SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DA FERRITA COBRE-MANGANÊS

V. D. de Oliveira, L.H. Ribeiro, T. A. Vicente, M. R. da Silva

Universidade Federal de Itajubá- UNIFEI - Campus Itajubá, Av.BPS, nº1303 CEP
37500-903 Itajubá/MG, Brasil

valunifei@yahoo.com.br

RESUMO

O comportamento magnético e elétrico de $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, com $x=0; 0.25; 0.50; 0.75$ e 1.00 . As ferritas de espinélio são obtidas pelo método convencional de cerâmicas, reação sólido-sólido que é a técnica utilizada em óxidos de manganês, cobre e ferro. A mistura de óxidos são sinterizadas a 1100°C por 5 horas. A magnetização de saturação a temperatura ambiente é medida em função do teor de manganês. As propriedades magnéticas das amostras são caracterizadas utilizando um magnetômetro de amostra vibrante. A morfologia da ferrita de manganês-cobre é encontrada em estruturas cúbicas de espinélio descrita pela fórmula de MeFe_2O_4 , no qual Me representa o metal de transição Cu e Mn. Os parâmetros magnéticos são mensurados pela curva de histerese (Magnetização M versus Campo H). A condutividade elétrica em corrente contínua é obtida pela curva da tensão versus a corrente que circula através da amostra.

Palavras-chave: propriedades magnéticas, ferritas manganês-cobre, condutividade elétrica e ferritas espinélio

ABSTRACT

The magnetic and electrical behavior of $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, with $x=0; 0.25; 0.50; 0.75$ and 1.00 . The spinel ferrites were prepared by standard ceramic methods, solid state reaction technique using manganese, copper and iron oxides. The mixture of the oxides powders is preferred at 1100°C for 5h. Room temperature saturation magnetization is measured as a function of manganese. The magnetic properties of samples were characterized by using a vibrating sample magnetometer (VSM). The morphology of manganese-copper ferrite was found to be cubic spinel structure, described by formula MeFe_2O_4 in which Me represents a transition metal Cu and Mn. Parameters magnetic are measured by hysteresis loop (Magnetization M versus Field H). DC electrical conductivity is obtained from the curve voltage versus current carried through the specimen.

Key-words: magnetic properties, manganese-copper ferrites, electrical conductivity, spinel ferrites.

INTRODUÇÃO

Os materiais ferrimagnéticos mais importantes são certamente os óxidos de ferro II e outros metais chamados de ferritas. As ferritas cúbicas ou espinélios são os exemplos mais importantes, são materiais magnéticos macios e, portanto, a direção de magnetização pode ser facilmente alterada por campos magnéticos aplicados. A propriedade magnética de cerâmicas tipos espinélios surge pela presença de spin de elétrons desemparelhados, principalmente os orbitais 3d do elemento ferro. O interesse por áudio, telecomunicações e vídeo, transformadores de potência e muitas outras aplicações que envolvem sinais elétricos, normalmente não superiores a alguns megaciclos por segundos, fluidos magnéticos, absorvedores de microondas e diagnósticos médicos¹. Nanopartículas magnéticas estão se tornando de grande interesse em inúmeras áreas. Um desses aplicativos é a área de biologia, na

utilização de biosensores e nas aplicações médicas, assim como o transporte de drogas específicas. As propriedades modificadas pela estequiométrica do espinélio podem ser feitas por dois parâmetros intrínsecos: composição química e a distribuição de cátions na estrutura espinélio, que pode ser alterado por meio de tratamentos térmicos adequados². A estrutura espinélio é geralmente descrita pela fórmula $MeFe_2O_4$, onde Me refere-se ao metal, que pode ser descrito como um arranjo cúbico de face centrada de átomos de oxigênio, como Me (valência +2) e Fe (valência +3) em dois sítios cristalográficos diferentes. Estes sítios têm coordenação tetraédrica e octaédrica de oxigênio. Os espinélios dopados de cobre com manganês têm atraído grande atenção para as suas aplicações potenciais em sistemas eletroquímicos. Desde que os espinélios de cobre-manganês são estáveis em uma faixa não-estequiométrica que varia com a temperatura³. O presente estudo está preocupado principalmente com os resultados experimentais das propriedades magnéticas da ferrita cobre-manganês em função da temperatura.

As propriedades magnéticas intrínsecas de partículas individuais são relevantes, assim como os mecanismos de interação entre elas e suas morfologias. Partículas que se comportam como um único domínio e apresentam elevado momento magnético são de grande interesse científico e tecnológico devido aos fenômenos de superparamagnetismo⁴. As propriedades químicas e físicas de nanopartículas são estritamente dependentes de suas dimensões e morfologia. As nanoferritas de manganês podem ser obtidas por diferentes métodos como decomposição térmica, sol-gel, reação sólido-sólido, eletronspin, co-precipitação, deposição de laser pulsado, emulsão reversa².

A curva de histerese representa as irreversibilidades do processo de magnetização e de desmagnetização do material, assim como uma representação de algumas propriedades magnéticas intrínsecas do material. A resistividade e o mecanismo de condutividade são importantes propriedades elétricas para semicondutores⁵.

