



**Gabriel Martins
Picado**

**Caracterização de $Y_3Fe_5O_{12}$ preparado por
sinterização e micro-ondas**



**Gabriel Martins
Picado**

**Caracterização de $Y_3 Fe_5 O_{12}$ preparado por
sinterização e micro-ondas**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica do Doutor Manuel Almeida Valente, Professor Associado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Dedico este trabalho aos meus pais, Fernando e Maria; aos meus avós, José e Olinda, pelo apoio que sempre me deram ao longo da minha vida.

o júri

presidente

Prof.^a D^a Teresa Maria Fernandes Rodrigues Cabral Monteiro
Professora Associada com Agregação, Universidade de Aveiro

Prof. Doutor João Pedro Esteves de Araújo (Arguente)
Professor Auxiliar, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Prof. Doutor Manuel Almeida Valente (Orientador)
Professor Associado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Quero destacar um especial agradecimento ao meu orientador, Prof. Doutor Manuel Valente por todo o conhecimento, motivação, orientação, empenho, disposição e discussão de resultados prestados, de maneira contínua durante este trabalho. Gostaria igualmente de agradecer ao Prof. Dr. Manuel Graça e à Dr.^a Rosário Soares, do LCA (Laboratório Central de Análises) pelo apoio prestado. Agradeço ao departamento de física da Universidade de Aveiro, nomeadamente ao grupo LNC (Laboratório de Sólidos Não Cristalinos e Sistemas Desordenados), pela disponibilização de equipamento e suporte laboratorial.

Finalizando gostaria de agradecer à Preciosa Silva, familiares e amigos mais próximos pela motivação e auxílio prestado para a realização deste trabalho.

A todos o meu obrigado.

palavras-chave

Ferrites, propriedades magnéticas, propriedades eléctricas, difração de Raios-X, hematite, ítria, sinterização, micro-ondas, YIG

resumo

Foram preparadas amostras de $Y_3Fe_5O_{12}$, sintetizadas por dois métodos: sinterização convencional (forno) e usando um forno de micro-ondas. Foram utilizados, como precursores, a hematite (Fe_2O_3) e a ítria (Y_2O_3). Após moagem, as misturas obtidas foram sujeitas pelos dois métodos, a diferentes temperaturas e tempos de sinterização. Foram sintetizados no forno entre os 1350 °C e os 1450 °C, e tempos de sinterização de 4 h e 6 h. Em micro-ondas o intervalo de temperaturas utilizado situou-se entre 600 °C e os 900 °C, com tempo de sinterização de 15 minutos. Posteriormente realizaram-se as caracterizações estruturais por difração de Raios-X (DRX), as quais revelaram a presença maioritária das fases da granada de YIG. As amostras obtidas por sinterização convencional apresentaram uma maior cristalinidade. A cristalinidade aumentou para temperaturas de sinterização mais elevadas. Procedeu-se também à caracterização magnética e eléctrica das amostras obtidas. Obteve-se para as amostras em estudo, a 300 K e 1 MHz, uma constante dieléctrica entre 8,3 e 12,5 com perdas dieléctricas menores que $1,6 \times 10^{-1}$. Relativamente à magnetização obteve-se um valor máximo 40,32 emu/g, registado para a amostra sinterizada a 1450° C/ 6 h e o valor mais baixo foi registado para a amostra sinterizada a 900 °C, com valor 15,42 emu/g, a 300 K.

keywords

Ferrites, magnetic properties, electrical properties, X-ray diffraction, hematite, yttria, sintering, micro-wave, YIG

