

Investigação das Propriedades Magnéticas e Elétricas da Ferrita Manganês-Cobre

R. C. CORRÊA^{1,*} A. F. OLIVEIRA^{1,†} V. D. DE OLIVEIRA^{1,‡}
R. M. RUBINGER^{1,§} C. S. P. MENDONÇA^{1,¶}, M. R. DA SILVA^{1,||}

[1] Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI, Itajubá-MG, Brasil,

Submetido em 28/03/2017; Aceito em 10/09/2017; Publicado em 16/01/2018

Resumo. Cerâmicas avançadas desempenham um papel relevante nas áreas científica e tecnológica. As Ferritas de manganês pertencem a um grupo de materiais de ferritas macias caracterizadas por elevada permeabilidade magnética e baixas perdas. Estes são amplamente utilizados em diversas aplicações, tais como dispositivos de micro-ondas, chips de memória de computador, mídia de gravação magnética, fabricação de bobina de radiofrequência, núcleos de transformadores, haste de antenas e em muitos ramos de telecomunicações e engenharia eletrônica. Uma série de ferritas $Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4$: em que $x = 0.30, 0.35, 0.40, 0.45, 0.50$ e 0.55 foram preparadas pelo método tradicional de cerâmica, através do processo por reação de estado-sólido. As amostras foram sinterizadas a uma temperatura de $1000^\circ C$ durante 12 horas. A estrutura de espinélio foi investigada por meio de difração de raios X. O comportamento magnético foi avaliado através de um magnetômetro de amostra vibrante, pelo qual foi feito o levantamento da curva de magnetização em função do campo magnético aplicado. A condutividade elétrica DC das pastilhas cilíndricas foi caracterizada utilizando o aparelho *Keithley*. As ferritas de cobre manganês exibiram comportamento isolante e/ou semiconductor. As cerâmicas apresentaram características de um material magneticamente mole. A amostra com teor de manganês de $0.4g/mol$ exibiu propriedades de um material com futuro potencial para aplicação em transporte de fármacos devido ao seu comportamento magnético.

Palavras-chave. Ferritas; Espinélio; Propriedades Magnéticas; Propriedades Elétricas.

Abstract. Advanced ceramics play an important role in scientific and technological areas. The manganese ferrites belong to a group of soft ferrite material characterized by high magnetic permeability and low losses. These materials are widely

*rcacorrea@gmail.com

†adhimarflavio@unifei.edu.br

‡valunifei@yahoo.com.br

§rero@unifei.edu.br

¶sales.claudiney21@gmail.com

||mrsilva@unifei.edu.br

used in various applications such as microwave devices, computer memory chips, magnetic recording media, radio frequency coil manufacturing, transformer cores, antenna rod and in many fields of telecommunications and electronic engineering. A series of ferrites $Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4$: where $x = 0.30, 0.35, 0.40, 0.45, 0.50$ and 0.55 were prepared by the traditional method of ceramics, through the process by solid-state reaction. The samples were sintered at a temperature of $1000^\circ C$ for 12 hours. The spinel structure was investigated by means of X-ray diffraction. The magnetic behavior was evaluate using a vibrating sample magnetometer, for which he made the lifting of the magnetization curve as a function of applied magnetic field. The DC electrical conductivity of the cylindrical pellets was characterized by Keithley apparatus. The copper manganese ferrites exhibit behavior insulating and/or semiconducting. Ceramic showed characteristics of a magnetically soft material. The sample with manganese content of $0.4g/mol$ exhibited properties of a material with future potential for application in drug transport due to their magnetic behavior.

1 Introdução

O óxido complexo, que contém íons de ferro trivalente como o elemento principal, é geralmente chamado de ferrita. As ferritas de estrutura cristalina cúbica, são conhecidas por ferritas tipo espinélios.

