

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS
MATERIAIS PARA ENGENHARIA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS
E MAGNÉTICAS NO COMPOSTO $\text{BaNb}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$

Autor: **Marcelo Robert Fonseca Gontijo**

Orientador: **Professor Dr. Manoel Ribeiro da Silva**

Itajubá, Novembro de 2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS
MATERIAIS PARA ENGENHARIA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E
MAGNÉTICAS NO COMPOSTO $\text{BaNb}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia como requisito parcial à obtenção do título de *Mestre em Ciências dos Materiais para Engenharia*.

Autor: **Marcelo Robert Fonseca Gontijo**

Orientador: **Prof. Dr. Manoel Ribeiro da Silva**

Curso: **Mestrado em Ciências dos Materiais para Engenharia**

Área de Concentração: **Semicondutores e isolantes**

Itajubá, Novembro de 2007

MG - Brasil

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS
MATERIAIS PARA ENGENHARIA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E
MAGNÉTICAS NO COMPOSTO $\text{BaNb}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$

Dissertação aprovada pela banca examinadora em 23 de novembro de 2007,
conferindo ao autor o título de *Mestre em Ciências dos Materiais para Engenharia*.

Composição da Banca Examinadora

Prof. Manoel Ribeiro da Silva (Orientador) – ICE/UNIFEI.

Prof. Carlos Alberto Reis de Freitas – IEAv-CTA

Prof. Rossano Gimenes – ICE/UNIFEI

Dedicatória

Primeiramente dedico esse trabalho a Deus por sempre colocar pessoas bacanas em minha vida.

Aos meus pais, Vandeir e Leni, que é a razão da minha energia, essa essência da mágica de persistência e luta.

Aos meus irmãos, Júnior e Samara, meus avôs e avós, tios e tias, primos e primas, amigos que sempre me apoiaram.

A minha namorada Eloísa pelo carinho e compreensão.

Agradecimentos

Ao meu Orientador Dr. Manoel Ribeiro da Silva, mais que um orientador, uma pessoa com grande senso de amizade, um professor no sentido profundo da palavra.

Aos professores da UNIFOR/MG, Dr. Carlos Bernardes Rosa Júnior (Diguí), Dr. Marley (Bob) e Dr. Aladir.

Aos professores do ICE, Dr. Piotr Trzesniak, Dr. Alvaro A. A. de Queiroz, Dr. Écio José França, Dr. Rossano Gimenes, Dr. Demétrio A. Werner Soares e ao professor Dr. Carlos Alberto Reis de Freitas do IEAv-CTA pelo conhecimento compartilhado e oportunidades proporcionadas.

Aos docentes, colegas e funcionários do Instituto de Ciências Exatas da UNIFEI, e aos da PRPPG nas pessoas das Sras. Maria Auta e Margarete, pelo apoio fornecido, eterna boa vontade, e amizades conquistadas.

Aos meus colegas mestres Edison, Rodrigo, Ronaldo, Vander, Vivas, Vanessa e aos mestrandos, Carlos Alberto, Fabiana, Alessandra, Adelaine, Fabrício, Wagner e Alexandra, pelo permanente incentivo, colaboração, amizade, momentos de lazer e convívio profissional. Em especial, o grande Amauri Teixeira, que muito me auxiliou na solução dos problemas, que foram aparecendo ao longo do tempo.

Aos amigos JEDI'S, Reginaldo, Smera, Bia, Nirton, Alessandro e Thiago que sempre estiveram próximos na alegria e na tristeza.

Aos amigos de Divinópolis, em especial a Mariana, Zéis, Daniel, Fernanda e Leonardo.

A Capes pelo apoio financeiro.

Os grandes navegadores devem sua reputação aos temporais e as tempestades.

Epitarco

Resumo

Gontijo, Marcelo Robert Fonseca. (2007), Investigação das propriedades elétricas e magnéticas no composto $\text{BaNb}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, 104 p. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais para Engenharia, Cerâmicas) – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Itajubá.

As ferritas são materiais magnéticos classificados como ferrita mole e ferrita dura em função do seu campo coercivo. Elas possuem um vasto campo de aplicação em dispositivos eletrônicos devido a sua propriedade magnética e resistividade elétrica. O presente trabalho reporta a influência na substituição do Nb^3 na estrutura, nas propriedades magnéticas e elétricas da ferrita de Ba. Os sistemas preparados possuem fórmula química $\text{BaNb}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, $0.00 \leq x \leq 1.0$ sendo x variando de 0,02 a 0,1 para alta concentração de ferro e 0,2 a 1,0 para baixa concentração de ferro, sendo preparado usando a técnica da cerâmica convencional. Os compostos utilizados foram BaCO_3 , Fe_2O_3 e Nb_2O_3 , sendo pesados em proporção estequiométrica. As amostras foram calcinadas em atmosfera oxidante a 400°C por 6h, 600°C por 24h e sinterizada a 1000°C por 48h, usando o forno elétrico tipo Mufla. As propriedades da estrutura são investigadas usando difratograma de raios X (DRX) com radiação monocromática $\text{CuK}\alpha$ em 35kV e 40mA, sob o ângulo 2θ varrendo de 10° até 70° . As propriedades magnéticas dos pós tiveram as sua forma estudada pela curva de histerese usando o magnetômetro de amostra vibrante (MAV) com escala de 1×10^{-7} emu até 1000emu. As características importantes para um material magnético mole são: a indução de saturação B_S ou magnetização de saturação M_S , campo coercivo H_C , campo remanente M_R podendo ser visualizados na curva M-H, e a susceptibilidade magnética foi calculada usando a fórmula $\chi = dM/dH$. A dependência da temperatura com a condutividade elétrica para todas as composições foram as seguintes: 28°C , 50°C , 100°C , 150°C , 200°C e 250°C com o qual medimos a corrente elétrica em função da tensão aplicada ($I \times V$). Quando, mais de uma linha reta é visualizada com $\log \sigma$ versus $1000/T$ isto indica que mais de um mecanismo de condução está presente e a inclinação da reta nos dá a energia de ativação. O trabalho atual mostra também a variação da constante dielétrica em função de diferentes frequências. A análise de raios X indicou que as amostras são policristalinas. Na variação

dos parâmetros magnéticos, foi observado que com o aumento do nível da substituição do elemento químico há uma melhora dos parâmetros magnéticos. As medidas da condutividade elétrica mostraram que todas as amostras apresentaram características de um material semicondutor.

Palavra-chave: *ferrita, propriedades magnéticas, propriedades elétricas.*

Abstract

Gontijo, Marcelo Robert Fonseca. (2007), Investigation of the properties electrical and magnetic in the composite $\text{BaNb}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, 104 p. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais para Engenharia, Cerâmica) – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Itajubá.

The ferrites material magnetic are classified as soft ferrite and hard ferrite in function of its coercive field. They possess a vast field of application in electronic devices had its magnetic property and electric resistivity. This present work reports the influence of the Nb^3 substitution on the structural parameter, magnetic and electrical properties of Ba ferrite. The ferrite system $\text{BaNb}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, $0.00 \leq x \leq 1.0$ and the variation of x is in steps of 0.02 until 0.10 from higher iron concentration and from steps of 0.2 until 1.0 to low iron concentration, were prepared using the conventional ceramic technique. The composite utilized was BaCO_3 , Fe_2O_3 and Nb_2O_3 were weighed in stoichiometric proportion. The samples had been calcined in oxidant atmosphere in 400°C for 6h, 600°C for 24h and sintered at 1000°C for 48h, using an electrical furnace type Muffle. The structure properties are investigated using a X-ray diffraction (XRD) through the monochromatic radiation $\text{CuK}\alpha$ in 35kV and 40mA, under the 2θ angle with variation of 10° until 70° . The magnetic properties of powders have been studied from the hysteresis loops using a vibration sample magnetometer (VSM) with the variation of measurements is 1×10^{-7} emu until 1000emu. The important characteristics desired for a soft magnetic material are the induction saturation B_s or equivalent a magnetic saturation M_s , coercivity H_c , induction remained M_R all of which can be visualized in the M-H loop, and the magnetic susceptibility was calculated using the formula $\chi = dM/dH$. The temperature dependence of the electrical conductivity of different compositions has been investigated from temperature of 28°C , 50°C , 100°C , 150°C , 200°C and 250°C measurements using current versus voltage ($I \times V$). When, more than one straight line in variation of $\log \sigma$ with $1000/T$ is obtained indication the different conduction mechanisms and the slope of these lines given the activation energy. The present work shows also the variation of the dielectric constant as a function at different frequencies. The X-ray analysis showed that sample had a polycrystalline arrangement. The magnetic

variation parameters are better when the level of a chemical substitution is increased. Measurements of electrical conductivity showed a semiconductor behavior for all the samples.

Keywords: *ferrite, magnetic properties, electrical properties.*

Lista de figuras

Figura 1.1 - Estrutura esquemática do espinélio, esboçando os sítios tetraédricos, sítio A e octaédrico, sítio B.....	2
Figura 1.2 - Produção no mundo das ferritas magnéticas.....	7
Figura 2.1 - Processo simples de fabricação.....	13
Figura 2.2 - Estrutura cristalina: Configuração cúbica do espinélio.....	21
Figura 2.3 - Esquema dos domínios de um material ferromagnético ou ferrimagnético	25
Figura 2.4 – Curva de histereses magnética.....	27
Figura 2.5 – Esquema representativo de um defeito Schottky e um defeito Frenkel.....	31
Figura 2.6 – Semicondutores tipo <i>n</i>	37
Figura 2.7 – Semicondutores tipo <i>p</i>	38
Figura 3.1 – Almofariz representativo.....	44
Figura 3.2 - Balança analítica.....	45
Figura 3.3 – Pós das amostras confeccionadas.....	45
Figura 3.4 - Equipamento TGA METTLER modelo TG 50.....	46
Figura 3.5 - Prensa uniaxial manual Marconi MA 098/A.....	47
Figura 3.6 – Forno elétrico tipo Mufla (15x15x25).....	48
Figura 3.7 - Magnetômetro de amostra vibrante (MAV) marca LakeShore modelo 7410.....	49
Figura 4.1 - Análise TGA do sistema BNF100.....	53
Figura 4.2 - Tratamento e sinterização.....	54
Figura 4.3 – Espectros de difração de raios X das amostras de BaNbxFe _{2-x} O ₄ obtidas com radiação de CuK α à temperatura ambiente.....	55
Figura 4.4 – Espectros de difração de raios X das amostras de BaNbxFe _{2-x} O ₄ obtidas com radiação de CuK α à temperatura ambiente.....	56
Figura 4.5 (A) - Comparação entre as dependências das histereses magnéticas dos sistemas BNF00, BNF02, BNF04, BNF06, BNF08 e BNF10.....	57

Figura 4.5 (B) - Comparação entre as dependências das histereses magnéticas dos sistemas BNF10, BNF20, BNF40, BNF60, BNF80 e BNF100.....	58
Figura 4.6(A) - Magnetização remanente (M_R) e o campo coercivo (H_C) do sistema BNF00.....	59
Figura 4.6(B) - Magnetização remanente (M_R) e o campo coercivo (H_C) do sistema BNF02.....	59
Figura 4.6(C) - Magnetização remanente (M_R) e o campo coercivo (H_C) do sistema BNF04.....	60
Figura 4.6(D) - Magnetização remanente (M_R) e o campo coercivo (H_C) do sistema BNF06.....	60
Figura 4.6(E) - Magnetização remanente (M_R) e o campo coercivo (H_C) do sistema BNF08.....	61
Figura 4.6(F) - Magnetização remanente (M_R) e o campo coercivo (H_C) do sistema BNF10.....	61
Figura 4.6(G) - Magnetização remanente (M_R) e o campo coercivo (H_C) do sistema BNF20.....	62
Figura 4.6(H) - Magnetização remanente (M_R) e o campo coercivo (H_C) do sistema BNF40.....	62
Figura 4.6(I) - Magnetização remanente (M_R) e o campo coercivo (H_C) do sistema BNF60.....	63
Figura 4.6(J) - Magnetização remanente (M_R) e o campo coercivo (H_C) do sistema BNF80.....	63
Figura 4.6(K) - Magnetização remanente (M_R) e o campo coercivo (H_C) do sistema BNF100.....	64
Figura 4.7 - Magnetização Remanente (M_R) versus concentração (x).....	65
Figura 4.8 - Campo Coercivo (H_C) versus concentração (x).....	66
Figura 4.9 - Susceptibilidade magnética em função da concentração (x).....	67
Figura 4.10 - Magnetização de saturação (M_s) em função da concentração (x).....	68
Figura 4.11(A) – Curva IxV à temperatura ambiente para o sistema BNF00.....	71
Figura 4.11(B) – Curva IxV à temperatura ambiente para o sistema BNF02.....	72

Figura 4.11(C) – Curva IxV à temperatura ambiente para o sistema BNF04.....	72
Figura 4.11(D) – Curva IxV à temperatura ambiente para o sistema BNF06.....	73
Figura 4.11(E) – Curva IxV à temperatura ambiente para o sistema BNF08.....	73
Figura 4.11(F) – Curva IxV à temperatura ambiente para o sistema BNF10.....	74
Figura 4.11(G) – Curva IxV à temperatura ambiente para o sistema BNF20.....	74
Figura 4.11(H) – Curva IxV à temperatura ambiente para o sistema BNF40.....	75
Figura 4.11(I) – Curva IxV à temperatura ambiente para o sistema BNF60.....	75
Figura 4.11(J) – Curva IxV à temperatura ambiente para o sistema BNF80.....	76
Figura 4.11(K) – Curva IxV à temperatura ambiente para o sistema BNF100.....	76
Figura 4.12(A) – Curva (log IxV) sobre as temperaturas estudadas para o sistema BNF00.....	77
Figura 4.12(B) – Curva (log IxV) sobre as temperaturas estudadas para o sistema BNF02.....	78
Figura 4.12(C) – Curva (log IxV) sobre as temperaturas estudadas para o sistema BNF04.....	78
Figura 4.12(D) – Curva (log IxV) sobre as temperaturas estudadas para o sistema BNF06.....	79
Figura 4.12(E) – Curva (log IxV) sobre as temperaturas estudadas para o sistema BNF08.....	79
Figura 4.12(F) – Curva (log IxV) sobre as temperaturas estudadas para o sistema BNF10.....	80
Figura 4.12(G) – Curva (log IxV) sobre as temperaturas estudadas para o sistema BNF20.....	80
Figura 4.12(H) – Curva (log IxV) sobre as temperaturas estudadas para o sistema BNF40.....	81
Figura 4.12(I) – Curva (log IxV) sobre as temperaturas estudadas para o sistema BNF60.....	81
Figura 4.12(J) – Curva (log IxV) sobre as temperaturas estudadas para o sistema BNF80.....	82
Figura 4.12(K) – Curva (log IxV) sobre as temperaturas estudadas para o sistema BNF100.....	82

Figura 4.13 – Log ρ versus a composição (x) à temperatura ambiente.....	83
Figura 4.14(A) – Log da condutividade versus $1000/T$ para o sistema BNF00.....	84
Figura 4.14(B) – Log da condutividade versus $1000/T$ para o sistema BNF02.....	84
Figura 4.14(C) – Log da condutividade versus $1000/T$ para o sistema BNF04.....	85
Figura 4.14(D) – Log da condutividade versus $1000/T$ para o sistema BNF06.....	85
Figura 4.14(E) – Log da condutividade versus $1000/T$ para o sistema BNF08.....	86
Figura 4.14(F) – Log da condutividade versus $1000/T$ para o sistema BNF10.....	86
Figura 4.14(G) – Log da condutividade versus $1000/T$ para o sistema BNF20.....	87
Figura 4.14(H) – Log da condutividade versus $1000/T$ para o sistema BNF40.....	87
Figura 4.14(I) – Log da condutividade versus $1000/T$ para o sistema BNF60.....	88
Figura 4.14(J) – Log da condutividade versus $1000/T$ para o sistema BNF80.....	88
Figura 4.14(K) – Log da condutividade versus $1000/T$ para o sistema BNF100.....	89
Figura 4.15(A) - Comportamento da parte real sendo varrido pelas freqüências de 20Hz até 1MHz do sistema BNF00.....	92
Figura 4.15(B) - Comportamento da parte real sendo varrido pelas freqüências de 20Hz até 1MHz do sistema BNF02.....	92
Figura 4.15(C) - Comportamento da parte real sendo varrido pelas freqüências de 20Hz até 1MHz do sistema BNF04.....	93
Figura 4.15(D) - Comportamento da parte real sendo varrido pelas freqüências de 20Hz até 1MHz do sistema BNF06.....	93
Figura 4.15(E) - Comportamento da parte real sendo varrido pelas freqüências de 20Hz até 1MHz do sistema BNF08.....	94
Figura 4.15(F) - Comportamento da parte real sendo varrido pelas freqüências de 20Hz até 1MHz do sistema BNF10.....	94
Figura 4.15(G) - Comportamento da parte real sendo varrido pelas freqüências de 20Hz até 1MHz do sistema BNF20.....	95
Figura 4.15(H) - Comportamento da parte real sendo varrido pelas freqüências de 20Hz até 1MHz do sistema BNF40.....	95
Figura 4.15(I) - Comportamento da parte real sendo varrido pelas freqüências de 20Hz até 1MHz do sistema BNF60.....	96
Figura 4.15(J) - Comportamento da parte real sendo varrido pelas freqüências de	

20Hz até 1MHz do sistema BNF80.....	96
Figura 4.15(K) - Comportamento da parte real sendo varrido pelas frequências de 20Hz até 1MHz do sistema BNF100.....	97
Figura 4.16 - Dependência da constante dielétrica relativa em função da concentração (x) varrendo-se com as frequências.....	97

Lista de tabelas

Tabela 1.1 - Publicações sobre ferrita mole ISI Web.....	6
Tabela 2.1 - Distribuição de momentos magnéticos de spin para íons de Fe ³ e Fe ² em uma célula unitária de Fe ₃ O ₄	22
Tabela 2.2 - Valores típicos de condutividade elétrica.....	39
Tabela 4.1 – Sistemas estudados versus a relação (MxH) _{máx}	70
Tabela 4.2 - Energia de ativação de cada sistema.....	90

Lista de símbolos

n	Número quântico principal
L	Vetor do momento angular orbital
S	Módulo do momento do spin
m_s	Número quântico magnético do spin
\hbar	Constante de Planck normalizada
l	Número quântico azimutal
μ_b	Magnéton de Bohr
μ	Momento magnético de um átomo
$\hbar J$	Momento angular total
$\hbar L$	Momento angular orbital
$\hbar S$	Momento angular de spin
γ	Razão giromagnética ou razão magneto rotatória
g	Fator de desdobramento
A	Íon bivalente
B	Íon trivalente
α	Representa a fração dos íons de A
β	Representa a fração dos íons de B
μ_A	Média do momento magnético dos íons A
μ_B	Média do momento magnético dos íons B.
n	Número dos íons magnéticos por unidade de volume
M_A	Magnetização de A
M_B	Magnetização de B
M	Magnetização total
H_A	Campo molecular de A
H_B	Campo molecular de B
T_c	Temperatura de Curie
B_j	Função de Brillouin
C	Constante de Curie
k_B	Constante de Boltzmann
χ	Susceptibilidade magnética
μ	Permeabilidade magnética

Resumo	VII
Abstract	IX
Lista de figuras	XI
Lista de tabelas	XVI
Lista de símbolos	XVII
Capítulo 1 – Introdução	1
1.1 - Considerações iniciais	1
1.2 - Introdução	1
1.3 – Justificativa do tema proposto	2
1.3.1 - Algumas aplicações dos materiais utilizados	3
1.3.1.1 - Elemento bário	3
1.3.1.1.1 - Ocorrência	3
1.3.1.1.2 - Aplicações	4
1.3.1.2 - Elemento Nióbio	4
1.3.1.2.1 - Ocorrência	4
1.3.1.2.2 - Aplicações	5
1.3.2 – Interesse em pesquisar sobre ferrita	5
1.4 - Os objetivos específicos são os seguintes	7
1.5 – Referências	9

Capítulo 2 – Revisão da literatura	11
2.1 - Considerações iniciais	11
2.2 – Cerâmica (história)	11
2.3 - Campo de aplicações das cerâmicas	12
2.4 - Metalurgia do pó	12
2.4.1 Desenvolvimento histórico	12
2.4.2 Simples representação esquemática das etapas no processo de metalurgia do pó.	13
2.4.2.1 - Matéria prima	13
2.4.2.2 - Mistura dos pós	14
2.4.2.3 - Compactação	14
2.4.2.4 – Sinterização	14
2.4.2.5 - Produto sintetizado acabado	14
2.5 - Propriedades Magnéticas	15
2.5.1 – Introdução ao Magnetismo (magnetita)	15
2.5.2 – Origem do magnetismo (conceito básico)	16
2.5.2.1 – Momento angular de Spin do núcleo	16
2.5.2.2 – Momento angular orbital	16
2.5.2.3 – Momento angular intrínseco	17
2.5.2.4 – Variação do momento orbital induzido pela aplicação de um campo magnético	18
2.5.2.5 – Classificação das propriedades magnética	18
2.5.2.5.1 - Diamagnetismo	18

2.5.2.5.2 – Paramagnetismo	19
2.5.2.5.3 – Ferromagnetismo	20
2.5.2.5.4 – Antiferromagnetismo	20
2.5.2.4.5 – Ferrimagnetismo	20
2.5.3 - Teoria de Néel	23
2.5.4 - Temperatura de Curie	24
2.5.5 - Domínios magnéticos	25
2.5.6 - Curva de histereses	26
2.5.6.1 - Materiais magnéticos moles	28
2.5.6.1.1 - Aplicações com corrente alternada (C.A.)	28
2.5.6.1.2 - Aplicação com corrente contínua (C.C.)	29
2.5.6.2 - Materiais magnéticos duros	29
2.6 - Difração de raios X	29
2.7 - Defeitos pontuais e ligas	30
2.7.1 - Introdução	30
2.7.2 – Vacâncias na rede	31
2.8 - Interação elétron-fônon (Polaron)	32
2.9 - Propriedades Elétricas	32
2.9.1 – Introdução	32
2.9.2 – Banda de Energia	33
2.9.2.1 – Isolantes	33
2.9.2.2 – Semicondutores	34
2.9.2.3 - Condutores (metais)	34
2.9.2.4 – Semicondutividade	34

2.9.3 - Semicondução intrínseca e extrínseca	35
2.9.3.1 - Introdução	35
2.9.3.2 - Semicondutores puros ou <i>intrínsecos</i>	35
2.9.3.3 - Semicondutores <i>extrínsecos</i>	35
2.9.3.3.1 - Semicondutores extrínsecos tipo <i>n</i>	36
2.9.3.3.2 - Semicondutores extrínseco tipo <i>p</i>	37
2.9.4 - Modelo de condução	38
2.9.5 - Materiais dielétricos	40
2.9.6 – Referências	41
Capítulo 3 - Materiais e Métodos	43
3.1 - Considerações iniciais	43
3.2 – Procedência dos óxidos.	43
3.3 – Estequiometria	43
3.4 – Preparação dos compostos e análise térmica	43
3.5 – Preparação das pastilhas	46
3.6 – Tratamentos e sinterização das amostras	47
3.7 - Caracterizações utilizadas para este trabalho	48
3.7.1 - Caracterização por raios X	48
3.7.2 - Caracterização magnética	49
3.7.3 – Caracterização elétrica C.C.	50
3.7.4 - Caracterização elétrica C.A.	50
3.8 – Referências	52

Capítulo 4 – Resultados e Discussões	53
4.1 - Considerações iniciais	53
4.2 – Caracterização térmica (TGA), tratamentos e sinterização	53
4.3 - Caracterização por raios X	54
4.4 - Caracterização magnética	57
4.5 – Caracterização elétrica	70
4.5.1-Curva I xV com contato de prata	70
4.5.2 - Constante dielétrica relativa	91
4.6 – Referências	99
Capítulo 5 - Conclusão	101
5.1 - Considerações iniciais	101
5.2 – Conclusões	101
Capítulo 6 – Trabalhos Futuros	103
6.1 - Considerações iniciais	103
6.2 – Trabalhos futuros	103
Capítulo 7 – Trabalhos em Congresso	104

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Mauá –
Bibliotecária Margareth Ribeiro- CRB_6/1700

G641i

Gontijo, Marcelo Robert Fonseca

Investigação das propriedades elétricas e magnéticas no
composto $BaNb_xFe_{2-x}O_4$ / Marcelo Robert Fonseca Gontijo. --
Itajubá,(MG) : [s.n.], 2007.

104 p. : il.

Orientador : Prof. Dr. Manoel Ribeiro Silva.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Itajubá.

1. Ferrita. 2. Propriedades magnéticas. 3. Propriedades elé-
tricas. I. Silva, Manoel Ribeiro, orient. II. Universidade Federal
de Itajubá. III. Título.

CDU 549.73(043)

Capítulo 1 - Introdução

1.1 - Considerações iniciais

Neste capítulo, serão abordados os principais aspectos deste trabalho e apresentados os motivos que levaram à escolha do tema, os objetivos, bem como sua estruturação.

1.2 - Introdução

Ferritas, material da classe cerâmico ferrimagnético, que compõem a moderna Ciência e Engenharia dos Materiais, nos traz uma grande viabilidade, pois, são materiais importantes devido a sua alta resistência elétrica com baixas perdas de corrente elétrica e propriedades magnéticas interessantes dependendo da distribuição do cátion e da composição, além disso, possui baixa densidade, baixa condutividade térmica, alta resistência à corrosão e à abrasão [1].

As ferritas cúbicas de espinélio possuem fórmula química usual $MOFe_2O_3$, onde M é um cátion bivalente que podem ser Mn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} e Mg^{2+} [1]. Essas ferritas cerâmicas cristalinas por cubo unitário possuem oito sítios tetraédricos ocupados, ou sítio A e dezesseis sítios octaédricos ocupados ou sítio B. Nesta estrutura o cátion A é normalmente bivalente com raio entre $0,6\text{Å}$ a $0,8\text{Å}$, maior do que B, que é normalmente trivalente e com raio iônico entre $0,5\text{Å}$ a $0,7\text{Å}$ [2]. No espinélio normal o íon bivalente tem preferência em ocupar os sítios octaédricos onde possui maior concentração de carga, sendo assim, íons trivalentes têm maior preferência em ocupar os sítios tetraédricos. Exemplos dessas ferritas incluem $ZnOFe_2O_3$ e $CdOFe_2O_3$ [3]. No espinélio inverso alguns íons bivalentes ocupam os sítios octaédricos, ou sítio B, e os íons trivalentes como Fe^{3+} é dividido igualmente entre os sítios tetraédricos ou sítio A e sítios octaédricos ou sítio B [3]. Exemplos incluem $FeOFe_2O_3$, $CoOFe_2O_3$ e $NiOFe_2O_3$ [4].

A figura 1.1 esboça a estrutura do espinélio, com sítios tetraédricos e octaédricos.

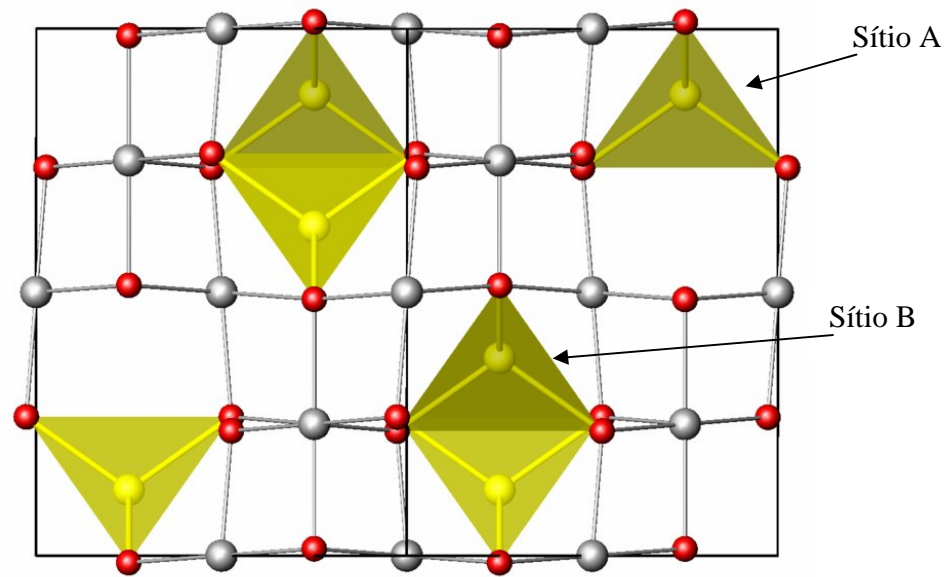


Figura 1.1 - Estrutura esquemática do espinélio, esboçando os sítios tetraédricos, sítio A e octaédrico, sítio B.

1.3 - Justificativa do tema

Materiais magnéticos cerâmicos e semicondutores têm grande aplicação tecnológica devido às suas propriedades magnéticas interessantes e elevada resistividade elétrica [5].

As ferritas cerâmicas são usadas extensivamente em dispositivos de: micro-ondas, computadores, chip de memória e etc [4,6].

Em geral, as ferritas tipo espinélio em certas aplicações podem ser utilizadas tanto em circuito de corrente contínua ou corrente alternada, dependendo assim da permeabilidade e coercibilidade, devendo isto à composição do material e sua estrutura [7,8].

A proposta do nosso trabalho é desenvolver um material cerâmico ferrítico magnético com a fórmula geral MFe_2O_4 . Na composição, o elemento M terá por base o metal de transição bário bivalente. A estequiometria preparada pela reação do estado sólido é dada pela fórmula química $BaNb_xFe_{2-x}O_4$ onde x é a concentração dos íons de

nióbio variando entre $0,00 \leq x \leq 1,0$. Sendo assim, os íons de ferro trivalente serão substituídos pelo nióbio trivalente até atingir o modelo teórico 1:1:1 que se refere numa célula unitária oito íons de bário bivalente, oito íons de ferro trivalente e oito íons de nióbio trivalente fechados por trinta e dois oxigênios.

A escolha desses íons se deve ao fato do Brasil ser um dos maiores produtores desses minerais. O Brasil e o Canadá são os principais produtores de minerais concentrados de nióbio, situando-se a sua maior reserva do Brasil, na cidade de Araxá/MG. A baritina BaSO_4 ocorre em Minas Gerais, Paraná, Paraíba e Bahia, onde existe a maior mina do mundo, com cerca de 2.000.000 toneladas [11,12].

O bário está sendo muito pesquisado como absorvedores de microondas por causa do seu anisotropismo.

1.3.1 – Algumas aplicações dos materiais utilizados

1.3.1.1 - Elemento bário

O bário é um elemento metálico, sólido em temperatura ambiente, macio e prateado. Pertence ao grupo dos metais alcalinos terrosos, grupo 2 da tabela periódica. Em 1774, o pesquisador Scheele identificou o mineral barita BaSO_4 numa amostra de cal (óxido de cálcio, CaO). O bário foi isolado em 1808, por Sir Humphrey Davy utilizando o método de eletrólise numa amostra de barita BaSO_4 fundida. O Bário é encontrado na natureza em reservas minerais, combinado com outras espécies químicas, principalmente sulfatos (SO_4^{2-}) e carbonatos (CO_3^{2-}), podendo ser obtido puro pela reação de eletrólise do cloreto de bário (BaCl_2) [11].

1.3.1.1.1 - Ocorrência

O bário constitui cerca de (0,4% - 0,5 %) da crosta terrestre. O seu principal mineral é o espato pesado ou barita, onde a componente principal é o sulfato de bário (BaSO_4). O carbonato de bário também ocorre na natureza, sob a forma de viterite (BaCO_3). Embora em pequenas quantidades, também é possível encontrar vestígios de bário na psilomelane [11,12].

