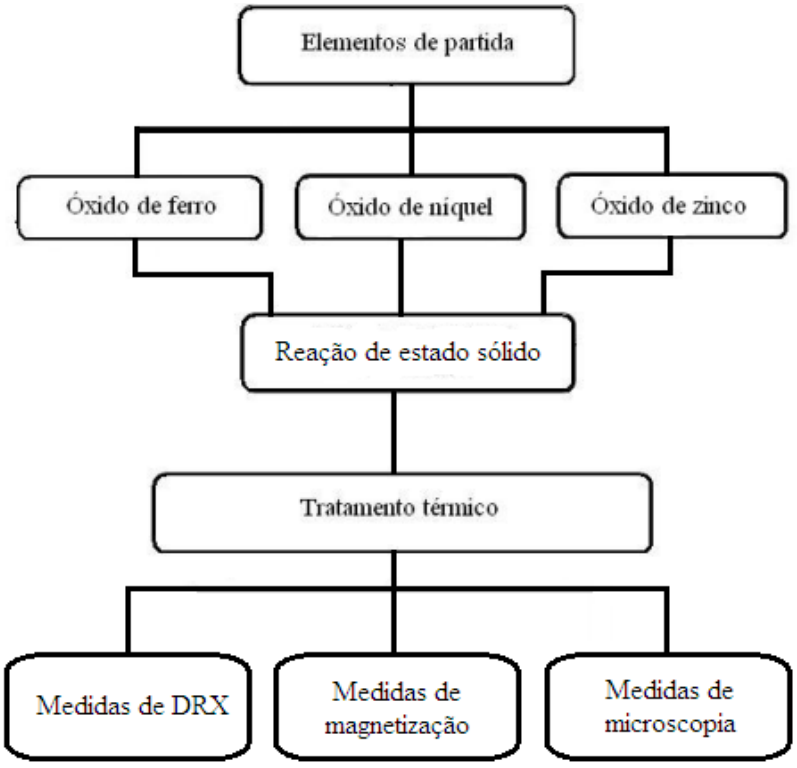


FIGURA 4.4 – Fluxograma do processo de preparação e caracterização dos compostos da série $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$.

A FIGURA 4.5 mostra o gráfico do patamar utilizado no tratamento térmico:

FIGURA 4.5 – Gráfico do patamar utilizado no tratamento térmico das amostras da série $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$.

O patamar de subida foi de 200^0 C por hora e a calcinação se deu a temperatura de 1000^0 C por 12h. Após esse tempo o forno elétrico foi desligado, retornando à temperatura ambiente apenas por sua inércia.

Novas amostras foram preparadas com o objetivo de aumentar a magnetização de saturação, dopando-se a ferrita $NiZnFe_2O_4$ com dois outros elementos, o índio (In) e o gadolínio (Gd), produzindo novas séries:

TABELA 4.4 – Novas séries e valores de x.

Série	Valor de x
$Ni_{1-x}Zn_{x-0,2}In_{x-0,2}Fe_2O_4$	0,4
$Ni_{1-x}Zn_{x-0,2}Gd_{x-0,2}Fe_2O_4$	0,4
$Ni_{1-x}Zn_{x-0,1}In_{x-0,3}Fe_2O_4$	0,4
$Ni_{1-x}Zn_{x-0,1}Gd_{x-0,3}Fe_2O_4$	0,4
$Ni_{1-x}Zn_{x-0,15}In_{x-0,15}Fe_2O_4$	0,3
$Ni_{1-x}Zn_{x-0,15}Gd_{x-0,15}Fe_2O_4$	0,3

A técnica de preparação utilizada foi a mesma, a de reação de estado sólido e a temperatura de calcinação foi de 1000^0 C por 12 h, já que se apresentou como a melhor alternativa [ABDEEN, 1998].

Com a adição de In_2O_3 e Gd_2O_3 nas proporções estequiométricas apropriadas espera-se um aumento na magnetização líquida do composto, resultando em uma magnetização de saturação mais elevada, partindo dos melhores resultados da série $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ com x variando de 0,3 e 0,4.

A TABELA 4.5 mostra as massas dos óxidos utilizados para a produção das ferritas das novas séries. Esses novos produtos foram submetidos à caracterização das fases também por difração de raios x, medidas de magnetização e microscopia óptica.

TABELA 4.5 – Massas dos óxidos utilizados para a produção das ferritas das novas séries.

Composto	Massa Fe_2O_3	Massa NiO	Massa ZnO	Massa In_2O_3	Massa Gd_2O_3
$Ni_{0,6}Zn_{0,2}In_{0,2}Fe_2O_4$ (x=0,4)	0,3924 g	0,1101 g	0,0399 g	0,0407 g	---------
$Ni_{0,6}Zn_{0,2}Gd_{0,2}Fe_2O_4$ (x=0,4)	0,3924 g	0,1101 g	0,0399 g	---------	0,0891 g
$Ni_{0,7}Zn_{0,15}In_{0,15}Fe_2O_4$ (x=0,3)	0,3924 g	0,1285 g	0,0299 g	0,0305 g	---------
$Ni_{0,7}Zn_{0,15}Gd_{0,15}Fe_2O_4$ (x=0,3)	0,3924 g	0,1285 g	0,0299 g	---------	0,0667 g
$Ni_{0,6}Zn_{0,3}In_{0,1}Fe_2O_4$ (x=0,4)	0,3924 g	0,1101 g	0,0599 g	0,0203 g	---------
$Ni_{0,6}Zn_{0,3}Gd_{0,1}Fe_2O_4$ (x=0,4)	0,3924 g	0,1101 g	0,0599 g	---------	0,0445 g

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Introdução

As ferritas de níquel têm estrutura em forma de espinélio (chamadas de ferroespinélio) correspondente a um arranjo cfc de íons O^{2-} com cátions seletivamente colocados nos interstícios octaédricos e tetraédricos, sendo que as características magnéticas destas estruturas são influenciadas pelas posições dos cátions. Através da difração de raios x busca-se o padrão de difração característico da fase majoritária e a identificação das possíveis fases secundárias.

As medidas magnéticas vieram confrontar os valores da magnetização de saturação, fator de extrema importância nesse trabalho, que caracteriza um material de alta permeabilidade onde a desmagnetização ocorre imediatamente após a remoção do campo aplicado. Tal material é ideal para a aplicação como núcleo de transformador por não ter dispêndio de energia e com isso não aquecer.

Os resultados são apresentados em uma sequência coerente com a divisão de atividades proposta pela metodologia no capítulo anterior, com a primeira etapa visando à caracterização das ferritas puras por difração de

raios x, medidas magnéticas para as diferentes temperaturas e tempos de sinterização e medidas de microscopia óptica.

Na segunda etapa estão apresentados os resultados das ferritas dopadas da série $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, variando os valores de x de 0,1 à 0,6 com as respectivas medidas de caracterização.

Para finalizar temos novas séries de ferritas ($Ni_{1-x}Zn_{x-0,2}In_{x-0,2}Fe_2O_4$, $Ni_{1-x}Zn_{x-0,2}Gd_{x-0,2}Fe_2O_4$, $Ni_{1-x}Zn_{x-0,1}In_{x-0,3}Fe_2O_4$, $Ni_{1-x}Zn_{x-0,1}Gd_{x-0,3}Fe_2O_4$, $Ni_{1-x}Zn_{x-0,15}In_{x-0,15}Fe_2O_4$ e $Ni_{1-x}Zn_{x-0,15}Gd_{x-0,15}Fe_2O_4$) dopadas com o intuito de aumentar ainda mais a magnetização de saturação e a comparação com os resultados de ferritas utilizadas em núcleos de transformadores comerciais.

5.2 Caracterização das ferritas puras

5.2.1 Difração de raios x

As amostras resultantes dos tratamentos térmicos foram submetidas à análise de difração de raios x para caracterização das fases presentes. O difratômetro utilizado variou o ângulo de 10º até 80º com velocidade de 1º por minuto em passos de $0{,}02^0$, a radiação foi $CuK_{\alpha 1}$, λ = 1,5418 Å. As análises realizadas são qualitativas.

Por meio dos padrões de difração, puderam-se observar comportamentos da formação de fases dependendo da temperatura e tempo de sinterização. Os gráficos estão sobrepostos com a mesma temperatura, diferentes tempos de sinterização e com os índices de Miller associados. O padrão de difração do óxido de níquel (NiO) tem os picos correspondentes aos da ferrita de níquel, não sendo possível determinar a formação dessa fase em separado.

Na FIGURA 5.1 estão os padrões de difração de duas amostras submetidas a dois tempos de tratamento térmico diferentes, 12h e 48h, à mesma temperatura de 700^0 C. A fase espinélio da ferrita pura $NiFe_2O_4$ não é observada. A fase presente é de óxido de ferro (Fe_2O_3). As fichas cristalográficas utilizadas foram: PDF # 742081 e PDF # 840310).

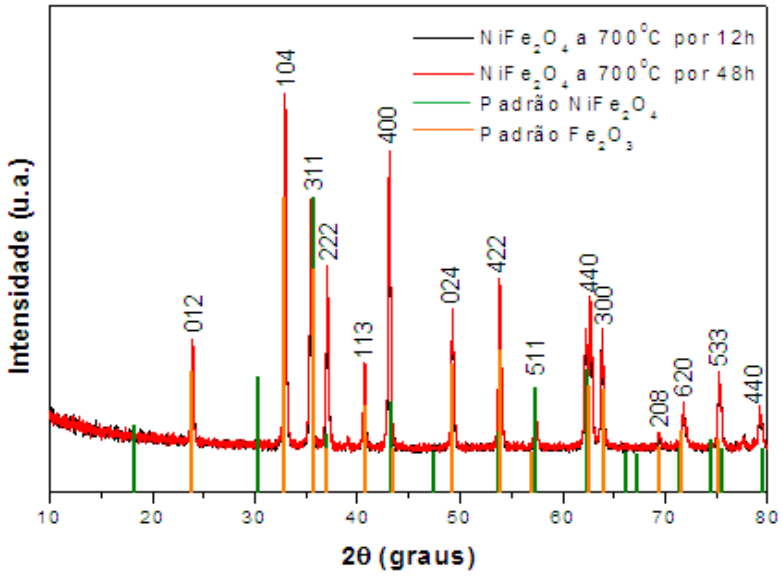


FIGURA 5.1 – Padrão de DRX da amostra de $NiFe_2O_4$ submetida à temperatura de 700^0C por 12h e 48h.

Na FIGURA 5.2 os padrões de difração são de duas amostras submetidas à 800^0C por 12h e 48h. Observa-se mais de uma fase em comparação com a de $NiFe_2O_4$ (ficha cristalográfica PDF # 742081), com o aparecimento de uma fase secundária de Fe_2O_3 (ficha cristalográfica PDF # 840310). Na FIGURA 5.3 observarmos também o aparecimento de fase secundária de Fe_2O_3 independente do tempo de exposição.

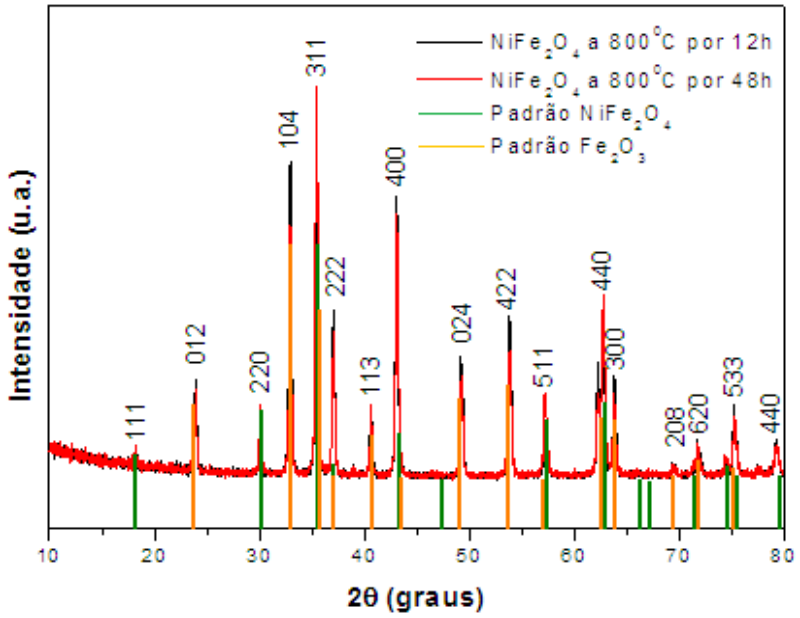


FIGURA 5.2 – Padrão de DRX da amostra de $NiFe_2O_4$ submetida à temperatura de 800^0C por 12h e 48h.

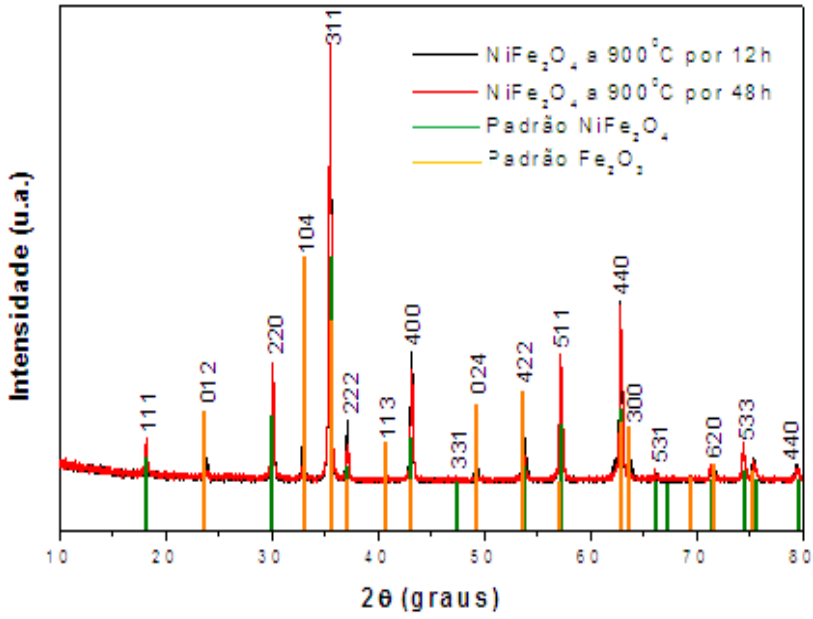


FIGURA 5.3 – Padrão de DRX da amostra de $NiFe_2O_4$ submetida à temperatura de 900^0C por 12h e 48h.

A estrutura procurada é a do espinel da ferrita pura. Na FIGURA 5.4 podemos notar que os padrões de difração das duas amostras submetidas a 1000^0C por 12h e 48h, são os mesmos. Houve formação de fase única de $NiFe_2O_4$ em comparação ao padrão da ficha cristalográfica PDF # 742081 com todos os índices de Miller associados aos picos majoritários.

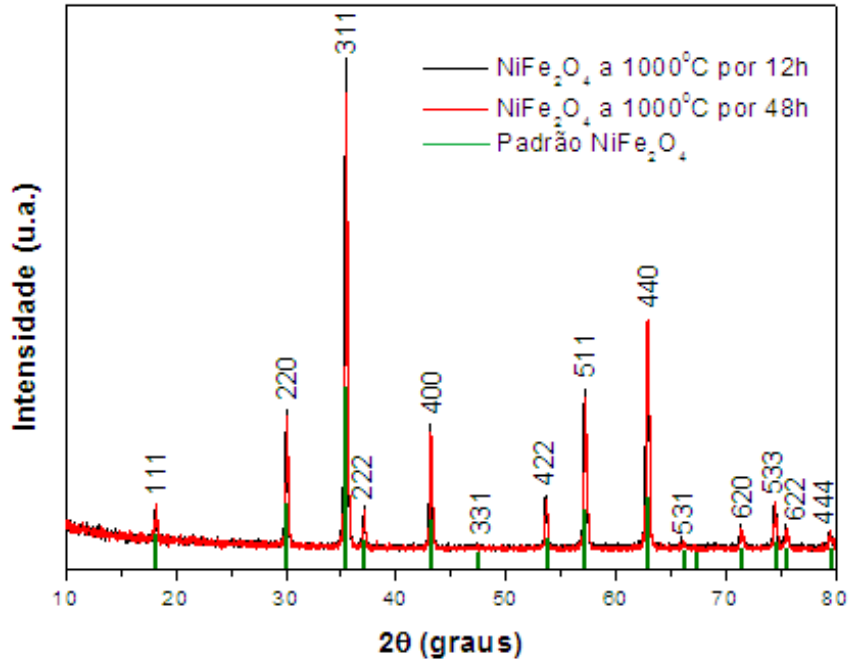


FIGURA 5.4 – Padrão de DRX da amostra de $NiFe_2O_4$ submetida à temperatura de 1000^0C por 12h e 48h.