A condutividade elétrica σ de ferritas é avaliada pela corrente I que circula na amostra, através da tensão V aplicada na mesma, de uma A amostra de espessura t e área A . A resistividade elétrica é uma característica dos materiais em avaliar a capacidade de condução de corrente elétrica. A resistividade é obtida diretamente a

partir da condutividade. O comportamento da condutividade pela temperatura de materiais ferrimagnéticos e paramagnéticos é obtido pelas equações (A) e (B)⁷.

$$\sigma = \frac{It}{VA} \quad (\text{A})$$

$$\sigma(T) = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) \quad (\text{B})$$

de maneira que, A é uma constante, K representa a constante de Boltzmann, E é a energia de ativação e T a temperatura em escala absoluta.

O presente trabalho avalia resultados experimentais de propriedades magnéticas e elétricas de ferritas de cobre-mangânês em função da temperatura.

MATERIAIS E MÉTODOS

Uma série de ferritas de $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$: onde $x = 0,00, 0,25, 0,50, 0,75$ e $1,00$ foi preparada pelo método tradicional de cerâmicas, através do processo por reação de estado-sólido utilizando os óxidos de cobre II, ferro III e mangânês IV com elevada pureza. As amostras foram sinterizadas à temperatura da 1100°C durante 5h. O comportamento magnético é avaliado através de um magnetômetro amostra de vibrante (VSM). As propriedades magnéticas foram obtidas a partir da histerese, observando-se o comportamento da curva na proximidade da origem do plano cartesiano. Magnetização em função da temperatura de até 600°C em um forno tubular com VSM.

A condutividade elétrica em corrente contínua de pastilhas cilíndricas é avaliada pelo método de quatro fios, através de aparelhos Keithley. O método de quatro fios é a forma mais comum para medir a condutividade de um material. Dois fios são usados para fonte de corrente e os outros dois fios são usados para medir a tensão. O comportamento da resistividade elétrica em função da temperatura avaliado para um gradiente de temperatura de $5\text{K}/\text{min}$ ao longo do ensaio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As propriedades magnéticas das ferritas $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ obtida através do magnetômetro de amostra vibrante (VSM) em temperatura ambiente em campo magnético de 15kOe é representada pela curva de histerese. A figura 1 representa a magnetização M em função do campo externo aplicado H e parâmetros magnéticos estão representados na Tabela 1. Os valores de magnetização de saturação (M_s), coercitividade (H_c) e magnetização de remanência são obtidos a partir das curvas de histerese.

Tabela 1: Parâmetros da curva de histerese de ferritas $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ sinterizadas à 1100°C

Amostra	M_s (emu/g)	M_R (emu/g)	H_c (G)	Massa (g)
CFO	25,5542	12,4596	638,7639	0,11380
CMFO25	52,4546	1,8320	28,8223	0,11550
CMFO50	59,5967	2,3189	33,2534	0,10120
CMFO75	42,0656	4,6481	87,2657	0,06965
MFO	16,3271	1,6703	54,9382	0,12850

Figura 1: Curva de histerese em temperatura ambiente de $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

As variações da magnetização com a temperatura são mostradas nas Figuras 2 e Figuras 3. A magnetização foi monitorizada, com gradiente $4^\circ\text{C} / \text{min}$.

Figura 2: Influência da temperatura na magnetização de $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

Figura 3: Ciclo de aquecimento e resfriamento da ferrita de $\text{Cu}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$

A dependência da temperatura da condutividade elétrica das ferritas cobre-manganês de diferentes composições são investigadas a partir da temperatura ambiente. As representações da resistividade (ρ) em função da temperatura T de aquecimento e resfriamento são mostradas nas Figuras 4 e 5, respectivamente.

Figure 4: Influência da temperatura de aquecimento na resistividade elétrica das ferritas de $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

Figure 5: Influência da temperatura de resfriamento na resistividade elétrica das ferritas de $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

CONCLUSÃO

Os valores mais elevados de resistividade são devidos às composições estequiométricas. A resistividade da amostra diminui com o aumento da temperatura. Os resultados mostraram que a magnetização de saturação máxima foi obtida na CMFO50 ($x = 0,50$) comparado com o obtido no MFO ($x = 1,00$) (Tabela 1 e Figura 1). A magnetização do CMFO50 ($x = 0,50$) diminui com o aumento da temperatura. A variação da magnetização de saturação é resultado da distribuição de cátions devido a sua interação de troca. A magnetização de saturação aumenta para $x \leq 0,50$, com a substituição de íons Cu +2 pela presença de Fe +3 e Mn +4 íons nos sítios octaédricos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às agências brasileiras, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado de Minas Gerais - FAPEMIG, e do Brasil para o suporte financeiro. Agradecemos a Unicamp pelo uso MAV com forno tubular.

REFERÊNCIAS

- (1) ROSALES M.I., PLATA A.M., NICHU M.E, BRITO A., PONCE M.A, CASTANO V.M., Effect of sintering conditions on microstructure and magnetic properties of Mn-Zn ferrites, *Journal of Materials Science* 30 (1995) 4446-4450.
- (2) TAILHADES P., BONNINGUE C., ROUSSET A., BOUET L., PASQUET I., LEBRUN S., About the interesting properties of mixed-valence defect spinel ferrites for mass storage media, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 193 (1999) 148-151.
- (3) MARTIN E. B., PETRIC A., Electrical properties of copper-manganese spinel solutions and their cation valence and cation distribution, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 68, 2262-2270, 2007.
- (4) SMIT H.P., WIJN J., in: *Ferrites*, Philips Technical Library, Eindhoven, Netherlands, 1959, p.254
- (5) CULLITY B. D, GRAHAM C. D. *Introduction to Magnetic Materials*, New York, John Wiley & Sons, 2009.