



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

**“ESTUDO DA ESTRUTURA E PROPRIEDADES
MAGNÉTICAS E ELÉTRICAS DE FERRITAS DE Ni^{2+}/Zn^{2+}
DOPADAS COM Nd^{3+} ”**

ALBERTO CORREIA GOMES FILHO

João Pessoa - PB – Brasil

Agosto/2014



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

“ESTUDO DA ESTRUTURA E PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E ELÉTRICAS DE FERRITAS DE Ni²⁺/Zn²⁺ DOPADAS COM Nd³⁺”

ALBERTO CORREIA GOMES FILHO

Tese apresentada como requisito para
obtenção do título de Doutor em Química
pela Universidade Federal da Paraíba.

ORIENTADOR: PROF. DR. MARIO CÉSAR UGULINO DE ARAÚJO

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. JOÃO BOSCO LUCENA DE OLIVEIRA

João Pessoa - PB – Brasil

Agosto/2014

G633e Gomes Filho, Alberto Correia.

Estudo da estrutura e propriedades magnéticas de ferritas de Ni^{2+}/Zn^{2+} dopadas com Nd^{3+} / Alberto Correia Gomes Filho.- João Pessoa, 2014.

104f. : il.

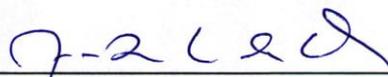
Orientador: Mário César Ugulino de Araújo

Estudo da Estrutura e Propriedades Magnéticas e Elétricas de Ferritas de Ni/Zn dopadas com Nd.

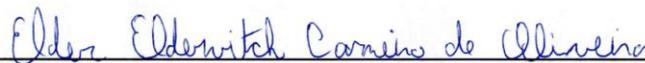
Tese de Doutorado de Alberto Correia Gomes Filho aprovada pela banca examinadora em 15 de agosto de 2014:



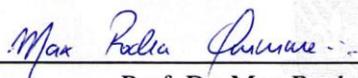
Prof. Dr. Mário César Ugulino de Araújo
Orientador/Presidente



Prof. Dr. João Bosco Lucena de Oliveira
2º. Orientador



Prof. Dr. Elder Eldervitch Carneiro de Oliveira
Examinador



Prof. Dr. Max Rocha Quirino
Examinador



Profa. Dra. Maria Gardênnia da Fonseca
Examinadora



Prof. Dr. Wagner de Mendonça Faustino
Examinador

**Senhor sois vós que fazeis brilhar o meu farol;
Sois vós que dissipais as minhas trevas.
Convosco afrontarei batalhões;
Com meu Deus escalarei muralhas.
Os caminhos de Deus são perfeitos;
A palavra do Senhor é pura.
Ele é o escudo de todos os que Nele se refugiam.**

(Salmos 17; 29 – 31)

DEDICATÓRIA

Aos amores da minha vida, meus pais Alberto e Nadja, meus filhos Pedro e Lucas e minha filha Rebeca, minha esposa Lucilla, pelo amor incondicional, pelo respeito, companheirismo, compreensão e por constituírem junto a Deus fonte provedora de todas as minhas forças, necessárias para caminhar firmemente por entre caminhos sinuosos do labirinto da vida, inspirando-me na busca pelos caminhos mais promissores. A vocês com todo meu amor, dedico o resultado desta conquista.

AGRADECIMENTOS

A Deus, Pai celeste, fonte provedora de todas as minhas forças, pela oportunidade de vivenciar, com alegria e satisfação, o mérito desta conquista; pelas oportunidades de aprendizado profissional, pessoal e espiritual ao longo desta caminhada.

À minha mãe, Nadja, o alicerce da minha vida, por estar sempre ao meu lado, me incentivando, sorrindo e chorando junto comigo em todos os momentos da minha vida.

A minha esposa, Lucilla, por fazer parte da minha vida, estando ao meu lado ao longo desta caminhada, auxiliando-me nos momentos difíceis e compartilhando momentos de felicidade, sempre me apoiando e torcendo pelo meu sucesso.

Aos inestimáveis mestres, professores Dr. Mário César Ugulino de Araújo e o Dr. João Bosco Lucena de Oliveira, pela credibilidade em minha pessoa e nos meus trabalhos, pelo companheirismo durante a construção deste estudo, sempre compreendendo as minhas dificuldades.

Ao Prof. Dr. José Humberto de Araújo do Recat (Rede de Catálise do Nordeste) e Renami (Rede de Nanotecnologia Molecular e Interfaces).

Ao Prof. Djalma Ribeiro (Núcleo de Estudo em Petróleo e Gás Natural) e da Prof.^a Dr. Dulce Melo (LabCim), da UFRN.

A todos os meus professores do PPGQ que ministraram as disciplinas do doutorado, pelos conhecimentos transferidos por terem contribuído com seus ensinamentos e experiência de vida.

Aos funcionários da PPGQ, especialmente a Marcos Pequeno secretário da Pós-Graduação pelo apoio, pela amizade e presteza no atendimento às nossas solicitações.

Aos amigos e colegas de profissão que estiveram presentes na luta por esta conquista, cujos nomes não estarão aqui explícitos, por serem muitos, mas que, ao lerem este agradecimento, sentirão que estará se dirigindo a eles. Obrigado por contribuir, direta ou indiretamente, com meu crescimento profissional, pessoal e por torcer pelo meu sucesso.

A todos vocês, meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

ESTUDO DA ESTRUTURA E PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E ELÉTRICAS DE FERRITAS DE $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ DOPADAS COM Nd^{3+}

O trabalho consistiu na síntese de ferritas de composição $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Nd}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ variando a concentração dos íons neodímio (Nd^{3+}) de $0 \leq x \leq 0,3$, sendo escolhido o método do citrato precursor como método ou rota de síntese. Após a síntese, as amostras obtidas foram calcinadas na temperatura de 350°C e depois prensadas em forma de pastilhas e toróides. Posteriormente estas amostras foram sinterizadas a 1000°C durante 3 horas, sendo controlado a velocidade de aquecimento e de resfriamento. Os materiais calcinados obtidos foram caracterizados por DRX, MEV e magnetometria de amostra vibrante (MAV) e as amostras sinterizadas por DRX, MEV, MAV, e medidas de permeabilidade e perdas magnéticas. O método do citrato precursor demonstrou-se ser um método eficiente, pois obtivemos materiais com aspectos estruturais desejáveis. A partir das análises de DRX e do refinamento pelo método de Rietveld, verificou-se que as amostras sintetizadas e tratadas a 350°C apresentaram formação de 100% de fase única do tipo espinélio e as tratadas a 1000°C apresentaram além da fase ferrita, uma fase secundária, confirmada pelo refinamento como sendo NdFeO_3 . As amostras tratadas a 1000°C por 3 horas passaram a possuir dimensões em micrômetros, devido ao efeito de difusão entre os cristais, que aumenta em altas temperaturas. As ferritas sintetizadas e tratadas a 350 e 1000°C por 3 horas comportaram-se como materiais magneticamente “macios” ou “moles” e com intensidade da magnetização de saturação diminuindo nas amostras com o incremento de neodímio (Nd^{3+}). A comprovação desta diminuição foi demonstrada pelo estudo de posicionamento dos cátions na rede espinélio, utilizando o refinamento do método de Rietveld, e da influência destas mudanças nas propriedades magnéticas, a partir da relação comparativa entre os valores de magnetização em termos de magnéton de Bohr teórico ($M_{\text{BTeórico}}$) e de Bohr experimental ($M_{\text{BExp.}}$). Os resultados das análises elétricas das amostras sintetizadas apresentaram que os materiais obtidos possuem potencialidades de miniaturização para aplicações como núcleos indutivos em dispositivos eletrônicos de micro-ondas na área de telecomunicações.

Palavras-chave: Ferrita; Citrato precursor; Neodímio.

ABSTRACT

STUDY OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF MAGNETIC AND ELECTRICAL FERRITES Ni²⁺ / Zn²⁺ DOPED WITH Nd³⁺

The work consisted in the synthesis of ferrites of composition Ni_{0.5-x}Nd_xZn_{0.5}Fe₂O₄ varying the concentration of neodymium ions (Nd³⁺) for $0 \leq x \leq 0.3$, the method being chosen as the citrate precursor method or route of synthesis. After synthesis, the samples were calcined at 350°C and then pressed into discs and toroids. Subsequently these samples were sintered at 1000°C for 3 hours, the rate being controlled heating and cooling. The calcined materials were characterized by XRD, SEM and vibrating sample magnetometry (MAV) and sintered samples by XRD, SEM, MAV, and measures of permeability and magnetic losses. The method of the precursor citrate has been demonstrated to be an effective method because obtained structural materials with desirable features. From XRD and the Rietveld refinement, it was found that the synthesized samples and treated at 350°C showed 100% formation of the single phase of spinel type and treated at 1000°C showed besides the ferrite phase, secondary phase confirmed by refinement as NdFeO₃. The samples treated at 1000°C for 3 hours have passed the dimensions in micrometers due to the diffusion effect between the crystals, which increases at higher temperatures. The synthesized and treated at 350 and 1000°C for 3 hours ferrites behave as magnetically "soft" or "soft" and intensity of saturation magnetization decreases with the increase in the samples of neodymium (Nd³⁺) materials. The proof of this decrease was demonstrated by the study of positioning of cations in the spinel network using the Rietveld refinement method, and the influence of these changes in the magnetic properties, from the comparative relationship between the magnetization values in terms of the Bohr magneton theoretical (MBTeórico) and experimental Bohr (MBExp.). The results of electrical tests of the synthesized samples showed that the materials developed have potential for miniaturization for applications in electronic devices such as inductive microwave in telecom cores.

Keywords: Ferrite; Citrate precursor; Neodymium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - (I) sítio tetraédrico com cátion (Me^{2+}) no centro em verde ocupante da posição A cercado por 4 ânions O^{2-} e (II) sítio octaédrico com cátion (Me^{2+}) no centro em vermelho na posição B rodeado por 6 íons O^{2-}	05
Figura 2 - Representação de uma célula unitária da estrutura espinélio.....	06
Figura 3 - Representação da cela unitária do espinélio, com os sítios tetraédricos (em amarelo) e octaédrico (em azul), (http://e-agps.info/angelus/cap18/espinelio.htm acessado em 20 de Abril de 2014).....	07
Figura 4 - Orientação dos dipolos magnéticos em campo nulo e temperatura ambiente, e curvas de M versus H para as diferentes classes de materiais magnéticos.....	14
Figura 5 - Ilustração do comportamento de um material paramagnético sem aplicação de um campo magnético externo (a) e com aplicação de um campo magnético externo (b). As flechas representam o momento de dipolo magnético atômico	15
Figura 6 - Esquemas de uma parede de $180^\circ C$ (A) e da ordenação dos momentos em uma parede de domínios (B).....	15
Figura 7 - Ciclo de histerese de um material genérico.....	16
Figura 8 - Ciclos de histerese em diferentes classes dos materiais magnéticos.....	17
Figura 9 - Magnetização de saturação em número de magnétons Bohr por molécula de vários cristais ferro espinélio $M^{2+}_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, onde $M^{2+} = Mn, Fe, Co, (Li_{0,5}Fe_{0,5}), Ni, Cu$ e Mg	19
Figura 10 - Magnetização teórica da cela unitária unitária da ferrita $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ com $x = 0,5$	20
Figura 11 - Permeabilidade real (μ') em função da frequência.....	24
Figura 12 - Permeabilidade imaginária (μ'') em função da frequência.....	24
Figura 13 - Reação química de quelatação do ácido cítrico.....	27
Figura 14 - Reações químicas de esterificação e poliesterificação.....	28
Figura 15 - Formação do quelato pela reação de complexação (ácido cítrico + metal).....	30

Figura 16 - Diagrama de blocos esquematizado a síntese dos citratos precursores.....	32
Figura 17 - Fluxograma das etapas de síntese das ferritas.....	33
Figura 18 - Prensa hidráulica utilizada para a compactação dos toróides.....	34
Figura 19 - Matriz de aço, ferramenta utilizada na conformação dos toróides.....	34
Figura 20 - Representação da incidência das ondas da radiação nos planos <i>hkl</i> equidistantes com espaçamento <i>d</i>	36
Figura 21 - Microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo SSX-550 da Shimadzu com espectrômetro por energia dispersiva (microanálise) acoplado.....	41
Figura 22 - MAV montado e desenvolvido no Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos (LMMM) do Departamento de Física Teórica e Experimental (DFTE) da UFRN.....	42
Figura 23 - Analisador de redes modelo HP 8714C.....	43
Figura 24 - Medição da impedância do patch de microfita com um elemento.....	45
Figura 25 - Carta de Smith.....	45
Figura 26 - Dados de difratometria de raio X referente ao sistema $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ do pó obtido pelo método de citrato precursor a $T = 350^{\circ}C$ e $t = 3h$	47
Figura 27 - Dados de difratometria de raio X referente ao sistema $Ni_{0,5-x}Nd_xZn_{0,5}Fe_2O_4$ ($x = 0,1; 0,2$ e $0,3$) dos pós obtido pelo método de citrato precursor a $T = 350^{\circ}C$ e $t = 3h$	48
Figura 28 - Variação da cristalinidade em relação ao incremento de Nd^{3+} nas amostras de ferritas a $350^{\circ}C$	49
Figura 29 - Dados de difratometria de raio X referente ao sistema $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ do pó obtido pelo método de citrato precursor a $T = 1000^{\circ}C$ e $t = 3h$	50
Figura 30 - Dados de difratometria de raio X referente ao $Ni_{0,5-x}Nd_xZn_{0,5}Fe_2O_4$ ($x = 0,1; 0,2$ e $0,3$) dos pós obtido pelo método de citrato precursor a $T = 1000^{\circ}C$ e $t = 3h$	50
Figura 31 - Variação da cristalinidade em relação ao incremento de Nd^{3+} nas amostras de ferritas a $1000^{\circ}C$	51

Figura 32 - Ajustamento do padrão aos resultados experimentais para as amostras $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Nd}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,1; 0,2$ e $0,3$) pelo refinamento Rietveld.....	53
Figura 33 - Variação do parâmetro de cela unitária (Å) com o incremento de Nd^{3+}	55
Figura 34 - Variação do tamanho de cristalito (nm) com o incremento de Nd^{3+}	56
Figura 35 - Ajustamento do padrão aos resultados experimentais para as amostras $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Nd}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,1; 0,2$ e $0,3$) pelo refinamento Rietveld.....	57
Figura 36 - Variação do parâmetro de cela unitária (Å) com o incremento dos íon Nd^{3+}	59
Figura 37 - Variação do tamanho de cristalito (Tc) com o incremento dos íons Nd^{3+}	60
Figura 38 – Micrografias eletrônicas de varredura das composições $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Ni}_{0,4}\text{Nd}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Ni}_{0,3}\text{Nd}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Ni}_{0,2}\text{Nd}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ calcinadas a $350^\circ\text{C}/3\text{h}$ sob ampliação de 20000x.....	62
Figura 39 – Micrografia eletrônica de varredura da composição $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Ni}_{0,4}\text{Nd}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Ni}_{0,3}\text{Nd}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Ni}_{0,2}\text{Nd}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sinterizadas a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$, sob ampliação de 1000x e 5000x.....	63
Figura 40 – Micrografia eletrônica de varredura da composição $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Ni}_{0,4}\text{Nd}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Ni}_{0,3}\text{Nd}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Ni}_{0,2}\text{Nd}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sinterizadas a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$, sob ampliação de 15000x.....	64
Figura 41 – Histereses das amostras obtidas experimentalmente das ferritas de composição $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Nd}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,1; 0,2$ e $0,3$) a $350^\circ\text{C}/3\text{h}$	65
Figura 42 - Variação da magnetização de saturação experimental em relação ao incremento de Nd^{3+} na composição das ferritas a 350°C	66
Figura 43 - Relação de proporcionalidade entre o tamanho de cristalito (Tc) e magnetização (Ms) a 350°C das amostras de ferritas com o incremento de Nd^{3+}	67
Figura 44 – Histereses das amostras obtidas experimentalmente das ferritas de composição $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Nd}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,1; 0,2$ e $0,3$) a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$	68

Figura 45 - Variação da magnetização de saturação experimental em relação ao incremento de Nd^{3+} na composição das ferritas a 1000°C	69
Figura 46 – Magnetização de saturação das ferritas $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Nd}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,1; 0,2$ e $0,3$) a 350 e 1000°C	69
Figura 47 - Magnetização teórica da cela unitária da ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	71
Figura 48 - Magnetização teórica da cela unitária da ferrita $\text{Ni}_{0,4}\text{Nd}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	71
Figura 49 - Magnetização teórica da cela unitária da ferrita $\text{Ni}_{0,3}\text{Nd}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	72
Figura 50 - Magnetização teórica da cela unitária da ferrita $\text{Ni}_{0,2}\text{Nd}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	72
Figura 51 - Relação entre os valores de magnetização em termos de magnéton de Bohr teórico ($M_{\text{BTeórico}}$) e a magnetização em termos de magnéton de Bohr experimental (M_{BExp}).....	73
Figura 52 – Resposta de frequência de composição $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ da amostra sinterizada a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$	75
Figura 53 – Resposta de frequência de das amostras $\text{Ni}_{0,4}\text{Nd}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Ni}_{0,3}\text{Nd}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Ni}_{0,2}\text{Nd}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sinterizadas a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Energia preferencial pelos sítios octaédricos (OSPE) para cátions nas ferritas de espinélio	08
Tabela 2 - Distribuição dos cátions para estrutura espinélio.....	09
Tabela 3 - Valores de resistividade elétrica para ferritas de Ni-Zn	23
Tabela 4 - Dados coletados no portal da empresa Thornton LTDA	24
Tabela 5 - Reagentes utilizados nas sínteses.....	31
Tabela 6 - Composição das amostras das ferritas sintetizadas.....	32
Tabela 7 - Características dos materiais sinterizados à 1000°C em forma de toróides.....	35
Tabela 8 - Variação da cristalinidade com o conteúdo de Nd ³⁺ nas amostras de ferritas a 350°C/3h.....	49
Tabela 9 - Variação da cristalinidade com o conteúdo de Nd ³⁺ nas amostras de ferritas a 1000°C/3h.....	51
Tabela 10 - Parâmetros de refinamento para distribuição de cátions na rede cristalina por cela unitária da ferritas a 350°C.....	54
Tabela 11 - Relação da composição de Nd ³⁺ ao parâmetro de cela unitária (PC) das amostras de ferritas sintetizadas a 350°C.....	55
Tabela 12 - Relação da composição de Nd ³⁺ ao tamanho de cristalito (Tc) das amostras sintetizadas a 350°C.....	56

Tabela 13 - Parâmetros de refinamento para distribuição de cátions na rede cristalina por cela unitária da ferrita a 1000°C.....	58
Tabela 14 - Relação da composição de Nd ³⁺ ao parâmetro de cela unitária (PC) das amostras de ferritas sintetizadas a 1000°C.....	59
Tabela 15 - Relação da composição de Nd ³⁺ ao tamanho de cristalito (Tc) das amostras de ferritas sintetizadas a 1000°C.....	60
Tabela 16 - Relação da composição de Nd ³⁺ e da magnetização de saturação experimental (Ms) para as ferritas Ni _{0,5-x} Nd _x Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄ (x = 0,1; 0,2 e 0,3) a 350°C/3h.....	66
Tabela 17 - Relação da composição de Nd ³⁺ e da magnetização de saturação experimental (Ms) para as ferritas Ni _{0,5-x} Nd _x Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄ (x = 0,1; 0,2 e 0,3) a 1000°C/3h.....	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação brasileira de normas técnicas
CFC	Estrutura cúbica de fase centrada
FTIR	Espectroscopia na região infravermelho transformada de Fourier
TGA	Análise termogravimétrica
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
DRX	Difração de raios X
MAV	Magnetômetro de amostra vibrante
AC	Corrente alternada
DC	Corrente direta
kHz	Quilohertz
MHz	Megahertz
GHz	Gigahertz
kV	Kilovolt
kg	Quilograma
Ω cm	Ohm versus centímetro
nm	Nanômetro
min	Minuto
s	Segundo
cm	Centímetro
m	Metro
mm	Milímetro
mL	Mililitro
μ m	Micrômetro
Di	Diâmetro interno
P	Perímetro
A	Área

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Sítio tetraédrico
B	Sítio octaédrico
Fd-3m:1	Grupo espacial da estrutura espinélio
Me ⁺²	Cátion metálico bivalente
A	Âmpere
B	Densidade de fluxo magnético
β	Fator de conversão
δ	Deformação axial
ϵ	Permissividade elétrica
ϵ'	Componente real da permissividade elétrica
f	Frequência
g	Fator de Landé
H	Intensidade de campo magnético
H _c	Campo coercitivo
χ	Susceptibilidade magnética por unidade de volume
Hz	Her z
J	Joule
K	Kelvin
L	Indutância
λ	Comprimento de onda
μ	Permeabilidade magnética
μ'	Componente real da permeabilidade magnética
μ''	Componente imaginário da permeabilidade magnética
μ_B	Magnéton de Bohr
μ_i	Permeabilidade magnética inicial
μ_r	Permeabilidade magnética relativa
μ_0	Permeabilidade magnética no vácuo
M	Magnetização e unidade de magnéton de Bohr
M _r	Magnetização remanescente
M _s	Magnetização de saturação

N	Número de Avogrado
ν	Estiramento
Ω	Ohm
MM	Massa molar
ρ	Massa específica
ρ_{dc}	Resistividade elétrica em corrente direta
R	Resistência elétrica
Rcd	Resistência elétrica em corrente direta
σ_{ac}	Condutividade elétrica em corrente alternada
n	Número quântico principal
l	Número quântico secundário ou azimutal
ml	Número quântico magnético
ms	Spin total
T	Tesla
Wb.m^{-2}	Weber por metro quadrado
Tan δ	Fator de perdas
V	Volt
ω	Frequência angular
W	Watt

SUMÁRIO

Resumo.....	vi
Abstract.....	vii
Lista de Figuras.....	viii
Lista de Tabelas	xii
Lista de Abreviaturas e Siglas.....	xiv
Lista de Símbolos.....	xv
1. INTRODUÇÃO.....	01
2. OBJETIVOS.....	04
2.1 Objetivo Geral.....	04
2.2 Objetivos Específicos.....	04
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	05
3.1 Aspecto estrutural das ferritas.....	05
3.2 Propriedades magnéticas e elétricas.....	10
3.3 Métodos de obtenção das ferritas.....	26
3.3.1 Método Pechini.....	26
3.3.2 Método do citrato precursor.....	28
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
4.1 Reagentes.....	31
4.2 Obtenção dos citratos metálicos.....	31
4.3 Síntese das ferritas.....	32
5. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	37
5.1 Técnicas de Caracterização.....	36
5.1.1 Difractometria de raio X (DRX).....	36
5.1.2 Refinamento pelo Método Rietveld.....	37
5.1.2.1 Fundamentação.....	38
5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	40
5.1.4 Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV).....	41
5.1.5 Analisador Vetorial de Redes (Network Analyzer).....	43

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	47
6.1 Difrações de raio X (DRX).....	47
6.1.1 Análises de DRXs das amostras $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Nd}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,1; 0,2$ e $0,3$) calcinadas a 350°C durante 3 horas: ($T=350^\circ\text{C}$; $t=3\text{h}$).....	47
6.1.2 Análises de DRXs das amostras $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Nd}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,1; 0,2$ e $0,3$) sinterizadas a 1000°C durante 3 horas: ($T=350^\circ\text{C}$; $t=3\text{h}$).....	49
6.2 Refinamento de Raios X pelo Método Rietveld.....	52
6.2.1 Refinamento das amostras $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Nd}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,1; 0,2$ e $0,3$) calcinadas a 350°C durante 3 horas: ($T=350^\circ\text{C}$; $t=3\text{h}$).....	52
6.2.1.1 Parâmetro de Cella (PC) unitária das amostras sintetizadas a 350°	54
6.2.1.2 Tamanho de Cristalito (T_c) das amostras sintetizadas a 350°C	56
6.2.2 Refinamento das amostras $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Nd}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,1; 0,2$ e $0,3$) calcinadas a 1000°C durante 3 horas: ($T=1000^\circ\text{C}$; $t=3\text{h}$).....	57
6.2.2.1 Parâmetro de Cella (PC) unitária das amostras sintetizadas a 1000°C	58
6.2.2.2 Tamanho de Cristalito (T_c) das amostras sintetizadas a 1000°C	60
6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	62
6.4 Análise Magnética (MAV).....	65
6.5 Análise Elétricas (permeabilidade [μ] e perdas magnéticas [$\tan\delta$]).....	75
7. CONCLUSÕES.....	78
REFERÊNCIAS.....	80
ANEXO	

1. INTRODUÇÃO

Diante das revoluções que ocorrem em todo o planeta em relação aos sistemas de comunicação, de uma forma em geral, é crescente a utilização de dispositivos de telecomunicação através das ondas eletromagnéticas na região de micro-ondas, e assim a ampliação da pesquisa e do desenvolvimento no campo da miniaturização destes dispositivos vem sendo um dos maiores desafios nas diferentes áreas do conhecimento científico (SEBASTIAN, 2008). Assim o campo da comunicação sem fio vem passando por várias transformações nas últimas décadas, havendo a necessidade de pesquisas e desenvolvimento de novos materiais dielétricos, que apresentem baixas perdas dielétricas e boa estabilidade térmica para miniaturização e aplicações em dispositivos que operem na região de micro-ondas, como por exemplo, antenas, filtros, osciladores, telefones celulares, transmissores e receptores com alto desempenho e redes sem fio (COSTA et al., 2011).

O campo da química de materiais cerâmicos com comportamento magnético e elétrico com potencial aplicação em dispositivos eletrônicos vem se desenvolvendo rapidamente, estudando o papel dos defeitos na estrutura destes materiais, da qualidade do material sintetizado pelos diferentes métodos de síntese e do estudo das possíveis posições dos íons que compõem a estrutura destes materiais, para uma melhor compreensão das estruturas que são compostas por arranjos infinitos de átomos que interagem entre si. Os resultados de pesquisas ao longo dos anos auxiliaram no estabelecimento das leis que regem o magnetismo, possibilitando ao homem construir materiais magnéticos cada vez mais eficientes e úteis para aplicações em vários dispositivos eletroeletrônicos (LIMA, 2011).

É de interesse científico e tecnológico para a área de eletrônica e telecomunicação determinar as propriedades dos materiais quando aplicado um campo elétrico ou magnético externo. Uma classe de materiais que respondem a estímulos de campos elétricos externos são os materiais ferroelétricos, que apresentam momento de dipolo elétrico permanente originado por uma assimetria em sua cela unitária unitária. Equipamentos eletrônicos utilizam componentes constituídos de materiais ferroelétricos, onde tal propriedade permite ao material reter informações e transformá-las em pulsos elétricos e vice-versa. Alguns óxidos ferroelétricos são também importantes e responsáveis pelo rápido progresso da telecomunicação em micro-ondas, satélites e outros dispositivos relacionados (BELLUCCI, 2013).

Os óxidos cerâmicos que exibem comportamento ferrimagnético representam importantes produtos comerciais para indústrias de eletrônica e são comumente conhecidos por ferritas (CAHN,

HAASEN e KRAMER, 1994). As ferritas são materiais pertencentes à classe das cerâmicas magnéticas e são muito conhecidas (SOTTOMAIOR; SANTOS, 1997). Seu surgimento foi através da descoberta de rochas que tinham a propriedade de atrair o ferro, conhecida como magnetita (Fe_3O_4) (SINNECKER, 2000; GAMA, 2003). Sua aplicação só ocorreu muito tempo após sua descoberta, onde os chineses utilizaram agulhas de magnetita para localizar a direção norte-sul da terra e desde então, os materiais magnéticos vêm desempenhando um papel importante e contribuído de forma vital na história das civilizações e no seu desenvolvimento tecnológico.

Após a segunda guerra mundial até os dias atuais ocorreu um aumento da demanda, impulsionada pela importância estratégica e econômica e as aplicações tecnológicas e industriais não pararam de se desenvolver nas últimas décadas, de tal modo que, na atualidade ocorre uma vasta aplicação de materiais magnéticos em dispositivos eletro-eletrônicos (GAMA, 2003).

O grande desenvolvimento tecnológico e industrial das ferritas foi iniciado com os trabalhos sobre sistemas de óxidos binários magnéticos (SNOEK, 1936). Outra importante descoberta foi a divulgação da teoria do ferrimagnetismo por Néel em 1948, que proporcionou grande avanço nos estudos das ferritas. Em 1954, os pesquisadores americanos investigaram o comportamento das ferritas com respeito às interações com a radiação na região de micro-ondas. Observaram que estes materiais apresentavam a propriedade de absorver parte da radiação incidente, nesta faixa de frequência.

Nas últimas décadas, a síntese de ferritas atraiu o interesse de muitos pesquisadores e inúmeros métodos para obtenção desse material foram desenvolvidos e aprimorados (BRITO, 2006). As ferritas de diferentes composições e estequiometrias com estrutura cristalina tipo espinélio e espinélio inverso têm sido amplamente estudada devido a sua potencial aplicação em inúmeros dispositivos eletrônicos (WAQAS et al., 2012), como por exemplo para fontes de potência, que exige a produção de núcleos de ferritas de alto desempenho para operar em frequências cada vez maiores e com baixas perdas, e isto tem levado a um forte incremento na pesquisa básica e aplicada às propriedades magnéticas das ferritas com diferentes dopantes, para aplicações em altas frequências, com o intuito de miniaturizar componentes eletroeletrônicos (TAKADATE et al., 1998; NIE et al., 2003).

O bom desempenho dos componentes eletroeletrônicos à base de ferrita está diretamente relacionado ao método de síntese e qualidade do processamento desse material (SOTTOMAIOR; SANTOS, 1997), uma vez que a morfologia da microestrutura da ferrita é decisiva neste sentido, já que as características elétricas e magnéticas são dependentes da microestrutura desenvolvida ao fim

do processamento. Fatores como tamanho de grão, região de contorno de grão, porosidade, impurezas, fase(s) constituinte(s) e o posicionamento dos íons na estrutura da cela unitária unitária geram as informações necessárias para compreensão da relação da microestrutura e as inerentes propriedades magnéticas e elétricas do produto final obtido. Assim, na tentativa de produção de materiais de alta qualidade são utilizados métodos de síntese, como: síntese por combustão, sol-gel, síntese em equipamentos de micro-ondas, Pechini, método do citrato precursor, dentre outros, para que estes possam ser utilizados em componentes eletrônicos.

As ferrites Ni-Zn ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) são materiais ferrimagnéticos “macios” ou “moles”, no qual o ciclo histerético deve ser estreito para que o material se magnetize facilmente e tenha uma elevada permeabilidade magnética possuindo assim baixas coercividades magnéticas, altas resistividades e pequenas perdas para altas frequências (10-500 MHz) (PINHO, 2009), sendo potenciais materiais para utilização em dispositivos de micro-ondas, devido à sua estabilidade química, resistência a corrosão e alta magnetização de saturação, além das suas propriedades de absorção de micro-ondas (SUNNY, et al., 2010). Assim, neste trabalho foram sintetizadas, pelo método do citrato precursor, ferritas de níquel e zinco dopadas com neodímio em diferentes composições que demonstraram resultados importantes em relação aos comportamentos das propriedades magnéticas e elétricas para aplicabilidade destes materiais em dispositivos de micro-ondas.

Diante da escassez de dados na literatura sobre o comportamento magnético e elétrico de ferritas de níquel e zinco dopadas com lantanídeos, os quais possuem características de distribuição eletrônica específicas, podendo contribuir com propriedades diferenciadas, este trabalho desenvolve-se inicialmente na síntese deste material utilizando rotas de reações diferentes, como o método de combustão e o do citrato precursor, variando a composição e a proporção dos metais dopantes de lantanídeos, como samário (Sm), európio (Eu), térbio (Tb) e neodímio (Nd), cominando na escolha das ferritas sintetizadas que obtiveram os melhores resultados nos aspectos de qualidade estrutural e de melhor resposta nos comportamentos magnéticos e elétricos. Sendo assim, o método do citrato precursor com o dopante neodímio (Nd^{3+}) nas ferritas de níquel e zinco foi escolhido para ser analisado, pois este método e composição demonstraram ter potencial aplicabilidade em dispositivos eletrônicos, ou seja, de boa qualidade.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Sintetizar ferritas de composição $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Nd}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,3$) pelo método de síntese do citrato precursor e caracterizar sua estrutura, propriedades magnéticas e elétricas, analisando sua potencial aplicabilidade como núcleos indutivos em dispositivos eletrônicos de micro-ondas.

2.2 Objetivos Específicos

* Sintetizar ferritas do sistema $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Nd}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,3$) variando a concentração dos íons neodímio (Nd^{3+}) utilizando o método síntese do citrato precursor.

* Analisar as estruturas das ferritas sintetizadas utilizando a análise de difratometria de raios X para identificação de fase, determinação do tamanho de cristalito e parâmetro de cela unitária, utilizando o método de refinamento Rietveld.