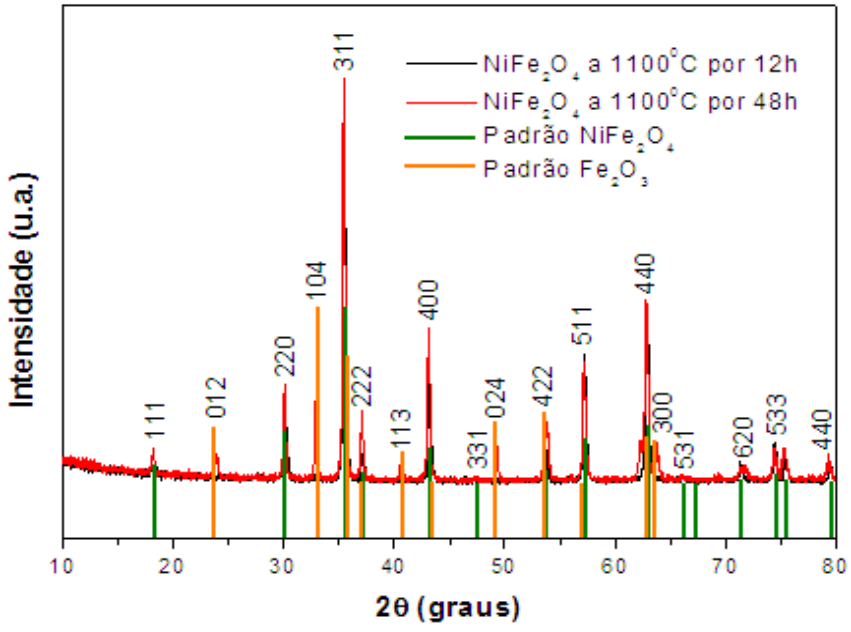


FIGURA 5.5 – Padrão de difração da amostra de $NiFe_2O_4$ submetida à temperatura de 1100^0C por 12h e 48h.

Na amostra tratada a 1100^0 C, houve a formação de $NiFe_2O_4$ em 12 h mas também a formação de fase secundária de Fe_2O_3, conforme a FIGURA 5.5 ilustra.

Os tempos de calcinação não afetam a formação das fases em 700^0 C, 800^0 C, 900^0 C e 1000^0 C. Os padrões de difração são os mesmos (FIGURAS 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4). Já em 1100^0 C, o tempo de calcinação mostrou diferentes padrões de difração com a formação de outra fase indesejada de Fe_2O_3 em 48h, mas não em 12 h.

A TABELA 5.1 mostra os valores de 2θ (graus) dos picos mais significativos dos padrões de difração das fases identificadas nas amostras de ferrita pura.

TABELA 5.1 – Valores de 2θ (graus) dos picos dos padrões de difração das fases identificadas nas amostras.

$NiFe_2O_4$ PDF # 742081	Fe_2O_3 PDF # 840310	NiO PDF # 780429
18,416	23,806	37,254
30,212	33,112	43,286
35,686	35,844	62,878
37,330	37,031	75,414
43,375	40,730	79,408
47,494	43,482	
53,820	49,201	
57,377	53,677	
63,015	57,014	
66,263	62,867	
67,327	63,715	
71,506		
74,574		
75,586		
79,593		

5.2.2 Medidas magnéticas

Os comportamentos das amostras resultantes dos diferentes tratamentos térmicos foram estudados por meio das curvas de histerese magnética geradas a partir do Magnetômetro de Amostra Vibrante que fornece a variação da magnetização em função da variação do campo magnético aplicado *H*. A partir dessas curvas, pôde-se determinar os valores da magnetização de saturação (*Ms*). Todas as medidas foram realizadas a T = 300 K.

Tais curvas obtidas são apresentadas e mostram a característica de material magnético mole para todas as ferritas, com valores de magnetização de saturação que diferenciam bastante, evidenciando a formação de fase cristalina e complementando a caracterização por difração de raios x.

A FIGURA 5.6 mostra as curvas de magnetização das diferentes amostras, evidenciando a importância do tratamento térmico e do tempo de sinterização. Na literatura um valor de magnetização típico para tal ferrita é de 50 emu/g [CULLITY, B. D. pg. 190, 1972].

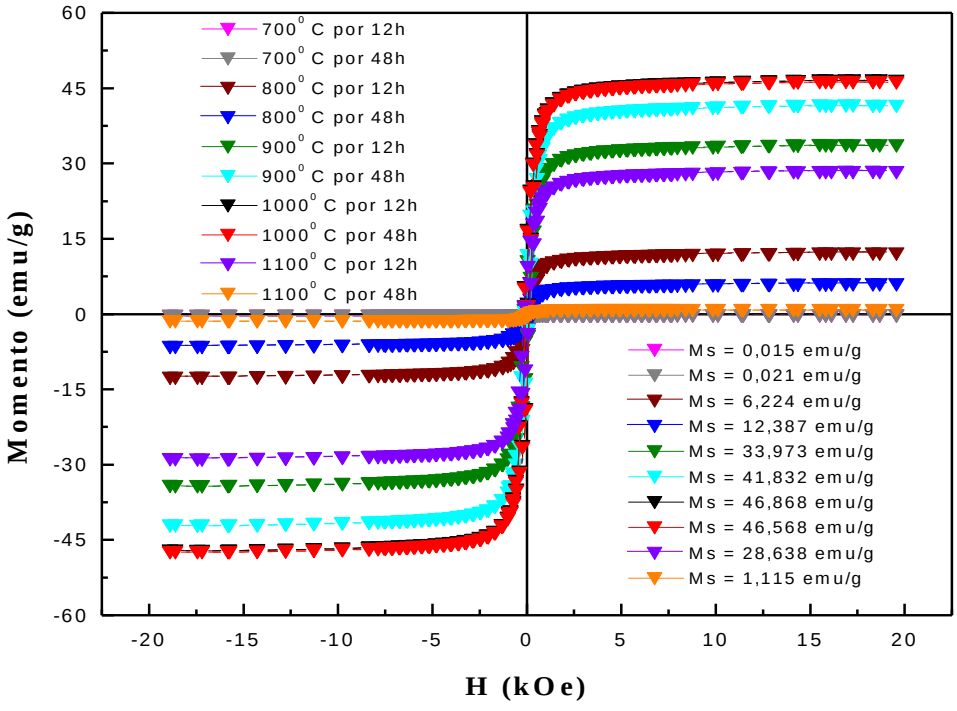


FIGURA 5.6 – Curvas de magnetização das amostras de ferrita pura para diferentes tratamentos térmicos.

Na FIGURA 5.7 podemos verificar a dependência da magnetização de saturação com a temperatura e o tempo de sinterização.

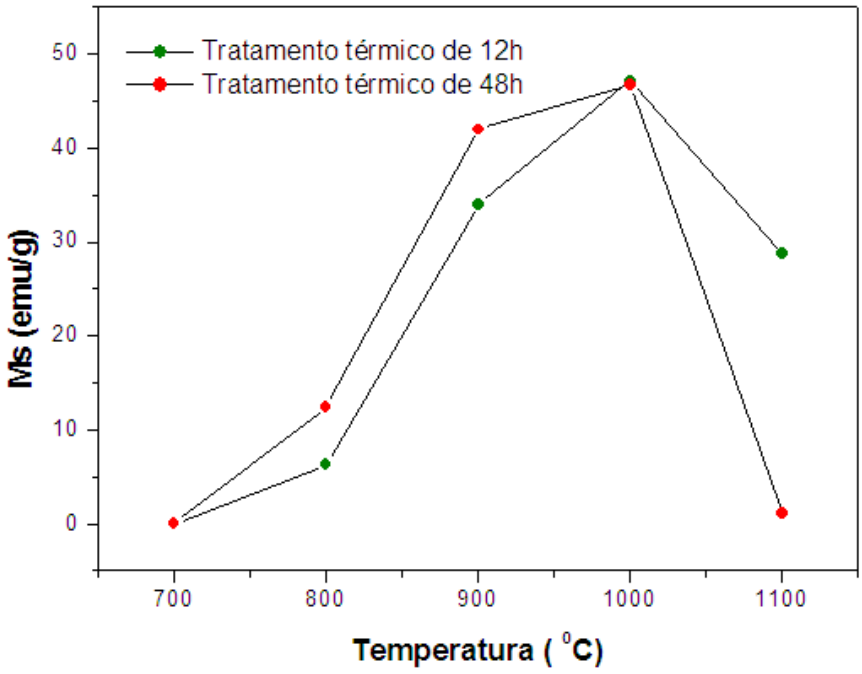


FIGURA 5.7 – Variação da magnetização de saturação com a temperatura e o tempo de tratamento térmico.

A magnetização por molécula é representada por μ_B / molécula, sendo μ_B o magneton de Bohr (momento magnético elementar), abaixo na FIGURA 5.8 os valores encontrados pela fórmula:

$$M\ (\mu_B / \text{molécula}) = M_s \times PM_{composto} / 0{,}927 \times 10^{-20} \times 6{,}22 \times 10^{23}.$$

O valor máximo para tal situação é de $2\mu_B$ por molécula, conforme TABELA 5.2 [CULLITY, B. D. pg. 187, 1972].

TABELA 5.2 – Valor máximo de magnetização por molécula.

Substância	Estrutura	Sítios A Tetraédricos	Sítios B Octaédricos	Momento líquido (μ_B/molécula)
$NiO{\cdot}Fe_2O_3$	Inversa	Fe^{3+} 5→	Ni^{2+}, Fe^{3+} ←2 ←5	2

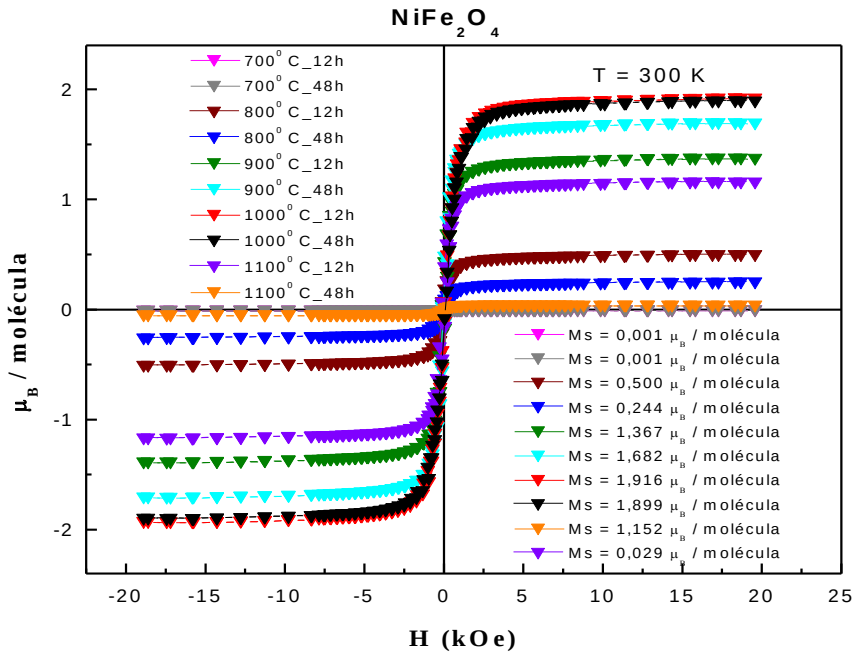


FIGURA 5.8 – Valores de magnetização por molécula.

Os melhores resultados foram conseguidos com a temperatura de 1000^0 C com o tempo de sinterização de 12h, onde a magnetização de saturação alcançou um valor máximo ligeiramente maior ao tempo de sinterização de 48h, conforme a TABELA 5.3.

TABELA 5.3 – Valores de M_s das ferritas puras.

Ferrita	*M_s (emu/g)*
$NiFe_2O_4$ (1)	0,015
$NiFe_2O_4$ (2)	0,021
$NiFe_2O_4$ (3)	6,244
$NiFe_2O_4$ (4)	12,387
$NiFe_2O_4$ (5)	33,973
$NiFe_2O_4$ (6)	41,832
$NiFe_2O_4$ (7)	*47,139*
$NiFe_2O_4$ (8)	46,568
$NiFe_2O_4$ (9)	28,638
$NiFe_2O_4$ (10)	1,115

A permeabilidade magnética inicial é um fator importante na caracterização de materiais magnéticos e é determinante na sua aplicação, sendo determinada pela habilidade de um material de magnetizar-se em resposta a um campo magnético aplicado.

No gráfico da FIGURA 5.9 podemos mostrar a resposta da curva de magnetização em relação a baixos campos aplicados.

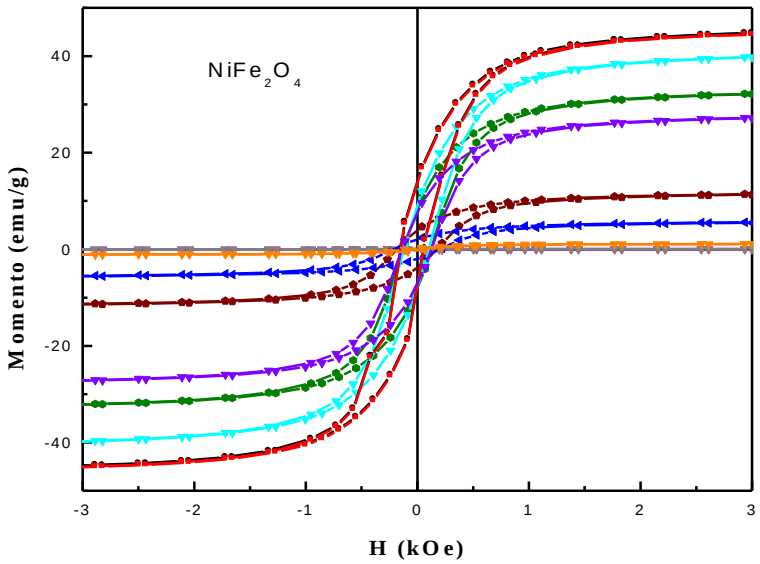


FIGURA 5.9 – Resposta da magnetização a baixos campos aplicados.

As curvas da permeabilidade magnética inicial feitas com as amostras virgens são apresentadas na FIGURA 5.10. Nota-se que após a desmagnetização (H = 0), a magnetização cai à zero.