A rede cúbica é constituída por células unitárias que contém um total de 56 íons, sendo 32 íons de oxigênio, 16 cátions octaédricos e 8 cátions tetraédricos para o espinélio normal. Enquanto, a estrutura cúbica de espinelio inverso apresenta a mesma quantidade de 56 íons com arranjo de 8 cátions divalente em sítios tetraédricos e 16 cátions trivalentes em 8 sítios tetraédricos e 8 octaédricos. As ferritas espinélios são representadas pela fórmula $MeFe_2O_4$, no qual Me designa-se um metal divalente. Ferritas tipo espinélios invertidos que apresentam cátions bivalentes em coordenação tetraédrica e cátions trivalentes (Fe^{+3}) ocupando posições intersticiais tetraédricas e octaédricas simultaneamente [1]. As ferritas $CuFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$ e $CoFe_2O_4$ são espinélios invertidos, e também, apresentam comportamento ferrimagnético com alta coercividade e magnetização moderada [2]. Ferritas de manganês são tecnologicamente importantes, devido à sua elevada permeabilidade magnética e baixas perdas; elas têm sido amplamente utilizadas em aplicações eletrônicas, tais como, cabeçotes de gravação, núcleo de transformadores, motores elétricos, antena de celular, filtros de ruído, etc [3].

As ferritas cúbicas ou espinélios são os exemplos mais importantes de materiais magnéticos no qual, a direção de magnetização pode ser facilmente alterada por campos magnéticos aplicados. A propriedade magnética de cerâmicas tipos espinélios surge pela presença de spin de elétrons desemparelhados, principalmente os orbitais 3d do elemento ferro. O interesse por áudio, telecomunicações e vídeo, transformadores de potência e muitas outras aplicações que envolvem sinais elétricos, normalmente não superiores a alguns megaciclos por segundos, fluidos magnéticos, absorvedores de micro-ondas e diagnósticos médicos [4].

A ferrita de cobre-manganês ($Cu - Mn$) pertence à classe de materiais magné-

ticos considerados moles, sendo uma cerâmica funcional que é usada em sistemas eletrônicos [5]. Este material vem sendo usado por muito tempo como núcleo em transformadores, filtro de ruídos e em cabeças de gravação magnética, telecomunicações e dispositivos de chaveamento [6]. Uma aplicação recente e bastante promissora destes materiais e na área de bioengenharia, na utilização de biossensor e nas aplicações medicas, assim como o transporte de drogas específicas [7]. Entre os diferentes tipos de óxidos magnéticos, os mais amplamente utilizados incluem as ferritas de Mn e magnetita [8].

A escolha de uma ferrita para uma determinada aplicação é dependente de suas propriedades magnéticas e elétricas. Propriedades magnéticas são fortemente dependentes da composição química, da temperatura de sinterização, de tamanho de grão, estrutura cristalina e porosidade do material [9, 10].

A curva de histerese representa as irreversibilidades do processo de magnetização e de desmagnetização do material, assim como uma representação de algumas propriedades magnéticas intrínsecas do material. Os espinélios dopados de cobre com manganês têm atraído grande atenção para as suas aplicações potenciais em sistemas eletroquímicos. Desde que os espinélios de cobre e manganês são estáveis em uma faixa não estequiométrica que varia com a temperatura [11].

As propriedades magnéticas obtidas a partir da curva de magnetização são magnetização de saturação, magnetização remanente e coercividade. À medida que o campo magnético H aumenta, a sua magnetização aproxima-se de um valor máximo assintótico e, assim tem-se a magnetização de saturação, M_s , todos os momentos magnéticos estão alinhados. O ponto em que a curva de magnetização versus campo magnético aplicado corta o eixo de H no mesmo quadrante é denominado coercitividade H_c e representa o campo magnético necessário para desmagnetizar o material. O campo coercitivo é que caracteriza o material como sendo mole ou doce, ($H_c < 10 Oe$) ou duro ($H_c > 100 Oe$). A magnetização remanente, MR representa a indução magnética residual que permanece no material sem campo magnético aplicado ($H = 0$) [12].

Neste manuscrito são apresentados os resultados da produção de ferritas cúbicas de $Cu-Mn$ pelo processo de estado sólido, buscando-se por meio de caracterizações estruturais, magnéticas e elétricas. Além disso, é apresentada a avaliação de qual estequiometria possui as melhores propriedades com potencial para a aplicação em transporte de fármacos. Tais propriedades são alta magnetização de saturação e baixa magnetização remanente e campo coercivo.

