

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

ANÁLISE FÍSICA DO COMPOSTO $\text{BaNb}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$

**Autora: Fabiana Faria de Araújo
Orientador: Professor Dr. Manoel Ribeiro da Silva**

Itajubá, abril de 2009

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ANÁLISE FÍSICA DO COMPOSTO $\text{BaNb}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Materiais para Engenharia como parte dos requisitos para obtenção do Título de *Mestre em Ciências em Materiais para Engenharia*

Autora: **Fabiana Faria de Araújo**

Orientador: **Manoel Ribeiro da Silva**

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

Área de concentração: **Semicondutores e Isolantes**

Itajubá, abril de 2009

MG – Brasil

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

ANÁLISE FÍSICA DO COMPOSTO $\text{BaNb}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$

Dissertação aprovada pela banca examinadora em 06 de abril de 2009, 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 Bernardes Rosa Júnior– CEFET
Prof. Écio José França – ICE/UNIFEI**

Agradecimentos

A Nossa Senhora Aparecida, pela força e saúde.

A meu pai, pelas palavras de incentivo: “fica firme aí fia”.

À minha mãe, pelo carinho, pela calma e dedicação.

À minha irmã, pelo amor, compreensão e amizade sempre.

Aos meus irmãos, pelo carinho, conversas e risos.

À minha Laura, que sempre dizia ao telefone: “titia, que dia você vai chegar?”, ela foi minha inspiração.

À Kelinha, pelas orações e momentos de risadas.

À prima e mãe Fátima, pelo carinho e confiança na minha graduação.

Ao Thiago, pela compreensão, incentivo e carinho.

À minha prima Jú, pela amizade, “trocas de roupas”, ela é minha 2ª irmãzinha.

À minha primeira professora, Tia Dalbinha, responsável pela minha alfabetização.

À minha professora, Ivone, foi ela que me mostrou o fantástico mundo da Física.

Aos professores da UNIFOR, nunca me esquecerei de vocês.

Aos meus amigos da Rep Formiga Jedi: Regi, Esmeraldo e em especial ao Marcelo pela amizade e paciência sempre.

Aos professores, Pontin, Julio Navarro, pelas aulas dadas.

À Tia Tina e à Sueli pelas orações.

À Tia Delma pela acolhida e carinho.

Ao meu professor orientador Dr. Manoel, pelo carinho, amizade, paciência e acima de tudo, pela credibilidade em mim depositada.

Ao meu eterno professor e amigo Carlos Bernardes pela amizade e palavras de incentivo sempre.

Aos novos amigos que fiz aqui: Paulinho, Lucy, Marta, Ramon, Luzia, Alba e Rita.

Ao meu amigo Amauri, pela amizade e confiança.

Ao Professor Élcio Barrack pelas medidas de Comportamento Magnético feitas no seu laboratório.

Ao Professor Igor da UFCE, pelas medidas Mössbauer e pela ajuda na interpretação dos gráficos.

Ao Professor Carlos Alberto do ITA pela doação do Nióbio.

Ao aluno e amigo Paulo, pelo auxílio prestado nos procedimentos experimentais.

*Aos meus pais, Luis e Maria,
à minha irmã Glediani,
aos meus irmãos Otaviano e Bruno.
Enfim, a toda minha família...*

*...À memória de meus avós: Antonio,
Nephtalina, Otaviano e Olímpia...*

*...À minha sobrinha Laura
Raphaela.*

Vai Levando

Chico Buarque & Caetano Veloso

Mesmo com toda chama
Com toda a trama
Com toda a grana
Com toda a lama
Agente vai levando
Agente vai levando
Agente vai levando essa chama

Mesmo com toda sanha
Com toda façanha
Com toda picanha
Com toda campanha
Agente vai levando
Agente vai levando
Agente vai levando essa manha

Mesmo com todo rock
Com todo pop
Com todo estoque
Com todo ibope
Agente vai levando
Agente vai levando
Agente vai levando esse toque

Mesmo com toda estima
Com toda esgrima
Com todo clima
Com tudo em cima
Agente vai levando
Agente vai levando
Agente vai levando essa rima

Mesmo com toda cédula
Com toda célula
Com toda súmula
Com toda sílaba
Agente vai levando
Agente vai tocando
Agente vai tomando
A gente vai dourando essa
pílula.

Lista de Figuras

Figura 1.1A: Estrutura espinélio com sítios octaédricos.....	2
Figura 1.1B: Estrutura espinélio com sítios tetraédricos.....	2
Figura 1.2: Grupos de pesquisa em magnetismo e materiais magnéticos no Brasil.....	4
Figura 1.3: Crescimento mundial das ferritas magnéticas.....	8
Figura 3.1: Momento magnético de um elemento de volume.....	17
Figura 3.2: Lei de Curie	22
Figura 3.3: Curva de magnetização.....	23
Figura 3.4: Material passando por magnetizações crescentes.....	24
Figura 3.5: Fotomicrografia típica de domínios magnéticos.....	27
Figura 3.6: Domínios de uma substância ferromagnética desmagnetizada.....	28
Figura 3.7: Idéia básica do efeito Mössbauer.....	31
Figura 3.8: Emissão de um fóton de um átomo.....	32
Figura 3.9: Emissão ou absorção (Recuo-livre) de um raio gama quando os núcleos estiverem em uma matriz contínua.....	32
Figura 3.10: Desdobramento do nível de energia causado pelo efeito Zeeman.....	34
Figura 3.11: Elementos em que o efeito de Mössbauer é detectado.....	36
Figura 3.12: Variação esquemática do campo coercivo H_c versus diâmetro ou dimensão d do grão.....	40
Figura 3.13: Elipsóide com a magnetização formando um ângulo θ com o eixo de simetria.....	41

Figura 3.14: Curvas de magnetização para cada valor de θ , no modelo Stoner-Wohlfarth.....	43
Figura 4.1: Pós utilizados na sintetização das amostras.....	48
Figura 4.2: Balança utilizada para medir a massa dos óxidos.....	49
Figura 4.3: Almofariz de ágata com os óxidos prontos para serem misturados.....	50
Figura 4.4: Pós já misturados e moídos.....	50
Figura 4.5: Amostras já preparadas.....	51
Figura 4.6: Prensa utilizada.....	52
Figura 4.7: Pastilhador utilizado.....	53
Figura 4.8: Pastilhas prontas para sinterização.....	53
Figura 4.9: Amostras colocadas no cadinho.....	54
Figura 4.10: Tratamentos térmicos e a sinterização.....	55
Figura 4.11: Forno Mufla utilizado.....	55
Figura 4.12: Cadinhos colocados dentro do forno.....	56
Figura 4.13: Espectrômetro Mössbauer.....	57
Figura 4.14: Equipamento TGA.....	58
Figura 4.15: Equipamento TGA.....	58
Figura 5.1: Tratamento e sinterização.....	61
Figura 5.2: Espectroscopia Mössbauer da amostra BNF00 (Ferrita de Bário).....	62
Figura 5.3: Espectroscopia Mössbauer da amostra BNF02 (Bário:1;Nióbio:0,02 e Ferro:1,98).....	62
Figura 5.4: Espectroscopia Mössbauer da amostra BNF04 (Bário:1;Nióbio:0,04 e Ferro:1,96).....	63

Figura 5.5: Espectroscopia Mössbauer da amostra BNF06 (Bário:1;Nióbio:0,06 e Ferro:1,94).....	63
Figura 5.6: Espectroscopia Mössbauer da amostra BNF08 (Bário:1;Nióbio:0,08 e Ferro:1,92).....	64
Figura 5.7: Espectroscopia Mössbauer da amostra BNF10 (Bário:1;Nióbio:0,10 e Ferro:1,90).....	64
Figura 5.8: Temperatura de Curie da amostra BNF00 (Ferrita de Bário).....	65
Figura 5.9: Temperatura de Curie da amostra BNF02 (Bário:1;Nióbio:0,02 e Ferro:1,98).....	66
Figura 5.10: Temperatura de Curie da amostra BNF04 (Bário:1;Nióbio:0,04 e Ferro:1,96).....	66
Figura 5.11: Temperatura de Curie da amostra BNF06 (Bário:1;Nióbio:0,06 e Ferro:1,94).....	67
Figura 5.12: Temperatura de Curie da amostra BNF08 (Bário:1;Nióbio:0,08 e Ferro:1,92).....	67
Figura 5.13: Temperatura de Curie da amostra BNF10 (Bário:1;Nióbio:0,10 e Ferro:1,90).....	68
Figura 5.14: Comparação entre as amostras.....	68

Lista de Tabelas

Tabela 1.1: Publicações sobre Ferrita mole ISI Web.....	7
Tabela 3.1: Exemplos de materiais magnéticos duros.....	30
Tabela 3.2: Propriedades dos dois núclídeos Mössbauer.....	37
Tabela 4.1: Designação dada para cada uma das amostras estudadas.....	51

Lista de Símbolos

μ_B = Magnéton de Bohr

F = Força de Lorentz

q = Carga elétrica

v = Velocidade

B = Campo magnético

J_t = Densidade total de corrente

i = Corrente

A = Área

m = momento de um elemento de volume

u = vetor unitário

M = Magnetização

H = Campo de desmagnetização

ω = Freqüência angular

μ = Momento magnético

r = raio

L = Momento angular

J = momento angular total

γ = razão giromagnética

B_r = Magnetismo residual

j = número quântico total de spin.

m_j = número quântico magnético.

J_z = componente z do momento angular nuclear.

\hbar = constante reduzida de Planck

δE = Energia magnética de orientação.

g = Fator numérico de ordem 1.

μ_N = Magneton nuclear

B = campo magnético

δE = Energia magnética de orientação.

E_0 = Energia inicial.

v = Velocidade da fonte

c = velocidade da luz.

x = Posição da fonte.
 A = amplitude do movimento.
 ω = velocidade angular.
 t = tempo de absorção.
 γ = incerteza em energia
 τ = tempo de vida médio.
 d = diâmetro ou dimensão do grão
 H_c = Campo coercivo
 E_K = Energia de anisotropia cristalina
 K_1 = Constante de anisotropia uniaxial
 N_i = fator de desmagnetização
 N_a = Fator de desmagnetização na direção do eixo mais curto
 λ_s = magnetostrição de saturação
 σ = tensão
 M_s = Magnetização de saturação
 h = Campo reduzido
 KV = energia de ativação,
 K = constante de anisotropia
 V = Volume
 M_s = Momento magnético do grão
 C = Constante
 S = Viscosidade magnética
 H_f = Campo de flutuação
 X_{irr} = Suscetibilidade irreversível

Sumário

Capítulo 1 – Introdução.....	1
1.1 – Considerações iniciais.....	1
1.2 – Introdução.....	1
1.3 – Justificativa para o tema proposto.....	2
1.4 – O Bário.....	3
1.5 – O Nióbio.....	3
1.6 – O Magnetismo no Brasil.....	4
1.7 – Interesse em pesquisar sobre ferrita.....	6
1.8 – Referências Bibliográficas.....	8
Capítulo 2 – Objetivos.....	9
2.1 – Considerações iniciais.....	9
2.2 – Objetivos.....	9
Capítulo 3 – Revisão Bibliográfica.....	10
3.1 – Materiais Cerâmicos.....	10
3.1.1 – Considerações Iniciais.....	11
3.1.2 – Campos de aplicação dos Materiais Cerâmicos.....	11
3.2 – Propriedades Magnéticas.....	13
3.2.1 – Introdução ao Magnetismo.....	13
3.2.2 – Portadores e Interação no Magnetismo.....	15
3.2.3 – O fenômeno do Magnetismo.....	16
3.2.4 – Campo de Desmagnetização.....	19
3.2.5 – Momento Angular e Magnetização.....	19
3.3 – Classificação Geral dos Materiais quanto ao Magnetismo.....	20
3.3.1 – Diamagnetismo.....	21
3.3.2 – Paramagnetismo.....	21
3.3.3 – Ferromagnetismo.....	22
3.3.4 – Ferrimagnetismo.....	25
3.3.5 – Antiferromagnetismo.....	25
3.4 – A influência da temperatura sobre o comportamento magnético.....	26
3.5 – A temperatura de Curie.....	26
3.6 – A Fotomicrografia.....	26

3.7 – Os Domínios Magnéticos.....	27
3.8 – Materiais Magnéticos Moles.....	28
3.9 – Materiais Magnéticos Duros.....	29
3.10 – A Espectroscopia Mössbauer.....	31
3.10.1 – O Efeito Mössbauer.....	31
3.10.2 – O Efeito Zeeman no Ferro.....	33
3.10.3 – Deslocamento Doppler.....	34
3.10.4 – Largura da raia intrínseca de um estado instável.....	35
3.10.5 – O Experimento - Espectro do Co ⁵⁷	36
3.10.6 – A Espectroscopia Mössbauer no Magnetismo.....	37
3.11 – Desempenho magnético a alta Temperatura.....	38
3.11.1 – Introdução.....	38
3.11.2 – Sistemas Granulares.....	38
3.11.3 – Anisotropia Magnética.....	40
3.11.4 – O Modelo de Stoner-Wohlfarth.....	42
3.11.5 – Superparamagnetismo.....	43
3.11.6 – Dependência Temporal da Magnetização.....	44
3.12 - Referências Bibliográficas.....	45
Capítulo 4 – Materiais e Métodos.....	48
4.1 – Considerações iniciais.....	48
4.2 – Materiais.....	48
4.3 – Estequiometria.....	48
4.4 – Síntese das amostras.....	49
4.5 – Prensagem das amostras.....	52
4.6 – Sinterização das amostras.....	54
4.7 – Métodos de caracterização.....	56
4.8 – Caracterização por Espectroscopia Mössbauer.....	56
4.9 – Desempenho Magnético a alta Temperatura.....	57
Capítulo 5 – Resultados e Discussões.....	59
5.1 – Considerações iniciais.....	59
5.2 – As estruturas da ferritas.....	59
5.3 – Pré-sinterização.....	60
5.4 – Sinterização.....	60
5.5 – Caracterização por Espectroscopia Mössbauer	61
5.6 – Desempenho Magnético a alta temperatura.....	65
5.7 – Referências Bibliográficas.....	69

Capítulo 6 – Conclusões.....	70
6.1 – Considerações iniciais.....	70
6.2 – Espectroscopia Mössbauer	70
6.3 –Comportamento Magnético a alta Temperatura.....	71
Capítulo 7 – Trabalhos Futuros.....	72
7.1 – Considerações iniciais.....	72
7.2 – Trabalhos Futuros.....	72
Apêndice – Trabalhos em Congresso.....	73

Resumo

As ferritas tornaram-se importantes para a indústria por causa de suas propriedades elétricas e magnéticas, possuindo um vasto campo de aplicação em dispositivos eletrônicos. As ferritas cúbicas do tipo espinélio são óxidos com fórmula química MFe_2O_3 , onde M é um íon metálico divalente. Essas ferritas cúbicas cristalizam-se na estrutura de espinélio, possuindo sítios tetraédricos ou A e sítios octaédricos ou B. Devido à característica de espinélio, diversas configurações magnéticas podem ser obtidas, dependendo da taxa de ocupação do íon magnético (em geral ferro) em cada sub-rede. O presente trabalho reporta a influência na substituição do Nb^3 na estrutura da ferrita de Ba. Os sistemas preparados possuem fórmula química $BaNb_xFe_{2-x}O_4$ sendo que x varia de 0,00 até 1,00; usando a técnica de cerâmica convencional. As amostras foram calcinadas na atmosfera oxidante a $400^\circ C$ por 6h, $600^\circ C$ por 24h e sinterizada a $1000^\circ C$ por 48h, usando o forno elétrico tipo Mufla. As medidas de espectroscopia Mössbauer confirmam suas características de ferritas e as medidas de comportamento magnético a alta temperatura confirmam que não houve uma mudança significativa da temperatura de Curie.

Palavra-chave: Ferritas, Espectroscopia Mössbauer, Temperatura de Curie

Abstract

Ferrites have become important to industry because of their electric and magnetic properties. The cubics spinel ferrites are oxides with chemical formula MFe_2O_3 , where M is a metallic divalent ion. The cubic ferrites crystallize in spinel structure, the oxygen anions are packed in face –centered cubic arrangement such that there are two kinds of spaces between the anions – tetrahedral coordinated or A sites, and octahedral coordinated or B sites. Due to structure characteristics, diverse magnetic configurations can be gotten, depending on the relative site occupation by the magnetic ion (in geral iron) in each sub lattice. This present work reports the influence of the Nb^3 substitution in the structural of Ba ferrite. The ferrite system $BaNb_xFe_{2-x}O_4$, and the variation of x is range of 0,00 until 1,00; using the conventional ceramic technique. 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. Mössbauer spectroscopy measurements showed the typical dilute ferrite characteristics and measurements and measures the magnetic behavior at high temperature confirm that there was no significant change of the Curie temperature.

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.

1.2 – Introdução

O uso do magnetismo e materiais magnéticos pela sociedade é enorme, variando de áudio, vídeo, telecomunicações, sensores automotivos, todos os tipos e tamanhos de motores elétricos, imageamento médico, fonte de energia, bem como o armazenamento de dados.

Os avanços obtidos nesta área têm sido possível graças a uma constante interação entre o esforço de desenvolvimento no processamento, caracterização e aplicações. O desenvolvimento de novos materiais magnéticos e o entendimento de suas propriedades tem motivado a maioria dos avanços atuais nas ciências dos materiais. [1]

Independentemente de sua função, os materiais magnéticos podem ser encontrados com uma grande variedade de formas estruturais, como por exemplo, cerâmicas, ligas metálicas, monocristais, quase-cristais, soluções coloidais de partículas, filmes finos etc. A forma estrutural do material depende diretamente do seu processo de preparação e de sua composição química.

Por outro lado, sua função como meio magnético depende em geral mais fortemente de sua forma estrutural do que sua composição físico-química. Por esta razão um determinado processo de preparação possibilita a obtenção de uma grande variedade de materiais com diferentes funções.