1.3.1.1.2 - Aplicações

Como metal, o bário tem muito poucas aplicações. Utiliza-se apenas como lubrificante em rotores de ânodos em tubos de raios X. Os compostos de bário mais importantes são os carbonatos, os nitratos, os óxidos e os sulfatos. O carbonato de bário é utilizado na análise química e no tratamento de salmoura para remover alguns sulfatos e como aditivo em vidros especiais. O nitrato de bário ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) produz uma chama verde, sendo utilizado em pirotecnia e em balas traçadoras. O óxido de bário é utilizado no fabrico de detergentes enquanto o sulfato se usa como pigmento de tintas e cosméticos. Também se utiliza o sulfato de bário para obter radiografias mais nítidas de órgãos do trato gastrointestinal [11,12].

1.3.1.2 - Elemento nióbio

O nióbio é um metal prateado claro, brilhante, dúctil e resistente à corrosão a temperaturas elevadas. É um metal de transição e pertence ao grupo 5 da tabela periódica. Em 1801, o elemento foi descoberto por Charles Hatchett, numa amostra de minério preto fornecida pelo Museu Britânico da Inglaterra. Chamou o novo elemento de *Columbium* (Cb) que, em 1844, passou a ser chamado de nióbio (Nb). Nos EUA o nome *colúmbio* ainda é usado na metalurgia. A amostra daquele minério havia sido descoberta cem anos antes da descoberta do nióbio, pelo Governador de Connecticut, John Withrop (1606-1676). E este minério fazia parte de sua coleção particular, e depois, foi enviada ao Museu Britânico após o seu falecimento. Em 1864, o elemento metálico foi isolado, pelo sueco Christian Bromstrand [13,15].

1.3.1.2.1 - Ocorrência

O nióbio é encontrado pelo mundo todo, na forma combinada, em minerais. Grandes reservas são encontradas no Canadá, Brasil, Nigéria, Zaire, Rússia e Austrália [14]. Suas principais fontes são: *Niobita ou columbita* $(\text{Fe},\text{Mn})\text{Nb}_2\text{O}_6$, *Columbita-*

tantalita $(\text{Fe,Mn})(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6$, *Pirocloro* $(\text{Na}_3\text{Ca})_2(\text{Nb,Ti})(\text{O,F})$ e *Euxenita* $(\text{Y,Ca,U,Th})(\text{Nb,Ti,Ta})_2\text{O}_6$ [13,15].

1.3.1.2.2 - Aplicações

Os elementos nióbio têm várias aplicações como metais, sendo assim, as mais conhecidas estão em ligas e superligas tais como, tubulações de grande porte para gás e óleo, eletrodo de solda elétrica, supercondutores, magneto-permanentes e foi utilizado em sistemas avançados de fornecimento de ar, como os usados no programa espacial Gemini [15].

1.3.2 – Interesse em pesquisar sobre ferrita

Sabemos que é difícil inferir algum dado sobre pesquisa em ferrita cúbica de espinélio, pois quando falamos ferrita estamos abrangendo também uma grande quantidade de estruturas como, por exemplo, a estrutura cristalina cuja configuração é do tipo hexagonal e as ferritas granadas cuja formula química é $\text{M}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

Na tabela 1.1 temos as quantidades publicadas por países e suas respectivas porcentagens.

Tabela - 1.1 - Publicações sobre ferrita mole ISI Web [9].

Países	Número de publicações base: 395/2007	Porcentagem
EUA	74	18.7342 %
Japão	72	18.2278 %
França	38	9.6203 %
China	30	7.5949 %
Alemanha	28	7.0886 %
Índia	28	7.0886 %
Romênia	19	4.8101 %
Coreia do Sul	17	4.3038 %
Países do Norte	15	3.7975 %
Inglaterra	14	3.5443 %
Espanha	13	3.2911 %
Rússia	9	2.2785 %
Canadá	8	2.0253 %
Itália	8	2.0253 %
Brasil	7	1.7722 %
Irã	6	1.5190 %
Polônia	6	1.5190 %
Taiwan	6	1.5190 %
Austrália	4	1.0127 %
Bélgica	4	1.0127 %
Grécia	4	1.0127 %
Hungria	4	1.0127 %
Singapura	4	1.0127 %
Slovênia	4	1.0127 %
Suécia	4	1.0127 %

Essa pesquisa tem como interesse mostrar que os países que possuem maior tecnologia possuem também maior interesse sobre esses materiais e a figura 1.2 mostra o crescimento mundial das ferritas magnéticas e ainda apresenta uma tendência para 2010.

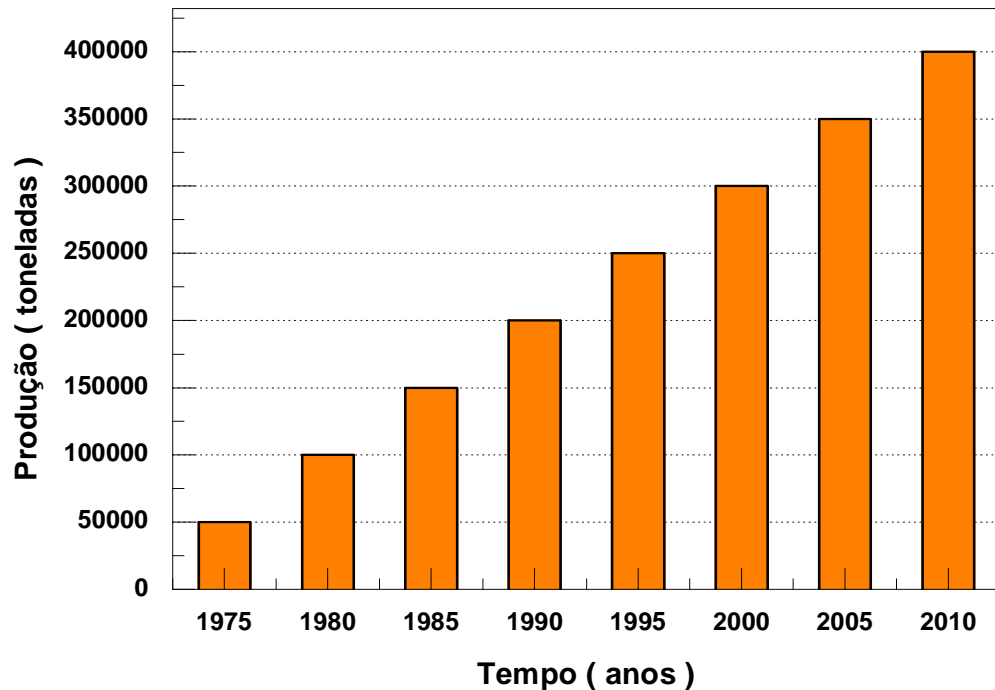


Figura 1.2 - Produção no mundo das ferritas magnéticas [2,10]

O objetivo geral deste trabalho é investigar o comportamento magnético, a resistividade elétrica, a energia de ativação buscando assim, uma nova perspectiva e aplicação.

1.4 - Os objetivos específicos são os seguintes:

- Descrever a síntese da ferrita $\text{BaNb}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$
- Estudar o percentual de perda de massa do sistema BaNbFeO_4 através da análise térmica;
- Investigar o comportamento magnético de cada sistema sintetizado, sendo assim, susceptibilidade magnética, saturação magnética, campo coercivo e campo remanente.

- Investigar a resistividade elétrica C.C. (corrente contínua) de cada sistema utilizando seis temperaturas tais como, temperatura ambiente (28°C), 50°C, 100°C, 150°C, 200°C e 250°C e apresentá-los em meio de comparação.
- Para a C.A. (corrente alternada) investigaremos a constante dielétrica relativa em relação às frequências em temperatura ambiente.
- Utilizaremos para caracterizar a estrutura a difração de raios X e observaremos como será a substituição dos íons de ferro por íons de nióbio na rede.

1.5 – Referências

- [1] W.D.CALLISTER, JR. *Ciência e engenharia de materiais*.5°ed.:LTC, (2000).
- [2] www.rc.unesp.br/museudpm/banco/oxidos/oxidos.html acesso: 18/08/2006
- [3] E.J.W. VERWEY, E.L.HEILMANN. *Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structure*. The journal of chemical physics, Vol 15, n°4 (1947).
- [4] N.A.SPALDIN, *Magnetic materials: fundamentals and device applications*. Cambridge University Press, (2003) page 114-115.
- [5] MANOEL RIBEIRO DA SILVA. *Materiais magnéticos e ferroelétricos modificados* (1998). 104f. Tese de doutorado - UFRJ
- [6] A.C.C.MIGLIANO, C.A. REIS DE FREITAS, F.C.LOURENÇO DE.MELO. *Características de absorção da radiação eletromagnética em revestimento planos à base de ferrita de Mg-Mn*.Revista científica periódica –telecomunicações (2002) Vol 5, n°2 (2002) pagina 33-36
- [7] M.YAN, J.HU. Journal of Magnetism and magnetic materials305 (2006) page 171-176
- [8] T.TSUTAOKA, M.UESHIMA, Y.TOKUNAGA, TNAKAMURA, K. HATAKEYAMA, Journal Appl.Phys.78 (1995) page 3983.
- [9] ISI web link na periódicos Capes acesso 04/09/2007
- [10] VANDER ALKMIN DOS SANTOS, *Propriedades magnéticas e elétricas da ferrita de $MgGa_{2-x}Fe_xO_4$* .(2005).Dissertação de Mestrado.UNIFEI
- [11] WebElements.com – Barium. acesso: 20/08/2006
- [12] <http://pt.wikipedia.org/wiki/B%C3%A1rio> acesso: 20/08/2006
- [13] WebElements.com – Niobium acesso 20/08/2006

[14] <http://pt.wikipedia.org/wiki/Ni%C3%B3bio> acesso: 20/08/2006

[15] <http://www.if.ufrj.br/teaching/elem/e04100.html> acesso: 20/08/2006

Capítulo 2 – Revisão da Literatura

2.1 - Considerações iniciais

Neste capítulo discuti-se aspectos importantes no contexto histórico e científico, alguns tópicos relevantes referentes ao tema do trabalho.

2.2 – Cerâmica (história)

Uma das mais antigas peças catalogadas pelos arqueólogos foram no Japão, na área ocupada pela cultura Jomon (é o nome da primeira fase da civilização japonesa) há cerca de 8000 a.C.

No Brasil nesta época foram catalogadas também algumas peças na região da Floresta Amazônica. Porém, foram catalogadas peças com idade de 5000 anos na região da China e Egito como destaque o túmulo do imperador Chi-Huand-di e seus soldados de Terracota. No Egito foram catalogadas também peças de cerâmica vidrada, trazendo o nome do rei Mens. Outras manifestações também importantes do século V a.C na história da cerâmica foram os Babilônios, os Assírios e os Persas onde obtinham cores diferentes utilizando óxidos metálicos, métodos usados ainda nos nossos dias.

Com o passar dos anos novas aplicações, formato e design foram desenvolvidos, onde proporcionou a migração da cerâmica como material de alta tecnologia, cita-se como: blindagem térmica de ônibus espacial, sensores para aplicações em diversas áreas, nano filmes, varistores...etc [1].

2.3 - Campo de aplicações das cerâmicas

Em geral, os produtos cerâmicos especiais sejam de dimensões reduzidas, constituem-se, na maioria das vezes, em componentes fundamentais para a viabilização de produtos e equipamentos de alta tecnologia. Por esta razão geram um considerável efeito multiplicador na economia, apresentando um índice de alavancagem estimado de 11 por 1. Isto significa que para cada unidade monetária aplicada aos produtos cerâmicos especiais, viabiliza ou exerce forte influência em um mercado de produtos 11 vezes superior [2,3].

2.4 – Metalurgia do pó

2.4.1 - Desenvolvimento histórico.

As primeiras notícias, a respeito da técnica para fabricação de peças de metais que possuem ponto de fusão elevado se deram no início do século XIX, onde naquela época não dispunham de meios que possibilitavam obter elevadas temperaturas para a fusão.

Considera-se o trabalho de Wollaston em 1829 como o precursor da moderna metalurgia do pó com a produção de platina compacta a partir de pó esponjoso do metal* [4].

A partir da segunda guerra mundial que se expandiu a técnica de fabricação de peças utilizando pós metálicos, que tiveram grande influência principalmente das indústrias automobilísticas.

Neste contexto, o início do século passado marca os mais importantes passos na aplicação industrial da metalurgia do pó.

* (caso o leitor esteja interessado mais a respeito da técnica está disponível em GOETZEL, GLAUS G. - treatise on powder metallurgy, vol.I Interscience Publishers Inc.-New York- 1949-pag.23 e seg).

2.4.2 - Simples representação esquemática das etapas no processo de metalurgia do pó.

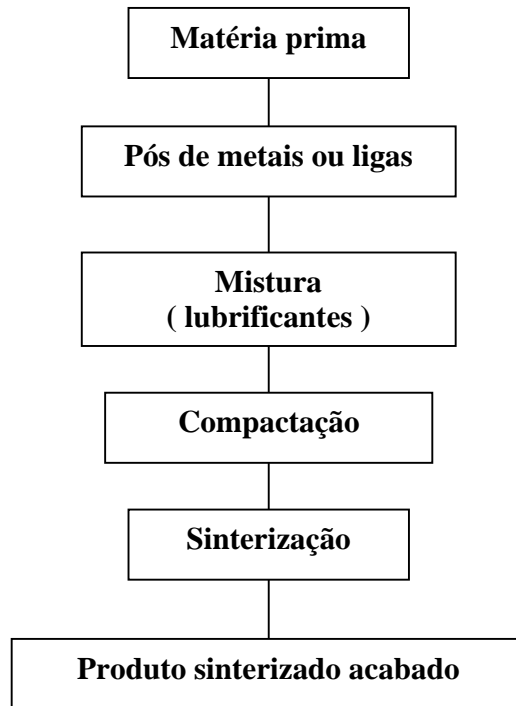


Figura 2.1 – Processo simples de fabricação

2.4.2.1 - Matéria prima

O fator básico para desenvolver a metalurgia do pó é a uniformidade dos pós, é imprescindível o controle rigoroso, onde sua característica deve ser conhecida mais profundamente, aumentando assim a confiabilidade no que diz respeito à qualidade do produto final.

2.4.2.2 - Mistura dos pós

Sendo a operação inicial, onde os pós são submetidos a um processo de homogeneização, com o objetivo de tornar uma mistura uniforme necessitando ou não de introdução de lubrificantes, que tem por objetivo facilitar as operações da compactação que ajuda a diminuir o atrito nas paredes da peça matriz. O tempo de mistura é muito importante, pois, um tempo muito longo pode levar a resultados até mesmo contrários aos desejados, tais como segregação de algum componente devido à diferença de densidades, aglomeração de pó quando presente um aglomerante e outros inconvenientes. E um tempo muito curto pode resultar em mistura imperfeita [4]

2.4.2.3 - Compactação

Consiste em depositar uma quantidade controlada de pós em uma matriz onde será compactada, *compactado verde*, de acordo com a densidade da peça matriz, geralmente a temperatura ambiente. Com o qual o corpo de prova possui dimensões da forma da peça extraída da matriz e resistência suficiente para o manuseio.

2.4.2.4 – Sinterização

Na sinterização, trata-se de uma ligação química entre as partículas compactadas, de modo a resultar em um corpo coeso. Esse processo consiste e aquecer o *compactado verde* a temperatura inferior às do ponto de fusão do metal ou liga, em condições controladas de temperatura, tempo e para determinados materiais, podem necessitar de atmosfera controlada. Em geral, a temperatura de sinterização é da ordem de 2/3 a 3/4 da temperatura de fusão da liga considerada [4].

2.4.2.5 - Produto sintetizado acabado

Nesta fase o produto já está pronto para a utilização ou está pronto para o acabamento final [5].

2.5 - Propriedades Magnéticas

2.5.1 – Introdução ao Magnetismo (magnetita)

Na Ásia, em um distrito da Grécia Antiga, uma região chamada Magnésia (que hoje pertence à Turquia) observou-se o comportamento de algumas pedras. Essas pedras (minério de ferro) têm propriedade de atrair objetos de ferro. Elas são constituídas de uma substância que hoje conhecemos por magnetita e sabemos ser um óxido de ferro (Fe_3O_4).

Chamadas na época de magnetos, e algum tempo mais tarde receberam o nome de ímãs. O estudo dos ímãs passou a chamar-se magnetismo. Na Antiguidade, alguns estudiosos achavam que as magnetitas emitiam fluidos invisíveis que penetravam nos poros dos objetos, atraindo-os. Outros adotaram um tipo de explicação na Antiguidade, que consistia em atribuir uma espécie de alma aos corpos que seria capaz de fazer com que eles conseguissem atuar em outros corpos. Esse último tipo de interpretação deu origem à palavra ímã a partir do vocabulário francês *aimant*, que significa “amando”.

Até o ano de 1820, os cientistas pensavam que os fenômenos elétricos e magnéticos eram totalmente independentes, isto é, que não havia qualquer relação entre eles. Neste ano, o físico e químico, dinamarquês Hans Cristian Oersted, professor naquela época da Universidade de Copenhague, realizou uma experiência que se tornou famosa por alterar completamente essa idéia, ele descobriu no seu experimento que cargas elétricas em movimento (corrente elétrica) criam, no espaço em torno delas, um campo magnético. Mais tarde, o físico e matemático, francês André Ampère formulou a lei que relaciona o campo magnético com a intensidade da corrente elétrica no fio.

Por volta de 1830, o físico experimental, Michael Faraday conseguiu obter corrente elétrica a partir de ações exercidas por campo magnético, este fenômeno do estabelecimento de uma corrente elétrica em um circuito a partir de efeitos magnéticos é denominados indução eletromagnética, e a corrente assim estabelecida recebe a denominação de corrente induzida.

A constatação, no início do século XIX, de que os fenômenos magnéticos são causados por cargas elétricas em movimento conduziu a uma profunda alteração nas

bases da física. Essa unificação dos fenômenos elétricos e magnéticos, até então considerados de origens diferentes, fez surgir um novo ramo de conhecimento, hoje denominado eletromagnetismo.

2.5.2 – Origem do magnetismo (conceito básico)

O magnetismo é regido pela mecânica quântica, pois um material em equilíbrio térmico e estritamente clássico não poderia apresentar momento magnético[6].

O momento magnético de um átomo livre possui quatro características em sua origem:

- 1- Momento angular de spin do núcleo do átomo;
- 2- Momento angular orbital em torno do núcleo;
- 3- Momento magnético intrínseco do elétron (Spin);
- 4- Variação do momento orbital induzido pela aplicação de um campo magnético externo.

2.5.2.1 – Momento angular de Spin do núcleo

O momento magnético nuclear é da ordem de 10^{-3} vezes menores do que os momentos magnéticos eletrônicos e dão origem ao paramagnetismo nuclear [6].

2.5.2.2 – Momento angular orbital

Conforme a mecânica quântica, um átomo num estado caracterizado pelo número quântico principal n , pode assumir os seguintes valores discretos do momento angular orbital.

$$l = n - 1 \quad 1$$

E o vetor

$$L = \sqrt{l(l+1)}\eta \quad 2$$

O fato de a direção de L ser quantizada em relação a um campo magnético externo é mencionado como

$$L_z = m_l \eta \quad 3$$

a quantização do espaço.

Seus valores podem ser determinados pela relação

$$\cos \theta = \frac{L_z}{|L|} \quad 4$$

Somente o módulo de L e uma componente (por exemplo, L_z) podem ter valores definidos.

Uma vez que a direção de L está constantemente variando, quando o vetor precessa em torno do eixo dos z , os valores médios de L_x , L_y são nulos e L_z mantém o valor fixo $m_l \eta$ [7-8].

2.5.2.3 – Momento angular intrínseco

A teoria mostra que o spin do elétron poderia ser descrito por um único número quântico s , cujo valor só poderia ser $1/2$. O módulo do momento do spin S é dado por

$$S = \sqrt{s(s+1)}\eta = \frac{\sqrt{3}}{2}\eta. \quad 5$$

Tal como o momento angular orbital, o momento angular do spin é quantizado no espaço, desta forma o momento angular do spin pode ter duas orientações, especificadas pelo número quântico magnético do spin m_s , onde m_s tem valores possíveis $\pm 1/2$.

Sendo assim a componente z do momento angular do spin é dado por

$$S_z = m_s \eta = \pm \frac{1}{2}\eta. \quad 6$$

O momento magnético do spin do elétron, μ_s , está relacionado ao momento angular do spin S pela expressão:

$$\mu_s = -\frac{e}{m} S \quad 7$$

Uma vez que $S_z = \pm \frac{1}{2}\eta$, a componente z do spin pode ter os valores

$$\mu_{sz} = \pm \frac{e\eta}{2m} \quad 8$$

é o magnéton de Bohr μ_b , que tem o valor numérico $9,27 \times 10^{-24} \text{J/T}$. Desta forma a contribuição do spin ao momento angular é o dobro da contribuição do momento orbital [7-8].

2.5.2.4 – Variação do momento orbital induzido pela aplicação de um campo magnético[6].

Esta quarta dependência é descrita pelo comportamento diamagnético, onde se aplica um campo magnético externo no átomo ou molécula e esse campo magnético externo cria uma variação do fluxo magnético neste átomo ou molécula criando-se uma corrente induzida com sentido tal que o novo fluxo induzido tente a se opor à variação do fluxo original [4].

Podemos dizer que a reação do material a um campo magnético pode indicar as propriedades magnéticas.

2.5.2.5 – Classificação das propriedades magnética

- Diamagnético;
- Paramagnético;
- Ferromagnético;
- Antiferromagnético;
- Ferrimagnético.

2.5.2.5.1 - Diamagnetismo

O diamagnetismo é uma propriedade que está presente em todos os materiais, mas como é um efeito relativamente fraco, ele só pode ser facilmente observado nos materiais que não sejam também paramagnéticos.

O diamagnetismo é resultado do movimento orbital dos elétrons que circulando ao redor do núcleo, formam um anel eletrônico de corrente e produzem um campo magnético. Não gera um campo magnético externo ao material, pois para cada órbita

têm-se dois elétrons circulando em direção oposta e, assim, nenhum momento magnético é produzido [9], possuindo um momento de dipolo magnético atômico nulo.

Quando existe um número de elétrons com spin antiparalelo (de acordo com a exclusão de Pauli) dizemos na física do estado sólido que o material possui camada fechada.

Quando aplicamos um campo magnético externo num material diamagnético ocasionamos uma variação no momento orbital, o mesmo produz um momento de dipolo magnético oposto ao campo aplicado, assim, nos familiarizamos pela lei de Lenz [6].

Substâncias puramente diamagnéticas podem ser caracterizadas por uma propriedade magnética chamada susceptibilidade que no caso dos diamagnéticos é negativa [6].

2.5.2.5.2 – Paramagnetismo

Pode se dizer que um material exhibe paramagnetismo quando seus átomos possuem elétrons desemparelhados, sendo assim, possui um momento magnético atômico não nulo cuja orientação espacial se distribui de maneira isotrópica resultando no momento magnético total nulo [6].

Na teoria quântica do paramagnetismo o momento magnético de um átomo ou íon no espaço livre é dado por:

$$\mu = \gamma J = -g\mu_b J \quad 9$$

Onde o momento angular total $\hbar J$ é a soma do momento angular orbital $\hbar L$ com o momento angular de spin $\hbar S$, γ é a razão entre o momento magnético e o momento angular que denomina-se razão giromagnética ou razão magneto rotatória e g é o fator de desdobramento ou fator g , e é dado pela equação de Landé [6].

A presença de um campo magnético externo, o material produzirá seu próprio campo magnético, resultante do alinhamento dos dipolos elementares atômicos. A agitação térmica dos átomos se opõe a qualquer tipo de ordem e tenta manter os dipolos atômicos dispostos aleatoriamente [9].

Substâncias paramagnéticas apresentam uma susceptibilidade magnética de intensidade comparável à das diamagnéticas, mas positiva e dependente da temperatura.

2.5.2.5.3 – Ferromagnetismo

O ferromagnetismo possui magnetização espontânea, isto é devido ao acoplamento de spins paralelos num cristal ferromagnético. Esse efeito é dependente da temperatura, então, com o aumento da temperatura aumenta a excitação térmica e em uma temperatura definida do material o mesmo perde sua propriedade magnética, essa temperatura critica é denominada de temperatura de Curie. Os materiais que apresentam ferromagnetismo são os metais de transição Fe, Co e Ni e compostos desses materiais [6].

2.5.2.5.4 – Antiferromagnetismo.

No antiferromagnetismo há uma tendência natural dos átomos a alinharem seus spins anti-paralelamente, neste caso, o material não apresenta magnetização espontânea.

A tendência a este alinhamento desaparece acima de certa temperatura crítica, que é conhecida como temperatura de Néel, então, em temperatura inferiores a temperatura de Néel[6] o material paramagnético possui momento total nulo, de modo análogo ao que foi mencionado no caso do Ferromagnetismo

2.5.2.4.5 – Ferrimagnetismo.

É uma propriedade dos materiais magnéticos em estado óxido conhecido como ferritas.

Alguns materiais cerâmicos exibem também uma magnetização permanente, esses materiais são chamados de ferrimagnético. As características magnéticas macroscópicas dos ferrimagnéticos e dos ferromagnéticos são similares.

Materiais cerâmicos ferrimagnéticos podem ser cúbicos de espinélio, hexagonais e granadas[10].

As ferritas hexagonais possuem fórmula química $AB_{12}O_{19}$ onde A é um metal bivalente tal como o bário, o chumbo ou o estrôncio, e o B é um metal trivalente tal com o alumínio, o gálio ou ferro.

As ferritas granadas podem ser representadas pela fórmula geral $M_3Fe_5O_{12}$; sendo M representa um íon de terra rara tal com o samário, o európio ou ítrio.

As ferritas cerâmicas cúbicas de espinélio podem ser representadas pela fórmula química MFe_2O_4 , onde M representa qualquer elemento metálico.

A ferrita protótipo é o mineral que possui a fórmula química Fe_3O_4 , chamada de magnetita mineral ou às vezes chamada de pedra ímã. A fórmula química da magnetita Fe_3O_4 pode ser representada como $Fe^2O^2-(Fe^3)_2(O^2-)_3$ em que os íons do Fe possuem estados de valência 2 e 3 na qual essa relação favorece 1: 2.

Numa célula unitária as estruturas cúbicas de espinélio possuem oito sítios tetraédricos, dezesseis sítios octaédricos fechando em um empacotamento com trinta e dois oxigênios, como esboçado na figura 2.2.

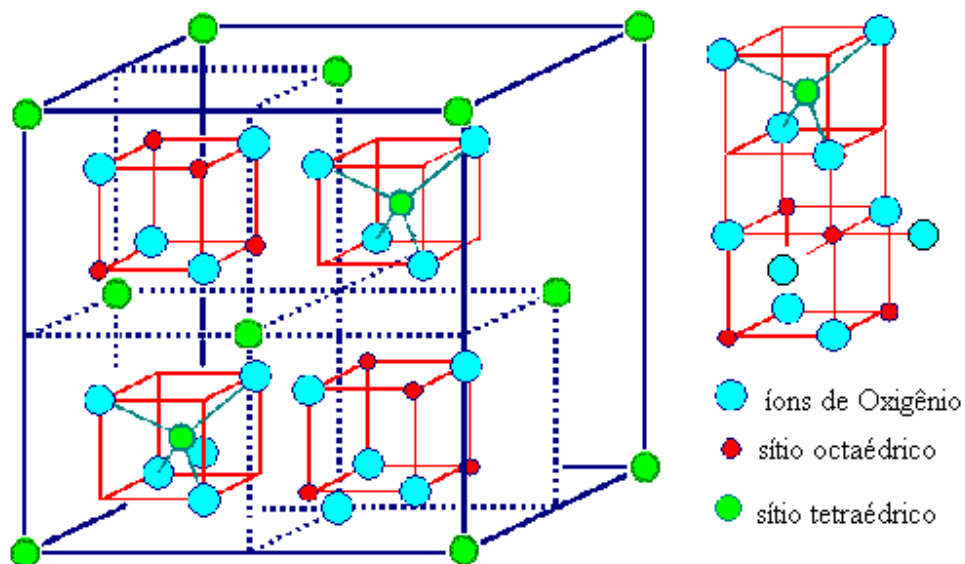


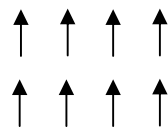
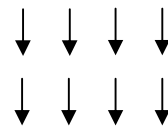
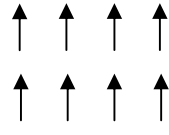
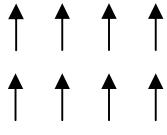
Figura 2.2 - Estrutura cristalina: Configuração cúbica do espinélio

O momento magnético líquido para cada íon Fe^2 e Fe^3 , corresponde a 4 e 5 magnétons de Bohr, respectivamente. Os íons O^{2-} são neutros, isso indica que não possuem momento de dipolo magnético.

Na estrutura de espinélio as interações de super-troca (super-exchange) entre os íons de Fe podem ser paralelo ou antiparalelo, sendo assim, essa interação pode somar

ou cancelar o momento magnético líquido, podemos entender essa interação observando a tabela 2.1 onde usamos como exemplo o mineral magnetita..

Tabela 2.1 – Distribuição de momentos magnéticos de spin para íons de Fe^{3+} e Fe^{2+} em uma célula unitária de Fe_3O_4 [10]

Cátion	Sítio octaédrico do retículo	Sítio tetraédrico do retículo	Momento magnético líquido
Fe^{3+}			<i>Cancelamento completo</i>
Fe^{2+}			

Os íons de ferro II possuem momentos magnéticos que estão alinhados na mesma direção, isto significa que o momento magnético resultante não é nulo, assim, sendo responsáveis por seu magnetismo externo.

Os íons de ferro III possuem momentos magnéticos e estão em ordenamento antiparalelo, sendo assim responsáveis pela ausência de campo magnético externo.

Essa distribuição dos íons nos sítios pode ser identificada como espinélio normal ou inverso.

No espinélio normal os íons Fe^3 (trivalentes) têm preferência em ocupar os sítios tetraédricos, enquanto os íons Fe^2 (bivalentes) têm preferência em ocupar os sítios octaédricos.

No espinélio inverso, a metade dos íons Fe^3 (trivalentes) situa-se em posições octaédricas, a outra metade, em posições tetraédricas, sendo assim, os íons Fe^2 (bivalentes) estão todos situados em posições octaédricas.

Uma observação importante sobre os materiais ferrimagnéticos é que eles não possuem elevada magnetização de saturação quando comparada com os materiais

ferromagnéticos, portanto, as ferritas sendo materiais cerâmicos possuem alta resistividade elétrica e dessa forma servem para algumas aplicações magnéticas, como transformadores de alta frequência, que são mais desejáveis uma baixa condutividade elétrica [6-10].

2.5.3 - Teoria de Néel

Néel descreveu a teoria [11] do ferrimagnetismo no mesmo artigo que descreveu a teoria do antiferromagnetismo. O momento magnético localizado dos materiais ferrimagnéticos é um pouco mais complicado que os dos antiferromagnéticos e ferromagnéticos. Essas interações entre os momentos magnéticos atômicos, no caso os íons, se dá entre os vizinhos próximos que estão localizados nos sítios A – B nos quais os momentos magnéticos mais simples reproduzem as características ferrimagnéticas, essa interação pode ser alinhados antiparalelamente como; A-A, B-B e A-B.

Se assumirmos que a interação A-B possuem alinhamento antiparalelo estaremos afirmando que A-A e B-B possuem interação paralela. Se imaginarmos um número de íons magnéticos por unidade de volume, temos α que representa a fração dos íons de A e β representa a fração dos íons de B, onde $\beta=1-\alpha$. Para esse raciocínio precisaremos pensar em média dos momentos magnéticos dos íons de A e de B, para isso temos [11,12]:

μ_A para a média do momento magnético dos íons A e μ_B é a média do momento magnético dos íons B.