abstract

The ferrite $Y_3Fe_5O_{12}$ were prepared by two methods: using a conventional oven and a micro-wave oven. The used precursors were hematite (Fe_2O_3) and yttria (Y_2O_3). After milling, the obtained mixtures were subjected to different temperatures and time of sintering in a conventional furnace and in a micro-wave oven. In the conventional oven the samples were synthesized between 1350 °C and 1450 °C, and sintering times of 4 and 6 hours. In the microwave oven the temperatures ranged between 600 °C and 900 °C with sintering time of 15 minutes. After the prepared samples are characterized by X-ray diffraction (XRD). The XRD revealed the presence of a majority of the YIG phase granade. The crystallinity of the samples obtained by conventional sintering increases with the increasing of the sintering temperatures. The magnetic and electrical properties of the samples were measured. The samples show at 300 K and 1 MHz, a dielectric constant between 8.3 and 12.5, with the dielectric losses lower than 1.6×10^{-1} . The magnetization presents a maximum value of 40.32 emu / g for the sample sintered at 1450 °C / 6 h. A lower value was measured for the sample sintered at 900 °C, with a value 15.42 emu/g, at 300 K.

Índice

Índice de Figuras	iii
Índice de Tabelas	v
Símbolos, Abreviaturas e Acrónimos	vi
Capítulo 1	1
1.1 Introdução	1
1.2. Objetivos e Motivações	2
1.3 Metodologia	3
1.4 Organização da tese.....	3
Capítulo 2	4
2.1 Revisão bibliográfica.....	4
2.1.1 Introdução	4
2.1.2- Granadas	5
2.1.3- Ítria.....	5
2.2 Estado da Arte	6
2.2.1 - Composição química e estrutura da granada YIG.....	6
2.2.2 Resultados previamente obtidos	9
2.3 Propriedades elétricas dos materiais	14
2.3.1 Introdução	14
2.3.2 Condutividade elétrica.....	14
2.3.3 Energia de ativação	15
2.3.4 Impedância elétrica	15
2.3.5 Definição dos parâmetros dielétricos	16
2.4 Modelos fenomenológicos de relaxação	18
2.4.1- Introdução	18
2.4.2 Relaxação Dielétrica	18
2.4.3 Modelo de Debye	19
2.4.4 Modelo de Cole-Cole	20
2.5 Propriedades magnéticas dos materiais	21
2.5.1 Momentos magnéticos.....	21
2.5.2 Temperatura de Curie.....	21
2.5.3 Magnetização	21
2.5.4 Materiais paramagnéticos.....	22
2.5.5 Materiais ferromagnéticos.....	22
2.5.6 Materiais anti-ferromagnéticos e ferrimagnéticos.....	22
2.5.7 Materiais diamagnéticos.....	23

2.5.8 Histerese magnética.....	23
Capítulo 3 - Técnicas experimentais	25
3.1 Técnicas de sintetização de amostras	25
3.1.1 Sinterização	25
3.1.2 Micro-ondas (MW)	26
3.2 Preparação das amostras.....	27
3.2.1 Preparação da ferrite YIG	27
3.2.2 Preparação das amostras pelo método de sinterização	27
3.2.3 Preparação das amostras pelo método de micro-ondas	28
3.2.4 Preparação de pastilhas e tratamento(s) térmico(s)	28
3.3 Técnicas de caracterização das amostras.....	29
3.3.1 Técnicas de caracterização estrutural	29
3.3.1.1 Análise térmica diferencial (ATD).....	29
3.3.1.2 Difração de raios X (DRX)	29
3.3.2 Técnica de caracterização magnética	30
3.3.2.1 Magnetómetro de Amostra Vibrante (VSM).....	30
3.3.3 Técnicas de caracterização elétrica e dielétrica.....	31
3.3.3.1 Medição da condutividade dc.....	31
3.3.3.2 Medição condutividade ac.....	31
3.3.3.3 Medição das propriedades dielétricas.....	31
Capítulo 4 - Resultados e discussão.....	32
4.1 Análise térmica deferencial (ATD)	32
4.2 Caracterização das amostras através da técnica difração de Raios-X	32
4.3 Caracterização magnética.....	36
4.4 Análise elétrica e dielétrica	39
4.4.1 Condutividade dc.....	39
4.4.2 Condutividade AC.....	40
4.4.3 Propriedades dielétricas à temperatura ambiente (~300K).....	42
4.4.4 Propriedades dielétricas em função da temperatura	44
Capítulo 5	49
5.1 Conclusões	49
5.2 Trabalho futuro.....	49
Referências Bibliográficas	50