* Identificar os possíveis posicionamentos dos íons substituídos na rede espinélio das amostras sintetizadas através do método de refinamento Rietveld, avaliando as mudanças das propriedades deste material.

* Caracterizar o comportamento magnético das ferritas sintetizadas quanto ao aspecto de material ferrimagnético magnético “duro” ou “macio/mole”, verificando suas potencialidades para aplicações como núcleos indutivos em dispositivos eletrônicos de micro-ondas.

* Caracterizar o comportamento das propriedades elétricas das ferritas sintetizadas através de medidas de permeabilidade em função da frequência, verificando sua potencial aplicação como núcleos indutivos em dispositivos eletrônicos de micro-ondas.

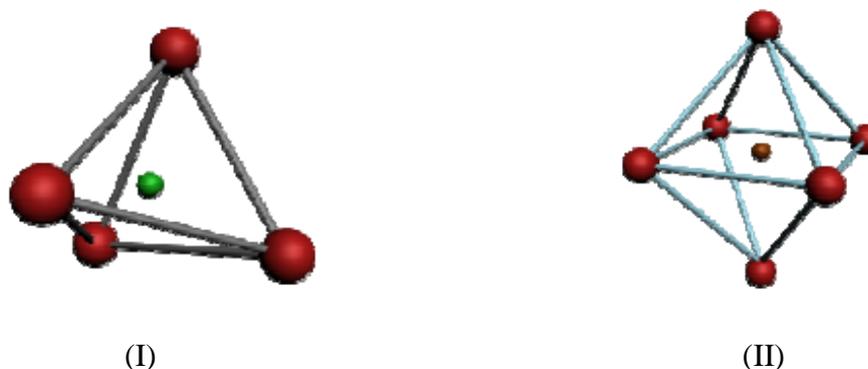
3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Aspecto estrutural das ferritas

Aproximadamente em 1915 quando o pesquisador Bragg (CALLISTER, 2002) anunciou a sua descoberta a respeito do fenômeno de difratometria de raio X em planos atômicos de estruturas sólidas, o que permitiu definir a estrutura cristalina de materiais cristalograficamente organizados, a estrutura espinélio foi uma das primeiras a ser definida através desse fenômeno. Dependendo da composição química e da distribuição cristalográfica, as ferritas são classificadas em três tipos, considerando a estrutura cristalina: garnetes, hexagonais e espinélio (CAHN et al., 1994). Dentre essas, as do tipo espinélio são mundialmente mais utilizadas, devido sua grande mobilidade catiônica, que pode oferecer diferentes propriedades para a mesma estequiometria (HENDERSON et al., 2007).

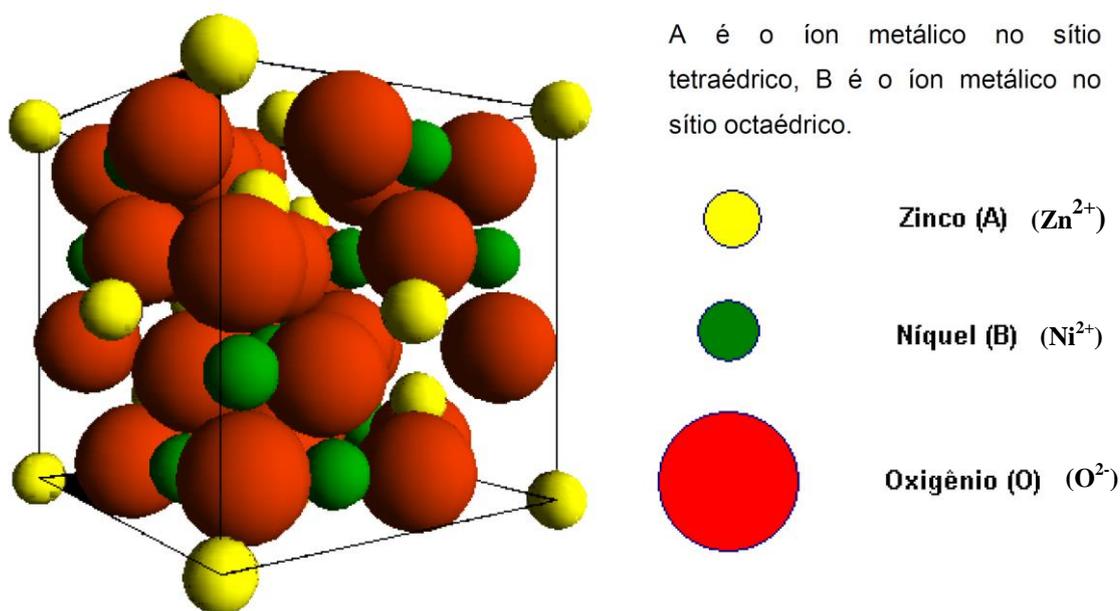
Dentre os primeiros materiais estudados, uma ocorrência natural do espinélio é o mineral $MgAl_2O_4$, recebendo essa clássica atribuição juntamente com outros minérios tais como a magnetita (Fe_3O_4), trevorite ($NiFe_2O_4$), gahnite ($ZnAl_2O_4$), entre outros (HENDERSON et al., 2007), mas todos apresentando fórmula mínima do tipo AB_2O_4 , onde tradicionalmente **A** e **B** são as posições dos cátions metálicos (Me^{2+}) nos sítios tetraédrico e octaédrico respectivamente, os quais se encontram rodeados de ânions O^{2-} , sendo quatro íons oxigênio ao redor do íon que ocupa o interstício tetraédrico e seis íons oxigênio, cercando a posição octaédrica, como podemos observar na Figura 1.

Figura 1 - (I) sítio tetraédrico com cátion (Me^{2+}) no centro em verde ocupante da posição **A** cercado por 4 ânions O^{2-} e (II) sítio octaédrico com cátion (Me^{2+}) no centro em vermelho na posição **B** rodeado por 6 íons O^{2-} .



No espinélio original $MgAl_2O_4$, cuja estrutura é cúbica de face centrada pertencente ao grupo espacial $Fd3m$ (LEE, 1997), os cátions divalentes Mg^{2+} estão distribuídos em sítios tetraédricos, enquanto que os íons trivalentes Al^{3+} distribuem-se pelas posições octaédricas. A Figura 2 representa uma célula unitária da estrutura espinélio de uma ferrita de Ni^{2+} e Zn^{2+} , onde podemos exemplificar através das esferas em laranja que representam ânions (O^{2-}), as esferas amarelas representam cátions (Zn^{2+}) em posições tetraédricas e esferas verdes os cátions (Ni^{2+}) em sítios octaédricos.

Figura 2 - Representação de uma célula unitária da estrutura espinélio.

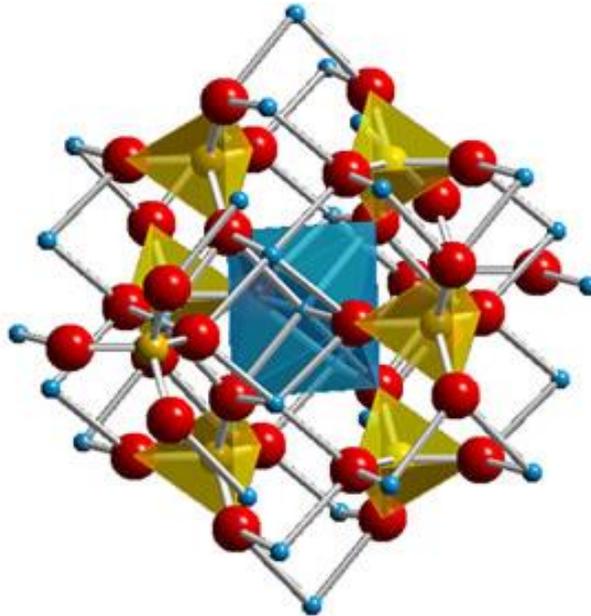


Fonte: Programa de refinamento MAUD.

A cela unitária unitária do espinélio é constituída de oito fórmulas mínimas, de modo que cada cela unitária possui 32 ânions O^{2-} , 8 cátions divalentes e 16 cátions trivalentes. Ao todo são 96 interstícios numa cela unitária unitária, sendo 64 posições tetraédricas e 32 posições octaédricas, porém apenas 8 das 64 posições tetraédricas e 16 das 32 posições octaédricas são ocupadas por cátions, sendo o restante posições fixas do ânion O^{2-} (TOKONAMI; HORIUCHI, 1980).

A Figura 3 representa a cela unitária unitária do espinélio, onde se destacam algumas posições de sítios de coordenação tetraédricas, em amarelo, e uma posição octaédrica em azul numa cela unitária parcialmente preenchida.

Figura 3 – Representação da cela unitária do espinélio, com os sítios tetraédricos (em amarelo) e octaédrico (em azul), (<http://e-agps.info/angelus/cap18/espinelio.htm> acessado em 20 de Abril de 2014).



Nas ferritas mistas o metal (Me^{2+}) pode representar uma combinação de dois ou mais íons metálicos como, por exemplo, a ferrita de Ni-Zn, Ni-Cu-Zn, Ni-Co-Zn e outras. Embora as ferritas simples apresentem boas propriedades magnéticas, as ferritas mistas apresentam melhores propriedades magnéticas, o que ampliou a sua utilização tecnológica (PESSOA, 2009). As ferritas nestas composições metálicas são exemplos de materiais cerâmicos aplicados em dispositivos eletrônicos com elevada resistividade elétrica e boas propriedades magnéticas, encontrando assim várias aplicações (RAO e KIM, 2007). Estas propriedades magnéticas deve-se à existência de elétrons 3d desemparelhados e a ordenação dos momentos magnéticos é que determinarão os tipos de ordens magnéticas como ferromagnetismo, ferrimagnetismo e antiferromagnetismo.

A distribuição dos cátions nos sítios é bastante influenciada pelo método de síntese utilizado na obtenção destes materiais, além de ser também sensível a tratamentos térmicos (TAILHADES et al., 1998). Naturalmente que, em função do efeito da substituição do íon e de sua quantidade de ocupação na rede espinélio (REZLESCU et al., 2000), são conseguidas alterações das características elétricas e magnéticas no produto final, tais como resistividade elétrica, magnetização de saturação, permeabilidade magnética, entre outras grandezas.

A distribuição dos íons entre os dois tipos de sítios (octaédricos e tetraédricos) é determinada por um balanço de energia na rede cristalina, sendo que em altas temperaturas esta distribuição é aleatória. Porém, alguns cátions apresentam certa preferência entre os sítios

cristalográficos na temperatura ambiente (BOGERS et al., 1968). A Tabela 1 mostra a “energia preferencial pelos sítios octaédricos” (OSPE), que são estimadas a partir de dados termodinâmicos (AMIN; NEWNHAM, 1992). Assim, quanto mais negativo o valor de OSPE, mais fortemente será a preferência pelos sítios octaédricos. Convencionalmente, a preferência pelos sítios tetraédricos é indicada por valores positivos (AMIN; NEWNHAM, 1992).

Tabela 1 – Energia preferencial pelos sítios octaédricos (OSPE) para cátions nas ferritas de espinélio (AMIN; NEWNHAM, 1992).

Cátion	OSPE (kcal/mol)	Sítio preferencial
Al ⁺³	-18,6	Fortemente octaédrico
Cd ⁺²	10	Fortemente tetraédrico
Co ⁺²	-7,06	Octaédrico
Cr ⁺³	-37,7	Fortemente octaédrico
Cu ⁺²	-15,2	Fortemente octaédrico
Fe ⁺²	-4,0	Octaédrico
Fe ⁺³	~0,0	Tetraédrico ou octaédrico
Mg ⁺²	-1,5	Octaédrico
Mn ⁺²	~0,0	Tetraédrico ou octaédrico
Ni ⁺²	-2,06	Octaédrico
Ti ⁺⁴	1~2	Tetraédrico
V ⁺³	-12,8	Octaédrico
Zn ⁺²	4	Fortemente Tetraédrico

Como visto, a estrutura $Me^{2+}Fe_2O_4$ oferece muitas possibilidades de combinação para os cátions, os quais podem ser balanceados com as oito cargas negativas dos íons de oxigênio. Nos ferroespinélios, onde Fe_2O_3 é o principal componente, os íons de ferro (Fe^{3+}) podem ocupar ou os sítios tetraédricos ou octaédricos, então, dependendo dos cátions presentes, isto pode resultar em espinélio normal, inverso ou intermediário (ZIELASKO, 2007). Logo, na estrutura espinélio normal os metais divalentes Me^{2+} ocupam o sítio A e, os íons trivalentes Fe^{3+} , o sítio B. Para estrutura inversa, o sítio A é preenchido pelos íons Fe^{3+} , e o sítio B, pelos íons M^{2+} e Fe^{3+} , como pode ser observado na Tabela 2, e a estrutura mista encontra-se numa situação intermediária entre as duas citadas acima.

Tabela 2 – Distribuição dos cátions para estrutura espinélio (AMIN; NEWNHAM, 1992).

MATERIAL	FÓRMULA	ESTRUTURA	SÍTIO A	SÍTIO B
ESPINÉLIO				
Magnetita	Fe_3O_4	Inversa	Fe^{+3}	Fe^{+2}, Fe^{+3}
Maguemita	$\gamma - Fe_3O_4$	Inversa	Fe^{+3}	$1 / 2 Fe_{5/3}^{3+}$
Ferrita de Zinco	$ZnFe_2O_4$	Direta	Zn^{+2}	Fe^{+3}
Ferrita de NiZn	$Ni_xZn_{0,5}Fe_2O_4$	Inversa	Fe_{+2}^{+3}, Ni^{+2}	Fe^{+3}, Zn^{+2}
Ferrita $M^{+2} = Cu^{+2}$ ou Co^{+2}	$Ni_xM_{0,5}$ $_xZn_{0,5}Fe_2O_4$	Inversa	Fe^{+3}, Ni_{+2}^{+2} e M_{+2} = Cu ou Co	Fe^{+3}, Zn^{+2} e M_{+2} = Cu ou Co

Em relação a produção das ferritas no campo tecnológico, podemos destacar que o grande desenvolvimento industrial das ferritas foi iniciado com trabalhos sobre sistemas de óxidos binários magnéticos, realizados nos laboratórios de pesquisa da Philips, na Holanda, por J. L. Snoek e seus colaboradores (SNOEK, 1936). Esses trabalhos demonstraram que os óxidos com estrutura cúbica semelhante ao mineral espinélio ($MgAl_2O_4$) apresentavam melhores propriedades magnéticas. Entretanto, em função de seu potencial de aplicações, as ferritas vêm sendo estudadas no campo acadêmico e, atualmente, a teoria envolvendo conceitos estruturais e aplicações está bem estabelecida. O seu uso começou a se tornar significativo na década de 50, quando a televisão e o rádio atingiram um número maior de consumidores (BEZERRA et al., 2007). A partir desta data, as ferritas têm encontrado uma posição importante na indústria de eletroeletrônicos e mais recentemente, estes materiais têm sido estudados como aditivos na preparação de materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE) na faixa de micro-ondas (DIAS et al., 2005; SILVA, 2000).

As ferritas são frequentemente classificadas de acordo com a natureza de sua resposta a um campo magnético (GAMA, 2003; CALLISTER, 2002; SMITH, 1998), as que são facilmente magnetizadas e desmagnetizadas são chamadas de ferritas do tipo macia, e as ferritas que não são facilmente desmagnetizadas são chamadas ferritas do tipo dura, sendo as ferritas utilizadas em altas frequências chamadas de ferritas de micro-ondas. Nesse contexto, os estudos se desenvolvem com o intuito de atender ao exigente mercado das indústrias eletrônicas, elevando assim a qualidade das pesquisas sobre a síntese, caracterização estrutural e das propriedades dos materiais cerâmicos ferrimagnéticos.

3.2 Propriedades magnéticas e elétricas

O comportamento magnético nos materiais teve seus primeiros relatos sobre estranhas forças de origem magnética datados em 800 a.C. A palavra “magnética” deriva de “Magnésia” cidade turca, onde se relatam os primeiros registros de fontes naturais de magnetitas (Fe_3O_4). Em 1820, Oersted verificou que o movimento de cargas elétricas (corrente elétrica) gera um campo magnético. Um pouco mais tarde Ampere determinou a relação entre a corrente elétrica e o campo magnético gerado. Em 1831, Faraday verificou o processo inverso ao observado por Ampere, ou seja, um campo magnético variável poderia gerar uma corrente elétrica numa bobina. Ao final do século XIX estes três fenômenos já tinham inúmeras aplicações tecnológicas das quais o motor e o gerador elétrico eram as mais importantes. Hoje, apesar de toda evolução tecnológica e científica, os fenômenos magnéticos ainda precisam de muito mais estudos, para que possamos ter uma perfeita compreensão dos fenômenos a nível molecular e microestrutural.

Os materiais ferroelétricos, nome decorrente da analogia entre o comportamento elétrico dos materiais dielétricos e o comportamento magnético de materiais ferromagnéticos, apresentam a baixas temperaturas, uma estrutura cuja simetria é não ideal ou assimétrica (ZHANG, 2011) (fase polar ou ferroelétrica) e a altas temperaturas uma estrutura de alta simetria (fase apolar ou paraelétrica). A fase polar surge a baixas temperaturas, abaixo da temperatura de Curie do material, devido a pequenos deslocamentos relativos de íons dentro da cela unitária originando momentos de dipolos permanentes. A fase apolar surge a altas temperaturas, acima da temperatura de Curie, no qual o material apresenta alta simetria de tal forma que os centros de carga positivo e negativo coincidam ocasionando o desaparecimento dos momentos de dipolo elétrico (BELLUCCI, 2013).

O magnetismo é o fenômeno físico associado à atração de certos materiais. Alguns materiais são inerentemente magnéticos, isto é, podem gerar um campo magnético sem a presença de uma corrente elétrica macroscópica. O “emparelhamento” de dipolos é o símbolo da interação dos elétrons que ocorre à escala atômica nos materiais magnéticos. O magnetismo tem uma natureza dipolar, co-existindo sempre dois pólos ou centros magnéticos num campo magnético, separados por uma certa distância.

Um campo magnético pode ser representado por linhas, que, no caso, são denominadas linhas de indução e que, em cada ponto, têm a direção e o sentido do vector indução magnética. O vector \mathbf{B} é conhecido como densidade de fluxo magnético ou indução magnética, expresso em Tesla

(T) ou Weber por metro quadrado (Wb/m^2). Quando um campo magnético é aplicado no vácuo, o número de linhas do fluxo, ou densidade de fluxo, apresenta a seguinte relação:

$$\mathbf{B} = \mathbf{H}\mu_0 \quad (1)$$

Onde μ_0 representa a permeabilidade magnética do vácuo e toma o valor $4\pi \times 10^{-7}$ (T.m/A, ou H/m), em que \mathbf{H} representa o vetor intensidade de campo magnético. Quando um material ferromagnético é colocado num campo magnético aplicado, há um aumento da intensidade do campo magnético. Este aumento da magnetização é medido através da permeabilidade magnética, μ , definida como o quociente entre a indução magnética e o campo aplicado, isto é:

$$\mu = \mathbf{B}/\mathbf{H} \quad (2)$$

A permeabilidade é o parâmetro mais importante para os materiais magnéticos macios uma vez que indica a quantidade de indução magnética que é gerada por um material quando colocado sob a ação de um determinado campo magnético (JILES, 1998). A indução magnética obtém-se somando o campo aplicado com o campo exterior resultante da magnetização do material. O momento magnético induzido por unidade de volume, devido ao material, é designado intensidade de magnetização ou magnetização, e é representado pelo vector \mathbf{M} , medido em A/m.

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (3)$$

A magnetização ocorre quando os dipolos magnéticos são orientados por uma interacção entre o campo magnético e o material magnético. A magnetização facilita a influência do campo magnético, a presença do material faz com que mais energia magnética possa ser armazenada. Esta energia pode ser armazenada permanentemente ou temporariamente e ser usada para produzir trabalho. Outra grandeza útil é a permeabilidade relativa,

$$\mu_r = \mu/\mu_0 \quad (4)$$

Uma grande permeabilidade relativa significa que o material amplifica o efeito do campo magnético. A permeabilidade relativa serve para medir a intensidade do campo magnético induzido. A permeabilidade magnética de um material ferromagnético não é constante, variando quando o

material é magnetizado. Os materiais magnéticos facilmente magnetizáveis são os que têm elevadas permeabilidades magnéticas máximas.

Como foi dito anteriormente, a magnetização de um material magnético é proporcional ao campo aplicado, é possível definir um fator de proporcionalidade designado por susceptibilidade magnética, ou seja,

$$X = M/H \quad (5)$$

Esta grandeza serve frequentemente para expressar respostas magnéticas pouco intensas dos materiais e representa também a amplificação do campo magnético produzida pelo material. Ambos, μ_r e X , têm o mesmo significado e estão assim relacionados:

$$\mu_r = 1 + X \quad (6)$$

Nos materiais, o magnetismo é também causado por elétrons em movimento, sendo que, neste caso particular, os campos e as forças magnéticas são provocados pelo spin intrínseco dos elétrons e ao seu movimento orbital em torno dos respectivos núcleos. Cada elétron tem dois momentos magnéticos, um positivo e outro negativo. O momento magnético é simplesmente a força do campo magnético associada ao elétron. Na maioria dos átomos, os elétrons estão emparelhados, o que faz com que os momentos magnéticos positivo e negativo se anulem. O momento magnético criado num material ferromagnético ou ferrimagnético por um elétron desemparelhado que não interage com os outros, é designado magneton de Bohr, sendo que este momento dipolar tem o seguinte valor:

$$\mu_B = qh/4\pi m_e \quad (7)$$

Onde q é a carga do elétron, h é a constante de Planck, e m_e é a massa do elétron. Os momentos magnéticos são causados pelo movimento orbital do elétron à volta do seu núcleo e pelo spin do elétron sobre o seu próprio eixo. Quando um campo magnético é aplicado a um conjunto de átomos, vários tipos de comportamentos são observados, representando os vários tipos de magnetismo:

- **Diamagnetismo** – sob ação de um campo magnético exterior, os átomos de um material sofrem ligeiras perturbações nos elétrons em órbita que originam pequenos dipólos magnéticos nos átomos, os quais se opõem ao campo aplicado. Esta interação produz um efeito magnético negativo conhecido como **diamagnetismo**. O efeito diamagnético dá origem a uma fraca susceptibilidade magnética negativa e uma permeabilidade relativa à volta de 0.99995.

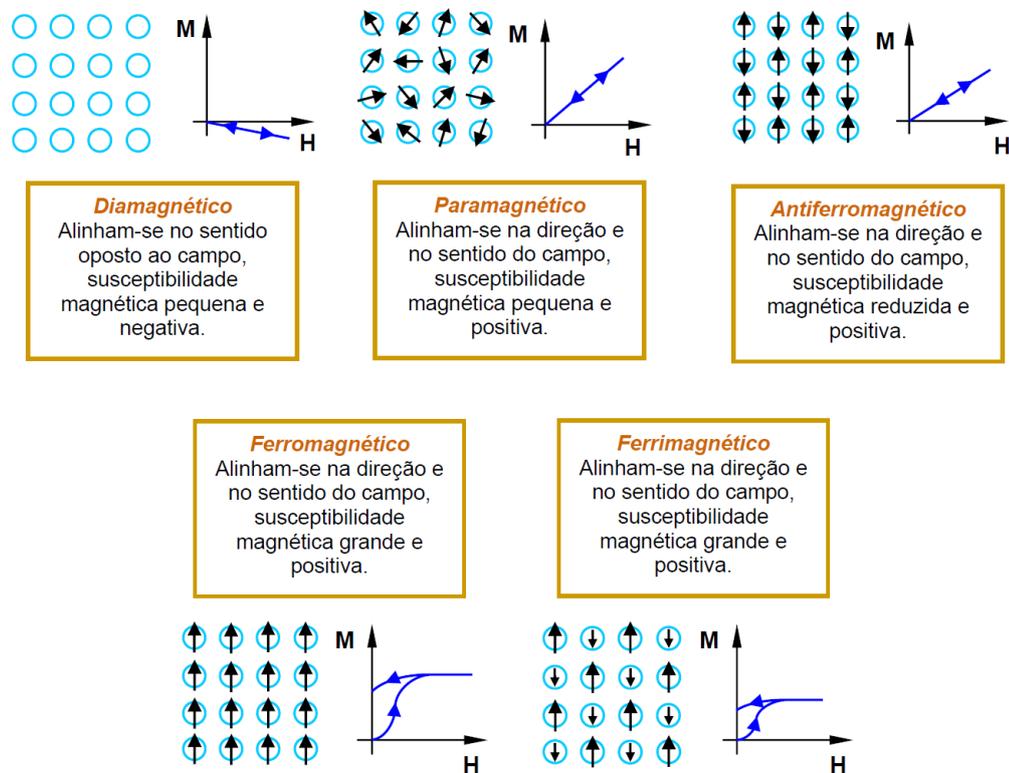
- **Paramagnetismo** – o **paramagnetismo** resulta do alinhamento dos dipólos magnéticos individuais de átomos ou moléculas num campo aplicado. Os materiais que têm uma pequena susceptibilidade magnética positiva na presença de um campo magnético são designados por paramagnéticos. O efeito paramagnético nos materiais desaparece quando se remove o campo magnético aplicado. O **paramagnetismo** é muito comum nos materiais e origina susceptibilidades entre 10^{-6} e 10^{-2} e permeabilidades relativas entre 1 e 1.01.

- **Ferromagnetismo** – nos anteriores tipos de magnetismo, a magnetização apenas permanece enquanto se mantiver o campo. No **ferromagnetismo**, quando o campo aplicado é removido, o material conserva grande parte da magnetização. Certos materiais metálicos possuem um momento magnético permanente na ausência de um campo externo e manifestam altas e permanentes magnetizações. Estas são as características distintivas do **ferromagnetismo**. Nos materiais ferromagnéticos, os dipólos desemparelhados alinham-se.

- **Antiferromagnetismo** – na presença de um campo magnético, os dipólos magnéticos dos átomos dos materiais antiferromagnéticos alinham-se em sentidos opostos, pelo que a magnetização global é nula. Os elementos manganês e crômio, no estado sólido e à temperatura ambiente, são **antiferromagnéticos**.

- **Ferrimagnetismo** – um tipo de magnetismo, presente nalguns materiais cerâmicos, em que os diferentes ions têm momentos magnéticos com valores diferentes e quando alinhados por um campo magnético de um modo anti-paralelo originam um campo magnético global. Os materiais ferrimagnéticos, mais conhecidos por **ferritas**, podem proporcionar altas amplificações do campo imposto. A Figura 4 ilustra estes comportamentos.

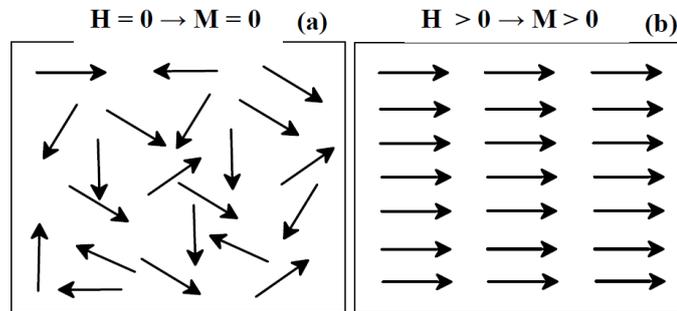
Figura 4 - Orientação dos dipolos magnéticos em campo nulo e temperatura ambiente, e curvas de M versus H para as diferentes classes de materiais magnéticos. (CAMILO, 2006)



Embora os materiais possam apresentar diversos comportamentos magnéticos, um dos tipos de comportamento amplamente estudado é o paramagnetismo. Os materiais paramagnéticos são constituídos por átomos que possuem momento de dipolo magnético permanente, porém, devido a agitação térmica, estes momentos de dipolo não apresentam orientação preferencial na ausência de um campo magnético externo (\mathbf{H}). No entanto, quando aplica-se um campo magnético externo sobre um material paramagnético, a interação entre o momento de dipolo magnético e o campo gera um torque resultante que tende a alinhar os dipolos magnéticos com o campo e observa-se uma orientação preferencial desses momentos de dipolos na mesma direção e sentido do campo magnético externo e o material passa a apresentar uma magnetização (\mathbf{M}) que contribui para magnetização ou indução magnética total do material (\mathbf{B}).

A Figura 5 mostra a representação do domínio paramagnético sem (a) e sob (b) a atuação de um campo magnético externo (\mathbf{H}).

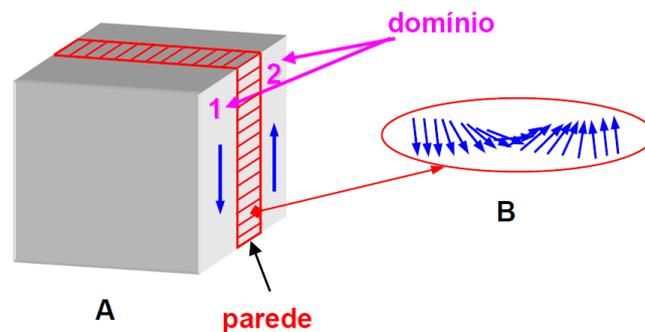
Figura 5 - Ilustração do comportamento de um material paramagnético sem aplicação de um campo magnético externo (a) e com aplicação de um campo magnético externo (b). As flechas representam o momento de dipolo magnético atômico (BELLUCCI, 2013)



Os materiais ferromagnéticos são bastante interessantes graças ao seu poder de magnetização que se deve à forte interação entre os dipolos dos átomos vizinhos. Abaixo da temperatura de Curie, os momentos dipolares magnéticos dos átomos de materiais ferromagnéticos têm tendência a alinhar-se no mesmo sentido dentro de pequenas regiões, designadas domínios magnéticos. Esse alinhamento é atribuído a fortes forças de acoplamento entre os momentos de dipolos magnéticos que constituem um domínio individual (PINHO, 2009).

Quando um material magnético é desmagnetizado, os domínios magnéticos ficam orientados ao acaso, pelo que não há um momento magnético resultante da amostra global. Ao aplicar um campo magnético exterior a um material magnético desmagnetizado, os domínios magnéticos crescem graças ao movimento das paredes ou fronteiras dos domínios. Os domínios com momentos magnéticos paralelos ao campo aplicado crescem à custa dos domínios com orientações menos favoráveis, na região de fronteira entre dois domínios a energia é minimizada com a formação de uma camada onde a orientação dos momentos varia gradualmente (RANA et al., 1996), chamada de parede de domínio, ou parede de Bloch, como ilustra a Figura 6.

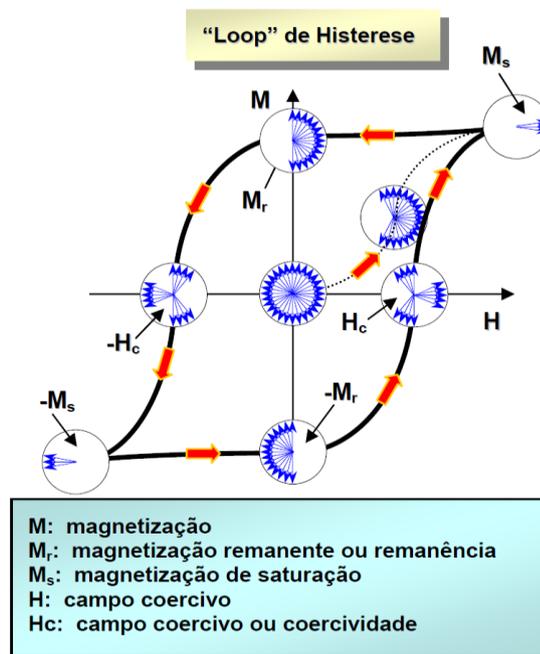
Figura 6 - Esquemas de uma parede de 180 °C (A) e da ordenação dos momentos em uma parede de domínios (B), (CAMILO, 2006).



O processo de magnetização e desmagnetização de um material ferromagnético inicia-se pela desmagnetização do material, cuja temperatura apresenta um valor inferior ao da temperatura de Curie e, posteriormente, aplica-se um campo magnetizante à amostra e mede-se o efeito do campo aplicado na indução magnética da amostra. À medida que o campo aplicado aumenta a partir do zero, a magnetização aumenta desde zero ao longo da curva da Figura 7, até se atingir no ponto máximo desta, que representa a magnetização de saturação (M_s). Em termos físicos, significa que todos os domínios estão orientados no mesmo sentido, e é o valor máximo de magnetização que o material permite obter. Diminuindo o campo aplicado até zero, a curva de magnetização original não é seguida e, no fim, permanece uma densidade de fluxo magnético designado por magnetização remanescente (M_r) e o material atua como um ímã permanente.

Para que a magnetização retorne ao valor zero, terá de se aplicar um campo inverso de valor designado campo coercivo (H_c). Se o campo aplicado negativo aumentar ainda mais, o material pode eventualmente atingir a magnetização de saturação sob o campo inverso ($-M_s$). Depois de se remover o campo inverso, a magnetização volta à magnetização remanescente do ponto ($-M_r$) após aplicação de um campo positivo, a curva $M-H$ segue até se fechar num ciclo.