2 Materiais e Métodos

Uma série de ferritas de cobre-manganês, (MCF) em que $x = 0.30, 0.35, 0.40, 0.45, 0.50$ e 0.55 foram preparadas pelo método tradicional de cerâmicas, através do processo por reação de estado-sólido utilizando os óxidos de cobre II, ferro III e manganês IV com elevada pureza. A mistura de óxidos foi realizada em almofariz de ágata. As amostras foram sinterizadas à temperatura da 1373K durante 5h. A radiação utilizada para medidas em difração de raios X foi $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1.5418$)

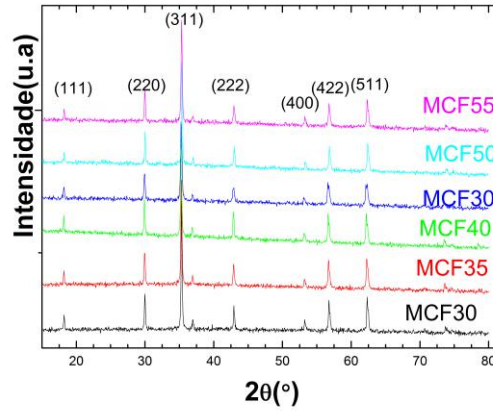


Figura 1: Difratogramas de raios X da ferrita $Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4$.

com ângulos de 2θ entre 15° e 80° , com varredura de passo de 0.05° . As fases cristalinas foram identificadas através do software *Xpert High Score*. O parâmetro de rede a , foi determinado pelo refinamento de *Rietveld* pelo software *FullProf*. Os valores obtidos para as amostras foram determinados pela função modificada pseudo-voigt. O refinamento das amostras ocorreu com 20 iterações.

O comportamento magnético foi avaliado através de um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) cujas medidas foram feitas em amostras na forma de pó.

Em seguida, as amostras foram lixadas, polidas antes do ensaio metalográfico, para a obtenção de uma superfície isenta de irregularidades, imperfeições e artefatos. Posteriormente, foi realizado um ataque térmico numa temperatura de $900^\circ C$ por 10 minutos. Os ensaios metalográficos foram realizados através de microscopia ótica, a captura das imagens foi realizada através de analisador de imagens *Olympus*.

A condutividade elétrica em corrente contínua de pastilhas cilíndricas foi avaliada pelo método de dois fios, através de aparelhos *Keithley*. O comportamento da resistividade elétrica em função da temperatura foi avaliado para um gradiente de temperatura de $3K/min$ ao longo do ensaio. O comportamento da corrente em função da tensão na amostra foi feito via plataforma *Labview*.

3 Resultados e Discussão

Os difratogramas destes compostos apresentam os planos de reflexão (111), (220), (311), (222), (400), (422), (333) e (440), típicas das estruturas básicas, tanto de ferritas de $MnFe_2O_4$ e $CuFe_2O_4$. A Figura 1 mostra os difratogramas de raios X das amostras analisadas. Os picos observados para $Mn_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ correspondem a estrutura de espinélio de grupo espacial $Fd-3m$ de ficha cristalográfica padrão (JCPDS: 01-074-2072). A sequência desses planos configura uma estrutura cúbica [13, 14].

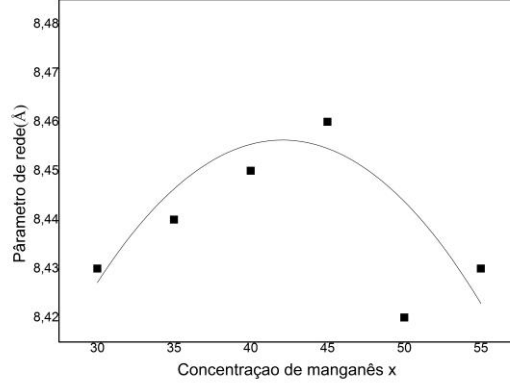


Figura 2: Dependência do parâmetro de rede a com a concentração de manganês.