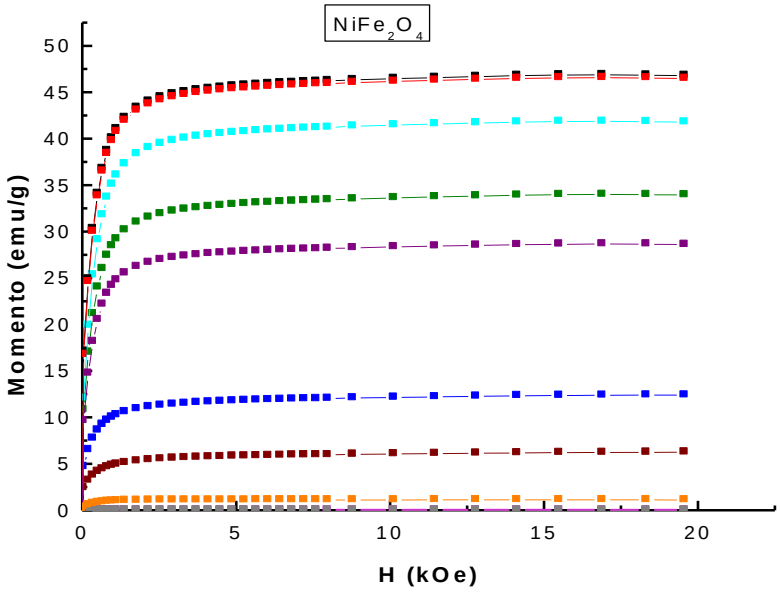
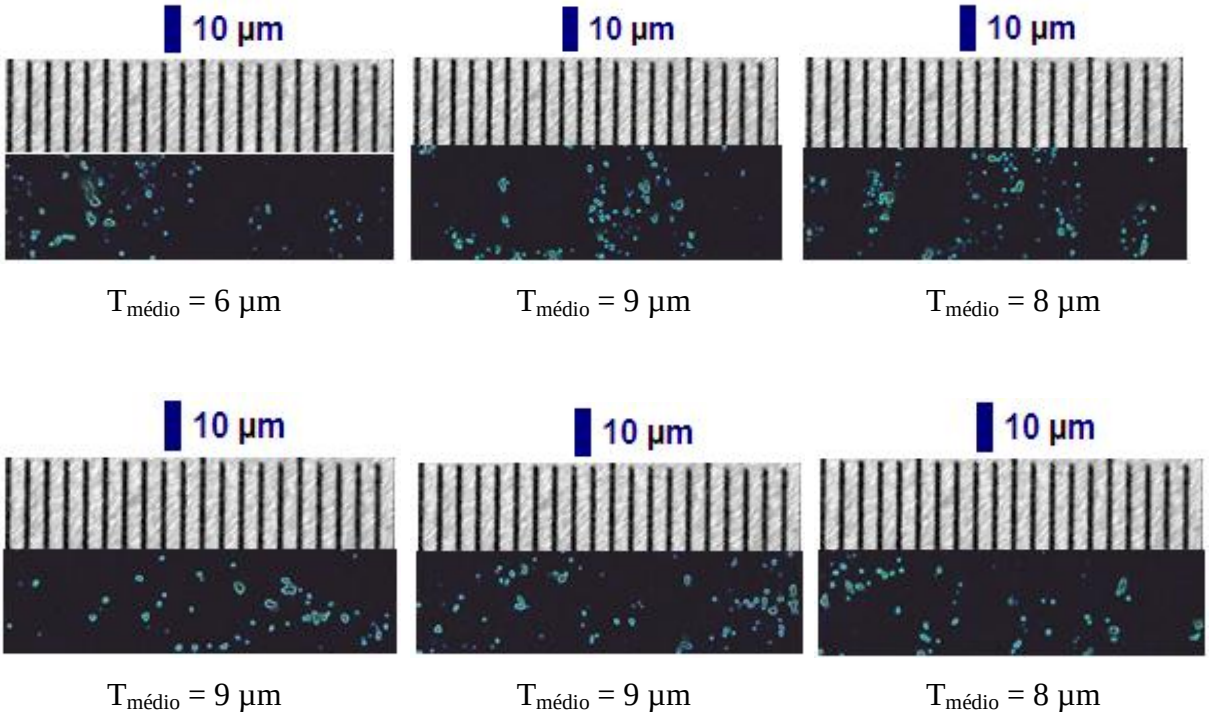


FIGURA 5.10 – Curvas da permeabilidade inicial de amostras de $NiFe_2O_4$.

5.2.3 Medidas de microscopia

As medidas de microscopia óptica nas amostras de $NiFe_2O_4$ foram realizadas em um microscópio trinocular com luz polarizada da marca Olympus, modelo BX-51 (aumento de 10x a 5000x). O método de Scherrer não se mostrou compatível para a determinação do tamanho das partículas, pois estas possuem tamanho maior que 100 nm.

Foi utilizada uma escala de 0,01 mm (10 µm) e as imagens capturadas através de uma câmera CCD foram sobrepostas em um programa para estimar-se o tamanho médio das partículas, como observa-se na FIGURA 5.11.



$T_{médio}$ = 6 µm $T_{médio}$ = 9 µm $T_{médio}$ = 8 µm

$T_{médio}$ = 9 µm $T_{médio}$ = 9 µm $T_{médio}$ = 8 µm

FIGURA 5.11 – Imagens de microscopia óptica de amostras de ferrita de níquel.

5.3 Caracterização das ferritas da série $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$

A segunda etapa é destinada ao aumento da magnetização de saturação, partindo dos melhores resultados das amostras caracterizadas anteriormente, ou seja, utilizamos uma temperatura com o tempo de calcinação estabelecido.

As novas amostras foram dopadas com zinco, estabelecendo a série $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$. Variou-se o valor de x no fator de 0,1 no intervalo de 0,1 a 0,6. As medidas realizadas foram de difração de raios x (com os mesmos parâmetros anteriores), de magnetização no magnetômetro MPMS (SQUID) e microscopia óptica.

5.3.1 Difração de raios x

Todas as ferritas da série foram submetidas à temperatura de 1000^0 C no intervalo de tempo de 12h e analisadas para a confirmação da cristalização e a formação de fase única, o que ocorreu em todas. Na FIGURA 5.12 os seis padrões de difração estão sobrepostos e ilustram tal informação.

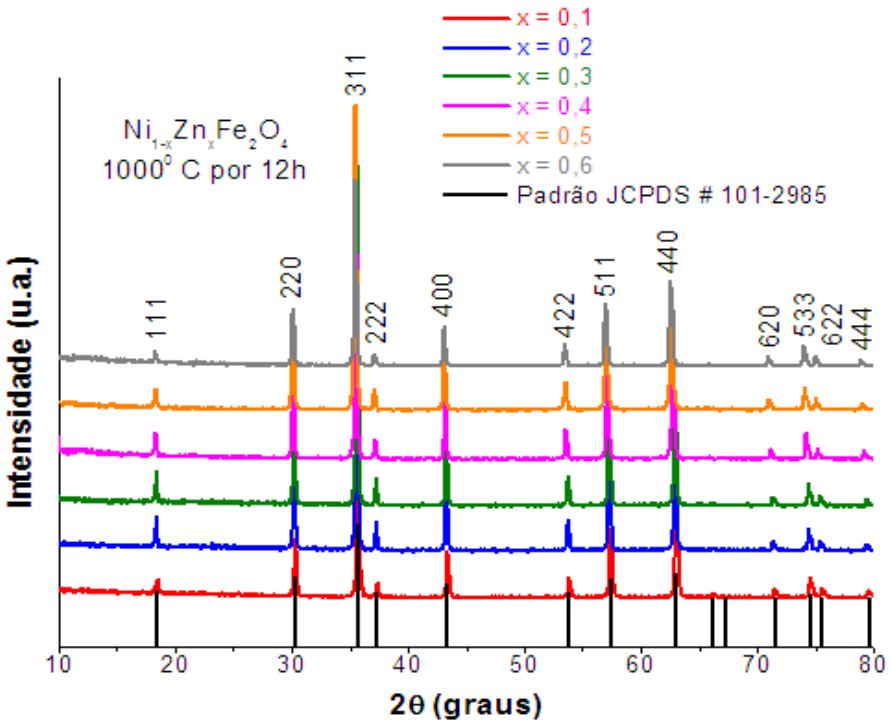


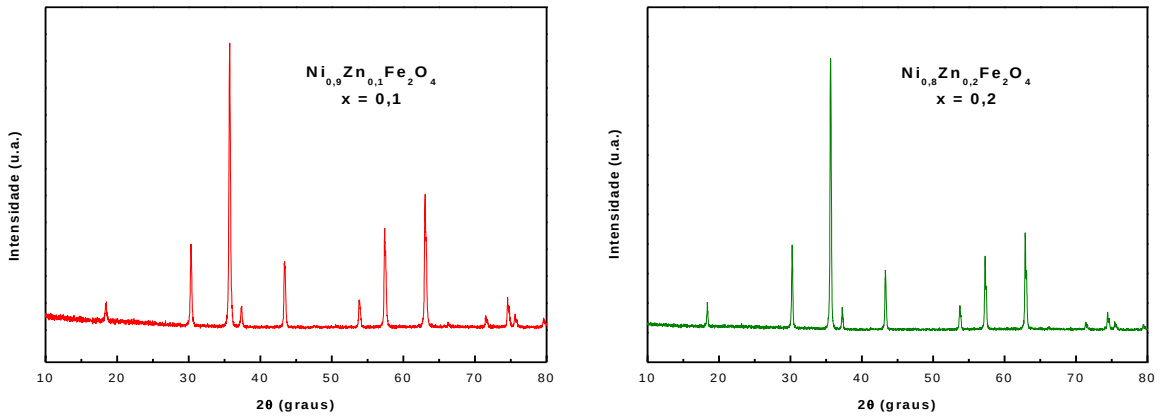
FIGURA 5.12 – Padrões de difração das ferritas da série dopada com zinco com todas as fases indexadas.

A TABELA 5.4 mostra os valores de 2θ (graus) dos picos de difração, bem como a ficha cristalográfica utilizada e as intensidades relativas.

TABELA 5.4 – Valores de 2θ (graus) dos picos dos padrões de difração das fases identificadas nas amostras e suas respectivas intensidades.

$Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ JCPDS # 101-2985	*Intensidade (u.a.)*
18,296	70,3
30,080	313,0
35,432	1000,0
37,060	83,5
43,066	169,8
47,152	1,8
53,422	100,6
56,954	310,2
62,532	380,7
65,750	6,7
70,948	34,6
73,986	79,9
74,980	35,0
78,946	19,6

Os padrões de difração isolados para cada valor de x estão apresentados na FIGURA 5.13, mostrando que a presença majoritária da fase espinélio da ferrita Ni-Zn ocorre em todos esses sistemas.



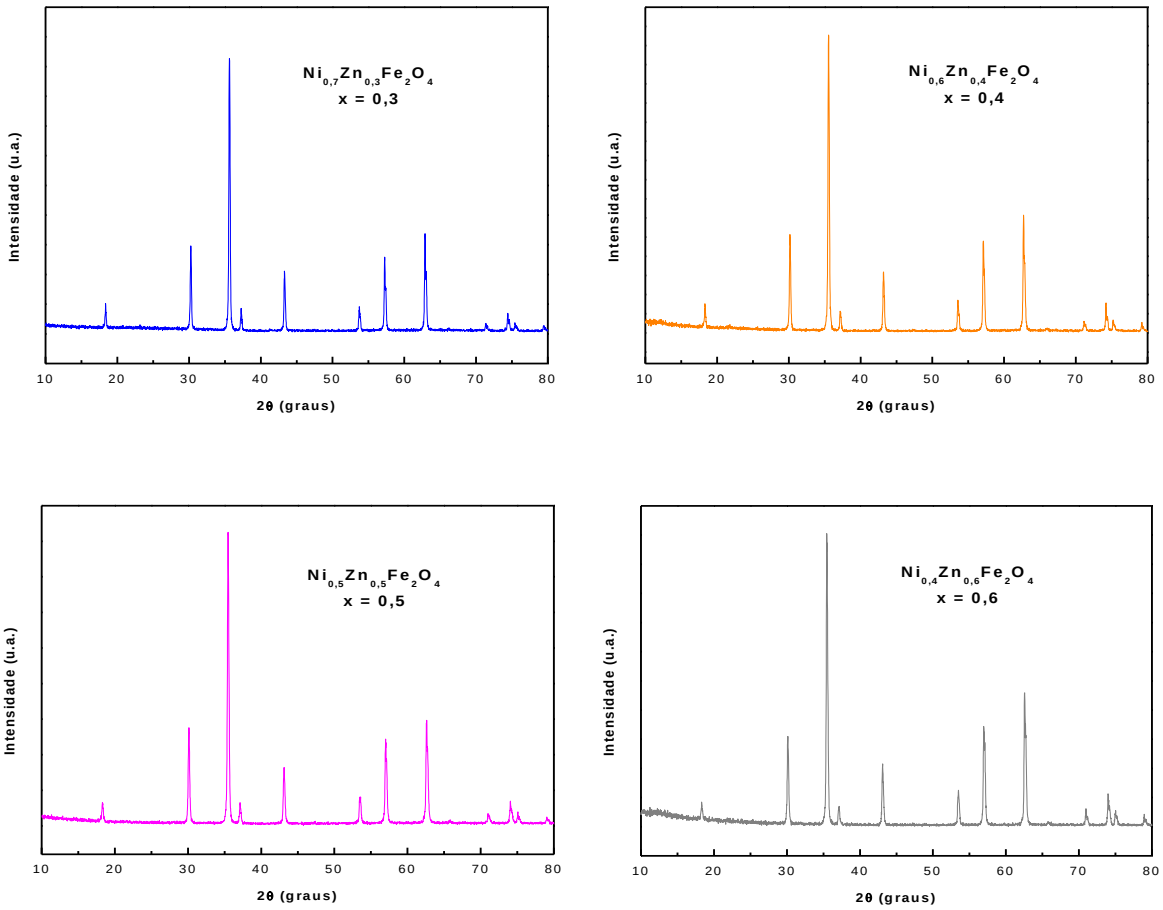


FIGURA 5.13 – Padrões de difração isolados das ferritas da série dopada com zinco.

5.3.2 Medidas magnéticas

Os comportamentos magnéticos das amostras da série $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ foram determinados por meio das curvas de magnetização obtidas a partir do Magnetômetro MPMS (SQUID) que fornece a variação da magnetização em função da variação do campo magnético aplicado *H*. A partir dessas curvas, podemos determinar os valores da magnetização de saturação (*Ms*). Todas as medidas foram realizadas a T = 300 K.

Tais curvas obtidas são apresentadas e mostram a característica de material magnético mole para todas as ferritas da série.

A FIGURA 5.14 mostra as curvas de magnetização das diferentes amostras, evidenciando a importância da concentração de zinco em relação ao níquel.

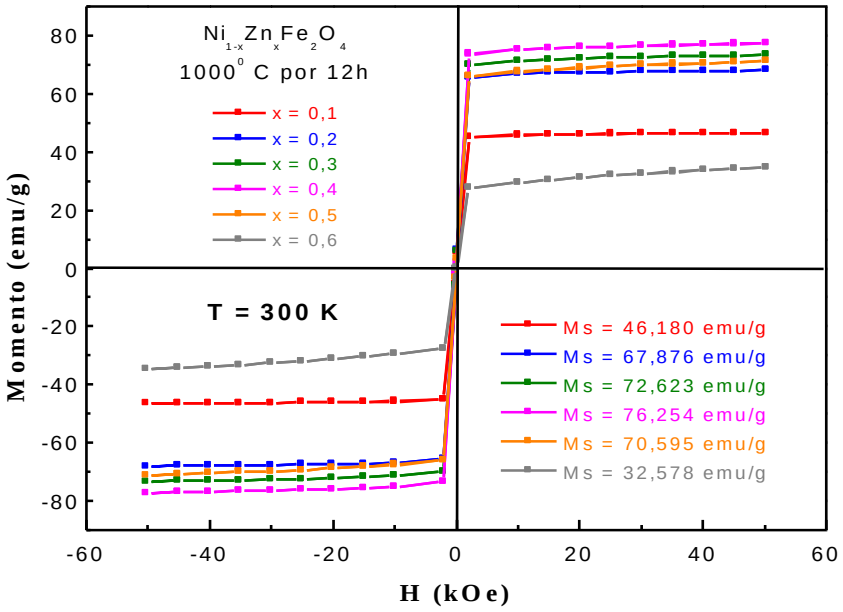


FIGURA 5.14 – Curvas de histerese de ferritas com diferentes concentrações de dopagem.

A magnetização de saturação sofre forte influência da dopagem e se mostra maior em relação às amostras puras. Na FIGURA 5.15 temos os valores de M_s em relação à concentração do dopante.