Figura 7 – Ciclo de histerese de um material genérico (CAMILO, 2006).

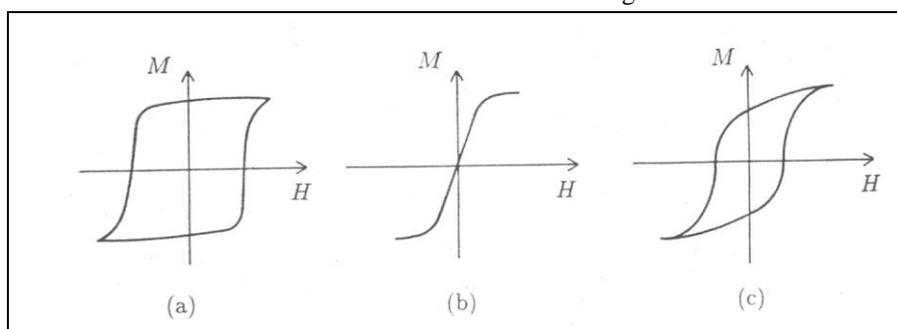


De acordo com o comportamento das curvas de histerese, os materiais ferrimagnéticos são classificados como “duros” ou “moles/macios”. A função dos materiais magnéticos “moles/macios” está quase sempre relacionada com o desejo de aumentar a auto-indução de uma bobina, ou de

proporcionar um melhor acoplamento magnético de duas ou mais bobinas. Um dos requisitos essenciais a cumprir prende-se com a obtenção de uma indução remanescente e um campo coercivo o mais baixo possíveis. A permeabilidade deve ser alta, e a indução de saturação também. Por outras palavras, o ciclo histerético deve ser alto e estreito para reduzir as perdas por histerese ao mínimo, usados em dispositivos que necessitam trabalhar com altas frequências como aparelhos de comunicação, radares, chips de computadores, etc. (PINHO, 2009).

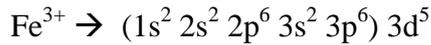
Já os materiais ferrimagnéticos que apresentam largas curvas de histerese, com altos valores de magnetização remanente e coercividade são chamadas de ferritas “duros”, podendo ter amplas aplicações em dispositivos de memória magnética como disquetes, HD de computadores e tarja de cartões bancários. A Figura 8 ilustra as curvas de histerese características de três classes de materiais magnéticos, onde a curva de histerese de um material muito “duro” como, por exemplo, ímãs permanentes na Figura 8 (a). Na Figura 8 (b) observa-se a curva para materiais “moles/macios”, usados em circuitos de alta frequência e por fim na Figura 8 (c) temos a curva para materiais intermediários, utilizados em dispositivos de gravação magnética e absorvedores eletromagnéticos (MANGALARAJA et al., 2002).

Figura 8 - Ciclos de histerese em diferentes classes dos materiais magnéticos.



As propriedades magnéticas dos materiais ferrimagnéticos “moles/macios” ou “duros”, estão estreitamente relacionadas a três fatores: a composição química, distribuição dos cátions na rede e a sua microestrutura, sendo a sua composição química que influenciará na magnetização, devido à participação de íons dotados de alguma resultante magnética como o Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Nd^{3+} entre outros, ou mesmo íons sem resultante magnética, como os íons Zn^{2+} e Mg^{2+} (MANGALARAJA et al., 2002), onde a distribuição catiônica na rede influenciará na soma ou cancela unitariamente dos momentos magnéticos destes íons.

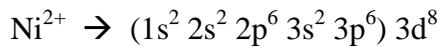
Para calcular o momento magnético de átomos ou íons deve-se primeiramente verificar a distribuição eletrônica destes e a quantidade de elétrons desemparelhados, como podemos verificar as distribuições de alguns importantes íons:



Os orbitais entre parênteses possuem resultante magnética nula, pois os elétrons contidos neste estão todos emparelhados. Logo o momento magnético será originado pelo orbital $3d^5$. Vejamos como fica a distribuição dos elétrons neste orbital (COSTA et al., 2007).



Vemos que nesta distribuição temos cinco elétrons desemparelhados. Logo a magnetização de saturação intrínseca será de $5\mu_B$, onde μ_B é a unidade magnética de Bohr chamada de magnéton de Bohr (μ_B). Como segundo exemplo vejamos a distribuição do Ni^{2+}



Nesta distribuição observa-se que apenas dois elétrons estão desemparelhados. Logo a resultante magnética será $2\mu_B$.

Na estrutura cristalina do espinélio, os íons magnéticos localizados em sítios octaédricos se orientam na direção oposta aos íons situados em sítios tetraédricos. Da mesma forma que os momentos magnéticos dos elétrons emparelhados nos orbitais atômicos são cancelados, o momento magnético de íons que ocupam sítios tetraédricos também sofrem uma influência inversa dos íons magnéticos situados em sítios octaédricos. Desta forma, para conhecer o momento magnético resultante de uma célula unitária do espinélio, deve-se verificar a diferença entre o somatório dos momentos magnéticos de íons que ocupam sítios octaédricos e o somatório dos momentos magnéticos de íons que se situam em sítios tetraédricos (COSTA et al., 2007).

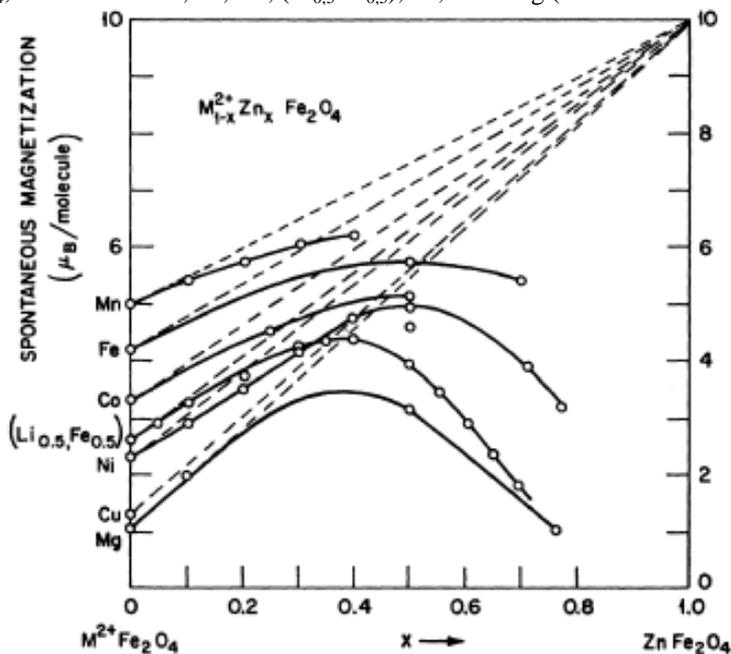
Experimentalmente, a magnetização de saturação $M_{B \text{ Exp.}}$ pode ser apresentada (PEELAMEDU et al., 2003) em unidades de magnétons Bohr por cela unitária, usando-se a seguinte equação:

$$M_{B \text{ Exp.}} = \frac{MM \cdot Ms}{N \cdot \beta} \tag{8}$$

sendo $M_{B \text{ Exp.}}$ a magnetização de saturação em unidades de magnétons de Bohr por cela unitária, MM a massa molecular, Ms a magnetização de saturação, N o número de avogadro e β é o fator de conversão para expressar o momento magnético por átomo, sendo igual a $9,27 \times 10^{-21}$ erg/gauss.

Teoricamente a magnetização dessas amostras é linearmente crescente a medida que se adiciona zinco nas ferritas tipo espinélio, Figura 9 (GOODENOUGH, 1963) (linhas pontilhadas), observando-se esse comportamento para as ferritas de Mn-Zn, Co-Zn, LiFe-Zn, Ni-Zn, Cu-Zn e Mg-Zn, onde todos são íons divalentes (GUILLAUD, 1951). Mas, experimentalmente, Figura 9 (pontos das linhas contínuas), o comportamento da magnetização em função do incremento da quantidade de zinco não obedece completamente essa teoria e em torno de $x=0,5$ (mol%) de zinco nos compostos, há um contínuo decaimento nas curvas de magnetização.

Figura 9 - Magnetização de saturação em número de magnétons Bohr por cela unitária de vários cristais ferro espinélios $M^{2+}_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, onde $M^{2+} = Mn, Fe, Co, (Li_{0.5}Fe_{0.5}), Ni, Cu$ e Mg (GOODENOUGH, 1963).

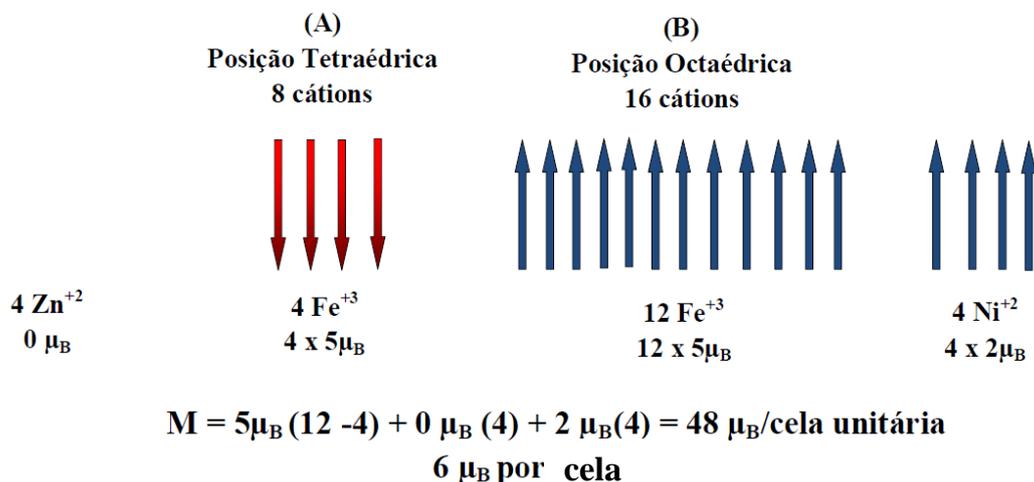


Assim, nos ferroespinélios, os cátions do sítio tetraédrico e do sítio octaédrico representam subredes antiparalelas de spins. Assim, quando $x=0$, observado na Figura 9, os momentos magnéticos dos íons de ferro parcialmente se cancela unitariamente um ao outro, pois 8 íons de Fe^{3+} ocupam os sítios **A** enquanto outros 8 íons de Fe^{3+} e 8 de Ni^{2+} ocupam sítios **B**, resultando numa magnetização de 8 íons Ni^{2+} já que os 8 íons de Fe^{3+} ocupantes das posições **A** anulam os 8 da **B**.

Quando os íons não magnéticos de Zn^{2+} são adicionados ao sistema, estes ocupam posições preferenciais no sítio tetraédrico (**A**) e diminuem a presença dos íons magnéticos de Fe^{3+} . Com isso, o efeito de cancela unitariamente dos momentos magnéticos dos spins é diminuído gradativamente até o limite de $x=1$, onde todos os íons não magnéticos deveriam teoricamente se localizar no sítio (**A**) e toda a magnetização seria advinda dos íons da sub-rede octaédrica livres de cancela unitariamente e com máxima contribuição em magnetização. Dessa forma, no sistema

ferrospinelio $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, considerando a contribuição de magnetização de cada íon nos sítios **A** e **B**, e o efeito de cancela unitariamente de spins já citado, a cela unitária apresenta a seguinte magnetização $M_{B\text{ Teor.}}$ em unidades de magnéton de Bohr para o caso de $x=0,5$, Figura 10, onde o níquel ocupa preferencialmente sítios octaédricos e o zinco sítios tetraédricos:

Figura 10 – Magnetização teórica da cela unitária da ferrita $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ com $x = 0,5$, (MOURA, 2008).



Naturalmente que a cela unitária contendo 8 fórmulas moleculares apresenta uma magnetização de saturação por cela unitária de $48\mu_B/8 = 6 \mu_B/\text{cela unitária}$, o que pode ser visto, aproximadamente, na curva teórica para a ferrita de Ni-Zn da figura 8 (linhas pontilhadas).

Observando-se a Figura 10 e analisando as demais composições do intervalo $0,4 \leq x \leq 0,6$, que é possível calcular da mesma maneira (teoricamente) $M_{B\text{ Teor.}}$ da cela unitária, de modo que para $x = 0,4$ têm-se 3,2 íons de Zn e 4,8 íons de Fe no sítio **A** enquanto que em **B** têm-se 11,2 íons de Fe e 4,8 íons de Ni, resultando em $M_{B\text{ Teor.}} = 5 \mu_B (11,2 - 4,8) + 2 \mu_B (4,8) = 41,6 \mu_B /\text{cela unitária}$, o mesmo que $5,2 \mu_B/\text{cela unitária}$. Para $x=0,6$ o valor calculado teoricamente e também encontrado na figura 9 (linhas pontilhadas) é de $M_{B\text{ Teor.}} = 6,8 \mu_B/\text{cela unitária}$.

No limite de $x=1$ todos os 8 íons Zn^{+2} deveriam ocupar as posições tetraédricas e assim os 16 íons de ferro das posições octaédricas, cada um com 5 elétrons desemparelhados e $M_{B\text{ Teor.}} = 5 \mu_B$ contribuiriam livremente para uma magnetização resultante de $80 \mu_B/\text{cela unitária unitária}$, o mesmo que $10 \mu_B /\text{cela unitária}$ (Figura 9, linhas pontilhadas). Esses valores teóricos são considerados levando-se em conta que todos os íons estão no estado fundamental, sob a temperatura idealizada de 0 Kelvin e com as ocupações das posições da rede espinélio rigorosamente respeitadas pelo íons constituintes (GOODENOUGH, 1963; BLUNDELL, 2006).

A propagação de ondas eletromagnéticas em materiais dependerá de como estas se propagam e são classificados de acordo com as suas características elétricas e magnéticas, como permissividade elétrica relativa (ϵ_r), permeabilidade magnética relativa (μ_r) e condutividade elétrica (σ). Com base nessas características o meio pode ser classificado como: dielétrico, condutor e magnético. A classificação também depende da frequência da onda eletromagnética que se propaga no meio. Um material pode ser dielétrico para uma determinada faixa de frequência e condutor para outra.

Os pesquisadores japoneses (KONDO et al., 2003) da *NEC Tokin Corporation*, multinacional do ramo de telecomunicações, investigaram o efeito da microestrutura sobre as propriedades magnéticas de ferritas Ni-Zn. Neste trabalho foi estudado o sistema $\text{Ni}_{0,34}\text{Cu}_{0,12}\text{Zn}_{0,56}\text{Fe}_{1,98}\text{O}_4$ sintetizado pelo processo cerâmico convencional de mistura de óxidos. Os autores reportaram que ferritas de Mn-Zn foram inicialmente usadas como núcleo de transformadores, devido a sua elevada permeabilidade inicial, embora tivessem resistividade não muito elevada. Por outro lado as ferritas de Ni-Zn apresentaram vantagens para a miniaturização de bobinas devido a alta resistividade e boas propriedades magnéticas alcançadas.

Para verificar a relação entre as perdas magnéticas e as características microestruturais, os autores dividiram as perdas magnéticas em perdas do núcleo (P_{cv}), perdas por histerese (P_h) e perdas residuais (P_r). Em experimentos com bobinas, usando núcleo destes materiais processadas a 50 kHz, foi verificada a relação destes parâmetros com o tamanho médio de grão nas amostras onde o tamanho médio variou entre 5 e 40 micrômetros. Como resultado, verificou-se que a perda do núcleo pode ser obtida da soma da perda por histerese e a perda residual. As perdas por histerese diminuíram, inicialmente com forte inclinação, com o aumento do tamanho do grão, enquanto que as perdas residuais sofreram leve e constante incremento com o aumento do tamanho de grão.

Como resultado destas interações, a perda do núcleo, que é mais fortemente afetada pela histerese, apresentou forte queda inicial com o aumento do tamanho do grão. Ao atingir um tamanho médio de grão por volta de 30 μm as perdas por histerese sofreram pouca influência do tamanho do grão enquanto que a perda residual permaneceu com crescimento constante. Isto resultou no aparecimento de um ponto de mínimo no gráfico da perda do núcleo, por volta de um tamanho de grão de 30 μm .

A perda por histerese pode ser atribuída à diminuição do fator *pinning* das paredes de domínio, ocasionado pela diminuição da região de fronteira originada pelo aumento no tamanho do

grão. As perdas residuais não têm sua origem ainda esclarecida, mas sabe-se que ocorre o amortecimento do movimento das paredes de domínio por volta de 50KHz.

Em relação à permeabilidade inicial, os resultados mostram que esta diminui com o aumento do tamanho do grão. Este fato não está em concordância com os resultados obtidos para ferritas de Mn-Zn. De acordo com o modelo que explica a relação entre o tamanho de grão e a permeabilidade, esta última deve aumentar com o aumento do tamanho de grão, pois assim aumenta o distanciamento das paredes de domínio. Para explicar o comportamento contraditório das ferritas Ni-Zn, os autores afirmaram que a existência de poros dentro dos grãos do tipo intragranular influencia a permeabilidade. Com a presença de poros intragranular os grãos agiriam como fragmentos de grãos. Sendo assim, a distância entre paredes de domínio dentro dos grãos seria muito menor que esta mesma distância entre grãos.

Assim, quanto maior o grão mais poros poderá conter, diminuindo assim a permeabilidade. Foi observado ainda que a perda por histerese, nesta frequência, aumentou com o aumento do campo aplicado, para todos os tamanhos de grão obtidos (KONDO et al., 2003).

Observando o trabalho desenvolvido pelos pesquisadores (THAKUR e SINGH, 2003) ao empregar o método dos citratos precursores na preparação e caracterização da ferrita $Mn_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$, nota-se que o somatório das perdas ($\tan\delta$) obtido está em torno de 0,1 na faixa de 1-10 MHz, valor este cerca de 10 vezes menor ao apresentado por Yadoji et al. (2003) com composições de Ni-Zn, mas que converge com as indicações de Kondo et al. (2000) quando indicava até 20 vezes para esse parâmetro. Naturalmente que em função da faixa de frequências há mudança da permeabilidade real e imaginária, variáveis para o cálculo de $\tan\alpha$, varia com o aumento da frequência (MOURA, 2008).

Para a citada ferrita de Mn-Zn, os valores da constante dielétrica aumentam muito a partir de 1 MHz, atingindo a ordem de alguns dezenas a 10 MHz para todas as amostras sinterizadas nas temperaturas de 900 – 1300°C. Em contrapartida, Peelamedu et al. (2003) obtiveram amostras de Ni-Zn com valores ultra-baixos (poucas unidades) de constante dielétrica, o que evidencia a aplicabilidade desta última ferrita para operações em alta frequência, a qual se exige materiais com baixa condutividade elétrica, já que a relação entre constante dielétrica (ϵ) frequência (f), condutividade elétrica em regime alternado (α) e fator de perdas ($\tan\delta$) é:

$$\epsilon' = \frac{4\pi \cdot \sigma'}{2\pi \cdot f \cdot \tan\delta} \quad (9)$$

A baixa concentração de íons Fe^{2+} , que possibilita insuficiente polarização quando o campo é aplicado, baixa densidade e alta porosidade são fatores, segundo os pesquisadores (PEELAMEDU et al., 2003), que influenciam na constante dielétrica, sendo o primeiro mais importante e também apontado por Thakur e Singh (2003) numa descrição qualitativa sobre a forte correlação entre o mecanismo de condução e o comportamento dielétrico, devendo-se aos saltos de elétrons entre Fe^{2+} e Fe^{3+} a ocorrência de condução nas ferritas.

Tratando-se da resistividade elétrica, grandeza inversa da condutividade elétrica, os pesquisadores Verma et al. (1999), também empregando o método do citrato precursor, processaram ferritas de Ni-Zn em diferentes composições, $Ni_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$, com $x = 0,2; 0,35; 0,5$ e $0,6$, obtendo os seguintes resultados, em $\Omega.cm$, para as temperaturas de sinterização de $1100 - 1400^\circ C$, observados na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores de resistividade elétrica para ferritas de Ni-Zn (VERNA et al., 1999).

	1100°C	1200°C	1250°C	1300°C	1400°C
$Ni_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$	$1,5 \times 10^8$	$1,3 \times 10^{11}$	$5,2 \times 10^9$	$3,3 \times 10^9$	$1,1 \times 10^5$
$Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$	$9,6 \times 10^7$	$2,2 \times 10^8$	$4,9 \times 10^8$	$1,5 \times 10^8$	$1,1 \times 10^6$
$Ni_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$	$5,5 \times 10^7$	$1,9 \times 10^8$	$4,8 \times 10^8$	$9,5 \times 10^7$	$1,2 \times 10^6$
$Ni_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$	$1,4 \times 10^8$	$7,3 \times 10^8$	$2,2 \times 10^9$	$1,7 \times 10^9$	$1,0 \times 10^8$

A amostra $Ni_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$ apresentou valores de resistividade cerca de 10 vezes maiores que as demais, exceto para temperaturas de $1400^\circ C$, sugerindo uma promissora composição em aplicações para altas frequências, onde as perdas por correntes parasitas constituem um parâmetro concernente de contribuição ao aumento do fator de perdas. Nota-se que as composições $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ e $Ni_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$ apresentaram valores muito semelhantes, especialmente na faixa de $1100 - 1250^\circ C$ de temperaturas de sinterização. Conclui-se que as amostras são consideravelmente mais resistivas eletricamente quando comparadas às preparadas pelo método cerâmico convencional. Esses autores também atribuem ao fato da redução da concentração de íons Fe^{2+} , além da obtenção de estruturas mais uniformes, o aumento da resistividade, atingindo a elevada ordem de $10^8 - 10^{11} \Omega.cm$.

Linhares et al. (2004), através de dados coletados no portal da empresa Thornton LTDA, obtiveram as características das amostras 5737 e 5511, respectivamente, TH 50 e IP 12R, conforme a Tabela 4.

Tabela 4 – Dados coletados no portal da empresa Thornton LTDA.

CARACTERÍSTICAS DOS MATERIAIS THORNTON		
MATERIAL	IP 12R (5511)	TH 50 (5737)
Permeabilidade Inicial μ_i	2100	5000
	$\pm 25\%$	$\pm 25\%$
Fator de dissipação (rel.) $f= 10$ [kHz]	----	----
$\tan \delta / \mu_i \cdot 10^{-5} f = 100$ [kHz]	----	----
Temperatura de Curie [°C]	≥ 210	≥ 130
Coercitividade [A/m]	18,0	10,0
Densidade de fluxo (\hat{B}) a 10 Oe, 23°C [10^{-3} T]	----	390
Densidade de fluxo (\hat{B}) a 15 Oe, 23°C [10^{-3} T]	510	----
Constante de Histerese (η_B) [$10^{-3}/T$]	----	$\leq 1,3$
Fator de Desacomodação (D_F) [ppm]	----	----
Massa específica (ρ) [kg/m^3]	4800	4900

Realizou-se naquele momento uma análise, em função da frequência, sobre o comportamento da permeabilidade magnética, fator de perdas e fator de dissipação, parâmetros estes primordiais nas características magnéticas de ferritas. Observa-se nos gráficos das Figuras 11 e 12 que a faixa de frequências de operação desses materiais, compreendida entre 100 kHz e 1 MHz:

Figura 11 – Permeabilidade real (μ') em função da frequência (LINHARES et al., 2004).

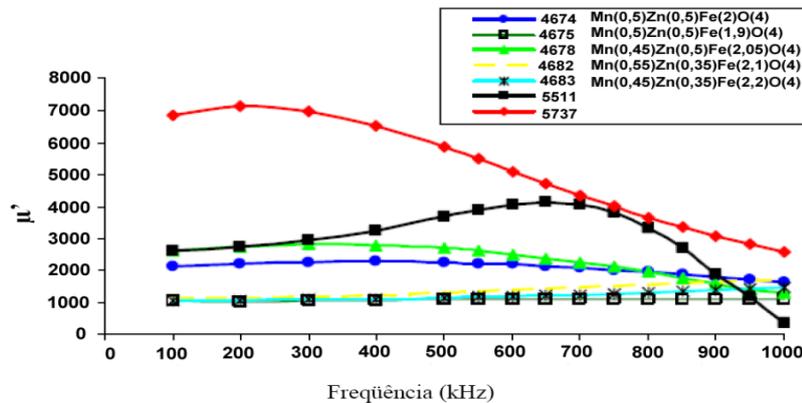
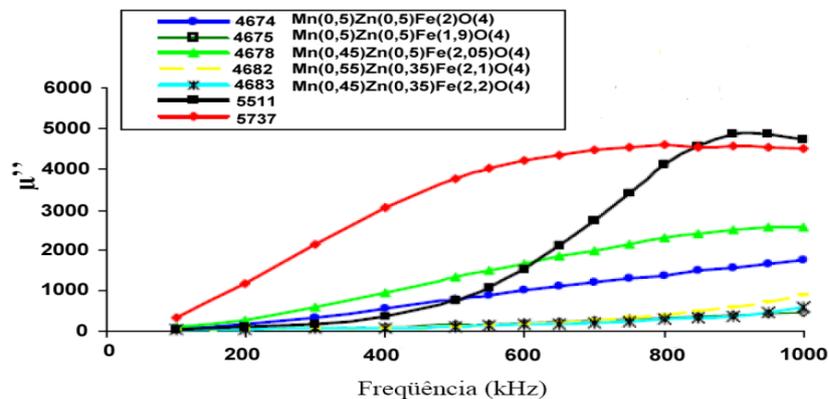


Figura 12 – Permeabilidade imaginária (μ'') em função da frequência (LINHARES et al., 2004).



Os altos valores para μ'' , principalmente a partir de 600 kHz, combinados ao forte decréscimo de μ' , indica a grande quantidade de perdas magnéticas dos núcleos toroidais usados nessa caracterização, tornando os materiais pouco eficazes para aplicações indutivas. Para amostras toroidais, citadas acima, uma maneira de se calcular as permeabilidades relativas às componentes reais e imaginárias, respectivamente, têm-se definida pelas seguintes expressões (LINHARES et al., 2004; MOURA, 2008):

$$\mu' = (L.I)/(N^2.A.\mu_0) \quad (10)$$

onde L é a indutância (valor lido num medido de impedância), I perímetro médio do toróide, N o número de enrolamentos (espiras) do toróide, A área média do toróide e μ_0 a permeabilidade no vácuo, enquanto que

$$\mu'' = (R - R_{dc}).I/(N^2.A.\omega\mu_0) \quad (11)$$

onde R é a resistência obtida num medidor de impedância, R_{dc} é a resistência do enrolamento em corrente direta e ω a frequência angular igual a $2.\pi.f$, sendo f a frequência em Hertz (Hz) aplicada ao sistema. Os fatores de perdas e dissipação são calculados, então, a partir dos valores de μ' e μ'' , conforme as expressões:

$$\tan\delta = \mu''/\mu' \quad (12)$$

para o fator de perdas ($\tan\delta$) e $\tan\delta/\mu'$ para o fator de dissipação.

3.3 Métodos de obtenção das ferritas

Existem vários métodos ou rotas de síntese química empregados para obtenção de ferritas e na busca por materiais cada vez mais avançados tecnologicamente, os estudos sobre os métodos e seus resultados que propiciam a fabricação de cerâmicas magnéticas de alta qualidade tem permitido a obtenção de produtos com bom controle estequiométrico, alta densidade, pureza, homogeneidade e conseqüentemente boas propriedades magnéticas e elétricas.

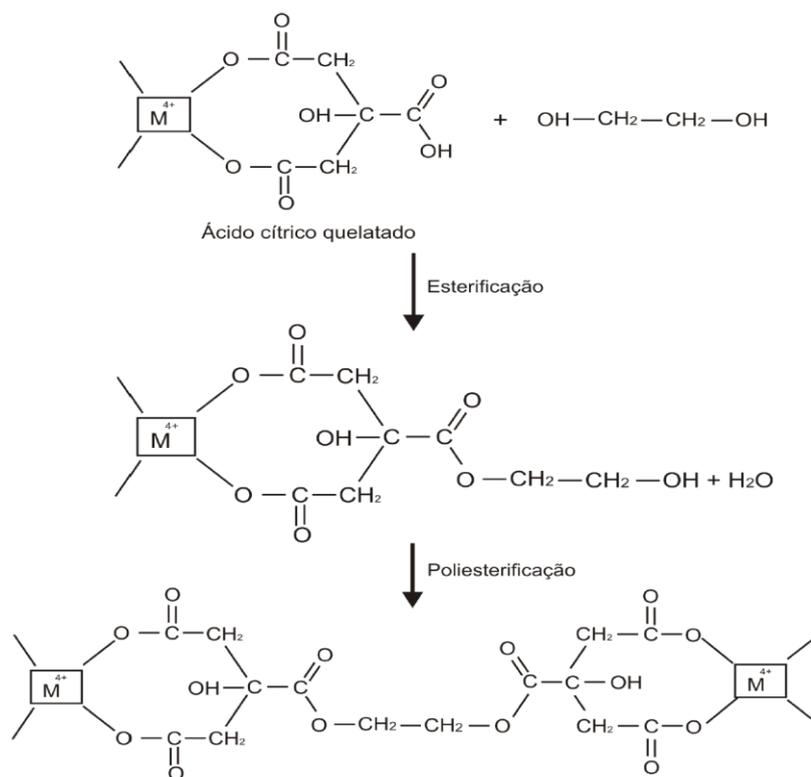
Para obtenção de boas propriedades das cerâmicas ferrimagnéticas necessita-se de clareza no entendimento da distinção das propriedades intrínsecas e extrínsecas dos materiais magnéticos. Em escala industrial as ferritas são sintetizadas pelo método cerâmico convencional que é baseado na mistura de óxido em moinho de bola de alta energia. Porém, esse método apresenta fases indesejadas no processo, bem como baixa homogeneidade. Dessa forma, a busca de aprimorar o método é crescente, com o intuito de maximizar as propriedades das ferritas desenvolvendo métodos químicos como o reação de combustão, co-precipitação, método citrato precursor, solgel, síntese hidrotérmica e por combustão utilizando aparelhos de micro-ondas. Então procura-se contornar as dificuldades que várias classes de materiais e adequar determinado método para uma finalidade em que melhor se aplique (LIMA, 2007).

3.3.1 Método Pechini

Inicialmente proposto pelo pesquisador Pechini em meados de 1967, o método dos precursores poliméricos ou método Pechini se baseia na formação de uma resina polimérica produzida pela poliesterificação entre um complexo metálico quelatado usando ácidos carboxílicos, como o ácido acético ou ácido maléico, e um álcool polihidróxi como o etileno glicol.

Durante o aquecimento em temperaturas moderadas ocorrem às reações de esterificação e poliesterificação, havendo assim a formação da resina polimérica após a remoção do excesso de água. O aquecimento da resina polimérica acima de 300°C causa a quebra do polímero e a expansão da resina, formando o que se denomina puff. O puff ou resina expandida constitui-se de um material semi-carbonizado, portanto preto, mostrando um reticulado macroscópico e frágil, semelhante a uma espuma (LESSING, 1989). O polímero formado apresenta grande homogeneidade na dispersão dos íons metálicos e um tratamento térmico adequado é realizado para a eliminação da parte orgânica e obtenção da fase cerâmica desejada.

Figura 14 - Reações químicas de esterificação e poliesterificação (LEITE et al., 1995).



3.3.2 Método do citrato precursor

O método do citrato precursor ou Pechini modificado, como pode ser chamado, é aplicável para processamento de materiais avançados, tais como as ferritas. Desenvolvido por Pechini, como se apresenta na patente original (PECHINI, 1967), o método baseia-se na capacidade que certos ácidos hidróxi carboxílicos (tal como ácido cítrico) tem de formar quelatos polibásicos com vários cátions (dissolvidos como sais em meio apropriado).

Com uma modificação ao método Pechini, o citrato precursor não utiliza durante o processamento álcool polidróxi, visando evitar a formação de aglomerados e dessa forma apresenta uma importante modificação face ao método original. Como o ácido cítrico é fraco com três carboxilas e um grupo hidroxila, este pode se coordenar com íons metálicos, aumentando substancialmente a homogeneidade da mistura.

Com aquecimento adicional, removendo o excesso de solvente, forma-se um citrato precursor com alta viscosidade e forte interação de coordenação associada ao complexo, de modo

que os íons metálicos permaneçam posicionados na matriz orgânica e ocorrendo a distribuição homogênea em nível molecular.

Submetendo a mistura, ou seja, o referido citrato metálico, a calcinações em baixas temperaturas (300-400°C), promove-se a vaporização de seus constituintes mais voláteis, uma vez que a temperatura rompe as ligações do composto organometálico mantendo ao fim apenas o precipitado dos óxidos metálicos, devido à forte interação de átomo oxigênio (eletronegativo) com o íon metálico (eletropositivo) e, assim, a formação de fase única, cristalina (BERCHMANS et al., 2004) já que fica evidenciada nessa faixa de temperatura.