A magnetização de A, é

$$M_A = \alpha n \mu_A, \quad 10$$

A magnetização de B, é

$$M_B = \beta n \mu_B \quad 11$$

Onde n é o número dos íons magnéticos por unidade de volume.

Sendo assim a magnetização total:

$$M = M_A + M_B = \alpha n \mu_A + \beta n \mu_B \quad 12$$

O campo molecular de A é

$$H_A = -\gamma_{AB} M_B + \gamma_{AA} M_A \quad 13$$

E a ação do campo molecular de B é

$$H_B = -\gamma_{AB} M_A + -\gamma_{BB} M_B \quad 14$$

O sinal de menos indica a contribuição para o campo molecular o qual é a direção oposta à magnetização[11-12].

2.5.4 - Temperatura de Curie

O ponto de Curie, ou Temperatura de Curie (T_c), é um tema utilizado na Física e na Ciência dos materiais onde se fazem uma referência ao Pierre Curie (1859-1906).

Com o aumento da temperatura em um dado material aumenta também o modo de vibração atômica e com isso molecular, generalizando aumenta a excitação térmica no material [12]. Se tratando de um material ferromagnético a temperatura de Curie é o limite onde às forças mútuas de pareamento são destruídas, com isso não possuindo um momento magnético resultante. Então, em temperaturas abaixo do ponto de Curie, os momentos magnéticos atômicos resultantes estão alinhados parcialmente dentro dos domínios magnéticos com outros momentos magnéticos atômicos resultantes, sendo assim, enquanto a temperatura é aumentada abaixo da temperatura de Curie, as flutuações térmicas começam a destruir cada vez mais este alinhamento, até que a magnetização líquida se torne zero e acima do ponto de Curie, tornando assim um material puramente paramagnético.

Podemos evidenciar isto pela susceptibilidade magnética dando;

A magnetização pode ser escrito;

$$M = N \mu_0 g \mu_B J \cdot \partial B_J(x) \quad 15$$

A susceptibilidade magnética pode ser calculada por

$$\chi = \partial M / \partial H [12] = \mu_0 \partial M / \partial B = N \mu_0 g \mu_B J \cdot \partial B_J / \partial B_0 \quad 16$$

Para temperaturas altas, x será pequeno, e podemos expandir a função de Brillouin(B_J) e obter a susceptibilidade no limite de altas temperaturas:

$$\chi = N \mu_0 g^2 \mu_B^2 J(J+1) / 3k_B T = C/T \quad 17$$

C é uma constante é chamada de constante de Curie. Experimentalmente, a informação retirada da curva é o valor do momento efetivo.

2.5.5 - Domínios magnéticos

A formação de domínios magnéticos envolve quatro energias básicas [13]:

$$E = E_{\text{troca}} + E_{\text{magnetostática}} + E_{\text{anisotrópica}} + E_{\text{magnetostritiva}} \quad 18$$

A razão para que isso ocorra é encontrado no balanço das energias envolvidas no processo onde o sistema tende para o estado de menor energia.

Um domínio magnético é a região em que os momentos magnéticos atômicos são agrupados e orientados na mesma direção e sentido. A figura abaixo, os momentos de dipolo magnético atômico em um material estão indicados pelas setas. Podemos fazer uma analogia dos domínios magnéticos como pequenos ímãs dentro de um material como ilustrado na figura 2.3.

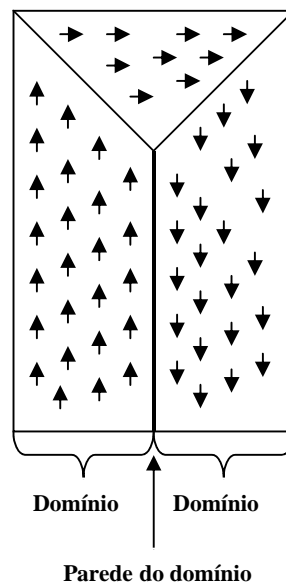


Figura 2.3 - Esquema dos domínios de um material ferromagnético ou ferrimagnético

Essas interações de troca, ou melhor, o equilíbrio dessas forças, faz com que haja um momento magnético intrínseco resultante e o momento magnético intrínseco resultante nos metais de transição é devido a distância entre átomos vizinhos na rede

crystalina e o raio da órbita dos elétrons na camada 3d, que favorece uma interação de troca com o alinhamento paralelo dos momentos magnéticos intrínsecos.

Materiais que possuem alinhamento de troca positiva são chamados de ferromagnéticos e os que possuem alinhamento de troca negativo são chamados de antiferromagnéticos [9-13]

A energia magnetostática está associada como número de domínios magnéticos, isto quer dizer que quanto maior o número de domínios menor é a energia magnética.

Energia anisotrópica cristalina é a preferência dos momentos atômicos a se orientarem segundo certos eixos cristalinos do material. A quantidade usada para descrever a anisotropia é o campo anisotrópico H que foi mostrado na teoria de Néel segundo os íons A e B [11].

Energia de magnetostricção é definida quando um material cristalino sofre uma tensão em sua rede quando submetido a um campo magnético e muda de dimensão para aliviar esta tensão. Sendo assim, um material sob tensão tem sua magnetização afetada e afeta também suas propriedades. A anisotropia e a magnetostricção depende fortemente uma da outra, uma vez que a anisotropia cristalina depende do estado de deformação da rede cristalina [9-13].

2.5.6 - Curva de histereses

As características importantes de um material ferromagnético e ferrimagnético são a permeabilidade, o campo coercivo, a magnetização de saturação e a magnetização remanente [13].

A permeabilidade μ é o parâmetro que indica o quão permeável é o material, quando submetido ao fluxo magnético externo B [10].

$$\mu = \frac{B}{H} \quad 19$$

O campo coercivo H_C é o parâmetro que é usado para distinguir se o material possui comportamento de um magnético duro ou se possui comportamento de um material magnético mole.

Tradicionalmente um material com campo coercivo H_C menor que 1000A/m ou 12,5Oe é considerado magnético mole e desta forma, um material que possui o campo coercivo maior ou igual a 10.000A/m ou 125Oe é considerado um magnético duro [14].

O campo remanente M_R ou B_R é a máxima magnetização residual de um material que é submetido à curva de histerese. O material $Nd_2Fe_{14}B$ possui uma alta performance magnética pois esse material pode guardar na memória $M_R= 1.2 \times 10^6 A/m$, $1510^3 Oe$ ou $B_R=1,5T$ [14].

Magnetização de saturação M_S pode indicar a máxima orientação dos domínios perante o campo magnético externo. Um material que possui uma alta saturação de magnetização está na ordem de $M_S=1.96 \times 10^6 A/m$, $24.510^3 Oe$ ou $B_S=2,43T$.

O laço da histerese mede o fluxo magnético B de um material ferromagnético e ferrimagnético quando a força magnetizante H for mudada, a figura 2.4 mostra as características comentadas acima.

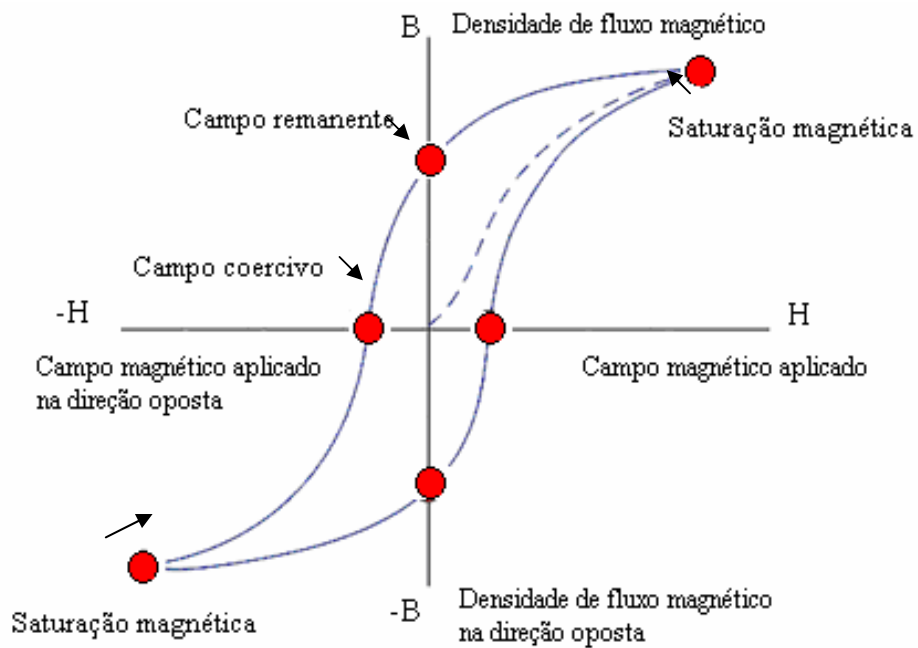


Figura 2.4 – Curva de histereses magnética

2.5.6.1 - Materiais magnéticos moles

Os materiais magnéticos moles são aqueles materiais que facilmente são magnetizados e desmagnetizados. Tem tipicamente baixa coercividade ou campo coercivo, alta permeabilidade magnética e baixa perda por histereses [13].

Esses tipos de materiais são fortemente afetados através de impurezas [14].

Os tipos de aplicações para materiais magnéticos moles são distribuídos em duas categorias principais: C.A. (corrente alternada) e C.C. (corrente contínua) [14].

2.5.6.1.1 - Aplicações com corrente alternada C.A.

Há considerações importantes na quantidade de energia perdida no sistema enquanto o material descreve um ciclo em torno de seu laço da histerese.

A perda de energia pode-se originar de três fontes diferentes:

1. Perda por histerese, está relacionada à área contida dentro do laço da histerese, quanto maior a área maior a energia dissipada.
2. Perda da corrente parasita (eddy current). Uma forma de isso acontecer é com uma corrente alternada, que produz um fluxo magnético alternado. Origina-se um *redemoinho* ou *turbilhão* de correntes e daí o nome de *eddy*.
3. Anômala, que é relacionada ao movimento de paredes do domínio dentro do material.

As perdas por histerese podem ser minimizadas com a redução do campo coercivo do material, com uma redução conseqüente na área contida dentro do laço da histerese.

Perdas por corrente parasita podem ser reduzidas substituindo o material, para evitar a dissipação por efeito Joule. Os materiais sujeitos aos campos magnéticos variáveis são freqüentemente laminados ou construídos com placas muito pequenas e isoladas umas das outras.

As perdas anômalas podem ser reduzidas buscando sintetizar um material com a máxima de homogeneidade [15].

2.5.6.1.2 - Aplicação com corrente contínua C.C.

A consideração que devemos observar é a permeabilidade, porque esses materiais são geralmente aplicados para produzir um campo magnético onde a magnetização de saturação é significativa [15].

As perdas anômalas podem ser reduzidas buscando sintetizar um material com a propriedade desejada.

2.5.6.2 - Materiais magnéticos duros

Os materiais magnéticos duros, conhecidos também como ímãs permanentes, são os materiais magnéticos que retêm seu magnetismo após ser magnetizado. Praticamente, isto significa que são materiais que possui um campo coercivo $\sim 10\text{kA/m}$ ou 125Oe .

2.6 - Difração de raios X

Por volta de 1912, Max von Laue concebeu a possibilidade de realizar difração de raios X, utilizando uma estrutura cristalina como rede de difração tridimensional [7]

As primeiras experiências foram realizadas por dois alunos de Laue, Walter Friedrich e Paul Knipping. Logo depois William Henry Bragg e seu filho William Lawrence Bragg demonstraram a relação que passou a ser conhecida como lei de Bragg, fundamental para o estudo de estruturas cristalinas com o uso da difração de raios X [8].

Os raios X são obtidos a partir da emissão de elétrons de um dispositivo que os aceleram por uma diferença de potencial. Estes elétrons são, então, freados bruscamente, utilizando um anteparo, chamado de *alvo*. Quando os elétrons acelerados são freados bruscamente, os raios X são formados.

No estudo físico-químico, a difração de raios X pode gerar informações valiosas, pois, possui comprimento de onda da ordem de 10^{-10}m e sendo assim pode informar sobre características da estrutura de um composto [8].

A Cristalografia moderna tem por objetivo, essencialmente, o conhecimento da estrutura dos materiais a nível atômico, independentemente do seu estado físico, e das relações entre essa estrutura e suas propriedades [8,16].

Generalizando, podemos afirmar que as propriedades de um material cristalino de um modo ou de outro se relacionam com a estrutura cristalina. A técnica mais usada para caracterizar uma estrutura é a difração de raios X, estas radiações, como vêm acima, tem um comprimento de onda da ordem de alguns angstroms, que é a mesma ordem do espaçamento entre os átomos em um cristal [18].

A condição para que haja um pico na radiação espalhada é dada por:

$$2d\sin\theta=n\lambda \quad 20$$

Onde θ é o ângulo entre a direção do feixe incidente e o plano de átomos, e λ o comprimento de onda da radiação e n é um número inteiro.

Em um experimento de difração simples, a amostra é girada em relação à direção do feixe incidente, e o ângulo θ é varrido até que a equação seja satisfeita.

Os picos no espectro são então indexados de acordo com um conjunto de planos que os geram, e as distâncias interplanares, parâmetro de rede etc, podem ser obtidos [17,18,19].

2.7 - Defeitos pontuais e ligas

2.7.1 - Introdução

Qualquer desvio da periodicidade constitui uma imperfeição. As imperfeições pontuais mais comuns são impurezas químicas, sítios vazios de rede e átomos extras situados em posições irregulares de rede.

A condutividade de alguns semicondutores é devida inteiramente a traços de impurezas químicas. A cor de muitos cristais é oriunda das imperfeições.

A luminescência de muitos materiais é quase sempre ligada com a presença de impurezas [6].

2.7.2 – Vacâncias na rede

As imperfeições mais simples são a vacância na rede, a qual corresponde a um átomo ou íon ausente, também conhecidos como defeito Schottky.

Outro defeito de vacâncias é o defeito Frenkel, no qual um átomo se transfere de um sítio da rede até uma posição intersticial, uma posição que não é normalmente ocupada por um átomo [15].

A figura 2.5 representa o que pode ser um exemplo de um defeito Schottky e o defeito Frenkel num cristal.

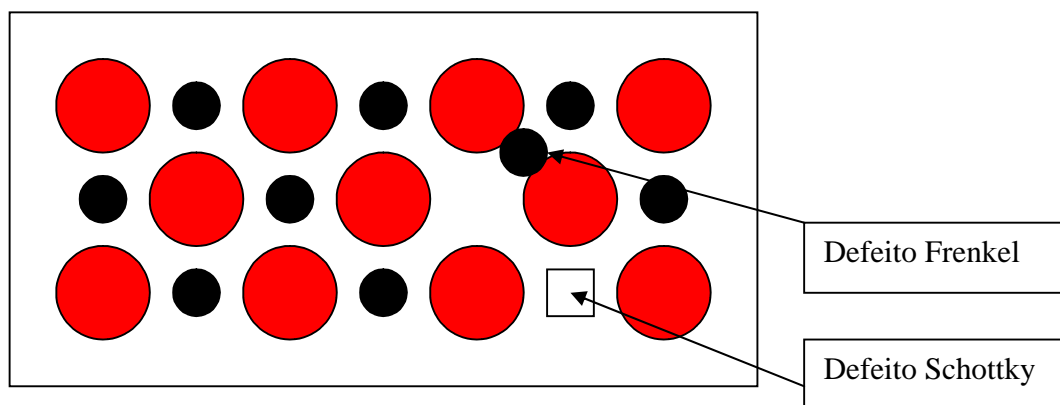


Figura 2.5 – Esquema representativo de um defeito Schottky e um defeito Frenkel.

A probabilidade de que um dado sítio da rede esteja vazio é proporcional ao fator de Boltzmann para o equilíbrio térmico.

$$P = e^{\left(\frac{-E_v}{K_b T}\right)} \quad 21$$

Onde, E_v é a energia necessária para retirar um átomo de um sítio no interior da rede cristalina para um sítio de rede sobre a superfície do cristal [16-17].

2.8 - Interação elétron-fônon (Polaron)

O efeito mais comum constatado para a interação elétron-fônon é o da dependência entre a temperatura e a resistividade, a qual para o cobre puro, a resistividade tem o valor de $1,5510^{-6}$ ohm.cm com a temperatura a 0°C e $2,2810^{-6}$ ohm.cm para 100°C . Os elétrons são espalhados pelos fônons e, quanto mais elevada for a temperatura, maior o número de fônons, e, conseqüentemente, maior é o espalhamento. Acima da temperatura de Debye (70°C para o cobre), o número de fônons térmicos é essencialmente proporcional à temperatura, e achamos que a resistividade cresce com a temperatura para qualquer metal razoavelmente puro nesta região de temperatura [17].

Um efeito mais sutil da interação elétron-fônon é dado pelo crescimento aparente da massa do elétron em metais e isolantes provocado pelo fato de o elétron arrasta o núcleo iônico pesado em seu movimento.

Num isolante, a combinação de um elétron com seu campo de deformação denomina-se polaron. O efeito é maior nos cristais iônicos que nos cristais covalente por causa da forte interação coulombiana entre os elétrons e os íons.

O elétron associado com um polaron pequeno gasta grande parte de seu tempo preso num único íon.

Para temperaturas elevadas, o elétron se move de um sítio para outro por meio de saltos ativados termicamente, para temperaturas baixas os elétrons atravessam lentamente o cristal, como se estivesse numa banda com massa efetiva elevada. Buracos ou elétrons podem se auto-prender numa deformação axissimétrica da rede induzida localmente. É mais provável que isto ocorra quando o extremo da banda for degenerado e o cristal for polar (tal como um halogeneto alcalino), com forte acoplamento da partícula na rede [6].

2.9 - Propriedades Elétricas

2.9.1 – Introdução

A medida da resistividade é uma das mais tradicionais e uma das mais importantes técnicas experimental em física do estado sólido.

A resistividade de um material contém informações sobre o mecanismo de espalhamento eletrônico, por exemplo, por fônons, por magnos, por impurezas magnéticas, por defeito na rede, transições de fase e etc. Em geral haverá mais de um mecanismo presente, e variando-se parâmetros externos como a temperatura, substituição química, campo magnético aplicado, e é possível através da resistividade estudar esses mecanismos separadamente [17].

Na temperatura ambiente, os semicondutores possuem resistividade elétrica no intervalo entre 10^2ohm.cm a 10^9ohm.cm , e os valores intermediários entre bons condutores 10^{-6}ohm.cm . e bons isolantes entre 10^{14}ohm.cm até 10^{27}ohm.cm .

A resistividade elétrica de um semicondutor pode ser fortemente dependente da temperatura. Dispositivos baseados nas propriedades de semicondutores incluem transistores, retificadores, moduladores, detectores, termistores e foto célula [6].

2.9.2 – Banda de Energia

A física do estado sólido transcreve que a banda energética ou band gap é a diferença de energia entre o fundo da banda de condução e o alto da banda de valência. Na realidade o conceito de bandas tem por base fundamental a periodicidade da rede cristalina e daí surge conceitos como massa efetiva e intervalos de energia proibida. Essa diferença de energia são regiões do espectro de energia dos elétrons em um cristal que não possuem estados para ocupação eletrônica e isso é o que distingue os principais sólidos existentes. Então, podemos dizer que a quantidade de energia necessária para tirar um elétron da banda de valência e libertá-lo para a banda de condução é que determina se um sólido será um condutor, semicondutor ou isolante [18].

2.9.2.1 – Isolantes

São materiais que possuem estados eletrônicos completamente ocupados ou a banda de valência completamente cheia. Pode-se dizer que um material isolante ou um objeto isolante não contém nenhuma carga elétrica móvel, pois, quando uma tensão não

muito grande for aplicada através dos mesmos, nenhuma carga flui, assim nenhuma corrente elétrica é medida.

2.9.2.2 – Semicondutores

Semicondutores são sólidos nos quais à temperatura de 0 K (zero Kelvin) seus elétrons preenchem todos os estados disponíveis na banda de energia mais alta, isto é, a banda de valência. Para um semicondutor a banda proibida ou intervalo energético entre a banda de condução e a banda de valência, possui energia inferior a 2 eV. De acordo com a função de distribuição de Fermi essa banda proibida é inversamente proporcional a excitação elétrica, então, podemos dizer que a condutividade dos semicondutores à temperatura ambiente é causada pela excitação de uns poucos elétrons da banda de valência para a banda de condução [20].

2.9.2.3 - Condutores (metais)

São materiais que possuem ligação metálica (metais), e quando um campo elétrico é aplicado ao material condutor, há um aumento de nível de energia, possibilitando uma passagem dos elétrons para a banda de condução.

2.9.2.4 – Semicondutividade

O semicondutor, como o próprio nome já diz, não é considerado nem um condutor nem um isolante sob o ponto de vista do eletromagnetismo. Os semicondutores foram os principais causadores da revolução da eletrônica, que veio a originar microeletrônica, ocorrida no século passado. Se considerarmos, por exemplo, o número de portadores de carga de um condutor e de um semicondutor, verá que o número de portadores de carga contido em um semicondutor é muito menor, resultando também em uma resistividade maior, o coeficiente de temperatura da resistividade do semicondutor é grande e negativo. Então, semicondutoras são substâncias cuja estrutura de faixas é caracterizada,

à temperatura do zero absoluto, por uma região proibida (band gap) de largura infinita separando uma *faixa de valência* (completa) de uma *faixa de condução* (vazia).

A temperatura ambiente, essas substâncias têm uma pequena condutividade, resultante da excitação térmica de elétrons da faixa de valência para a de condução [16]

O principal componente de circuito baseado em semicondutores é o transistor, responsável pelo surgimento da microeletrônica como a conhecemos hoje [21].

2.9.3 - Semicondução intrínseca e extrínseca

2.9.3.1 - Introdução

A condutividade de um material semicondutor pode ser aumentada por diversas ordens de grandeza pela adição de quantidades muito pequenas de certas substâncias chamadas impurezas. Esse procedimento é chamado dopagem e os semicondutores resultantes são chamados de semicondutores extrínsecos. E conforme o tipo de dopagem, esses semicondutores podem ser do tipo *n* e do tipo *p* [20].

2.9.3.2 - Semicondutores puros ou *intrínsecos*

São semicondutores cuja condutividade depende da transferência de elétrons da banda de valência para a banda de condução por excitação térmica.

2.9.3.3 - Semicondutores *extrínsecos*

São semicondutores que contém propositalmente impurezas na matriz cristalina, essas impurezas fazem aparecer portadores acima da banda de valência ou abaixo da banda de condução [19].

2.9.3.3.1 - Semicondutores extrínsecos tipo *n*

Para explicar o processo de condução consideremos um exemplo: o germânio é um elemento tetravalente, ou seja, possui uma configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$, com quatro elétrons de valência e que cristaliza na estrutura cúbica do diamante então, num sólido macroscópico puro, cada átomo fica ligado a outros quatro por ligações covalentes.

Imaginaremos agora que um átomo de germânio seja substituído por arsênio, seu vizinho pentavalente na tabela periódica da mesma forma um átomo de arsênio, cuja configuração eletrônica é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$, tem cinco elétrons de valência. Quatro dos cinco elétrons de valência do arsênio estarão fazendo parte das ligações com quatro átomos de germânio mais próximos. O quinto elétron deverá girar no campo coulombiano deformado do íon As^+ , aproximadamente como átomo hidrogenóide, porém com “raio de Bohr” 16 vezes maior que no átomo de hidrogênio, mas num meio isolante cuja constante dielétrica é 16. Pela mesma razão, a energia do estado fundamental desse elétron é $(16)^2$ vezes menos que a de um elétron preso a um próton no vácuo e, exceto a baixíssima temperaturas, a agitação térmica fornece a energia necessária para lançar esse elétron no quase-contínuo de estados da faixa de condução do Ge. Essa impureza pentavalente funciona no Ge como um *doador* de elétrons. Pela adição controlada de doadores, durante o crescimento do cristal de Ge, é possível fabricar Ge extrínseco tipo *n*, onde os portadores de corrente são elétrons na faixa de condução como está esquematizado na figura 2.6 [18].

Podemos concluir que, estes níveis de energia são chamados níveis doadores, já que os elétrons que os ocupam podem ser facilmente excitados para níveis da banda de condução por frações da energia interna do sólido. O semiconductor extrínseco em questão é chamado semiconductor tipo *n* (*n* de negativo, por causa do sinal dos portadores de corrente elétrica). Além do arsênio, podem atuar como impurezas doadoras, outros átomos de elementos do grupo V da tabela periódica, que têm cinco elétrons de valência.

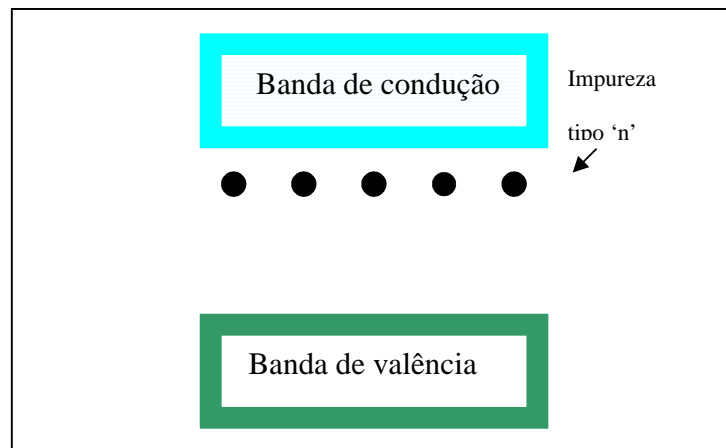


Figura 2.6 – Semicondutores tipo *n*

2.9.3.3.2 - Semicondutores extrínseco tipo *p*

Para explicar o processo de condução consideremos um exemplo: com o mesmo raciocínio podemos substituir o Ge por um elemento trivalente, por exemplo, o Ga cuja configuração eletrônica é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$, e possui três elétrons de valência. Os três elétrons de valência de cada átomo de gálio participam de ligações covalentes com três dos quatro átomos de germânio vizinhos. Correspondente ao quarto elétron de valência de cada átomo de germânio existe níveis de energia um pouco acima da banda de valência. Como os átomos de germânio nessa situação aceitam elétrons da banda de valência excitados por frações da energia interna do sólido para completar a quarta ligação covalente, de modo que existem lacunas nessa banda, esses níveis são chamados níveis aceitadores, e o semicondutor extrínseco em questão são chamados semicondutor tipo p (p de positivo, por causa sinal dos portadores de corrente elétrica) que está esboçado na figura 2.7. Além do gálio, podem ser impurezas receptoras, outros

átomos de elementos do grupo III da tabela periódica, que têm três elétrons de valência [16].

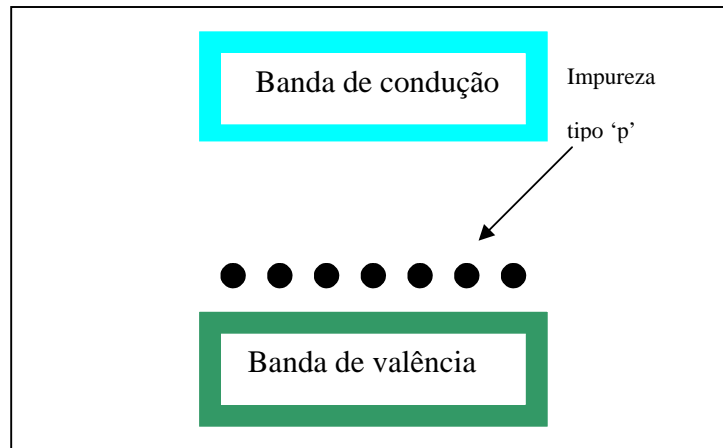


Figura 2.7 – Semicondutores tipo p

2.9.4 - Modelo de condução.

O primeiro a sugerir que os mecanismos de condução que na época eram completamente distintos foi Arrhenius. Entre 1880 e 1890, Arrhenius, estudando a condutividade elétrica de soluções ácidas, sugeriu que o mecanismo de condução elétrica em determinadas substâncias ocorria devido à migração de íons e não de elétrons como nos condutores metálicos. Esta hipótese abriu as portas para uma série de desenvolvimentos sobre a condutividade elétrica e deu o prêmio Nobel de química à Arrhenius.

Atualmente verifica-se que a condução elétrica ocorre pela migração, de elétrons ou íons, em distâncias da ordem do tamanho dos cristais. Geralmente predomina a condução por um ou outro carregador, mas em alguns materiais inorgânicos observa-se a condução eletrônica e iônica simultaneamente [22].

Valores de condutividade típicos estão na Tabela 2.2 [22]. As condutividades são geralmente dependentes da temperatura e aumentam com o aumento da temperatura para todos os materiais, exceto os metais. Nesse caso, a maior condutividade é observada em baixas temperaturas. Em alguns metais ocorre ainda o fenômeno da supercondutividade em temperaturas próximas do zero absoluto, isto é, -273°C ou 0K .

Tabela 2.2 - Valores típicos de condutividade elétrica [21-22].

Condutores iônicos	Cristais iônicos	$< 10^{-16}-10^{-2}$
	Eletrólitos sólidos	$10^{-1}-10^3$
	Eletrólitos fortes (líquidos)	$10^{-1}-10^3$
Condutores Eletrônicos	Metais	10^3-10^7
	Semicondutores	$10^{-7}-10^5$
	Isolantes	$< 10^{-10}$

A condutividade iônica, derivada de migração de íons, não ocorre em grande extensão na maioria dos sólidos iônicos e covalentes, tal como os óxidos e haletos. Pode parecer controverso mencionar condutividade iônica em sólidos covalentes, entretanto, é preciso ter em mente que a expressão *sólido covalente*, se refere à predominância da ligação covalente, sem desprezar qualquer parcela de caráter iônico nas ligações. Nestes casos, os átomos tendem a permanecer essencialmente fixos em suas posições de retículo e só podem se mover através de defeitos no retículo cristalino [22]. Somente em temperaturas altas, onde a concentração de defeitos torna-se realmente alta e onde os átomos adquirem energia térmica, essa condutividade iônica torna-se apreciável. Como exemplo, a condutividade iônica do NaCl em aproximadamente 1073K (800°C), pouco abaixo de sua fusão, desta forma na temperatura ambiente o NaCl é um isolante [22].

2.9.5 - Materiais dielétricos

Um material dielétrico é um material isolante que apresenta em nível atômico ou molecular regiões carregadas positivamente separadas de regiões carregadas negativamente. A constante dielétrica de um material é muito importante no projeto e na sua utilização em capacitores [23].

A constante dielétrica ϵ de um meio cúbico ou de um material isotrópico relativa ao vácuo é definida em termos de um campo macroscópico E [6]:

No sistema internacional de medidas a constante dielétrica é dada por:

$$\epsilon_0 E = \epsilon_0 E + \frac{P}{\epsilon_0 E} = \epsilon \quad 22$$

Onde, E é o campo elétrico, P a polarização, ϵ_0 é a constante elétrica do ar e ϵ a constante elétrica do material.

As propriedades dielétricas são muito importantes no desempenho de um isolante. Neste caso, a rigidez dielétrica é de fundamental importância. Ela indica em que grau o material é isolante. Ela é uma medida da tensão máxima que o material pode suportar antes de perder suas características de isolante. Os valores de rigidez dielétrica dos polímeros, cerâmicas e vidros estão na faixa de 10V/mm a 40V/mm [23].

A constante dielétrica aumenta com o aumento da temperatura e diminui com o aumento da frequência [24].