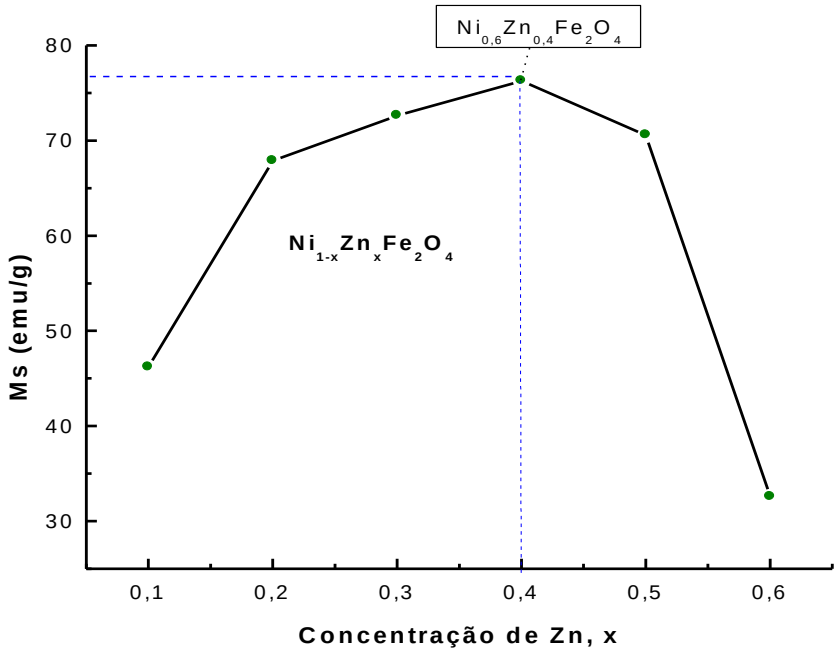


FIGURA 5.15 – Magnetização de saturação em relação à concentração de zinco.

A TABELA 5.5 mostra os valores da magnetização de saturação das ferritas puras e das dopadas para uma comparação.

TABELA 5.5 – Valores de M_s das ferritas puras e dopadas com Zn.

Ferrita	*M_s (emu/g)*
$NiFe_2O_4$ (1)	0,015
$NiFe_2O_4$ (2)	0,021
$NiFe_2O_4$ (3)	6,244
$NiFe_2O_4$ (4)	12,387
$NiFe_2O_4$ (5)	33,973
$NiFe_2O_4$ (6)	41,832
$NiFe_2O_4$ (7)	47,839
$NiFe_2O_4$ (8)	46,568
$NiFe_2O_4$ (9)	28,638
$NiFe_2O_4$ (10)	1,115
$Ni_{0,9}Zn_{0,1}Fe_2O_4$	46,180
$Ni_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$	67,876
$Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$	72,623
$Ni_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$	*76,254*
$Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$	70,595
$Ni_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$	32,578

A FIGURA 5.16 mostra os valores da magnetização de saturação por molécula, encontrada pela fórmula:

$$M\ (\mu_B/\text{molécula}) = M_s \times PM_{composto} / 0{,}927\text{x}10^{-20} \times 6{,}22 \times 10^{23}.$$

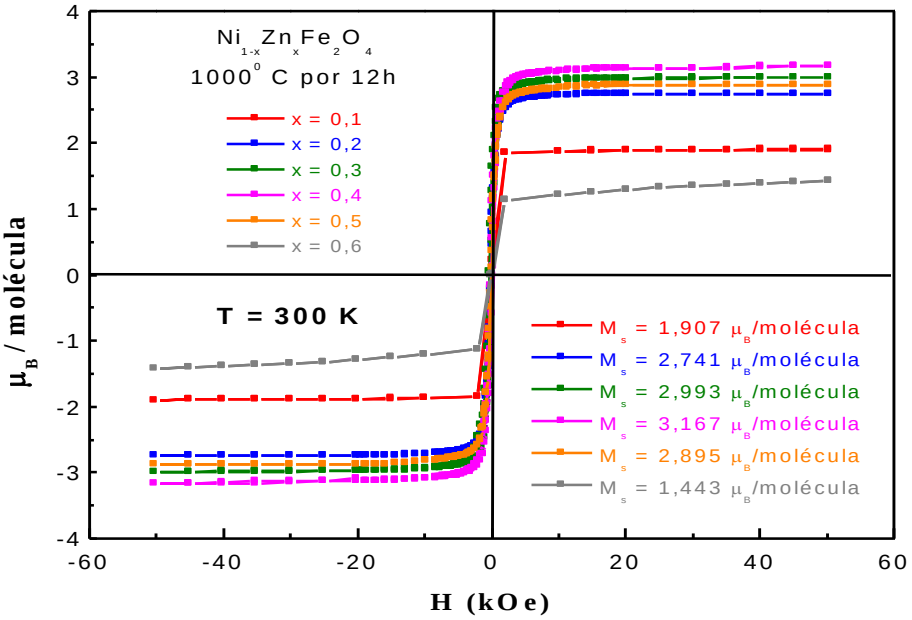


FIGURA 5.16 – Valores da magnetização de saturação por molécula.

Através das curvas de magnetização, podemos estimar a desordem catiônica nos compostos da série $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, conforme TABELA 5.6, baseado no livro texto [CULLITY, B. D. 1972, pág. 187].

TABELA 5.6 – Desordem catiônica estimada para a série $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$.

Composto	Estrutura	Estimado	Momento calculado (μ_B/molécula)
$0{,}9\cdot NiO\cdot Fe_2O_3$ $0{,}1\cdot ZnO\cdot Fe_2O_3$	Inversa Normal	$0{,}9\cdot NiFe_2O_4$ $0{,}1\cdot Zn_{0,4}Fe_{0,6}(Fe_{0,4}Zn_{0,6})_2O_4$	1,900
$0{,}8\cdot NiO\cdot Fe_2O_3$ $0{,}2\cdot ZnO\cdot Fe_2O_3$	Inversa Normal	$0{,}8\cdot NiFe_2O_4$ $0{,}2\cdot Zn_{0,7}Fe_{0,3}(Fe_{0,7}Zn_{0,3})_2O_4$	2,700
$0{,}7\cdot NiO\cdot Fe_2O_3$ $0{,}3\cdot ZnO\cdot Fe_2O_3$	Inversa Normal	$0{,}7\cdot NiFe_2O_4$ $0{,}3\cdot Zn_{0,685}Fe_{0,315}(Fe_{0,685}Zn_{0,315})_2O_4$	2,983
$0{,}6\cdot NiO\cdot Fe_2O_3$ $0{,}4\cdot ZnO\cdot Fe_2O_3$	Inversa Normal	$0{,}6\cdot NiFe_2O_4$ $0{,}4\cdot Zn_{0,66}Fe_{0,34}(Fe_{0,66}Zn_{0,34})_2O_4$	3,160
$0{,}5\cdot NiO\cdot Fe_2O_3$ $0{,}5\cdot ZnO\cdot Fe_2O_3$	Inversa Normal	$0{,}5\cdot NiFe_2O_4$ $0{,}5\cdot Zn_{0,59}Fe_{0,41}(Fe_{0,59}Zn_{0,41})_2O_4$	2,925
$0{,}4\cdot NiO\cdot Fe_2O_3$ $0{,}6\cdot ZnO\cdot Fe_2O_3$	Inversa Normal	$0{,}4\cdot NiFe_2O_4$ $0{,}6\cdot Zn_{0,405}Fe_{0,595}(Fe_{0,405}Zn_{0,595})_2O_4$	1,445

Pode-se comparar os resultados calculados e medidos da magnetização de saturação por molécula, que estão apresentados na TABELA 5.7.

TABELA 5.7 – Resultados dos valores dos momentos calculados e medidos.

Momento calculado (μ_B/molécula)	Momento medido (μ_B/molécula)
1,900	1,907
2,700	2,741
2,983	2,993
3,160	3,167
2,925	2,895
1,445	1,443

As curvas da permeabilidade magnética inicial feitas com as amostras virgens da série $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ são apresentadas na FIGURA 5.17. Nota-se que imediatamente após o campo ser retirado (H = 0), a magnetização da amostra cai à zero.

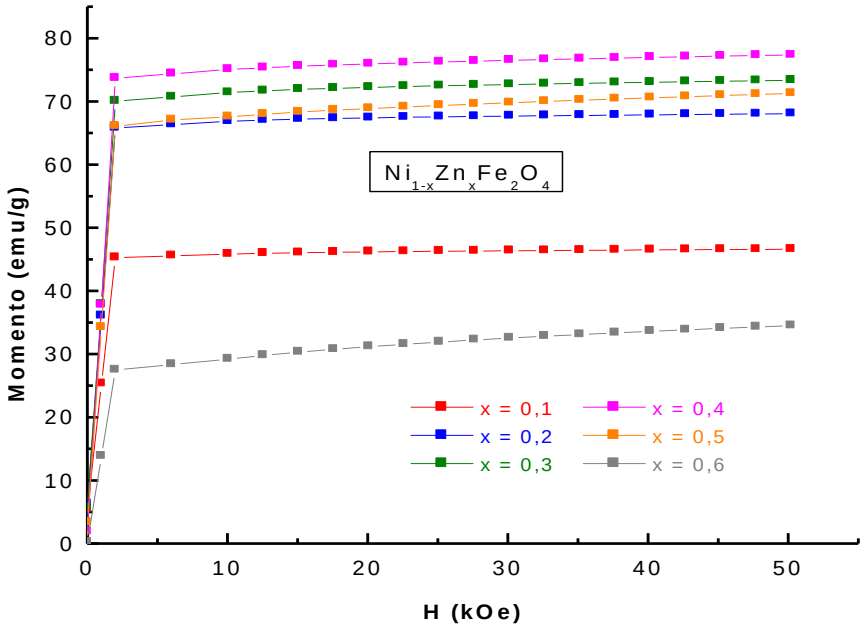


FIGURA 5.17 Curvas da permeabilidade inicial de amostras de $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$.

5.3.3 Medidas de microscopia

As medidas de microscopia óptica foram realizadas em um microscópio trinocular com luz polarizada da marca Olympus, modelo BX-51 (aumento de 10x a 5000x). O método de Scherrer não se mostrou compatível para a determinação do tamanho das partículas, pois estas possuem tamanho maior que 100 nm.

Foi utilizada uma escala de 0,01 mm (10 µm) e as imagens capturadas através de uma câmera CCD foram sobrepostas em um programa para estimar-se o tamanho médio das partículas, conforme FIGURA 5.18.

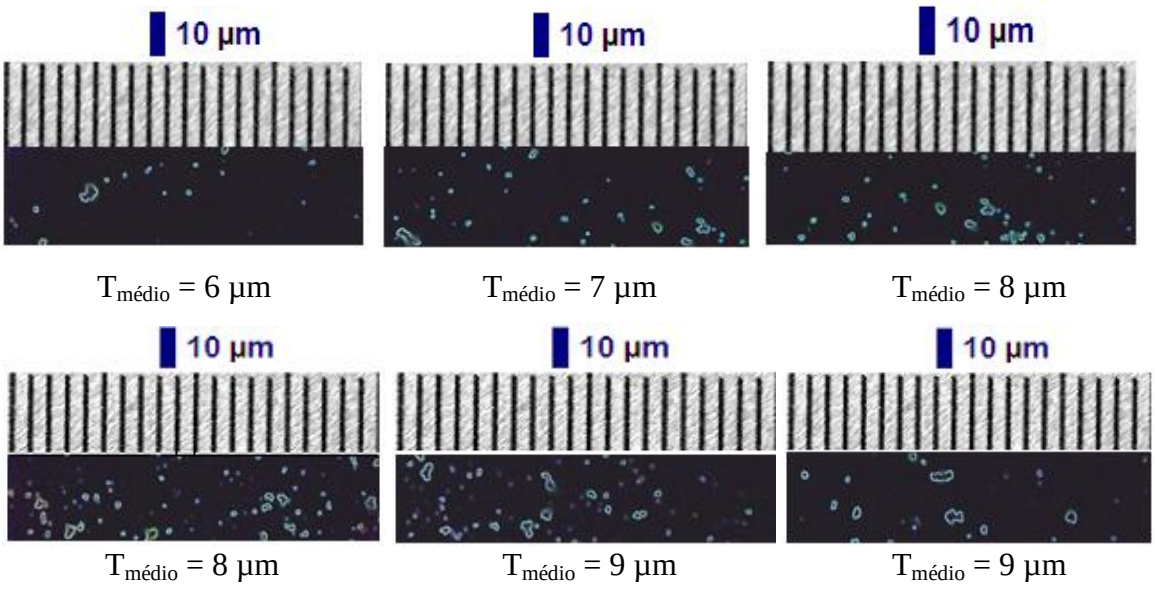


FIGURA 5.18 – Imagens de microscopia óptica de amostras de $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$.

5.4 Caracterização das ferritas da série $Ni_{1-x}Zn_{x-0,2}In_{x-0,2}Fe_2O_4$ e $Ni_{1-x}Zn_{x-0,2}Gd_{x-0,2}Fe_2O_4$

A primeira série é formada por dois compostos para x=0,4: $Ni_{0,6}Zn_{0,2}In_{0,2}Fe_2O_4$ e $Ni_{0,6}Zn_{0,2}Gd_{0,2}Fe_2O_4$. O objetivo é alcançar valores de magnetização de saturação ainda maiores do que os já conseguidos.

Na TABELA 5.8 pode-se ver as fórmulas dos compostos.

TABELA 5.8 – Série e valores de x.

Série	Valor de x
$Ni_{1-x}Zn_{x-0,2}In_{x-0,2}Fe_2O_4$	0,4
$Ni_{1-x}Zn_{x-0,2}Gd_{x-0,2}Fe_2O_4$	0,4

A técnica de preparação utilizada foi a mesma, a de reação de estado sólido e a temperatura de calcinação foi de 1000^0 C por 12 h, aproveitando os resultados dos estudos anteriores, já que se apresentou como a melhor alternativa.

Com a adição de In_2O_3 e Gd_2O_3 nas proporções estequiométricas apropriadas espera-se um aumento na magnetização líquida do composto, resultando em uma magnetização de saturação mais elevada.

A TABELA 5.9 mostra as massas dos óxidos utilizados para a produção das ferritas dessa série.

Esses novos produtos foram submetidos à caracterização das fases também por difração de raios x, medidas de magnetização e microscopia óptica.

TABELA 5.9 – Massas dos óxidos utilizados para a produção das ferritas dessa série.

Composto	Massa Fe_2O_3	Massa NiO	Massa ZnO	Massa In_2O_3	Massa Gd_2O_3
$Ni_{0,6}Zn_{0,2}In_{0,2}Fe_2O_4$ (x=0,4)	0,3924 g	0,1101 g	0,0399 g	0,0407 g	---------
$Ni_{0,6}Zn_{0,2}Gd_{0,2}Fe_2O_4$ (x=0,4)	0,3924 g	0,1101 g	0,0399 g	---------	0,0891 g

5.4.1 Difração de raios x

As amostras foram submetidas à temperatura de 1000^0 C no intervalo de tempo de 12h e analisadas para a confirmação da cristalização e a formação da fase esperada.

Na FIGURA 5.19 temos o padrão de difração da ferrita $Ni_{0,6}Zn_{0,2}In_{0,2}Fe_2O_4$ com a fase indexada.

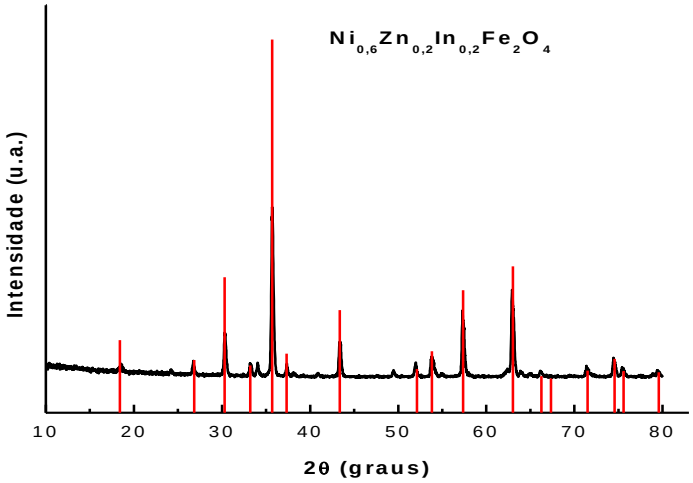


FIGURA 5.19 – Padrão de difração da ferrita $Ni_{0,6}Zn_{0,2}In_{0,2}Fe_2O_4$ com a fase indexada.

Na FIGURA 5.20 também nota-se o padrão de difração com a fase indexada.