A calcinação nesses patamares de temperaturas, além de promover a intensa vaporização de água, provoca a quebra dos monômeros e a expansão do material pela liberação de gases, água, monóxidos e dióxidos de carbono, resulta numa amostra semicarbonizada, escura, apresentando reticulado macroscópico e frágil, semelhante a uma espuma denominada de “puff” (BERCHMANS et al., 2004). Os pós cerâmicos produzidos pelo método dos citratos precursores são determinados principalmente pela morfologia do “puff”, de modo que um “puff” com alta porosidade e fragilidade é preferível para produção de óxidos mistos, finos e sem aglomerados.

Anderson et al., (1987) afirmam que a idéia desse processo se baseia na distribuição uniforme dos cátions pela estrutura dos monômeros, assumindo que ocorre pouca segregação dos cátions presentes, devido ao aumento da viscosidade. Esse aumento proporciona uma diminuição da mobilidade dos cátions e aprisionamento destes na cadeia do monômero.

Dentre algumas vantagens desse processamento destaca-se (LESSING, 1989):

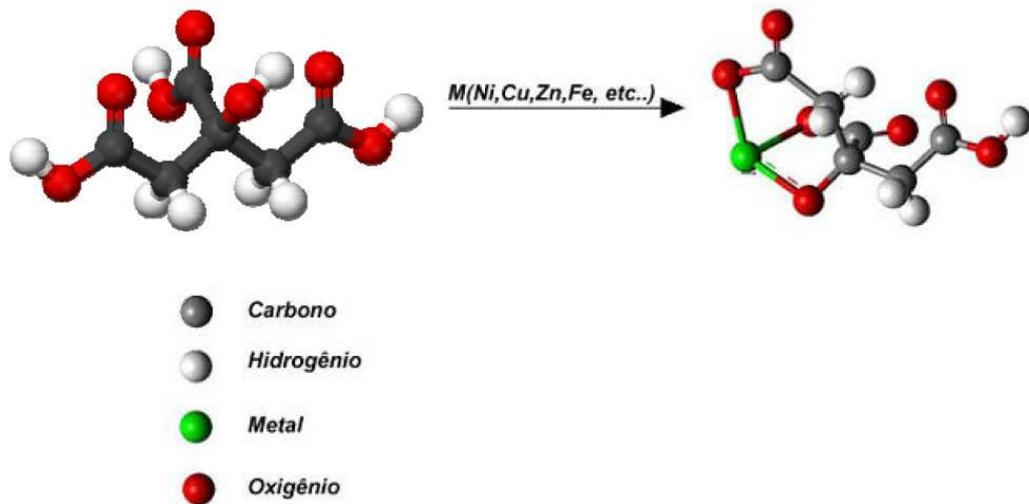
- Homogeneidade química dos multi-componentes em escala molecular;
- Controle direto e preciso da estequiometria de sistemas complexos em temperaturas relativamente baixas;
- Pós cerâmicos com partículas muito finas;
- Simplicidade de processamento.

Algumas desvantagens são encontradas referentes ao processo do citrato precursor, tais como grande perda de massa. A decomposição do material orgânico durante a calcinação pode produzir combustões adicionais levando à formação de aglomerados parcialmente sinterizados, exigindo um controle da decomposição térmica para melhorar o processo (LEITE et al., 1995).

Finalmente, este método possui uma característica muito peculiar, que é a flexibilidade, pois pode ser empregado na obtenção de diversos óxidos com diferentes constituintes e proporções por

simples ajuste de variáveis. A Figura 15 abaixo denota ilustrativamente o processo do citrato precursor desenvolvido por Pechini:

Figura 15 – Formação do quelato pela reação de complexação (ácido cítrico + metal), (LEITE et al.,1995).



Neste trabalho foi empregado o método dos citratos precursores, o qual se assemelha muito ao método Pechini, porém com poucas modificações, para permitir obtenção dos pós ultra finos de modo não aglomerado. Visto que dentre os métodos químicos por via úmida, o método do citrato precursor proporcionou a obtenção de ferritas com características estruturais desejadas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes

Os reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho foram de grau analítico (P.A) e não foram submetidos a qualquer tratamento prévio, sendo sua procedência e suas respectivas purezas descritas na Tabela 5. Para a pesagem das massas em cada etapa da síntese foi usada uma balança TECNAL modelo P236 – SP, com precisão de quatro algarismos significativos.

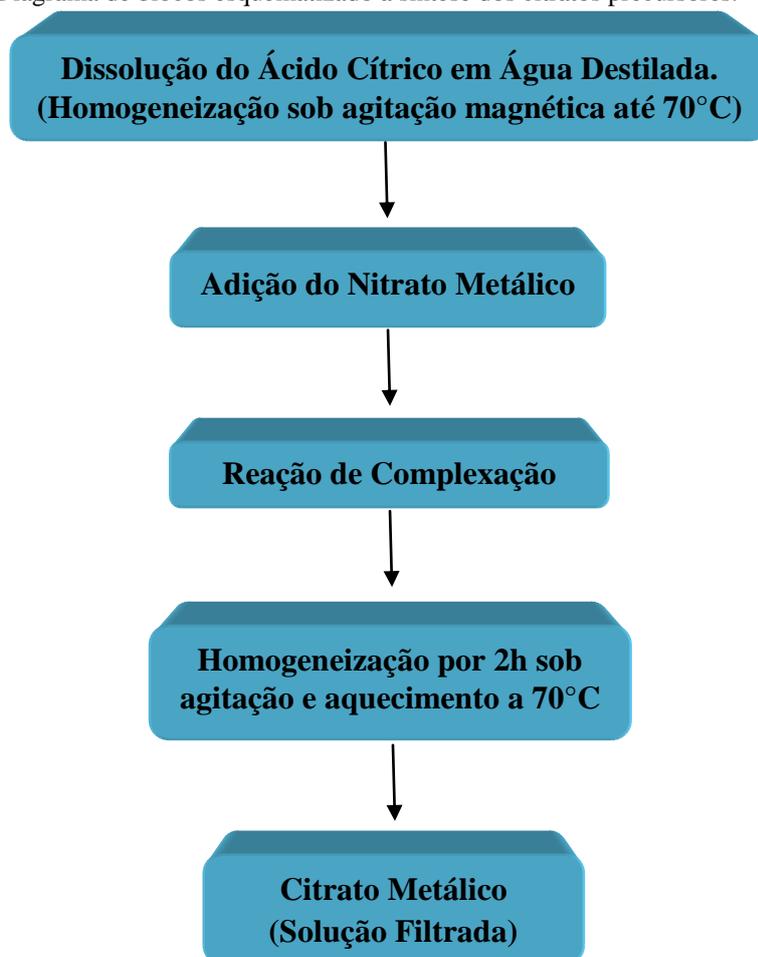
Tabela 5 – Reagentes utilizados nas sínteses.

Reagentes Químicos	Fórmula Química	Pureza	Fornecedor
Ácido Cítrico	$C_6H_8O_7$	99,5 %	VETEC
Nitrato Férrico Nonahidratado	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	99 %	ALDRICH
Nitrato de Zinco Hexahidratado	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	99 %	ALDRICH
Nitrato de Níquel Hexahidratado	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	99 %	ALDRICH
Nitrato de Neodímio Hexahidratado	$Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99 %	ALDRICH

4.2 Obtenção dos citratos metálicos

O diagrama que esquematiza a síntese ou rota pelo método do citrato precursor é ilustrado na Figura 16, onde o processo foi iniciado pela dissolução da quantidade em massa, estequiometricamente calculada, de ácido cítrico previamente pesado em aproximadamente 200 mL de água destilada. Após a obtenção da mistura, esta foi aquecida até a temperatura de 70°C sob agitação magnética e assim adicionado à quantidade do nitrato metálico previamente calculado. A obtenção do citrato depende do nitrato metálico utilizado, então, por exemplo, para a obtenção do citrato a base de ferro deve-se adicionar o nitrato de ferro, e assim obtém-se os outros citratos desejados, todos estequiometricamente calculados. Ao misturar-se a massa de nitrato do metal desejado com ácido cítrico ocorreu a reação de complexação, onde esta ficou em agitação e aquecimento por 2 horas a 70°C, para posterior filtração da solução obtida, sendo acondicionada em frascos.

Figura 16 – Diagrama de blocos esquematizado a síntese dos citratos precursores.



4.3 Síntese das ferritas

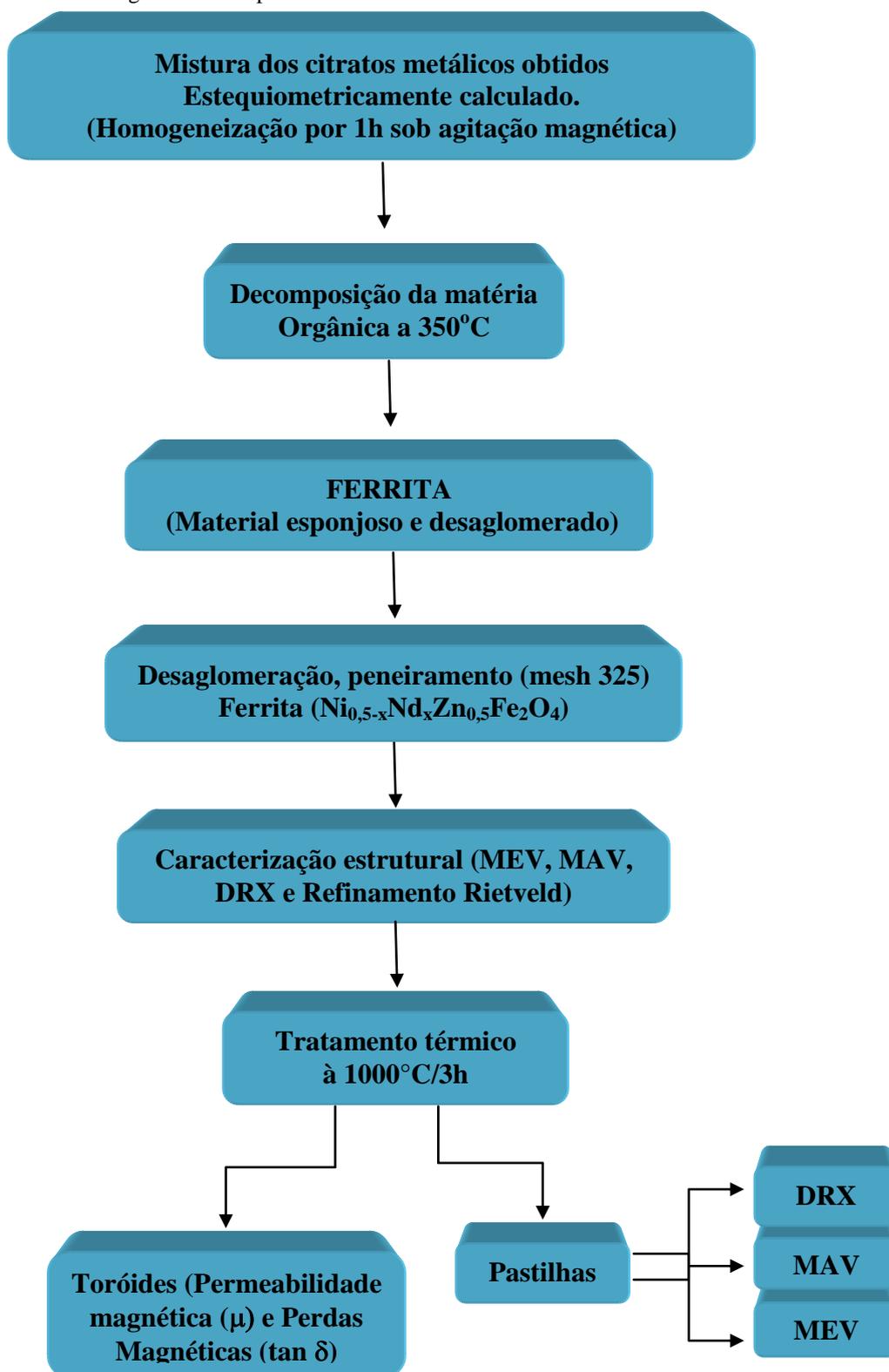
No trabalho foram sintetizados materiais de composição $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Nd}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,3$) utilizando o método do citrato precursor. Para melhor compreensão dos resultados obtidos, os sistemas foram divididos de acordo com as concentrações dos íons que fazem parte da constituição dos materiais obtidos. A seguir na Tabela 6 teremos as amostras de acordo com as composições de cada material.

Tabela 6 – Composição das amostras das ferritas sintetizadas.

AMOSTRAS	FÓRMULAS
Amostra 1	$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$
Amostra 2	$\text{Ni}_{0,4}\text{Nd}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$
Amostra 3	$\text{Ni}_{0,3}\text{Nd}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$
Amostra 4	$\text{Ni}_{0,2}\text{Nd}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

É mostrado na Figura 17 o fluxograma das etapas de síntese das amostras das ferritas obtidas, bem como de todos os procedimentos desenvolvidos em relação ao tratamento térmico destas amostras e das técnicas de análise realizadas no trabalho.

Figura 17 - Fluxograma das etapas de síntese das ferritas.



Os citratos metálicos obtidos estequiometricamente calculados foram homogeneizados sob agitação magnética por 1h, e em seguida, a mistura foi levada ao forno EDG 3P-S obtendo-se um pó fino e homogêneo a temperatura de 350° C para o processo de queima ou decomposição da matéria orgânica dos citratos precursores sintetizados. Após o processo de queima, foi obtido um material com aparência esponjosa de fácil desaglomeração, este material corresponde a ferritas sintetizada de composição $Ni_{0,5-x}Nd_xZn_{0,5}Fe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 0,3$). Este material foi em seguida desaglomerado em almofariz de ágata e peneirado em malha Tyler mesh 325, para que os pós obtidos fossem caracterizado pela análise de difratometria de raio X(DRX) e posterior refinamento de Rietveld, a análise de magnetização através do magnetômetro de amostra vibrante (MAV) e a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Em seguida, os pós receberam carga de 4 Mpa em prensagem uniaxial numa prensa hidráulica, Figura 18, sendo compactados numa matriz de aço, Figura 19, e assumindo as formas de pastilhas e também de toróides.

Figura 18 - Prensa hidráulica utilizada para a compactação dos toróides.



Figura 19 - Matriz de aço, ferramenta utilizada na conformação dos toróides.



Tanto as pastilhas como os toróides obtidas desta compactação foram sinterizadas por 3 horas, sob uma taxa de aquecimento de 2°C/min, na temperatura de 1000°C num forno tubular modelo Termolyne FE50RP sem controle de atmosfera. Todas as composições estequiométricas de $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Nd}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,3$) foram sintetizadas em atmosfera ambiente. As amostras obtidas em forma de pastilhas nas condições de 1000°C durante 3 horas foram analisadas por difratometria de raio X (DRX) seguida pelo método de refinamento de Rietveld, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por medidas de histerese magnética por magnetometria de amostra vibrante (MAV).

As amostras obtidas em forma de toróides, nas temperaturas de 1000°C/3h, foram analisadas num analisador de rede modelo HP 8714C para verificação da permeabilidade e perdas magnéticas em altas frequências (0,3 MHz – 300 MHz) e as espiras dos enrolamentos nos toróides foram realizadas com fio de cobre AWG 33.

Na Tabela 7 são apresentadas as dimensões físicas dos materiais sinterizados em forma de toróides na temperatura de 1000°C para as ferritas $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Nd}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,3$) que serviram para cálculo da permeabilidade magnética.

Tabela 7 – Características dos materiais sinterizados à 1000°C em forma de toróides.

FERRITAS	Nº de Espirais	(Ω)	D_i (mm)	D_e (mm)	P (mm)	A (mm²)
$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	07	0,10	7,52	12,64	31,60	6,90
$\text{Ni}_{0,4}\text{Nd}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	12	0,15	7,34	12,56	31,20	7,4
$\text{Ni}_{0,3}\text{Nd}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	10	0,14	7,27	12,46	30,90	7,2
$\text{Ni}_{0,2}\text{Nd}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	11	0,12	7,19	12,34	30,4	8,0

(R = Resistência; D_i = Diâmetro interno do toróide; D_e = Diâmetro externo do toróide; P = Perímetro; A = Área do toróide).

5. Fundamentação teórica

5.1 Técnicas de caracterização

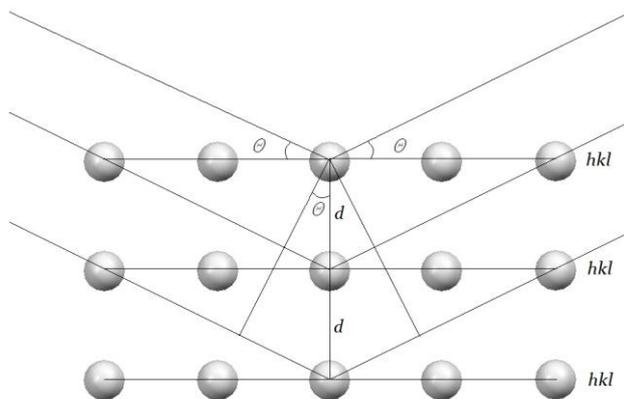
5.1.1 Difractometria de raio X (DRX)

A técnica de difração de Raios X utiliza o fenômeno da difração de feixes de raios-X de alta energia para identificar as fases presentes em amostras de materiais cristalinos ou amorfos, fornecendo dados sobre sua estrutura e permitindo a análise qualitativa e quantitativa do material. Esta técnica está fundamentada na lei de Bragg que explica este fenômeno através da equação 10.

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (10)$$

Nesta equação λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d_{hkl} é distância entre os planos cristalográficos e θ é o ângulo de Bragg. Na figura 20 representamos a incidência das ondas da radiação nos planos hkl equidistantes com espaçamento d .

Figura 20 - Representação da incidência das ondas da radiação nos planos hkl equidistantes com espaçamento d .



A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que consiste o feixe difratado.

Um feixe de raios X incide sobre um conjunto de planos cristalinos, cuja distância interplanar é d e o ângulo de incidência é θ . Os feixes refletidos por dois planos subsequentes apresentarão o fenômeno da difração. Isto é, se a diferença entre seus caminhos ópticos for um

número inteiro de comprimento de onda, haverá superposição construtiva (um feixe de raios X será observado); caso contrário, haverá superposição destrutiva, não se observará qualquer sinal de raios X.

Para obtenção das análises de difratometria de raios X, foi usado do laboratório LabCim da UFRN um difratômetro de raios X, Shimadzu XRD 6000, utilizou-se uma fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ de 1,518 Å, com uma tensão de 30 kV e corrente de 20 mA, em amostras pulverizadas a 200 ABNT, com passo de 0,02° na faixa de 15 e 85° com velocidade de 2° /min.

5.1.2 Refinamento pelo método Rietveld

O estudo da estrutura de supercondutores, materiais magnéticos, zeolitas, etc., são representativos das diversas aplicações importante do método de Rietveld, tanto com dados de difratometria de raio X quanto de difração de nêutrons. Este método pode ser aplicado na análise quantitativa de fases, ajuste de parâmetros de cela unitária e estudos estruturais como: determinação de tamanho de cristalitos, distribuição de cátions, incorporação de átomos e formação de vacâncias, posições atômicas e posições de ocupação.

Para o método Rietveld fez-se necessário a construção de um padrão de difração calculado, de acordo com o modelo estrutural (LIMA, 2007; FANCIO, 1999; SILVA et al., 2006). O padrão calculado e obtido pela introdução direta dos dados cristalográficos, como: a) simetria do grupo espacial, b) posições atômicas, c) posições de ocupação e d) parâmetro de rede. O padrão calculado ao se ajustar ao padrão observado fornece dados dos parâmetros estruturais do material e parâmetros do perfil de difração.

O termo refinamento no método de Rietveld refere-se ao processo de ajuste do modelo de parâmetros utilizados no cálculo de um padrão de difração, que seja o mais próximo do observado. Os parâmetros, específicos de cada fase, que variam durante o refinamento são: a) estruturais: posições atômicas, parâmetros da célula unitária, fatores de ocupação, fator de escala, parâmetros de vibração térmica (isotrópicos e anisotrópicos) e parâmetro térmico isotrópico geral. b) não estruturais: parâmetros da largura a meia altura (U, V, W), assimetria, 2θ zero, orientação preferencial e coeficientes da radiação de fundo. Os requisitos básicos para o refinamento pelo método de Rietveld são (FANCIO, 1999): a) medidas precisas de intensidades dadas em intervalos 2θ , b) um modelo inicial próximo a estrutura real do cristal e c) um modelo que descreva a forma, largura e erros sistemáticos nas posições dos picos de Bragg.

A principal vantagem deste método é a obtenção de um padrão de difração por modelos matemáticos, sem grande consumo de tempo, de pessoal e de equipamento, além de eliminar a necessidade de preparação de amostras padrão para comparação das intensidades dos picos (LIMA, 2007; FANCIO, 1999; SILVA et al., 2006).

A introdução de modelos matemáticos permite também a correção de efeitos de aberrações sistemáticas provenientes da estrutura da amostra e da geometria do difratômetro de raios X. Onde os padrões teóricos acomodaram a fase cúbica espinélio do sistema ferrita $Ni_{0,5-x}M_xZn_{0,5}Fe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 0,3$ e $M = Nd$).

O refinamento permite a definição das posições e intensidades das reflexões de Bragg, de modo que, mesmo havendo sobreposição dos picos, as intensidades das reflexões de cada fase podem ser avaliadas com boa precisão. A utilização de todo o padrão de difração possibilita uma maior precisão nos resultados da análise quantitativa, quando comparado aos métodos tradicionais que utilizam reflexões isoladas. O refinamento pode ser avaliado pela verificação dos parâmetros estruturais e de perfil obtidos e a comparação dos resultados com aqueles obtidos para monocristais, observação da plotagem dos padrões calculado e observado. Os programas utilizados para o tratamento matemático por Rietveld disponível no mercado são, entre outros, Fullprof, DBWS, GSAS, Rietan, Maud, etc. Nesta tese, o programa utilizado foi o Maud versão 2.044, para determinar parâmetros estruturais como tamanho de cristalito (T_c) e parâmetro de cela (PC) e no processo de refinamento foi utilizado o padrão de difração da ferrita Ni-Zn ($Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$) disponível no site www.crystallography.net, onde este padrão considera que todo Zn^{+2} estão localizados em sítios tetraédricos e que todo Ni^{+2} estão distribuídos em sítios octaédricos.

5.1.2.1 Fundamentação

A função mínima do refinamento padrão de difração do tratamento matemático por Rietveld é o resíduo, R , que é definido como :

$$R = \sum i w_i (y_i - y_{cal})^2 \quad (11)$$

Em que $w_i = 1/y_i$, y_i é a intensidade observada (experimental) no i -ésimo passo do difratograma, y_{cal} é a intensidade calculada no i -ésimo passo enquanto a somatória deles estende-se ao grupo inteiro de todos os pontos do difratograma que se deseja ajustar.

As quantidades utilizadas, o progresso do refinamento e a concordância entre o perfil observado e o calculado são os parâmetros obtidos a partir das diferenças das intensidades observadas e calculadas. As aproximações numéricas usadas no método de Rietveld para estimar a validade do refinamento, são obtidas a partir das equações:

$$R_B = \frac{\sum |I_K(\text{obs}') - I_{ki}(\text{cal})|}{\sum |I_K(\text{obs})|} \quad (12)$$

$$R_P = \frac{\sum |y_i(\text{obs}) - y_i(\text{cal})|}{\sum |y_i(\text{obs})|} \quad (13)$$

$$R_{WP} = \frac{\sum |w_i(y_i(\text{obs}) - y_i(\text{cal}))|^2}{\sum w_i |y_i(\text{obs})|}^{1/2} \quad (14)$$

Em que I_k é a intensidade atribuída da k -ésima reflexão de Bragg ao fim do ciclo do refinamento. Nas equações acima os termos (obs) e (calc) são referentes aos valores observados e calculados, respectivamente. Na equação 12 o valor ('obs') é ressaltado em virtude da intensidade de Bragg (I_k) ser raramente observada diretamente; mas valores otimizados de I_k são obtidos do total das intensidades observadas em uma mistura de reflexões sobrepostas individualmente, de acordo com as razões destes no teste padrão calculado. A equação é função do número de contagens, utilizando o fator de ponderação $w(2\theta)$, onde: $w(\theta_i) = 1/[\text{variação de } y_i(\text{obs})] = 1/y_i(\text{obs})$. Por outro lado, este parâmetro é muito influenciado pela função escolhida para o ajuste do perfil do pico. Outro parâmetro a considerar é “*Goodness of fit*” (índice de qualidade de refinamento), χ , que inclui o número de variáveis sob refinamento:

$$S = \left[\frac{R}{N-P} \right]^{1/2} = \frac{R_{WP}}{R_{Exp}} \quad (15)$$

$$R_{Exp} = \left[\frac{N-P}{\sum_i w(2\theta_i) y_i^2 (obs)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (16)$$

Em que N é o número de observações P e o número de parâmetros. Em todos os casos deve-se considerar que um valor muito pequeno de χ pode ser devido a um alto valor de R_{Exp} , devido a tempos de recolhimento dos dados insuficientes, ou a um valor muito elevado de R_{WP} , que pode aparecer quando se tem uma baixa intensidade de radiação de fundo. Contudo, os valores obtidos por esses parâmetros constituem um guia eficiente para decidir se o ajuste é ou não satisfatório, mas em nenhum caso deve-se substituir a análise de um profissional familiarizado com este tipo de ajuste.

Os valores de R_{WP} para bons resultados são entre 2-10%, enquanto que os valores típicos obtidos variam entre 10-20%. Para avaliar a qualidade do ajuste compara-se o valor final de R_{WP} com o valor do erro esperado. O erro esperado é derivado do erro estatístico associado às intensidades medidas conforme mostrado na equação (51). Os fatores que modificam são as diferenças na forma dos picos, como largura e a estatística da radiação de fundo. R_{WP} é menos afetada pela estatística da radiação de fundo, sendo também um indicador importante, principalmente, da aproximação entre o modelo estrutural calculado e a estrutura real.

5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura é um equipamento versátil que permite a obtenção de informações morfológicas e químicas de diversas amostras. O seu funcionamento consiste em incidir um feixe fino de elétrons de alta energia na superfície da amostra onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletida e coletado por um detector que converte este sinal em imagem de BSE, ou seja, imagem de elétrons retro espalhados (LEBOURGEOIS et al., 2003) ou nesta interação a amostra emite elétrons produzindo imagem de ES (elétrons secundários).

As micrografias das composições ferritas estudadas neste trabalho foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura com microanálise, modelo Shimadzu SSX-550 ilustrado na figura 21, de resolução até 3,5 nm, ampliação 5-300.000 vezes, voltagem de aceleração na faixa 0,5-30 kV, além de metalizador modular de alto vácuo IC-50 para a preparação das amostras, pertencente ao laboratório de caracterização de materiais da UFRN.

Figura 21 - Microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo SSX-550 da Shimadzu com espectrômetro por energia dispersiva (microanálise) acoplado.



5.1.4 Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV)

A técnica do Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV) foi desenvolvida inicialmente por S. Foner por volta de 1955 (SAMPAIO et al., 2000), que utilizou a Lei de Faraday como princípio de funcionamento. O MAV é provavelmente o magnetômetro mais usado nos laboratórios de pesquisa e caracteriza-se pelo seu bom desempenho, baixo custo e simplicidade de funcionamento. Fazendo uma amostra vibrar a uma frequência f , induzir-se-á uma voltagem alternada nas bobinas de detecção (LIMA, 2007; FANCIO, 1999; SILVA et al., 2006). Esta voltagem é dada pela equação 17, por onde σ é momento magnético da amostra, G é função da geometria das bobinas de detecção e A é amplitude de vibração (SAMPAIO et al., 2000).

$$E = \sigma GA 2\pi f \cos(2\pi ft) \quad (17)$$

A amostra é fixada na extremidade de uma haste rígida e o campo é aplicado na direção de vibração. A outra extremidade da haste é fixada a um alto falante. Para o sinal de vibração que alimenta o alto falante usa-se uma senoide de amplitude 2 V com frequência de 70 Hz. Nas bobinas ocorre a variação, estas estão recebendo o campo fixo. Quando a amostra vibra e passa pelas bobinas, elas param de receber o campo já existente, e, então ocorre a variação do campo. Haja vista que, para se ter voltagem, tem que ter a variação do campo. A voltagem que é induzida nas bobinas, vai diretamente para o “lock-in”. Este sinal será proporcional ao movimento, amplitude e frequência de vibração. A magnitude do sinal induzido pela amostra nas bobinas captadoras

depende somente de suas propriedades magnéticas. O potencial induzido (voltagem) do amplificador “lock-in” e o campo magnético aplicado a partir de um gaussímetro vão para um computador. O gaussímetro trabalha de acordo com o efeito Hall. A partir da aquisição dos dados armazenados no computador obtém-se o gráfico do momento magnético da amostra em função de H (SAMPAIO et al., 2000).

Para obter as histereses das amostras estudadas neste trabalho utilizou-se como material de calibração o Ni. A calibração permite que seja feita a conversão do sinal medido em volts para magnetização em Am^2/Kg . Para o MAV, vale a pena destacar dois detalhes (SAMPAIO et al., 2000): um deles é que a medida de magnetização feita com o deslocamento da amostra permite eliminar outras contribuições que não as oriundas da amostra; o segundo é que a medida é realizada com o auxílio de detecção síncrona com o uso de um amplificador lock-in, o que proporciona um grande aumento de sensibilidade.

O MAV descrito neste trabalho foi desenvolvido com autonomia de medir $M \times T$ em um intervalo de temperatura de 77 a 650 K em campos magnéticos de até 15kOe. Além disso, o ciclo de histerese pode ser traçado em campos de -15 a 15 kOe na mesma faixa de temperatura. A Figura 22 ilustra o conjunto de componentes de medições que constituem o MAV montado e desenvolvido no Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos (LMMM) do Departamento de Física Teórica e Experimental (DFTE) da UFRN, sendo um sistema de baixo custo, mas com a mesma qualidade de medidas feitas por equipamentos comerciais similares.

Figura 22 - MAV montado e desenvolvido no Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos (LMMM) do Departamento de Física Teórica e Experimental (DFTE) da UFRN.



5.1.5 Analisador Vetorial de Redes (Network Analyzer)

No analisador de rede (HP 8712C, 1988), Figura 23, a fonte para excitação incide seu sinal no dispositivo teste. Quando o dispositivo está sendo excitado pela fonte, parte do sinal é refletido e parte transmitido. Num dispositivo de separação de sinais há uma comparação e, assim, os sinais incidentes, refletido e transmitido são comparados, seguindo para um receptor ou detector de modo a produzir um resultado final que se apresenta, seguindo para um receptor.

Figura 23 - Analisador de redes modelo HP 8714C.



O analisador de redes é um equipamento que pode aferir e testar vários dispositivos (HP 8712C, 1988), entre os quais citam-se: diplexadores, filtros, acopladores, pontes, divisores, combinadores, circuladores, atenuadores, adaptadores, cargas, circuitos abertos, curtos, cargas, cabos, linhas de transmissão, guias de onda, ressoadores, dielétricos, antenas, chaves, multiplexadores, misturadores, multiplicadores, moduladores e osciladores.

Dessa forma os dispositivos ativos e passivos podem ser checados e avaliados no que se refere, por exemplo, à sua impedância e sua resposta para a frequência que foi projetada. A impedância Z , constituída de parte real (resistência) e imaginária (reatância indutiva ou capacitiva) determina a relação entre a tensão e a corrente da fonte de excitação.

Nos equipamentos mais tradicionais a fonte é separada do receptor, compondo-se o sistema de dois módulos. São usados comumente osciladores tipo VCO e com sistemas de varredura sintetizados. A faixa de utilização destes equipamentos é função da capacidade ou não de se atingir frequências mais elevadas por parte do oscilador e também da capacidade do sistema de detecção.

No sistema de separação do sinal existe a medição da relação do sinal incidente que é formado por um divisor e um acoplador. O divisor é usualmente resistivo, não direcional e de banda

larga. O acoplador é direcional, de baixas perdas, boa isolamento e bem diretivo e com bom desempenho de tal modo que seja propício a captação de baixas frequências.

A segunda função do sistema de separação do sinal é a separação do sinal incidente do refletido na onda que incide sobre o dispositivo. Novamente o acoplador é aquele que seja direcional, tenha baixas perdas e alta isolamento de retorno. Como existe grande dificuldade de fazer este dispositivo em banda larga, pontes de impedância complexa são muito usadas para se medir reflexão porque elas podem trabalhar numa faixa muito larga de frequências.

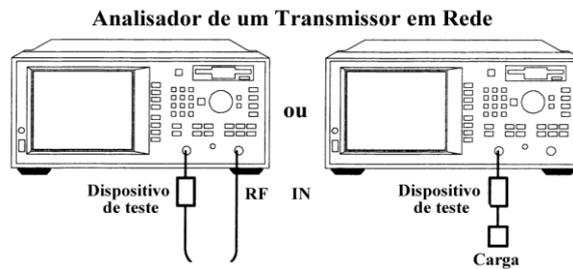
Os modernos medidores possuem fonte integrada com receptor e condição de amplitude e fase. Todos os dispositivos citados anteriormente estão embutidos no equipamento tendo-se com saída apenas os conectores de transmissão e recepção. Como complementação à medição tem-se um cabo padrão e um conector com carga, aberto e em curto-circuito para aferição e ajuste. Todos esses sistemas estão embutidos no analisador de redes HP 8714C, Figura 24 com varredura em frequência no intervalo de 300 KHz – 3 GHz.