O parâmetro de rede das ferritas $Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4$ tem um comportamento anômalo que pode ser atribuído a tendência de ambos os cátions Mn e Cu ocuparem sítio octaédrico [15]. A dependência do parâmetro de rede a com a concentração de manganês é mostrada na Figura 2. Os parâmetros de rede encontrados estão entre $a = 8.41$ e $a = 8.50$ para a ferrita de cobre e manganês, respectivamente. Os valores do parâmetro de rede obtidos em todas as amostras estão em concordância com os relatados na literatura [16].

A caracterização magnética das ferritas espinélio tipo $Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4$ foi feita através do magnetômetro de amostra vibrante (VSM) em temperatura ambiente em campo magnético aplicado de $\pm 14kOe$ representada pela curva de histerese. A Figura 3 representa a magnetização M em função do campo externo aplicado H e os parâmetros magnéticos estão representados na Tabela 1. Os valores de magnetização de saturação (M_s), coercitividade (H_c) e magnetização de remanência (M_r) são obtidos a partir das curvas de histerese.

Amostra	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (G)
MCF30	47.645	4.549	49.315
MCF35	49.659	3.016	49.691
MCF40	52.829	2.566	39.367
MCF45	53.015	3.091	44.498
MCF50	47.783	3.423	51.375
MCF55	49.160	3.300	51.647

Tabela 1: Parâmetros da curva de magnetização de ferritas $Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4$.

Os resultados mostraram que a magnetização de saturação máxima foi obtida nas amostras MCF45 e MCF40, o que pode ser confirmado pela Tabela (1), no

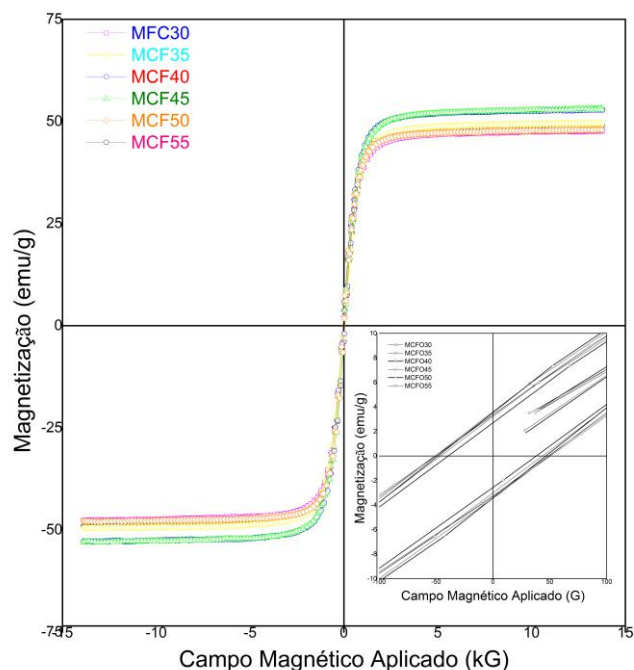


Figura 3: Curva de magnetização da $Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4$.

entanto, a amostra com menor campo de corte e menor magnetização remanente e maior magnetização de saturação foi a MCF40. Porém deve ser considerado a dependência da composição química e ocupação dos cátions na rede de espinélio [17]. A magnetização de saturação aumenta de acordo com o aumento dos íons de Mn^{+2} em substituição aos íons de Cu^{+2} até a amostra MCF45, quando ocorre uma diminuição na saturação. A variação da magnetização de saturação é resultado da distribuição de cátions devido a sua interação de troca dos íons dos sítios tetraédrico (A) e octaédrico (B). De acordo com a teoria de Néel (L. Néel, 1948), a magnetização molecular (M) é dada pela diferença entre as magnetizações de MB e MA das subredes octaédricas e tetraédricas, respectivamente, no qual a subrede B tem uma maior magnetização. Como os íons Cu^{2+} têm um momento magnético inferior do que íons Mn^{2+} , consequentemente, a substituição dos íons Cu^{2+} pelos íons Mn^{2+} nos sítios octaédricos, deverá resultar num aumento da MS [18].