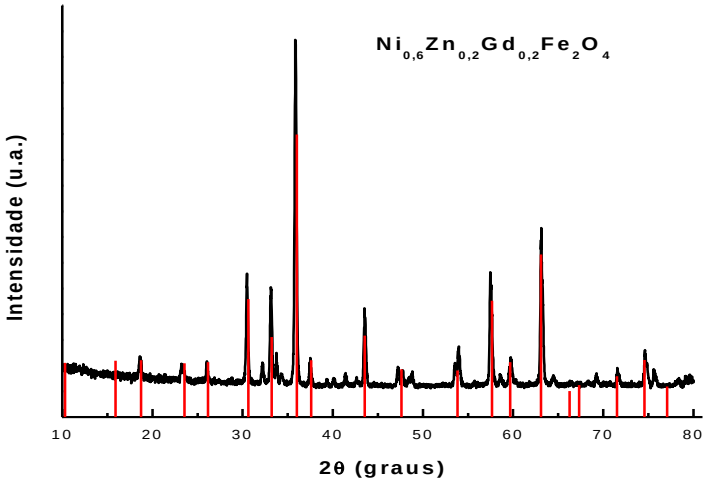


FIGURA 5.20 – Padrão de difração da ferrita $Ni_{0,6}Zn_{0,2}Gd_{0,2}Fe_2O_4$ com a fase indexada.

5.4.2 Medidas magnéticas

Os comportamentos magnéticos das amostras da série $Ni_{1-x}Zn_{x-0,2}In_{x-0,2}Fe_2O_4$ e $Ni_{1-x}Zn_{x-0,2}Gd_{x-0,2}Fe_2O_4$ (x = 0,4) foram determinados por meio das curvas de magnetização obtidas a partir do Magnetômetro MPMS (SQUID) que fornece a variação da magnetização em função da variação do campo magnético aplicado H. A partir dessas curvas, pode-se determinar os valores da magnetização de saturação (M_S). Todas as medidas foram realizadas a T = 300K.

Tais curvas obtidas são apresentadas e evidenciam a característica de material magnético mole para todas as ferritas da série.

A FIGURA 5.21 mostra as curvas de magnetização das amostras e suas respectivas magnetizações de saturação (M_s).

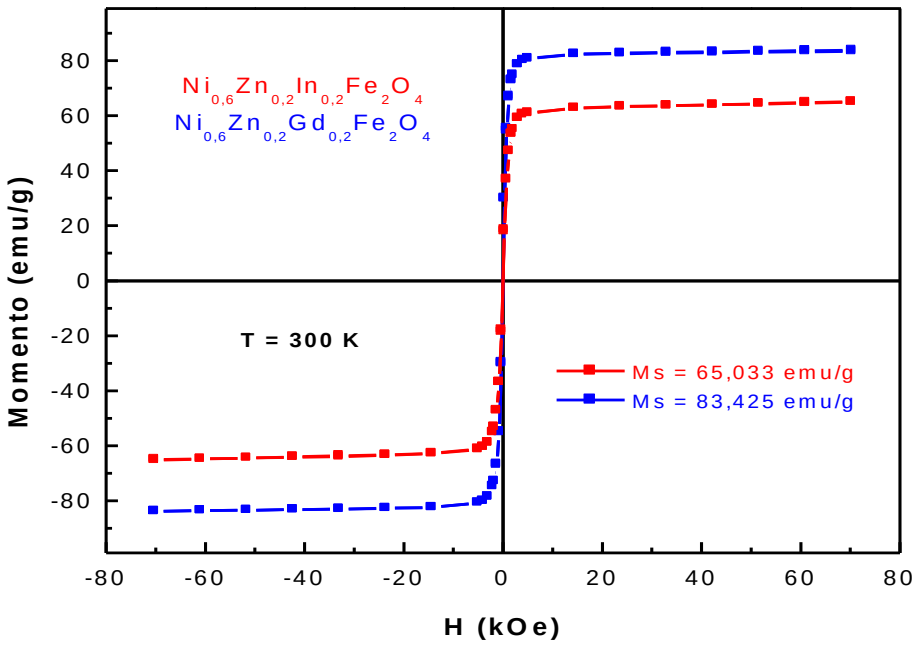


FIGURA 5.21 – Curvas de histerese de ferritas da série $Ni_{1-x}Zn_{x-0,2}In_{x-0,2}Fe_2O_4$ e $Ni_{1-x}Zn_{x-0,2}Gd_{x-0,2}Fe_2O_4$ para x = 0,4.

As curvas da permeabilidade magnética inicial, feitas com as amostras virgens, são apresentadas na FIGURA 5.22. Nota-se que após a desmagnetização (H = 0), a magnetização cai à zero.

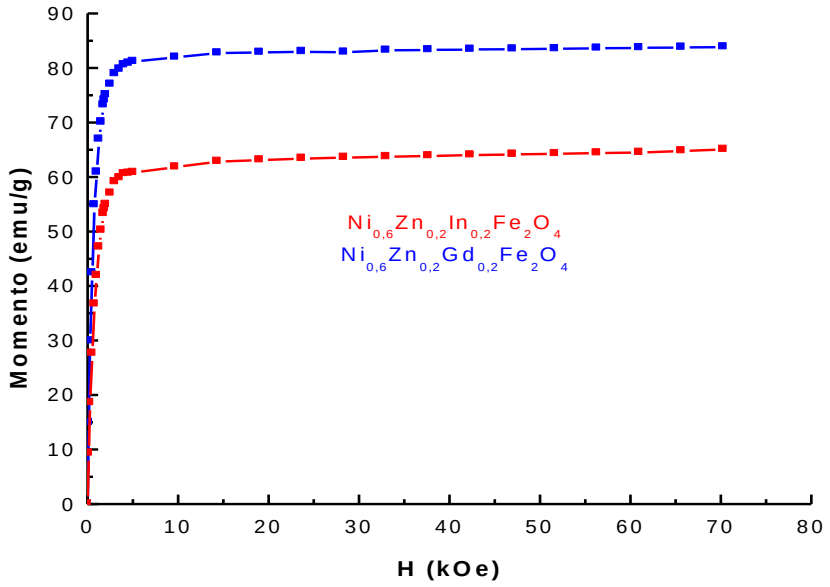
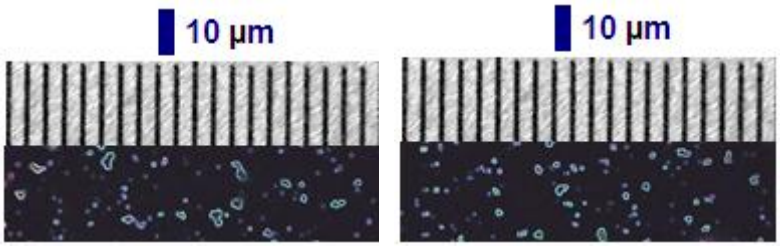


FIGURA 5.22 - Curvas da permeabilidade inicial de amostras da série $Ni_{1-x}Zn_{x-0,2}In_{x-0,2}Fe_2O_4$ e $Ni_{1-x}Zn_{x-0,2}Gd_{x-0,2}Fe_2O_4$ para x = 0,4.

5.4.3 Medidas de microscopia

As medidas de microscopia óptica realizadas obedecem a mesma lógica das apresentadas anteriormente.

Na FIGURA 5.23, pode-se notar o tamanho das partículas.



$T_{médio}$ = 9 µm $T_{médio}$ = 8 µm

FIGURA 5.23 – Imagens de microscopia óptica de amostras de $Ni_{1-x}Zn_{x-0,2}In_{x-0,2}Fe_2O_4$ e $Ni_{1-x}Zn_{x-0,2}Gd_{x-0,2}Fe_2O_4$.

5.5 Caracterização das ferritas da série $Ni_{1-x}Zn_{x-0,1}In_{x-0,3}Fe_2O_4$ e $Ni_{1-x}Zn_{x-0,1}Gd_{x-0,3}Fe_2O_4$

Nessa série, têm-se dois compostos para x=0,4: $Ni_{0,6}Zn_{0,3}In_{0,1}Fe_2O_4$ e $Ni_{0,6}Zn_{0,3}Gd_{0,1}Fe_2O_4$. O objetivo é aumentar ainda mais os valores da magnetização de saturação em comparação com os já conseguidos.

Na TABELA 5.10 pode-se ver as fórmulas dos compostos.

TABELA 5.10 – Série e valores de x.

Série	Valor de x
$Ni_{1-x}Zn_{x-0,1}In_{x-0,3}Fe_2O_4$	0,4
$Ni_{1-x}Zn_{x-0,1}Gd_{x-0,3}Fe_2O_4$	0,4

A técnica de preparação utilizada foi a mesma, a de reação de estado sólido e a temperatura de calcinação foi de 1000^0 C por 12 h, aproveitando os resultados dos estudos anteriores, já que se apresentou como a melhor alternativa.

Com a adição de In_2O_3 e Gd_2O_3 nas proporções estequiométricas apropriadas espera-se um aumento na magnetização líquida do composto, resultando em uma magnetização de saturação mais elevada.

A TABELA 5.11 mostra as massas dos óxidos utilizados para a produção das ferritas dessa série.

Esses novos produtos foram submetidos à caracterização das fases também por difração de raios x, medidas de magnetização e microscopia óptica.

TABELA 5.11 – Massas dos óxidos utilizados para a produção das ferritas dessa série.

Composto	Massa Fe_2O_3	Massa NiO	Massa ZnO	Massa In_2O_3	Massa Gd_2O_3
$Ni_{0,6}Zn_{0,3}In_{0,1}Fe_2O_4$ (x=0,4)	0,3924 g	0,1101 g	0,0599 g	0,0203 g	---------
$Ni_{0,6}Zn_{0,3}Gd_{0,1}Fe_2O_4$ (x=0,4)	0,3924 g	0,1101 g	0,0599 g	---------	0,0445 g

5.5.1 Difração de raios x

As amostras foram submetidas à temperatura de 1000^0 C no intervalo de tempo de 12h e analisadas para a confirmação da cristalização e a formação da fase esperada. Na FIGURA 5.24 o padrão de difração com a fase indexada.

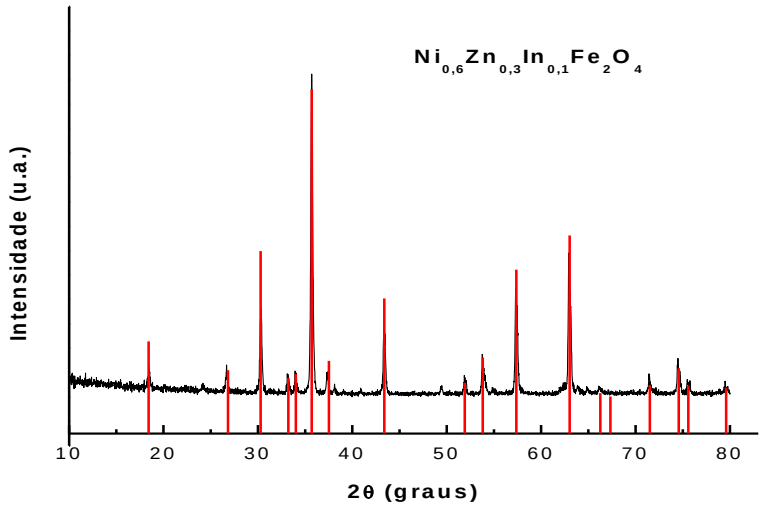


FIGURA 5.24 – Padrão de difração da ferrita $Ni_{0,6}Zn_{0,3}In_{0,1}Fe_2O_4$ com a fase indexada.

Na FIGURA 5.25 pode-se notar o padrão de difração com a fase indexada.

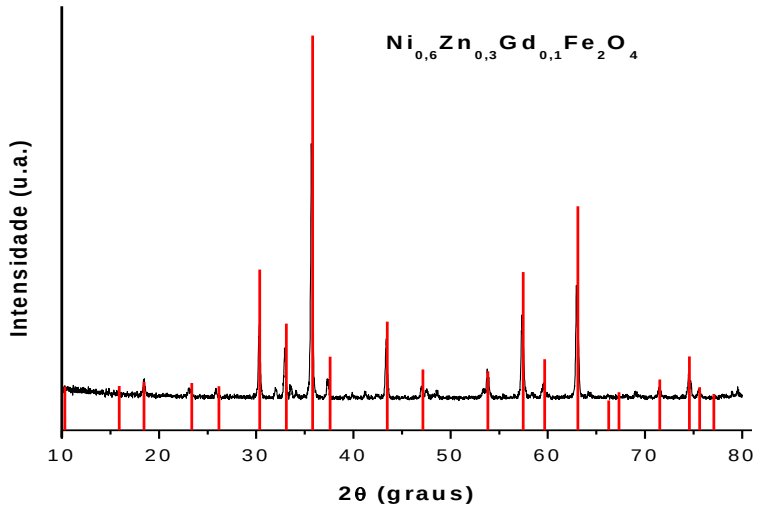


FIGURA 5.25 – Padrão de difração da ferrita $Ni_{0,6}Zn_{0,3}Gd_{0,1}Fe_2O_4$ com a fase indexada.

5.5.2 Medidas magnéticas

Os comportamentos magnéticos das amostras da série $Ni_{1-x}Zn_{x-0,1}In_{x-0,3}Fe_2O_4$ e $Ni_{1-x}Zn_{x-0,1}Gd_{x-0,3}Fe_2O_4$ (x = 0,4) também foram determinados por meio das curvas de magnetização obtidas a partir do Magnetômetro MPMS (SQUID) que fornece a variação da magnetização em função da variação do campo magnético aplicado H. A partir dessas curvas, pode-se determinar os valores da magnetização de saturação (M_S). Todas as medidas foram realizadas a T = 300K.

Tais curvas obtidas são apresentadas e evidenciam a característica de material magnético mole para todas as ferritas da série.

A FIGURA 5.26 mostra as curvas de magnetização das amostras e suas respectivas magnetizações de saturação (M_s).

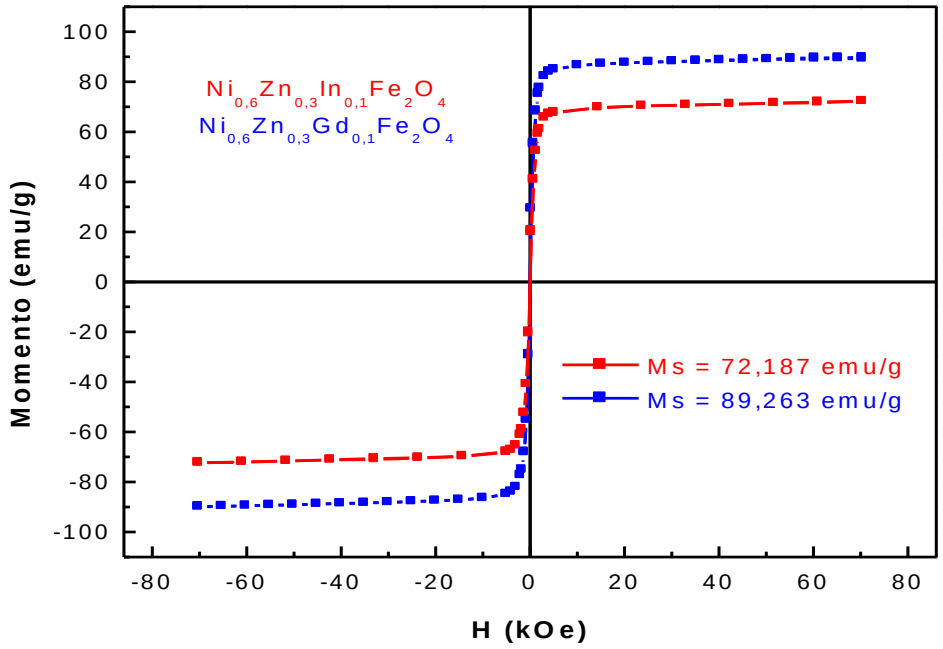


FIGURA 5.26 – Curvas de histerese de ferritas da série $Ni_{1-x}Zn_{x-0,1}In_{x-0,3}Fe_2O_4$ e $Ni_{1-x}Zn_{x-0,1}Gd_{x-0,3}Fe_2O_4$ para x = 0,4.