2.10 – Referências

- [1] <http://pt.wikipedia.org/wiki/Cer%C3%A2mica> Exibido 09/08/2006
- [2] <http://www.techmat.com.br/materiais.htm> Exibido 10/08/2006
- [3] VANDER ALKMIN DOS SANTOS, *Propriedades magnéticas e elétricas da ferrita de $MgGa_{2-x}Fe_xO_4$* . (2005). Dissertação de Mestrado. UNIFEI
- [4] VICENTE CHIAVERINI, *Metalurgia do pó. Técnicas e Produtos* (1982).
- [5] Apontamento de sala de aula do prof. Dr. Julio Navarro.
- [6] CHARLES KITTEL, *Introdução à física do estado sólido*. Vol.5°. (1978)
- [7] RAYMOND A. SERWAY, *Física* 4.3ª edição (1992)
- [8] DAVID HALLIDAY, ROBERT RESNICK, KENNETH S. KRANE. *Física* 4.4ª edição (1992)
- [9] R.N.FARIA, L.F.C.P.LIMA *Introdução ao magnetismo dos materiais*
- [10] W.D.CALLISTER, *Ciência e engenharia de materiais*. Vol.5°. LTC, (2000)
- [11] L.NÉEL, *Propriétés magnétique des ferrites; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme* Annales de Physique, 3 137, (1948).
- [12] N.A.SPALDIN, *Magnetic materials: fundamentals and device applications*. Cambridge University Press, (2003)
- [13] B.D. CULLITY, *Introduction to magnetic materials*, Addison-Wesley, (1972)

[14] D.C JILES, *Acta Materialia* 51(2003) page 5907-5939

[15] GORDON E. FISH. *Proceedings of the IEEE*, vol.78,n°6 (1990) page 947-972

[16] J.SMIT, H.P.J.WIJIN, *Elements of x-ray diffraction*, 2 edition, Addison-Wesley, Reading,Mass., (1978)

[17] Apostila do prof.Dr.Marley Machado UNIFOR

[18] ROGÉRIO CEZAR. *Física do estado sólido*

[19] I.S.OLIVEIRA, V.L.B.JESUS.*Introdução a física do estado sólido* .Vol1.(2005)

[18].A.J.CHIQUITO, LANCIOTTI JR. *Super-redes semicondutoras: Um laboratório de Mecânica Quântica*.Revista Brasileira de Ensino de Física. 26 (4),(2004) pagina 315-322.

[20] EISBERG, RESNICK. *Física Quântica*.6°ed Campus.(1979)

[21] <http://www.mundodoquimico.hpg.ig.com.br/semicondutividade.htm>

[22] http://www.chemkeys.com/bra/ag/tda_8/ciees_6/introd_2/introd_2.htm acesso dia 1/02/2007.

[23] A.F.PADILHA, *Materiais de engenharia microestrutura e propriedades* Hemos SA (2000).

[24] M.A.AHMED, N.OKASHA, M.A.GABAL. *Electrical transport properties of barium-titanium ferrite with a hollandite structure*. Materials Chemistry and Physics (2006).

Capítulo 3 – Materiais e Métodos

3.1 - Considerações iniciais

O desenvolvimento experimental do presente trabalho se divide em:

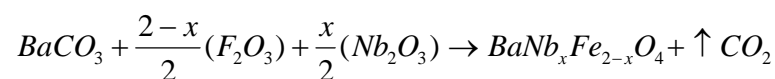
- A síntese das amostras;
- A caracterização elétrica, raios-X e caracterização magnética.

3.2 – Procedência dos óxidos.

Os precursores utilizados neste trabalho foram $BaCO_3$, Fe_2O_3 e Nb_2O_3 os quais possuem alta pureza e dentro da data de validade para a utilização para pesquisa.

3.3 – Estequiometria

Para sintetizar as amostras pelo processo de física do estado sólido utilizamos: Carbonato de bário ($BaCO_3$), óxido de Ferro (Fe_2O_3) e óxido de nióbio (Nb_2O_3). As ferritas diluídas com as quais trabalhamos possuem a fórmula química $MD_xFe_{2-x}O_4$ sendo M um íon bivalente e D um íon trivalente. A estequiometria é determinada a partir da reação:



As ferritas diluídas foram preparadas seguindo a estequiometria $BaNb_xFe_{2-x}O_4$ sendo; $x = (0,00; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80$ e $1,0)$ em g/mol, onde x é a concentração de nióbio.

3.4 – Preparação dos compostos e análise térmica

Primeiramente, os pós-cerâmicos em suas proporções estequiométricas foram introduzidos em um almofariz de ágata e em movimentos normal de rotação helicoidal com pressão constante.

Desta forma os óxidos são misturados e moídos num período 1h buscando uma homogeneidade e granulometria como esboçado na figura 3.1

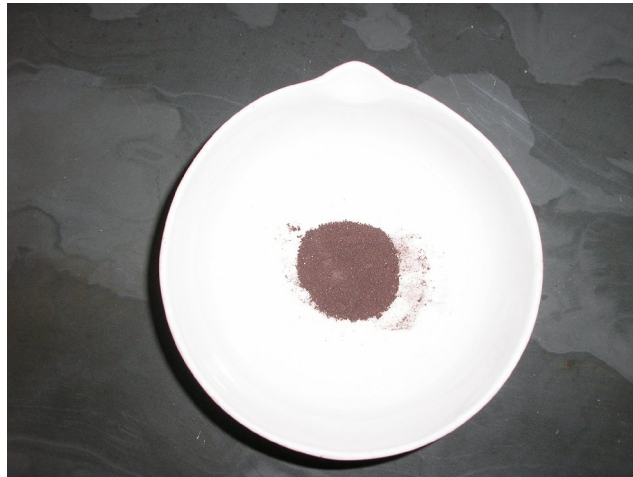


Figura 3.1 – Almofariz representativo

Fonte: Laboratório de materiais cerâmicos do ICE/UNIFEI

O sistema preparado pela fórmula química foi $BaNb_xFe_{2-x}O_4$ com x sendo: 0,00; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80 e 1,0 g/mol.

Os sistemas estudados foram nomeados como: BNF00 ($BaFe_2O_4$), BNF02 ($BaNb_{0,02}Fe_{1,98}O_4$), BNF04 ($BaNb_{0,04}Fe_{1,96}O_4$), BNF06 ($BaNb_{0,06}Fe_{1,94}O_4$), BNF08 ($BaNb_{0,08}Fe_{1,92}O_4$), BNF10 ($BaNb_{0,10}Fe_{1,90}O_4$), BNF20 ($BaNb_{0,20}Fe_{1,80}O_4$), BNF40 ($BaNb_{0,40}Fe_{1,60}O_4$), BNF60 ($BaNb_{0,60}Fe_{1,40}O_4$), BNF80 ($BaNb_{0,80}Fe_{1,20}O_4$), e BNF100 ($BaNb_1Fe_1O_4$) obtendo 11 amostras com 2 g cada.

A figura 3.2 mostra a balança que utilizamos neste trabalho e a figura 3.3 apresenta os sistemas preparados.



Figura 3.2 - Balança analítica METTLER AE 240
Fonte: Laboratório de materiais cerâmicos do ICE/UNIFEI



Figura 3.3 – Pós das amostras confeccionadas.
Fonte: Laboratório de materiais cerâmicos do ICE/UNIFEI

Para análise termogravimétrica (TGA) usamos um aparelho METTLER modelo TG 50. Nesta análise utilizou-se o 10mg do sistema *BNF100* tendo assim maior concentração de Nb_2O_3 para avaliar o comportamento do mesmo perante o aumento da temperatura e, ao

mesmo tempo, analisar a perda de massa do composto $BaCO_3$, no qual utilizamos uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ na escala de temperatura de 25°C a 900°C em atmosfera oxidante. A Figura 3.4 mostra o equipamento TGA utilizado neste trabalho.



Figura 3.4 - Equipamento TGA METTLER modelo TG 50.
Fonte: Laboratório de análise térmica do ICE/UNIFEI

3.5 – Preparação das pastilhas

Os pós foram conformados por prensagem uniaxial em uma prensa hidráulica manual, modelo Marconi MA 098/A com 2,5 toneladas por 5 minutos. Como grande parte das análises estruturais foram realizadas fora da UNIFEI, para cada sistema obtemos duas amostras com a massa próxima de 1g, desta forma foi feito 22 pastilhas. A Figura 3.5 mostra a prensa uniaxial utilizada.



Figura 3.5 - Prensa uniaxial manual Marconi MA 098/A
Fonte: Laboratório de materiais cerâmicos do ICE/UNIFEI

Depois de retirar a peça do molde de aço às amostras foram colocadas em cadinhos de alumina (Al_2O_3).

3.6 – Tratamentos e sinterização das amostras

As amostras foram calcinadas em atmosfera oxidante em 400°C por 6h, 600°C por 24h e sinterizadas a 1000°C 48h, utilizando um forno Mufla (15x15x25)cm para temperatura máxima de 1200°C . A figura 3.6 mostra o forno Mufla utilizado neste trabalho.



Figura 3.6 – Forno elétrico tipo Mufla ENGRO Modelo 355 (15x15x25)cm
Fonte: Laboratório de materiais cerâmicos do ICE/UNIFEI

3.7 - Caracterizações utilizadas para este trabalho

Das 22 amostras produzidas com 1g cada, 11 amostras foram destinadas como pastilhas para a caracterização elétrica no laboratório de eletro-ótica da UNIFEI.

As 11 amostras restantes foram quebradas, moídas novamente, sendo enviadas 0,4 gramas para caracterização magnética no laboratório de materiais e de baixas temperaturas IF/UNICAMP e 0,4g para análise de raios X no laboratório de materiais UNESP Araraquara.

3.7.1 - Caracterização por Raios X

Para análise estrutural dos sistemas utilizamos a difração de raios X como qual utiliza radiação monocromática $\text{CuK}\alpha$ em 35KV e 40mA, sob ângulo de 2θ de 10° até 70° modelo URD 65 da Seifert e Co. Na difração a amostra é girada em relação à direção do feixe incidente, e o ângulo θ é varrido.

3.7.2 - Caracterização magnética

O comportamento magnético das amostras foi investigado através da curva de histereses $M \times H$ com temperatura ambiente (temperatura no laboratório no dia era de 28°C).

Para a análise magnética foi enviado 0,4g dos pós, para serem utilizados no Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV) marca LakeShore modelo 7410 com escalas de medidas 1×10^{-7} emu a 1000 emu. O magnetômetro mede a magnetização M (emu) da amostra em função do campo magnético aplicado H (Oe). A figura 3.7 mostra o magnetômetro de amostra vibrante utilizado neste trabalho.



Figura 3.7 - Magnetômetro de amostra vibrante (MAV) marca LakeShore modelo 7410
Fonte: Laboratório de Materiais e de Baixas Temperaturas IF/UNICAMP.

Os parâmetros magnéticos tais como, campo coercivo H_c , campo remanente M_R , e saturação magnética M_S foram determinados através da curva de histereses $M \times H$.

A susceptibilidade magnética χ foi determinada pela derivada da curva $M \times H$ na região onde ocorre o deslocamento irreversível[2,3].

O produto da energia máxima foi calculado pela curva indutiva de desmagnetização $(M \times H)_{\text{máx}}$ do material, este produto da energia máxima representa a energia gasta para magnetizar e desmagnetizar um material ferromagnético [1,5].

3.7.3 – Caracterização elétrica C.C.

A caracterização elétrica das amostras foi determinada através da curva $I \times V$ onde para fazer as medidas utilizamos o equipamento Keithley modelo 237.

Para caracterização elétrica os sistemas foram lixados com malhas de 220, 400 e 600 para obter um melhor acabamento [7].

As amostras foram colocadas em uma câmara a vácuo com aproximadamente 10^{-4} Torr. O método utilizado para a caracterização elétrica foi o método de dois pontos que consiste em colocar dois eletrodos com arranjo tipo sanduíche, e foi passado cola de prata na parte superior e inferior das amostras no qual garantimos um bom contato ôhmico [6-7].

O equipamento Keithley mede a corrente elétrica $I(A)$ da amostra em função da tensão $V(V)$ desta forma aplicamos uma tensão de 0 a 50V com passo de 10V com temperaturas: ambiente ($28^\circ C$), $50^\circ C$, $100^\circ C$, $150^\circ C$, $200^\circ C$ e $250^\circ C$.

3.7.4 - Caracterização elétrica C.A.

Para caracterização elétrica C.A. (corrente alternada) medimos a constante elétrica dos sistemas utilizamos o equipamento Precision LCR Meter modelo HP 4284 do fabricante Agilent varrendo frequências de 20Hz a 1MHz.

A medida da constante elétrica pode ser calculada pela capacitância e dimensões dos eletrodos. A parte real da constante elétrica está relacionada com a energia armazenada dos sistemas [8], essa energia armazenada se refere com o momento de dipolo por indução quando colocadas em um campo elétrico externo que faz separar as cargas positivas das cargas negativas [4].

3.8 – Referências

- [1] MANOEL RIBEIRO DA SILVA. *Materiais magnéticos e ferroelétricos modificados* 1998.104f.Tese de doutorado-UFRJ.
- [2] A.C.F.M.COSTA, M.R.MORELLI, R.H.G.A.KIMINAMI. *Microestruturura e propriedades magnéticas de ferritas Ni-Zn-Sm* Cerâmica vol 49,n311(2003)
- [3] B.HOEKSTRA, E.M.GYORGY, P.K.GALLAGHER, D.W.JOHNSON, G.ZYDZIK, L.G.VANUITERT.J.Appl.Phys..vol 49.(1978) page 4902-4907
- [4] S.M.REZENDE, *A física de materiais e dispositivos eletrônicos*, editora da Universidade Federal de Pernambuco, Recife,PE, (1996)
- [5] R.N.FARIA, L.F.C.P.LIMA.*Introdução ao magnetismo dos materiais*.Livraria da física.(2005)
- [6] D.RAVINDER, A.CHANDRASHEKHAR REDDY, P.SHALINI. *High-temperature electrical conductivity of LiGe ferrite*. Alloys and compounds, (2003).360, page30-33
- [7] VANDER ALKIMN DOS SANTOS RIBEIRO, *Propriedades magnéticas e elétricas da ferrita de $MgGa_{2-x}Fe_xO_4$* .2005.Dissertação de Mestrado.UNIFEI
- [8] A.C.C.MIGLIANO, C.A.REIS DE FREITAS, F.C.LOURENÇO DE MELO, *Telecomunicações*.vol 5.n°2 (2002) página 33-36

Capítulo 4 – Resultados e Discussões

4.1 - Considerações iniciais

Neste capítulo estaremos discutindo os ensaios realizados das medidas de caracterização; TGA, raios X, magnética e elétrica.

4.2 – Caracterização térmica (TGA), tratamentos e sinterização.

A figura 4.1 apresenta a curva TGA do sistema (BaNbFeO_4), para analisar o percentual de perda de massa. Podemos observar que houve uma perda esperada de $\pm 8\%$.

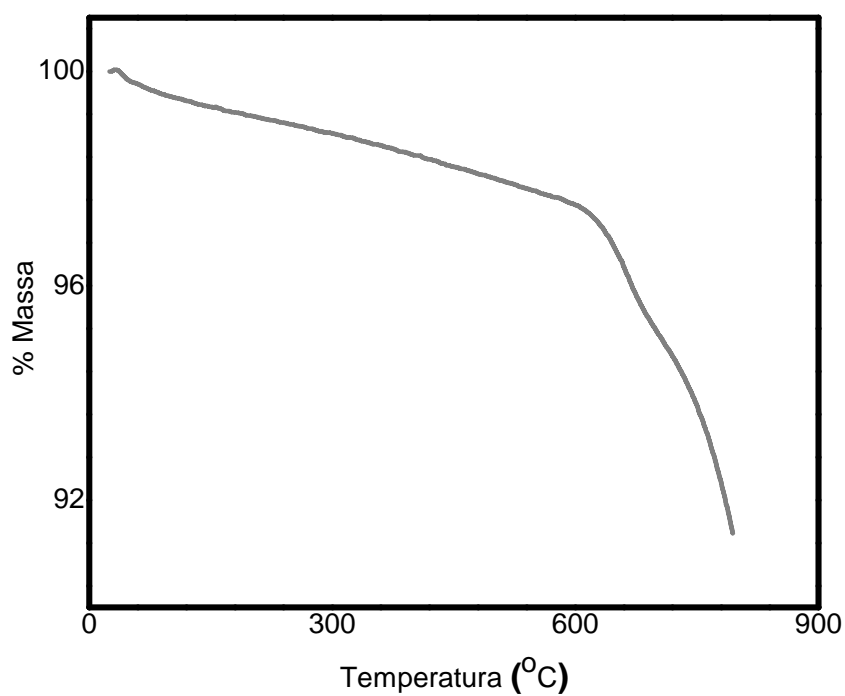


Figura 4.1 - Análise TGA do sistema BNF100

Para obtermos uma ferrita com porosidade baixa e com intuito de ter o mínimo de impureza, optamos por tratamentos térmicos: o primeiro a 400°C por 6h e imediatamente um segundo tratamento a 600°C por 24h e sinterizamos a 1000°C por 48h, como ilustrado na figura 4.2.

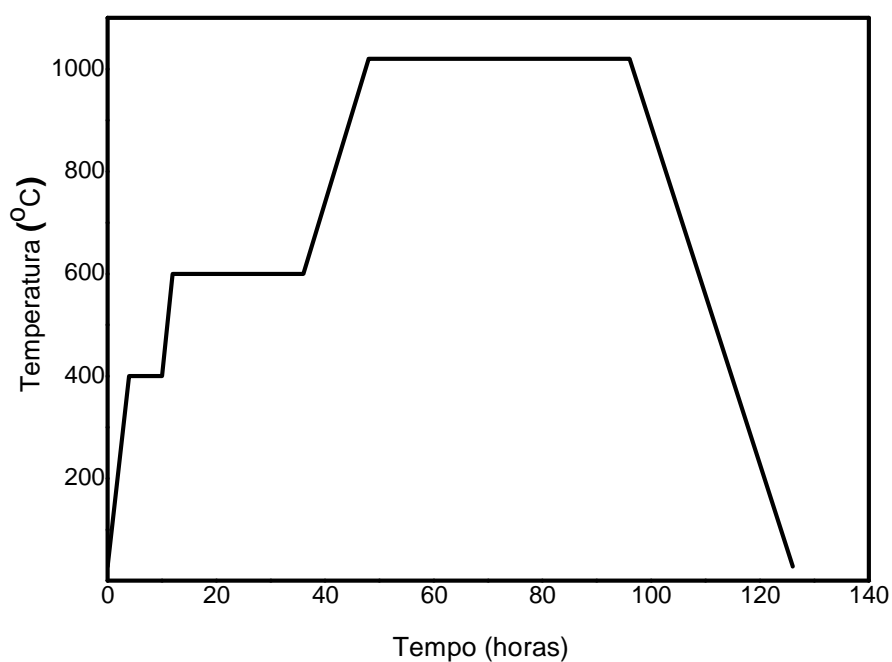


Figura 4.2 - Tratamento e sinterização

4.3 - Caracterização por raios-X

Nas figuras 4.3 e 4.4, estão apresentadas os difratogramas de raios X obtidos com radiação $\text{CuK}\alpha$ a temperatura ambiente (aproximadamente 28°C) dos sistemas $\text{BaNb}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$.

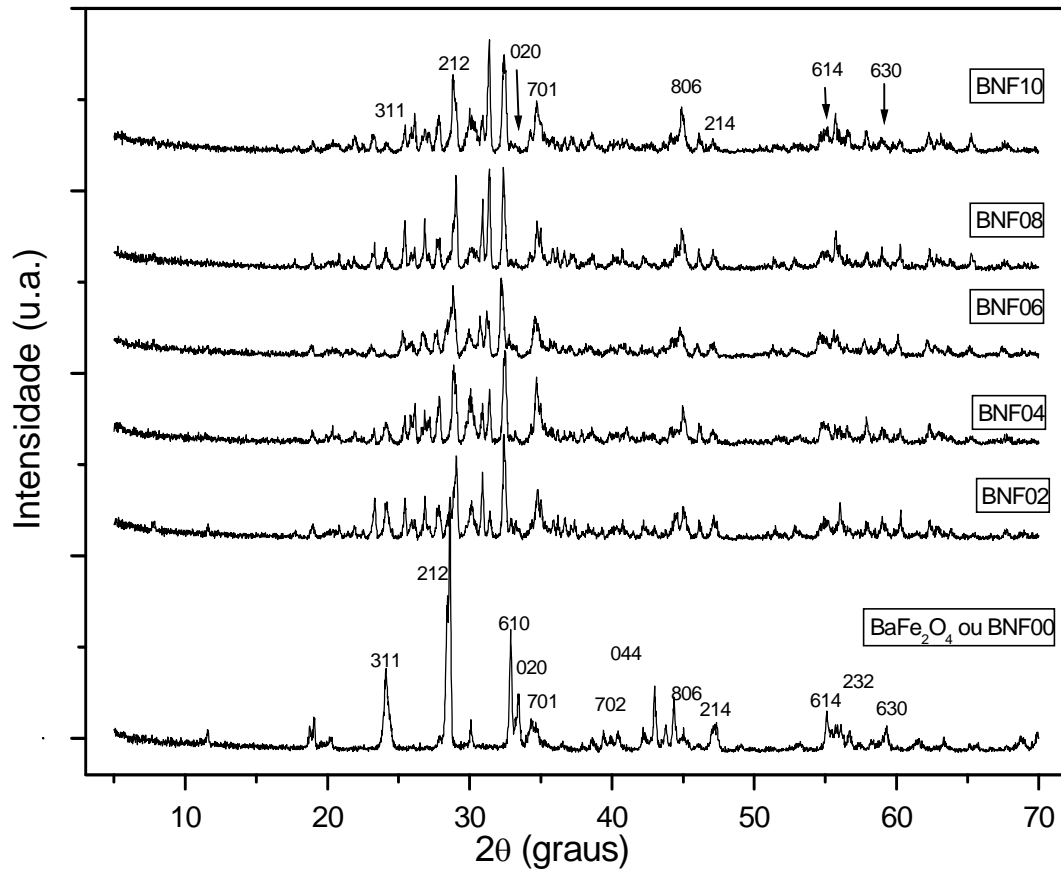


Figura 4.3 – Espectros de difração de raios X das amostras de BaNbxFe_{2-x}O₄ obtidas com radiação de CuKα à temperatura ambiente.

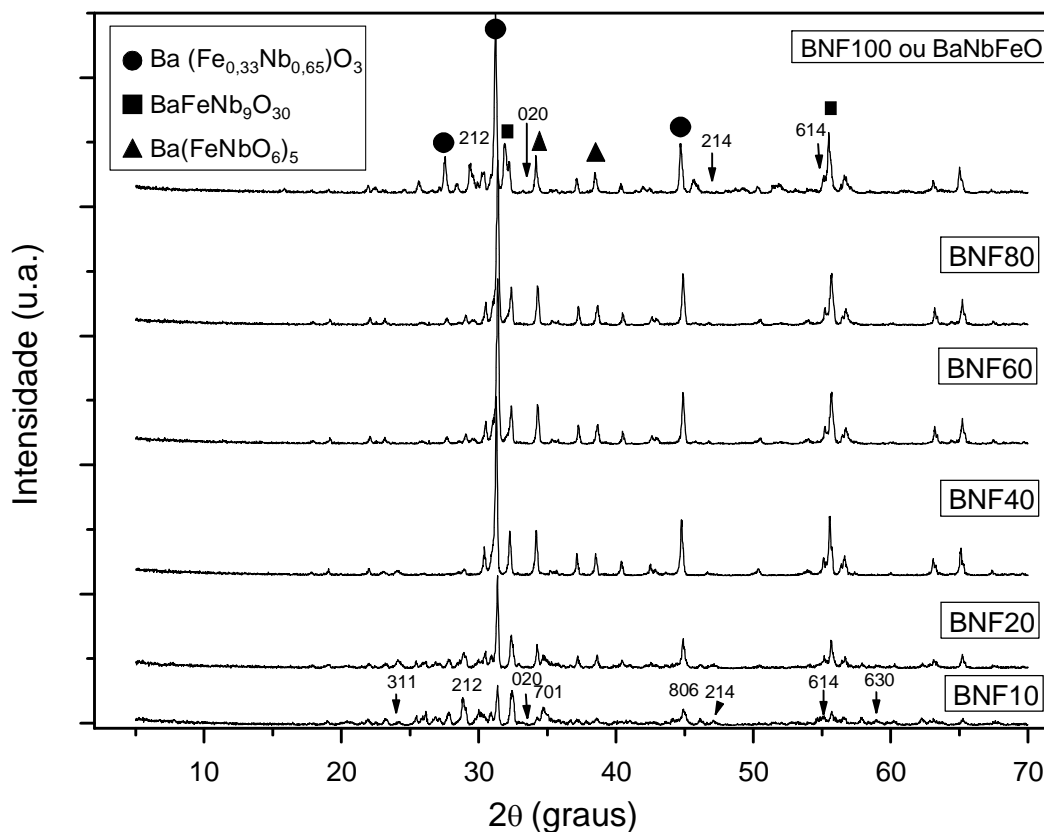


Figura 4.4 – Espectros de difração de raios X das amostras de $\text{BaNbxFe}_{2-x}\text{O}_4$ obtidas com radiação de $\text{CuK}\alpha$ à temperatura ambiente

Os conjuntos de picos caracterizam o tipo de estrutura. No sistema BNF00 foram observados 12 picos que são correspondentes aos seguintes planos cristalográficos: (311), (212), (610), (020), (701), (712), (044), (806), (214), (614), (232) e (630) que correspondem à estrutura de espinélio ortorrômbico do grupo espacial Bb21m. E a fase intermediária não foi identificada.

Com o aumento da substituição dos íons de ferro pelos íons de nióbio observamos uma formação de outros arranjos cristalinos. Na substituição máxima que é equivalente ao sistema BNF100 podemos observar que os planos cristalográficos (212), (020), (214) e

(614) do espinélio ortorrômbico ainda são perceptíveis e foram identificados, também, outros arranjos cristalinos como: $\text{Ba}(\text{Fe}_{0,33}\text{Nb}_{0,65})\text{O}_3$, $\text{BaFeNb}_9\text{O}_{30}$ e $\text{Ba}(\text{FeNbO}_6)_5$.

4.4 - Caracterização magnética

As dependências da magnetização (M) ao campo aplicado (H) para as amostras dos sistemas BNF00, BNF02, BNF04, BNF06, BNF08, BNF10, BNF20, BNF40, BNF60, BNF80 e BNF100 foram analisadas através das histereses magnéticas que está representada nas figura 4.5(A) e figura 4.5(B).

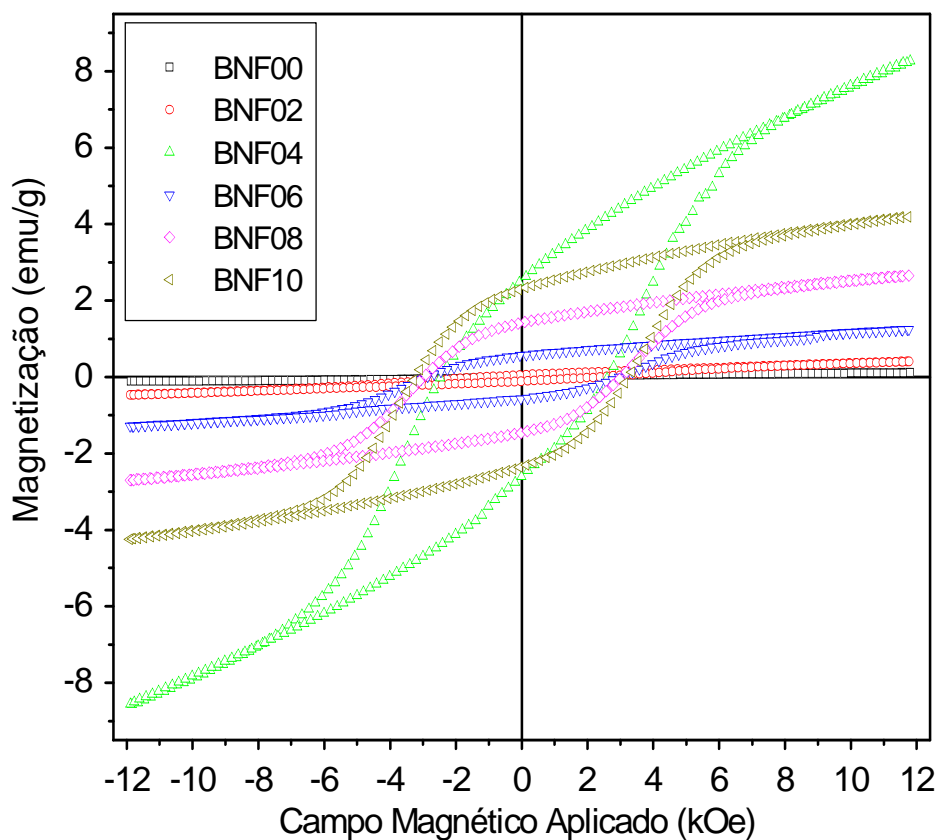


Figura 4.5 (A) - Comparação entre as dependências das histereses magnéticas dos sistemas BNF00, BNF02, BNF04, BNF06, BNF08 e BNF10.

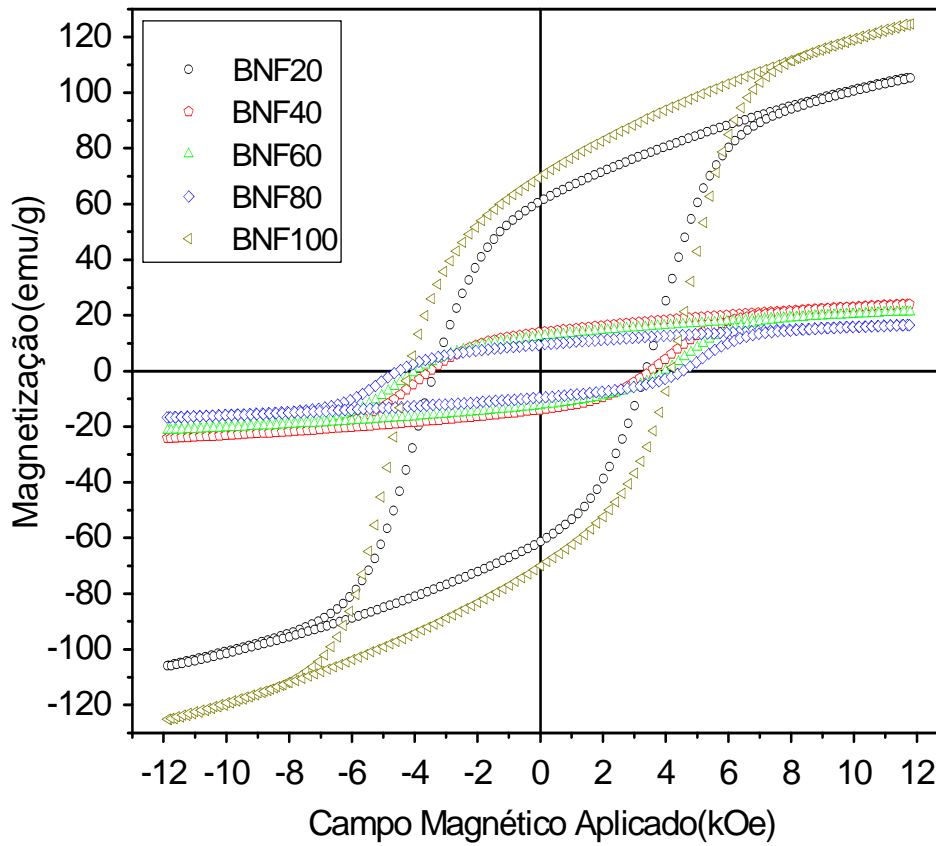


Figura 4.5 (B) - Comparação entre as dependências das histereses magnéticas dos sistemas BNF20, BNF40, BNF60, BNF80 e BNF100.