Antes de qualquer medição se efetua a calibração do instrumento, sendo importante ser feita para cada frequência ou faixa de frequência a ser analisada. Na calibração é utilizada uma carga casada (50Ω), um curto-circuito e um circuito aberto. Esses componentes são padronizados e fornecidos pelo próprio fabricante como um kit de calibração. São componentes padronizados e pré-calibrados pelo fabricante. Chama-se esta técnica de calibração TRL (through-reflect-line) (MATSUO et al., 2001).

O processo de calibração é semi-automático com introdução e retirada dos componentes numa sequência lógica comandada pelo ANA (Automatic Network Analyser) e dando-se como concluída após a realização dos tópicos solicitados. Feito isto, as medições poderão ser efetuadas em função do tipo de dispositivo que se deseja medir.

No caso da antena de microfita será utilizada a configuração da direita da Figura 24, onde ela será o dispositivo sob teste (DUT) e a carga. Neste procedimento a impedância é calculada. Logicamente que ela não será constante e variará de acordo com a frequência ou faixa de frequências. Mas terá que ter um valor aproximado a 50Ω para a faixa ou frequência para qual foi projetada. Caso isto não ocorra, teremos um valor de SWR alto que acarretará em dano ao transmissor. Em caso da impedância não corresponder à expectativa, pode-se recorrer ao LMA ("last minut adjustments") onde "parafusos de sintonia", pequenos capacitores sintonizáveis, e outros dispositivos são acoplados à microfita para chegarmos ao ponto ótimo (MATSUO et al., 2001).

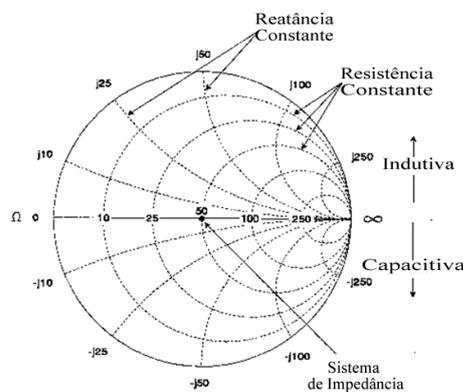
Figura 24 - Medição da impedância do patch de microfita com um elemento.



Esta dificuldade ocorre devido à magnitude milimétrica e centimétrica das microfitas. Este procedimento de ajuste em escala comercial se torna inviável. Outro problema que ainda não está equacionado para utilização computacional é o cálculo da impedância de entrada dos dispositivos em função de sua disposição física é o efeito da colocação do dispositivo quando embalado para sua apresentação final. Caixas de metal ou de outro material não podem interagir com a frequência de ressonância especificada. Em função do comando que se dá ao ANA - após a calibração, ou não - tem-se em seu visor digital uma carta de Smith que se pode levar o marcador até a frequência desejada na faixa escolhida.

Na carta de Smith temos as curvas de resistência constante e as curvas de reatância constante que podem ser positivas (+j) quando indutivas e negativas (-j) quando capacitivas. A parte indutiva está para cima do eixo e a capacitiva abaixo do eixo de referência observado na Figura 25. Exemplo de medição para num dispositivo sob teste (DUT) na Figura 25, testado numa faixa de frequência de 175 - 200 MHz obteve-se os seguintes valores: para $f = 175$ MHz, $R = 73,33 \Omega$ e $X_L = 18,62 \Omega$, tendo-se uma impedância final de $(73,332 + 18,622j)^{1/2} = 75,65 \Omega$. Como a reatância é indutiva (+18,62j), temos que $X_L = 2\pi fL$ (com f em Hz e L em Henry). $L = X_L/2\pi f$; $f = 175$ MHz = 175×10^6 Hz; $L = (18,62)/(2 \times 3,1416 \times 175 \times 10^6) = 16,9$ nH que é o valor tabulado automaticamente na quarta linha superior à direita do ANA.

Figura 25 - Carta de Smith.



As medições de impedância complexa podem ser realizadas nos formatos de carta de Smith ou magnitude de impedância (HP 8712C, 1988), ambos fornecendo os mesmos valores no conjunto de dados finais, tendo como diferença apenas o modo de visualização dos resultados enquanto se realizam as medidas. A aquisição dos dados armazenados na memória do analisador é feita pelo drive de disco flexível disponível no equipamento, ilustrado na Figura 24.

O arquivo dos dados fornecidos ao fim da leitura é plenamente possível de ser tratado por aplicativos como bloco de notas ou mesmo Microsoft Office Excel. A Figura 24 apresenta o equipamento utilizado neste trabalho para as medidas de impedância e, por conseguinte, obtenção da permeabilidade (μ) e perdas magnéticas ($\tan\delta$) dos toróides.

Alguns pesquisadores têm feito uso desse equipamento (analisador) para medições em toróides configurados como filtros passivos (HAHN, 1991), caso semelhante ao deste trabalho, e noutras configurações, como transformadores (FERREIRA; PEREIRA, 2006).

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Difrações de raio X (DRX)

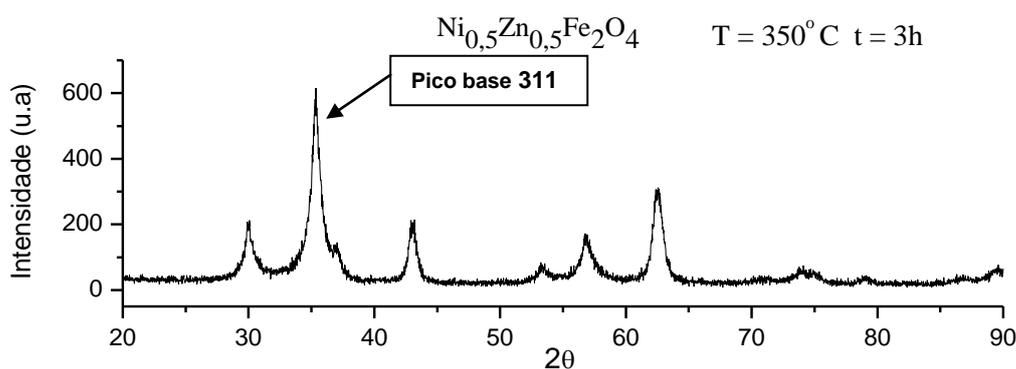
A análise de difratometria de raio X é considerada a principal análise em se tratando de materiais cerâmicos, pois os resultados obtidos apontarão para a verificação de uma síntese de alta qualidade (produtos monofásicos) ou se ocorreu formação de outros materiais (outros óxidos associados). A obtenção de materiais monofásicos está intimamente ligado a utilização de sistemas de cálculos estequiométricos apurados e também a uma metodologia de síntese adequada, considerando a estabilidade dos reagentes e produtos com respeito às etapas da síntese.

6.1.1 Análises de DRXs das amostras $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Nd}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,1; 0,2$ e $0,3$) calcinadas a 350°C durante 3 horas:

Os materiais obtidos pelo método dos citratos precursores constituídos nos sistemas de composições $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Nd}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,1; 0,2$ e $0,3$) após ser levado ao forno para ocorrer a degradação de parte da matéria orgânica até a temperatura de 350°C ($T = 350^\circ\text{C}$) durante 3 horas ($t = 3\text{h}$) foram analisados por difratometria de raio X (DRX).

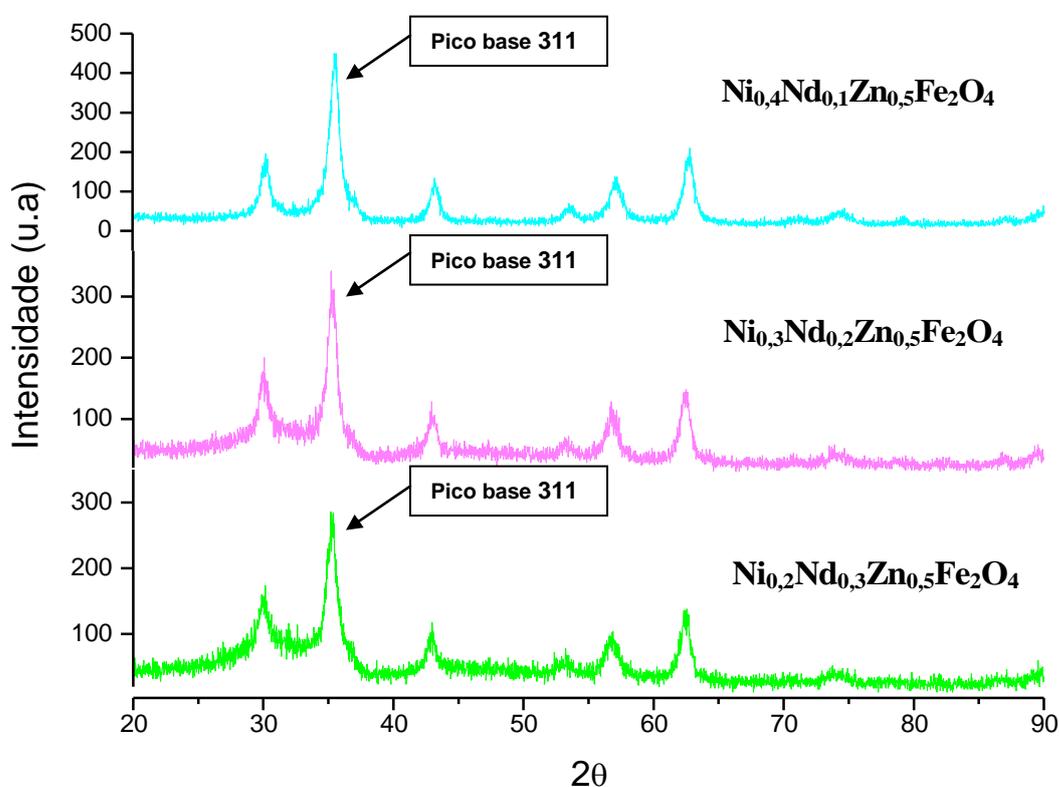
A seguir, na Figura 26, o difratograma de raios X da ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ obtida para a identificação quanto a sua estrutura cristalina na temperatura de 350°C e duração de 3 horas.

Figura 26 - Dados de difratometria de raio X referente ao sistema $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ do pó obtido pelo método de citrato precursor a $T = 350^\circ\text{C}$ e $t = 3\text{h}$.



Para o material obtido nas composições $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Nd}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,1; 0,2$ e $0,3$) na temperatura de 350°C e duração de 3 horas foram também analisados e identificados quanto a sua estrutura cristalina pelos difratogramas de raios X na Figura 27.

Figura 27 - Dados de difratometria de raio X referente ao sistema $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Nd}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,1; 0,2$ e $0,3$) dos pós obtido pelo método de citrato precursor a $T = 350^\circ\text{C}$ e $t = 3\text{h}$.



Os espectros de difratometria de raio X apresentados nas Figuras 26 e 27 para os sistemas $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Nd}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,1; 0,2$ e $0,3$) respectivamente possuem aspectos semelhantes, e este aspecto é notável para o sistema $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Nd}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,1; 0,2$ e $0,3$), Figura 27, apresentando o mesmo conjunto de picos correspondentes à formação da fase espinélio de ferrita, indicando que o método ou rota de síntese do citrato precursor é eficiente.

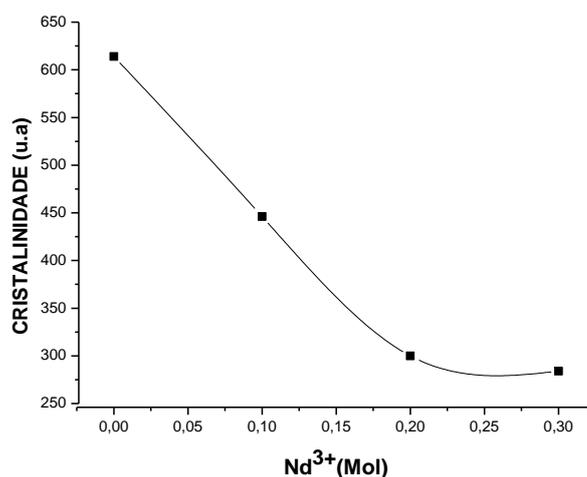
Como observado na Figura 27 ocorreram variações na intensidade do pico base [311] que será utilizado como referência para determinação do grau de cristalinidade das amostras. Outro aspecto observado é a variação do alargamento basal do pico [311] o qual está relacionado com o tamanho de cristalito das amostras. A Tabela 8 apresenta a variação da cristalinidade com o conteúdo de Nd^{3+} nas amostras a $350^\circ\text{C}/3\text{h}$.

Tabela 8 - Variação da cristalinidade com o conteúdo de Nd^{3+} nas amostras de ferritas a $350^\circ\text{C}/3\text{h}$.

Amostras	Cristalinidade (u.a.)
$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	614
$\text{Ni}_{0,4}\text{Nd}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	446
$\text{Ni}_{0,3}\text{Nd}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	300
$\text{Ni}_{0,2}\text{Nd}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	284

Com base na Tabela 8 foi montado um gráfico que é mostrado na Figura 28, com a variação da cristalinidade das amostras expressa em termos da intensidade do pico [311] em relação ao conteúdo de neodímio (Nd^{3+}).

Figura 28 - Variação da cristalinidade em relação ao incremento de Nd^{3+} nas amostras de ferritas a 350°C



Como observado no gráfico, o maior grau de cristalinidade é para a amostra $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e o de menor para a amostra $\text{Ni}_{0,2}\text{Nd}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ que está correlacionado ao incremento de íons Nd^{3+} . Há um decréscimo quase que linear à medida que se aumenta a composição de neodímio nas amostras.

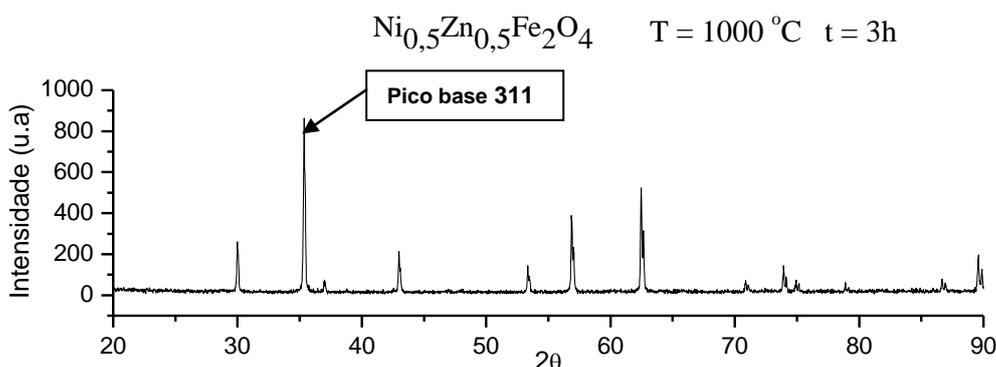
6.1.2 Análises de DRXs das amostras $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Nd}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,1; 0,2$ e $0,3$) sinterizadas a 1000°C durante 3 horas: ($T=350^\circ\text{C}$; $t=3\text{h}$)

O material que foi tratado a temperatura de 350°C durante o tempo de 3 horas dos sistemas de composições $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Nd}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,1; 0,2$ e $0,3$) foram prensados na

forma de pastilhas e sinterizados no forno por 3 horas, sob uma taxa de aquecimento de 2°C/min, na temperaturas de 1000°C e feitas as análises por difratometria de raio X (DRX).

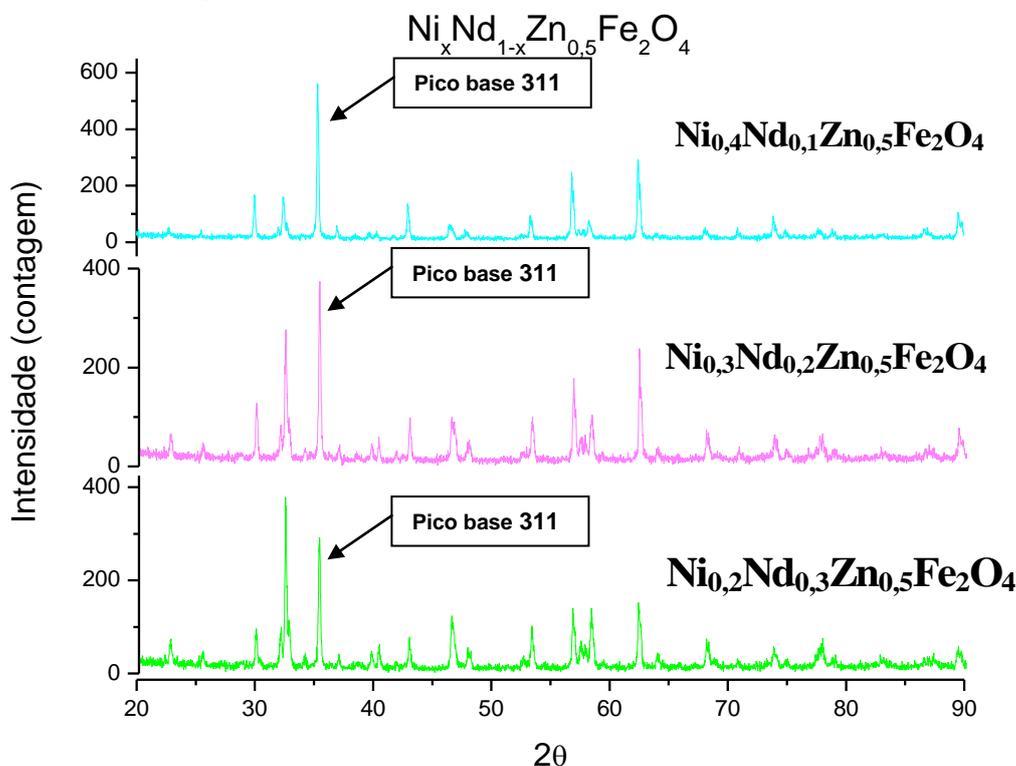
A Figura 29 mostra o difratograma de raios X da ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sinterizada 1000°C durante de 3 horas para a identificação quanto a sua estrutura cristalina.

Figura 29 - Dados de difratometria de raio X referente ao sistema $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ do pó obtido pelo método do citrato precursor a $T = 1000^\circ\text{C}$ e $t = 3\text{h}$.



Para o material obtido nas composições $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Nd}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,1; 0,2$ e $0,3$) sinterizado na temperatura de 1000°C e durante de 3 horas foram também analisados e identificados quanto a sua estrutura cristalina pelos difratogramas de raios X na Figura 30.

Figura 30 - Dados de difratometria de raio X referente ao $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Nd}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,1; 0,2$ e $0,3$) dos pós obtido pelo método de citrato precursor a $T = 1000^\circ\text{C}$ e $t = 3\text{h}$.



Como observados na Figura 30 ocorreram variações na intensidade do pico base [311] que está correlacionado com o grau de cristalinidade das amostras. Outro aspecto observado é a variação do alargamento basal do pico [311] o qual está relacionado com o tamanho de cristalito das amostras.

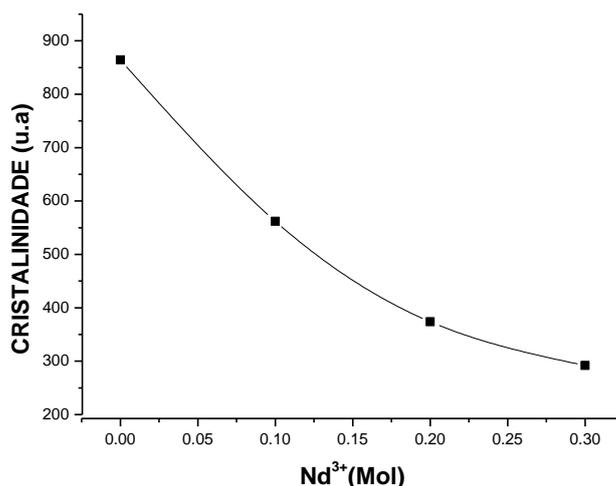
A Tabela 9 apresenta a variação da cristalinidade com o conteúdo de Nd^{3+} nas amostras de ferritas a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$.

Tabela 9 - Variação da cristalinidade com o conteúdo de Nd^{3+} nas amostras de ferritas a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$.

Amostras	Cristalinidade (u.a)
$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	864
$\text{Ni}_{0,4}\text{Nd}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	562
$\text{Ni}_{0,3}\text{Nd}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	374
$\text{Ni}_{0,2}\text{Nd}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	292

Com base na Tabela 9 foi montado um gráfico ilustrado na Figura 31 que demonstra a variação da cristalinidade das amostras, expressa em termos da intensidade do pico mais intenso em relação ao conteúdo de neodímio (Nd^{3+}).

Figura 31 - Variação da cristalinidade em relação ao incremento de Nd^{3+} nas amostras de ferritas a 1000°C



Como observado no gráfico da figura 31, o maior grau de cristalinidade é para a amostra $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e o de menor para a amostra $\text{Ni}_{0,2}\text{Nd}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ que está correlacionado ao incremento de Nd^{3+} . Há um decréscimo exponencial à medida que se aumenta a composição de

neodímio nas amostras. Foram observados a partir dos DRXs nas três composições uma fase secundária que será posteriormente destacada através dos dados obtidos do refinamento Rietveld.

6.2 Refinamento de raios X pelo método Rietveld

O Maud, programa de refinamento pelo método Rietveld, possibilita a substituição e redistribuição dos cátions do padrão utilizado para refino. Portanto, as proporções em relação aos íons presentes na estrutura $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Nd}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,3$), podem ser modificadas para uma melhor concordância do padrão e com as amostras de acordo com a variação da composição dos cátions para cada amostra em estudo.

O início do refinamento consiste em uma primeira projeção de distribuição, tendo assim os primeiros valores dos parâmetros de “RW” e “sig”, observando se estes parâmetros estão dentro dos valores. Assim foram feitas novas distribuição dos cátions na rede cristalina de acordo com o incremento da concentração do neodímio (Nd^{3+}) nas amostras.

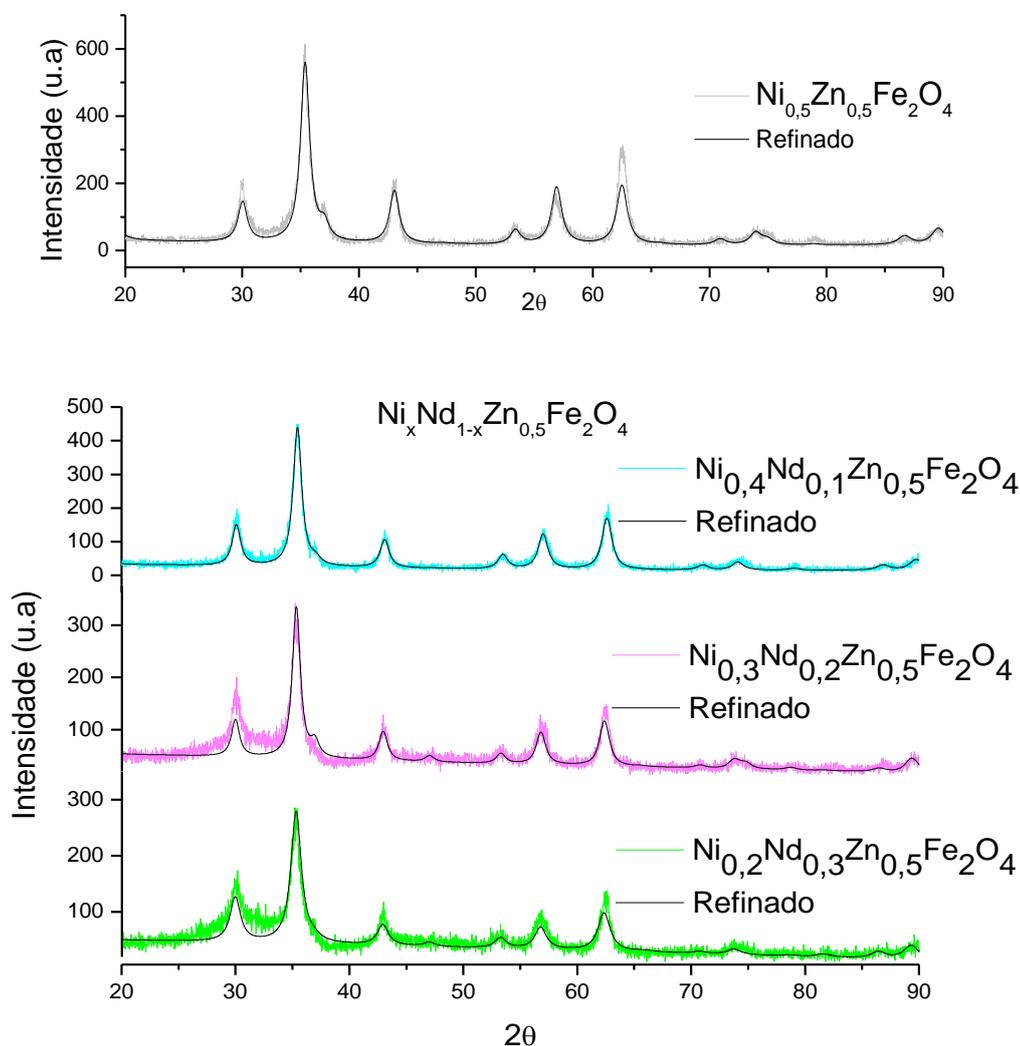
Para cada distribuição sugerida foi realizado o procedimento de refinamento acompanhado as variações dos parâmetros de ajuste “sig” e “Rw”. Este procedimento realiza-se a fim de verificar qual das possíveis distribuições de cátions no padrão, melhor se ajusta aos dados experimentais, e isto ocorre quando obtemos os menores valores dos parâmetros “sig” e “Rw”.

A seguir teremos os dados obtidos a partir do Refinamento de Raios X pelo Método Rietveld, com os menores valores dos parâmetros “sig” e “Rw” e a distribuição dos cátions na rede cristalina de acordo com o incremento da concentração do neodímio (Nd^{3+}) nas amostras a 350° e 1000°C.

6.2.1 Refinamento das amostras $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Nd}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (x = 0,1; 0,2 e 0,3) calcinadas a 350° C durante 3 horas: (T=350° C; t=3h)

A Figura 32 mostra o ajustamento do padrão (linha de cor preta) aos resultados experimentais (linhas de diferentes cores) para as amostras $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Nd}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (x = 0,1; 0,2 e 0,3) ao término do procedimento de refinamento Rietveld.

Figura 32 - Ajustamento do padrão aos resultados experimentais para as amostras $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Nd}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,1; 0,2$ e $0,3$) pelo refinamento Rietveld.



Os difratogramas apresentaram sobreposição com o refinamento dos espectros indicando a formação de fase ferrita do tipo espinélio, evidenciada pelo aparecimento do pico principal $2\theta = 35,3^\circ$, característico das ferritas cúbicas pertencentes ao grupo espacial $Fd3m:1$. A estrutura apresenta características de espinélio inverso, devido ao posicionamento dos íons na rede cristalina. Os espectros de difratometria de raio Xe o refinamento apresentam boa concordância entre os picos experimental e o espectro teórico.

A partir do ajustamento das linhas observadas na Figura 32, através do processo de refinamento pelo método Rietveld utilizando o programa Maud, foram obtidos a seguinte distribuição dos cátions na rede cristalina demonstrada na Tabela 10.

Tabela 10 - Parâmetros de refinamento para distribuição de cátions na rede cristalina por cela unitária da ferrita a 350° C.

FERRITA	Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄	Ni_{0,4}Nd_{0,1}Zn_{0,5}Fe₂O₄	Ni_{0,3}Nd_{0,2}Zn_{0,5}Fe₂O₄	Ni_{0,2}Nd_{0,3}Zn_{0,5}Fe₂O₄
Fe³⁺Tet.*	4	0,8	1,6	2,4
Ni²⁺Tet.	0	3,2	2,4	1,6
Zn²⁺Tet.	4	4	4	4
Nd³⁺Tet.	0	0	0	0
Fe³⁺Oct.*	12	15,2	14,4	13,6
Ni²⁺Oct.	4	0	0	0
Zn²⁺Oct	0	0	0	0
Nd³⁺Oct.	0	0,8	1,6	2,4
RW*	19.2357	18.1967	19.1008	18.1660
Sig*	1.3875	1.1951	1.3505	1.1459

*Tet. = Sítios Tetraédricos; *Oct. = Sítios Octaédricos; *RW e *Sig = Parâmetros de ajustes

De acordo com os dados obtidos pelo refinamento Rietveld e dos ajustes dos parâmetros analisados mostrado na tabela 10, observa-se uma preferência dos íons Nd³⁺ em competir com os íons Fe³⁺ nos sítios octaédricos.

Pode-se observar pela Figura 32 que os dados experimentais apresentam apenas os picos constantes no padrão observado para o espinélio de ferritas, caracterizando produtos monofásicos. Observa-se também que o processo de refinamento ajustou-se de forma bastante aceitável aos dados experimentais, conseguindo uma boa cobertura dos picos, respeitando os posicionamentos e os alargamentos basais.

6.2.1.1 Parâmetro de Cella (PC) unitária das amostras de ferritas sintetizadas a 350° C

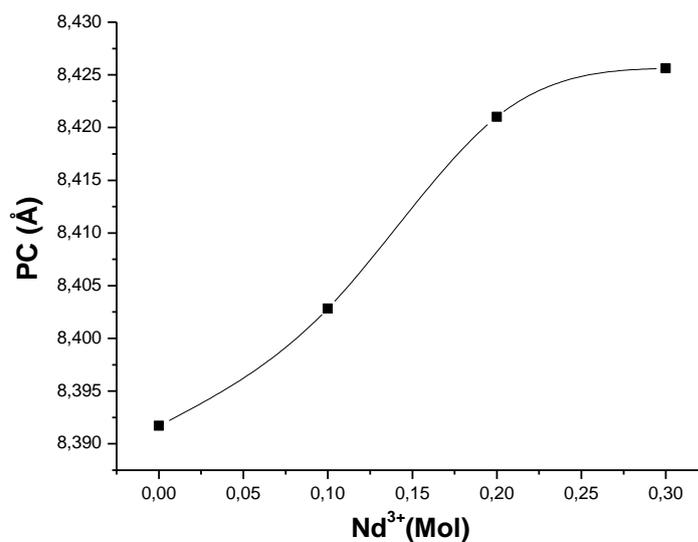
A Tabela 11 apresenta a variação do parâmetro de cela unitária (PC) com o conteúdo de Nd³⁺ nas amostras.

Tabela 11 - Relação da composição de Nd^{3+} ao parâmetro de cela unitária (PC) das amostras de ferritas sintetizadas a 350°C .

Amostras	PC (Å)
$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8.39
$\text{Ni}_{0,4}\text{Nd}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8.40
$\text{Ni}_{0,3}\text{Nd}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8.42
$\text{Ni}_{0,2}\text{Nd}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8.43

Como observado na Tabela 11, com o incremento de Nd^{3+} nas amostras ocorre um aumento do parâmetro de cela unitária. Com base nesta tabela foi montado um gráfico ilustrado na Figura 33.

Figura 33 - Variação do parâmetro de cela unitária (Å) com o incremento de Nd^{3+} .



Como observado no gráfico da Figura 33 ocorre um aumento do parâmetro de cela unitária com o aumento do teor de Nd^{3+} , podendo estar associado ao raio do íon Nd^{3+} que é maior do que o raio do íon Ni^{2+} .

6.2.1.2 Tamanho de Cristalito (Tc) das amostras de ferritas sintetizadas a 350° C

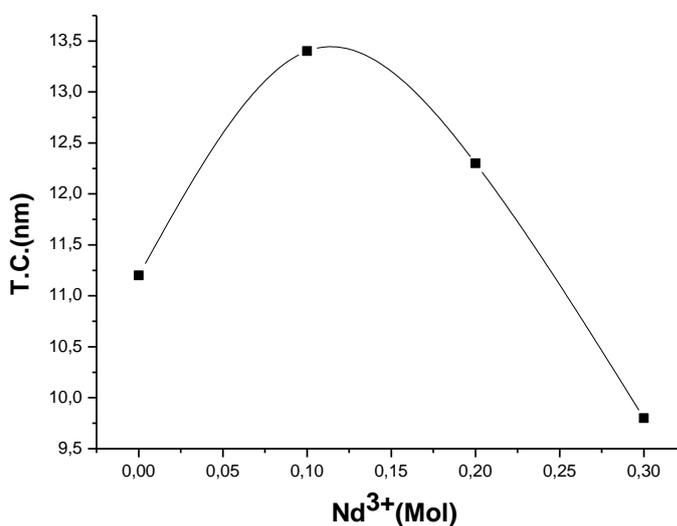
A Tabela 12 apresenta a variação do tamanho de cristalito (Tc) com o conteúdo de Nd^{3+} nas amostras a 350° C.