Índice de Figuras

Figura 1.1- Produção mundial de ferrites.	2
Figura 2.1- Diferentes tipos de estrutura das ferrites: a) Estrutura hexagonal, b) Estrutura espinela, c) Estrutura granada ou dodecaédrica.....	4
Figura 2.2- Estrutura do Y_2O_3 : a) com o plano (001) paralelo à página e b) Representação dos octaedros.....	5
Figura 2.3- I) Representação da estrutura granada $Y_3Fe_2(FeO_4)_3$; II) Arranjo dos catiões na estrutura granada.	6
Figura 2.4- Representação dos diferentes sítios atômicos ocupados por elementos da granada YIG.	7
Figura 2.5- Diagrama de fases para o sistema de Fe_2O_3 - Y_2O_3	7
Figura 2.6- Momento magnético σ emu/g vs T (K) : a) para o $Y_3Fe_5O_{12}$; b) para o Ferro octaedral e c) para o Ferro tetraedral, em $\{Y_3\}[Fe_2](Fe_3)O_{12}$	9
Figura 2.7 - Fração molar Fe_2O_3 - Y_2O_3	11
Figura 2.8 - Medidas dielétricas de $GdIG_xYIG_{1-x}$: (a) ϵ' (b) ϵ'' e (c) $tg\delta_E$	13
Figura 2.9- M vs H da ferrite de YIG	13
Figura 2.10- Condutividade para as diferentes classes de materiais (o sombreado representa o intervalo de valores para a temperatura ambiente)	14
Figura 2.11- Configuração C-R.....	16
Figura 2.12- Curvas típicas de ϵ' e ϵ'' de uma relaxação do tipo Debye.	19
Figura 2.13- Relaxação do tipo Debye na representação de Cole-Cole.....	20
Figura 2.14- a) Representação da permitividade complexa de uma relaxação do tipo Cole-Cole e b) Representação Cole-Cole no modelo Cole-Cole.	20
Figura 2.15- ϵ' e ϵ'' em função da frequência para o modelo Cole-Cole	21
Figura 2.16- Representação gráfica da relação entre a suscetibilidade (χ) e a temperatura (T) para vários tipos de magnetização.....	23
Figura 2.17- Curva de magnetização inicial (linha tracejada) e ciclo de histerese para um material magnético.	24
Figura 3.1 - Representação esquemática das etapas de sinterização de pós cerâmicos.	25
Figura 3.2 - Exemplo esquemático de fechamento dos poros durante a sinterização.....	25
Figura 3.3- Representação esquemática dos estágios de sinterização: inicial, intermediário e final.	26
Figura 3.4- Configuração funcional de um forno de micro-ondas doméstico adaptado a um controlador externo com um termopar.....	26
Figura 3.5- Mistura dos pós precursores de YIG.....	27
Figura 3.6- Diagrama representativo do programa efetuado pelo forno elétrico para: a) sinterização e c) calcinação; b) Diagrama representativo do programa efetuado no micro-ondas;.....	27
Figura 3.7- Forno de micro-ondas doméstico utilizado, adaptado a um controlador externo com um termopar.	28
Figura 3.8- Condição de difração de Bragg para planos de átomos (A-A' e B-B') espaçados por uma distância d_{hkl}	30
Figura 3.9 – Esquema simplificado de um VSM.....	30
Figura 4.1- Análise Térmica Diferencial do pó base sintetizado, ou seja da composição $Y_3Fe_5O_{12}$	32
Figura 4.2- Difratoograma de amostras YIG sintetizadas convencionalmente a: (a) 1350 °C/ 6 h; (b) 1400 °C / 6 h ; (c) 1400 °C/ 4 h; (d) 1450 °C/ 6 h;.....	33
Figura 4.3- Difratoograma de amostras YIG sintetizadas por micro-ondas a: (a) 600 °C; (b) 700 °C; (c) 800 °C; (d) 900 °C;	33