Os resultados da magnetização remanente (M_R) e o campo coercivo (H_C) dos sistemas estão apresentados nas figura 4.6(A) até a figura 4.6(K).

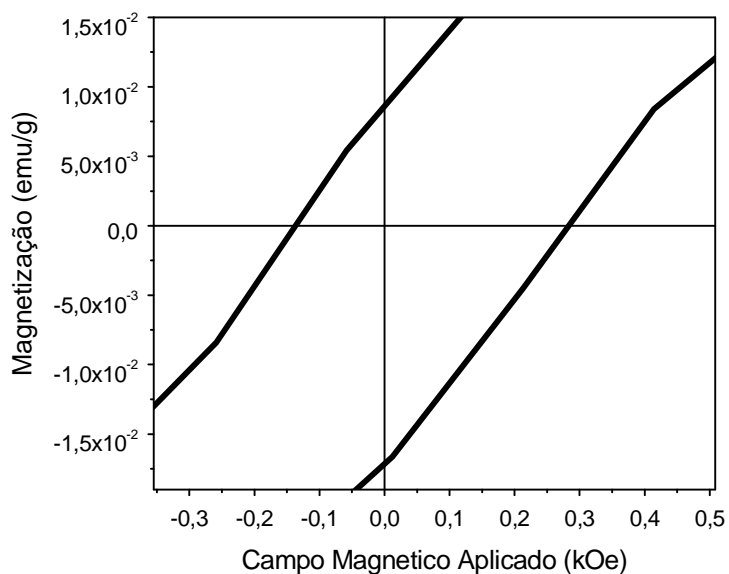


Figura 4.6(A) - Magnetização remanente (M_R) e o campo coercivo (H_C) do sistema BNF00.

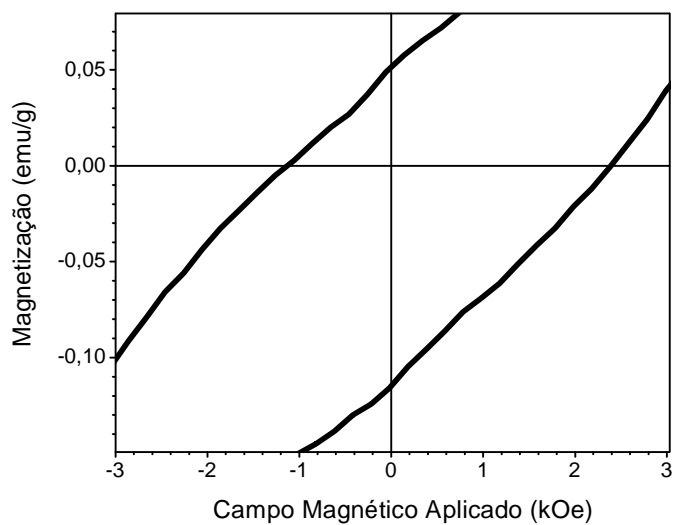


Figura 4.6(B) - Magnetização remanente (M_R) e o campo coercivo (H_C) do sistema BNF02.

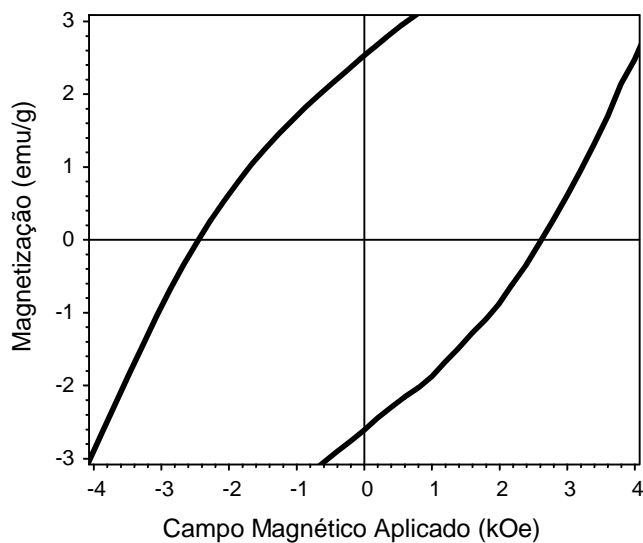


Figura 4.6(C) - Magnetização remanente (M_R) e o campo coercivo (H_C) do sistema BNF04.

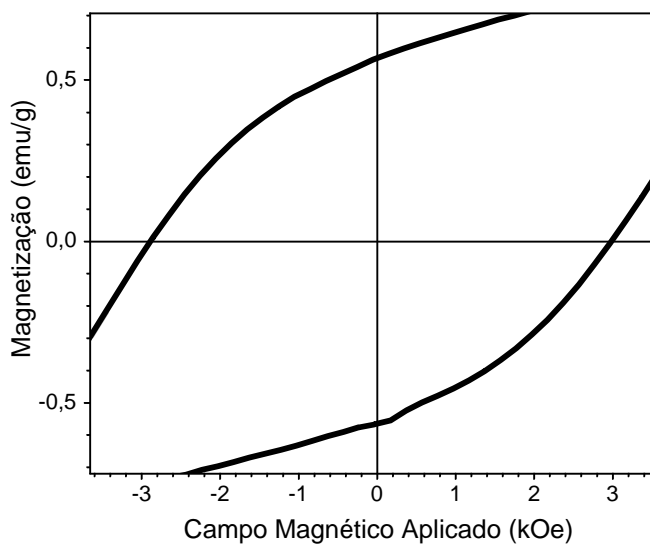


Figura 4.6(D) - Magnetização remanente (M_R) e o campo coercivo (H_C) do sistema BNF06.

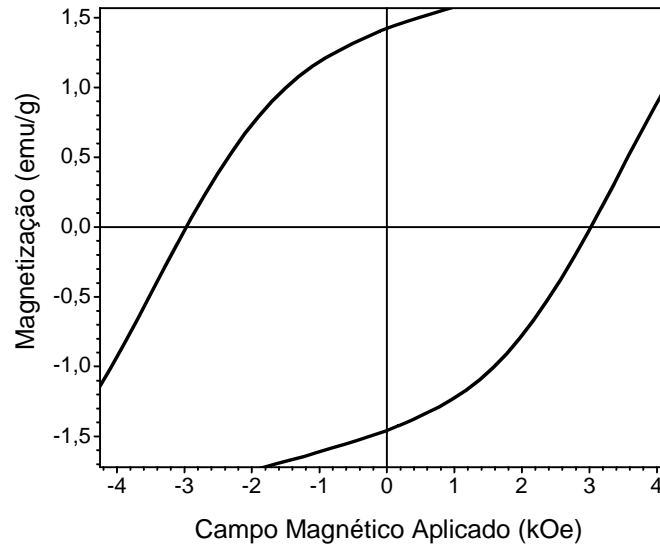


Figura 4.6(E) - Magnetização remanente (M_R) e o campo coercivo (H_C) do sistema BNF08

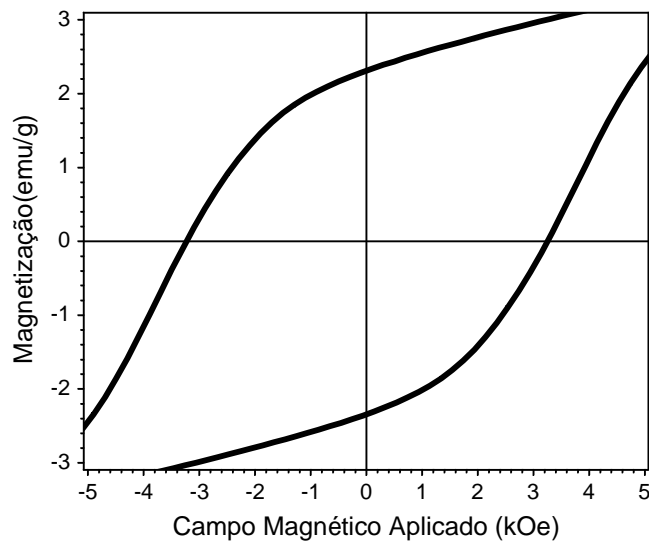


Figura 4.6(F) - Magnetização remanente (M_R) e o campo coercivo (H_C) do sistema BNF10

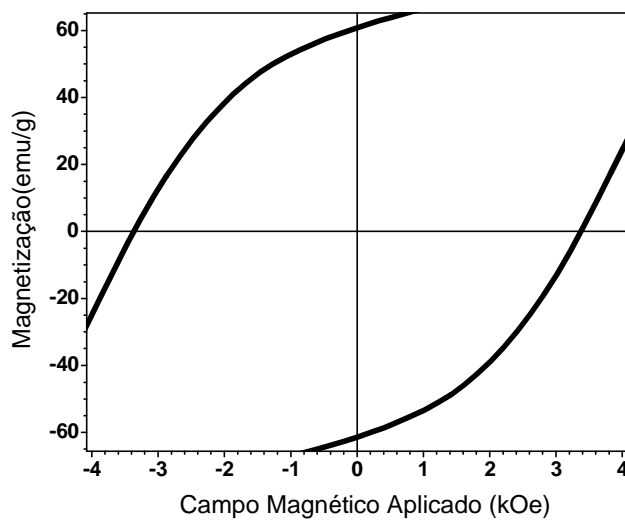


Figura 4.6(G) - Magnetização remanente (M_R) e o campo coercivo (H_C) do sistema BNF20

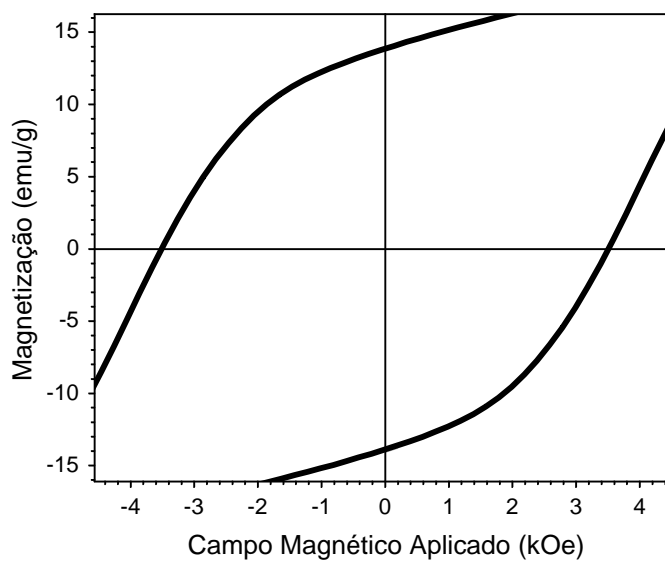


Figura 4.6(H) - Magnetização remanente (M_R) e o campo coercivo (H_C) do sistema BNF40

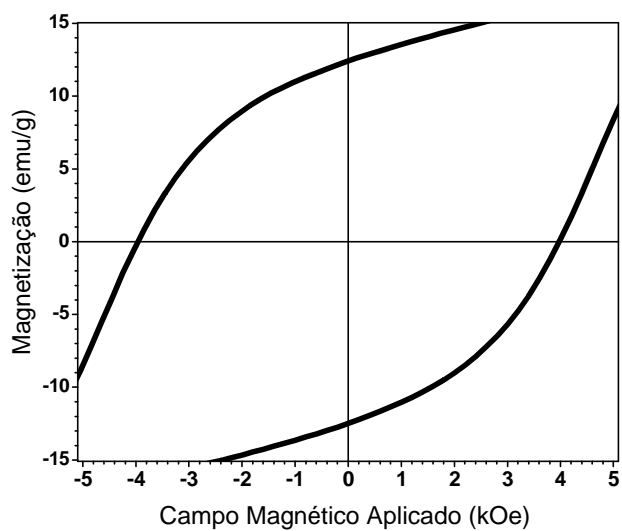


Figura 4.6(I) - Magnetização remanente (M_R) e o campo coercivo (H_C) do sistema BNF60

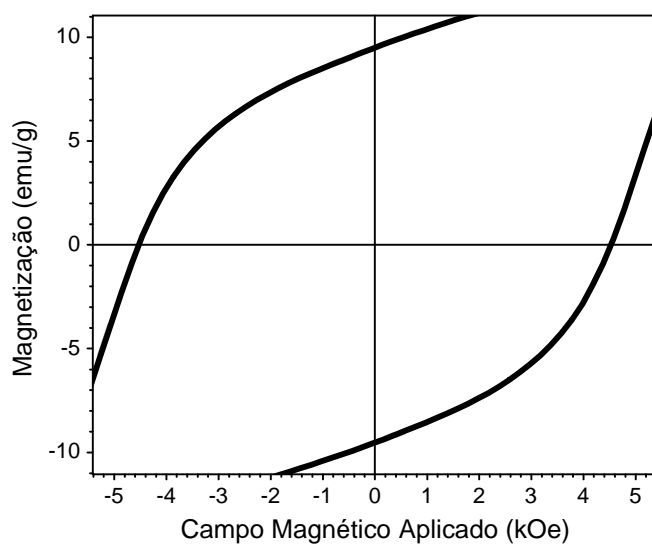


Figura 4.6(J) - Magnetização remanente (M_R) e o campo coercivo (H_C) do sistema BNF80

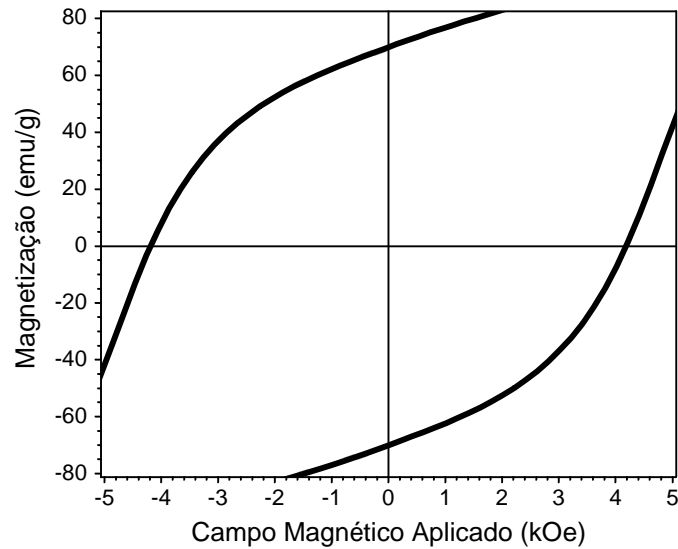


Figura 4.6(K) - Magnetização remanente (M_R) e o campo coercivo (H_C) do sistema BNF100

M. Maisnam, descreveu a relação entre a magnetização remanente (M_R) com a porosidade e mostrou que a magnetização remanente (M_R) é inversamente proporcional a porosidade[2].

A figura 4.7 mostra a dependência da magnetização remanente versus os sistemas estudados. Desta forma podemos inferir que as amostras são porosas, entretanto, há dois sistemas BNF20 e BNF100 que possuem baixa porosidade em comparação com os demais sistemas.

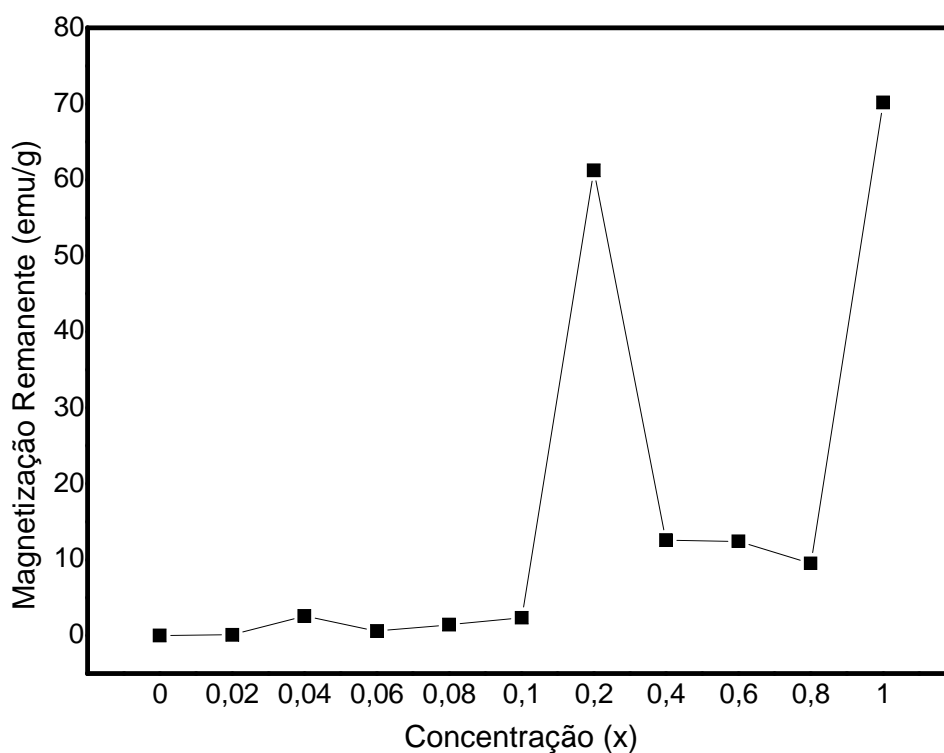


Figura 4.7 - Magnetização Remanente (M_R) versus concentração (x)

Rana e Abbas em seu artigo descreveram que o campo coercivo (H_C) é inversamente proporcional ao tamanho médio dos grãos[3], sendo assim mostramos na figura 4.8, o valor médio do campo coercivo versus os sistemas estudados e podemos inferir pelo estudo de Rana e Abbas que, com aumento dos íons de nióbio o valor médio dos grãos na fase espinélio diminui de forma quase linear com $R = 0,913$.

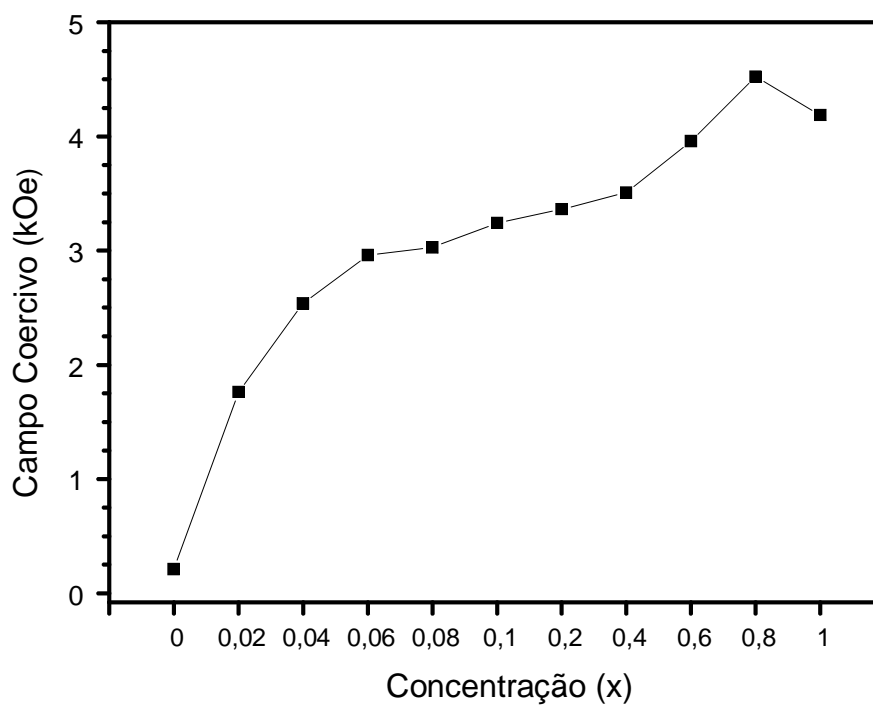


Figura 4.8 - Campo Coercivo (H_c) versus concentração.

A susceptibilidade magnética é obtida pela derivada do joelho da curva virgem e está expressa em função dos sistemas na figura 4.9.

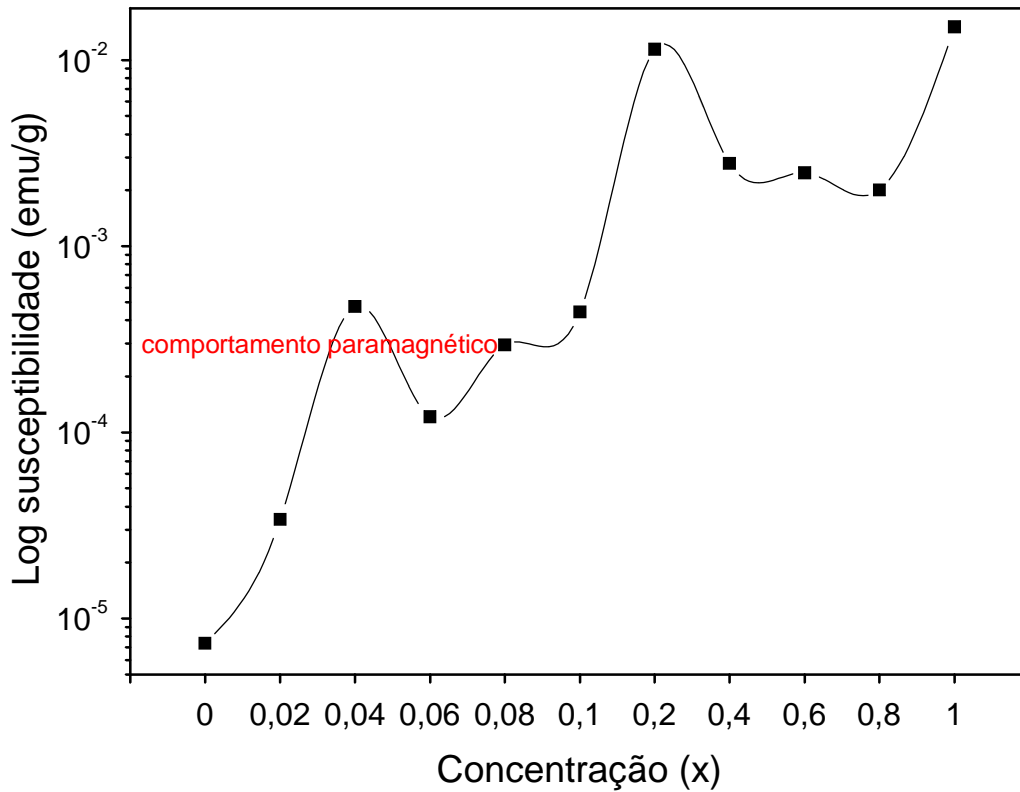


Figura 4.9 - Susceptibilidade magnética em função da concentração (x)

A susceptibilidade magnética da ferrita policristalina é dependente de muitos fatores tais como: estrutura, estequiometria, composição, impurezas, magnetização de saturação, campo coercivo, magnetoestricção, anisotropia cristalina e porosidade [4,5,6].

A susceptibilidade com o valor abaixo de 10^{-4} é conhecida como comportamento paramagnético [7,21,22].

Na figura 4.10 apresentamos a magnetização de saturação (M_s) em função dos sistemas.

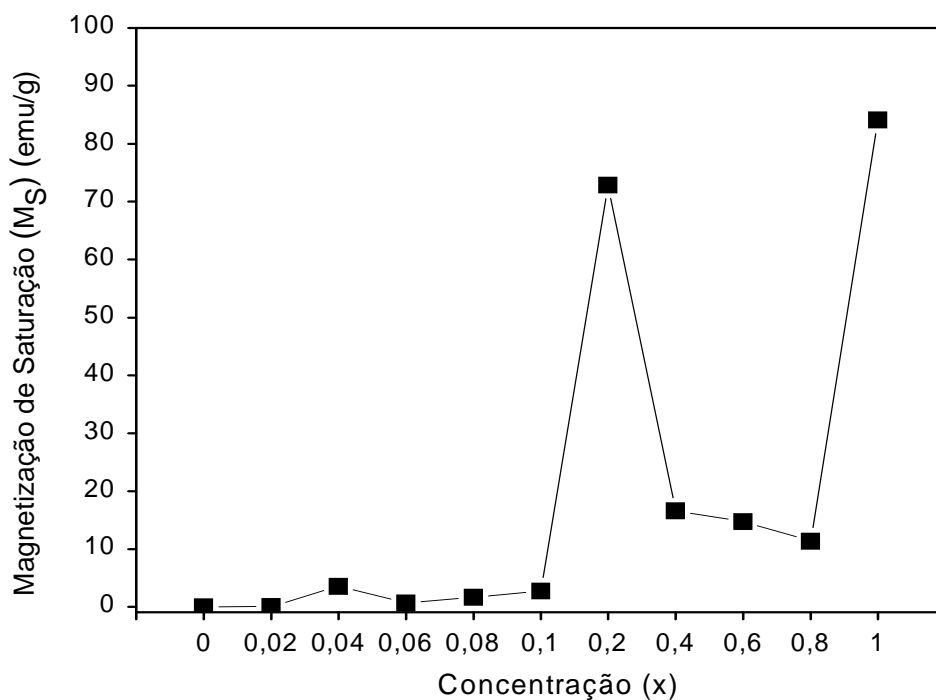


Figura 4.10 - Magnetização de saturação (M_s) em função dos sistemas.

A literatura mostra que podemos analisar a magnetização de saturação de uma forma teórica, envolvendo o momento magnético dos íons e a célula unitária [8,9] pela fórmula:

$$M_s = \frac{(\eta_B \mu_B)}{a^3}$$

Onde M_s é a magnetização de saturação, η_B é o número de magnétons de Bohr por célula unitária, μ_B é o magnéton de Bohr e, a é o comprimento da aresta da célula unitária. Sendo assim no nosso trabalho temos os momentos magnéticos teóricos dos íons:

$$Ba^2 = 0\mu_B$$

$$\text{Nb}^3 = 2\mu_B$$

$$\text{Fe}^3 = 5\mu_B$$

Nas ferritas, os sítios tetraédricos podem ser ocupados por cátions que possuem raio iônico entre 0,6Å a 0,8Å e os sítios octaédricos podem ser ocupados por cátions com raio iônico entre 0,5Å a 0,7Å [9,10,11]. Na ferrita BaF_2O_4 , os íons de bário preferem ocupar os sítios octaédricos [1] e os sítios tetraédricos e octaédricos são ocupados pelos íons de ferro, como no espinélio inverso. A interação predominante antiparalela é entre os sítios tetraédricos e octaédricos e, portanto, podemos calcular o momento magnético da célula unitária, que, sendo zero, explica a baixa magnetização de saturação. Com o aumento da substituição dos íons de nióbio há uma nova interação dos momentos magnéticos na fase espinélio ortorrômbico e, ou, com a formação de novas fases e essa interação nos dá dois picos característicos, um pico de mínimo que representa o sistema BaFe_2O_4 e um pico de máximo que representa o sistema BaNbFeO_4 que é a máxima substituição no nosso trabalho, desta forma pode inferir, analisando tanto a coercividade como a magnetização de saturação que, com o aumento de íons de nióbio na rede ocorre uma interação com os momentos magnéticos líquidos e assim podemos explicar esse fenômeno que ocorre entre os picos característicos.

A relação $(M \times H)_{\text{máx}}$ versus a estequiometria está indicada na tabela 4.1. Essa relação nos dá como referência a energia do ímã permanente e é conhecida como o produto de energia máximo ou $(M \times H)_{\text{máx}}$. O produto de energia máximo é uma medida útil da performance de um ímã permanente.

Tabela 4.1 – Sistemas estudados versus a relação $(M \times H)_{\text{máx}}$

Sistemas	$(M \times H)_{\text{máx}}$ (emuOe/g)
BNF00	0,23
BNF02	13,16
BNF04	1837,45
BNF06	563,54
BNF08	1535,41
BNF10	2704,41
BNF20	76633,08
BNF40	18483,66
BNF60	18707,34
BNF80	16907,29
BNF100	112653,55

Esse fator de mérito de um ímã é inversamente proporcional ao volume de material magnético necessário para se produzir um determinado campo magnético em uma dada região, desta forma, quanto maior for seu valor, menor será o volume de material necessário para se produzir este campo ou indução magnética [7].

$(M \times H)_{\text{máx}}$ pode ser determinado a partir da curva indutiva de desmagnetização, onde, multiplicamos o maior $M_{\text{máx}}$ pelo maior $H_{\text{máx}}$.

4.5 – Caracterização elétrica

4.5.1-Curva IxV com contato de prata

Nesta parte apresentaremos experimentalmente a medida da corrente elétrica(I) em função da tensão(V) aplicada. Foram realizadas as medidas de (0 a 50)V para as amostras mais resistivas e (0 a 10)V e (0 a 25)V para as amostras menos resistivas, com passos de 10V. Para análises desses dados, um filme de prata (cola de prata) foi usado na parte superior e inferior das amostras, para ocorrer um bom contato ôhmico [12], sendo que, as temperaturas estudadas foram as seguintes: 28°C, 50°C, 100°C, 150°C, 200°C e 250°C.

Apresentamos as medidas I x V nas figura 4.11(A) até a figura 4.11(K) para temperatura de 28°C.

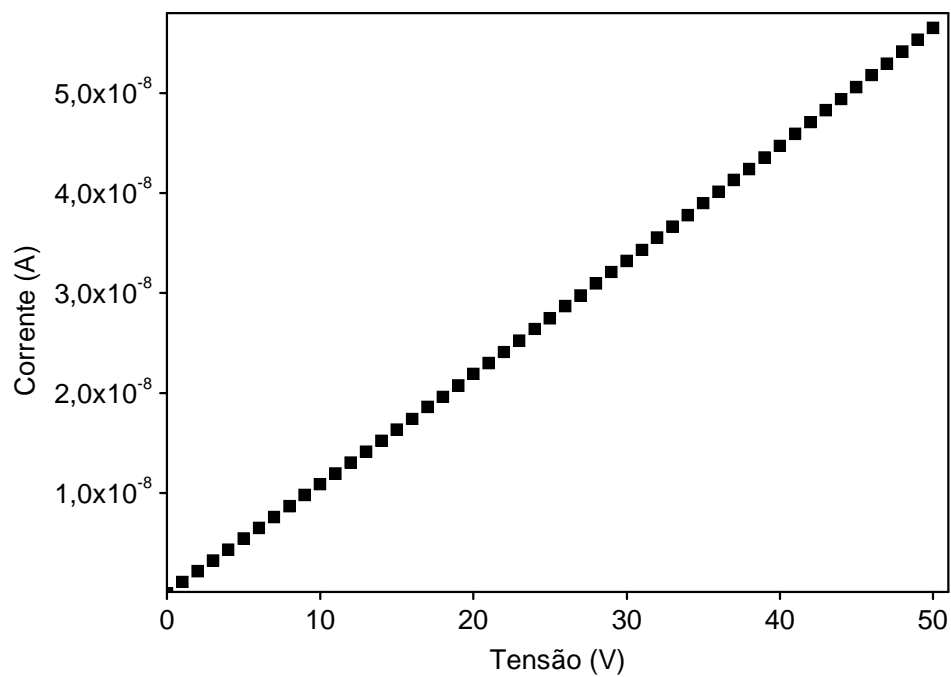


Figura 4.11(A) – Curva IxV à temperatura ambiente para o sistema BNF00

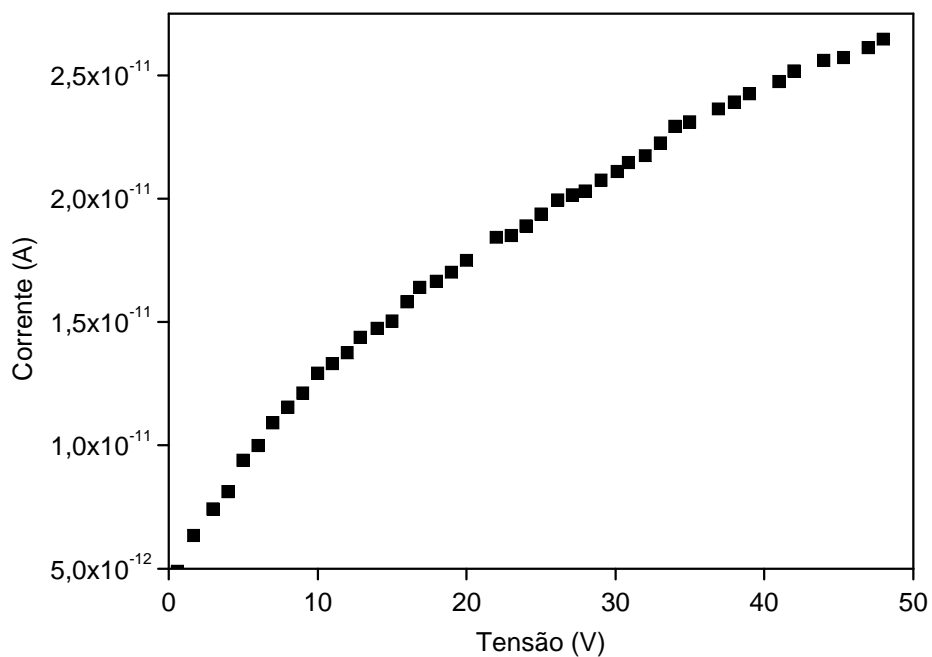


Figura 4.11(B) – Curva IxV à temperatura ambiente para o sistema BNF02.