No entanto, os resultados experimentais mostram aumento de MS até $x = 0.45$, e para $x = 0.50$ e $x = 0.55$ retornam aos valores de MS encontrados para $x = 0.30$ e $x = 0.35$ respectivamente. Isso é atribuído à diminuição da magnetização da subrede B [19]. Para as amostras com maior teor de cobre, a maioria dos íons Cu^{2+} ocupam os sítios octaédricos e perturbam as interações ferromagnéticas entre os íons Fe^{3+} e Fe^{2+} [19]. A diminuição da MS para $x = 0.50$ e $x = 0.55$ também pode ser justificada pela diminuição do tamanho de grãos e aumento na porosidade, fazendo com que exista maior área de contornos de grãos dificultando o deslocamento reversível das paredes dos domínios magnéticos na direção do campo

magnético aplicado [20, 21].

O aumento da porosidade com o aumento do teor de manganês é mostrado nas micrografias óticas, sem a presença do ataque térmico, para as amostras de $Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4$, para $x = 0.50$ (Figura 5) e $x = 0.55$ (Figura 6) em relação a amostra com $x = 0.35$ (Figura 4).

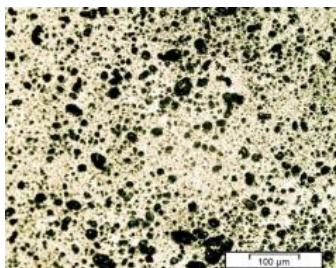


Figura 4: Micrografia ótica da amostra MCF35 sem o ataque térmico, com poros heterogêneos.

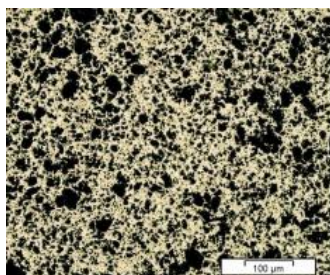


Figura 5: Micrografia ótica da amostra MCF50 sem o ataque térmico, com poros heterogêneos.

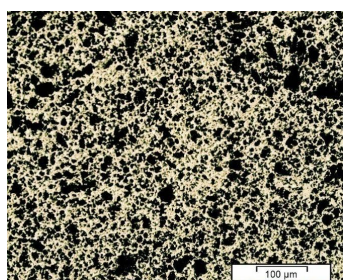


Figura 6: Micrografia ótica da amostra MCF55 sem o ataque térmico, com poros heterogêneos.

Nas Figuras 7, 8 e 9 são apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura, no modo elétrons secundários, após a realização do ataque térmico a 900°C por dez minutos na superfície das pastilhas de ferrita de $\text{Cu} - \text{Mn}$.

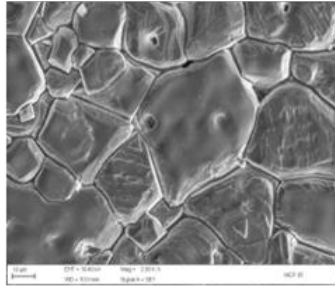


Figura 7: Microscopia eletrônica de varredura da amostra MCF35.

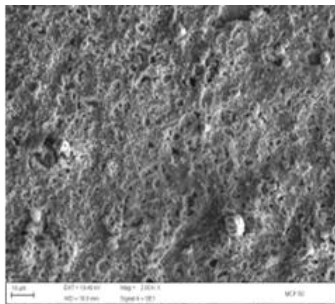


Figura 8: Microscopia eletrônica de varredura da amostra MCF50.

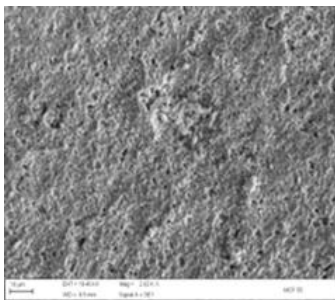


Figura 9: Microscopia eletrônica de varredura da amostra MCF55.