Os principais desafios da pesquisa em materiais para uso em ímãs permanentes são a compreensão da origem e do papel das interações nos materiais desenvolvidos empiricamente, suas propriedades térmicas, magnéticas e mecânicas; a síntese de novos

materiais com produtos $(BH)_{\max}$ maiores e temperaturas de Curie mais elevadas, melhores propriedades mecânicas, maior resistência à corrosão, maior facilidade de fabricação em massa.[2]

As ferritas são materiais cerâmicos com propriedades magnéticas, que devido às possíveis combinações de composições químicas e estruturais, podem ser utilizadas em várias aplicações específicas.

1.3 – Justificativa e importância para o tema proposto.

As ferritas do tipo espinélio tem despertado o interesse de vários pesquisadores devido a sua importância tecnológica para indústria de microondas, gravação de alta velocidade, ferrofluidos, catálise e em sistemas de refrigeração magnética. [3]

As ferritas cúbicas de espinélio possuem fórmula química MFe_2O_3 , onde M é um íon divalente. Essas ferritas cristalinas por cubo unitário, possuem oito sítios tetraédricos (sítios A) ocupados e dezesseis sítios octaédricos (sítios B) também ocupados. No espinélio normal, o íon divalente tem preferência em ocupar os sítios octaédricos, onde possui maior concentração de carga e geralmente maior raio atômico, sendo assim, íons trivalentes tem maior preferência em ocupar sítios tetraédricos. [4]

A figura 1.1A mostra a estrutura espinélio com sítios octaédricos e a figura 1.1B mostra a estrutura espinélio com sítios tetraédricos.

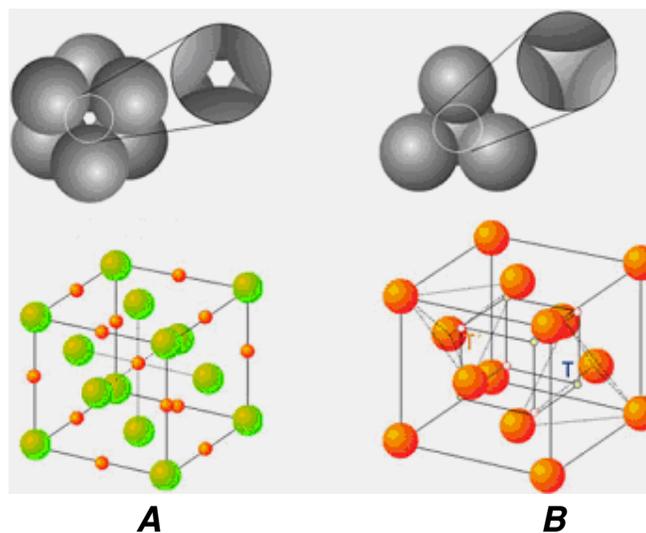


Figura 1.1A: Sítio Octaédrico.[4]

Figura 1.1B: Sítio Tetraédrico.[4]

1.4 – O Bário

Observado já no princípio do século XVII na baritina, o bário despertou interesse devido à fosforescência que apresenta quando calcinado, no escuro, em presença de combustíveis.

O Bário é um elemento químico metálico, de símbolo Ba, pertencente ao grupo IIa da tabela periódica. Metal branco-prateado, parecidíssimo com o cálcio, porém mais enérgico em suas reações, o bário oxida rapidamente no ar, inflamando-se quando finalmente dividido, e por isso deve ser guardado em hidrocarbonetos líquidos, livres de oxigênio. É o mais reativo dos homólogos que o precedem e decompõe o álcool e a água. Tem mais de 16 isótopos, sendo sete deles encontrados na natureza.

O Bário ocorre sempre em forma de baritina (BaSO_4) ou de viterita (BaCO_3); conhece-se, também, o psilometano (BaO.MnO_2), de maior importância no Brasil. A baritina ocorre em Minas Gerais, Paraná, Paraíba e Bahia, onde existe a maior mina do mundo, com cerca de 2.000.000 de toneladas. O bário metálico é preparado pela eletrólise do seu cloreto fundido. Pode ser obtido também pela redução de seu óxido por silício de alumínio, a 1.200°C , em vácuo. [5]

1.5 - O Nióbio

Muito abundante no Brasil, especialmente em Minas Gerais, onde se localiza a maior reserva mundial, o nióbio recebeu seu nome em homenagem a Níobe, deusa grega, filha de Tântalo. Canadá, Zaire, Nigéria e Estados Unidos também têm grandes reservas.

O elemento nióbio, de símbolo químico Nb, é um metal de transição que, com o vanádio e o tântalo, integra o grupo Vb da tabela periódica. Unido ao tântalo, ocorre em minerais como a columbita e a tantalita. A separação dos dois metais é difícil, pois apresentam propriedades muito semelhantes.

Em 1801, o químico inglês Charles Hatchett descobriu numa amostra de minério extraído na região americana da Nova Inglaterra, e deu-lhe o nome de colúmbio. Em 1844, o alemão Heirich Rose distinguiu no colúmbio dois elementos distintos, e

No Brasil, o Magnetismo é uma das maiores sub-áreas da Física da Matéria Condensada em termos de número de pesquisadores, refletindo o que também ocorre a nível internacional.

Com a melhoria dos laboratórios da Física Experimental no País e o aumento substancial de pesquisadores e da maturidade dos físicos, a interação entre teóricos e experimentais tem crescido gradualmente. Isto se verifica tanto entre pesquisadores de uma mesma instituição, como de instituições diferentes, até mesmo localizadas em regiões distantes no País. Pode-se verificar também um aumento da interação dos físicos que atuam em magnetismo com engenheiros, químicos e biólogos, o que contribui para o amadurecimento não apenas desta área, mas também da ciência como um todo no país.

É possível destacar várias contribuições relevantes de nossos pesquisadores para o avanço do magnetismo. Na UFRGS, por exemplo, várias técnicas de medidas de propriedades de transporte, térmicas e magnéticas, de efeito Mössbauer e de correlação angular têm sido usadas há décadas para caracterizar novas ligas intermetálicas. A USP tem alguns dos grupos mais antigos de magnetismo do Brasil, com grande experiência de pesquisa em propriedades termodinâmicas em baixas temperaturas, com destaque para estudos de fenômenos críticos em transições de fase de sistemas magnéticos que levaram à descoberta do ponto Lifshitz em MnP. Ainda na USP é importante ressaltar os recentes trabalhos do grupo de materiais magnéticos tanto na tecnologia de preparação de ligas amorfas quanto no esclarecimento das origens da coercividade de ímãs de NdFeB.

O grupo de baixas temperaturas da UNICAMP também tem se dedicado ao estudo de ligas intermetálicas, tendo nos últimos anos dado várias contribuições para a caracterização de processos de relaxação da magnetização em ligas amorfas. Na UFPE a maior contribuição tem sido na linha de fenômenos dinâmicos, tais como o esclarecimento dos mecanismos microscópicos de relaxação de magnons, observações pioneiras de fenômenos caóticos associados a instabilidades de ondas de spin em isolantes, e mais recentemente de excitações dinâmicas em filmes e multicamadas magnéticas.

Os trabalhos em antiferromagnetos desordenados realizados na UFPE levaram à descoberta do primeiro sistema que apresenta tanto características de vidros de spin quanto de campo aleatório, dependendo da concentração dos componentes.

Com relação à indústria brasileira de materiais magnéticos, seu faturamento é estimado em cerca de US\$ cem milhões de dólares anuais. A produção é principalmente de chapas de aço silício fabricadas pela Acesita e de ímãs de ferrita de bário fabricados por duas empresas, uma nacional (Supergauss) e uma multinacional (Constanta-Phillips). As 60.000 toneladas anuais de aço silício de grão orientado (GO) e grão não orientado (GNO) são utilizadas nas indústrias de transformadores e de motores, os ferrites de manganês-zinco são utilizados em aplicações de alta frequência em aparelhos televisores, enquanto os ímãs são utilizados principalmente em alto-falantes e na indústria automotiva. [6]

1.7 – 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 forma química é $M_3Fe_5O_{12}$. [7]

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

Países	Número de publicações base: 395/2007	Porcentagem
EUA	74	18.7 %
Japão	72	18.2 %
França	38	9.6 %
China	30	7.6 %
Alemanha	28	7.1 %
Índia	28	7.0 %
Romênia	19	4.8 %
Coréia do Sul	17	4.3 %
Países Nórdicos	15	3.8 %
Inglaterra	14	3.5 %
Espanha	13	3.3 %
Rússia	9	2.3 %
Canadá	8	2.0 %
Itália	8	2.0 %
Brasil	7	1.8 %

Tabela 1.1: Publicações sobre Ferrita mole ISI Web[7]

A figura 1.3 mostra o crescimento mundial das ferritas magnéticas e ainda apresenta uma tendência para 2010.

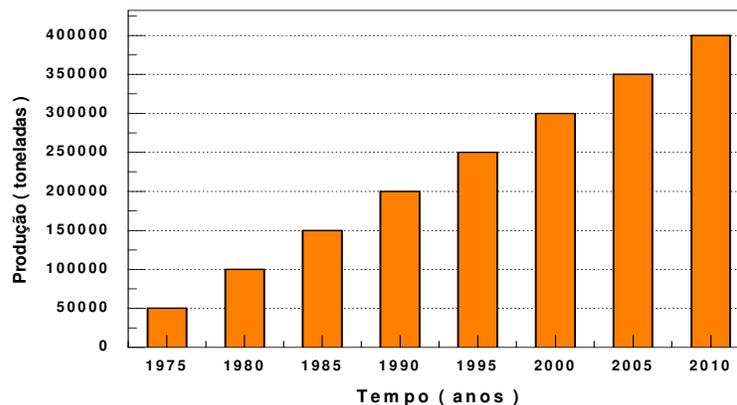


Figura 1.3: Produção no mundo das ferritas magnéticas. [7]

1.8 – Referências Bibliográficas

[1] www.sbpmat.org.br/4encontro. Acessado em janeiro de 2009

[2] Magnetismo e Materiais Magnéticos no Brasil, Sergio Machado Rezende, Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco 50670-901, Recife-PE.

[3] T.Pannaparayil, R.Marande, S. Komameni, S. G. Sankar. J. Appl. Phys. 64 (1988)

[4] E.J.Verwey, E.L. Heilmann. Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structure. The journal of chemical physics, Vol 15, nº 4 (1947).

[5] www.tabelaperiodica.hpg.com.br/ba.htm. Acessado em janeiro de 2009

[6] www.cbpf.br/~labmag. Acessado em janeiro de 2009

[7] Gontijo, M.R.F. Investigação das propriedades magnéticas e elétricas no composto $BaNb_xFe_{2-x}O_4$. UNIFEI. Dissertação de Mestrado.(2007).

Capítulo 2 - Objetivos

2.1 - Considerações iniciais

Este trabalho tem como objetivo sintetizar uma ferrita e investigar suas propriedades, tanto estrutural como sua Temperatura de Curie.

2.2 – Objetivos

- Síntese da ferrita seguindo a estequiometria $BaNb_xFe_{2-x}O_4$

- Determinação e análise de transições de fase através da Espectroscopia Mössbauer :
 - Da ferrita de Bário: $BaFe_2O_4$.
 - Da ferrita de Bário com íons de Nióbio.

- Investigar o desempenho magnético a alta temperatura:
 - Da ferrita de Bário: $BaFe_2O_4$.
 - Da ferrita de Bário com íons de Nióbio.

- Determinação e comparação com a literatura da Temperatura de Curie:
 - Da ferrita de Bário: $BaFe_2O_4$.
 - Da ferrita de Bário dopada com íons de Nióbio.

Capítulo 3 – Revisão Bibliográfica

3.1 – Materiais Cerâmicos

É impossível abrir os olhos sem ver um produto cerâmico ou um produto que depende do engenheiro ou do cientista cerâmico para sua existência. Quando pessoas em geral falam sobre cerâmica, usualmente estão referindo-se a artefatos de argila tais como pratos, vasos, objetos de arte, etc. Evidentemente tais produtos são cerâmicos, mas eles fornecem uma idéia pouco precisa sobre a dimensão e o universo da indústria de cerâmica nos dias atuais.

Alguns produtos são cerâmicos em sua origem: tijolos, telhas, azulejos, utensílios de mesa como louças, vasos de flores, porcelanas de banheiro. Além disso, o vidro, em suas milhares de permutações é também um produto cerâmico, desde as lentes de óculos até as janelas de um arranha-céu, cabos de fibra ótica que trazem a imagem à nossa televisão.

Cerâmicas têm propriedades elétricas como isolantes de alta-tensão, em resistores e capacitores, como a memórias em computadores, velas de ignição na combustão interna de motores e, mais recentemente, em aplicações de supercondutores de alta temperatura. Resistência ao calor é uma das características mais atrativas nos materiais cerâmicos. Por essa razão telhas de cerâmica fornecem blindagem ao aquecimento nos ônibus espaciais de hoje. Uma classe inteira de cerâmicas resistentes ao calor, chamadas de refratários torna possível a construção de alto-fornos siderúrgicos e usinas nucleares que são o coração da indústria moderna.

Cerâmicas estão por toda parte - nos carros, nos edifícios, e nas calçadas. Elas são usadas até mesmo por dentistas em próteses, coroas, cimento e implantes dentários. Filtros de cerâmica feitos de porcelana porosa podem isolar micróbios e bactérias, separar poeira de gases e remover partículas sólidas de líquidos. Cerâmicas são essenciais para a indústria de construção civil, para a indústria petroquímica, para

gerar eletricidade, para as comunicações, exploração espacial e medicina. Cerâmicas semicondutoras tornaram possíveis os rádios transistorizados e a televisão portátil que revolucionaram o modo de pensar sobre educação e diversão.

Escudos de cerâmica, os quais são leves e resistentes ao impacto, têm sido confeccionados para proteger aviões e veículos militares. Componentes eletrônicos individuais e circuitos integrados complexos com multicomponentes têm sido fabricados de cerâmicas. Cerâmicas mono-cristais têm importantes aplicações mecânicas, elétricas e óticas. Cerâmicas incluem itens tão delicados que podem ser quebrados por um leve toque, tão resistentes que podem proteger nosso próprio corpo e tão duradouros que permanecem depois de milhares de anos revelando-nos a história dos nossos mais remotos ancestrais. [1]

3.1.1 - Considerações Iniciais

Materiais Cerâmicos tem adquirido crescente importância na indústria moderna e tecnologia de consumo.

Hoje, no entanto, a maioria dos engenheiros e técnicos tem recebido pouco ou nenhum treinamento sobre o tema e, portanto sentem-se despreparados para adotarem as vantagens únicas que tais materiais oferecem. No campo da eletro/eletrônica concentra-se hoje, o maior mercado consumidor das cerâmicas avançadas (semicondutores, capacitores). Esta capacidade demonstrada pelas novas cerâmicas somente foi alcançada após um cuidadoso controle de sua composição, pureza, granulometria, associados a um rigoroso controle no processamento. Assim o estudo organizado destes materiais torna-se imprescindível frente a alternativas de solução dos problemas tecnológicos atuais. [2]

3.1.2 - Campos de aplicação dos Materiais Cerâmicos

Em função das características interessantes e intrínsecas dos materiais cerâmicos, como baixa densidade, baixa condutividade térmica, alta resistência à corrosão e à abrasão e a capacidade de suportarem altas temperaturas sem se deformarem, além de outras características específicas presentes em alguns desses

materiais (supercondutividade, condutividade iônica, propriedades nucleares), a utilização dos materiais cerâmicos tem crescido de forma surpreendente em uma infinidade de aplicações nas diversas áreas do conhecimento humano. Este crescimento é fruto dos avanços do conhecimento científico e tecnológico no campo da ciência e engenharia dos materiais ocorridos nas últimas décadas.

Merecem destaque especial às aplicações no campo da energia, como os combustíveis para reatores nucleares, os elementos moderadores e os materiais para reatores de fusão, os componentes de motores automotivos que aumentam o rendimento e propiciam a utilização de combustíveis menos nobres como: palhetas de turbinas, componentes de foguetes, ferramentas para corte de alta velocidade, implantes ósseos e dentários, brackets dentários, materiais de alta resistência à abrasão, como os guia-fios na indústria de tecelagem, refratários especiais, componentes eletro-eletrônicos e, ainda, em produtos de consumo popular como facas, tesouras e equipamentos esportivos. [3]

Em especial, a ferrita de Bário (BaFe_2O_4) destaca-se por ser um importante material com propriedades magnéticas permanentes, obtendo cristais anisotrópicos morfologicamente amplos, além de possuir inúmeras aplicações tais como, materiais eletrônicos, pigmentos cerâmicos, microondas, etc. Sendo assim, estudos vêm sendo realizados com intuito de investigar o efeito de vários dopantes na rede espinélio das ferritas.

A adição de dopantes nanoscópicos produz mudanças interessantes nas propriedades magnéticas, elétricas e absorvedoras em microondas. O domínio dessas técnicas de mudanças fornece informações do tipo e da quantidade de impurezas necessárias para obter ferritas de alta qualidade para aplicação desejada. [4]

3.2 - Propriedades Magnéticas

3.2.1 - Introdução ao Magnetismo

Relatos da Grécia antiga falavam sobre propriedades “maravilhosas” de uma pedra que tinha “alma” de origem divina. Esta pedra, encontrada por um pastor chamado Magnes, originou o nome, Magnetita ($\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$). Outros dizem que o nome veio devido ao fato da pedra ser encontrada numa região da Turquia chamada Magnesia. O “conhecimento” nesta época era dominado pelos filósofos animistas e mais tarde pelos mecanicistas, caracterizado por superstições metafísicas que prevaleceram até a renascença. Já nesta época surgiu a primeira grande aplicação tecnológica do magnetismo: a bússola, que foi fundamental na época do grande descobrimento de nosso continente. O invento da bússola dependendo da fonte data desde 1100 AC na China até 1637 DC na Europa, sabendo-se que no século XIV já era bastante usada.

O primeiro tratado, “De Magnete” datado de 1600 foi escrito por Gilbert, considerado o “Pai do Magnetismo”. Foi o primeiro a dizer que a Terra era um grande magneto. A primeira teoria publicada por Descartes, eliminou a idéia de “eflúvia” (emanações) e passou a atribuir a partes “enroscadas” que penetram em “canais” existentes nos magnetos e na Terra, indo de um pólo a outro (daí o conceito de pólos).