Tabela 12 - Relação da composição de Nd^{3+} ao tamanho de cristalito (Tc) das amostras de ferritas sintetizadas a 350° C.

Amostras	Tc (nm)
$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	11,2
$\text{Ni}_{0,4}\text{Nd}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	13,4
$\text{Ni}_{0,3}\text{Nd}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	12,3
$\text{Ni}_{0,2}\text{Nd}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	9,8

Observa-se na Tabela 12 que as partículas do pó possuem dimensões nanométricas nesta temperatura. Com base na Tabela 12 foi montado o gráfico representado na Figura 34.

Figura 34 - Variação do tamanho de cristalito (nm) com o incremento de Nd^{3+} .

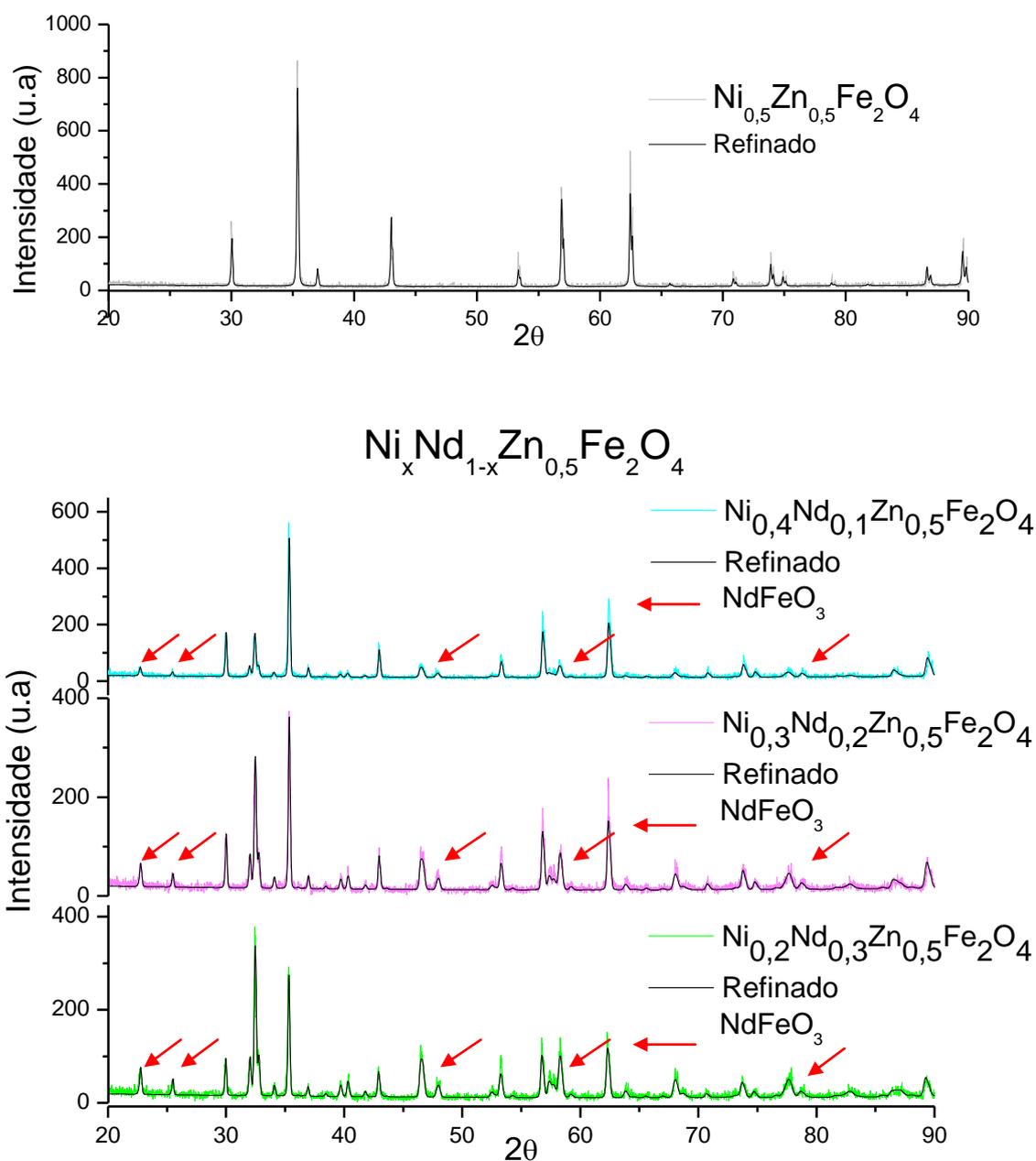


Como observado no gráfico da Figura 34 apenas na amostra $\text{Ni}_{0,4}\text{Nd}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ocorre um aumento do tamanho de cristalito com o incremento de Nd^{3+} e para as demais amostras com Nd^{3+} ocorre uma diminuição progressiva.

6.2.2 Refinamento das amostras $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Nd}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,1; 0,2$ e $0,3$) calcinadas a 1000°C durante 3 horas: ($T=1000^\circ\text{C}$; $t=3\text{h}$)

A Figura 35 mostra o ajustamento do padrão (linha de cor preta) aos resultados experimentais (linhas de diferentes cores) para as amostras $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Ni}_{0,4}\text{Nd}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Ni}_{0,3}\text{Nd}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{0,2}\text{Nd}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ao término do procedimento de refinamento Rietveld.

Figura 35 - Ajustamento do padrão aos resultados experimentais para as amostras $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Nd}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,1; 0,2$ e $0,3$) pelo refinamento Rietveld.



Observar-se que as amostras de composição $Ni_{0,5-x}Nd_xZn_{0,5}Fe_2O_4$ ($x = 0,1; 0,2$ e $0,3$), apresentam além da fase ferrita, também uma fase secundária, destacada pelas setas vermelhas na Figura 35 para as composições $Ni_{0,4}Nd_{0,1}Zn_{0,5}Fe_2O_4$; $Ni_{0,3}Nd_{0,2}Zn_{0,5}Fe_2O_4$; $Ni_{0,2}Nd_{0,3}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, identificada de acordo com o refinamento de Rietveld como sendo $NdFeO_3$, confirmado através do padrão deste óxido no processo de refinamento.

A partir do ajustamento das linhas observadas na Figura 35, através do processo de refinamento pelo método Rietveld utilizando o programa Maud, foram obtidos os melhores valores de Sig e RW de acordo com a distribuição já determinada a $350^\circ C$ dos cátions na rede cristalina demonstrada na Tabela 13 a seguir.

Tabela 13 - Parâmetros de refinamento para distribuição de cátions na rede cristalina por cela unitária unitária da ferrita a $1000^\circ C$.

FERRITA	$Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$	$Ni_{0,4}Nd_{0,1}Zn_{0,5}Fe_2O_4$	$Ni_{0,3}Nd_{0,2}Zn_{0,5}Fe_2O_4$	$Ni_{0,2}Nd_{0,3}Zn_{0,5}Fe_2O_4$
Fe³⁺Tet.*	4	0,8	1,6	2,4
Ni²⁺Tet.	0	3,2	2,4	1,6
Zn²⁺Tet.	4	4	4	4
Nd³⁺Tet.	0	0	0	0
Fe³⁺Oct.*	12	15,2	14,4	13,6
Ni²⁺Oct.	4	0	0	0
Zn²⁺Oct	0	0	0	0
Nd³⁺Oct.	0	0,8	1,6	2,4
RW*	17.1257	18.3467	19.7128	18.0160
Sig*	1.2875	1.2151	1.3708	1.1389

*Tet. = Sítios Tetraédricos; *Oct. = Sítios Octaédricos; *RW e *Sig = Parâmetros de ajustes

6.2.2.1 Parâmetro de Cella (PC) unitária das amostras de ferritas sintetizadas a $1000^\circ C$

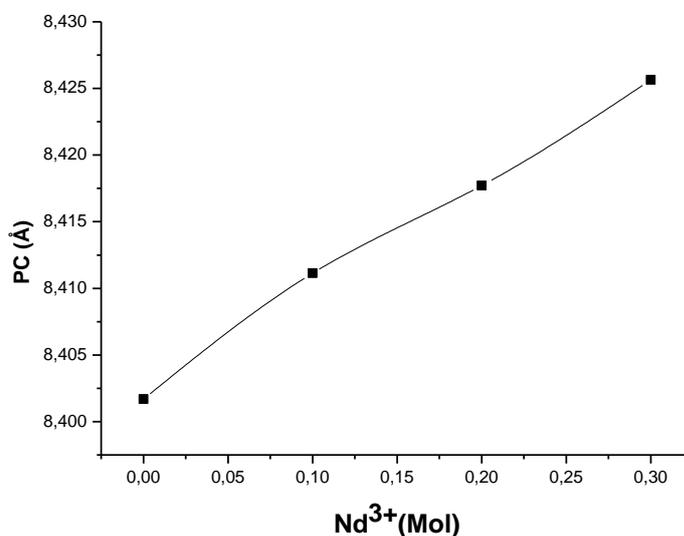
A Tabela 14 apresenta a variação do parâmetro de cela unitária (PC) com o conteúdo de Nd^{3+} nas amostras a $1000^\circ C$.

Tabela 14 - Relação da composição de Nd^{3+} ao parâmetro de cela unitária (PC) das amostras de ferritas sintetizadas a 1000°C .

Amostras	PC (Å)
$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8.40
$\text{Ni}_{0,4}\text{Nd}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8.41
$\text{Ni}_{0,3}\text{Nd}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8.42
$\text{Ni}_{0,2}\text{Nd}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8.43

Como já foi observado nas composições a 350°C , com o incremento dos íons Nd^{3+} nas amostras agora a 1000°C , ocorre um aumento do parâmetro de cela unitária. Com base nesta tabela foi montado um gráfico ilustrado na figura 36.

Figura 36 - Variação do parâmetro de cela unitária (Å) com o incremento dos íon Nd^{3+} .



Observa-se novamente que ocorre um aumento do parâmetro de cela unitária com o aumento do teor de neodímio, isto associado ao raio do íon Nd^{3+} que é maior do que o do Ni^{2+} .

6.2.2.2 Tamanho de Cristalito (Tc) das amostras sintetizadas a 1000° C

A Tabela 15 apresenta a variação do tamanho de cristalito (Tc) com o conteúdo de Nd³⁺ nas amostras a 1000° C.

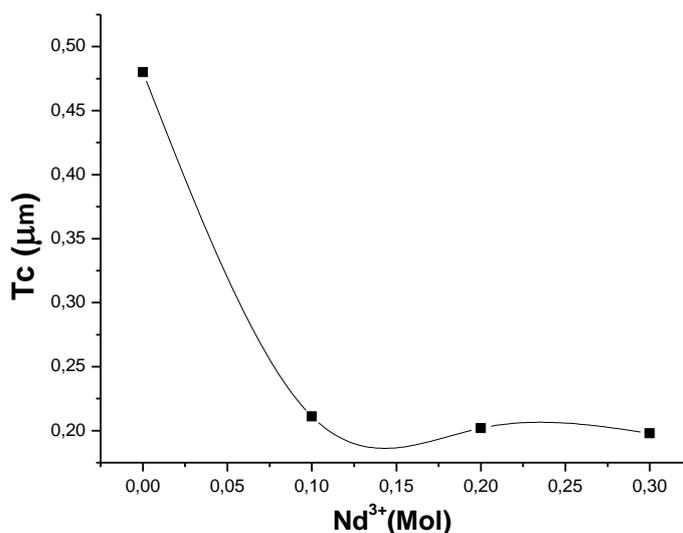
Tabela 15 - Relação da composição de Nd³⁺ ao tamanho de cristalito (Tc) das amostras de ferritas sintetizadas a 1000° C.

Amostras	Tc (μm)
Ni _{0,5} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄	0,480
Ni _{0,4} Nd _{0,1} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄	0,211
Ni _{0,3} Nd _{0,2} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄	0,202
Ni _{0,2} Nd _{0,3} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄	0,198

Observa-se na Tabela 15 e comparando com as amostras a 350°C/3h, as partículas do pó passam a possuir dimensões em ordem de micrômetro em todas as composições. Esse aumento relativo no tamanho dos cristais ocorre devido ao efeito de difusão entre os mesmos, que aumenta em altas temperaturas, favorecendo a coalescência entre os grãos, formando grãos maiores. Os tamanhos médios dos cristais são concordantes com a maior definição e intensidade dos picos de raios X, ou seja, existe alta correlação com os dados obtidos pelo método de refinamento.

Com base na Tabela 15 foi montado o gráfico representado na Figura 37.

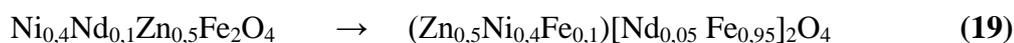
Figura 37 - Variação do tamanho de cristalito (Tc) com o incremento dos íons Nd³⁺



Como observado no gráfico da Figura 37 a amostra $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ é a que possui o maior valor de tamanho de cristalito e com o incremento do conteúdo de Nd^{3+} ocorre uma diminuição significativa na amostra $\text{Ni}_{0,4}\text{Nd}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e uma pequena diminuição para as demais amostras.

De acordo com os dados obtidos através do refinamento das amostras destacados nas Tabelas 10 e 13 que apresentam os parâmetros estruturais das ferritas de composição $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Nd}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,1; 0,2$ e $0,3$) obtidos do arquivo padrão utilizado para o refinamento das amostras a 350 e $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$. Os parâmetros estruturais indicam que as ferritas cristalizam na estrutura cúbica com grupo espacial $Fd-3m:1$. Os dados indicam que as ferritas possuem a estrutura do espinélio tipo inverso, ou seja, os íons metálicos trivalentes como Nd^{3+} ocupam posições octaédricas, forçando o ferro a sair da posição octaédrica para posições tetraédricas, (AMIN; NEWNHAM, 1992).

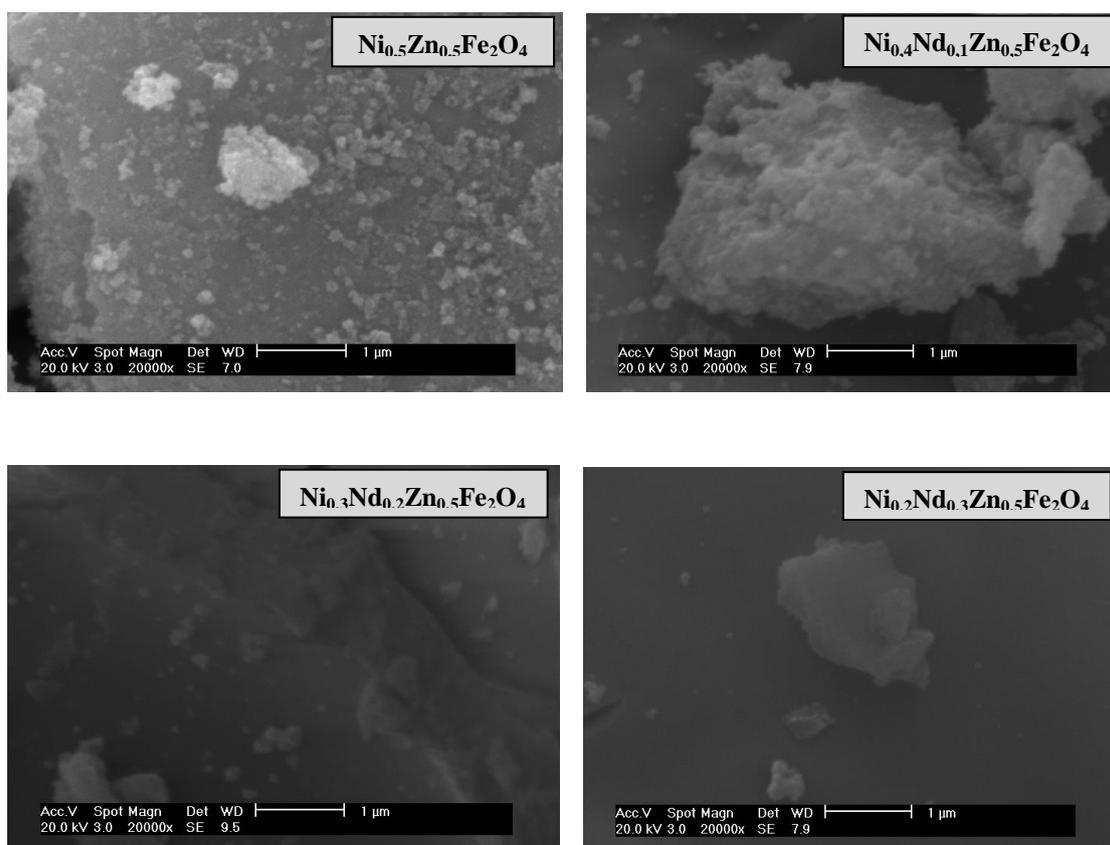
Assim, de acordo com o refinamento de Rietveld as estruturas da fase ferrita para as composições $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Nd}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,1; 0,2$ e $0,3$) são:



6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 38 representa as imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de ferritas $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Ni}_{0,4}\text{Nd}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Ni}_{0,3}\text{Nd}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Ni}_{0,2}\text{Nd}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ calcinadas a $350^\circ\text{C}/3\text{h}$, sob ampliação 20000x.

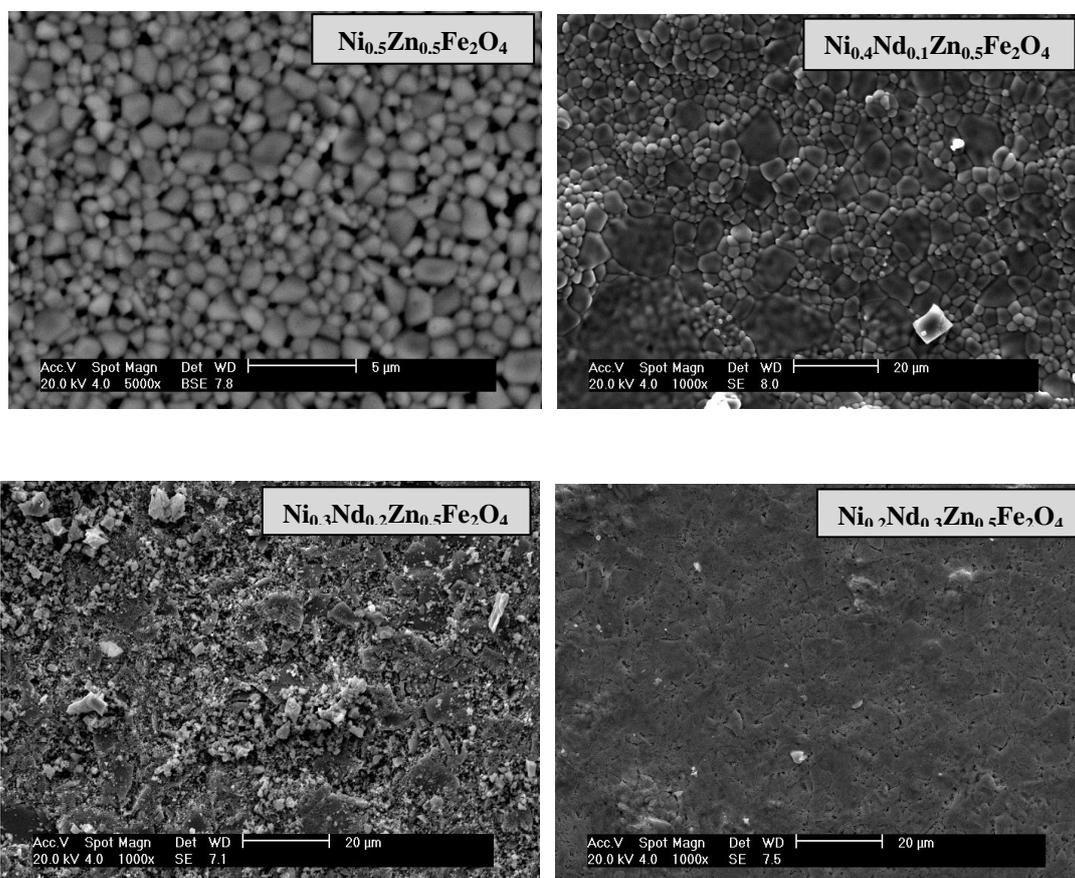
Figura 38 – Micrografias eletrônicas de varredura das composições $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Ni}_{0,4}\text{Nd}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Ni}_{0,3}\text{Nd}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Ni}_{0,2}\text{Nd}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ calcinadas a $350^\circ\text{C}/3\text{h}$ sob ampliação de 20000x.



Constata-se a formação de partículas pequenas, o que contribui para a formação de aglomerados, devido às interações de Van der Waals.

A Figura 39 representa as imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de ferritas $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Ni}_{0,4}\text{Nd}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Ni}_{0,3}\text{Nd}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Ni}_{0,2}\text{Nd}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sinterizadas a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$, sob ampliação de 1000x e 5000x.

Figura 39 – Micrografia eletrônica de varredura da composição $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Ni}_{0,4}\text{Nd}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Ni}_{0,3}\text{Nd}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Ni}_{0,2}\text{Nd}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sinterizadas a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$, sob ampliação de 1000x e 5000x.

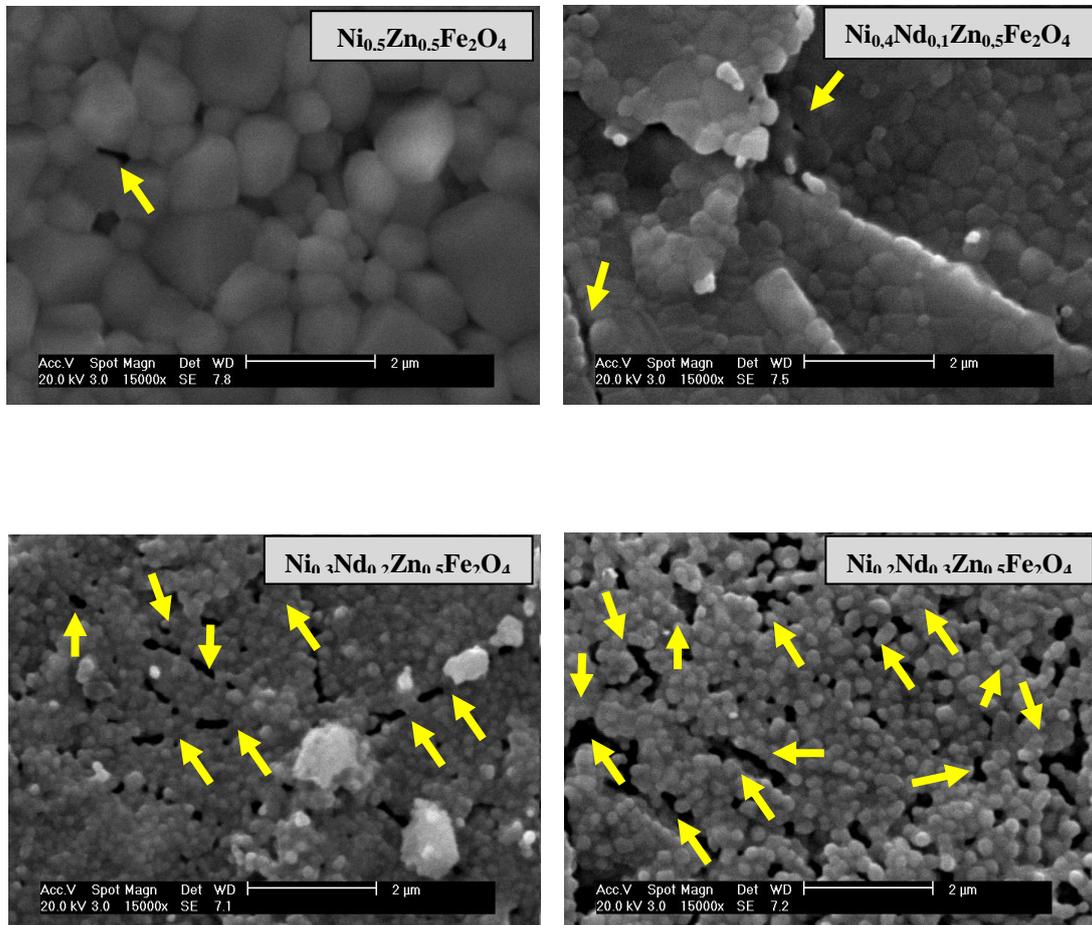


Com a sinterização a 1000°C , a micrografia da amostra $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ apresenta-se com morfologia quase esférica homogênea e com tamanho de partículas inferiores a $5\mu\text{m}$, em concordância ao resultado do refinamento Rietveld que mostrou um tamanho médio de cristalito de aproximadamente $0,480\mu\text{m}$, destacado na Tabela 15.

Devido ao processo de sinterização a 1000°C , é possível visualizar nas micrografias das amostras ($\text{Ni}_{0,4}\text{Nd}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Ni}_{0,3}\text{Nd}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Ni}_{0,2}\text{Nd}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) na Figura 39 que estas apresentaram uma homogeneidade ocasionado ao crescimento dos grãos através da eficaz difusão iônica e que os tamanhos médios de partículas em torno de $0,20\mu\text{m}$ que concordam mais uma vez com os valores obtido pelo refinamento de Rietveld que variou entre $0,198$ a $0,211\mu\text{m}$ nas amostras citadas anteriormente e destacadas na Tabela 15.

A Figura 40 representa as imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Ni}_{0,4}\text{Nd}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Ni}_{0,3}\text{Nd}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Ni}_{0,2}\text{Nd}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sinterizadas a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$, sob ampliação de 15000x.

Figura 40 – Micrografia eletrônica de varredura da composição $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$; $Ni_{0,4}Nd_{0,1}Zn_{0,5}Fe_2O_4$; $Ni_{0,3}Nd_{0,2}Zn_{0,5}Fe_2O_4$; $Ni_{0,2}Nd_{0,3}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ sinterizadas a $1000^\circ C/3h$, sob ampliação de 15000x.

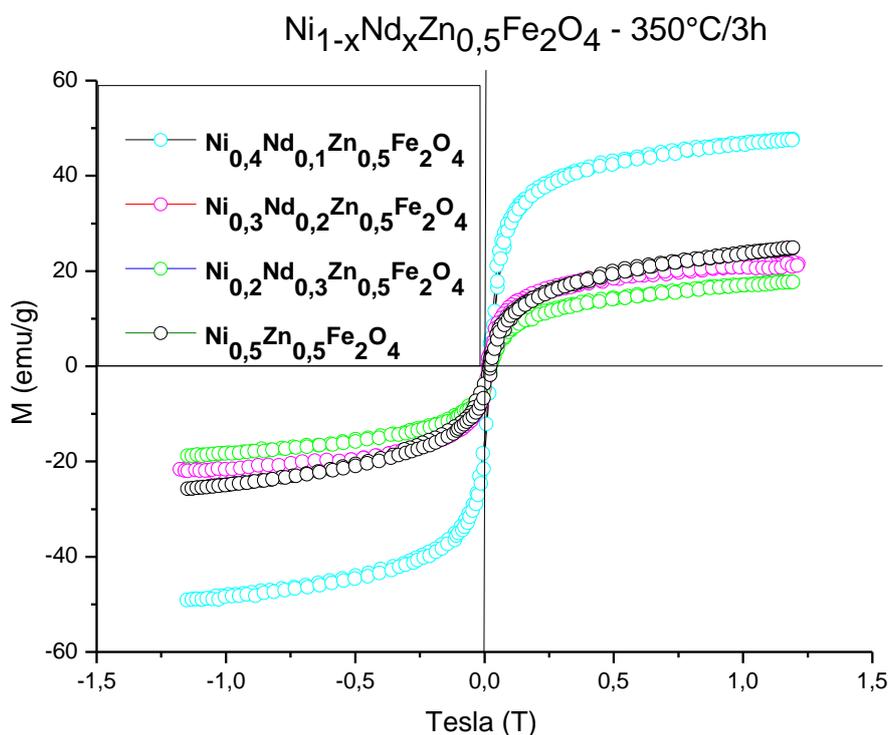


Observa-se a formação de uma microestrutura com grãos anormais, que se distribuem entre os pequenos grãos em torno de $5 \mu m$ e outros grãos com tamanhos até quatro vezes maiores, tornando a morfologia não uniforme, além de exibir um aumento progressivo da concentração de poros abertos, destacados através das setas em amarelo, ao passo que se aumenta a concentração de neodímio nas amostra $Ni_{0,4}Nd_{0,1}Zn_{0,5}Fe_2O_4$; $Ni_{0,3}Nd_{0,2}Zn_{0,5}Fe_2O_4$; $Ni_{0,2}Nd_{0,3}Zn_{0,5}Fe_2O_4$; respectivamente.

6.4 Análise Magnética (MAV)

Na Figura 41 são apresentadas as curvas de histerese das amostras obtidas experimentalmente das ferritas de composição $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Nd}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,1; 0,2$ e $0,3$) a $350^\circ\text{C}/3\text{h}$.

Figura 41 – Histereses das amostras obtidas experimentalmente das ferritas de composição $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Nd}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,1; 0,2$ e $0,3$) a $350^\circ\text{C}/3\text{h}$.



As amostras apresentaram curvas de histerese bastante estreitas como representado na Figura 41, com valores de M_r (magnetização remanente) e H_c (campo coercivo) muito baixos que caracterizam materiais magnéticos “moles” ou “macios”. Estes materiais apresentam aplicações em diferentes tipos de equipamentos de alta frequência, como por exemplo, em equipamentos de telefonia, em chips de computadores dentre outros.

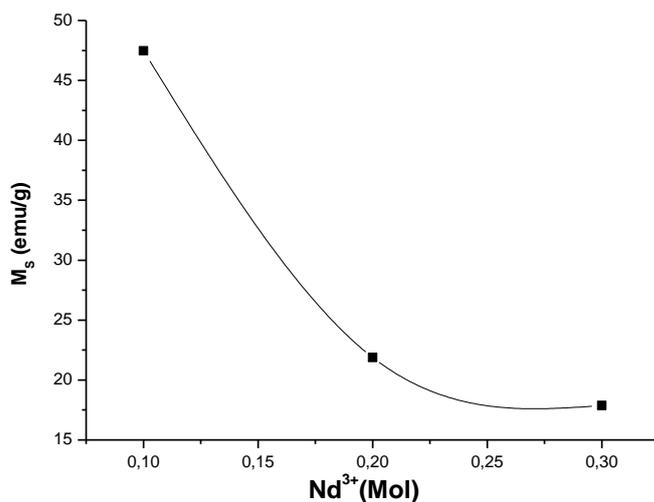
A Tabela 16 apresenta a variação da magnetização de saturação experimental (M_s) com o incremento do conteúdo de Nd^{3+} nas amostras.

Tabela 16 - Relação da composição de Nd^{3+} e da magnetização de saturação experimental (M_s) para as ferritas $Ni_{0,5-x}Nd_xZn_{0,5}Fe_2O_4$ ($x = 0,1; 0,2$ e $0,3$) a $350^\circ C/3h$.

Amostras	M_s (emu/g)
$Ni_{0,4}Nd_{0,1}Zn_{0,5}Fe_2O_4$	47,72
$Ni_{0,3}Nd_{0,2}Zn_{0,5}Fe_2O_4$	21,88
$Ni_{0,2}Nd_{0,3}Zn_{0,5}Fe_2O_4$	17,88

Com base na tabela 16 foi montado o gráfico representado na figura 42.

Figura 42 - Variação da magnetização de saturação experimental em relação ao incremento de Nd^{3+} na composição das ferritas a $350^\circ C$.



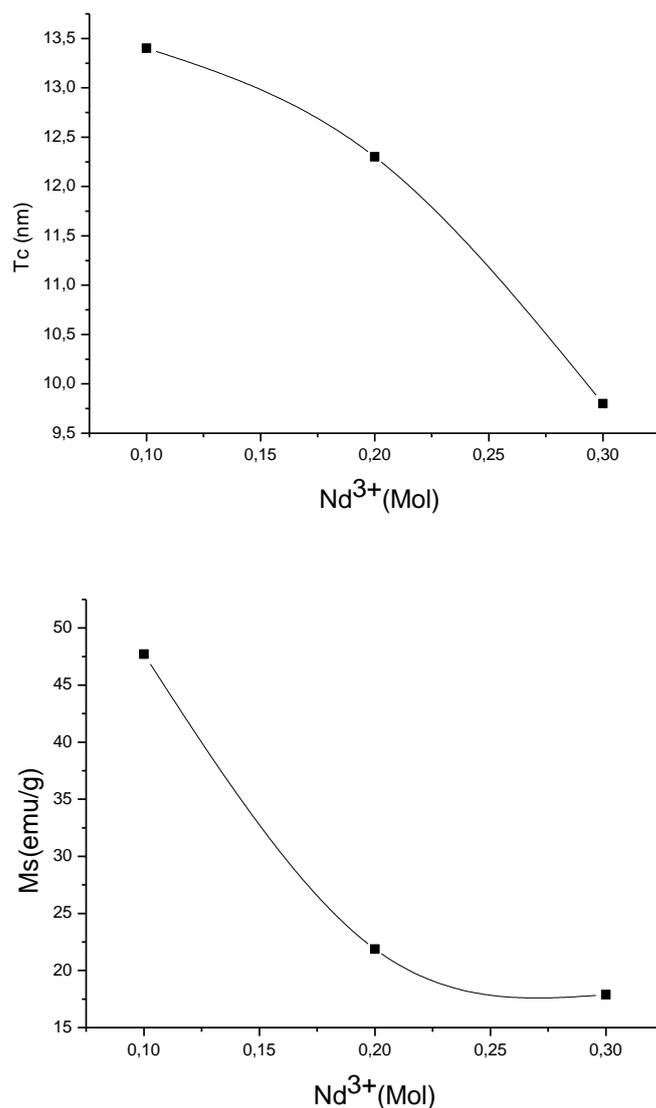
Como podemos observar a partir do comportamento do gráfico na Figura 42, a amostra $Ni_{0,4}Nd_{0,1}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ obteve a maior magnetização de saturação (47,72 emu/g) em relação às amostras $Ni_{0,3}Nd_{0,2}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ e $Ni_{0,2}Nd_{0,3}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, que apresentaram magnetização de 21,88 e 17,88 emu/g, respectivamente. Como já foi demonstrado anteriormente com o refinamento por Rietveld, os tamanhos médios de cristalitos das amostras $Ni_{0,4}Nd_{0,1}Zn_{0,5}Fe_2O_4$; $Ni_{0,3}Nd_{0,2}Zn_{0,5}Fe_2O_4$; $Ni_{0,2}Nd_{0,3}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ variaram entre 12,3, 13,4 e 9,8 nm respectivamente.