Um ingrediente que favorece a densificação desta amostra é o alto teor de Cu , que intensifica a difusão atômica. Na Figura 6, podem ser observadas as áreas de

contorno de grãos, com poros intragranulares e intergranulares e também é visível a ocorrência de difusão na fase líquida nos contornos de grãos.

Nas Figuras 8 e 9 são mostradas as amostras com teor de manganês de 0.50 e 0.55 respectivamente, onde pode ser visto um aumento da porosidade, na qual não houve difusão suficiente para que houvesse a coalescência entre as partículas e consequentemente a densificação adequada. Este comportamento é provavelmente devido à temperatura de sinterização não ter fornecido energia suficiente para que ocorresse a difusão atômica entre as partículas [22], menores teores de Cu exigem maiores temperaturas de sinterização, o que pode ser a causa do aumento da porosidade.

A dependência da temperatura na condutividade elétrica das ferritas cobre-manganês de diferentes composições são investigadas a partir da temperatura ambiente. A representação da resistividade em função da temperatura T de aquecimento é mostrada na Figura 10.

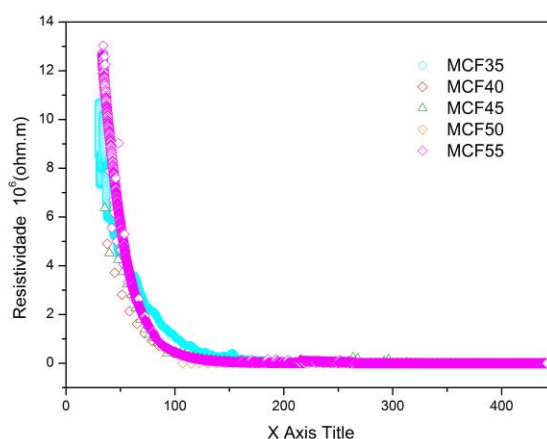


Figura 10: Influência da temperatura na resistividade elétrica das ferritas de $Cu_{1-x}Mn_xFe_2O_4$.

A resistividade elétrica das ferritas variou entre $10^6 \Omega.m$ a $10^7 \Omega.m$, sendo que na temperatura ambiente a amostra menos resistiva foi a MCF45 e a mais resistiva a MCF40. Podemos notar que com o aumento do teor de Mn a resistividade aumenta a partir da amostra MCF45 e posteriormente as amostras MCF35 e MCF40 como podem ser vistos na Figura 10. A dependência da temperatura na resistência elétrica da ferrita de $Cu-Mn$ nas diversas composições foi investigada, desde a temperatura ambiente até $450^\circ C$ e indicou um comportamento isolante/semicondutor com a diminuição da resistência elétrica com o aumento da temperatura.

4 Conclusão

O comportamento da magnetização com o campo magnético em temperatura ambiente apresenta, para todos os sistemas, características de um material magnético mole. Todas as amostras tiveram comportamento isolante/semicondutor, i.e, a diminuição da resistência elétrica com o aumento da temperatura. A amostra MCF40 é um material com futuro potencial para aplicação em transporte de fármacos devido ao seu comportamento magnético, elevada magnetização de saturação e baixo campo coercitivo.

Agradecimentos

Os autores agradecem às agências brasileiras, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado de Minas Gerais - FAPEMIG.