Figura 4.4- Representações gráficas das percentagens de fases presentes em cada amostra sintetizada convencionalmente, respetivamente a: 1350 °C/ 6 h; 1400 °C/ 4 h; 1400 °C/ 6 h; 1450 °C/ 6 h.	34
Figura 4.5- Representações gráficas das percentagens de fases presentes em cada amostra sintetizada por micro-ondas, respetivamente a: 600 °C / 15 min; 700 °C / 15 min; 800 °C / 15 min; 900 °C / 15 min.....	34
Figura 4.6- a) M vs T, para amostras YIG: 1350 °C/ 6 h; 1400 °C/ 4 h e 6 h; 1450 °C/ 6 h (B=0.1 Tesla); b) Histerese magnética das amostras de YIG : 1350 °C/ 6 h; 1400 °C/ 4 h e 6h; 1450 °C/ 6 h.....	36
Figura 4.7- a) M vs T para amostras de YIG: 600, 700, 800 e 900 °C. (B=0,1Tesla); b) M vs B para as amostras de YIG preparadas a 600, 700, 800 e 900 °C.....	37
Figura 4.8- M vs T, para todas as amostras de YIG. (B=0,1Tesla)	37
Figura 4.9- Histerese magnética das diversas amostras de YIG.....	38
Figura 4.10- Logaritmo da condutividade dc (σ_{dc}) em função do inverso da temperatura de medição para uma tensão fixa de 100 V. Representação a tracejado da região na qual se fez linearização.	39
Figura 4.11- Condutividade dc (σ_{dc}) em função da temperatura para diferentes amostras quando estas são submetidas à tensão de: (a) 50 V; (b) 100 V.	39
Figura 4.12- Gráfico de Arrhenius para diferentes amostras quando estas são submetidas a diferentes tensões: (a) tensão de 50 V; (b) tensão de 100 V.	40
Figura 4.13- Logaritmo da condutividade ac (σ_{ac}) em função do inverso da temperatura de medição para uma frequência fixa de 100 kHz. Representação a tracejado da região limite na qual se fez linearização.....	40
Figura 4.14- Dependência da σ_{ac} com temperatura de medição, às frequências de 1K, 10 K, 100 K, 1 MHz da amostra YIG 1450 °C/ 6 h.	41
Figura 4.15- a) Parte real da permitividade complexa (ϵ') e b) Parte imaginária da permitividade complexa (ϵ'') medida para todas as amostras, à temperatura ambiente.	42
Figura 4.16- a) Perdas dielétricas ($\tan \delta$) e b) Parte imaginária do módulo dielétrico (M'') em função da frequência, a 300 K;.....	42
Figura 4.17 - a) Representação de Cole-Cole da permitividade complexa (ϵ^*); b) Parte real vs parte imaginária da função módulo (M^*), a 300 K.	43
Figura 4.18- Parte real da função módulo (M') versus parte imaginária da função módulo (M''): a) para amostras sinterizadas convencionalmente; b) para amostras sinterizadas no forno de micro-ondas.	44
Figura 4.19- Parte real da permitividade complexa- a-, perdas dielétricas -b-, em função da frequência para temperaturas entre 100 e 360 K, para a amostra sinterizada a 1450 °C/ 6 h.	44
Figura 4.20- Parte imaginária: a) da permitividade complexa e b) do módulo dielétrico, em função da frequência para temperaturas compreendidas na gama adotada (100 - 360 K), para a amostra tratada a 1450 °C/ 6h.....	45
Figura 4.21- Representação de: a) $\epsilon' vs T$ para diferentes frequências; b) $\epsilon' vs \epsilon''$ e c) $M' vs M''$ a diferentes temperaturas, para a amostra sinterizada a 1450 °C/ 6 h.....	45
Figura 4.22- Representação de $\epsilon' vs T$: a) a 100 kHz; b) 1 MHz, para as amostras sinterizadas a diferentes temperaturas.....	46
Figura 4.23- Parte real do módulo dielétrico em função da frequência para as amostras em estudo, a diferentes temperaturas.....	46
Figura 4.24- Parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência para as amostras em estudo, a diferentes temperaturas.....	46
Figura 4.25- Parte real da função módulo (M') versus parte imaginária da função módulo (M''), para a amostra 1450 °C/ 6 h e para a amostra 800 °C.....	47
Figura 4.26- Frequência de relaxação em função da temperatura, para as amostras em estudo.....	47