Portanto ao passo que o tamanho de cristalito (T_c) diminui, ocorre uma diminuição da magnetização. Tal fato corrobora com a literatura que afirma que partículas de dimensões muito pequenas, não bem definidos, em torno de 100 nm abaixo do tamanho crítico, não ocorre a

formação de domínios magnéticos e assim a magnetização é explicada por rotação coerente dos momentos magnéticos.

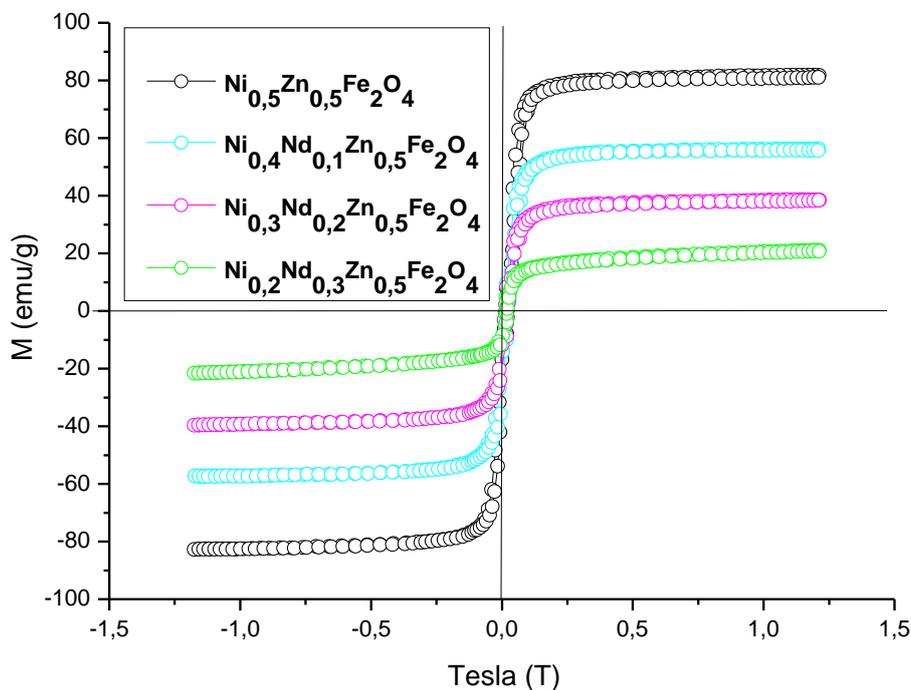
A Figura 43, a seguir, representa gráficos que demonstram esta relação de proporcionalidade entre o tamanho de cristalito (T.C.) e magnetização (Ms).

Figura 43 - Relação de proporcionalidade entre o tamanho de cristalito (Tc) e magnetização (Ms) a 350° C. das amostras de ferritas com o incremento do Nd^{3+} .



Na Figura 44 são apresentadas as curvas de histereses das amostras obtidas experimentalmente das ferritas de composição $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Nd}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,1; 0,2$ e $0,3$) a 1000°C/3h.

Figura 44 – Histereses das amostras obtidas experimentalmente das ferritas de composição $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Nd}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,1; 0,2$ e $0,3$) a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$.



A Tabela 17 a seguir apresenta a variação da magnetização de saturação (M_s) com o aumento da concentração de neodímio (Nd^{3+}) nas amostras.

Tabela 17 - Relação da composição de Nd^{3+} e da magnetização de saturação experimental (M_s) para as ferritas $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Nd}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,1; 0,2$ e $0,3$) a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$.

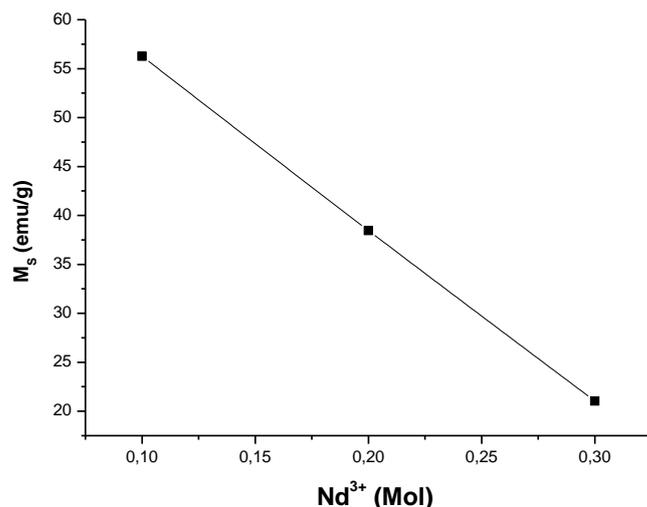
Amostras	M_s (emu/g)
$\text{Ni}_{0,4}\text{Nd}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	56,24
$\text{Ni}_{0,3}\text{Nd}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	38,46
$\text{Ni}_{0,2}\text{Nd}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	21,03

Como observado na Tabela 17, constata-se um pequeno aumento nas magnetizações em todas as composições com íons Nd^{3+} ($\text{Ni}_{0,4}\text{Nd}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Ni}_{0,3}\text{Nd}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Ni}_{0,2}\text{Nd}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) comparadas as calcinadas a $350^\circ\text{C}/3\text{h}$. Este comportamento já era esperado a temperatura de 1000°C , pois nesta temperatura as partículas são maiores, devido ao efeito de difusão provocado pelo aumento da temperatura acima da temperatura de calcinação e com este aumento ocorre à formação de multidomínios, explicando o aumento na magnetização. A confirmação destas dimensões de partículas, agora em ordem de micrometros, já foram relatados

anteriormente através dos valores estimados pelo refinamento de Rietveld em torno de 0,211, 0,202 e 0,1980 μm para as composições $\text{Ni}_{0,4}\text{Nd}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Ni}_{0,3}\text{Nd}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Ni}_{0,2}\text{Nd}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, respectivamente.

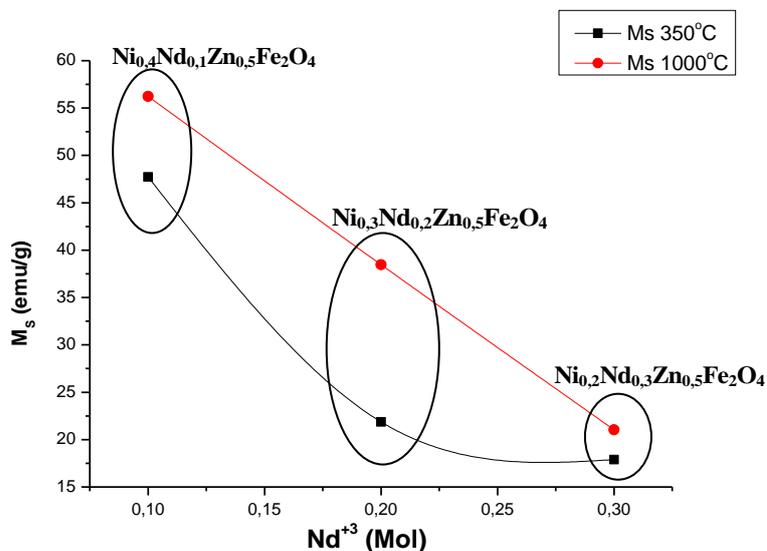
Com base na Tabela 17 foi montado o gráfico representado na Figura 45.

Figura 45 - Variação da magnetização de saturação experimental em relação ao incremento de Nd^{3+} na composição das ferritas a 1000°C



É mostrado na Figura 46 os dados obtidos da magnetização de saturação em relação ao aumento da concentração de neodímio (Nd^{3+}) na ferrita $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Nd}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,1; 0,2$ e $0,3$), onde podemos observar uma diminuição progressiva dos valores de magnetização em relação ao aumento da concentração de íons Nd^{3+} em todas as amostras nas temperatura de 350 e 1000°C .

Figura 46 – Magnetização de saturação das ferritas $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Nd}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,1; 0,2$ e $0,3$) a 350 e 1000°C .



A variação da concentração de neodímio na estrutura provocou uma diminuição do valor da magnetização de saturação com a diminuição da concentração de níquel no sistema. Esta variação de magnetização de saturação, M_s , depende da distribuição dos cátions na rede espinélio. Os íons Ni^{2+} e Nd^{3+} têm preferência por posições octaédricas enquanto que os íons Zn^{2+} possuem energia de ligação mais forte para ocupar sítios tetraédricos.

De acordo com o momento magnético, ou seja, número de spins desemparelhados dos íons substituintes, estes contribuem para a magnetização do material. O Ni^{2+} tem configuração $3d^8$ com 2 elétrons desemparelhados, já o íon Zn^{2+} tem camadas completas com $3d^{10}$, ficando com todos os spins emparelhados, possuindo momento magnético zero. O íon Fe^{3+} tem configuração $3d^5$, com 5 elétrons desemparelhados e os íons Nd^{3+} tem configuração $4f^3$ possuindo 3 elétrons desemparelhados.

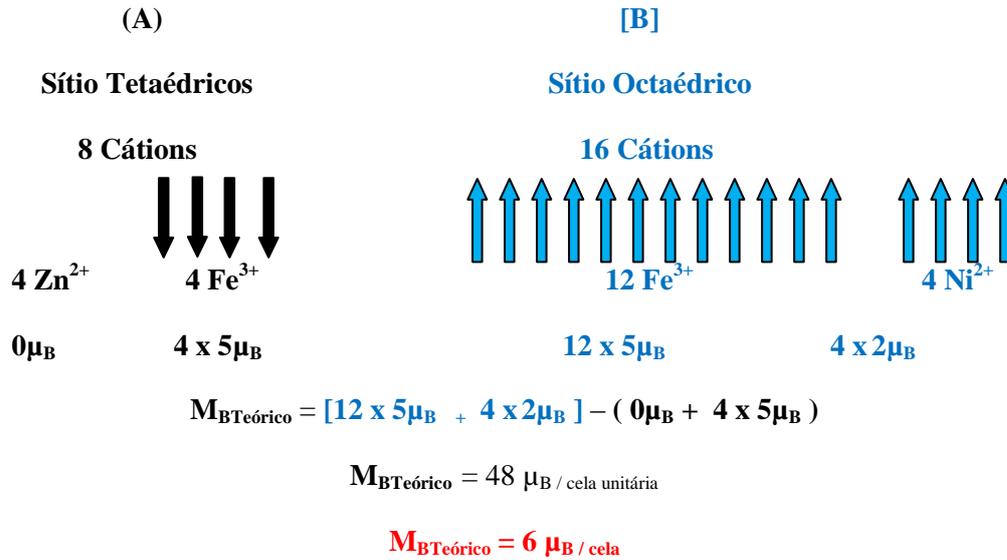
Segundo Torquato et al., (2008) foi verificado que o aumento da concentração de cobre no sistema Ni/Zn aumenta-se o tamanho dos poros intergranulares, os quais tendem a segurar o movimento das paredes dos domínios, contribuindo também para a redução da magnetização, este fato foi verificado no trabalho, onde o aumento da concentração de neodímio (Nd^{3+}) e conseqüente diminuição da concentração de níquel (Ni^{2+}) aumenta-se o tamanho dos poros intergranulares e assim contribui para a redução da magnetização de saturação demonstrados no gráfico da Figura 46.

Como já foi mencionado anteriormente, sobre os aspectos estruturais das ferritas, a cela unitária tipo espinélio possui 16 posições octaédricas e oito posições tetraédricas. Na ferrita de NiZn das 16 posições octaédricas, 12 posições são ocupadas por íons Fe^{3+} e 4 posições com íons Ni^{2+} . As 8 posições tetraédricas, são ocupadas por 4 íons Zn^{2+} e 4 íons Fe^{3+} . Considerando que posições octaédricas e tetraédricas têm magnetizações inversas, isto resulta em uma magnetização com 8 íons de Fe^{3+} e 4 íons Ni^{2+} .

Os valores estimados para magnetização em termos de magnéton de Bohr teórico ($M_{BTeórico}$) de cada ferrita, obtidos através do refinamento do método de Rietveld, estão esquematizados a seguir, nos diagramas ilustrados nas Figuras 47, 48, 49 e 50. Os valores são calculados com base na contribuição magnética e na quantidade estequiométrica de cada íon na estrutura.

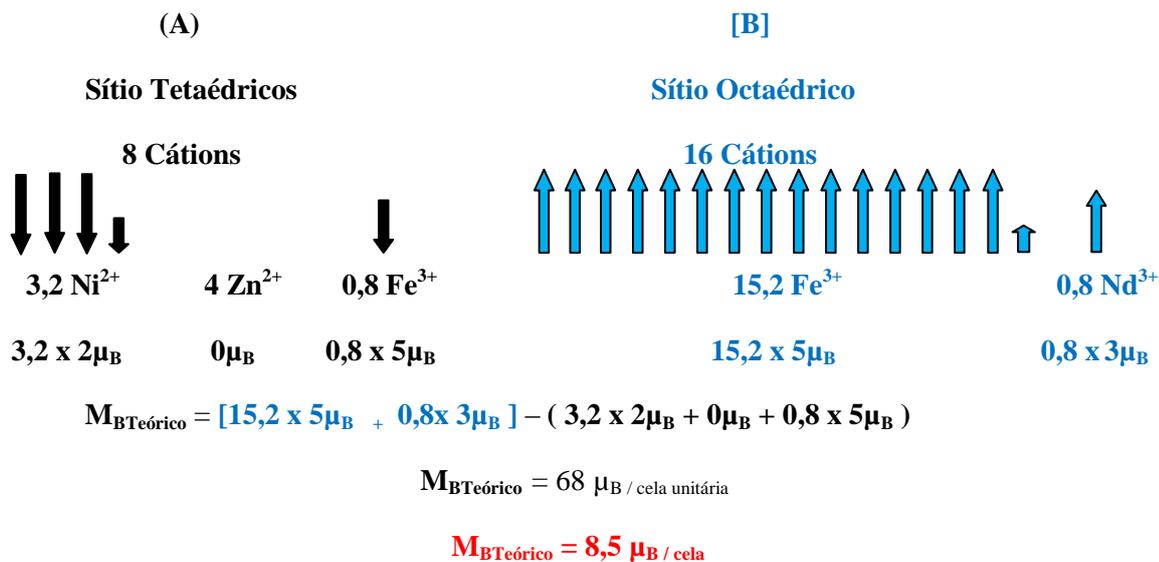
Para o sistema $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, considerando a contribuição de magnetização de cada íon nos sítios tetraédricos (A) e octaédricos [B], e o efeito de cancela unitariamente de spins já citado, a cela unitária apresenta a seguinte magnetização em termos de magnéton de Bohr teórico ($M_{BTeórico}$) representada pelo diagrama na Figura 47. Como cada cela unitária contém 8 fórmulas moleculares, logo a magnetização por cela desta ferrita $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ é de 6 μB .

Figura 47 - Magnetização teórica da cela unitária da ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.



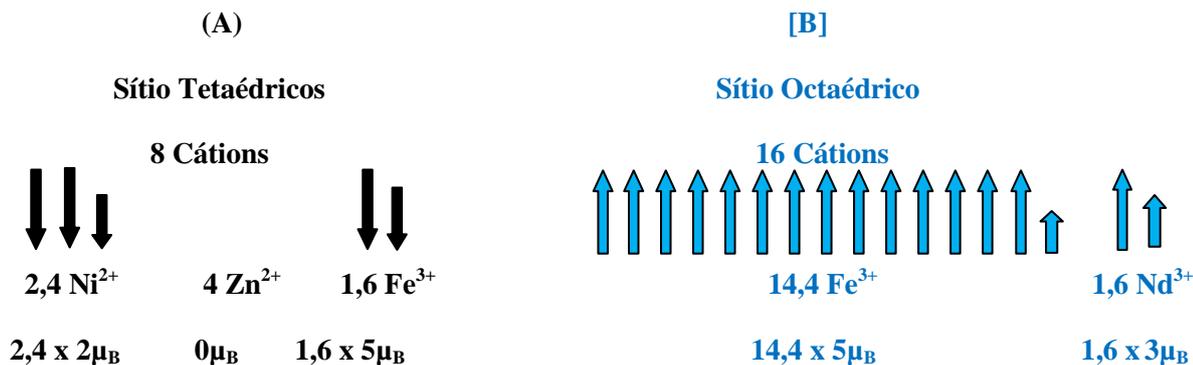
Para o sistema $\text{Ni}_{0,4}\text{Nd}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ considerando a contribuição de magnetização de cada íon nos sítios tetraédricos (A) e octaédricos [B], e o efeito de cancela unitariamente de spins já citado, a cela unitária unitária apresenta a seguinte magnetização $M_{B\text{Teórico}}$ em termos de magnéton de Bohr representada pelo diagrama na Figura 48. Sabendo que íons Nd^{3+} têm preferência por ocupar posições octaédricas, e como já foi citado anteriormente que o íon ferro tem a mesma carga +3, ocorre uma competição entre estes íons e o íon Ni^{2+} tende a ficar no sítio tetraédrico, sendo esta distribuição obtida pelos melhores valores do refinamento Rietveld, portanto a magnetização em termos de magnéton de Bohr teórico ($M_{B\text{Teórico}}$) é de $8,5 \mu_B$ por cela.

Figura 48 - Magnetização teórica da cela unitária da ferrita $\text{Ni}_{0,4}\text{Nd}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.



Para o sistema $\text{Ni}_{0,3}\text{Nd}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ considerando a contribuição de magnetização de cada íon nos sítios tetraédricos (A) e octaédricos [B], e o efeito de cancela unitariamente de spins já citado, e baseado na distribuição obtida pelos melhores valores do refinamento Rietveld, a magnetização em termos de magnéton de Bohr teórico ($M_{\text{BTeórico}}$) é de $8,0 \mu\text{B}$ por cela representada pelo diagrama na Figura 49.

Figura 49 - Magnetização teórica da cela unitária da ferrita $\text{Ni}_{0,3}\text{Nd}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.



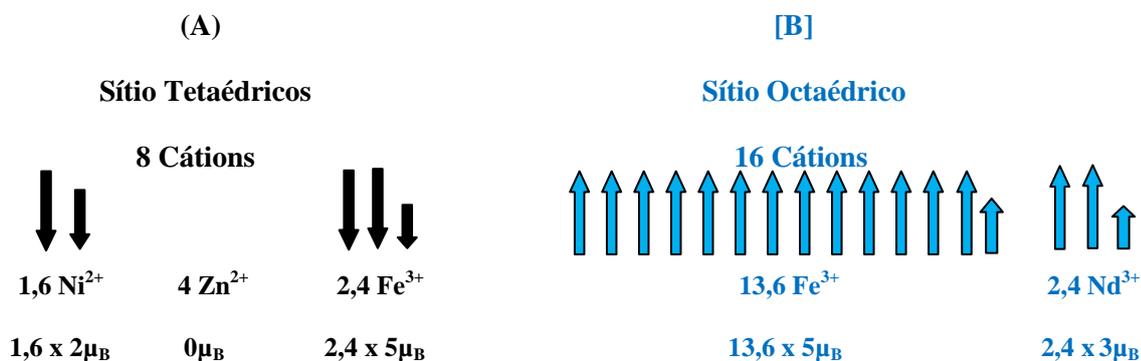
$$M_{\text{BTeórico}} = [14,4 \times 5\mu_{\text{B}} + 1,6 \times 3\mu_{\text{B}}] - (2,4 \times 2\mu_{\text{B}} + 0\mu_{\text{B}} + 1,6 \times 5\mu_{\text{B}})$$

$$M_{\text{BTeórico}} = 64 \mu_{\text{B}} / \text{cela unitária}$$

$$M_{\text{BTeórico}} = 8,0 \mu_{\text{B}} / \text{cela}$$

Para o sistema $\text{Ni}_{0,2}\text{Nd}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ considerando a contribuição de magnetização de cada íon nos sítios tetraédricos (A) e octaédricos [B], e o efeito de cancela unitariamente de spins já citado e baseado na distribuição obtida pelos melhores valores do refinamento Rietveld, a magnetização em termos de magnéton de Bohr teórico ($M_{\text{BTeórico}}$) é de $7,5 \mu\text{B}$ por cela representada pelo diagrama na Figura 50.

Figura 50 - Magnetização teórica da cela unitária da ferrita $\text{Ni}_{0,2}\text{Nd}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.



$$M_{\text{BTeórico}} = [13,6 \times 5\mu_{\text{B}} + 2,4 \times 3\mu_{\text{B}}] - (1,6 \times 2\mu_{\text{B}} + 0\mu_{\text{B}} + 2,4 \times 5\mu_{\text{B}})$$

$$M_{\text{BTeórico}} = 60 \mu_{\text{B}} / \text{célula unitária}$$

$$M_{\text{BTeórico}} = 7,5 \mu_{\text{B}} / \text{cela}$$

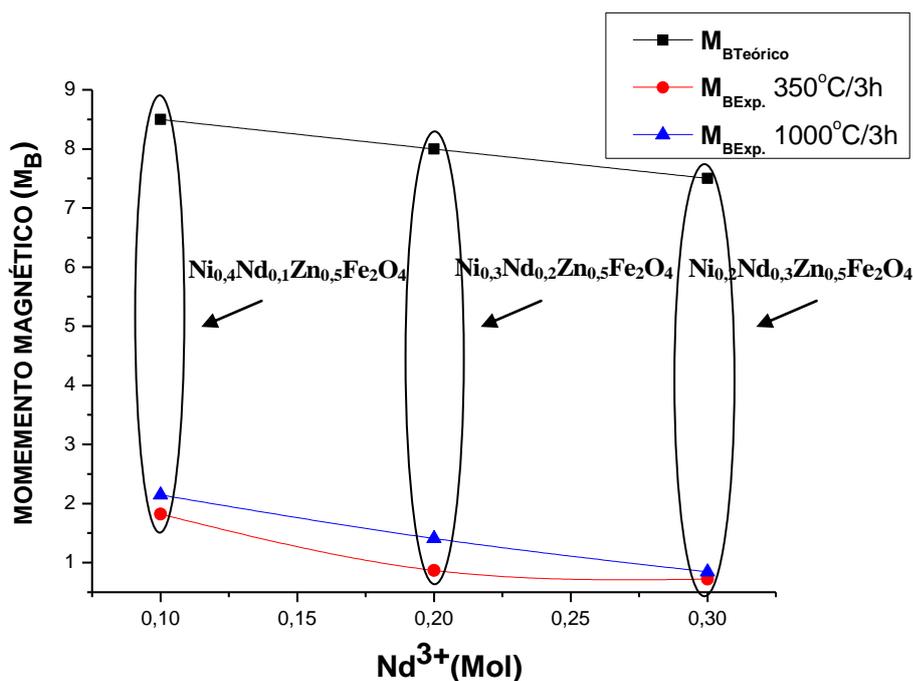
Observa-se nos diagramas ilustrados anteriormente que com o aumento da concentração do íon Nd^{3+} nas amostras ocorreu uma diminuição na magnetização em termos de magnéton de Bohr teórico ($M_{\text{BTeórico}}$). Assim é possível fazer uma comparação entre os valores de magnetização em termos de magnéton de Bohr teórico ($M_{\text{BTeórico}}$) e a magnetização em termos de magnéton de Bohr experimental ($M_{\text{BExp.}}$). No entanto para tal comparação utilizaremos a equação 18, que determina experimentalmente, a magnetização de saturação em unidades de magnétons Bohr por molécula (M_{B}) (PEELAMEDU et al., 2003).

$$M_{\text{B}} = \frac{M \times M_{\text{S}}}{N \times \beta} \quad (18)$$

sendo M_{B} a magnetização de saturação em unidades de magnétons de Bohr por cela, M a massa molecular, M_{S} a magnetização de saturação, N o número de avogadro e β é o fator de conversão para expressar o momento magnético por átomo, sendo igual a $9,27 \times 10^{-21}$ erg/gauss.

Na Figura 51 observamos o gráfico que ilustra a relação entre os valores de magnetização em termos de magnéton de Bohr teórico ($M_{\text{BTeórico}}$) e a magnetização em termos de magnéton de Bohr experimental ($M_{\text{BExp.}}$).

Figura 51 - Relação entre os valores de magnetização em termos de magnéton de Bohr teórico ($M_{\text{BTeórico}}$) e a magnetização em termos de magnéton de Bohr experimental ($M_{\text{BExp.}}$).



É mostrado no gráfico da Figura 51 um comportamento semelhante entre os valores de magnetização em termos de magnéton de Bohr teórico ($M_{BTeórico}$) e a experimental ($M_{BExp.}$) nas temperaturas de 350°C e 1000°C, que é constatada pela diminuição progressiva destas magnetizações com o aumento da concentração dos íon neodímio (Nd^{3+}) para todas as amostras sintetizadas ($Ni_{0,4}Nd_{0,1}Zn_{0,5}Fe_2O_4$; $Ni_{0,3}Nd_{0,2}Zn_{0,5}Fe_2O_4$; $Ni_{0,2}Nd_{0,3}Zn_{0,5}Fe_2O_4$). Este comportamento semelhante possui um caráter científico importante, pois com a diminuição progressiva dos valores da magnetização em termos de magnéton de Bohr experimental ($M_{BExp.}$) com o aumento da concentração dos íons de neodímio (Nd^{3+}), confirma-se que existe a competição no sítio octaédrico, já citada anteriormente pelos dados obtidos pelo refinamento Ritveld, entre os íons de ferro (Fe^{3+}), de momento magnético 5, e os íons de Neodímio (Nd^{3+}), com momento magnético 3, e também em relação aos íons níquel (Ni^{2+}) que tenderam a posicionar -se no sítio tetraédrico, o que provocou a diminuição dos valores de magnetização em termos de magnéton de Bohr teórico ($M_{BTeórico}$), demonstrados nos diagramas das Figuras 47, 48, 49 e 50.

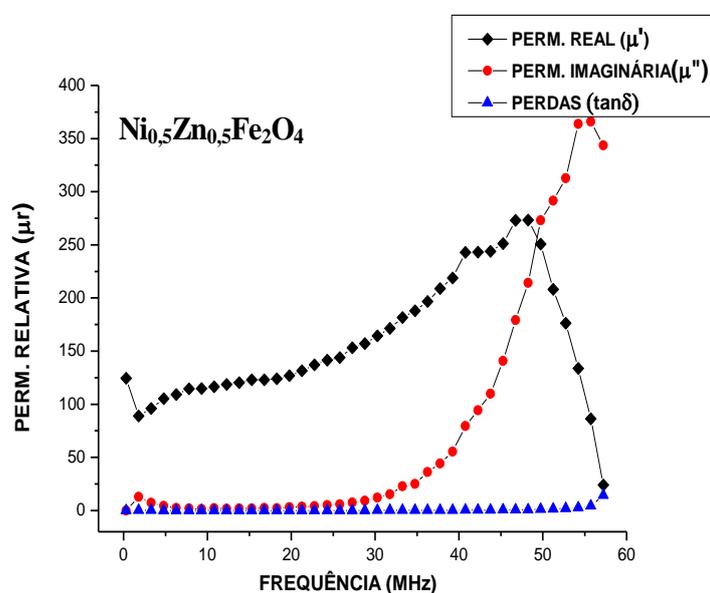
Outros aspectos estão correlacionados as propriedades magnéticas que dependem fortemente da característica intrínseca que estarão correlacionadas ao processamento utilizado, bem como reagentes escolhidos para síntese, temperatura de calcinação e sinterização, atmosfera de queima, que podem contribuir para alterações na distribuição dos cátions, assim como mudanças estruturais e microestruturais. Como já discutido anteriormente, o fato do raio iônico do neodímio (Nd^{3+}) ser maior do que o raio iônico do níquel (Ni^{2+}) dificulta a mobilidade deste íon na rede o que pode ocasionar desvios composicionais e, conseqüentemente, diminuição dos valores da magnetização (PESSOA, 2009).

6.5 Análise elétricas (permeabilidade [μ] e perdas magnéticas [$\tan\delta$])

A temperatura e o tempo de sinterização são parâmetros que normalmente estão estabelecidos de forma inversamente proporcional, recomendando-se privilegiar o tempo. Assim, no trabalho foi determinado o tempo e que na temperatura sinterização ocorresse todas as reações de estado sólido para a formação da estrutura espinélio, sem, no entanto ocasionar crescimento dos grãos.

A Figura 52 representa a curva da permeabilidade relativa (μ_r) em função da frequência (MHz) para a composição $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ da amostra sinterizada a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$.

Figura 52 – Resposta de frequência de composição $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ da amostra sinterizada a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$.

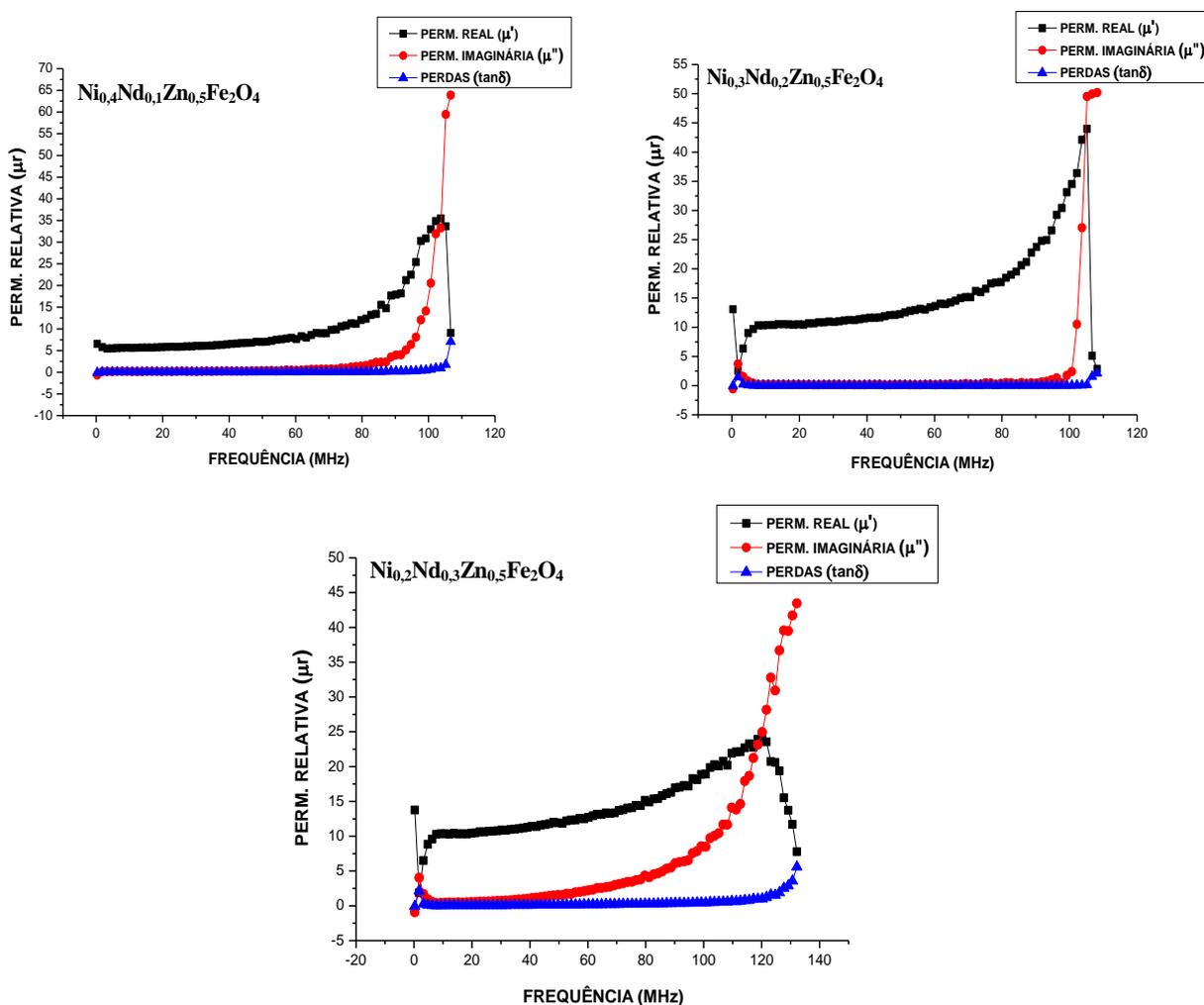


Através dos dados demonstrados no gráfico da Figura 52, a parte imaginária da permeabilidade (μ_r'') ultrapassa o componente real (μ_r') e ocorre um aumento nas perdas ($\tan\delta$), constatado na faixa de frequências próximas de 55 MHz, comprovando sua aplicabilidade para esta faixa de frequência. Este limite superior de frequência que o material atinge está relacionado com a iminência da mudança de um comportamento predominantemente indutivo do núcleo toroidal, para um modelo resistivo, o qual normalmente apresenta elevados valores de constante dielétrica (PEELAMEDU et al., 2003; THAKUR & SINGH 2003) e as perdas ($\tan\delta$) em corrente lateral ou Foucault são bastante consideráveis, além, naturalmente, das perdas por histerese.