Com o surgimento do método científico e a substituição da metafísica pela matemática entre 1600 e 1700 (Galileu, Newton,...) e ainda do estabelecimento da teoria da Eletricidade (Coulomb, 1750), nasceu a eletrodinâmica com Oersted (aproximadamente 1800) e depois Biot, Savart, Arago, Weber e Ampere, este último introduzindo a noção de campo magnético que até sugeriu que o magnetismo era devido às correntes microscópicas.

O Final do século XIX foi marcado por dois grandes gênios, um experimental e outro teórico. Faraday, que foi o primeiro a utilizar o termo campo magnético fez várias contribuições sendo a mais importante a lei da indução, além da caracterização de vários materiais segundo seu comportamento magnético.

Maxwell formulou matematicamente as observações de Faraday e deu toda a base da eletrodinâmica com suas famosas equações. Em seguida veio a descoberta do elétron (atribuída a Thompson) e do efeito Zeeman. As inconsistências da física clássica começavam a ficar evidentes. Com a termodinâmica já estabelecida, Pierre Curie iniciou o estudo das propriedades termodinâmicas das substâncias, segunda a dependência da susceptibilidade com a temperatura. A famosa lei de Curie pôde ser explicada teoricamente por Langevin com modelos clássicos e a estatística de Maxwell - Boltzmann.

O século XX foi marcado pelo surgimento da mecânica quântica possibilitando assim o entendimento moderno do magnetismo. Este entendimento foi intimamente ligado ao desenvolvimento da mecânica estatística e termodinâmica quântica principalmente quanto aos fenômenos cooperativos. Do ponto de vista clássico, duas importantes contribuições surgiram:

- a) A primeira teoria moderna do magnetismo com o conceito de campo molecular de Weiss e a famosa Lei de Curie-Weiss.
- b) O Teorema de Van Leeuwen diz: “Classicamente a qualquer temperatura, campos magnéticos e elétricos, a magnetização total de um conjunto de elétrons em equilíbrio térmico é identicamente nula”, demonstrado utilizando-se as Equações de Maxwell e a estatística de Boltzmann. Em outras palavras o magnetismo não pode ser explicado pela física clássica, ele é um fenômeno intrinsecamente quântico.

A mecânica quântica antiga explicou a origem dos momentos magnéticos atômicos com o modelo de Bohr estabelecendo a unidade fundamental do momento magnético, o magnéton de Bohr $\mu_B = eh/2mc$.

A Mecânica Quântica nova com a formulação de Schrödinger e Heisenberg e finalmente a relativística de Dirac estabeleceram uma base que foi aplicada com sucesso em sólidos e na mecânica estatística. A partir daí Pauli, Heisenberg e Dirac finalmente descreveram o spin do elétron com $g = 2$, o ferromagnetismo e a origem do campo de Weiss com a famosa interação de troca $S_i \cdot S_j$.

Em quatro anos, Hartree, Fock, Heitler, London, Slater, Van Vleck, e outros, fizeram cálculos a nível atômico e molecular resolvendo quase todos os problemas

pendentes como dados espectroscópicos, regras de Hund, os momentos magnéticos dos átomos e íons, o efeito Zeeman etc.

Ao nível macroscópico Weiss explicou porque o ferro não era magnético no estado virgem e a conhecida curva de histerese com o movimento das paredes de domínios, confirmado espetacularmente pela experiência de Barkhausen.

Ainda em 1932, Néel lançou à idéia do Antiferromagnetismo que foi confirmada por difração de Nêutrons e ressonância magnética, ambas as técnicas descobertas após a segunda grande guerra. Em 1946, Slater e Stoner explicam a teoria do ferromagnetismo em metais.

É impressionante a vitalidade e importância econômica que o magnetismo mantém desde então. As aplicações tecnológicas e industriais não pararam de se desenvolver nas últimas décadas, de tal modo que, hoje estamos circundados por todos os lados por fenômenos e aplicações do magnetismo. Quase todas as aplicações envolvem materiais ferromagnéticos (ou ferrimagnéticos):

- Sistemas de geração e distribuição de energia.
- Conversão eletromecânica (eletrodomésticos, automóveis e aviões)
- Eletrônica e telecomunicações.
- Transdutores, sensoriamento, prospecção geológica.
- Medicina e engenharia biomédica.
- Eletrônica, informática e automação industrial.

Toda esta evolução veio por um lado com um melhor entendimento fundamental dos fenômenos magnéticos e por outro lado, devido à descoberta e desenvolvimento de novos materiais. [5]

3.2.2 - Portadores e Interação no Magnetismo

O magnetismo da matéria surge essencialmente dos elétrons, que contribuem com dois termos: orbital e de spin. Os sistemas relevantes para o magnetismo são aqueles nos quais existem, átomos com camadas eletrônicas incompletas e elétrons de condução.

A ordem magnética surge da interação de troca que é uma interação de origem eletrostática. [6]

3.2.3 – O fenômeno do Magnetismo

Um campo magnético existe quando um objeto com carga elétrica q e velocidade v sofre a ação de uma força (Força de Lorentz) dada por:

$$\mathbf{F} = q\mathbf{v} \times \mathbf{B}$$

A Lei de Ampère relaciona a densidade total de correntes \mathbf{J}_t com o campo \mathbf{B} :

$$\text{rot } \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J}_t$$

Uma corrente i que circula num circuito de área A produz um dipolo magnético de momento \mathbf{m} :

$$\mathbf{m} = iA\hat{\mathbf{u}}$$

onde, $\hat{\mathbf{u}}$ é o vetor unitário da direção perpendicular à área A .

A magnetização \mathbf{M} é dada pela soma de momentos de dipolo, dividida pelo volume V :

$$\mathbf{M} = \sum \mathbf{m}_i / V$$

O momento de um elemento de volume é:

$$d\mathbf{m} = \mathbf{M} \, dx \, dy \, dz$$

Podemos associar uma corrente i' a \mathbf{m} :

$$\mathbf{m} = i' A ; \quad d\mathbf{m} = i' dx \, dy$$

$$dm = M dv \rightarrow i' = M dz$$

A figura 3.1 representa o momento de um elemento de volume.

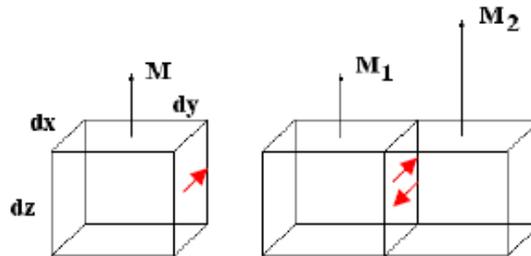


Figura 3.1: Momento de um elemento de volume. [6]

A corrente i' por unidade de área é:

$$i'/dydz = i'/dA' = J' = M/dy$$

A componente x da densidade de corrente fica:

$$J'_x = -M_1/dy + M_2/dy$$

Como:

$$M_1 = M(y); \quad M_2 = M(y + dy)$$

$$J'_x = -\frac{M(y)}{dy} + \frac{M(y+dy)}{dy} \longrightarrow J'_x = \frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial M_z}{\partial y}$$

Repetindo o procedimento para a componente M_y obtemos outro termo:

$$J'_x = \frac{\partial M_z}{\partial y} - \frac{\partial M_y}{\partial z}$$

Juntando as componentes x, y, z, resulta:

$$\mathbf{J}' = \text{rot } \mathbf{M}$$

O campo \mathbf{B} resulta das correntes usuais \mathbf{i} e das correntes \mathbf{i}' (amperianas)

Aplicando a Lei de Ampère:

$$\text{rot } \mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{J} + \mathbf{J}')$$

Eliminando \mathbf{J}' :

$$\mathbf{J} = \text{rot} (\mathbf{B}/\mu_0 - \mathbf{M})$$

Finalmente, a relação entre \mathbf{B} , \mathbf{H} e \mathbf{M} :

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M})$$

Onde: $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{Hm}^{-1}$ [6]

3.2.4 - Campo de Desmagnetização

É o campo que surge da descontinuidade de M .

O campo H total é:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_o - \mathbf{H}_d = \mathbf{H}_o - N_d \mathbf{M} [6]$$

3.2.5 - Momento Angular e Magnetização

Uma carga e^- percorrendo um círculo com frequência angular ω tem momento magnético μ :

$$\mu = I\pi r^2 = -e\omega\pi r^2 / 2\pi = -e \omega r^2 / 2$$

O momento angular (nesse caso, orbital) é:

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times m_e \mathbf{v}$$

A relação entre momento angular e magnético é, portanto:

$$\boldsymbol{\mu} = -e/2m_e \mathbf{L}$$

Se escrevermos o momento em função do momento angular total $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$, teremos:

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \hbar \mathbf{J}$$

onde γ é a razão giromagnética.

O momento angular orbital puro ou fator $g = \gamma \hbar / \mu_B = 1$ é:

$$\gamma = -e/2m_e$$

O momento angular de spin puro ou fator $g = \gamma \hbar / \mu_B = 2$ é:

$$\gamma = -e/m_e$$

E,

$$\mu_B = eh/2m_e$$

Onde: $\mu_B = 9,27 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$

Um elétron que tenha momento angular de spin ($\gamma = -e/m_e$) tem um momento magnético igual a 1 magnéton de Bohr.[6]

3.3 - Classificação Geral dos Materiais quanto ao Magnetismo

Os materiais podem ser classificados quanto ao magnetismo como:

- Diamagnéticos,
- Paramagnéticos,
- Ferromagnéticos,
- Ferrimagnéticos e
- Antiferromagnéticos.

3.3.1 - Diamagnetismo

O diamagnetismo é um tipo de magnetismo característico de materiais que se alinham em um campo magnético não uniforme, e que parcialmente repelem de seu interior o campo magnético, no qual eles estão localizados. Primeiramente observado por S.J. Brugmans (1778), para o bismuto e antimônio, o diamagnetismo foi nomeado e estudado inicialmente em 1845 por Michael Faraday. Através de estudos subsequentes, Faraday concluiu que alguns elementos e quase todos os compostos exibem esse magnetismo "negativo". De fato, todas as substâncias são diamagnéticas: o forte campo magnético externo pode acelerar ou desacelerar os elétrons dos átomos, como uma maneira de se opor a ação do campo externo em acordo com a Lei de Lenz.

O diamagnetismo é observado em substâncias com estrutura eletrônica simétrica (como por exemplo, os cristais iônicos ou gases nobres) e sem momento magnético permanente. O diamagnetismo não é afetado por mudanças na temperatura. Para materiais diamagnéticos o valor da suscetibilidade (uma medida da soma do magnetismo induzido) é sempre negativo e tipicamente próximo de um milhão. [7]

3.3.2 - Paramagnetismo

O paramagnetismo é um tipo de magnetismo característico de materiais fracamente atraídos por ímã. Foi bastante estudado pelo cientista britânico Michael Faraday. Muitos elementos e alguns compostos são paramagnéticos. Forte paramagnetismo é encontrado em compostos contendo ferro, paládio, platina e os elementos terras-raras. Esses elementos possuem camadas internas de elétrons que estão incompletas, causando desemparelhamento de elétrons e fazendo dos átomos, um ímã permanente tendendo a se alinhar e conseqüentemente reforçam um campo magnético aplicado.

O forte paramagnetismo diminui de intensidade com o aumento da temperatura, devido ao desalinhamento produzido pela grande movimentação dos elétrons. O fraco

paramagnetismo, independente da temperatura, é encontrado em muitos elementos metálicos no estado sólido, tais como o sódio e outros metais alcalinos, porque um campo magnético aplicado afeta o spin de alguns dos elétrons de condução vagamente ligados.

O valor da suscetibilidade para materiais paramagnéticos é sempre positivo, a temperatura ambiente, é aproximadamente entre 1/100.000 e 1/10.000 para substâncias fracamente paramagnéticas e entre 1/10.000 e 1/100 para substâncias fortemente paramagnéticas. A figura 3.2 mostra a Lei de Curie e a linha curva, a variação real, note que há, portanto um valor de saturação. [7]

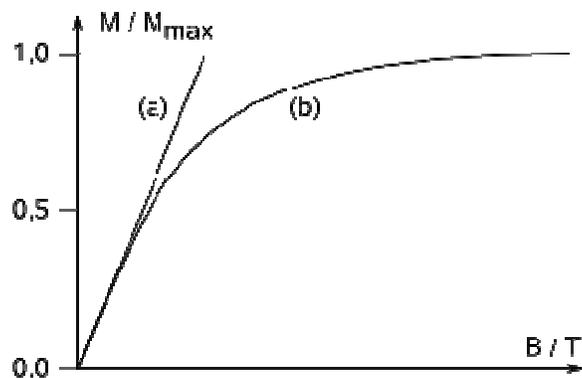


Figura 3.2: Lei de Curie.[7]

3.3.3 - Ferromagnetismo

O ferromagnetismo é um processo físico no qual certos materiais eletricamente descarregados atraem fortemente outros materiais. Iodestone (ou magnetita, um óxido de ferro, FeO) e ferro são dois materiais encontrados na natureza que têm a capacidade de adquirir forças atrativas e por isso são freqüentemente chamados ferromagnéticos naturais. Eles foram descobertos a mais de 2000 anos atrás e serviram de base para os primeiros estudos científicos do magnetismo.

Ferromagnetismo é um tipo de magnetismo que está associado com o ferro, cobalto, níquel e algumas ligas ou compostos contendo um ou mais destes elementos. O ferromagnetismo também ocorre em alguns poucos elementos terras-raras. Em contraste

com outras substâncias, os materiais ferroelétricos são magnetizados facilmente e quando submetidos a um forte campo elétrico sua magnetização aproxima-se de um limite chamada saturação. Quando um campo elétrico é aplicado e então removido, a magnetização não retorna ao seu valor original isso é possível observar através da curva de magnetização (curva sólida) e a curva de histerese (curva pontilhada). Esse fenômeno é chamado de histerese. A figura 3.3 mostra a curva de magnetização.

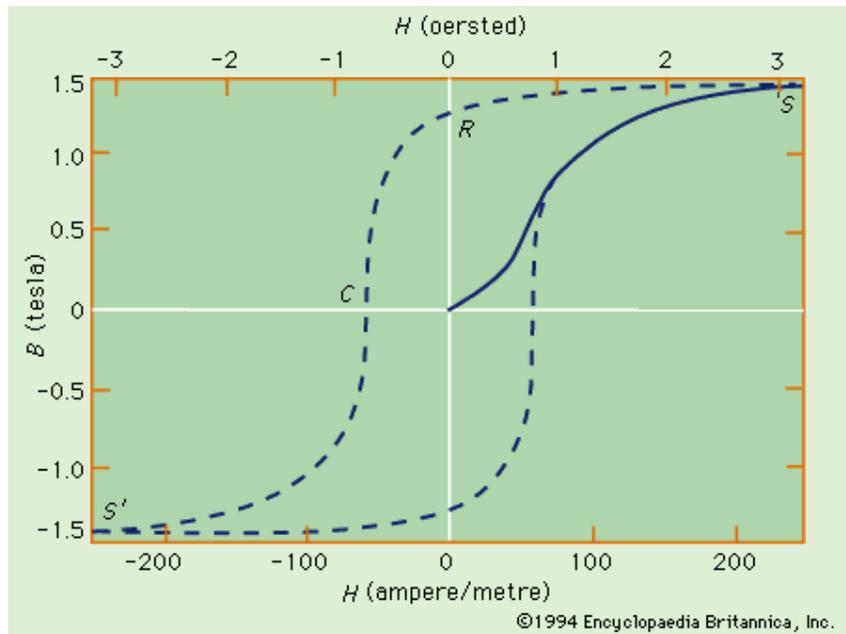


Figura 3.3: Curva de magnetização. [8]

Quando aquecido a certa temperatura chamada temperatura de Curie, a qual é diferente para cada substância, os materiais ferroelétricos perdem suas propriedades características e deixam de ser magnéticos, no entanto, eles tornam-se ferromagnéticos quando submetidos a um resfriamento.

O magnetismo nos materiais ferroelétricos é causado pela forma de alinhamento dos seus átomos constituintes, os quais atuam como eletromagnéticos elementares. O ferromagnetismo é explicado pelo conceito de que algumas espécies de átomos possuem um momento magnético, que é um eletromagnetismo elementar produzido pelo movimento dos elétrons ao redor do núcleo e pelo spin dos seus elétrons sobre seus próprios eixos. Abaixo da temperatura de Curie, os átomos se comportam como minúsculos ímãs em materiais ferromagnéticos espontaneamente alinhados entre si.

Assim, eles se tornam orientados na mesma direção onde cada campo magnético reforça o outro.

Um requisito para que um material ferroelétrico é que seus átomos ou íons tenham momento magnético permanente. O momento magnético de um átomo vem de seus elétrons, desde que a contribuição nuclear seja negligenciável. Outro requisito para o ferromagnetismo é a existência de alguma força interatômica que deixe os momentos magnéticos de muitos átomos paralelos aos outros. Sem essa força os átomos estariam desordenados por agitação térmica, os momentos dos átomos vizinhos neutralizariam um ao outro e o alto momento magnético que é característico do ferromagnetismo não existiria.