As curvas da permeabilidade magnética inicial, feitas com as amostras virgens, são apresentadas na FIGURA 5.27. Nota-se que após a desmagnetização (H = 0), a magnetização cai à zero.

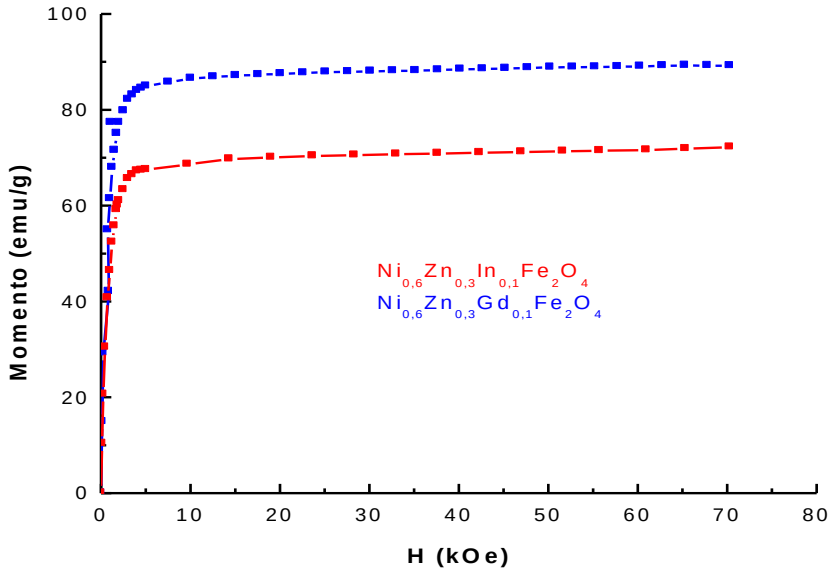


FIGURA 5.27 - Curvas da permeabilidade inicial de amostras da série $Ni_{1-x}Zn_{x-0,1}In_{x-0,3}Fe_2O_4$ e $Ni_{1-x}Zn_{x-0,1}Gd_{x-0,3}Fe_2O_4$ para x = 0,4.

5.5.3 Medidas de microscopia

As medidas de microscopia óptica foram realizadas em um microscópio trinocular com luz polarizada da marca Olympus, modelo BX-51 (aumento de 10x a 5000x). O método de Scherrer não se mostrou compatível para a determinação do tamanho das partículas, pois estas possuem tamanho maior que 100 nm.

Foi utilizada uma escala de 0,01 mm (10 µm) e as imagens capturadas através de uma câmera CCD foram sobrepostas em um programa para estimar-se o tamanho médio das partículas, conforme FIGURA 5.28.

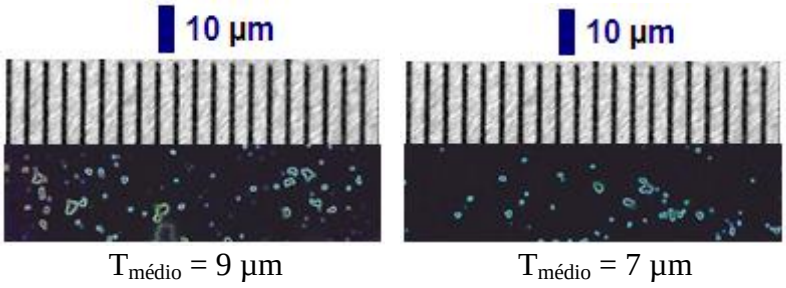


FIGURA 5.28 – Imagens de microscopia óptica de amostras de $Ni_{0,6}Zn_{0,3}In_{0,1}Fe_2O_4$ e $Ni_{0,6}Zn_{0,3}Gd_{0,1}Fe_2O_4$.

5.6 Caracterização das ferritas da série $Ni_{1-x}Zn_{x-0,15}In_{x-0,15}Fe_2O_4$ e $Ni_{1-x}Zn_{x-0,15}Gd_{x-0,15}Fe_2O_4$

Nessa última série, tem-se dois compostos para x=0,3: $Ni_{0,7}Zn_{0,15}In_{0,15}Fe_2O_4$ e $Ni_{0,7}Zn_{0,15}Gd_{0,15}Fe_2O_4$. O objetivo é alcançar valores de magnetização de saturação ainda maiores do que os já conseguidos.

Na TABELA 5.12 podemos ver as fórmulas dos compostos.

TABELA 5.12 – Série e valores de x.

Série	Valor de x
$Ni_{1-x}Zn_{x-0,15}In_{x-0,15}Fe_2O_4$	0,3
$Ni_{1-x}Zn_{x-0,15}Gd_{x-0,15}Fe_2O_4$	0,3

A técnica de preparação utilizada foi a mesma, a de reação de estado sólido e a temperatura de calcinação foi de 1000^0 C por 12 h, aproveitando os resultados dos estudos anteriores, já que se apresentou como a melhor alternativa.

Com a adição de In_2O_3 e Gd_2O_3 nas proporções estequiométricas apropriadas espera-se um aumento na magnetização líquida do composto, resultando em uma magnetização de saturação mais elevada.

A TABELA 5.13 mostra as massas dos óxidos utilizados para a produção das ferritas dessa série.

Esses novos produtos foram submetidos à caracterização das fases também por difração de raios x, medidas de magnetização e microscopia óptica.

TABELA 5.13 – Massas dos óxidos utilizados para a produção das ferritas dessa série.

Composto	Massa Fe_2O_3	Massa NiO	Massa ZnO	Massa In_2O_3	Massa Gd_2O_3
$Ni_{0,7}Zn_{0,15}In_{0,15}Fe_2O_4$ (x=0,3)	0,3924 g	0,1285 g	0,0299 g	0,0305 g	---------
$Ni_{0,7}Zn_{0,15}Gd_{0,15}Fe_2O_4$ (x=0,3)	0,3924 g	0,1285 g	0,0299 g	---------	0,0667 g

5.6.1 Difração de raios x

As amostras foram submetidas à temperatura de 1000^0 C no intervalo de tempo de 12h e analisadas para a confirmação da cristalização e a formação da fase esperada. Na FIGURA 5.29 tem-se o padrão de difração da ferrita $Ni_{0,7}Zn_{0,15}In_{0,15}Fe_2O_4$ com a fase indexada.

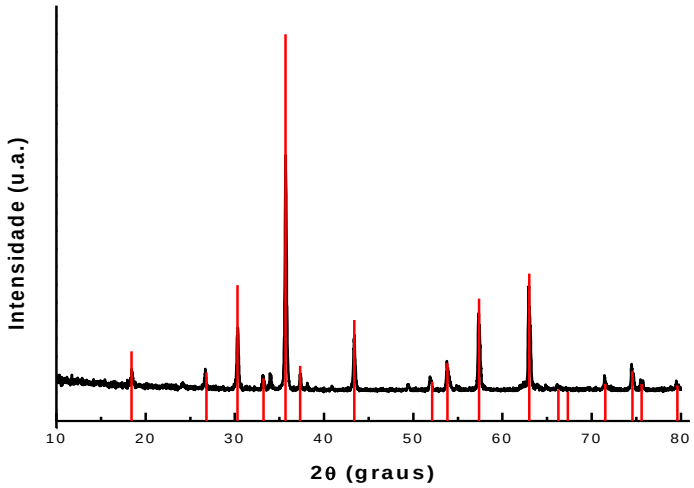


FIGURA 5.29 – Padrão de difração da ferrita $Ni_{0,7}Zn_{0,15}In_{0,15}Fe_2O_4$ com a fase indexada.

Na FIGURA 5.30 tem-se o padrão de difração da ferrita $Ni_{0,7}Zn_{0,15}Gd_{0,15}Fe_2O_4$ com a fase indexada.

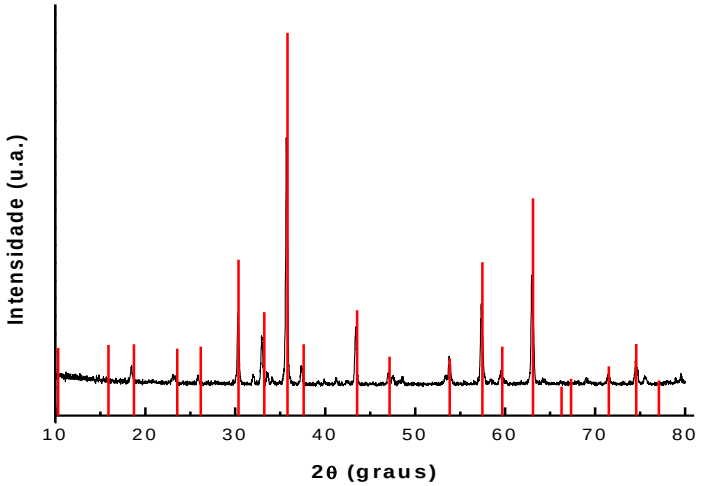


FIGURA 5.30 – Padrão de difração da ferrita $Ni_{0,7}Zn_{0,15}Gd_{0,15}Fe_2O_4$ com a fase indexada.

5.6.2 Medidas magnéticas

Os comportamentos magnéticos das amostras da série $Ni_{1-x}Zn_{x-0,15}In_{x-0,15}Fe_2O_4$ e $Ni_{1-x}Zn_{x-0,15}Gd_{x-0,15}Fe_2O_4$ (x = 0,3) foram determinados por meio das curvas de magnetização obtidas a partir do Magnetômetro MPMS (SQUID) que fornece a variação da magnetização em função da variação do campo magnético aplicado H. A partir dessas curvas, pode-se determinar os valores da magnetização de saturação (M_S). Todas as medidas foram realizadas a T = 300K.

Tais curvas obtidas são apresentadas e evidenciam a característica de material magnético mole para todas as ferritas da série.

A FIGURA 5.31 mostra as curvas de magnetização das amostras e suas respectivas magnetizações de saturação (M_s).

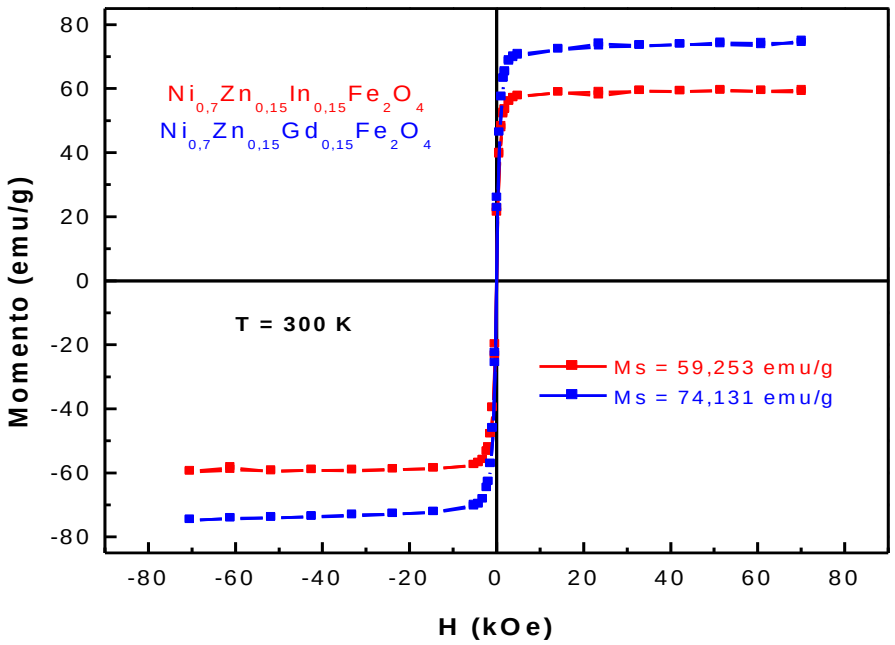


FIGURA 5.31 Curvas de histerese de ferritas da série $Ni_{1-x}Zn_{x-0,15}In_{x-0,15}Fe_2O_4$ e $Ni_{1-x}Zn_{x-0,15}Gd_{x-0,15}Fe_2O_4$ para x = 0,3.

As curvas da permeabilidade magnética inicial, feitas com as amostras virgens, são apresentadas na FIGURA 5.32. Nota-se que após a desmagnetização (H = 0), a magnetização cai à zero.

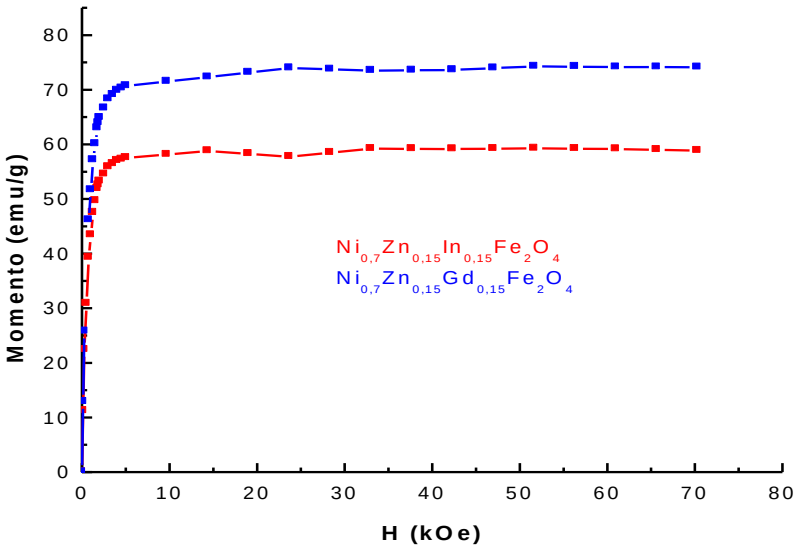


FIGURA 5.32 - Curvas da permeabilidade inicial de amostras da série $Ni_{1-x}Zn_{x-0,15}In_{x-0,15}Fe_2O_4$ e $Ni_{1-x}Zn_{x-0,15}Gd_{x-0,15}Fe_2O_4$ para x = 0,3.

Na FIGURA 5.33 tem-se a síntese da magnetização de saturação das três séries, em um total de seis amostras, com seus respectivos valores.

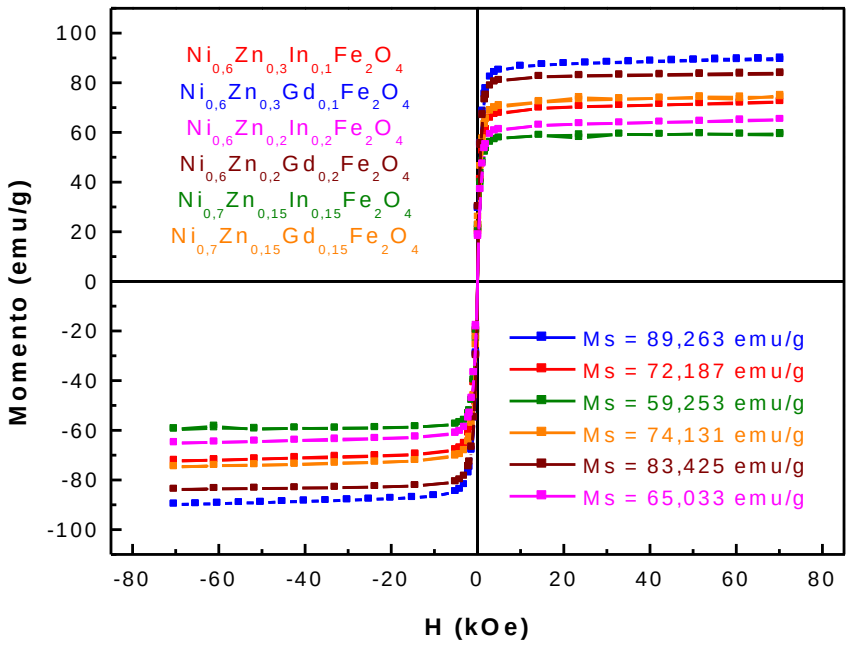


FIGURA 5.33 - Curvas de histerese sobrepostas mostrando a magnetização de saturação com os valores das seis amostras anteriores.

A FIGURA 5.34 mostra os valores da magnetização de saturação por molécula nos compostos.