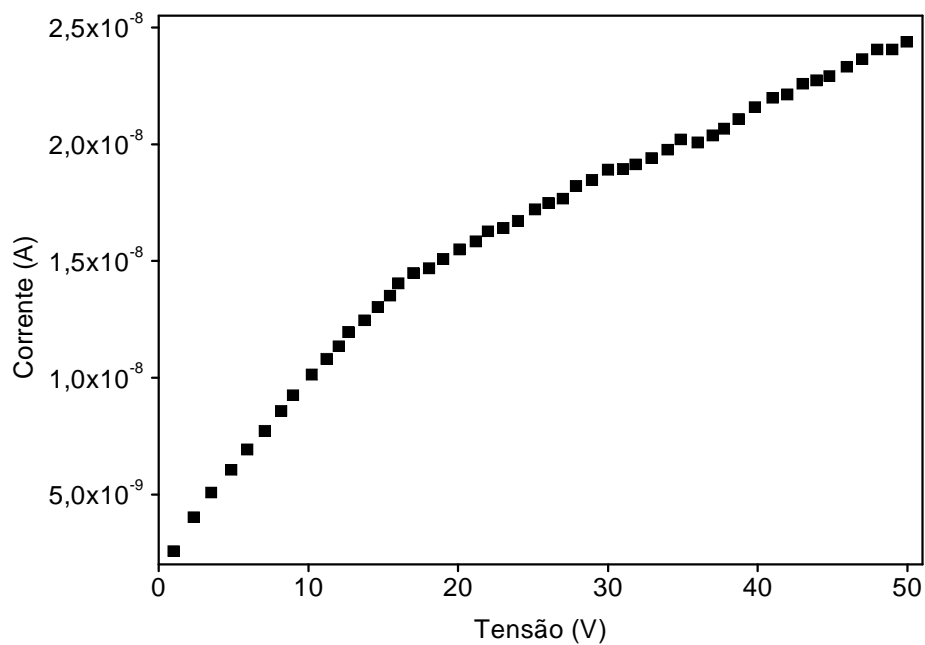


Figura 4.11(C) – Curva IxV à temperatura ambiente para o sistema BNF04.

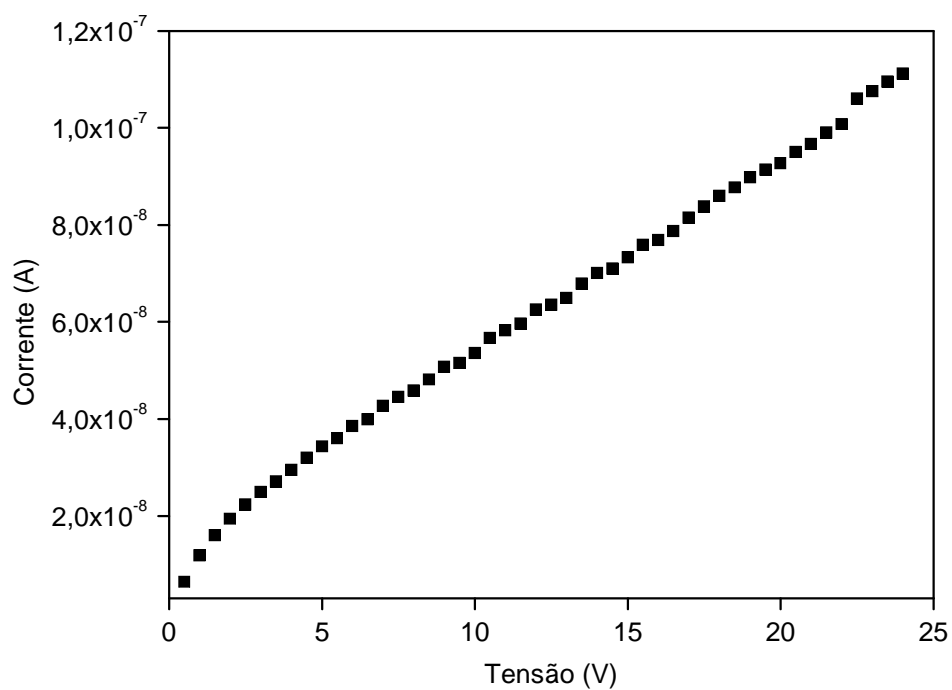


Figura 4.11(D) – Curva IxV à temperatura ambiente para o sistema BNF06

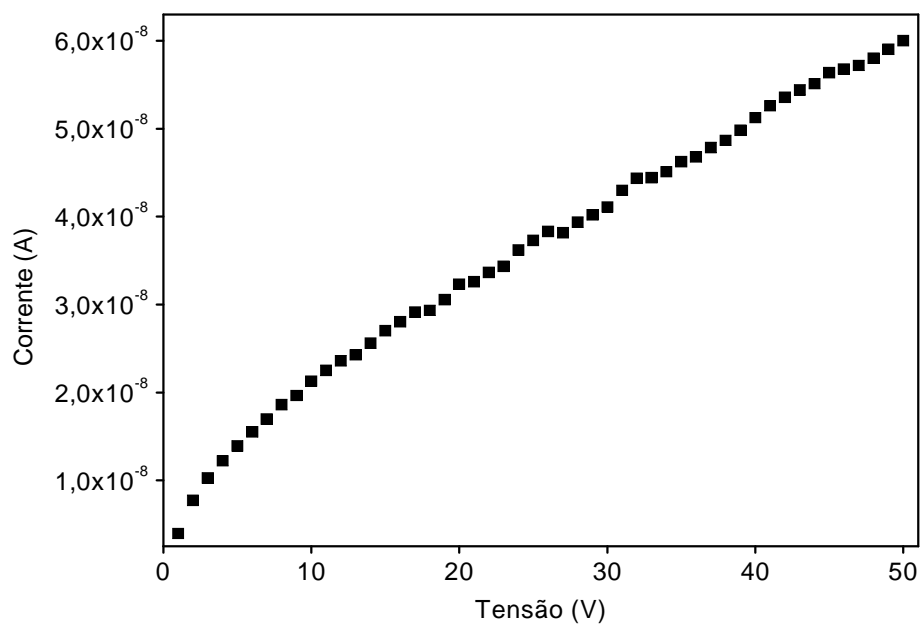


Figura 4.11(E) – Curva IxV à temperatura ambiente para o sistema BNF08.

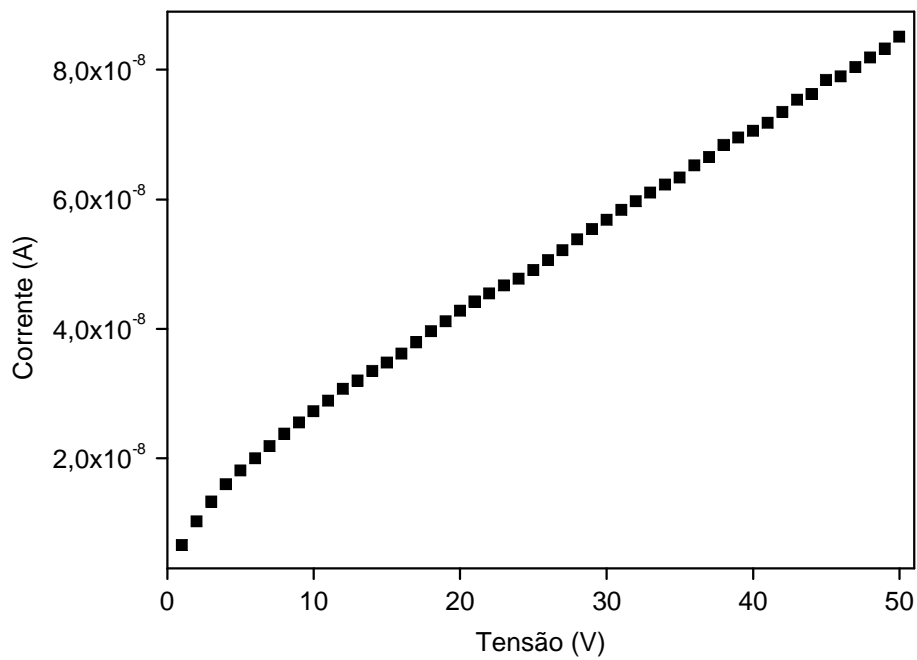


Figura 4.11(F) – Curva IxV à temperatura ambiente para o sistema BNF10.

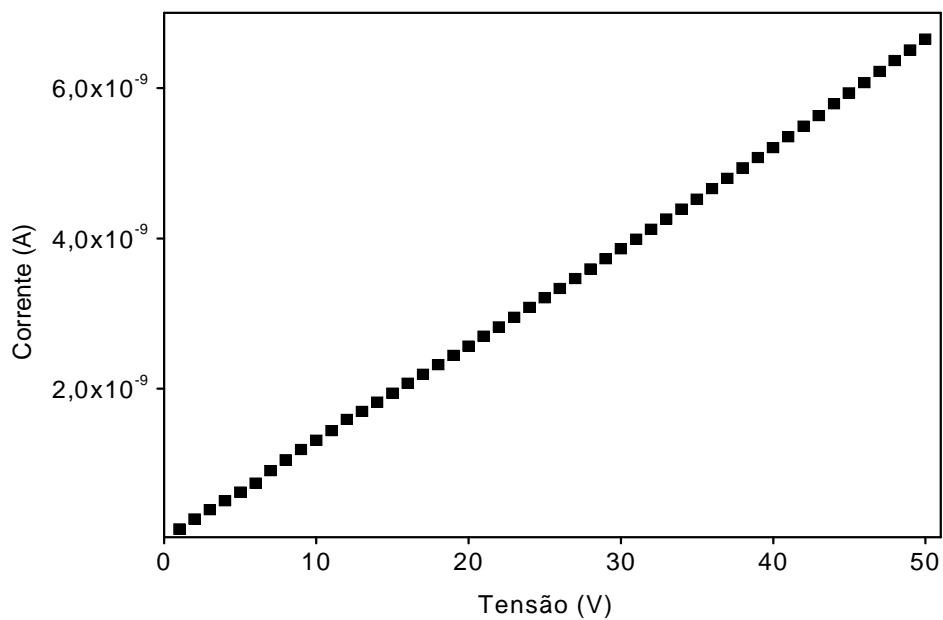


Figura 4.11(G) – Curva IxV à temperatura ambiente para o sistema BNF20.

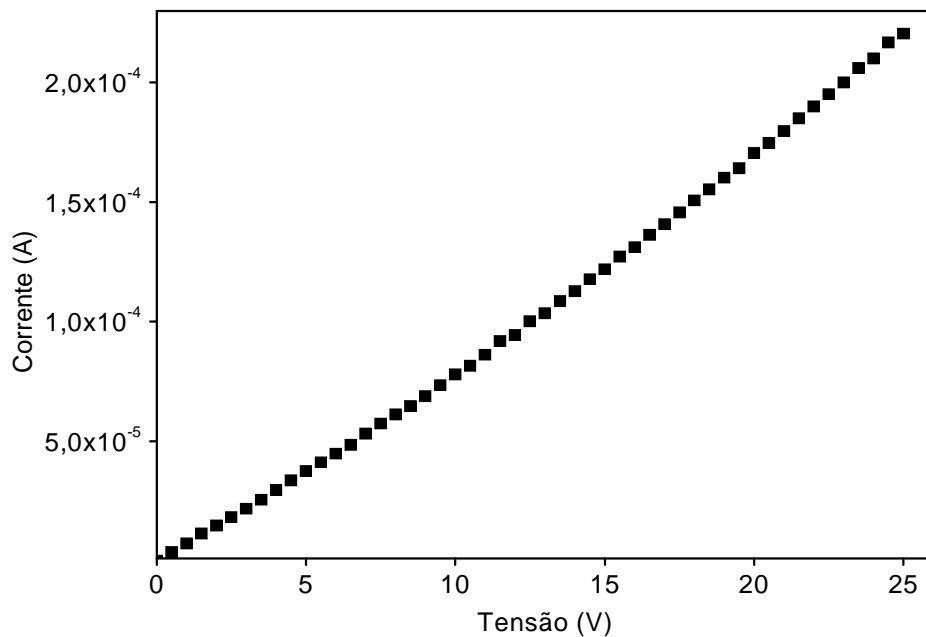


Figura 4.11(H) – Curva IxV à temperatura ambiente para o sistema BNF40

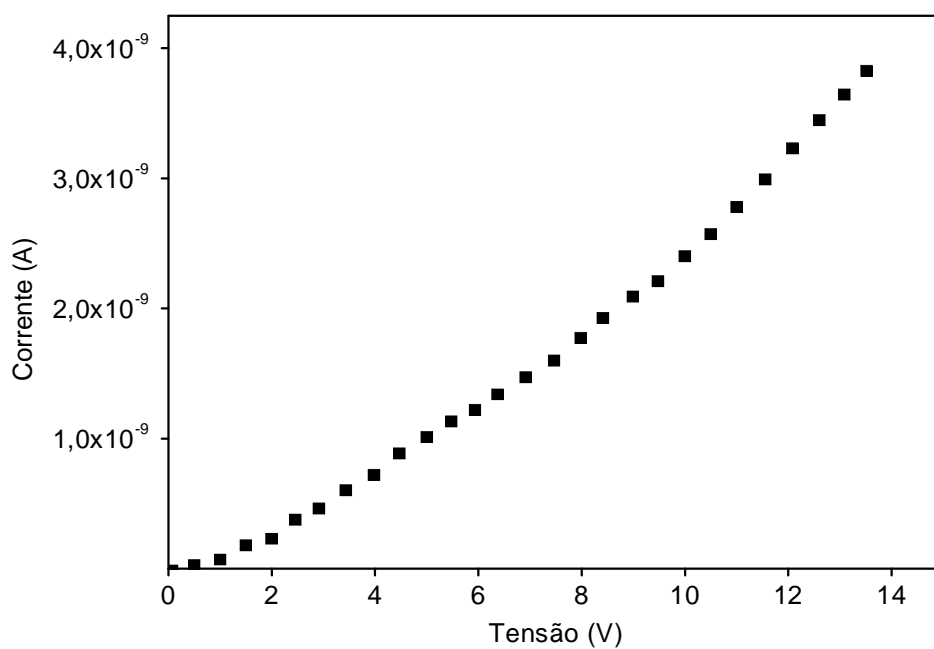


Figura 4.11(I) – Curva IxV à temperatura ambiente para o sistema BNF60

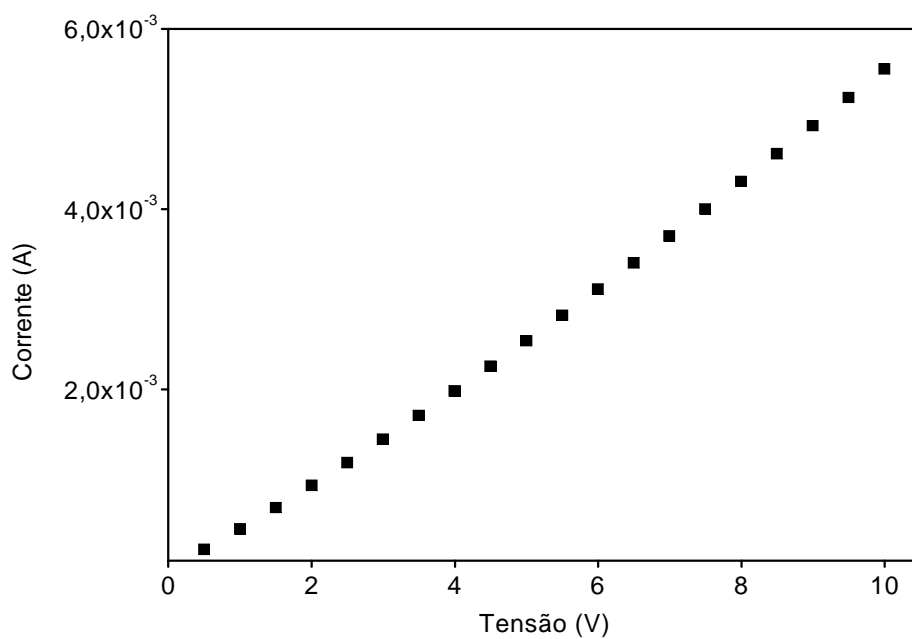


Figura 4.11(J) – Curva IxV à temperatura ambiente para o sistema BNF80

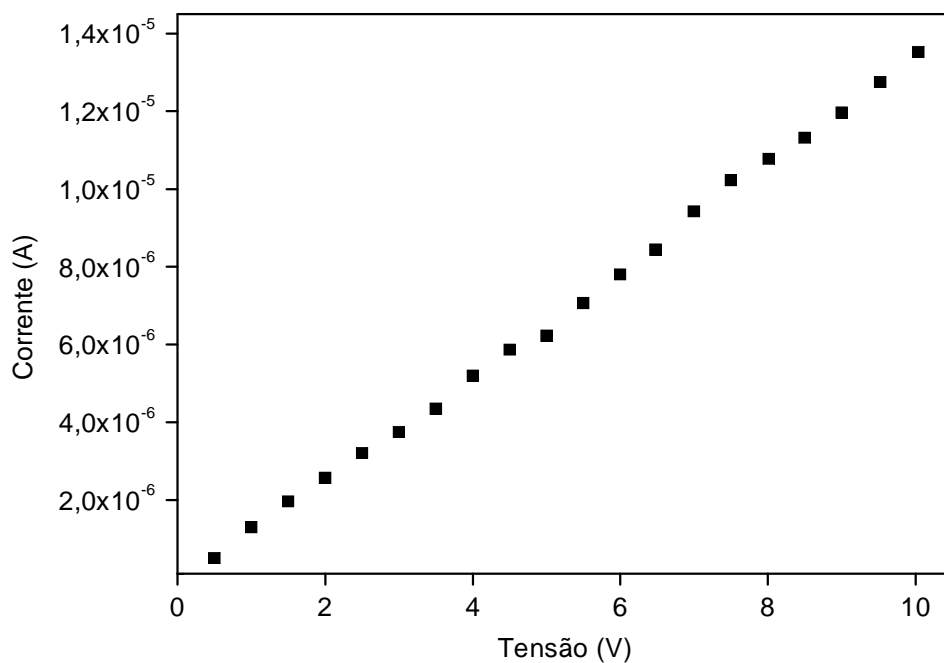


Figura 4.11(K) – Curva IxV à temperatura ambiente para o sistema BNF100

Todos os sistemas estudados apresentaram comportamentos considerados quase Ôhmicos. Como a variação da temperatura é considerada grande, sugerimos que esses gráficos sejam apresentados em log I para vermos o comportamento da diminuição da resistência com o aumento da temperatura, ilustrados nas figura 4.12(A) até a figura 4.12(K)

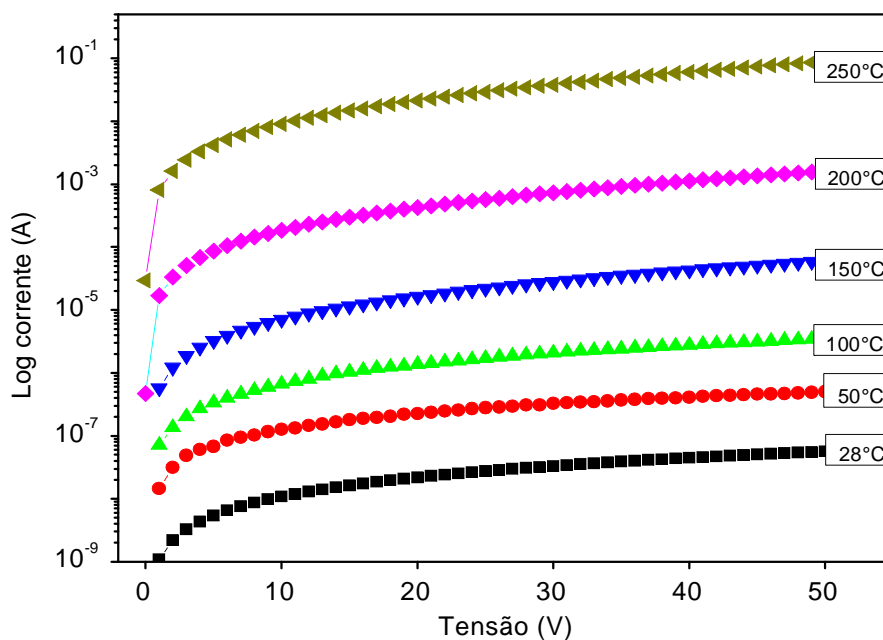


Figura 4.12(A) – Curva (log IxV) sobre as temperaturas estudadas para o sistema BNF00.

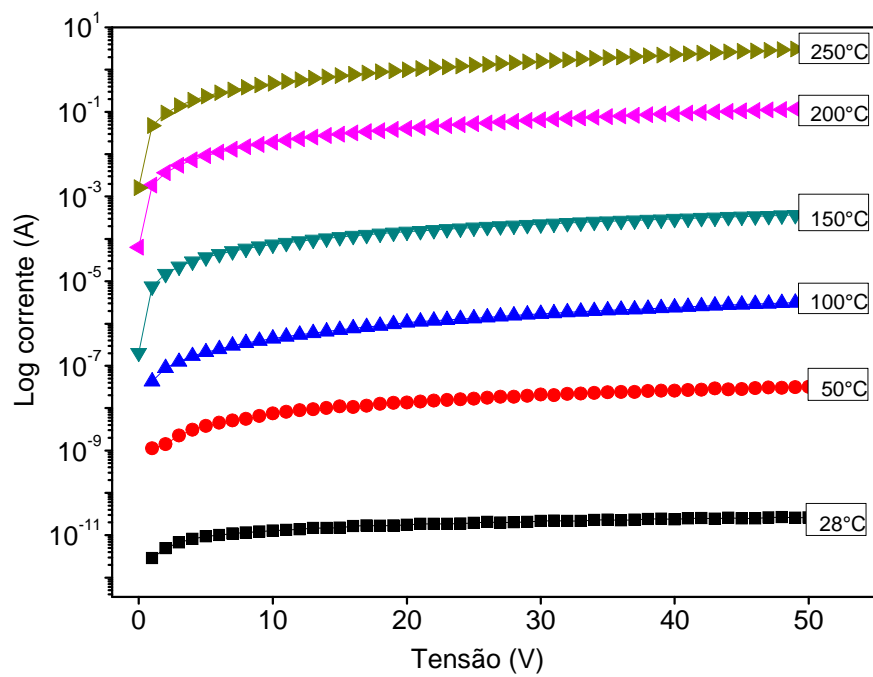


Figura 4.12(B) – Curva (log IxV) sobre as temperaturas estudadas para o sistema BNF02

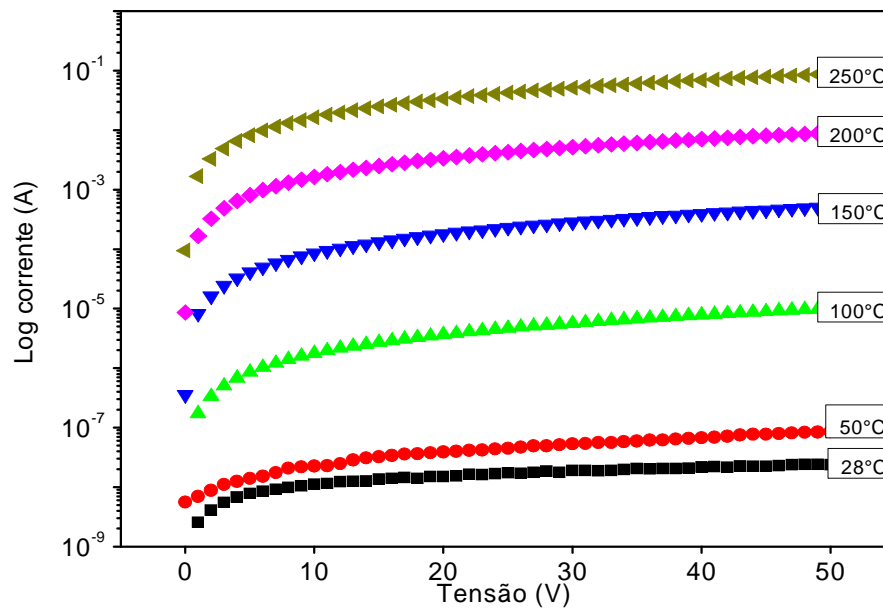


Figura 4.12(C) – Curva (log IxV) sobre as temperaturas estudadas para o sistema BNF04

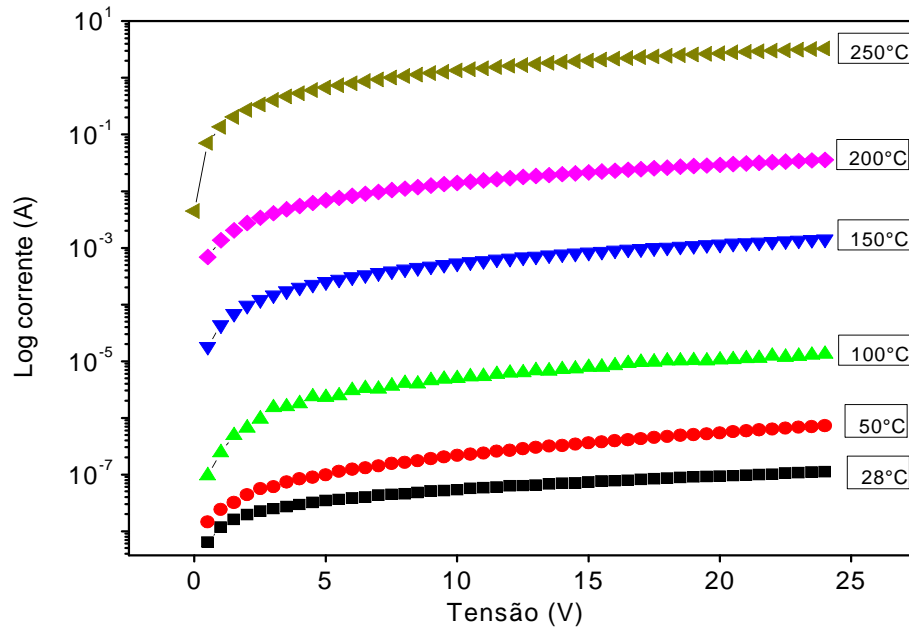


Figura 4.12(D) – Curva (log IxV) sobre as temperaturas estudadas para o sistema BNF06

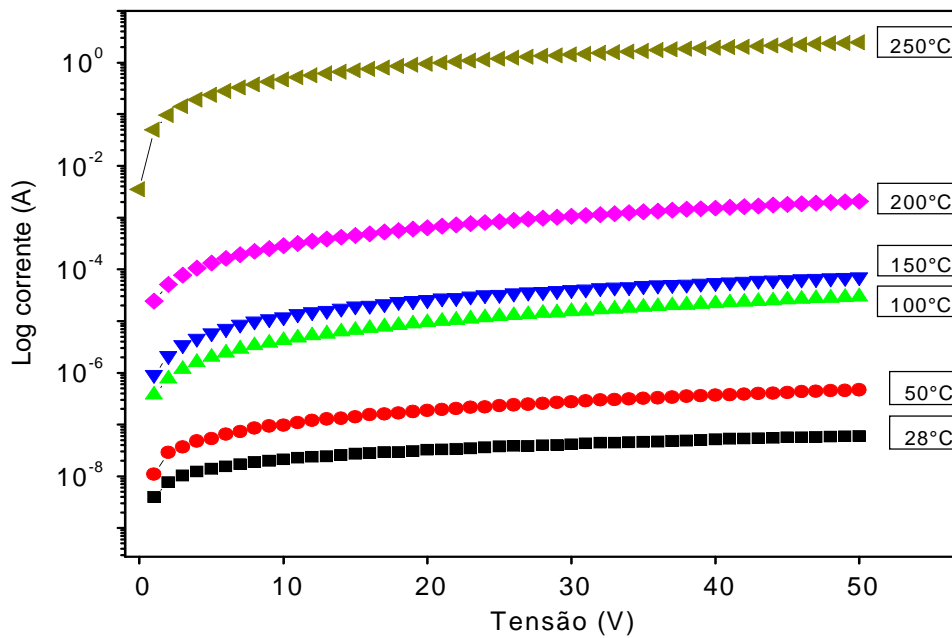


Figura 4.12(E) – Curva (log IxV) sobre as temperaturas estudadas para o sistema BNF08.