A figura 3.4 mostra que em (a) o material não está magnetizado e, de (b) até (d) passa por magnetizações crescentes. Naturalmente, há um limite (saturação) para esse crescimento, quando todos os dipolos elementares estão alinhados com o campo externo.[8]

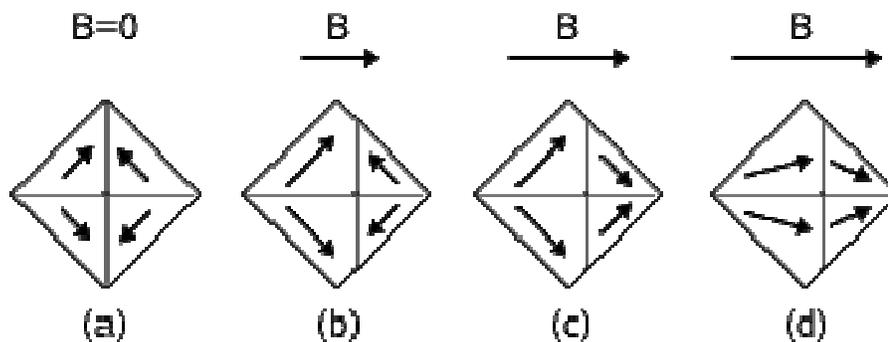


Figura 3.4: Em (a) o material não está magnetizado e, de (b) até (d) passa por magnetizações crescentes.[8]

3.3.3 – Ferrimagnetismo

Tipo de magnetismo permanente que ocorre em sólidos nos quais os campos magnéticos associados com átomos individuais se alinham espontaneamente, alguns de forma paralela, ou na mesma direção (como no ferromagnetismo), e outros geralmente antiparalelos, ou emparelhados em direções opostas (como no antiferromagnetismo). O comportamento magnético de cristais de materiais ferrimagnéticos pode ser atribuído ao alinhamento paralelo; o efeito desses átomos no arranjo antiparalelo mantém a força magnética destes materiais geralmente menor do que a de sólidos puramente ferromagnéticos como o ferro metálico.

O ferrimagnetismo acontece principalmente em óxidos magnéticos conhecidos como ferritas. O magnetismo natural exibido por lodestones, registrado já no século VI a.c é de uma ferrita, a magnetita mineral, um composto contendo íons de oxigênio negativo, O^{2-} , e íons de ferro em dois estados, +2 e +3. Os íons de oxigênio não são magnéticos mas ambos os íons de ferro o são. Os íons de Fe III estão emparelhados em direções opostas, e não produzem nenhum campo magnético externo, mas os íons de Ferro II estão todos alinhados na mesma direção, sendo responsáveis pelo magnetismo externo.

O alinhamento espontâneo que produz o ferrimagnetismo é completamente rompido acima de uma temperatura chamada Temperatura de Curie, característico de cada material ferromagnético. Quando a temperatura do material está abaixo do ponto de Curie, o ferrimagnetismo aparece novamente. [8]

3.3.5 - Antiferromagnetismo

Em substâncias conhecidas como antiferromagnéticas, as forças mútuas entre pares de dipolos atômicos adjacentes são causadas por interações de troca, mas essas forças têm sinal diferente dos dipolos em materiais ferromagnéticos. Como resultado, os dipolos adjacentes tendem a se alinhar de forma antiparalela. Em temperaturas altas o material é paramagnético, mas abaixo de certa temperatura característica os dipolos estão alinhados de maneira antiparalela. A temperatura de transição T_n é conhecida

como a temperatura de Néel, físico francês Louis-Eugène-Félix Néel que propôs esta explicação do comportamento magnético de tais materiais em 1936.

O estado de antiferromagnetismo ordenado é naturalmente mais complicado do que o estado ferromagnético ordenado, pois deve haver ao menos dois pares de dipolos que apontam em direções opostas. Com um número igual de dipolos de mesmo tamanho em cada par, não há nenhuma magnetização espontânea líquida em escala macroscópica. Por esta razão, substâncias antiferromagnéticas têm pouco interesse comercial. Em muitos compostos químicos isolantes, a troca de forças entre os íons magnéticos é de natureza antiferromagnética. [8]

3.4 - A influência da temperatura sobre o comportamento magnético.

A temperatura também pode influenciar as características magnéticas dos materiais. O fornecimento de calor a um sólido resulta em um aumento na magnitude das vibrações térmicas dos átomos, aumentando assim sua temperatura. Os momentos magnéticos atômicos estão livres para girar, dessa forma, com o aumento da temperatura, o maior movimento térmico dos átomos tende a tornar aleatórias as direções de quaisquer momentos que possam estar alinhados.[3]

3.5 - A temperatura de Curie

Quando a temperatura de um material ferromagnético é elevada acima de certo valor crítico, as regiões dos domínios desaparecem e o material se torna simplesmente paramagnético. Esta temperatura é conhecida como Ponto Curie (em homenagem a Pierre Curie, físico francês que a descobriu), e é normalmente inferior ao ponto de fusão da substância. Para o ferro essa temperatura vale 700°C. [9]

3.6 - A Fotomicrografia

Os físicos aperfeiçoaram uma técnica que lhes permite ver e fotografar os domínios microscópicos num material ferromagnético, sendo os domínios delineados

com partículas coloidais de óxido de ferro. Uma fotomicrografia típica de domínios magnéticos aparece na figura 3.5, e esta técnica pode ser usada para indicar o que ocorre dentro de um ímã quando ele é sujeito a várias manipulações experimentais.

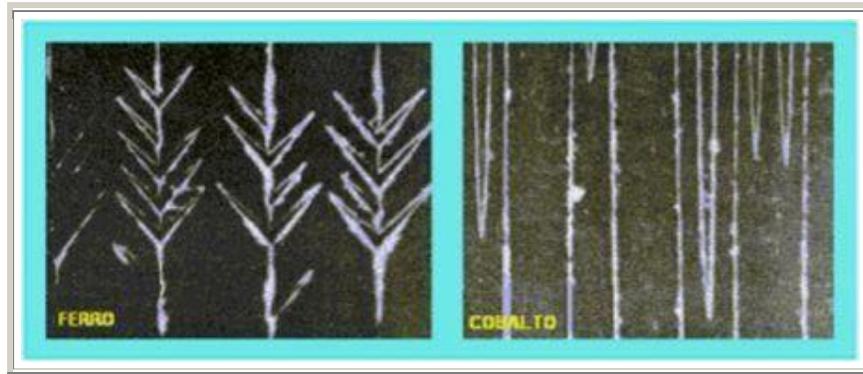


Figura 3.5: Fotomicrografia de domínios magnéticos [9]

Uma tecnologia de ímãs, baseada num grupo de substâncias ferromagnéticas conhecidas como ferritas, resulta em ímãs fortes e resistentes, dotados de propriedades únicas. As ferritas são óxidos de ferro combinados com óxidos de outros metais como o manganês, o cobalto, o níquel, o cobre e o magnésio, os quais são pulverizados, moldados na forma desejada sob pressão e aquecidos a temperaturas elevadas. Como óxidos, as ferritas têm resistência elétrica muito elevada, propriedade extremamente importante em algumas aplicações dos materiais ferromagnéticos.

A pedra-ímã original é um material desse tipo, comumente chamado óxido de ferro magnético; quimicamente, é uma combinação de óxido de ferro (II) FeO , e óxido de ferro (III) Fe_2O_3 . Julga-se que sua fórmula seja $\text{Fe}(\text{FeO}_2)_2$. [9]

3.7 - Os Domínios Magnéticos

Do que se disse anteriormente parecia que todo ferro deveria comportar-se como ímã. Todavia, os átomos são agora agrupados em microscópicas regiões magnéticas, chamadas domínios. Os átomos em cada domínio são magneticamente polarizados, paralelamente a um eixo de cristal. De ordinário, esses domínios são orientados em todas as direções possíveis paralelas aos eixos de cristal, de modo que tendem a cancelar-se mutuamente, e o magnetismo líquido é essencialmente zero. Na

figura 3.6, a polaridade de cada domínio em um material desmagnetizado é representada por uma seta, os sinais de ponto e x representam setas saindo e entrando na figura, respectivamente.

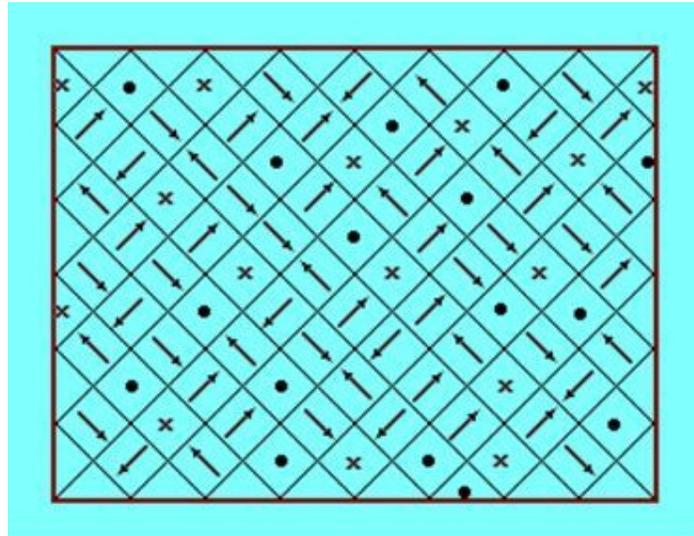


Figura 3.6: Domínios de uma substância ferromagnética desmagnetizada. [9]

Quando um material ferromagnético é colocado num campo magnético externo e se torna imantado, acredita-se que ocorram dois efeitos. Os domínios favoravelmente orientados no campo magnético podem aumentar de tamanho à custa dos domínios adjacentes. Outros domínios podem tornar-se mais favoravelmente orientados com respeito ao campo externo. Se os limites dos domínios permanecem aumentados até certo ponto, depois que a força magnetizadora externa for retirada, diz-se que o material está "permanentemente" imantado. [9]

3.8 - Materiais Magnéticos Moles

Os materiais de alta permeabilidade, também chamados materiais magnéticos moles ou doces, são utilizados para criar um alto fluxo magnético a partir de uma corrente elétrica ou para produzir uma grande indução magnética devido a um campo externo. Essas propriedades devem ser alcançadas com requisitos diversos de variação no tempo e no espaço e com um mínimo de dissipação de energia. Os materiais de alta

corrente devem então ter um ciclo de histerese estreito (baixa coercividade) e uma grande inclinação na parte linear da curva $B \times H$. Vários materiais de alta permeabilidade são usados atualmente, dependendo da aplicação. Em dispositivos de baixa frequência (geradores, transformadores, reatores, etc.), os materiais mais comuns são os chamados aços elétricos, feitos com lâminas de aço com pouca concentração de carbono ou silício; ligas de ferro e níquel ou ferro e cobalto, na forma de material bruto ou de liga amorfa preparada por resfriamento rápido sobre uma superfície metálica fria .

Atualmente há uma grande atividade de pesquisa e desenvolvimento em ligas amorfas com o objetivo de reduzir os mecanismos de perda de energia e melhorar os processos de produção de fitas em larga escala.

Em dispositivos de frequência acima de 10 kHz as perdas por correntes parasitas não permitem o uso de aços e ligas metálicas. São então utilizadas cerâmicas ferríticas diversas como os hexagonais (estrutura do $BaFeO_{19}$), os espinélios (MFe_2O_4) e as granadas (do tipo do YIG - $Y_3Fe_5O_{12}$), nos quais ainda hoje há atividades de pesquisa básica. As principais aplicações desses materiais são em transformadores e indutores de alta frequência, utilizados em equipamentos eletrônicos, dispositivos de microondas usados em telecomunicações e em radar, bem como em cabeças de gravação magnética.[10]

3.9 - Materiais Magnéticos Duros

Os ímãs permanentes devem apresentar um elevado magnetismo residual, o que é típico de materiais magnéticos ditos duros. O laço de histerese deve ser largo e bastante alto. Além disso, devem manter por um tempo suficientemente longo o magnetismo residual (B_r), sem alterá-lo sensivelmente perante variações de temperatura e ação de forças mecânicas. Existem atualmente diversos materiais utilizados na fabricação de ímãs permanentes. A tabela 3.1 apresenta alguns exemplos de materiais magnéticos duros, que incluem algumas ligas metálicas e a ferrita de Bário.

Tabela 3.1: Materiais Empregados na Fabricação de Ímãs Permanentes. [11]

Material	Composição aproximada	Força coerciva (H_c) Ae/m	Indução residual (B_R) Teslas	Produto energético máximo (BH_{max}) Joules/m ³
Aço carbono temperado	Fe-C-Mn 98-1-1	4200	0,8	1200
Aço tungstênio	Fe-C-Mn-W 93-1-5-5-4	4800	1,18	2550
Aço cromo-tungstênio-cobalto	Fe-C-Cr-W-Co 85-1-5-5-4	9500	1	4000
Alnico(12% Co)	Fe-Al-Ni-Co-Cu 55-10-22-12-2	48000	0,75	14400
Ticonal	Fe-Ti-Co-Ni-Al-Cu 34-5-5-14-8-4	120000	0,85	36000
Vicalloy	Fe-V-Co 35-13-52	38000	1,05	27000
Ferrita de bário	6Fe₂O₃ BaO	135000	0,21	8000
Platina-cobalto	Pt-Co 77-23	330000	0,63	72000
Manganês-bismuto	Mn Bi	290000	0,48	41000
Simanal	Ag-Mn-Al 86-9-5	44000	0,06	800

Os núcleos de ferrita tipo espinélio são formados sinterizando misturas de óxidos metálicos ($X O + Fe_2O_3$, onde X pode ser qualquer dos elementos Mn, Zn, Ba, Mg, Co, Cu). Os valores característicos variam com o tratamento.

As ferritas assemelham-se a materiais metálicos, não sendo metálicas, apresentam resistividade muito alta (da ordem de um milhão de vezes a dos materiais metálicos). Os núcleos de ferrita são usados para altas frequências (a resistividade é de enorme importância para permitir o funcionamento com as elevadas frequências). Alguns tipos de ferrita, como as de Mn-Mg, apresentam laço de histerese quase retangular, tendo larga aplicação como memórias de computador. [11]

3.10 - A Espectroscopia Mössbauer

A Espectroscopia Mössbauer, que faz uso das energias emitidas em transições entre estados nucleares, é uma técnica experimental de grande precisão e é utilizada nos mais diversos campos da Ciência, desde a pesquisa fundamental em Física até o estudo de tecidos biológicos.

A espectroscopia Mössbauer é uma forte ferramenta de análise dos desdobramentos de energia. Uma vez que estes desdobramentos representam da ordem de 10^{-7} eV, nenhuma outra espectroscopia tradicional conseguiria medir esta energia. [12,13, 14,15]

3.10.1 - O Efeito Mössbauer

Na descrição abaixo foi utilizado o Co^{57} como fonte e Fe^{57} como absorvedor.

Em 1958 um estudante de pós-graduação chamado Mössbauer fez uma descoberta que permitiu o uso de razões extremamente pequenas entre a largura e a energia dos primeiros estados excitados como um espectrômetro de energia de altíssima resolução. A idéia básica do efeito Mössbauer é ilustrada na figura 3.7. [12,13,14,15]

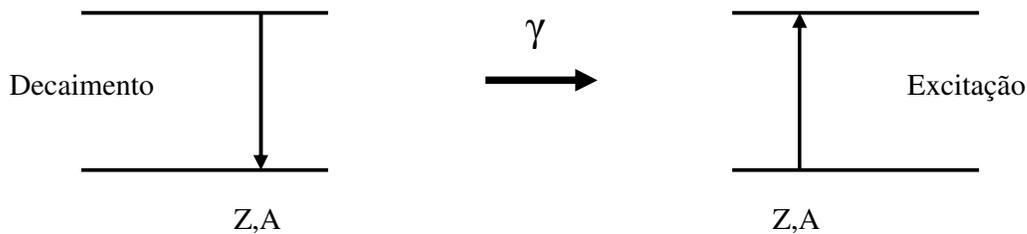


Figura 3.7: Absorção ressonante, base do efeito Mossbauer. [12,13, 14,15]

Um núcleo emissor que se encontra em um estado excitado efetua uma transição para o seu estado fundamental, emitindo um raio γ . Esse raio γ é absorvido em seguida por um núcleo, não excitado, do mesmo tipo que o primeiro, que efetua uma transição para um estado excitado idêntico aquele em que se encontrava o núcleo emissor. As potencialidades como espectrômetro de energia se tornam evidentes quando percebemos que mudanças na energia da fonte, da energia do absorvente ou da energia do raio γ em que em voo destruirão a absorção “ressonante” – mesmo se as variações de energia

forem apenas de algumas partes em 10^{11} . Durante vários anos os físicos tentaram usar essas potencialidades, mas com pouco sucesso.

O problema principal relacionava-se com o recuo do núcleo durante a emissão, assim como durante a absorção do raio γ . Nas experiências de absorção ressonante originais do Mössbauer, usavam-se raios γ emitidos nas transições entre o primeiro estado excitado (0,129MeV) e o estado fundamental do $^{77}\text{Ir}^{191}$.

Quando um átomo emite um fóton, o momento do fóton fornece um impulso de recuo para o átomo “pai”. Então o átomo move no sentido contrário ao da trajetória do fóton. A conservação energia exige que o fóton tenha energia mais baixa, pois o fóton fornece sua energia ao recuo do átomo. Além do mais, este efeito de recuo é observado quando um fóton é absorvido por um outro átomo. Por tanto, nestes processos de emissão e absorção, a energia total δE é perdida, como mostra a figura 3.8.



Figura 3.8: Emissão de um fóton de um átomo.[12, 13, 14,15]

A solução para o problema de recuo foi colocar os átomos num cristal, fazendo com que o processo de recuo devido ao fóton se distribua na rede inteira do cristal, como é mostrado na figura 3.9.

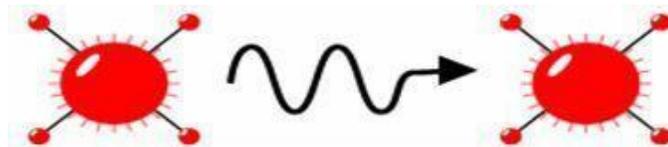


Figura 3.9: Emissão ou absorção (Recuo-livre) de um raio gama quando os núcleos estiverem em uma matriz contínua. [12, 13, 14,15]

3.10.2 - O Efeito Zeeman no Ferro

Um núcleo de um átomo de ferro possui spin nuclear não nulo. Portanto, quando é aplicado um campo magnético, ocorre a quantização direcional de spin. Este fato desdobra um nível de energia de um átomo (Efeito Zeeman).