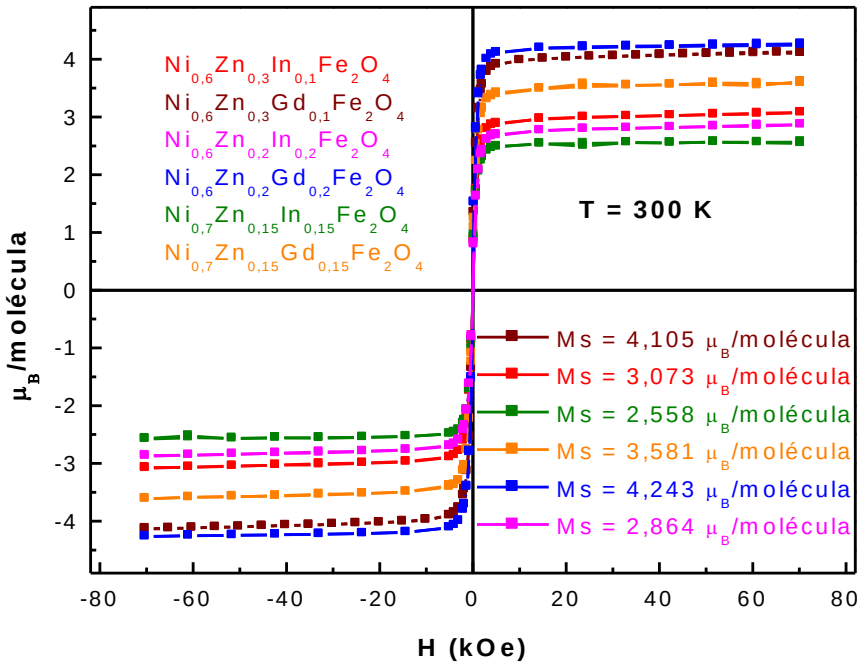


FIGURA 5.34 – Valores da magnetização de saturação por molécula.

Através das curvas de magnetização, pode-se estimar a desordem catiônica nos compostos da série dopada com Gd, por ter maior importância no trabalho já que possui maior magnetização de saturação, conforme TABELA 5.14, baseado no livro texto [CULLITY, B. D. 1972, pág. 187].

TABELA 5.14 – Desordem catiônica estimada para a série dopada com Gd.

Composto	Estrutura	Estimado	Momento calculado (μ_B/molécula)
$0,6{\cdot}NiO{\cdot}Fe_2O_3$ $0,1{\cdot}GdO{\cdot}Fe_2O_3$ $0,3{\cdot}ZnO{\cdot}Fe_2O_3$	Inversa Inversa Normal	$0,6{\cdot}NiFe_2O_4$ $0,1{\cdot}GdFe_2O_4$ $0,3{\cdot}Zn_{0,82}Fe_{0,18}(Fe_{0,82}Zn_{0,18})_2O_4$	4,090
$0,7{\cdot}NiO{\cdot}Fe_2O_3$ $0,15{\cdot}GdO{\cdot}Fe_2O_3$ $0,15{\cdot}ZnO{\cdot}Fe_2O_3$	Inversa Inversa Normal	$0,7{\cdot}NiFe_2O_4$ $0,15{\cdot}GdFe_2O_4$ $0,15{\cdot}Zn_{0,84}Fe_{0,16}(Fe_{0,84}Zn_{0,16})_2O_4$	3,590
$0,6{\cdot}NiO{\cdot}Fe_2O_3$ $0,2{\cdot}GdO{\cdot}Fe_2O_3$ $0,2{\cdot}ZnO{\cdot}Fe_2O_3$	Inversa Inversa Normal	$0,6{\cdot}NiFe_2O_4$ $0,2{\cdot}GdFe_2O_4$ $0,2{\cdot}Zn_{0,88}Fe_{0,12}(Fe_{0,88}Zn_{0,12})_2O_4$	4,240

Comparamos os resultados calculados e medidos da magnetização de saturação por molécula, os mesmos estão apresentados na TABELA 5.15.

TABELA 5.15 – Resultados dos valores dos momentos calculados e medidos.

Momento calculado (μ_B/molécula)	Momento medido (μ_B/molécula)
4,090	4,105
3,590	3,581
4,240	4,243

Na FIGURA 5.35 tem-se a resposta da magnetização de saturação das amostras anteriores virgens a baixos campos aplicados, evidenciando a potencialidade dessas ferritas em serem usadas como núcleos em transformadores de indução.

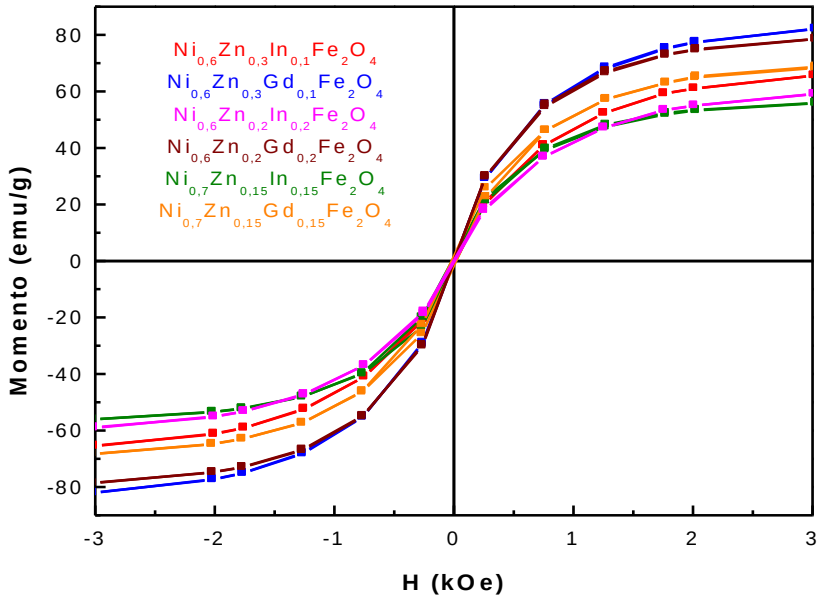


FIGURA 5.35 – Resposta da magnetização a baixos campos aplicados.

Os gráficos sobrepostos da permeabilidade magnética inicial das amostras das três séries anteriores são mostrados na FIGURA 5.36.

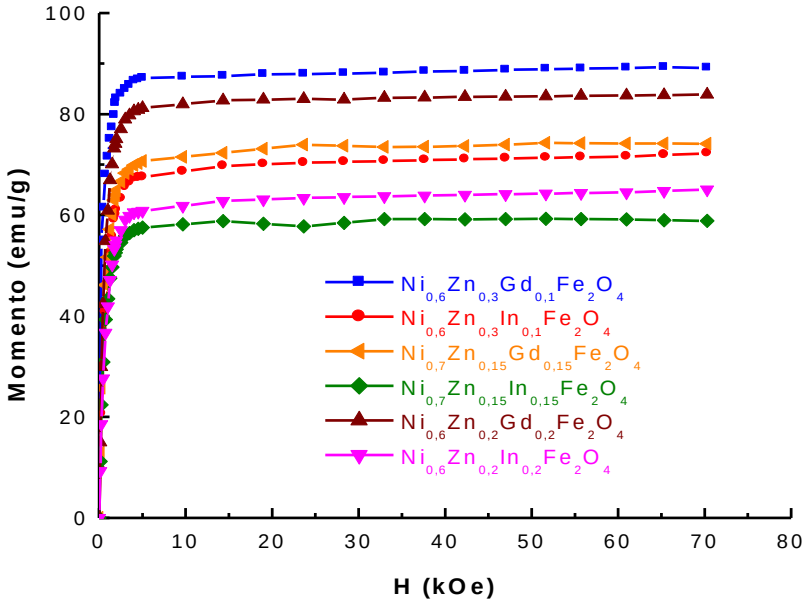


FIGURA 5.36 - Curvas sobrepostas da permeabilidade inicial de amostras das três séries, sintetizando a permissividade inicial de tais compostos.

A FIGURA 5.37 mostra todos os resultados alcançados da magnetização de saturação nas ferritas com diferentes concentrações dos dopantes.

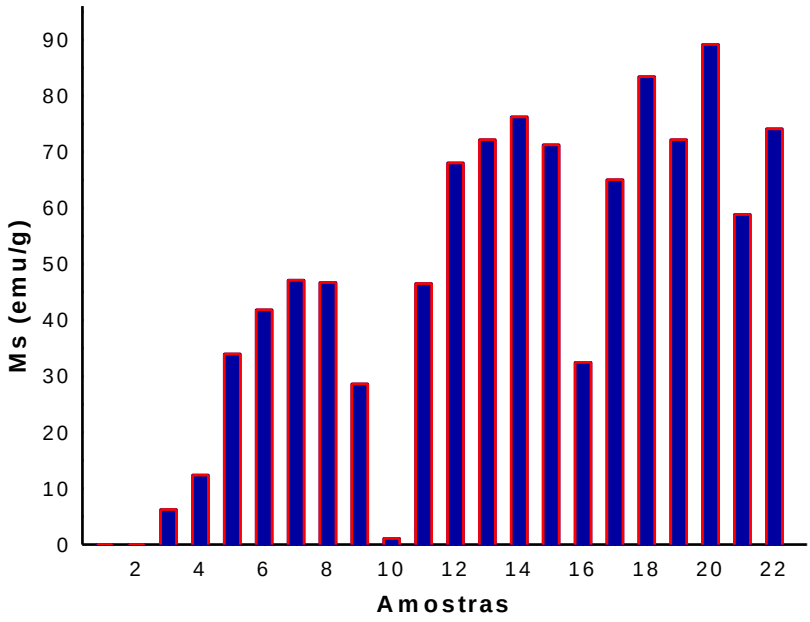


FIGURA 5.37 – Magnetização de saturação de todas as amostras.

A TABELA 5.16 compara os resultados da magnetização de saturação de todas as ferritas produzidas.

TABELA 5.16 – Comparação dos valores de M_s de todas as ferritas produzidas.

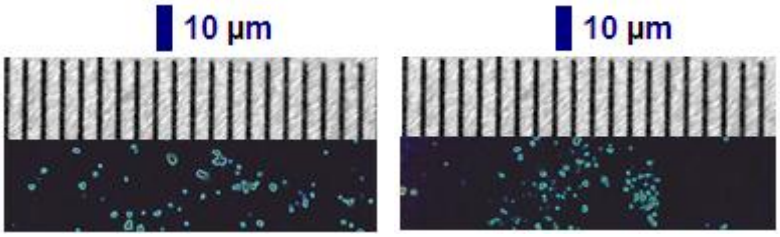
Ferrita	*M_s (emu/g)*
$NiFe_2O_4$ (1)	0,015
$NiFe_2O_4$ (2)	0,021
$NiFe_2O_4$ (3)	6,244
$NiFe_2O_4$ (4)	12,387
$NiFe_2O_4$ (5)	33,973
$NiFe_2O_4$ (6)	41,832
$NiFe_2O_4$ (7)	***47,839***
$NiFe_2O_4$ (8)	46,568
$NiFe_2O_4$ (9)	28,638
$NiFe_2O_4$ (10)	1,115
$Ni_{0,9}Zn_{0,1}Fe_2O_4$ (1)	46,180
$Ni_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$ (2)	67,876
$Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ (3)	72,623
$Ni_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$ (4)	***76,254***
$Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ (5)	70,595
$Ni_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$ (6)	32,578
$Ni_{0,6}Zn_{0,2}In_{0,2}Fe_2O_4$ (1)	65,033
$Ni_{0,6}Zn_{0,2}Gd_{0,2}Fe_2O_4$ (2)	83,425
$Ni_{0,6}Zn_{0,3}In_{0,1}Fe_2O_4$ (3)	72,187
$Ni_{0,6}Zn_{0,3}Gd_{0,1}Fe_2O_4$ (4)	***89,263***
$Ni_{0,7}Zn_{0,15}In_{0,15}Fe_2O_4$ (5)	59,253
$Ni_{0,7}Zn_{0,15}Gd_{0,15}Fe_2O_4$ (6)	74,131

Os valores destacados indicam o melhor resultado em cada série.

5.6.3 Medidas de microscopia

As medidas de microscopia óptica foram realizadas em um microscópio trinocular com luz polarizada da marca Olympus, modelo BX-51 (aumento de 10x a 5000x). O método de Scherrer não se mostrou compatível para a determinação do tamanho das partículas, pois estas possuem tamanho maior que 100 nm.

Foi utilizada a mesma escala de 0,01 mm (10 µm) e as imagens capturadas através de uma câmera CCD foram sobrepostas em um programa para estimar-se o tamanho médio das partículas, conforme FIGURA 5.38.



$T_{médio}$ = 7 µm $T_{médio}$ = 5 µm

FIGURA 5.38 – Imagens de microscopia óptica de amostras de $Ni_{0,7}Zn_{0,15}In_{0,15}Fe_2O_4$ e $Ni_{0,7}Zn_{0,15}Gd_{0,15}Fe_2O_4$.

5.7 Caracterização de núcleos comerciais

Os núcleos comerciais de ligas especiais de materiais magneticamente moles (também conhecidos como núcleos em pó, do inglês “powder cores”) podem ser encontrados de diferentes formas e diâmetros, como anéis e estruturas em forma de “E” e “I”, principalmente. Algumas ilustrações de tais materiais se encontram na FIGURA 5.39, que têm aplicações em transformadores, bobinas de carga, amplificadores magnéticos, relês sensíveis e magnetômetros de núcleos saturados.

FIGURA 5.39 – Aspectos e formas de alguns núcleos comerciais.

Os diâmetros dos grãos variam de 50 à 100 µm e são prensados dando o aspecto final, conforme ilustração na FIGURA 5.40.

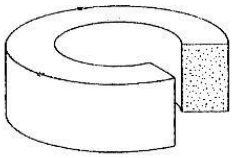


FIGURA 5.40 – Ilustração da constituição de um núcleo em pó.

5.7.1 Difração de raios x

Os padrões de difração de raios x da FIGURA 5.41 foram feitos com o intuito não de se conhecer a(s) fase(s) constituinte(s) das amostras, mas sim para comparar se os três núcleos comerciais escolhidos eram compatíveis entre si para os testes da magnetização de saturação e permissividade inicial realizados em seguida.

Os núcleos foram esmagados em uma prensa hidráulica e o pó coletado foi peneirado para que o tamanho dos grãos fossem compatíveis com as nossas amostras. Em seguida, o pó foi fixado na lâmina pelo método usual para as medidas de raios x.

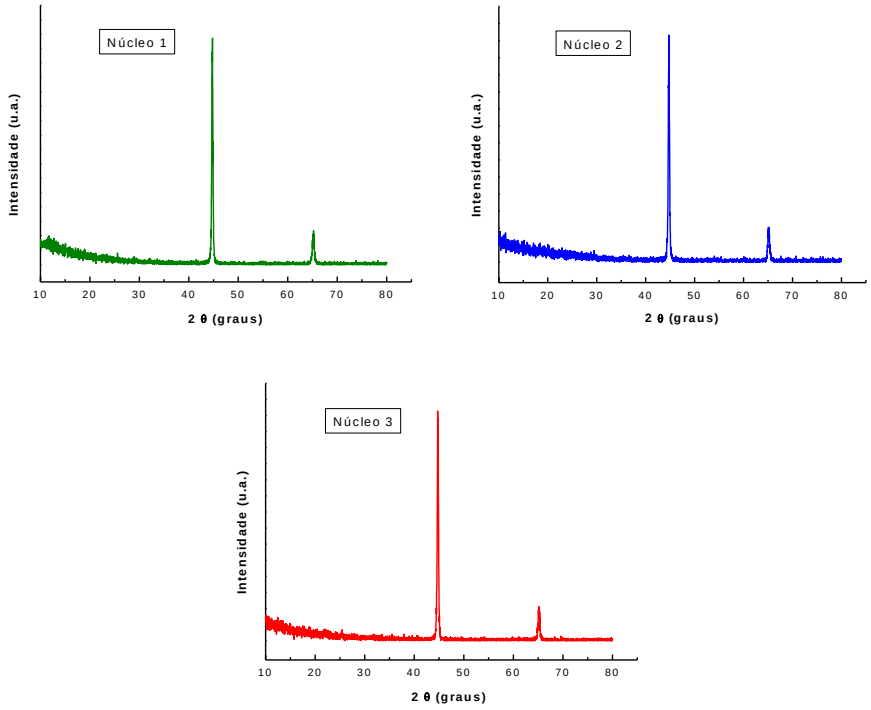


FIGURA 5.41 – Padrões de difração de três núcleos comerciais distintos.