Referências

- [1] H. P. SMIT and J. WIJN, *Ferrites*. Eindhoven: Philips Technical Library, 1959.
- [2] E. R. KUMAR, J. RAYAPRAKASH, G. S. DEVI, and P. S. P. REDDY, "Synthesis of M_n Substituted $CuFe_2O_4$ Nanoparticles for Liquefied Petroleum Gas Sensor Applications.," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 191, pp. 186–191, 2014.
- [3] M. A. AHMEDA, N. OKASHAB, N. S. F. MANSOURC, and S. I. EL-DEKA, "Bi-modal Improvement of the Physico-chemical Characteristics of PEG and MFe_2O_4 Subnanoferrite," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 496, pp. 345–350, 2010.
- [4] M. I. ROSALES, A. M. PLATA, M. E. NICHU, A. BRITO, M. A. PONCE, and V. M. CASTANO, "Effect of Sintering Conditions on Microstructure and Magnetic Properties of $Mn - Zn$ Ferrites," *Journal Materials Science*, vol. 30, pp. 4446–4450, 1995.
- [5] R. LUCKE, M. ESGUERRA, and J. WRBA, "Process-Related Requirements for the Production of High-Quality $Mn - Zn$ Ferrites," in *CFI - Ceramic Forum International/Ber. DKG*, vol. 81, pp. E32–E36, 2004.
- [6] S. S. MARINS, *Síntese de Ferrita de Manganês e Zinco por Moagem Quimicamente Assistida*. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, 2005.
- [7] P. TAILHADES, C. BONNINUE, A. RUSSET, L. BOUET, L. PASQUETI, and S. LEBRUN, "About the Interesting Properties of Mixed-Valence Defect Spinel Ferrites for Mass Storage Media," *Journal Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 193, pp. 148–151, 1999.

- [8] Z. KARIMI, L. KARIMI, and H. SHOKROLLAHI, "Nano-Magnetic Particles used in Biomedicine: Core and Coating Materials," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 33, pp. 2465–2475, 2013.
- [9] A. E. CLARK and E. P. WOLFHART, *Ferromagnetic Materials*. Amsterdam: North-Holland, 1982.
- [10] B. D. CULLITY and C. D. GRAHAM, *Introduction to Magnetic Materials*. New York: John Wiley & Sons, 2009.
- [11] E. B. MARTIN and A. PETRIC, "Electrical Properties of Copper-Manganese Spinel Solutions and their Cation Valence and Cation Distribution," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 68, pp. 2262–2270, 2007.
- [12] D. JILES, *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*. Boca Raton: Chapman and Hall, 1998.
- [13] J. F. SHACKELFORD, *Ciências dos Materiais*. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 6a ed., 2008.
- [14] M. G. NASERI, E. B. SAION, H. A. AHANGAR, M. HASHIM, and A. H. SHAARI, "Synthesis and Characterization of Manganese Ferrite Nanoparticles by Thermal Treatment Method," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 323, pp. 1745–1749, 2011.
- [15] M. U. RANA, M. U. ISLAM, and T. ABBAS, "Cation Distribution in *Cu*-substituted Manganese Ferrites," *Materials Letters*, vol. 41, no. 2, pp. 52–56, 1999.
- [16] C. G. WHINFREY, D. W. ECKORT, and A. TAUBER, "Preparation and X-ray Diffraction Data for some Rare Earth Stannates," *Journal American Chemistry Society*, vol. 82, no. 11, pp. 2695–2697, 1960.
- [17] A. R. BUENO, L. C. F. GOMES, and M. C. S. NÓBREGA in *Anais 41º Cong. Bras. Cerâm.*, (São Paulo, SP), pp. 135–138, 1997.
- [18] A. AZAB and E. H. EL-KHAWAS, "Synthesis and Magnetic Anomalies of Copper Manganese Ferrite $Mn_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ ($0, 0 \leq x \leq 0, 7$)," *Journal of Applied Sciences Research*, vol. 9, no. 3, pp. 1683–1689, 2013.
- [19] C. JUN-GANG, L. JIAN-JUN, D. HAI-FENG, and L. YING-JIE, "Synthesis and Characterization of Manganese-Copper Spinel Ferrite Powders," *Chemical Research in Chinese Universities*, vol. 28, pp. 590–593, 2012.
- [20] J. C. S. SOTTOMAIOR and L. F. SANTOS, "Cerâmica Magnética, Ferrites e Ferrimagnetismo," in *Anais 41º Cong. Bras. Cerâm.*, vol. 1, (São Paulo, SP), pp. 1–4, 1997.
- [21] J. M. D. COEY, *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge University Press Cambridge, 2010.

- [22] R. SHIDHAR, D. RAVINDER, and K. V. KUMAR, "Synthesis and Characterization of Copper Substituted Nickel Nano-Ferrites by Citrate-Gel Technique," *Advanced in Materials Physics and Chemistry*, vol. 2, pp. 192–199, 2012.