O ferro é um forte material ferromagnético, logo pequenos momentos magnéticos estão alinhados numa direção. Isto fornece “tipicamente” um campo magnético de 33T por área. Portanto, o átomo tem sua energia desdobrada devido ao efeito Zeeman. Se o número quântico total de spin é j , e o número quântico magnético correspondente é m_j , a componente z do momento angular nuclear é dado por :

$$J_z = m_j \hbar$$

$$m_j = -j, -j+1, \dots, j-1, j$$

Onde:

j = número quântico total de spin.

m_j = número quântico magnético.

J_z = componente z do momento angular nuclear.

\hbar = constante reduzida de Planck

Isto nos leva as energias magnéticas de orientação os quais são proporcionais a m_j :

$$\delta E = g \cdot \mu_n \cdot \mathbf{B} \cdot m_j$$

Onde:

δE = Energia magnética de orientação.

g = Fator numérico de ordem 1.

μ_n = Magneton nuclear ($5,05 \times 10^{-27}$ J/T).

B = campo magnético

m_j = número quântico magnético.

No Fe^{57} , o estado fundamental tem $j = 1/2$, $g = 0,09$, enquanto que o estado excitado a $14,4\text{keV}$ tem $j = 3/2$, $g = 0,159$. Isto nos conduz ao desdobramento da linha do $14,4\text{keV}$ em seis linhas, como mostrado na Figura 3.10. A absorção do fóton é processada em uma destas linhas de excitação. [12, 13, 14,15]

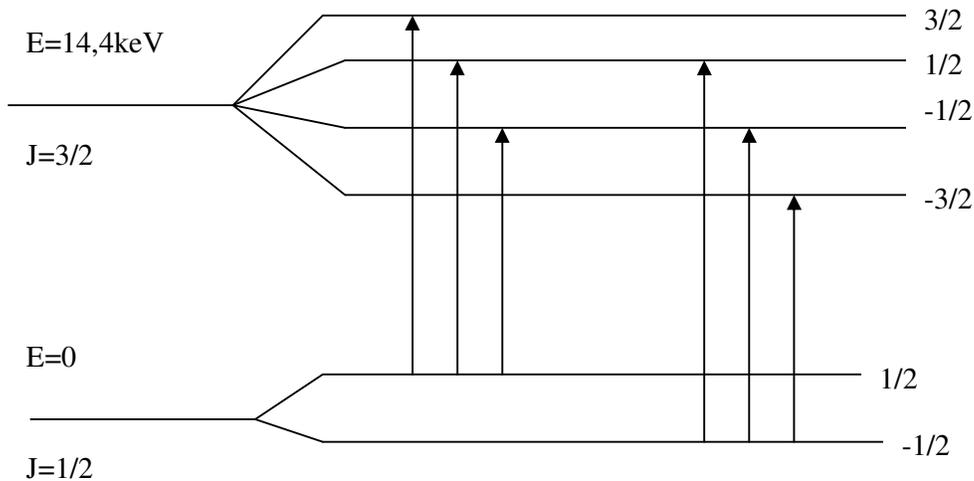


Figura 3.10: Desdobramento do nível de energia causado pelo efeito Zeeman. [12, 13, 14,15]

3.10.3 - Deslocamento Doppler

Como explicado na seção anterior, o nível $14,4\text{keV}$ de absorção do Ferro é desdobrado. Quando variamos de alguma forma a energia de emissão cobrindo todas as energias do desdobramento, temos um espectro com seis linhas de absorção. Isto pode ser feito usando o efeito Doppler. Conforme a fonte movimenta, o fóton emitido sente o efeito Doppler, isto é, a energia do fóton sente uma pequena mudança. Como a mudança na energia é bastante pequena, a velocidade da fonte deve ser pequena se comparada com a velocidade da luz. Portanto, a equação do deslocamento Doppler representa uma boa aproximação:

$$\delta E = E_0 \cdot v/c$$

Onde:

δE = Energia magnética de orientação.

E_0 = Energia inicial.

v = Velocidade da fonte

c = velocidade da luz.

O movimento da fonte no experimento é feito senoidalmente. Logo, a posição da fonte é dada por :

$$x = -A\cos(\omega t)$$

Onde:

x = Posição da fonte.

A = amplitude do movimento.

ω = velocidade angular.

t = tempo de absorção.

Portanto, a velocidade é dada por:

$$v = dx/dt = A\omega\sin(\omega t)$$

Onde:

v = Velocidade da fonte.

Tendo-se a amplitude de oscilação A , correspondente a sua velocidade angular ω e seu tempo de absorção t , teremos $\delta(E)$ [12, 13, 14,15].

3.10.4 - Largura da raia intrínseca de um estado instável

A partir do tempo de absorção, pode-se calcular o tempo de emissão, usando a velocidade da luz e a distância entre a fonte e o absorvedor. Em outras palavras, o tempo de emissão define o tempo de absorção. Mas a emissão é um processo aleatório com um tempo de vida média τ . Esta é a incerteza no tempo de emissão. De acordo com o Princípio da Incerteza de Heisenberg, o fóton emitido tem uma incerteza em energia γ :

$$\gamma = \hbar / \tau$$

Onde:

γ = incerteza em energia

\hbar = constante reduzida de Plank

τ = tempo de vida médio. [12, 13, 14,15]

3.10.5 - O Experimento - Espectro do Co^{57}

Antes de qualquer coisa, é preciso obter o espectro da linha dos 14,4keV. Isto porque de acordo com “The Table of Isótopos”, Edição seis, o Co^{57} tem as seguintes linhas de emissão de fótons: 135, 121, 14 e 6keV[12, 13, 14,15].

Dos espectros obtidos, é escolhida somente a linha dos 14,4keV usando um PCA Discriminador atrás do painel do computador.

A figura 3.11 mostra os elementos em destaque da tabela periódica que são os isótopos em que o efeito de Mössbauer é detectado.

H																					He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne				
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
Fr	Ra	Ac																			
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu					
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr					

Figura 3.11: Elementos em que o efeito de Mössbauer é detectado [12,13,14,15].

A tabela 3.2 apresenta algumas propriedades dos dois núclídeos Mössbauer que reúnem as condições mais favoráveis para utilização rotineira. Pelo critério de trabalhos publicados, o ^{57}Fe e o ^{119}Sn respondem a 66% e a 15% da utilização [12, 13, 14,15].

Tabela 3.2: Propriedades dos dois nuclídeos Mössbauer que reúnem as condições mais favoráveis para utilização rotineira. [12, 13, 14,15]

<p>⁵⁷Co (270 dias)</p> <p>⁵⁷Fe</p> <p>$\frac{5}{2}^-$ 136,3 keV</p> <p>$\frac{3}{2}^-$ 14,4 keV (99,3 ns)</p> <p>$\frac{1}{2}^-$ 0</p>	<p>⁵⁷Fe</p> <p>$\sigma_0 = 2,57 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$</p> <p>$2\Gamma_{\text{nat}} = 0.19 \text{ mm/s}$</p> <p>Abundância isotrópica = 2,2%</p> <p>Pai Radioativo: ⁵⁷Co</p> <p>($t_{1/2} = 270 \text{ dias}$)</p>
<p>¹¹⁹Sn (270 dias)</p> <p>¹¹⁸Sn + n → ¹¹⁹Sn</p> <p>$\frac{5}{2}^-$ 89,5 keV</p> <p>$\frac{3}{2}^-$ 23,9 keV 18,3 ns</p> <p>$\frac{1}{2}^-$ 0</p>	<p>^{119m}Sn</p> <p>$\sigma_0 = 1,40 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$</p> <p>$2\Gamma_{\text{nat}} = 0.63 \text{ mm/s}$</p> <p>Abundância isotrópica = 8,6%</p> <p>Pai Radioativo: ^{119m}Sn</p> <p>($t_{1/2} = 250 \text{ dias}$)</p>

3.10.6 - A Espectroscopia Mössbauer no Magnetismo

A aplicação mais comum da espectroscopia Mössbauer no Magnetismo é a caracterização de materiais por meio da determinação da temperatura de transição de fase, da análise de fases e das transições, e da relação entre estruturas cristalinas e os campos magnéticos internos dos materiais.

Além da determinação e análise de transições de fase, pode-se determinar a natureza do ordenamento magnético com a aplicação de campos magnéticos externos e fazendo estudos das mudanças nas intensidades das linhas em função da direção do campo aplicado.

Em materiais nanoestruturados (sólidos, inicialmente cristalinos em que são inseridos defeitos, com uma fração de átomos relacionados aos defeitos da mesma ordem da fração em arranjos não alterados por eles), a espectroscopia Mössbauer tem contribuído significativamente para a compreensão dos aspectos estruturais dada a potencialidade da técnica em fornecer informação local dos sítios cristalinos[16,17,18].

3.11 - Desempenho magnético a alta Temperatura

3.11.1 - Introdução

As propriedades das amostras de materiais magnéticos dependem de fatores intrínsecos, e também de sua dimensionalidade, isto é, da forma como estas se apresentam: como um sólido de três dimensões macroscópicas, ou se, por exemplo, tem a forma de um filme fino (bidimensional). Nos casos em que as amostras não são volumosas, uma ou mais das suas dimensões podem ter grandeza mesoscópica ou nanoscópica.

Os efeitos da baixa dimensionalidade sobre as propriedades magnéticas surgem quando as dimensões menores das amostras se aproximam do comprimento de intercâmbio, ou mais além, das dimensões atômicas. Podemos classificar as amostras, segundo o critério de dimensionalidade, em:

- a) Granulares (quase zero-dimensionais);
- b) Nanofios (unidimensionais);
- c) Filmes finos (bidimensionais);
- d) Volumosas ou massivas (tridimensionais).

Em função dos processos empregados na preparação das amostras de baixa dimensionalidade, os materiais que as constituem costumam ser descritos como materiais estruturados artificialmente (MEA).[19]

3.11.2 - Sistemas Granulares

Os materiais granulares de interesse para o Magnetismo são usualmente grãos magnéticos dispersos em matriz não-magnética, ou pós de material magnético. Estes tipos de sistemas apresentam interessantes propriedades físicas, e tem motivado muitos estudos, em particular, graças a sua grande aplicação em meios para gravação magnética [20]. Tais sistemas têm relevância também no estudo de ferrofluidos, magnetismo de

rochas, magnetismo de seres vivos, vidros de spin, magnetoresistência gigante [21], ímãs permanentes e catalisadores.

Os grãos, dependendo do tamanho, apresentam diferentes comportamentos magnéticos, em particular, apresentam diferentes mecanismos para a reversão da direção da magnetização sob efeito de um campo magnético externo [22, 23, 24, 25]. Os grãos podem ter monodomínios, usualmente quando tem dimensões na faixa de 10 a 100 nm, ou multidomínios. No caso de grãos multidomínios, a reversão da magnetização se dá preferencialmente por deslocamento das paredes de domínios, como nas amostras volumosas. Nos grãos monodomínios, o campo externo faz girar a magnetização, e esta rotação para se dar precisa vencer a anisotropia magnética. Nos monodomínios de maiores dimensões, a rotação não é homogênea (ou coerente), observando-se o enrolamento ('curling'), particularmente em grãos longos, e a orientação em leque ('fanning') em partículas pequenas. Neste primeiro caso a direção dos momentos magnéticos atômicos varia de ponto a ponto no interior do grão. As diversas regiões de tamanho de partícula apresentam fronteiras ou dimensões críticas características.

As dimensões críticas para a observação destes efeitos são: D_{crit} : diâmetro máximo para a existência de um monodomínio e d_{term} : diâmetro máximo para mudança de magnetização por ativação térmica. J é a constante de troca, e K é a constante de anisotropia.

Podemos acrescentar ainda o diâmetro d_{coer} que é a dimensão abaixo da qual o monodomínio gira sua magnetização de maneira coerente. Para as dimensões menores do grão, as variações de energia correspondentes a mudanças na direção de magnetização são comparáveis a energia térmica kT . Existem portanto quatro faixas de dimensões ou diâmetro d para grãos, com diferentes mecanismos de reversão da magnetização:

- 1) grãos com $d < d_{term}$: reversão ocorre por ativação térmica.
- 2) grãos com $d_{term} < d < d_{coer}$: reversão por processo de rotação homogênea ou coerente.
- 3) grãos com $d_{coer} < d < D_{crit}$: reversão por rotação não coerente.

4) grãos com $D_{crit} < d$: reversão da magnetização por movimento de paredes de domínios.

A cada região corresponde uma faixa de valores do campo coercivo H_c como mostra a figura 3.16.

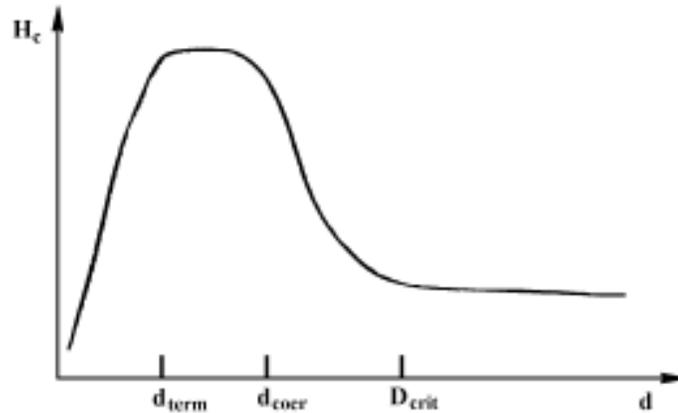


Figura 3.12: Variação esquemática do campo coercivo H_c versus diâmetro ou dimensão d do grão, mostrando os valores críticos de d . [19]

3.11.3 - Anisotropia Magnética

O fenômeno da anisotropia magnética no caso mais simples é essencialmente a preferência que as amostras apresentam por se magnetizarem numa determinada direção.

A anisotropia magnética é importante em grãos monodomínios, pois a maior ou menor dificuldade em reverter à direção de magnetização depende diretamente da medida desta propriedade.

Existem três contribuições principais à anisotropia magnética relevantes para os grãos magnéticos: anisotropia cristalina, anisotropia de forma, e anisotropia de tensão [27, 28].

O termo intrínseco da anisotropia é a energia de anisotropia cristalina. Esta energia forma um ângulo com a direção de fácil magnetização, e é dada por:

$$E_K = K_1 \sin^2 \theta + O(\sin^4)$$

Com K_1 a constante de anisotropia uniaxial, e $O(\sin^4)$ representando termos de quarta ordem no seno.

A figura 3.17 representa um elipsóide com a magnetização formando um ângulo θ com o eixo de simetria.

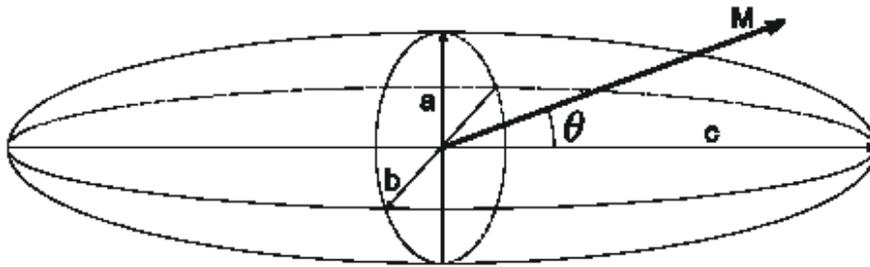


Figura 3.13: Elipsóide com a magnetização formando um ângulo θ com o eixo de simetria.[26,27]

A energia de anisotropia de forma de um elipsóide com magnetização formando um ângulo com o eixo de simetria (eixo c) é dada, em função dos fatores de desmagnetização N_i , por:

$$E_k = \mu_0/2(N_c M^2) + \mu_0/2(N_a - N_c) M^2 \sin^2 \theta$$

$$E_k = K_u \sin^2 \theta$$

(para um elipsóide alongado)

Com

$$K_u = (\mu_0/2)M^2 N_a$$

(N_a é o fator de desmagnetização na direção do eixo mais curto).

A anisotropia de tensão é descrita como uma anisotropia uniaxial com constante de anisotropia K_o ($K_o = (3/2) \lambda_s \sigma$):

$$E_k = K_o \text{sen}^2 \theta$$

Onde λ_s é a magnetostricção de saturação, e σ é a tensão [26,27].

3.11.4 - O Modelo de Stoner-Wohlfarth

O modelo de Stoner-Wohlfarth para o magnetismo de pequenas partículas considera um conjunto de monodomínios com a forma de elipsóides alongados. A energia de cada um destes na presença de um campo H que forma um ângulo θ com a direção de fácil magnetização da partícula, a qual forma um ângulo α com o momento magnético, é dada por:

$$E = KV \text{sen}^2 \theta - \mu_o M_s H \cos (\alpha - \theta)$$

Minimizando a energia em função de θ , obtemos a magnetização versus H para cada valor do ângulo θ . Somando sobre todos os ângulos, obtém-se a curva de magnetização de um conjunto de partículas, a qual apresenta ($T = 0$ K) um valor da remanência igual à metade da magnetização de saturação M_s . Apresenta ainda uma coercividade $H_c = 0,48 h$, onde:

$$h = H/H_k = HM_s/2K_u$$

É o campo reduzido. [26, 28].

A figura 3.18 mostra as curvas de magnetização para cada valor de θ , no modelo Stoner-Wohlfarth (para $T = 0$ K).

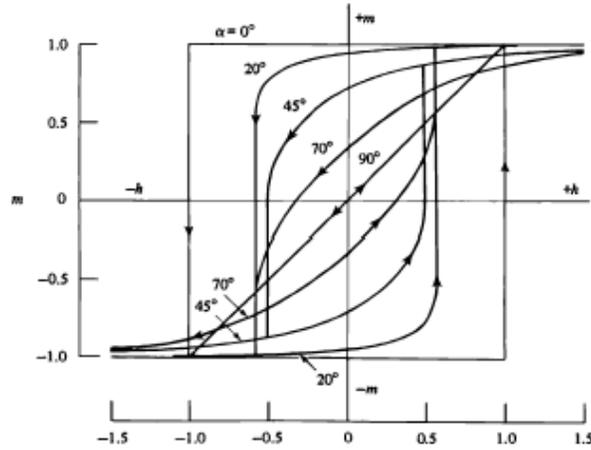


Figura 3.14: Curvas de magnetização reduzida ($M=M_s$), versus campo reduzido, no modelo Stoner-Wohlfarth, para diferentes ângulos θ . [19]

3.11.5 - Superparamagnetismo

Em partículas magnéticas muito pequenas a direção de magnetização pode flutuar por excitação térmica: as partículas têm então um comportamento superparamagnético. Esta denominação é dada pelo fato desses sistemas apresentarem propriedades análogas aos paramagnetos, com um momento magnético efetivo gigante.