Índice de tabelas

Tabela 1: Principais propriedades da granada ítrio (YIG), a 25°C	8
Tabela 2. Fases obtidas por Ristic <i>et al.</i>	12
Tabela 3: Relação entre funções: M^* , Z^* , Y^* e ϵ^* , $\mu=j\omega C_0$, sendo C_0 a capacidade da célula vazia.	16
Tabela 4: Temperatura de Curie para os materiais referenciados	21
Tabela 5: Dados referentes a amostras em forma de pastilhas, após respectiva sinterização.	28
Tabela 6: Fases obtidas pelos dois métodos utilizados e respectivos parâmetros de sintetização.	34
Tabela 7: Constante de rede (Å) e tamanho do cristal para as amostras obtidas por sinterização convencional (CS) e micro-ondas (MW).	35
Tabela 8: Resultados obtidos da magnetização em função do campo magnético, das amostras obtidas.	38
Tabela 9: Condutividade dc (σ_{dc}) a 300 K e a energia de ativação dc ($E_{a_{dc}}$) com campo aplicado de 100 Kv/m, e a condutividade ac (σ_{ac}) a 300 K, a energia de ativação ac ($E_{a_{ac}}$) a 100 kHz, das amostras sinterizadas convencionalmente a: 1350 °C/ 6 h; 1400 °C / 4 h; 1400 °C/ 6 h; 1450°C/ 6 h; e em MW a: 600 °C; 700 °C; 800 °C; 900 °C / 15 min.....	41
Tabela 10: Valores da componente real da permissividade dielétrica (ϵ') e das perdas dielétricas ($\tan \delta$).	43
Tabela 11: Representação das constantes dielétricas e respectivas perdas dielétricas, para frequências de: 100 Hz, 100 kHz e 1 MHz, a diferentes temperaturas	48

Símbolos, Abreviaturas e Acrônimos

AC	Corrente alternada
DC	Corrente contínua
ATD	Análise térmica diferencial
DRX	Difração de Raios-X
LCR	Medidor de indutância, capacidade e resistência
VSM	Magnetómetro de amostra vibrante
YIG	Ferrite de ítrio e ferro (<i>Yttrium iron garnet</i>)
MW	Micro-ondas
Cs	Sinterização convencional
σ	Condutividade
σ_{AC}	Condutividade AC
σ_{DC}	Condutividade DC
ϵ_0	Permitividade do vazio
ϵ_r	Permitividade relativa
ϵ^*	Permitividade complexa
ϵ'	Parte real da permitividade complexa
ϵ''	Parte imaginária da permitividade complexa
ϵ_0	Permitividade elétrica estática
ϵ_∞	Permitividade elétrica em altas frequências
Y^*	Admitância complexa
Y'	Parte real de admitância complexa
Y''	Parte imaginária de admitância complexa
Z^*	Impedância complexa
Z'	Parte real de impedância complexa
Z''	Parte imaginária de impedância complexa
M^*	Módulo dielétrico
M'	Parte real do módulo dielétrico
M''	Parte imaginária do módulo dielétrico
τ	Tempo de relaxação
$\tan \delta$	Tangente de perda ou fator de dissipação
M_s	Magnetização de saturação
M_r	Magnetização remanescente
H_c	Campo coercivo
I	Intensidade de corrente
f	Frequência
ω	Frequência angular
j	Símbolo de número imaginário
E	Campo elétrico
J	Densidade de corrente
ρ	Densidade de cargas
T_c	Temperatura de Curie