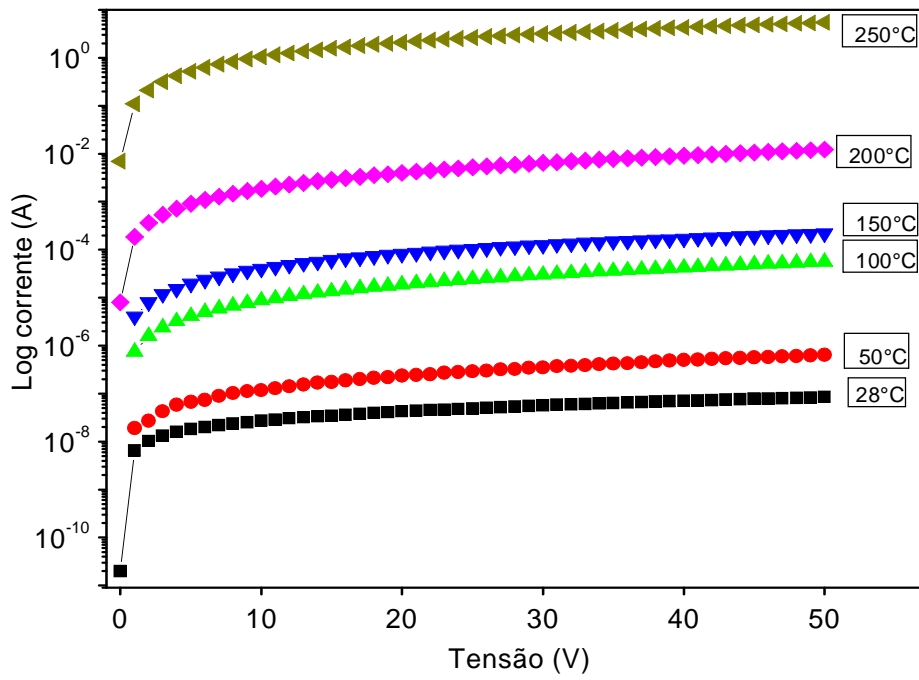


Figura 4.12(F) – Curva (log IxV) sobre as temperaturas estudadas para o sistema BNF10

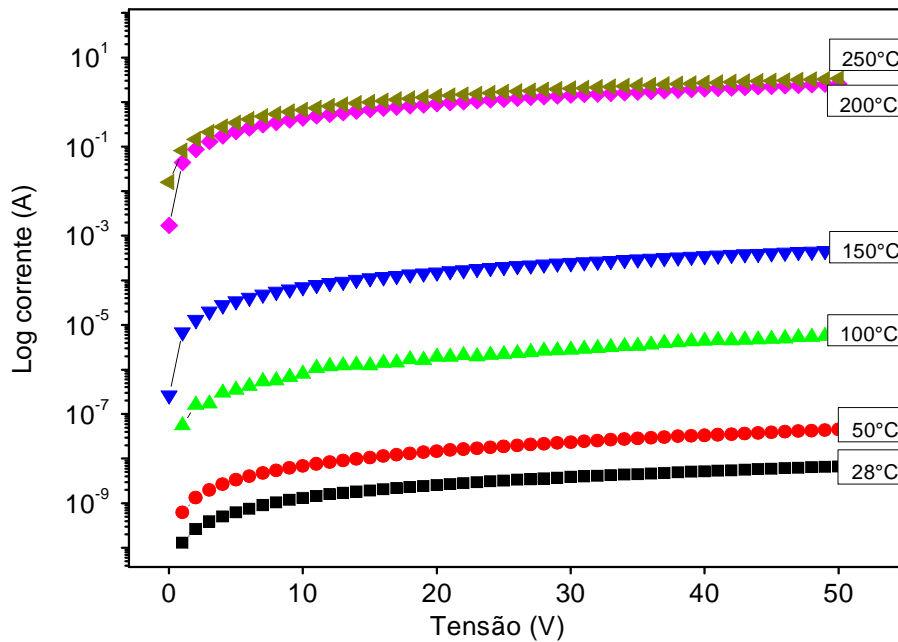


Figura 4.12(G) – Curva (log IxV) sobre as temperaturas estudadas para o sistema BNF20

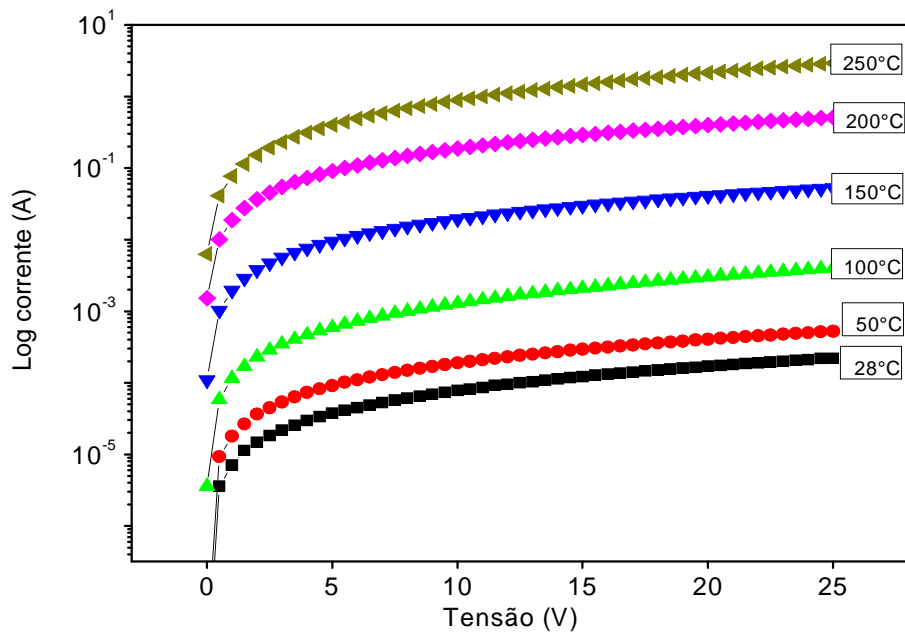


Figura 4.12(H) – Curva (log IxV) sobre as temperaturas estudadas para o sistema BNF40

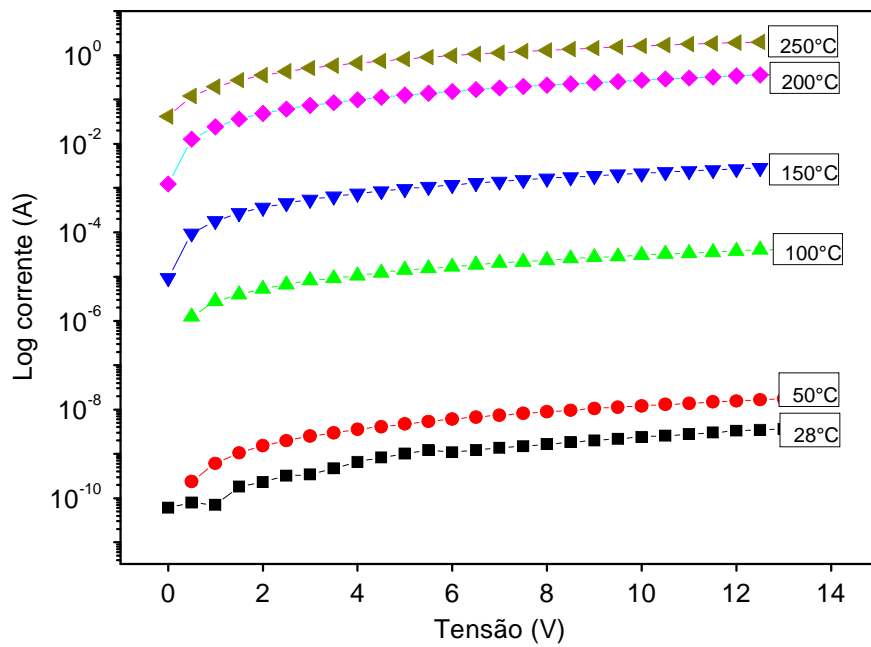


Figura 4.12(I) – Curva (log IxV) sobre as temperaturas estudadas para o sistema BNF60

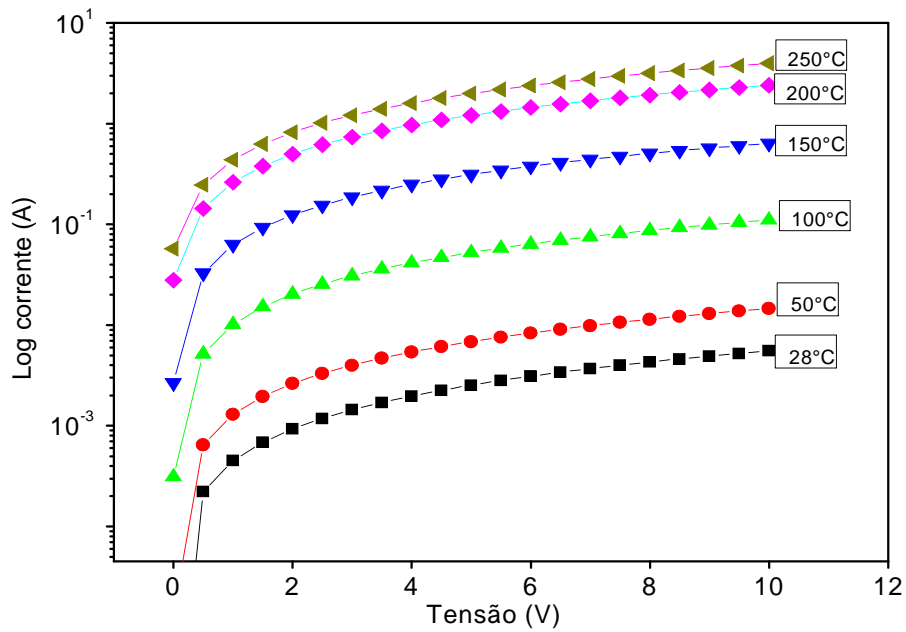


Figura 4.12(J) – Curva (log IxV) sobre as temperaturas estudadas para o sistema BNF80

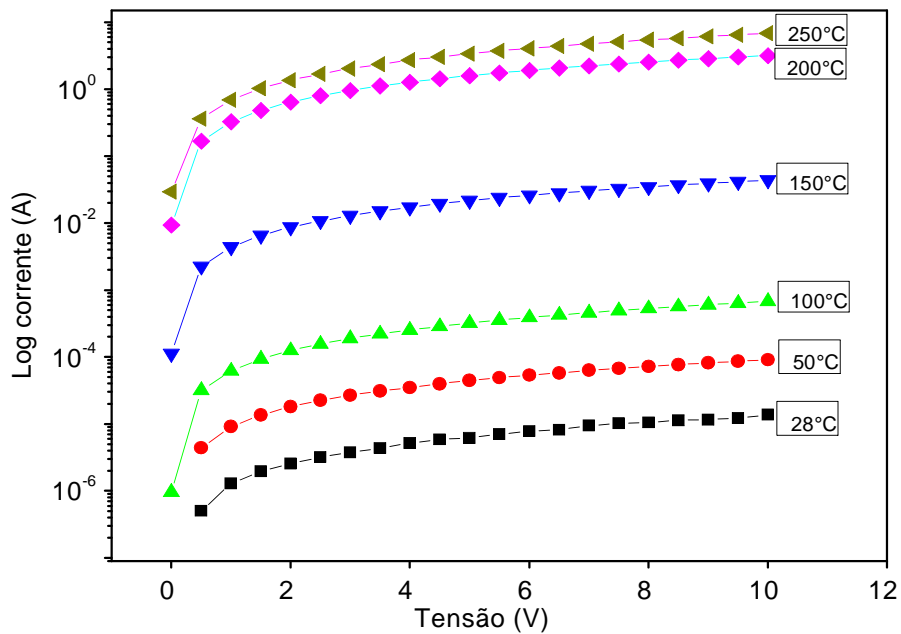


Figura 4.12(K) – Curva (log IxV) sobre as temperaturas estudadas para o sistema BNF100

Através da curva corrente(I) em função da tensão(V) aplicada nas amostras, obtemos o coeficiente angular da reta, e o inverso do coeficiente angular nos dá a resistência elétrica.

Conhecendo a área e o comprimento de cada amostra podemos calcular a resistividade elétrica de acordo com a fórmula [8].

$$\rho = R \frac{A}{L}$$

Sendo $R=V/I$ a resistência do material, A é a área da secção transversal e L o comprimento da amostra. A figura 4.13 apresenta o $\log \rho$ versus a composição estudada à temperatura ambiente.

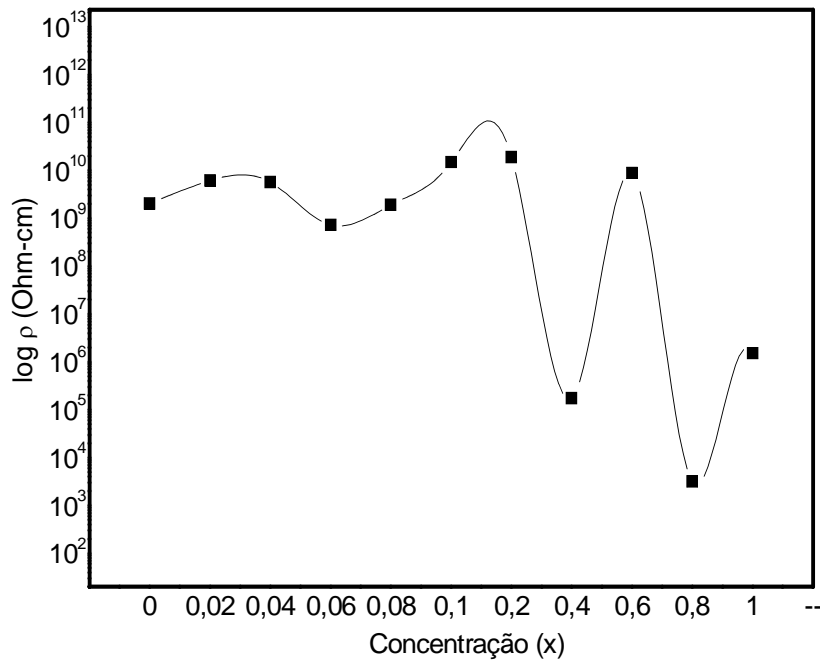


Figura 4.13 – Log ρ versus a composição (x) à temperatura ambiente.

O inverso da resistividade nos dá a condutividade elétrica de cada sistema. Plotamos nas figura 4.14(A) até a figura 4.14(K) $\log \sigma$ versus $1000/T$.

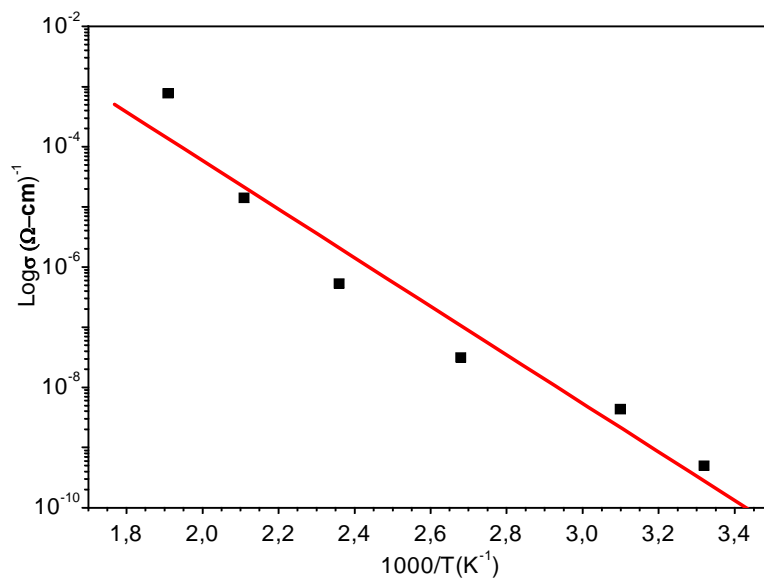


Figura 4.14(A) – Log da condutividade versus 1000/T para o sistema BNF00

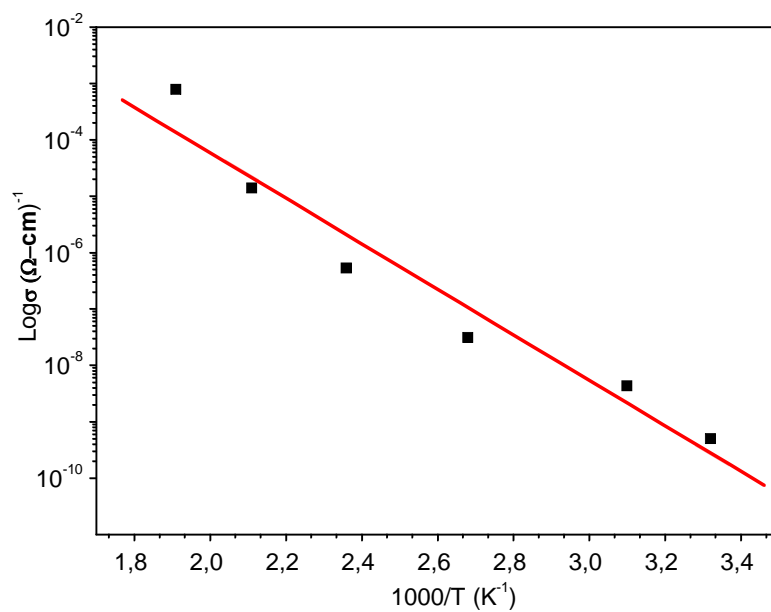


Figura 4.14(B) – Log da condutividade versus 1000/T para o sistema BNF02

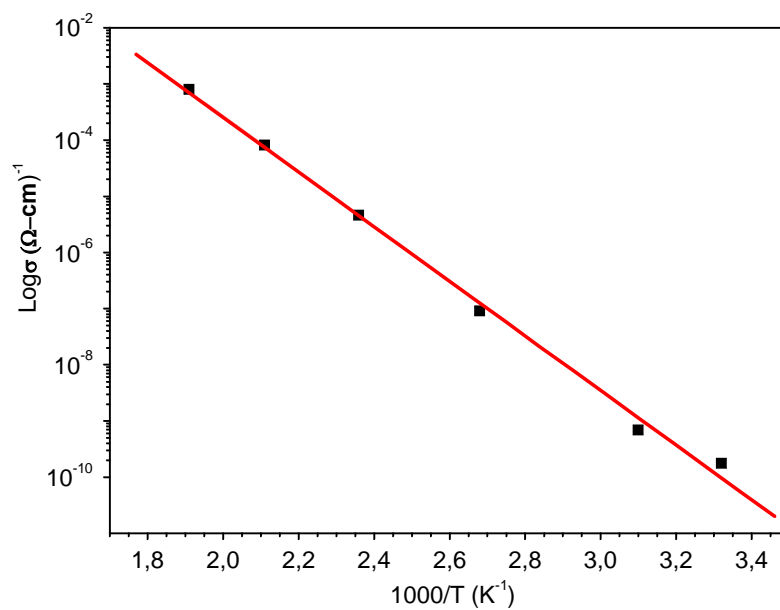


Figura 4.14(C) – Log da condutividade versus 1000/T para o sistema BNF04

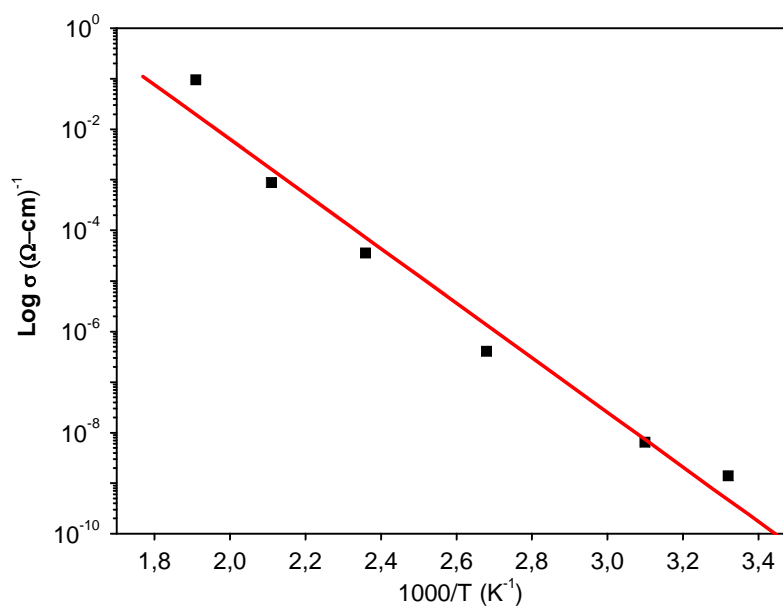


Figura 4.14(D) – Log da condutividade versus 1000/T para o sistema BNF06

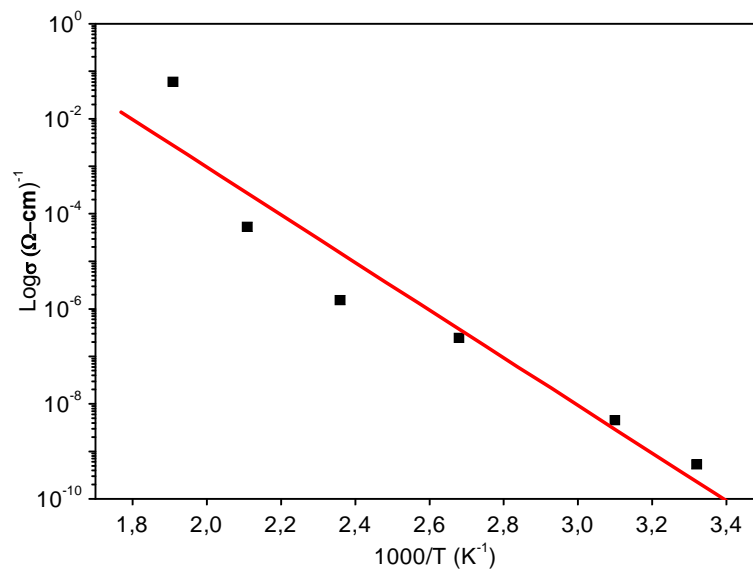


Figura 4.14(E) – Log da condutividade versus 1000/T para o sistema BNF08.

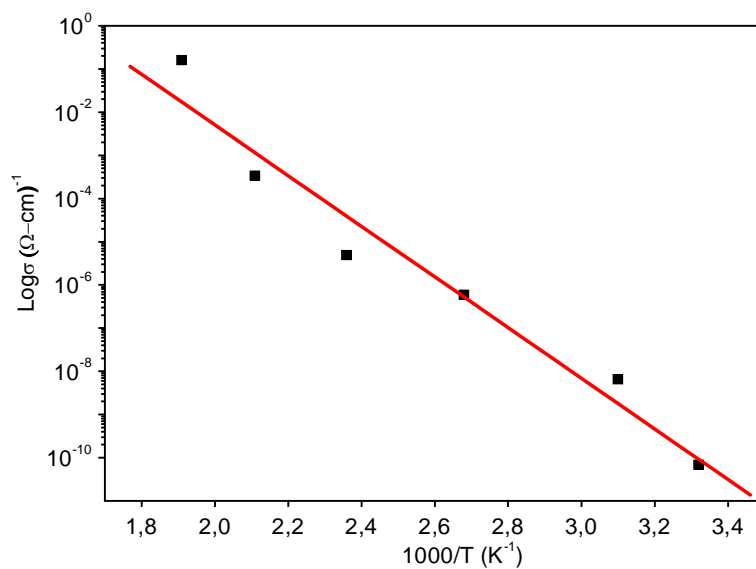


Figura 4.14(F) – Log da condutividade versus 1000/T para o sistema BNF10.

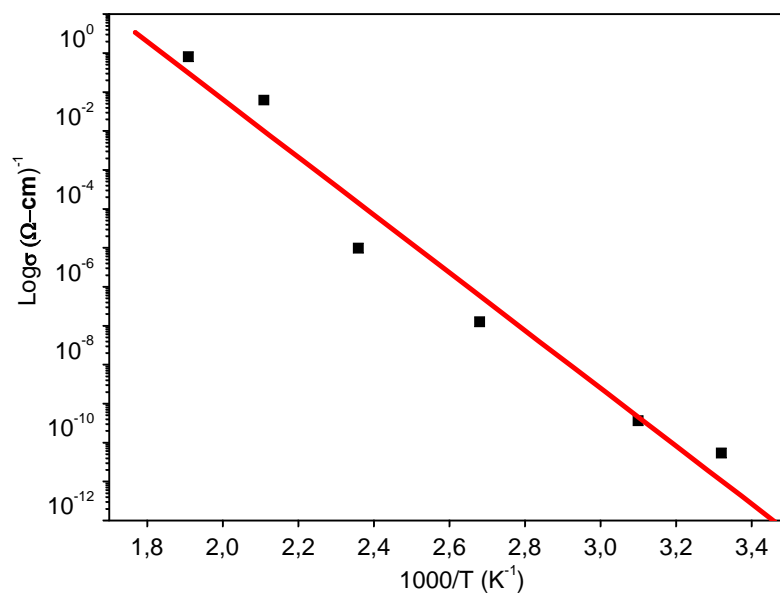


Figura 4.14(G) – Log da condutividade versus 1000/T para o sistema BNF20.

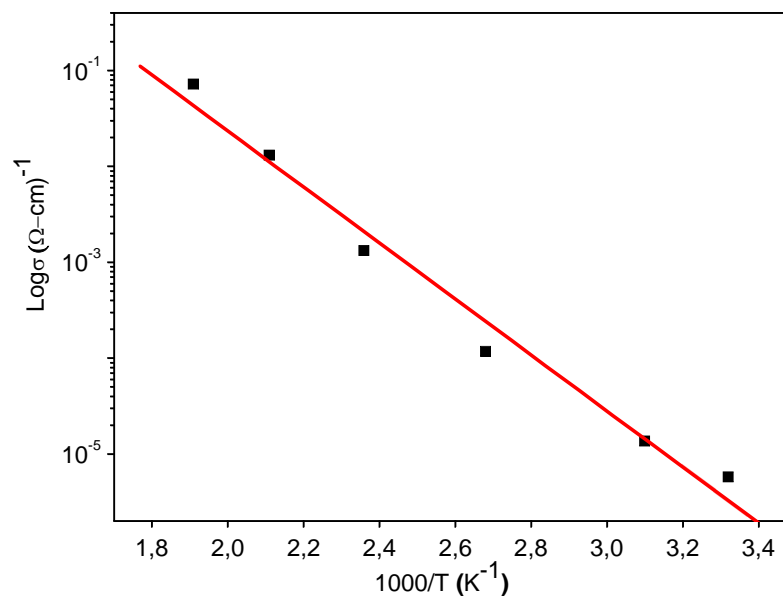


Figura 4.14(H) – Log da condutividade versus 1000/T para o sistema BNF40.

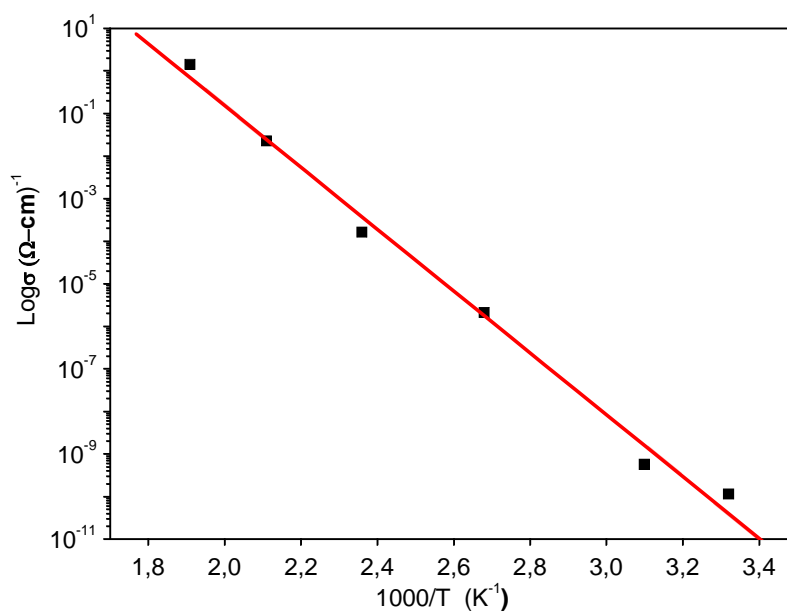


Figura 4.14(I) – Log da condutividade versus 1000/T para o sistema BNF60.

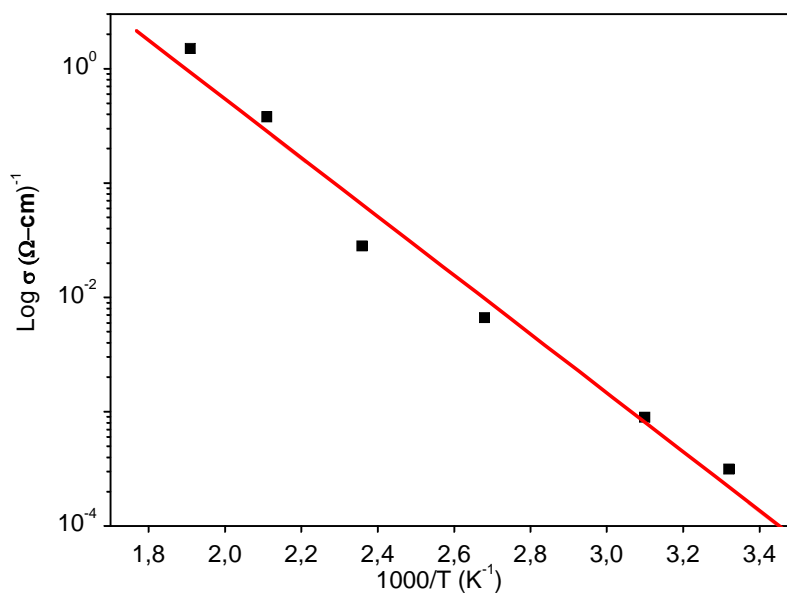


Figura 4.14(J) – Log da condutividade versus 1000/T para o sistema BNF80.

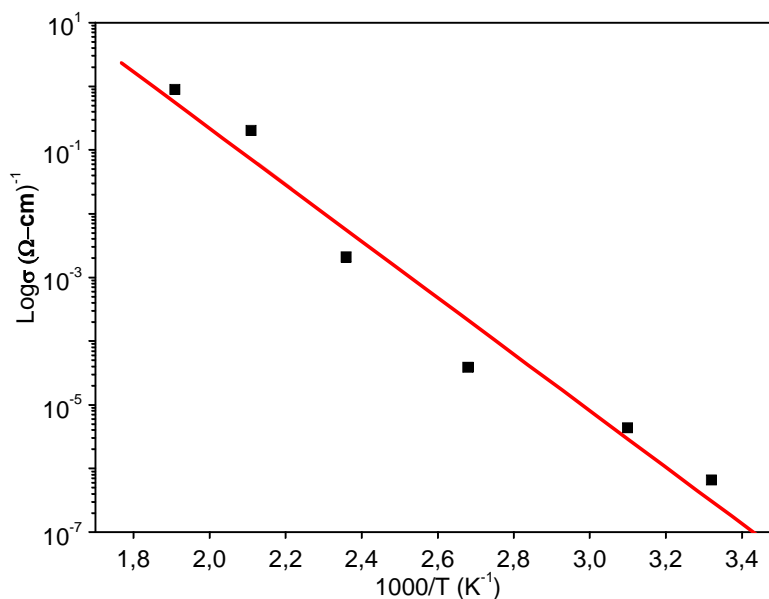


Figura 4.14(K) – Log da condutividade versus 1000/T para o sistema BNF100.

Na variação de $\log \sigma$ com $1000/T$ observa-se que mais de uma reta é obtida indicando diferentes mecanismos de condução.

A condução elétrica nas ferritas, em geral, pode ser explicada pelo mecanismo de Verwey onde os elétrons saltam entre os cátions com diferentes estados de valência distribuídos aleatoriamente entre os sítios tetraédricos e octaédricos [2,14], segundo a literatura, o salto eletrônico entre os sítios tetraédricos(AA) não pode prevalecer pois a porcentagem desses sítios é menor se comparado com os sítios octaédricos. A distância entre os sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B) é grande quando comparado com a distância entre os sítios octaédricos(BB), desta forma, o modelo predominante da condução elétrica é o salto eletrônico entre os sítios octaédricos (BB) [2] e para uma máxima condução elétrica nesses sítios os íons devem possuir estados de valência diferente.

A condução eletrônica preferencial teórica neste trabalho é devida a interação (exchange) entre os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} ocupando os sítios(B) [15], sendo que os íons de ferro III podem reduzir para ferro II durante a sinterização.

Podemos perceber que o valor de $\log \sigma$ aumenta quase linearmente quando a temperatura aumenta, essa relação é característica de um material semicondutor [13].

A inclinação da reta das figura 4.14(A) até a figura 4.14(K), nos dá a energia de ativação pois essa inclinação obedece a relação:

$$\sigma = \sigma_0 \exp^{(-E/KT)}$$

Onde E é a energia de ativação, K a constante de Boltzmann, e T é a temperatura na escala absoluta.