Os fenômenos de relaxação são importantes para fins práticos (ex. gravação) e são também conceitualmente importantes. O tempo de relaxação do momento magnético de uma partícula depende da temperatura de maneira exponencial, e é descrito pela lei de Neel-Arrhenius [29, 30]:

$$\tau = \tau_0 e^{E/kT}$$

Onde KV é a energia de ativação, K é a constante de anisotropia e V é o volume; a energia de ativação é a altura da barreira de energia que tem que ser vencida para que a partícula inverta a magnetização.

Se o tempo de relaxação é curto, a magnetização não é estável, e temos o fenômeno do superparamagnetismo. É usual se tomar como o tempo τ_0 , o valor 10^{-9} s.

Para um tempo característico t de uma determinada medida física, pode-se definir $V = V_p$ como o volume para o qual $\tau = t$. Como τ varia muito rapidamente com o volume, podemos separar dois regimes:

$V < V_p$ e $t \gg \tau$ (superparamagnetismo)

$V > V_p$ e $t \ll \tau$ (magnetização irregular)

A temperatura de bloqueamento é a temperatura abaixo da qual as flutuações térmicas da magnetização se estabilizam, Tomando $\tau = 1000s$, $\tau_0 = 10^{-9}s$, da expressão do τ decorre que a temperatura de bloqueamento é:

$$T_B = KV/25\kappa$$

Dependendo da temperatura, encontramos dois regimes:

$T < T_B$ = ferromagnetismo

$T > T_B$ = superparamagnetismo ($M_r = H_c = 0$)

A magnetização de uma amostra superparamagnética segue uma função de Langevin, que é o limite clássico de uma função de Brillouin[30]:

$$M = L(\mu H / \kappa T) = \coth(\mu H / \kappa T) - \kappa T / \mu H$$

Onde $\mu = \mu(T) = M_s V$ é o momento magnético do grão. Este momento pode ser muitas vezes ($10^2 - 10^4$ vezes) maior que o momento μ_e de um elétron ($\mu_e \sim 1\mu_B$).[31]

3.11.6 - Dependência Temporal da Magnetização

Para um valor constante de H , a magnetização varia com o tempo segundo a lei:

$$M = C - S \ln(t)$$

Onde C é uma constante e S é chamada de viscosidade magnética. S segue uma relação empírica com a suscetibilidade irreversível [32]:

$$S = X_{\text{irr}} H_f$$

Onde H_f é o campo de flutuação [35]

Quando:

$$H_f = KT / \nu M_s$$

ν é o volume de ativação, definido por esta relação. A suscetibilidade X_{irr} é a suscetibilidade irreversível medida na ausência de efeitos de ativação térmica.

Existem outros materiais que apresentam forte dependência da resposta magnética com o tempo; são os materiais conhecidos como vidros de spin, que em muitos casos são ligas diluídas de metais de transição.

Esta dependência com o tempo é observada abaixo de uma temperatura chamada de temperatura de congelamento. [33]

3.12 - Referências Bibliográficas

- [1] "The American Ceramic Society - 100 years".
- [2] FENGPUC RS – Departamento de engenharia Mecânica – Materiais Cerâmicos
- [3] Vander Alkmin Dos Santos Ribeiro. Propriedades magnéticas e elétricas da ferrita de $\text{MgGa}_{(2-x)}\text{Fe}_x\text{O}_4$. (2005) 20f. Dissertação de Mestrado – UNIFEI
- [4] B.D. Cullity, Introduction to Magnetic Materials, Addison-Wesley, 1972.

- [5] Introdução ao Magnetismo - *Miguel A. Novak - IF-UFRJ*
- [6] Introdução ao magnetismo – Alberto Passos Guimarães – 2003
- [7] <http://www.geocities.com/diamagnetismo.htm>. Acessado em janeiro de 2009
- [8] www.mspc.eng.br/elemag/eletrm0260.shtml. Acessado em janeiro de 2009
- [9] Domínios magnéticos - Ponto Curie.htm - Prof. Luiz Ferraz Netto
- [10] Magnetismo e Materiais Magnéticos no Brasil -Sergio Machado Rezende- Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco
- [11] www.labspot.ufsc.br. Acessado em janeiro de 2009.
- [12] Mössbauer Effect: Principles and Applications - *Gunther K. Wertheim*, Academic Press (1964).
- [13] Mössbauer Effect and its Applications - *V.G. Bhide*, Tata McGraw-Hill Publishing Co. Ltd. (1973).
- [14] Lectures on the Mössbauer Effect - *J. Danon*, Gordon and Breach, Science Publishers (1968).
- [15] The Mössbauer Effect - *Hans Frauenfelder*, W.A. Benjamin, Inc. (1962)
- [16] Uli Gonser (Editor): *Mössbauer Spectroscopy . Topics in Applied Physics* (Springer-Verlag -1975).
- [17] Kenneth S. Krane: *Introductory Nuclear Physics* (John Wiley & Sons . 1988). Gary J. Long & Fernande Grandjean (Editores): *Mössbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Magnetic Materials Science . Vol. 1* (Penum Press . 1993).
- [18] B. Heinrich & J. A. C. Bland (Editores): *Ultrathin Magnetic Structures II* (Springer-Verlag . 1994).
- [19] Propriedades Magnéticas de Sistemas Granulares - A.P. Guimarães - Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas-R. Xavier Sigaud 150, Rio de Janeiro - RJ, Brasil
- [20] J. Evetts, Ed., Concise Encyclopedia of Magnetic and Superconducting Materials, Pergamon, London, 1992, pg. 246.
- [21] J. Evetts, Ed., Concise Encyclopedia of Magnetic and Superconducting Materials, Pergamon, London, 1992, pg. 287.
- [22] B.D. Cullity, Introduction to Magnetic Materials, Addison-Wesley, Reading, 1972.
- [23] E.P. Wohlfarth, 'Fine Particle Magnetism', em Magnetic Properties Of Low Dimensional Systems, Eds. L. Falicov e J. Moran-Lopez, Springer Verlag, Berlim, 1986.

- [24] H. Kronmuller, 'Micromagnetic Background of Hard Magnetic Materials', em Supermagnets, Hard Magnetic Materials, Eds. F. Grandjean e G.J. Long, Kluwer Academic, Amsterdam, 1990, p. 461.
- [25] J.E. Schmidt, 'Magnetismo de Pequenas Partículas', Notas de Aula, I Escola Brasileira de Magnetismo, 1998.
- [26] B.D. Cullity, Introduction to Magnetic Materials, Addison-Wesley, Reading, 1972.
- [27] A.P. Guimarães, Magnetism and Magnetic Resonance in Solids, John Wiley, Nova York, 1998.
- [28] E.P. Wohlfarth, 'Fine Particle Magnetism', em Magnetic Properties Of Low Dimensional Systems, Eds. L. Falicov e J. Moran-Lopez, Springer Verlag, Berlin, 1986
- [29] C.L. Chien, Ann. Rev. Mater. Sci. 25 129 (1995).
- [30] R.W. Chantrell e K. O'Grady, 'The Magnetic Properties of Fine Particles', em Applied Magnetism, Eds. R. Gerber, C.C. Wright, e G. Asti, Kluwer Academic, Dordrecht, 1994, pg. 13.
- [31] A.P. Guimarães, Magnetism and Magnetic Resonance in Solids, John Wiley, Nova York, 1998
- [32] D. Givord e M.F. Rossignol, "Coercivity", em Rareearth Iron Permanent Magnets, Ed. J.M.D. Coey, Clarendon Press, Oxford, 1996.
- [33] L. Néel, J. Phys. Rad. 11, 65 (1950).

Capítulo 4 – Materiais e Métodos

4.1 - Considerações iniciais

Neste capítulo serão apresentados os materiais que foram utilizados para a produção das ferritas, síntese e os métodos de caracterização utilizados.

4.2 – Materiais

Os óxidos utilizados no trabalho $BaCO_3$ e Fe_2O_3 (Vetec Química Ltda) possuem 99,999% de pureza e o óxido Nb_2O_3 foi doado pelo Instituto Tecnológico de Aeronáutica.

4.3 – Estequiometria

Na sintetização das amostras foram utilizados: Carbonato de bário ($BaCO_3$), óxido de Ferro (Fe_2O_3) e óxido de nióbio (Nb_2O_3). A figura 4.1 mostra os pós utilizados.

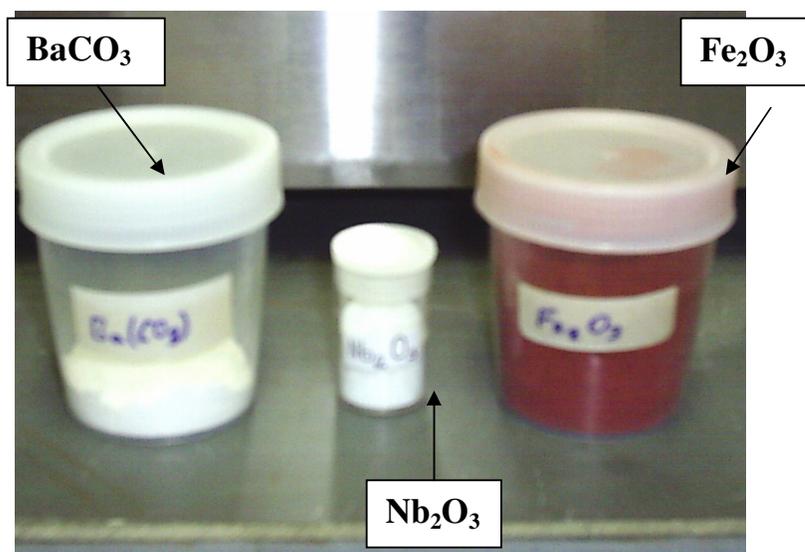
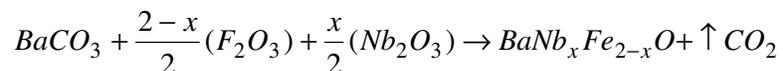


Figura 4.1: Pós utilizados na sintetização das amostras.

Fonte: Laboratório de materiais cerâmicos da Universidade Federal de Itajubá.

As ferritas com as quais trabalhamos possuem a fórmula química $MD_xFe_{2-x}O_4$ sendo M um íon trivalente e D um íon divalente. A estequiometria é determinada a partir da reação:



As ferritas foram preparadas seguindo a estequiometria com $x = 0,00; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80; 1,00$ em gramas. A concentração de nióbio é indicada pela letra x .

4.4 – Síntese das amostras

Nesta etapa, são medidas as massas dos óxidos de acordo com a estequiometria: $BaNb_xFe_{2-x}O_4$. Na seleção da matéria prima, é ressaltada a importância da avaliação dos seguintes fatores: nível de impurezas, reatividade (tamanho de partícula), processamento utilizado no pó, e o custo. Os óxidos, medidos nas proporções adequadas, são misturados em um almofariz de ágata por 1 hora com o objetivo de eliminar aglomerados de partículas e/ou reduzir o tamanho de partícula. Este processo facilita a sinterização posterior. A figura 4.2 mostra a balança utilizada no trabalho, a figura 4.3 mostra os pós colocados no almofariz de ágata, a figura 4.4 mostra os pós já misturados e moídos e a figura 4.5 mostra as amostras já preparadas.



Figura 4.2: Balança utilizada para medir a massa dos óxidos.

Fonte: Laboratório de materiais cerâmicos da Universidade Federal de Itajubá.



Figura 4.3: Almofariz de ágata com os óxidos prontos para serem misturados.
Fonte: Laboratório de materiais cerâmicos da Universidade Federal de Itajubá.



Figura 4.4: Pós já misturados e moídos.

Fonte: Laboratório de materiais cerâmicos da Universidade Federal de Itajubá.
A tabela 4.1 mostra a designação dada para cada uma das amostras.

Tabela 4.1: Designação dada para cada uma das amostras estudadas.

Notação	Estequiometria
BNF00	BaFe_2O_4
BNF02	$\text{BaNb}_{0,20}\text{Fe}_{1,80}\text{O}_4$
BNF04	$\text{BaNb}_{0,40}\text{Fe}_{1,60}\text{O}_4$
BNF06	$\text{BaNb}_{0,60}\text{Fe}_{1,40}\text{O}_4$
BNF08	$\text{BaNb}_{0,80}\text{Fe}_{1,20}\text{O}_4$
BNF10	$\text{BaNb}_1\text{Fe}_1\text{O}_4$



Figura 4.5: Amostras já preparadas.

Fonte: Laboratório de materiais cerâmicos da Universidade Federal de Itajubá.

4.5 – Prensagens das amostras

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

A figura 4.6 mostra a prensa utilizada enquanto que a figura 4.7 mostra o pastilhador utilizado. A figura 4.8 mostra as pastilhas prontas para sinterização.



Figura 4.6: Prensa utilizada.

Fonte: Laboratório de materiais cerâmicos da Universidade Federal de Itajubá.



Figura 4.7: Pastilhador utilizado.

Fonte: Laboratório de materiais cerâmicos da Universidade Federal de Itajubá.



Figura 4.8: Pastilhas prontas para sinterização.

Fonte: Laboratório de materiais cerâmicos da Universidade Federal de Itajubá.

4.6 – Sinterização das amostras

Depois de retirar a peça do molde de aço às amostras foram colocadas em cadinhos de alumina (Al_2O_3) como mostra a figura 4.9.



Figura 4.9: Amostras colocadas no cadinho.

Fonte: Laboratório de materiais cerâmicos da Universidade Federal de Itajubá.

Foram feitos dois tratamentos térmicos: o primeiro a 400°C por 6h, e imediatamente um segundo a 600°C por 24h e em seguida sinterizadas a 1000°C 48h, utilizando um forno Mufla (15x15x25) para temperatura máxima de 1200°C . A figura 4.10 mostra os tratamentos térmicos e a sinterização.

A figura 4.11 mostra o forno Mufla utilizado neste trabalho e a figura 4.12 mostra os cadinhos colocados dentro do forno.

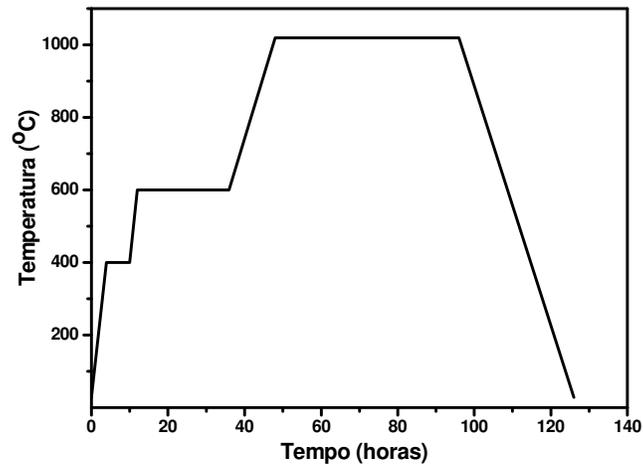


Figura 4.10: Tratamentos térmicos e a sinterização.



Figura 4.11: Forno Mufla utilizado.

Fonte: Laboratório de materiais cerâmicos da Universidade Federal de Itajubá.



Figura 4.12: Cadinhos com as amostras colocados dentro do forno.

Fonte: Laboratório de materiais cerâmicos da Universidade Federal de Itajubá.

4.7 – Métodos de caracterização

Parte das amostras produzidas foram levadas para o laboratório da UNIFEI, para análise do desempenho magnético a alta temperatura e determinação da Temperatura de Curie.

As demais amostras foram levadas para o laboratório do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará – UFC, para a Espectroscopia Mössbauer.

4.8 – Caracterização por Espectroscopia Mössbauer

As medidas foram realizadas utilizando a geometria de transmissão com uma fonte de ^{57}Co inserido em uma matriz de Rh. O equipamento é constituído por uma placa de multicanal MCD-2 da marca FAST ComTec, operando no modo MCS (multichannel scaling), um gerador de funções e driver de velocidades da marca FAST operando no modo senoidal. A velocidade relativa de calibração do equipamento é feita com referência ao espectro do $\alpha\text{-Fe}$, de forma que a velocidade zero e a origem do

deslocamento isomérico correspondem ao centro do espectro do α -Fe. Os espectros foram analisados e os parâmetros hiperfinos obtidos por meio de ajustes de subespectros discretos aos dados experimentais, fazendo uso de uma rotina de ajuste por mínimos quadrados disponível no pacote Normos.

A figura 4.13 mostra o Espectrômetro utilizado.



Figura 4.13: Espectrômetro utilizado.

Fonte: Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará – UFC

4.9 – Desempenho Magnético a alta Temperatura.

O equipamento usado foi a termobalança da Mettler (Suíça), modelo TGA-50, acoplada com o ímã de calibração do aparelho.

Em torno de 10 mg da amostra de ferrita foi colocada em um cadinho de alumina e movida para dentro do forno. O primeiro ensaio com cada uma das amostras foi conduzido sem campo magnético e o segundo com campo magnético. Em ambos os experimentos, a temperatura variou de 25 a 800°C, à razão de 20°C/min, sob ar atmosférico estático.

As figuras 4.14 e 4.15 mostram o equipamento utilizado.