Capítulo 1

1.1 Introdução

O avanço tecnológico depende diretamente do desenvolvimento de novos materiais, com diferentes propriedades e aplicações. Nesse sentido, muitos investigadores procuram sintetizar novos materiais e melhorar as suas propriedades através de métodos alternativos de síntese. Materiais com alto desempenho estão a ser desenvolvidos por métodos de preparação considerados “tradicional” ou outros métodos designados “inovadores”. Consequentemente, novas propriedades vão sendo reveladas com o avanço da ciência dos materiais. A importância da síntese e caracterização de materiais têm-se acentuado ao longo dos últimos anos, tendo-se constatado vários avanços tecnológicos nas mais diversas áreas. [Cal06]

O desenvolvimento de novos materiais dielétricos e isoladores, nomeadamente cerâmicos, originou uma série de progressos presentes na tecnologia de transmissão de sinais eletromagnéticos na região das radiofrequências e micro-ondas, possibilitando assim a criação de novos dispositivos eletrónicos que permitissem operar numa vasta gama de frequências e potências. Com o aparecimento das tecnologias de computação e comunicação, desencadeou-se uma crescente procura de novos dispositivos eletrónicos de baixa potência em grande escala, que integram materiais dielétricos e isoladores. [Mou03]

O termo micro-onda corresponde a sinais com frequências entre 300 MHz e 300 GHz e com comprimento de onda 1 m e 1 mm, respetivamente. As micro-ondas são mais eficientes no transporte informação, comparativamente às ondas de rádio (de frequência mais baixa), pois tendo maiores frequências permitem uma ampla largura de banda. Os sistemas de comunicação sem fio têm evoluído muito nos últimos anos, estes utilizam sinais com frequência na gama das micro-ondas para transportar a informação, como exemplo temos os telemóveis (900 MHz), a internet sem fios (2,4 GHz) e a comunicação via satélite. [Fec08]

As aplicações tecnológicas dos materiais não são efetuadas sem um estudo exaustivo das suas propriedades, o que evidencia a importância da sua caracterização física. As exigências das aplicações dos materiais magnéticos fazem com que novas técnicas de preparação e novos materiais estejam a ser investigados.

As ferrites são materiais que apresentam propriedades físicas, como alta permeabilidade magnética, baixas perdas dielétricas e elevada resistividade, tornando-as atraentes para aplicações em dispositivos eletrónicos que operam na gama das micro-ondas. Em particular, a escolha adequada dos valores de permitividade e permeabilidade complexas permitem obter materiais que podem ser absorvedores da radiação eletromagnética.

Existe um aumento da procura de materiais para dispositivos de processamento de sinais de radar, em comunicação e instrumentação com frequências de utilização cada vez mais elevadas (≥ 100 GHz). Os materiais ferromagnéticos para altas frequências devem ter elevada resistividade elétrica, baixas perdas por histerese, baixo campo coercivo, alta permeabilidade inicial e magnetização de saturação. As ferrites são muito utilizadas em dispositivos de micro-ondas, como isoladores, circuladores. As ferrites tipo espinela foram os primeiros materiais utilizados para micro-ondas, mas as granadas possuem menores perdas.

Desde a sua descoberta (*Bertaut and Forrat 1956*) [Woh90], que a granada $Y_3Fe_5O_{12}$ conhecida abreviadamente por YIG (*yttrium iron garnet*), passou a ser o melhor material para aplicações na gama de frequências das micro-ondas. O YIG é usualmente sinterizado através de reações “standard” estado-sólido a partir de medidas estequiométricas de hematite (Fe_2O_3) e ítria (Y_2O_3). De maneira geral, as características dos materiais sintetizados dependem do processo específico de síntese, em particular, no caso dos cerâmicos, as suas propriedades magnéticas e dielétricas, estão muitas vezes dependentes do processo de preparação. Os cerâmicos têm sido cada vez mais aplicados como materiais magnéticos ou dielétricos, são tradicionalmente preparadas por calcinação em alta temperatura da mistura dos óxidos precursores. [Woh90]