Seguimos o modelo de Arrhenius para determinar a energia de ativação, pois os gráficos apresentaram um comportamento mais linear, o que indica o mecanismo mais provável. Determinando o coeficiente angular da reta e multiplicando pela constante de Boltzmann obtemos a energia de ativação de cada sistema, mostrado na tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Energia de ativação de cada sistema

Sistemas	Energia de ativação(eV) Contato - cola de prata
BNF00	0,35
BNF02	0,52
BNF04	0,42
BNF06	0,46
BNF08	0,43
BNF10	0,50
BNF20	0,64
BNF40	0,25
BNF60	0,62
BNF80	0,22
BNF100	0,38

O dado relatado da energia de ativação mostra que, o valor de baixa condutividade indica que os íons com mesmo estado de oxidação estão presentes nos sítios octaédricos (B), sendo assim, o aumento da condutividade é devido ao aumento de íons com valores diferentes de oxidação nos sítios octaédricos (B) e desta forma aumentando a ação de mobilidade dos portadores de carga que produzem saltos entre os sítios [2].

Geralmente, o mecanismo de condução nas ferritas a baixa temperatura (menor que a temperatura de Curie) é devido ao salto dos elétrons entre os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} [18-20]

localizados nos sítios octaédricos e a altas temperaturas (acima da temperatura de Curie) é devido ao polaron [18,19,20].

4.5.2 - Constante dielétrica relativa

De acordo com Rabkin, o processo de polarização dielétrica nas ferritas ocorre do mesmo modo que o processo de condução elétrica. Isto é, devido a interação entre

$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^{-}$ na direção de um campo elétrico aplicado, estes deslocamentos determinam a polarização. Também ambos os tipos de portadores de carga n ou p contribuem para a polarização e eles são dependentes da temperatura [16,17]. Com o aumento da temperatura, aumenta a energia interna do sistema, contribuindo para mais um tipo de polarização. Como o aumento da frequência, o processo de dispersão entre as interbandas s-s e s-p ocorre devido a interação elétron-fônon, diminuindo o espaçamento intergranular e dando acesso a alguns saltos eletrônicos entre os sítios tetraédricos e octaédricos [17]. As figura 4.15(A) até a figura 4.15(K) apresentam os comportamentos das constantes dielétricas relativa em função das frequências de 20Hz até 1MHz. E a figura 4.16 mostra a dependência da constante dielétrica relativa em função dos sistemas varrendo-se com as frequências.

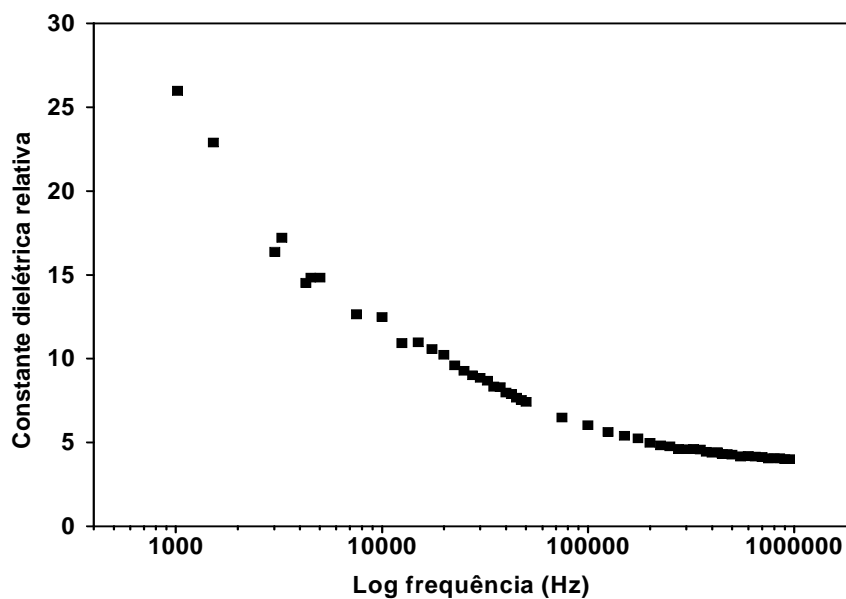


Figura 4.15(A) - Comportamento da parte real sendo varrido pelas freqüências de 20Hz até 1MHz do sistema BNF00.

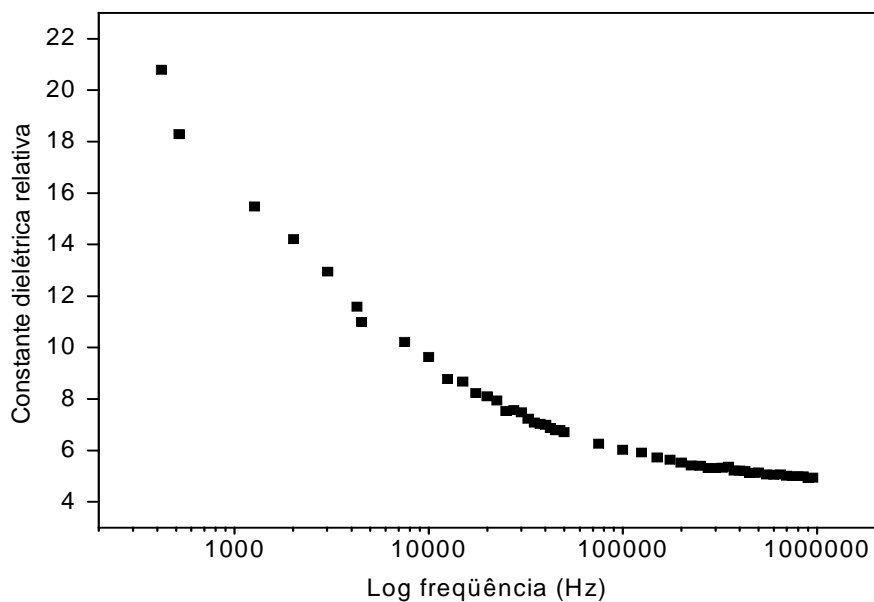


Figura 4.15(B) - Comportamento da parte real sendo varrido pelas freqüências de 20Hz até 1MHz do sistema BNF02.

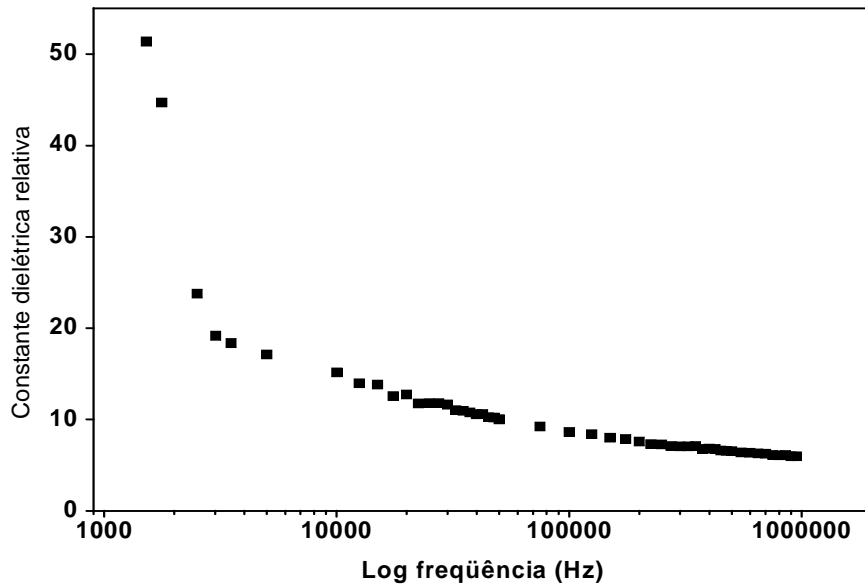


Figura 4.15(C) - Comportamento da parte real sendo varrido pelas frequências de 20Hz até 1MHz do sistema BNF04.

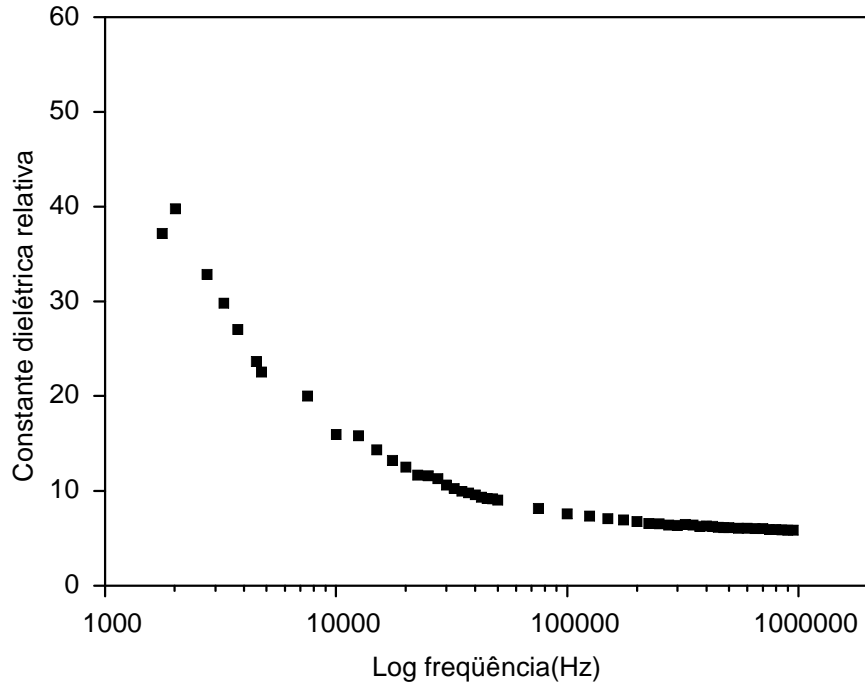


Figura 4.15(D) - Comportamento da parte real sendo varrido pelas frequências de 20Hz até 1MHz do sistema BNF06.

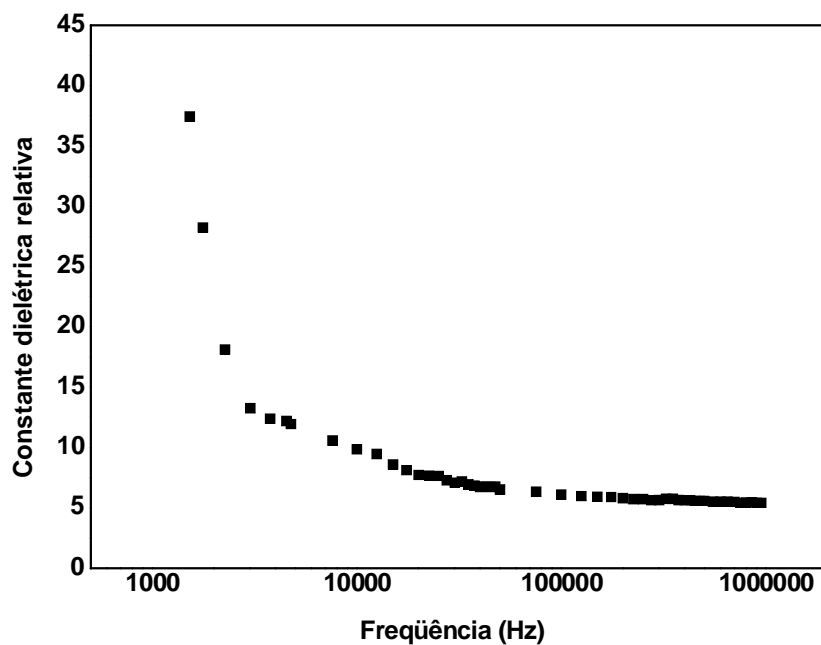


Figura 4.15(E) - Comportamento da parte real sendo varrido pelas freqüências de 20Hz até 1MHz do sistema BNF08.

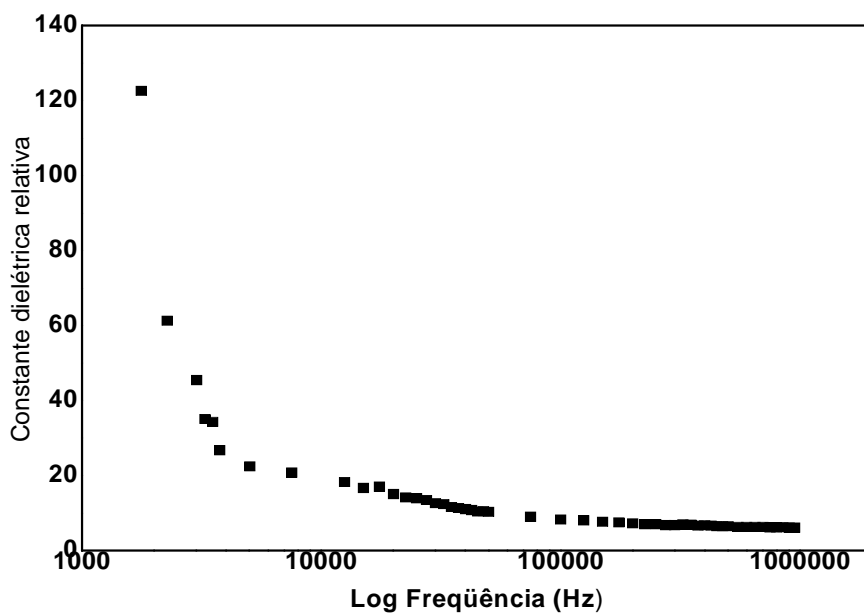


Figura 4.15(F) - Comportamento da parte real sendo varrido pelas freqüências de 20Hz até 1MHz do sistema BNF10.

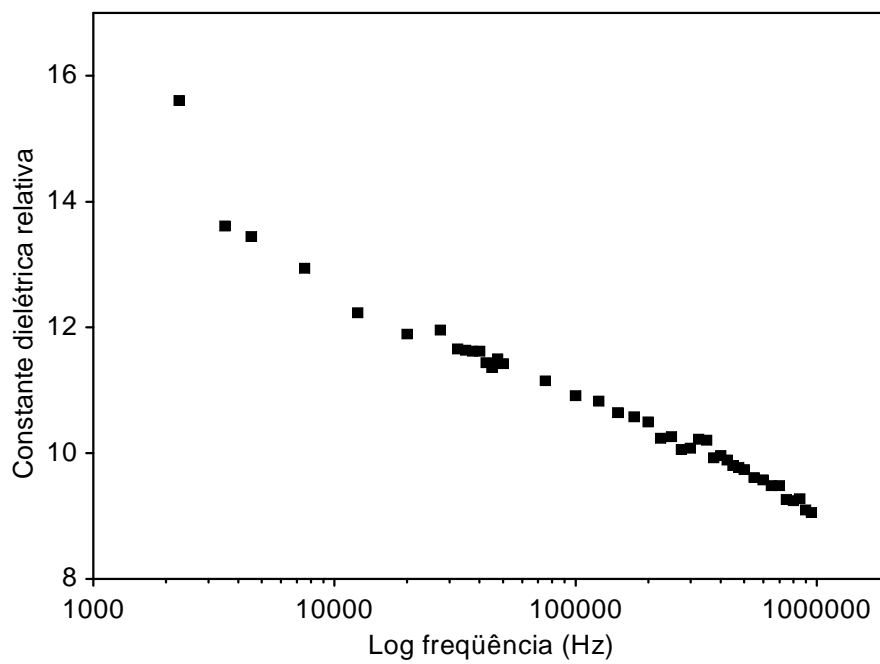


Figura 4.15(G) - Comportamento da parte real sendo varrido pelas freqüências de 20Hz até 1MHz do sistema BNF20.

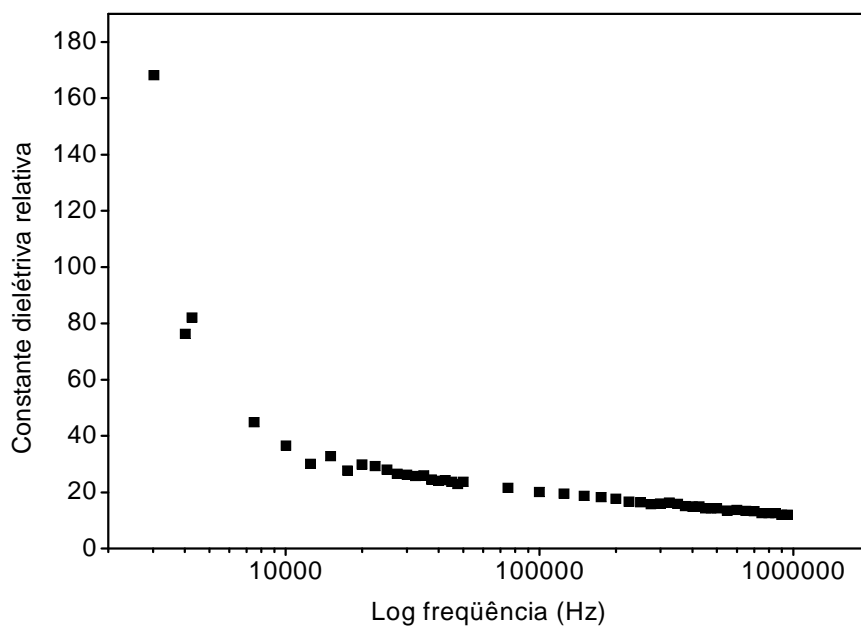


Figura 4.15(H) - Comportamento da parte real sendo varrido pelas freqüências de 20Hz até 1MHz do sistema BNF40.

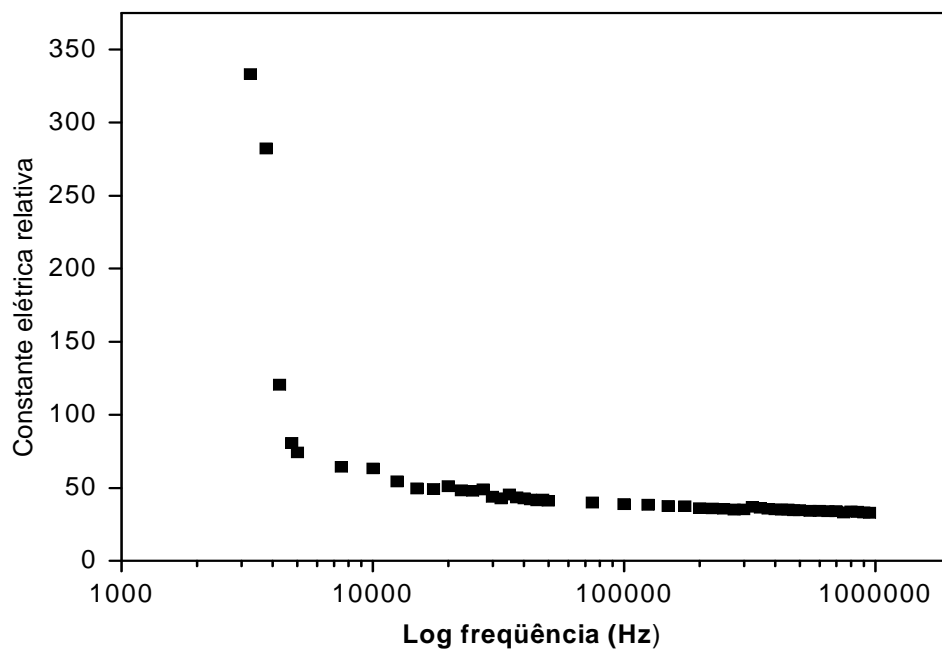


Figura 4.15(I) - Comportamento da parte real sendo varrido pelas frequências de 20Hz até 1MHz do sistema BNF60.

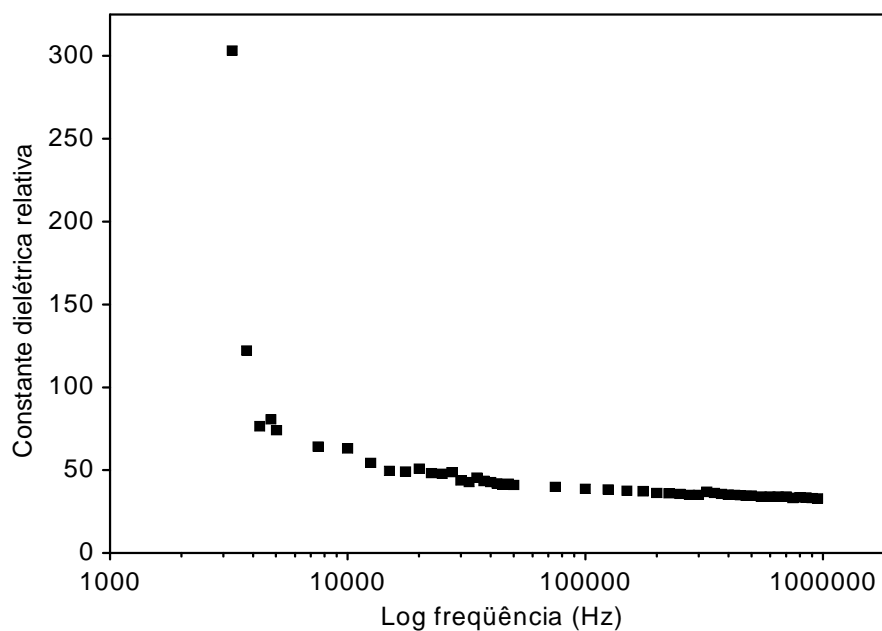


Figura 4.15(J) - Comportamento da parte real sendo varrido pelas frequências de 20Hz até 1MHz do sistema BNF80.

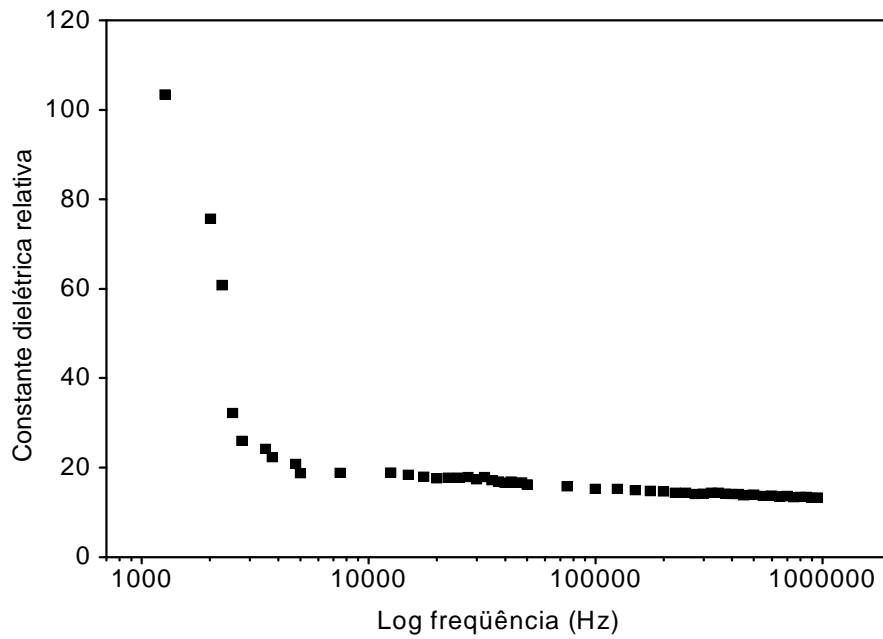


Figura 4.15(K) - Comportamento da parte real sendo varrido pelas frequências de 20Hz até 1MHz do sistema BNF100.

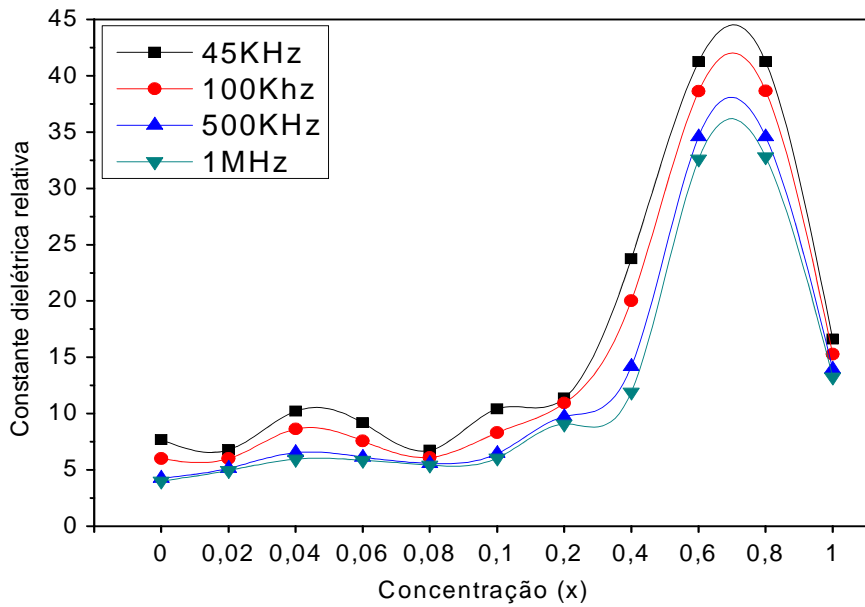


Figura 4.16 - Dependência da constante dielétrica relativa em função da concentração (x) varrendo-se com as frequências.

Podemos perceber que há um aumento na constante dielétrica para o sistema BNF60, esse comportamento pode ser explicado com base em que todos os íons Ba^{2+} estão nos sítios octaédricos [17], os íons tanto Nb^{3+} quanto Fe^{3+} , se distribuem nos sítios tetraédricos e octaédricos, mais possivelmente o Fe^{3+} nos sítios octaédricos. A diminuição da constante dielétrica pode ser atribuída ao transporte de alguns íons de Ba^{2+} para os sítios tetraédricos [17].

Esses raciocínios são baseados em trabalhos com ferrita que contém íons de bário geralmente substituídos por os íons de ferro, notamos que nestes trabalhos, os íons de bário têm preferência em ocupar os sítios octaédricos, onde estavam localizados os íons de ferro II e para os íons de nióbio III não foram encontrados trabalhos publicados.

4.6 – Referências

- [1] R.A. CANDEIA. *Ceramics International* 33 (2007) page521–525
- [2] M.MAISNAM. *Physica B* 352 (2004) page 86-90.
- [3] M.U.RANA, T.ABBAS, J.Magn. *Magn Mater.*246 (2002)110.
- [4] A.K.SINGH, T.C. GOEL, R.G.MENDIRATTA, O.P.THAKUR, C. PRAKASH. *J.Appl. Phys.* 81 (1997) 4794.
- [5] K.H.RAO, N.K.GAUR, K. AGGARWAL, R.G. MENDIRATTA. *J. Appl. Phys.* 53 (1982) 1122
- [6] P. TAILHADES. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 193 (1999) page 148-151
- [7] R.N.FARIA, L.F.C.P.LIMA. *Introdução ao magnetismo dos materiais* (2005) Livraria da Física.
- [8] J.SMIT, H.P.J.WIJN. *Ferritas propiedades físicas de los óxidos ferromagnéticos en relación con sus aplicaciones técnicas*.Biblioteca Técnica Philips 1965
- [9] W.D.CALLISTER, *Ciência e engenharia de materiais*. Vol.5°.LTC,(2000)
- [10] CHARLES KITTEL, *Introdução à física do estado sólido*. Vol.5°.(1978)
- [11] www.rc.unesp.br/museudpm/banco/oxidos/oxidos.html acesso: 18/08/06
- [12] VANDER ALKIMIN DOS SANTOS RIBEIRO. *Propriedades magnéticas e elétricas da ferrita de $MgGa_{2-x}Fe_xO_4$* . (2005) Dissertação de mestrado/UNIFEI 2005

- [13] S.R.MORRISON, *The chemistry and physics of surface*, Plenum (1970) page 70.
- [14] E.J.W. VERWEY, J.M.DE BOER. *Rec.Trav.Chim-Pays-Bays* 55(1936) page 531
- [15] D. KOTHARI, S.PHANJOURAM, J.S BAIJAL. *J.Mater. Sci* 25 (1990) page 5142.
- [16] L.I.RABKIN, Z.I.NOVIKOVA. *Ferrites, IZU. Akad. Nouk. BSSR.Minsk* (1960) page 146
- [17] M.A.AHMED. *Materials Chemistry and Physics* (2006) page 1-5
- [18] D.RAVINDER, *Journal of Alloys and Compounds* 370 (2004) page 17-22
- [19] M.I.KRINGER, *Phys. Status Solidi B* 79 (1979) page 9
- [20] N.F. MOTT, R.W.GUREY, *Electronic process in ionic crystals*, Oxford University Press, Oxford, London, (1948)
- [21] R.C. O'HANDLEY, *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications*, Wiley, 1999.
- [22] S. M. REZENDE, *A física de materiais e dispositivos eletrônicos*, Editora da Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, Brasil(1996).

Capítulo 5 - Conclusão

5.1 - Considerações iniciais

Neste capítulo, serão abordadas as conclusões das caracterizações que optamos para análise desse material.

5.2 – Conclusões

- I. O comportamento do sistema BNF100 perante o aumento de temperatura para analisar a perda de massa foi satisfatório, pois com isso podemos analisar o comportamento dos compostos químicos e que não foi percebido oxidação de nenhum componente utilizado até 850°C. A perda de massa obtida foi devido ao dióxido de carbono do composto carbonato de bário.
- II. A difração de Raios X indicou que todos os sistemas possuem policristalinidade, sendo identificada a fase predominante do espinélio ortorrômbico no sistema BNF00. Com o aumento dos íons de nióbio, identificamos mais as seguintes fases: $\text{Ba}(\text{Fe}_{0,33}\text{Nb}_{0,65})\text{O}_3$, $\text{BaFeNb}_9\text{O}_{30}$ e $\text{Ba}(\text{FeNbO}_6)_5$.
- III. O comportamento da magnetização com o campo magnético aplicado à temperatura ambiente apresenta, para todos os sistemas características de um material magnético não mole.
- IV. A susceptibilidade magnética a temperatura ambiente mostrou que os sistemas BNF00, BNF02, BNF04, BNF06, BNF08, BNF10, BNF40, BNF60 e BNF80, possuem comportamento de um material paramagnético. Observamos ainda que para campo magnético aplicado nulo a

magnetização é nula para todos os sistemas, ou seja, o material não possui dipolos magnéticos permanentes.

- V.** As curvas da corrente em função da tensão aplicada, apresentaram para todos os sistemas características de um material semicondutor. Sendo que os resultados estão em conformidade com o mecanismo de condução dominante nas ferritas, e desta forma, para temperaturas abaixo da temperatura de Curie são os saltos dos elétrons entre os cátions com diferentes estados de valência localizados nos sítios octaédricos.
- VI.** A parte real da constante dielétrica ϵ' para todo o sistema $\text{BaNb}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ aumentou com os íons de nióbio e diminuiu com o aumento da frequência.

Capítulo 6 – Trabalhos Futuros

6.1 - Considerações iniciais

Neste capítulo, serão abordados os principais trabalhos futuros que optamos para terminar a análise desse material.

6.2 – Trabalhos futuros

- a. Condutividade térmica das ferritas policristalinas de $\text{BaNb}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$
- b. Absorção em microondas das ferritas policristalinas de $\text{BaNb}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$
- c. Obtenção e análise do comportamento do corpo de prova de forma nanoestruturada.
- d. Análise dos elementos μ , ϵ da composição de forma estruturada.
- e. Caracterização por toróides e analisador de rede para obtenção de μ , ϵ .

Capítulo 7 – Trabalhos em Congresso

- Congresso SBF 2007
Performance magnética e elétrica da ferrita BaNbFe para baixa concentração de ferro.
Marcelo R. F. Gontijo, João H.V.Goulart, Manoel R. da Silva
- Congresso SBF 2007
Síntese, propriedade magnética e elétrica das ferritas BaNbFe.
Marcelo R. F. Gontijo, Tiago S. Galdino, Manoel R. da Silva
- Congresso SBPMat 2007
A magnetic performance and X-ray of the composed Ba-Nb ferrite for high and low iron concentration
Marcelo R. F. Gontijo, Amauri Teixeira, João H.V.Goulart, Tiago S. Galdino, Manoel R. da Silva.
- II SMCM 2007
Raios-X e condutividade elétrica da ferrita $\text{BaNb}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$
Marcelo R.F. Gontijo, Demétrio W. Soares, Manoel R.da Silva.