Na amostra $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ o material apresenta potencial aplicação em dispositivos de micro-ondas, tais como antenas *DRA* e *PATCH*, como já foi comprovado em trabalhos publicados utilizando esta mesma composição em outra faixa de frequência (OLIVEIRA et al., 2011).

A Figura 53 representa a curva da permeabilidade relativa (μ_r) em função da frequência para as composições $\text{Ni}_{0,4}\text{Nd}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Ni}_{0,3}\text{Nd}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Ni}_{0,2}\text{Nd}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ das amostras sinterizadas a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$.

Figura 53 – Resposta de frequência de das amostras $\text{Ni}_{0,4}\text{Nd}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Ni}_{0,3}\text{Nd}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Ni}_{0,2}\text{Nd}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sinterizadas a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$.



De acordo com os dados obtidos das análises elétricas para as amostras de composições $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Ni}_{0,4}\text{Nd}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Ni}_{0,3}\text{Nd}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Ni}_{0,2}\text{Nd}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sinterizadas a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ nos gráficos das Figuras 52 e 53 correlacionando-os com as suas morfologia da microestrutura, observamos que as amostras com neodímio ($\text{Ni}_{0,4}\text{Nd}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Ni}_{0,3}\text{Nd}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Ni}_{0,2}\text{Nd}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) possuem o limite de frequência superior a da amostra de

níquel e zinco ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) mostrando – se aplicáveis para operações em frequências mais elevadas. Essas composições com neodímio apresentam tamanho médio de grão de aproximadamente 20 μm , ocasionando menor quantidade de contorno de grãos, onde existem grande concentração de defeitos, causando correntes parasitas.

Assim, a morfologia da microestrutura destas composições com neodímio contribuiu para que as amostras alcancem valores mais elevados de resistividade elétrica (VERMA et al., 1999), ocasionando um patamar mais tardio em excitações eletrônicas alternadas para que esse material apresente condutividade elétrica associada, logo, com o aumento da constante dielétrica, como já estudado por alguns pesquisadores (PEELAMEDU et al., 2003). Porém deve-se ressaltar também que a magnetização (M_s) e a permeabilidade (μ) dependem das características intrínsecas do material, sendo, portanto dependentes da composição e distribuição dos cátions na rede espinélio.

Dessa forma, observa-se que o neodímio tende a aumentar à resposta de frequência quanto à permeabilidade (μ) na ferrita (agindo nos contornos dos grãos ou no interior dos mesmos), conseqüentemente diminuindo as perdas ($\tan\delta$) por correntes parasitas e que através dos dados obtidos para as amostras com composições de neodímio ($\text{Ni}_{0,4}\text{Nd}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Ni}_{0,3}\text{Nd}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Ni}_{0,2}\text{Nd}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) sinterizadas a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$, demonstrados nos gráficos da Figura 59, são materiais que possuem potencial de miniaturização em dispositivos eletrônicos, em virtude de terem ressoados acima de 100 MHz, em relação a faixa de frequência analisada que foi de 0,3 a 300 MHz. Dentro desta faixa de frequência, todas as composições apresentaram um comportamento indutivo, pois as perdas ($\tan\delta$) mantiveram-se praticamente constante ao longo da faixa de frequência analisada, constatada pela ausência de picos de perdas nos gráficos.

7. CONCLUSÕES

* Com os resultados obtidos neste trabalho conclui-se que a síntese das ferritas de composição $\text{Ni}_{10,5-x}\text{Nd}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,3$) utilizando o método do citrato precursor, demonstrou-se ser um método de síntese eficiente, pois obtivemos um material com aspectos estruturais importantes, como homogeneidade e baixo percentual de fases intermediárias.

* Através dos resultados das análises dos aspectos estruturais das ferritas sintetizadas e tratadas termicamente a 350° C e 1000° C durante 3 horas, verificou-se que as amostras sintetizadas e tratadas a 350° C apresentaram formação de 100% de fase única do tipo espinélio e as que foram tratadas a 1000° C, apresentaram além da fase ferrita, uma fase secundária, que foi identificada através do refinamento pelo método de Rietveld, como sendo NdFeO_3 .

* Em relação ao tamanho de cristalito das amostras sintetizadas, as tratadas a 350°C por 3 horas obtiveram dimensões nanométricas, já as amostras tratadas a 1000° C por 3 horas passaram a possuir dimensões em micrômetro ocasionado pelo aumento da temperatura proporcionando o efeito de difusão entre os cristais e de coalescência entre os grãos, formando grãos maiores. Esta característica confirma a alta correlação com os dados obtidos pelo refinamento de Rietveld, que constata uma maior definição e intensidade dos picos das amostras.

* Através do refinamento de Rietveld, constatou-se também um aumento do parâmetro de cela unitária das ferritas sintetizadas a partir do incremento de Nd^{3+} , tanto nas amostras tratadas a 350°C quanto nas tratadas 1000°C, variação esta que pode ser ocasionada devido a dimensão do raio do íon Nd^{3+} que é maior do que o raio do íon Ni^{2+} . Já em relação a cristalinidade das amostras tratadas a 350°C e 1000°C, estas tiveram um comportamento semelhante de decréscimo gradativo à medida que se aumenta a composição de neodímio nas amostras.

* As ferritas sintetizadas e tratadas a 350° e 1000°C por 3 horas comportaram-se como materiais magneticamente macios constatados através das suas curvas de histerese. A intensidade da magnetização de saturação diminuiu nas amostras com o incremento de neodímio (Nd^{3+}). Portanto os materiais sintetizados possuem propriedades magnéticas com potencialidades para aplicações como núcleos indutivos em dispositivos eletrônicos de micro-ondas.

* Através do estudo feito de comparação entre os valores de magnetização em termos de magnéton de Bohr teórico ($M_{B\text{Teórico}}$) e de Bohr experimental ($M_{B\text{Exp.}}$), confirma-se que a diminuição progressiva dos valores da magnetização em termos de magnéton de Bohr experimental ($M_{B\text{Exp.}}$) é ocasionado pelo aumento da concentração dos íons de neodímio (Nd^{3+}), pois este aumento proporciona a competição, no sítio octaédrico, entre os íons de ferro (Fe^{3+}) e os íons de Neodímio (Nd^{3+}) e que os íons níquel (Ni^{2+}) tenderam a posicionar-se no sítio tetraédrico.

* A partir das análises elétricas desenvolvidas com as ferritas sintetizadas e tratadas a $1000^{\circ}\text{C}/3\text{h}$, observou-se que a amostra de composição $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ apresentou potencial aplicação em dispositivos/circuitos de micro-ondas na área de telecomunicações, tais como antenas DRA e antenas Patch. Nas amostras de composições ($\text{Ni}_{0,4}\text{Nd}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Ni}_{0,3}\text{Nd}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; $\text{Ni}_{0,2}\text{Nd}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) identifica-se que com o incremento de neodímio (Nd^{3+}) há uma tendência em aumentar a resposta de frequência, conseqüentemente diminuindo as perdas ($\tan\delta$) por correntes parasitas. Ainda em relação a estas composições, destaca-se que são materiais com potencial aplicação em dispositivos eletrônicos, em virtude de terem ressoados em uma faixa superior a 100 MHz de frequência.

* Todas as composições sintetizadas e tratadas a 1000°C por 3 horas na faixa de frequência em de 0,3MHz a 300MHz apresentaram comportamento indutivo e de caráter estável, pois as perdas ($\tan\delta$) mantiveram-se praticamente constante ao longo da faixa de frequência analisada. Assim, os materiais sintetizados possuem propriedades elétricas com potencialidades para aplicações como núcleos indutivos em dispositivos eletrônicos de micro-ondas.

* Portanto, o referido trabalho demonstrou ser de grande contribuição para os estudos futuros na área de desenvolvimento de novos materiais com diversas aplicações, especialmente na produção de materiais com potencialidade de atuação na área de telecomunicações. Assim propõem-se a realização de trabalhos futuros utilizando os materiais sintetizados e analisados neste trabalho para a produção de antenas do tipo PATCH e DRA, discutindo os dados obtidos das análises elétricas das mesmas

REFERÊNCIAS

AMIN, A.; NEWNHAM, R. E. Thermistors, Key. **Engineering Materials**, v. 66/67, p.339-374, 1992.

ANDERSON, H. U.; PENNEL, M. J.; GUHA, J. P. Polymeric synthesis of Lead Magnesium iobate powders. **Advances in Ceramics**, p. 21-91, 1987.

BELLUCCI, F. S. **Preparação e Caracterização de Nanocompósitos Multifuncionais obtidos com Nanopartículas Ferroelétricas e Paramagnéticas em Filmes de Borracha Natural**. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais. Universidade Estadual Paulista – UNESP. Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente – FCT. Presidente Prudente, 2013.

BERCHMANS, L. J.; SELVAN, R. K.; KUMAR, P. N. S.; AUGUSTIN, C. O. Structure and electrical properties of $Ni_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ synthesis by citrate gel process. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 279, p. 103-110, 2004.

BEZERRA, M. J. O. S. **Síntese e caracterização de ferritas de MnZn obtida pelo método dos citratos precursores**. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal, 2007.

BEZERRA, M. J. O. S. et al. **Síntese de fase nanocristalina cúbica do tipo espinélio**. 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Salvador-BA, 2007.

BLUNDELL, S. J. **Magnetism in Condensed Matter**. Oxford Master Series in Condensed Matter Physics (OMS IN CMP). New York, USA, 2006.

BORGES, P. F.; STUYTS, A.; GROENOU, A. B. V. Magnetism, Microstructure and Crystal Chemistry of Spinel Ferrites. **Materials Science and Engineering**, v.3, p. 319-331, 1968.

BRITO, V. L. O. Ferritas Ni-Zn: breve revisão sobre o processo convencional de fabricação e as propriedades permeabilidade magnética e constante dielétrica”. **Cerâmica**. 52 :221, 2006.

CAHN, R. W.; HAASEN, P.; KRAMER, E. J. **Materials Science and Technology – A Comprehensive Treatment**. vol. 11, 1994.

CALLISTER, W.D.J. **Ciências e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: Editora S. A., 2002.

CAMILO, R.L. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas Magnéticas de Ferrita de Cobalto Recobertas por 3-aminopropiltrióxissilano para uso como Material Híbrido em Nanotecnologia.** Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

COSTA, A.C.F.M. et al. Ferritas Ni-Cu-Zn Preparadas por Reação de Combustão: Síntese e Caracterização. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, 2 (1): 10-17, 2007.

COSTA, M. M. *et al.* Impedance and modulus studies of magnetic ceramic oxide $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Co_2Y) doped with Bi_2O_3 . **Journal of Applied Physics**, v. 110, 034107, 2011.

DIAS, J.D.; MARTIN, I. M.; NOHARA, E.L.; REZENDE, M.C. Refletividade de fótons micro-ondas por tintas poliuretânicas aditadas com ferritas de NiZn e MnZn. **Revista de Física Aplicada e Instrumentação**, Departamento de Física/Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP, 18:24, 2005.

FANCIO, E. **Aplicação do método de Rietveld para análise quantitativa de fases dos polimorfos da zircônia por difração de raios X.** Dissertação (Mestrado em Ciências) – Curso de pós-Graduação em materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

FERREIRA Jr, A.A.; PEREIRA, W.N.A. **Ensaio experimentais com transformadores banda larga em RF.** WCCSETE – World Congress on Computer Science, Engineering and Technology Education, p. 473 – 477, 2006.

GAMA, A.M. **Efeito das proporções de Mn/Zn e Fe/Mn + Zn na temperatura de Curie de ferrites do tipo $(\text{Mn}+\text{Zn})_{1-x}\text{Fe}_2+\text{XO}_4+\text{b}$.** Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

GOODENOUGH, J.B. **Magnetism and the Chemical Bond.** Interscience Monographs on Chemistry, Inorganic Chemistry Section. F. Albert Cotton. Vol I. MIT. Cambridge, MA – USA, 1963.

GUILLAUD, C. et al. **J. Phys. Radium**, 12:239, 1951.

HAHN, H. T. The substitution of cobalt for nickel in stoichiometric nickel-zinc ferrite. **Journal of Applied Physics**, v. 69, n. 8, p. 6192-6194, 1991.

HENDERSON, C. M. B.; CHARNOCK, J. M.; PLANT, D. A. Cation Occupancies in Mg, Co, Ni, Zn, Al ferrite spinels: a multi-element EXAFS study. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 19, p. 25, 2007.

HOGAN, C.L. Ferromagnetic Faraday Effect at microwave frequency and its applications – The Microwave Cylator. **System Tecnology Journal**, 31:1, 1952.

JILES, D. **Introduction to Magnetism and Magnetic Materials**. Chapman & Hall, 2^a ed. Londres, 1998.

KONDO, K.; CHIBA, T.; YAMADA, S. Effect of microstructure on magnetic properties of Ni–Zn ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 254:541, 2003.

KONDO, K.; CHIBA, T.; YAMADA, S.; OTSUKI, E. Analysis of Power loss in Ni-Zn ferrites. **Journal of applied Physics**, v. 87, n. 9, p. 6229-6231, 2000.

LEBOURGEOIS, R.; GANNE, J. P.; PEYRESOUBES, G.; REBERNAK, W.; ADENOT, A. L.; ACHER, O. New ferromagnetic composites for radio-frequency applications. **Journal of Magnetism and magnetic Materials**, p. 608-611, 2003.

LEE, J.D. **Química Inorgânica**. 4.ed. Editora Edgard Blucher LTDA: São Paulo,1997.

LEITE, E. R.; SOUZA, C. M. G.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Influence of polymerization on the synthesis of SrTiO₃: Part I. Characteristics of the polymeric precursor and their thermal decomposition. **Ceramics International- Elsevier**, p. 21-143, 1995.

LESSING, P. A. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. **Ceram. Bull**, v. 68, n. 5, 1989.

LIMA, U.R. **Síntese e caracterização de nanoferritas a base de níquel-zinco e níquel-cobre-zinco**. Dissertação (Mestrado em química) – Curso de Pós- Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

LIMA, U. R. **Otimização da Síntese de Nanoferritas de NiZn dopada com cobre e cobalto**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química. Natal, 2011.

LINHARES, D. M. S.; LANDGRAF, F. J. G.; JANASI, S. R.; GAMA, A. M.; TEIXEIRA J. C. **Medida de perdas magnéticas em ferritas de manganês zinco**. In: CBECIMAT. Porto Alegre – RS.2004.

MANGALARAJA, R.V; ANANTHAKUMAR, S.; MANOHAR, P.; GNANAM F.D. Magnetic, electrical and dielectric behaviour of Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄ prepared through .ash combustion technique, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 253 : 56, 2002.

MATSUO, Y.; INAGAKI, M.; TOMOZAWA, T.; NAKAO, F. High Performance NiZn Ferrite. **IEEE transactions on magnetics**, v. 37, n. 4, p. 2359-2361, 2001.

NIE, J.; LI, H.; FENG, Z.; HE, H. The effect of nano-SiO₃ on the magnetic properties of low power loss manganese-zinc ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 265, n 2, p. 172-175, 2003.

OLIVEIRA, E. et al. A Compact Nickel-Ferrite Dielectric Resonator Antenna. **Applied Electromagnetic and Macchanics**, 2011.

OLIVEIRA, J. et al. Electrical and Magnetic Properties of High Dielectric Constant Nickel Zinc Ferrite. **Applied Electromagnetic and Macchanics**, 2011.

PADILHA, A. F.; FILHO, F. A. **Técnicas de Análises Micro Estrutural**. 2. ed. New York: Hemus, 1995.

PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. U. S. PATENT, 3.330.0.67, 1967.

PEELAMEDU, R.; GRIMES, C.; AGRAWAL, D.; ROY, R. Ultralow dielectric constant nickel-zinc ferrites using microwave sintering. **J. Mater. Res.**, 18 (10)2292-2295, 2003.

PEREGRINUS, P. **On The Magnet**, Cap. 1, p.3 - 23 Copyright, by McGraw Publishing Company, 1904.

PESSOA, R. C. **Estudo das Características Magnéticas e Absorvedoras das Ferritas de NiZn, NiZnMn, MnZn, NiMg, NiCuZn e NiCuZnMg Obtidas Via Método do Citrato Precursor**. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós- Graduação em Química, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal, 2009.

PINHO, L. C. A. B. **Materiais Magnéticos e suas Aplicações**. Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Electrotécnica e de Computadores Major Energia. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2009.

RANA, M.; ISLAM, M.; ABBAS, T. The Magnetic Interaction in Zn-Substituted Manganese Ferrites; **Solid State Communications**; 99: 43, 1996.

RAO, B. P.; KIM, C. Effect of Nd₂O₅ additions on the power loss of NiZn ferrites. **Journal of Materials Science**, p. 8433-8437, 2007.

REZLESCU, E.; SACHELARIE, L.; POPA, P.D.; REZLESCU, N. Effect of Substitution of Divalent Ions on the Electrical Magnetic Properties os Ni-Zn-Me Ferrites. **IEEE Transactions on Magnetism**, 36 (6): 3962, 2000.

SAMPAIO, L.C.; FLÁVIO, G.; CERNICCHIARO, G.R.C.; TAKEUCHI, A.Y. Técnicas de magnetometria. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 22:406, 2000.

SANTOS, C. A. **Histerese Magnética: Perdas e Ganhos**. Disponível em: <http://cienciahoje.uol.com.br/108049> Acesso em: 20 set. 2012.

SEBASTIAN, M. T. **Dielectric Materials for Wireless Communication**. San Diego – USA: Elsevier, 2008.

SILVA, F.S. **Obtenção de estruturas híbridas absorvedoras de radiação eletromagnéticas na faixa de micro-ondas aplicadas no setor aeronáutico**. Dissertação (Mestrado em ciência) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Infra – Estrutura Aeronáutica na Área de Transporte Aéreo e Aeroportos, Divisão de Pós-Graduação do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2000.

SILVA, V.J.; DINIZ, A.P.A.; SANTOS, P.T.A.; VIEIRA, D.A.; COSTA, A.C.F.M.; CORNEJO, D.R.; GAMA, L. Avaliação das características morfológicas e magnéticas de pós de ferritas Ni-Zn dopadas com cromo. **Revista Eletrônica de Matérias e Processos**, São Paulo, 1:9, 2006.

SINNECKER, J.P. Materiais magnéticos doces e materiais ferromagnéticos amorfos. **Revista Brasileira de Ensino de Física**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 22:396, 2000.

SKOOG, D.A.; LEARY, J.J. **Principles of Instrumental Analyses**. 6. ed. Thomson Learning, cap. 31, p. 704-706. Inter, 1992.

SMITH, W.F. **Princípios de ciências e engenharia dos materiais**. 3. ed. Lisboa: Editora Mcgraw – Hill, 1998. 892 p.

SNOEK, J.L. Magnetic and electrical properties of the binary systems MO.Fe₂O₃. **Physical III**, 3: 463, 1936.

SOTTOMAIOR, J.C.S.; SANTOS, L.F. **Cerâmica magnética ferrites e ferrimagnetismo**. Anais do 41º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo. 1:1, 1997.

SUNNY, V. P.; KURIAN, P.; MOHANAN, P. A.; JOY, M. R.; ANANTHARAMAN. A. Flexible Microwave Absorber Based on Nickel Ferrite Nanocomposite. **J. Alloys and Comp**. 489, 297, 2010.

TAILHADES, P; VILLETTE, C.; ROUSSET, A. Cation Migration and Coercivity in Mixed Copper–Cobalt Spinel Ferrite Powders, **Journal of State Solid Chemistry**, 141:56, 1998.

TAKADATE, K.; YAMMOTO, Y.; MAKINO, A.; YAHMAGUCHI, T.; SASADA, I. Fine grained Mn-Zn Ferrite for High Frequency Driving. **Journal Applied Physic**, v. 83, p. 6861-6863, 1998.

THAKUR, A.; SINGH, M. Preparation and characterization of nanosize $Mn_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$ ferrite by citrate precursor method. **Ceramics International**, v. 29, p.505-511, 2003.

TOKONAMI, M.; HORIUCHI, H. On the space group of spinel, MgAl O. **Acta 24 Cryst.** A36, 122-126, 1980.

TORQUATO, R.A.; PORTELA, F.A.; GAMA, L.; CORTEJO, D.R.; RESENDE, S. M.; KIMINAMI, R.H.G.A.; COSTA A.C.F.M. Avaliação da microestrutura e das propriedades magnéticas de ferritas Ni-Zn dopadas com cobre. **Cerâmica**, v. 54, p. 55- 62, 2008.

VERMA, A.; GOEL, T. C.; MENDIRATTA, R. G.; GUPTA, R.G. High-resistivity nickel-zinc ferrites by the citrate precursor method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 192, p. 271-276, 1999.

VERNA, S.; JOY, P.A.; KHOLLAM Y. B.; POTDAR H. S.; DESHPANDE, S. B. Synthesis of nanosized $MgFe_2O_4$ powders by microwave hydrothermal method. **Materials Letters**, v. 58, p. 1092-1095, 2004.

WAQAS, H.; QURESHI, A. H.; SUBHAN, K.; SHAHZAD, M.. Nanograin Mn–Zn ferrite smart cores to miniaturize electronic devices. **Ceram. Int.**, 38,1235, 2012.

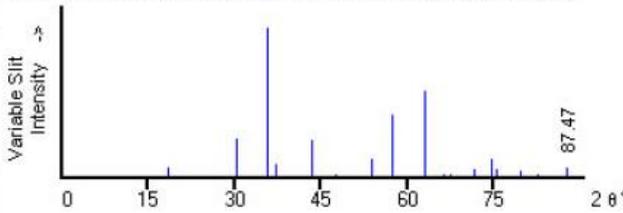
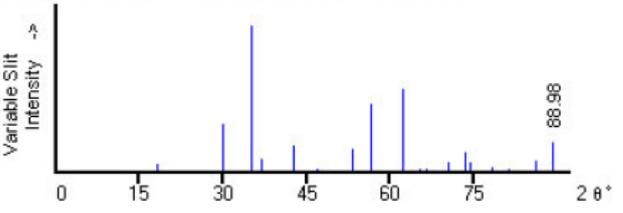
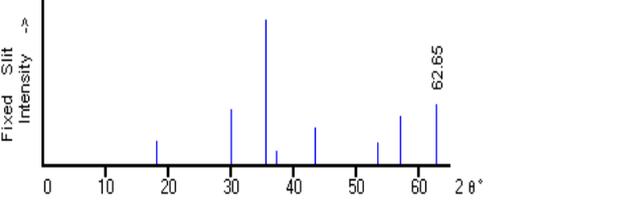
YADOJI, P.; PEELAMEDU, R.; AGRAWAL, D.; ROY, R. Microwave sintering of Ni-Zn ferrites: comparasion with conventional sintering. **Material Science and Engineering, B.** v. 98, p. 269-278, 2003.

ZHANG, A. A.; HEITMANN, S. P.; ALPAY, G. A.; ROSSETTI Jr. Aspects of the Electrocaloric Behavior of Ferroelectric Thin Films: A Review of the Predictions of the Landau-Ginzburg Theory. **Integ. Ferroelec.**, 125, 168, 2011.

ZIELASKO, K. **Obtenção e Caracterização do Sistema $Co_xFe_{2-x}O_4$** . Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais – Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2007.

ANEXO

Fichas de JCPDS – International Centre for Diffraction Data

<p>74-2081 Quality: C</p> <p>CAS Number:</p> <p>Molecular Weight: 234.39 Volume[CD]: 579.66 Dx: 5.372 Dm:</p> <p>Sys: Cubic Lattice: Face-centered S.G.: Fd3m (227) Cell Parameters: a 8.337 b c β γ</p> <p>I/lor: 4.83 Rad: CuKα1 Lambda: 1.54060 Filter: d-sp: calculated ICSD #: 028108</p>	<p>NiFe₂O₄ Nickel Iron Oxide Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997) Ref: Subramanyam, K.N., J. Phys. C: Solid State Phys., 4, 2266 (1971)</p>  <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 10px;"> <thead> <tr> <th>2θ</th> <th>Int-v</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2θ</th> <th>Int-v</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2θ</th> <th>Int-v</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>18.416</td> <td>6</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>53.820</td> <td>12</td> <td>4</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>74.574</td> <td>12</td> <td>5</td> <td>3</td> <td>3</td> </tr> <tr> <td>30.295</td> <td>26</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>57.377</td> <td>41</td> <td>5</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>75.586</td> <td>5</td> <td>6</td> <td>2</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>35.686</td> <td>100*</td> <td>3</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>63.015</td> <td>57</td> <td>4</td> <td>4</td> <td>0</td> <td>79.593</td> <td>4</td> <td>4</td> <td>4</td> <td>4</td> </tr> <tr> <td>37.330</td> <td>8</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>66.263</td> <td>1</td> <td>5</td> <td>3</td> <td>1</td> <td>82.564</td> <td>1</td> <td>7</td> <td>1</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>43.375</td> <td>24</td> <td>4</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>67.327</td> <td>0</td> <td>4</td> <td>4</td> <td>2</td> <td>87.474</td> <td>5</td> <td>6</td> <td>4</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>47.494</td> <td>1</td> <td>3</td> <td>3</td> <td>1</td> <td>71.506</td> <td>5</td> <td>6</td> <td>2</td> <td>0</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	2θ	Int-v	h	k	l	2θ	Int-v	h	k	l	2θ	Int-v	h	k	l	18.416	6	1	1	1	53.820	12	4	2	2	74.574	12	5	3	3	30.295	26	2	2	0	57.377	41	5	1	1	75.586	5	6	2	2	35.686	100*	3	1	1	63.015	57	4	4	0	79.593	4	4	4	4	37.330	8	2	2	2	66.263	1	5	3	1	82.564	1	7	1	1	43.375	24	4	0	0	67.327	0	4	4	2	87.474	5	6	4	2	47.494	1	3	3	1	71.506	5	6	2	0					
2θ	Int-v	h	k	l	2θ	Int-v	h	k	l	2θ	Int-v	h	k	l																																																																																												
18.416	6	1	1	1	53.820	12	4	2	2	74.574	12	5	3	3																																																																																												
30.295	26	2	2	0	57.377	41	5	1	1	75.586	5	6	2	2																																																																																												
35.686	100*	3	1	1	63.015	57	4	4	0	79.593	4	4	4	4																																																																																												
37.330	8	2	2	2	66.263	1	5	3	1	82.564	1	7	1	1																																																																																												
43.375	24	4	0	0	67.327	0	4	4	2	87.474	5	6	4	2																																																																																												
47.494	1	3	3	1	71.506	5	6	2	0																																																																																																	
<p>74-2397 Quality: C</p> <p>CAS Number:</p> <p>Molecular Weight: 241.07 Volume[CD]: 601.90 Dx: 5.321 Dm:</p> <p>Sys: Cubic Lattice: Face-centered S.G.: Fd3m (227) Cell Parameters: a 8.443 b c β γ</p> <p>I/lor: 5.31 Rad: CuKα1 Lambda: 1.54060 Filter: d-sp: calculated ICSD #: 028511</p>	<p>ZnFe₂O₄ Zinc Iron Oxide Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997) Ref: Koenig, U., Chol, G., J. Appl. Crystallogr., 1, 124 (1968)</p>  <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 10px;"> <thead> <tr> <th>2θ</th> <th>Int-v</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2θ</th> <th>Int-v</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2θ</th> <th>Int-v</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>18.184</td> <td>4</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>53.096</td> <td>15</td> <td>4</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>73.490</td> <td>13</td> <td>5</td> <td>3</td> <td>3</td> </tr> <tr> <td>29.908</td> <td>32</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>56.597</td> <td>46</td> <td>5</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>74.483</td> <td>5</td> <td>6</td> <td>2</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>35.226</td> <td>100*</td> <td>3</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>62.141</td> <td>56</td> <td>4</td> <td>4</td> <td>0</td> <td>78.408</td> <td>3</td> <td>4</td> <td>4</td> <td>4</td> </tr> <tr> <td>36.847</td> <td>8</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>65.332</td> <td>1</td> <td>5</td> <td>3</td> <td>1</td> <td>81.315</td> <td>1</td> <td>5</td> <td>5</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>42.807</td> <td>18</td> <td>4</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>66.378</td> <td>0</td> <td>4</td> <td>4</td> <td>2</td> <td>86.114</td> <td>7</td> <td>6</td> <td>4</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>46.866</td> <td>0</td> <td>3</td> <td>3</td> <td>1</td> <td>70.481</td> <td>6</td> <td>6</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>88.979</td> <td>19</td> <td>7</td> <td>3</td> <td>1</td> </tr> </tbody> </table>	2θ	Int-v	h	k	l	2θ	Int-v	h	k	l	2θ	Int-v	h	k	l	18.184	4	1	1	1	53.096	15	4	2	2	73.490	13	5	3	3	29.908	32	2	2	0	56.597	46	5	1	1	74.483	5	6	2	2	35.226	100*	3	1	1	62.141	56	4	4	0	78.408	3	4	4	4	36.847	8	2	2	2	65.332	1	5	3	1	81.315	1	5	5	1	42.807	18	4	0	0	66.378	0	4	4	2	86.114	7	6	4	2	46.866	0	3	3	1	70.481	6	6	2	0	88.979	19	7	3	1
2θ	Int-v	h	k	l	2θ	Int-v	h	k	l	2θ	Int-v	h	k	l																																																																																												
18.184	4	1	1	1	53.096	15	4	2	2	73.490	13	5	3	3																																																																																												
29.908	32	2	2	0	56.597	46	5	1	1	74.483	5	6	2	2																																																																																												
35.226	100*	3	1	1	62.141	56	4	4	0	78.408	3	4	4	4																																																																																												
36.847	8	2	2	2	65.332	1	5	3	1	81.315	1	5	5	1																																																																																												
42.807	18	4	0	0	66.378	0	4	4	2	86.114	7	6	4	2																																																																																												
46.866	0	3	3	1	70.481	6	6	2	0	88.979	19	7	3	1																																																																																												
<p>52-0278 Quality:</p> <p>CAS Number:</p> <p>Molecular Weight: 237.73 Volume[CD]: 589.05 Dx: 5.361 Dm:</p> <p>Sys: Cubic Lattice: Face-centered S.G.: Fd3m (227) Cell Parameters: a 8.382 b c β γ</p> <p>SS/FDM: F 8=14(0.064, 9)</p> <p>I/lor: Rad: CuKα Lambda: 1.542 Filter: Ni d-sp: diffractometer</p>	<p>Ni_{0.50}Zn_{0.50}Fe₂O₄ Nickel Zinc Iron Oxide Ref: Ahmad, M., Dept. of Materials Science, Bahauddin Zakariya Univ., Pakistan, Private Communication, (2000)</p>  <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 10px;"> <thead> <tr> <th>2θ</th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2θ</th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2θ</th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>18.256</td> <td>17</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>37.172</td> <td>10</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>57.070</td> <td>33</td> <td>3</td> <td>3</td> <td>3</td> </tr> <tr> <td>30.155</td> <td>38</td> <td>0</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>43.361</td> <td>26</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>4</td> <td>62.650</td> <td>41</td> <td>0</td> <td>4</td> <td>4</td> </tr> <tr> <td>35.573</td> <td>100</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>3</td> <td>53.465</td> <td>15</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>4</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	18.256	17	1	1	1	37.172	10	2	2	2	57.070	33	3	3	3	30.155	38	0	2	2	43.361	26	0	0	4	62.650	41	0	4	4	35.573	100	1	1	3	53.465	15	2	2	4																																																		
2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l																																																																																												
18.256	17	1	1	1	37.172	10	2	2	2	57.070	33	3	3	3																																																																																												
30.155	38	0	2	2	43.361	26	0	0	4	62.650	41	0	4	4																																																																																												
35.573	100	1	1	3	53.465	15	2	2	4																																																																																																	