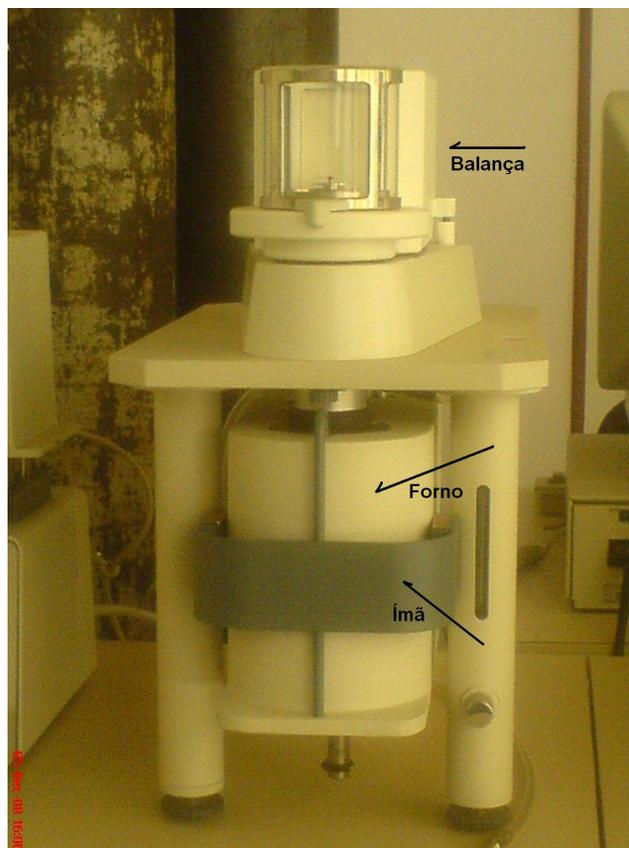


Figura 4.14: Equipamento TGA

Fonte: Laboratório de análise térmica da Universidade Federal de Itajubá.



Figura 4.15: Equipamento TGA

Fonte: Laboratório de análise térmica da Universidade Federal de Itajubá.

Capítulo 5 – Resultados e Discussões

5.1 - Considerações iniciais

Neste capítulo serão discutidos os ensaios realizados das medidas de caracterização: Análise Mössbauer e Desempenho magnético a alta temperatura.

Sendo discutido também a sinterização e as estruturas das ferritas, dando ênfase na estrutura espinélio.

5.2 – As estruturas das ferritas

As ferritas podem ser classificadas em:

- estrutura tipo granada, com fórmula geral $5\text{Fe}_2\text{O}_3:3 \text{Me}_2\text{O}_3$, onde Me_2O_3 = óxido metálico de terras raras;
- estrutura tipo espinélio, com fórmula geral $1\text{Fe}_2\text{O}_3:1\text{MeO}$, onde MeO = óxido de metal de transição;
- estrutura tipo hexagonal, com fórmula geral $6\text{Fe}_2\text{O}_3:1 \text{MeO}$, onde MeO = óxido de metal divalente, grupo II A da Tabela Periódica[3].

As ferritas com fórmula geral MFe_2O_4 (onde $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ etc.) são do tipo espinélio, por analogia à estrutura do mineral espinélio (MgAl_2O_4). Esse tipo de estrutura possibilita uma distribuição dos cátions no retículo cristalino, em sítios tetraédricos e octaédricos, cujos vértices são ocupados por átomos de oxigênio formando um arranjo cúbico de face centrada. Nessa estrutura, os íons metálicos ocupam os interstícios entre os átomos de oxigênio. Esses sítios podem ser tetraédricos (sítio A), devido ao cátion metálico estar localizado no centro de um tetraedro, e octaédrico (sítio B), quando o cátion metálico localiza-se no centro de um octaedro. As propriedades físico-químicas dos espinélios não dependem somente do tipo de cátion, mas também da distribuição desses nos sítios disponíveis no retículo cristalino. Essa estrutura influencia as propriedades magnéticas desses materiais, permitindo a sua utilização nas indústrias de cabo telefônico, televisão, transformadores, antenas de rádio, ímãs permanentes em alto-falantes, filtros de microondas, etc[9].

As ferritas do tipo espinélio contendo átomos de Zn ou Cd podem apresentar momento magnético máximo, a certa concentração desses elementos. Em função dessas

características, as ferritas tipo espinélio são muito utilizadas como aditivos no processamento de RAM, sendo usadas em materiais absorvedores à base de polímeros, como tintas, mantas e espumas absorvedoras de radiação eletromagnética, para faixas de frequências estreitas e largas[1].

5.3 – Pré-sinterização

A pré-sinterização é um tratamento térmico anterior à sinterização que tem como objetivo causar a interação entre os constituintes por interdifusão dos seus íons e, assim, reduzir a extensão necessária da difusão a ocorrer durante a sinterização [2]. O tratamento normalmente é feito com temperaturas entre 700-1000 °C ao ar. Nas ferritas chega se a atingir quase 100% de conversão da estrutura cristalina em espinélio na pré-sinterização [3]. O tamanho de partícula do pó também influi nesse percentual de conversão [4], pois o pó constituído de partículas menores é mais reativo.

A pré-sinterização é um dos fatores determinantes das propriedades finais da ferrita, pois ela afetará a reatividade do pó que constituirá o compacto a ser sinterizado, bem como a sua contração após a sinterização [5].

5.4 – Sinterização

A temperatura e o tempo de sinterização são dois parâmetros cujos valores normalmente são estabelecidos de forma inversamente proporcional, sendo recomendado favorecer o parâmetro tempo em detrimento da temperatura. Temperaturas muito altas podem causar a decomposição da estrutura espinélio, criando gradientes de composição na ferrita e aumentando a porosidade.

O tempo deverá ser determinado de forma que, na temperatura definida para a sinterização, possam ocorrer todas as reações no estado sólido para a formação da estrutura espinélio sem, no entanto, ocasionar crescimento descontínuo de grão [5]. A localização dos poros na microestrutura também é um parâmetro a ser controlado nas ferritas. Perduijn e Peloschek [6] explicam que os poros, além de não contribuírem com

a magnetização do material, geram campos de desmagnetização quando o material é submetido a um campo magnético alternado. Para se obter uma maior permeabilidade deve-se reduzir a quantidade de poros no interior dos grãos.

A literatura [7] afirma que uma diminuição da taxa de aquecimento durante a sinterização, entre 950°C e 1100°C, diminuirá a porosidade no interior dos grãos da ferrita. Segundo consta, isso ocorre devido ao retardamento da taxa de crescimento de grão, facilitando a saída do ar aprisionado[5].

Para obter uma ferrita com porosidade baixa e com intuito de ter o mínimo de impureza, foi feitos dois 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 5.1.

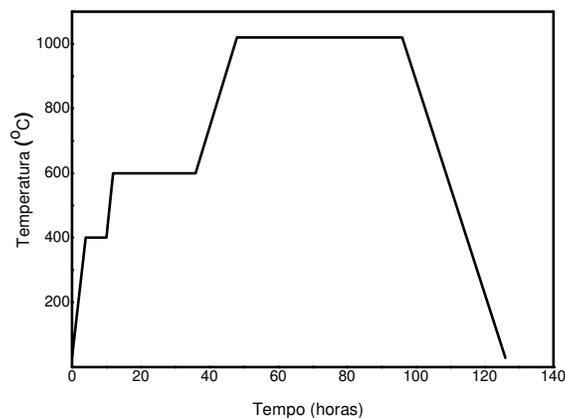


Figura 5.1: Tratamento e sinterização.

5.5 – Caracterização por Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer das amostras estudadas são mostrados nas figuras de 5.2 a 5.7.

Os dados foram ajustados numericamente com funções Lorentzianas pelo método dos mínimos quadrados, utilizando um programa de computador. Nas figuras, os pontos brancos indicam a medida experimental. A linha vermelha é o resultado final do ajuste teórico. As outras linhas são os vários subspectros correspondentes aos vários sítios de Fe presentes no material.

Os sextetos são complexos, com padrão espectral de linhas largas e assimétricas.

As informações oriundas da Espectroscopia Mössbauer estão em plena sintonia com outros dados espectroscópicos.

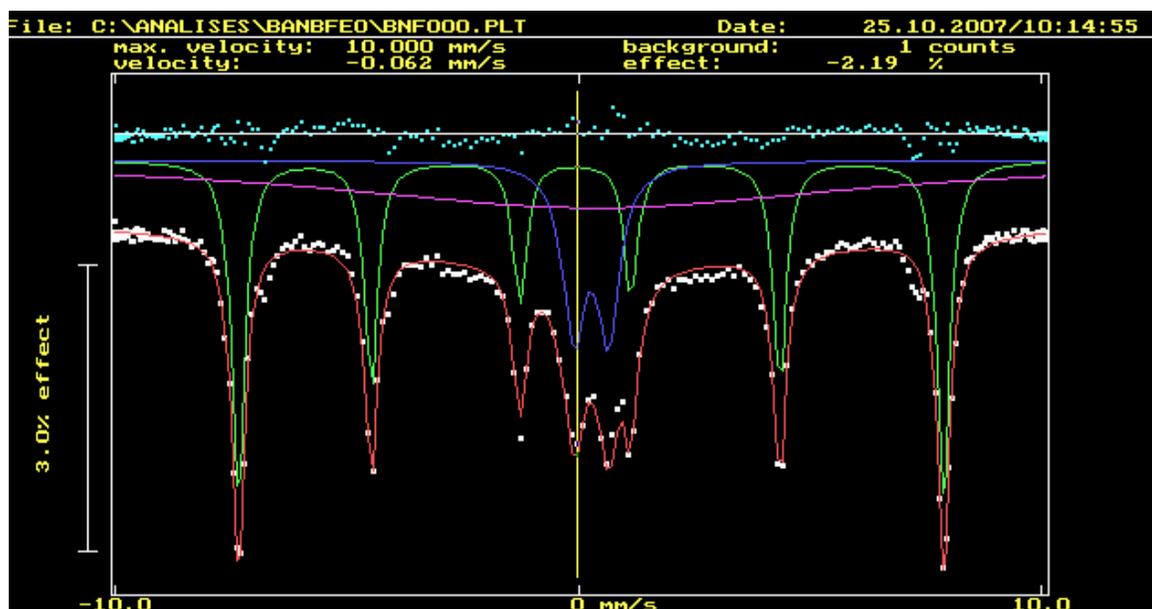


Figura 5.2: Amostra BNF00 (Ferrita de Bário)

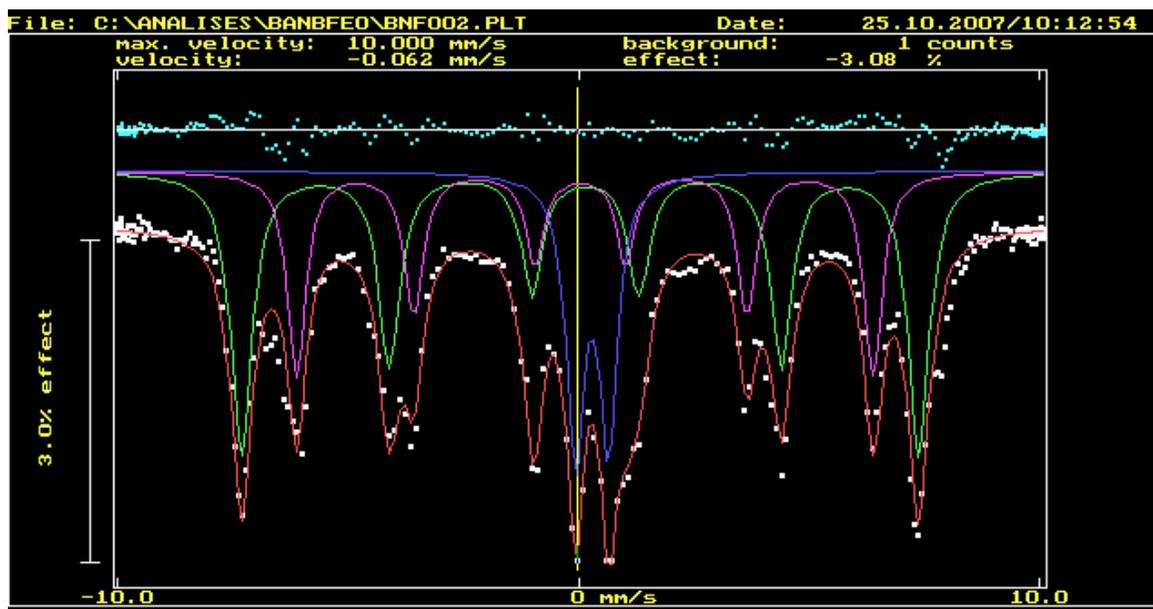


Figura 5.3: Amostra BNF02 (Bário:1;Nióbio:0,02 e Ferro:1,98)

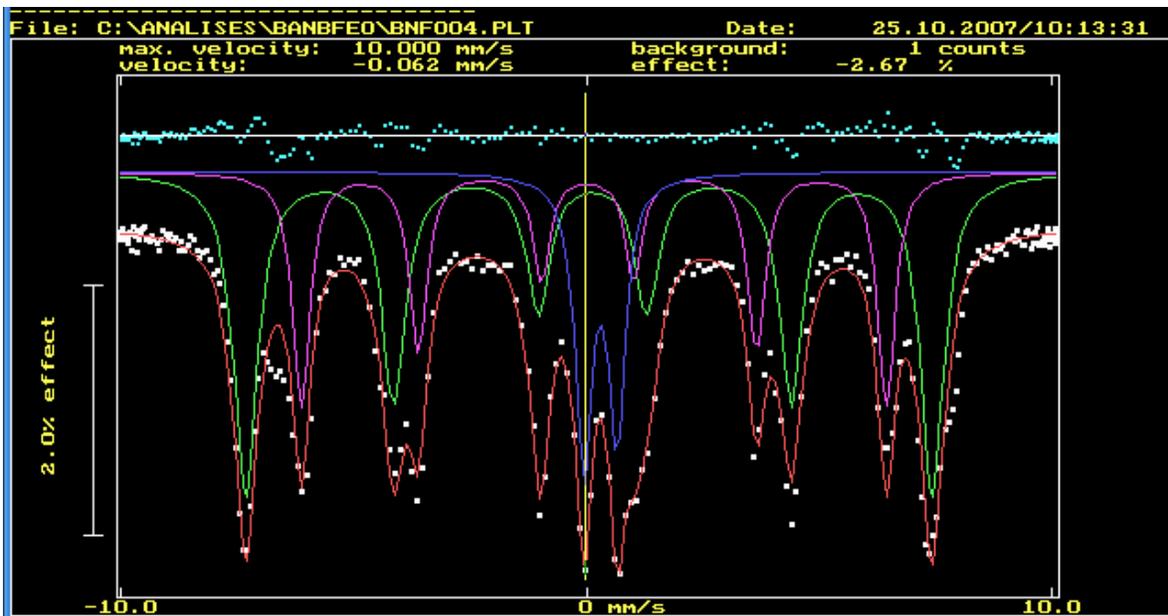


Figura 5.4: Amostra BNF04 (Bário:1;Nióbio:0,04 e Ferro:1,96)

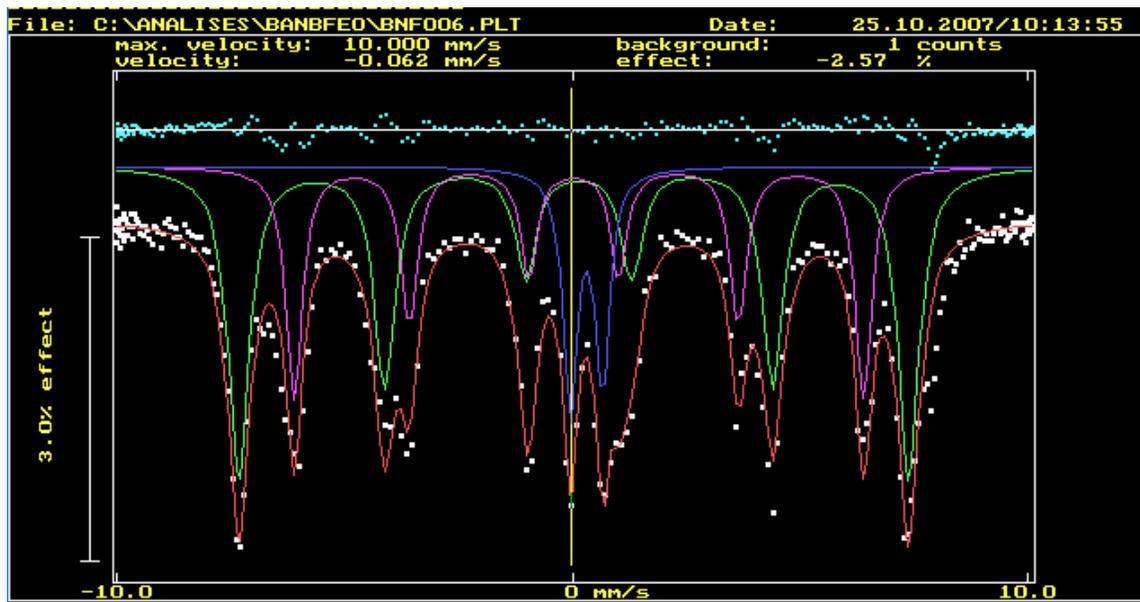


Figura 5.5: Amostra BNF06 (Bário:1;Nióbio:0,06 e Ferro:1,94)