5.7.2 Medidas magnéticas

Os comportamentos magnéticos dos referidos núcleos comerciais foram determinados por meio das curvas de magnetização obtidas a partir do Magnetômetro MPMS (SQUID) que fornece a variação da magnetização em função da variação do campo magnético aplicado H. A partir dessas curvas, podemos determinar os valores da magnetização de saturação (M_S). Todas as medidas foram realizadas a T = 300K.

Tais curvas de histerese obtidas são apresentadas e evidenciam a característica de material magnético mole para todas as ferritas da série.

A FIGURA 5.42 mostra as curvas de magnetização das amostras e suas respectivas magnetizações de saturação (M_s).

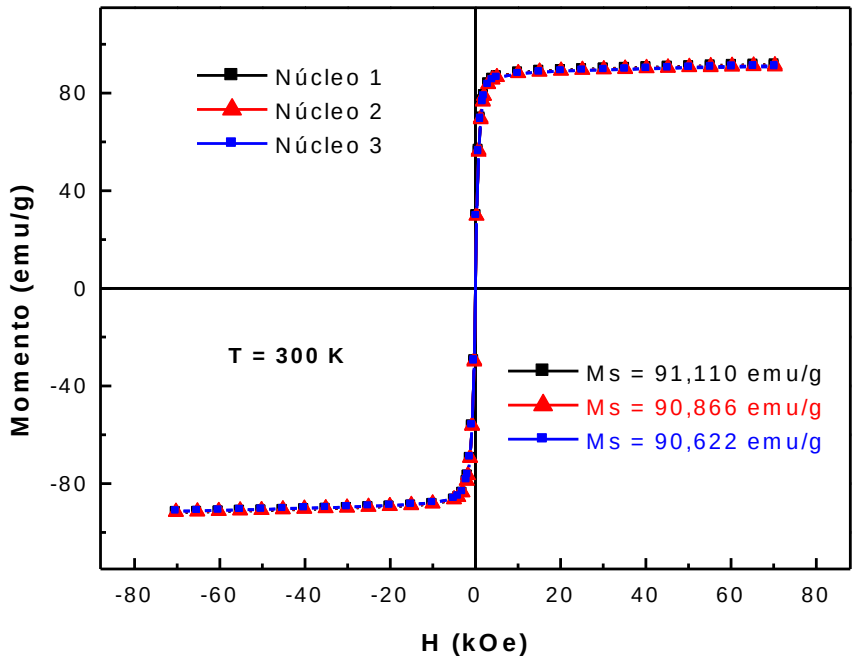


FIGURA 5.42 - Curvas de histerese de amostras de núcleos comerciais

A FIGURA 5.43 mostra a resposta da magnetização de saturação quando o material é submetido a um baixo campo magnético.

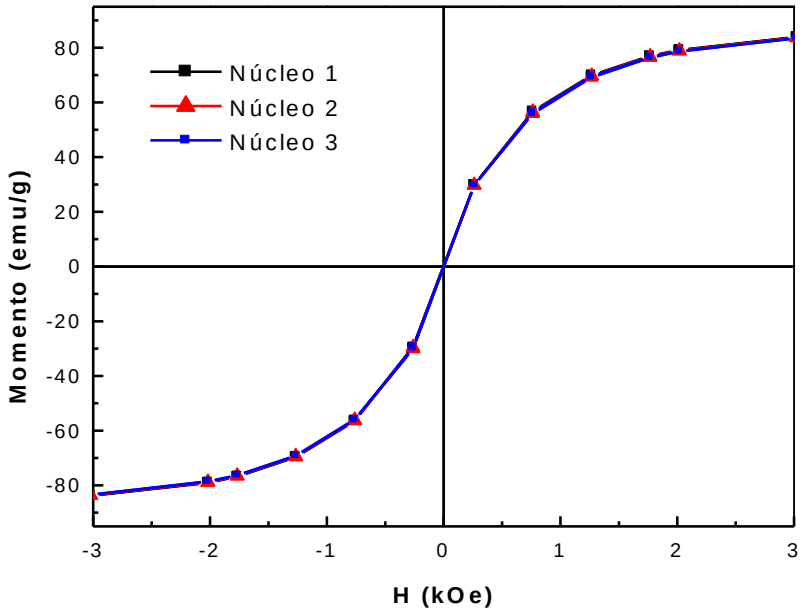


FIGURA 5.43 – Resposta da magnetização a baixos campos aplicados em núcleos comerciais.

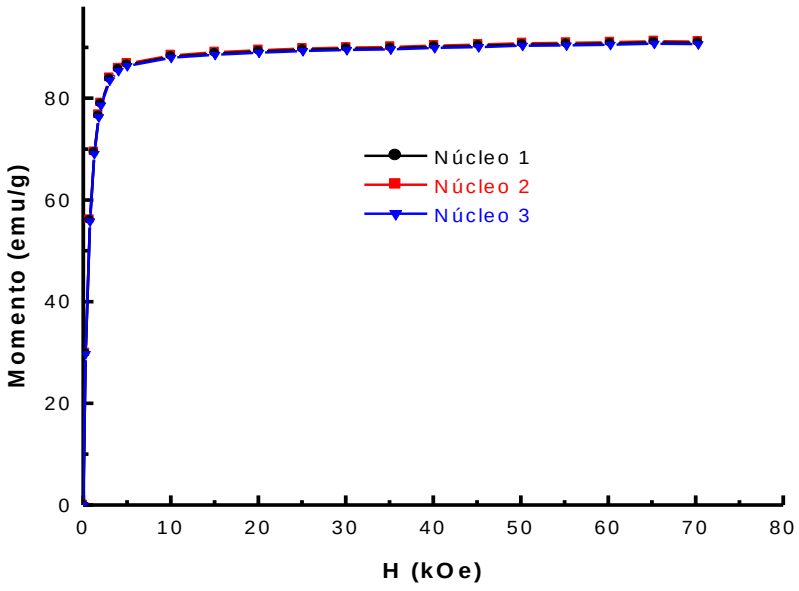


FIGURA 5.44 - Curvas da permeabilidade inicial de três núcleos comerciais.

A TABELA 5.17 mostra o melhor resultado da magnetização de saturação dentre todas as ferritas produzidas e a média dos três resultados da magnetização de saturação das amostras comerciais.

TABELA 5.17 – Comparação do maior valor de M_s das ferritas produzidas e a comparação com a média das amostras comerciais.

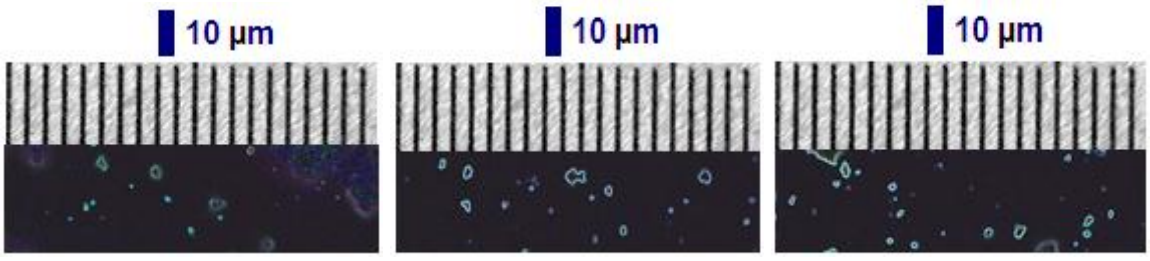
Ferrita	*M_s (emu/g)*
$Ni_{0,6}Zn_{0,3}Gd_{0,1}Fe_2O_4$	89,263
Núcleo comercial (*média*)	90,866

O valor encontrado é 1,76% menor que o valor da média dos núcleos comerciais.

5.7.3 Medidas de microscopia

As medidas de microscopia óptica foram realizadas em um microscópio trinocular com luz polarizada da marca Olympus, modelo BX-51 (aumento de 10x a 5000x). O método de Scherrer não se mostrou compatível para a determinação do tamanho das partículas, pois estas possuem tamanho maior que 100 nm.

Foi utilizada uma escala de 0,01 mm (10 µm) e as imagens capturadas através de uma câmera CCD foram sobrepostas em um programa para estimar-se o tamanho médio das partículas, conforme podemos observar na FIGURA 5.45.



$T_{médio}$ = 7 µm $T_{médio}$ = 9 µm $T_{médio}$ = 8 µm

FIGURA 5.45 – Imagens de microscopia óptica de amostras de núcleos comerciais.

6 CONCLUSÕES

Na formação da ferrita pura, não houve diferença nos padrões de difração quanto ao tempo de sinterização (12h e 48h) em 700, 800, 900 e 1000 graus Celsius. Na amostra em 1100^0 C os padrões de difração tiveram resultados diferentes, evidenciando o aparecimento de outra fase indesejável.

A fase única desejada só foi encontrada com os parâmetros de 1000° C por 12h e 48h de tratamento térmico, ficando bem claro a forte dependência da temperatura com os valores mais altos de magnetização de saturação.

Na série dopada com zinco, a magnetização sofre forte influência da relação Ni:Zn e se mostra maior em relação às amostras puras no intervalo de x = 0,2 a 0,5. O melhor resultado alcançado foi na proporção para x = 0,4, ou $Ni_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$.

A terceira etapa consistiu em inserir novos dopantes no composto $Ni_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$ para aumentar o valor da magnetização de saturação, sendo conseguido êxito em duas amostras com gadolínio.

Comparando-se com valores de núcleos comerciais, observamos um resultado bem próximo ao da magnetização de saturação, evidenciando a potencialidade do material em ser utilizado como núcleo de indução, já que mostrou alta permeabilidade a baixos campos aplicados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A. C. L. A. PAIVA, V. J. SILVA, D. A. VIEIRA, L. GAMA, A. C. F. M. COSTA. **Síntese e caracterização de pós de ferrita Mn-Zn: efeito da substituição do Mn^{2+} pelo Fe^{2+} e da quantidade de H_2O.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.3.1 (2008) 25-30.

A.M. ABDEEN, **Electric conduction in Ni-Zn ferrites.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials 185 (1998) 199-206.

A.T. RAGHAVENDER, DAMIR PAJIC, KRESO ZADRO, TOMISLAV MILEKOVIC, **Synthesis and magnetic properties of $NiFe_{2-x}Al_xO_4$ nanoparticles.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials 316 (2007) 1–7.

AZÁROFF, L.V.; **Elements of X-ray Cristallography.** McGraw Hill, 1968.

BOZORTH, R.M. **Ferromagnetism.** Editora IEEE Press, 1993.

CALLISTER JR, W. D.; **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução.** 7ª edição, Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CAMILO, R.L. **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto recobertas por 3-aminopropil trietoxissilano para uso como material híbrido em nanotecnologia.** Tese (doutorado) Universidade de São Paulo, 2006.

CULLITY, B. D. **Introduction to magnetic materials.** Addison Wesley Publishing Company, 1972.

CULLITY, B.D. **Elements of X-rays diffraction.** Addison Wesley Publishing Company, 1972.

DUQUE, J.G.S., SOUZA, E.A., MENESES, C.T., KUBOTA, L. **Magnetic properties of $NiFe_2O_4$ nanoparticles produced by a new chemical method.** Physica B 398 (2007) 287–290.

F.S. LI, L. WANG, J.B. WANG, Q.G. ZHOU, X.Z. ZHOU, H.P. KUNKEL, G. WILLIAMS, **Site preference of Fe in nanoparticles of $ZnFe_2O_4$.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials 268 (2004) 332–339.

G.F. GOYA, H.R. RECHENBERG. **Magnetic properties of $ZnFe_2O_4$ synthesized by ball milling.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials 203 (1999) 141-142.

GAGAN DIXIT, J P SINGH, R C SRIVASTAVA, H M AGRAWAL, R J CHOUDHARY & AJAY GUPTA. **Structural and magnetic behaviour of $NiFe_2O_4$ thin film grown by pulsed laser deposition.** Indian Journal of Pure & Applied Physics. Vol. 48, April 2010, pp. 287-291.

GUIMARÃES, A. P. **Propriedades magnéticas de sistemas granulares.** Revista Brasileira de ensino de física, V. 22(3), p. 387-395, 2000.

HARRIS, K.D.M., **Crystal Structure Determination from Powder Diffraction Data,** Chem. Mater., 8, 2554-2570, 1996.

HONGXIA WANG, FALING ZHANG, WEI ZHANG, XIANJIE WANG, ZHE LU, ZHENGNAN QIAN, YU SUI, DAWEI DONG, WENHUI SU. **The effect of surface modification on the morphology and magnetic properties of $NiFe_2O_4$ nanoparticles.** Journal of Crystal Growth 293 (2006) 169–174.

J.H. HE, S.L.YUAN, S.Y.YIN, K.L.LIU, P.LI, C.H.WANG, L.LIU, J.Q.LI, Z.M.TIAN. **Analysis of Exchange bias effect of $NiO+NiFe_2O_4$ composites.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials 322 (2010) 79–83.

JING JIANG, LUN-HONG AI, LIANG-CHAO LI, HUI LIU, **Facile fabrication and characterization of $NiFe_2O_4$/ZnO hybrid nanoparticles.** Journal of Alloys and Compounds 484 (2009) 69–72.

JUN WANG. **Prepare highly crystalline $NiFe_2O_4$ nanoparticles with improved magnetic properties.** Materials Science and Engineering B 127 (2006) 81–84.

KNOBEL, M.; GOYA, G.F. **Ferramentas magnéticas na escala do átomo.** Scientific American Brasil, p. 58-66, 2004.

L. LIN, K.H. HSU, J.G. LIN, **Doping effects on the magnetic resonance of $ZnFe_2O_4$ and $NiFe_2O_4$.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials 304 (2006) e467–e469.

LELIS, M.F.F. **Ferritas dopadas com níquel ou cobalto: síntese, caracterização e ação catalítica na oxidação do monóxido de carbono.** Tese (doutorado) Universidade Federal de Minas Gerais, 2003.

MANSOUR AL-HAJ, **Structural characterization and magnetization of $Mg_{0.7}Zn_{0.3}Sm_xFe_{2-x}O_4$ ferrites.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials 299 (2006) 435–439.

MATHEW GEORGE, ASHA MARY JOHN, SWAPNA S. NAIR, P.A. JOY, M.R. ANANTHARAMAN. **Finite size effects on the structural and magnetic properties of sol–gel synthesized $NiFe_2O_4$ powders.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials 302 (2006) 190–195.

Ordem magnética. Aspectos macroscópicos. Disponível em: http://www.if.ufrgs.br/~magusmao?FIP10604/texto16/texto16.html. Acesso em: 12 jul. 2009.

REZENDE, S.M.; **A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos.** Recife: Ed. Universitária UFPE, 1996.

SASAKI, J.M., e Bleicher, L., **"Introdução à Difração de Raios x em Cristais",** 2000, disponível em <www.fisica.ufc.br/raiosx/download/apostila.pdf> acesso em 14 de jul. 2009.

SKOOG, D. A.; Nieman, T.A.; Holler, F.J. **Princípios de Análise Instrumental.** Bookman, 2005.

U. LACNJEVAC, B. M. JOVIC, V. M. MAKSIMOVIC, V. D. JOVIC. **An attempt to produce $NiFe_2O_4$ powder from electrodeposited Fe–Ni alloy powders by subsequent recrystallization in air.** J Appl Electrochem (2010) 40:701–708.

VAN VLACK, L.H., **Princípios de Ciência dos Materiais.** Ed. Blucher, 1986.

WILL, G. **Powder Diffraction - The Rietveld Method And The Two Stage Method.** Ed. Springer, 2006.

ZHOU XIN, HOU ZHI-LING, LI FENG. **Magnetic Properties of Ni-Zn Ferrite Prepared with the Layered Precursor Method.** CHIN. PHYS. LETT. Vol. 27, No. 11 (2010) 117501.