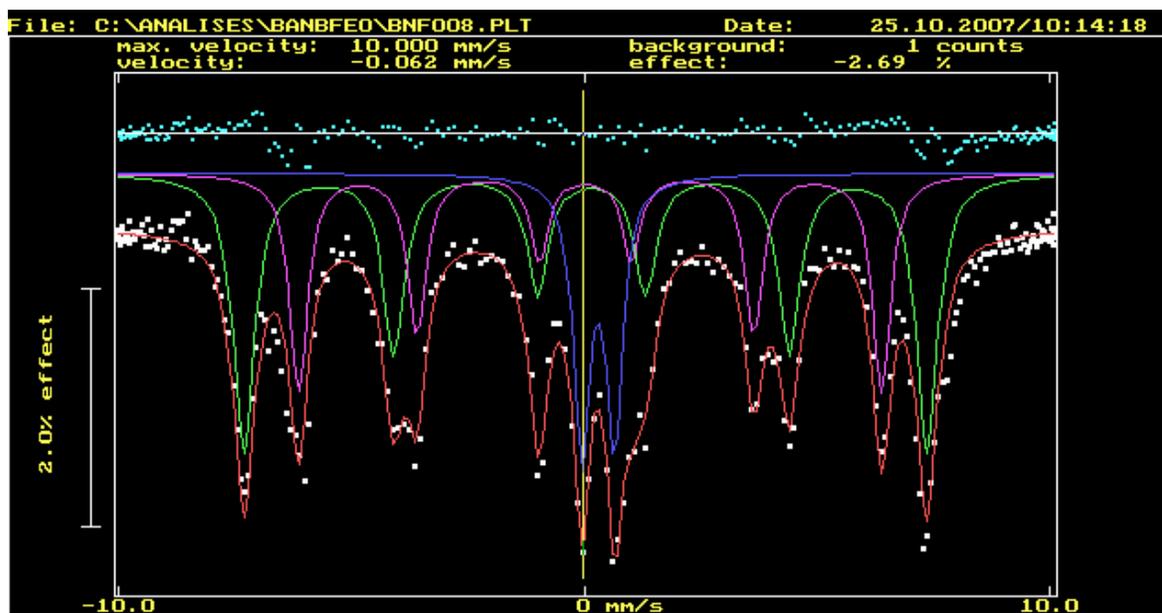


Figura 5.6: Amostra BNF08 (Bário:1;Nióbio:0,08 e Ferro:1,92)

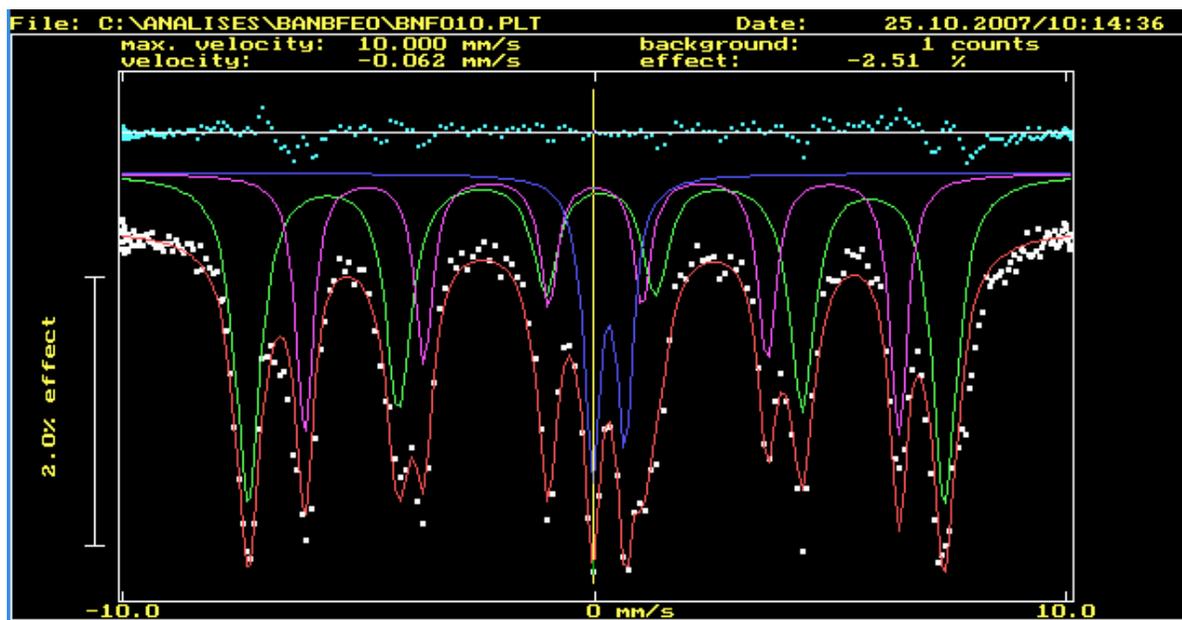


Figura 5.7: Amostra BNF10 (Bário:1;Nióbio:0,10 e Ferro:1,90)

5.6 – Desempenho Magnético a alta temperatura.

A variação da Temperatura de Curie das amostras é mostrada nas figuras de 5.8 a 5.13 e a figura 5.14 mostra uma comparação entre as amostras.

A temperatura de Curie é o limite onde às forças mútuas de pareamento são destruídas, não possuindo um momento magnético resultante e acima do ponto de Curie, o material torna-se puramente paramagnético. [8]

A temperatura de Curie pode ser explicada com base na interação de troca entre os íons que ficam nos sítios octaédricos (sítios B) e tetraédricos (sítios A).

Nas ferritas, os sítios tetraédricos podem ser ocupados por cátions que possuem raio iônico entre 0,6 a 0,8 Å, e os sítios octaédricos podem ser ocupados por cátions com raio iônico entre 0,5 a 0,7 Å e as interações podem ser AA, BB, AB [9,10].

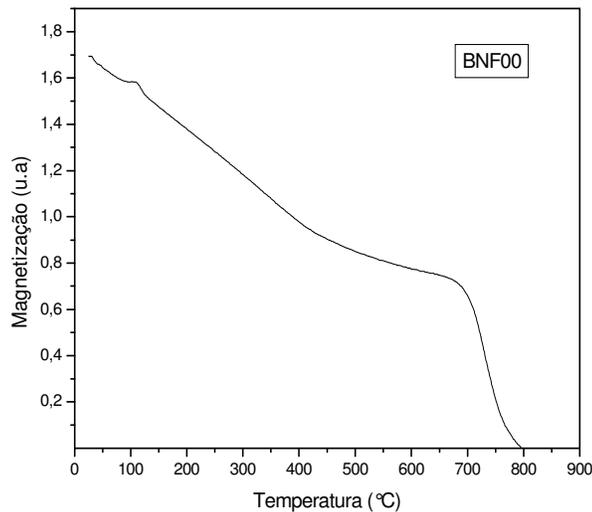


Figura 5.8: Amostra BNF00 (Ferrita de Bário)

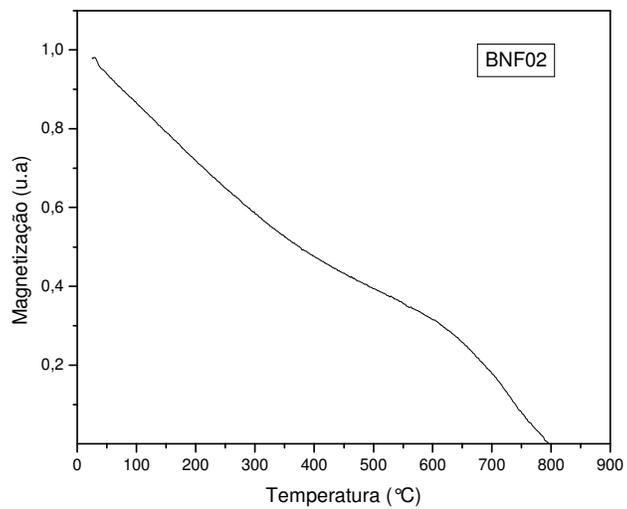


Figura 5.9: Amostra BNF02 (Bário:1;Nióbio:0,02 e Ferro:1,98).

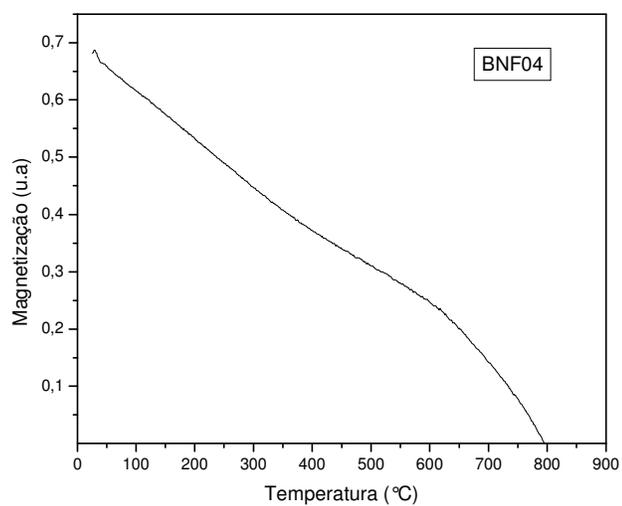


Figura 5.10: Amostra BNF04(Bário:1;Nióbio:0,04 e Ferro:1,96)

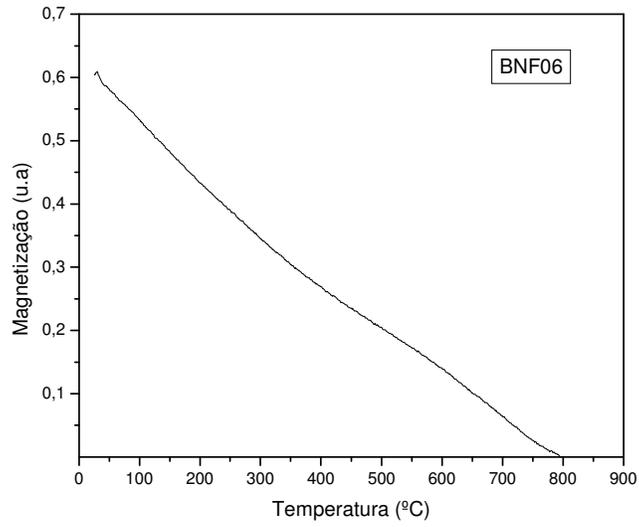


Figura 5.11: Amostra BNF06 (Bário:1;Nióbio:0,06 e Ferro:1,94)

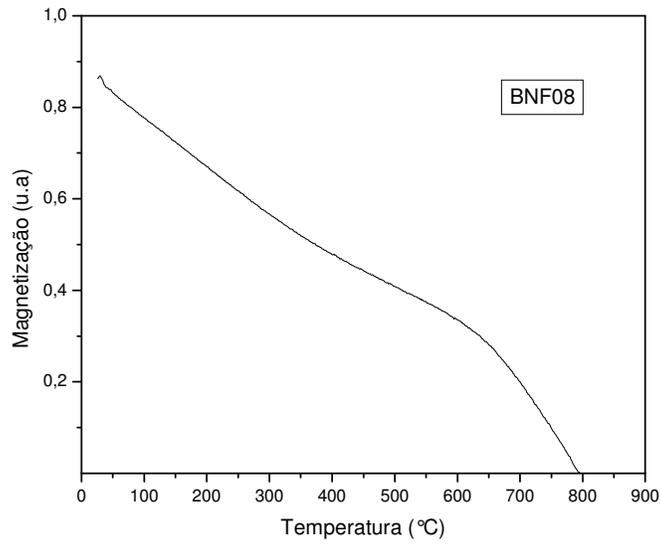


Figura 5.12: Amostra BNF08(Bário:1;Nióbio:0,08 e Ferro:1,92)

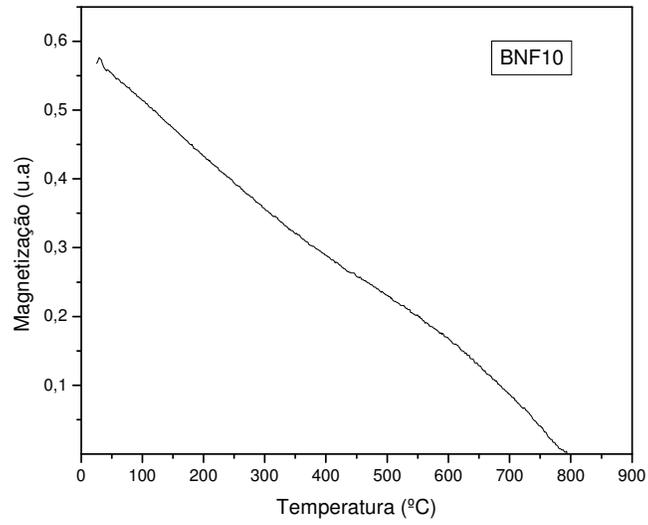


Figura 5.13: Amostra BNF10(Bário:1;Nióbio:0,10 e Ferro:1,90)

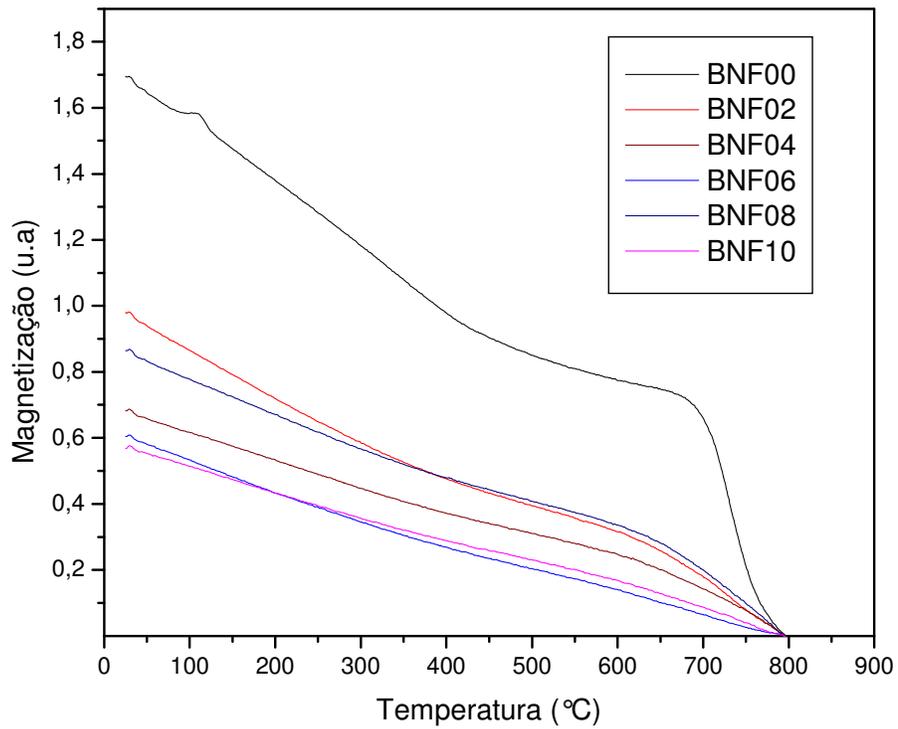


Figura 5.14: Comparação entre as amostras.

5.7 – Referências Bibliográficas

- [1] Absorvedores de Radiação Eletromagnética Aplicados no Setor Aeronáutico - Revista De Ciência & Tecnologia, vol. 15 – pp. 33-42
- [2] A. J. Moulson, J. M. Herbert, Electroceramics: Materials – Properties – Applications, Chapman & Hall, London (1990) 90.
- [3] T. G. Reynolds III, R. C. Buchanan, In: R. C. Buchanan (Ed.): Ceramic Materials for Electronics - Processing, Properties, and Applications, Marcel Dekker Inc., New York (1991) 207.
- [4] [17] J. H. Magee, V. Morton, R. D. Fischer, I. J. Lowe, Ferrites: Proc. Int. Conf., Japan (1970) 217.
- [5] V. L. O. Brito / Cerâmica 52 (2006) 221-231
- [6] D. J. Perduijn, H. P. Peloschek, Proc. Brit. Ceram. Soc. 10 (1968) 263.
- [7] Z. Cohn, J. Daly, C. Parker, in B. B. Ghate, J. J. Simmins (Eds.), Magnetic Ceramics: Ceramic Transactions, The Am. Ceram. Soc., Westerville, Ohio, USA, **47** (1995) 269.
- [8] D.C JILES, Acta Materialia 51(2003) page 5907-5939
- [9] E.J.W.Verwey, E.L.Heilmann. Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structure. The jornal of chemical physics, Vol 15, nº4 (1947).
- [10] N.A. Spaldin, Magnetic materials: fundamentals and device applications. Cambridge University Press, (2003) page 114-115.

Capítulo 6 – Conclusões

6.1 - Considerações iniciais

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

6.2 – Espectroscopia Mössbauer

- I.** Os dubletos centrais são caracteristicamente de Fe^{3+} na estrutura de minerais paramagnéticos, ou de óxidos de Fe^{2+} , no estado superparamagnético.
- II.** As áreas subspectrais seguem a mesma tendência com a substituição do óxido de ferro pelo óxido de nióbio.
- III.** Os sextetos são complexos, com padrão espectral de linhas largas e assimétricas.
- IV.** As seis linhas vistas no espectro indicam a presença da ferrita e do desdobramento magnético.
- V.** O dubleto indica uma outra fase paramagnética.
- VI.** São identificados dois sextetos e um dubleto.

VII. Os dois sextetos podem estar associados a uma mesma fase.

VIII. Os dois sextetos correspondem aos sítios de coordenação tetraédrica e octaédrica para onde o Fe pode ir.

6.3 – Comportamento Magnético a alta Temperatura.

I. A amostra BNF00, apresenta uma concavidade bem definida a partir de 500°C.

II. Com a substituição do nióbio, observamos que a concavidade não é bem definida, isto é característica de um material paramagnético.

III. Com o aumento da substituição, não houve mudanças na temperatura de Curie que é de aproximadamente 760°C.

Capítulo 7 – Trabalhos Futuros

7.1 - Considerações iniciais

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

7.2 – 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.

Apêndice – Trabalhos em Congresso

- **XXXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada / ID: 1083-1**
Análise por Espectroscopia Mössbauer do Composto $\text{BaNb}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$
Manoel Ribeiro da Silva, Fabiana F. Araújo, Marcelo Robert F. Gontijo, Igor Vasconcelos.

-
- **XXXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada / ID: 1083-2**
Desempenho Magnético a Alta Temperatura do Composto $\text{BaNb}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$
Manoel Ribeiro da Silva, Fabiana F. Araújo, Marcelo Robert F. Gontijo, Elcio Rogerio Barrak.

- **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais- CBECimat**
Análise por Espectroscopia Mössbauer do composto a base de BaNbFe
Manoel Ribeiro da Silva, Fabiana F. de Araújo, Marcelo R.F. Gontijo, Paulo H. Polegato,
Igor Vasconcelos.

- **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais- CBECimat**
Comportamento Magnético do composto a base de BaNbFe em altas temperaturas
Manoel Ribeiro da Silva, Fabiana F. de Araújo, Marcelo R. F. Gontijo, Paulo H. Polegato, Elcio R. Barrak.