As propriedades do YIG para algumas aplicações têm sido melhoradas pelo controlo das condições de preparação ou pela adição de dopantes. A produção do YIG pode ser também obtida por métodos químicos como a co-precipitação e o método sol-gel, que permitem produzir variações quanto às propriedades magnéticas das cerâmicas produzidas, controlando as condições de reação. Devido a estes factos, a preparação de nano partículas deste material por métodos eficazes, com propriedades elétricas e magnéticas inovadoras é de interesse científico e tecnológico. [Woh90]

1.2 Objetivos e Motivações

Nas últimas décadas, dada à utilização crescente de equipamentos eletrónicos móveis, tem sido feito um esforço no sentido da miniaturização de componentes eletrónicos, facilitando o seu transporte, amplificando a sua autonomia e melhorando a sua performance. Num circuito eletrónico, por norma o número de componentes capacitivos é superior ao número de componentes resistivos e indutivos. Considerando o elevado volume ocupado por estes componentes maioritários, é espectável e normal a procura de materiais com elevada constante dielétrica (ϵ') e baixas perdas ($\tan \delta$), desencadeada pela comunidade científica, de algumas décadas até aos dias de hoje.

Qualquer material dielétrico para ser usado em aplicações práticas, nomeadamente na produção de condensadores, deve apresentar duas características fundamentais: constante dielétrica (ϵ') elevada e baixa perda dielétrica ($\tan \delta$), numa vasta gama de frequências e temperaturas. Os materiais ferromagnéticos usados em frequências elevadas devem apresentar uma estrutura de domínios tal, que permitam a sua utilização nessa faixa de frequências, sem trazer os problemas naturais do trabalho de polarização e do calor das perdas resultantes. Estes materiais devem ter baixas perdas por histerese, baixo campo coercivo (H_c), alta magnetização de saturação (M_s).

A ferrite de YIG encontra diversas aplicações em engenharia, pois apresenta interessantes propriedades magnéticas e elétricas numa gama relativamente grande de temperaturas e frequências. Analisando a produção deste tipo de materiais ao longo dos anos, verifica-se um crescimento acentuado até aos dias de hoje (figura 1.1). [Rib05]

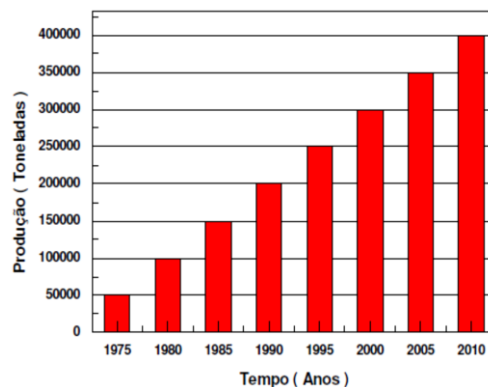


Figura 1.1- Produção mundial de ferrites. [Rib05]

Um dos motivos que também me levou a fazer este trabalho, foi o facto de se tratar de um trabalho muito desafiante, com um elevado potencial de aplicações práticas e permitir adquirir competências a nível de preparação e caracterização de materiais. Levantando desde já uma questão, como poderemos saber se podemos utilizar um material em particular, se não soubermos como se comporta esse material nas condições exigidas pelo dispositivo a que se destina.

Foram preparadas várias amostras de YIG, utilizando dois métodos de sintetização: sinterização convencional (forno) e num forno de micro-ondas doméstico (MW), com o intuito de estudar propriedades elétricas e magnéticas que possam favorecer aplicações tecnológicas. Tive como objetivo correlacionar as propriedades estruturais, elétricas e dielétricas em função da temperatura de tratamento, tempo de sintetização e método de preparação das amostras. A análise das suas propriedades elétricas e dielétricas foi efetuada com base em modelos físicos.

1.3 Metodologia

Executou-se uma síntese de pó base de YIG por dois métodos: o método sinterização e o método de micro-ondas. Foram aplicados tratamentos térmicos às cerâmicas, com uma escolha de temperaturas estipulada com base da literatura já existente. Difração de raios X (DRX) foi a técnica utilizada para se efetuar a caracterização estrutural das amostras. A caracterização elétrica das amostras foi feita medindo a condutividade dc/ac e a permitividade complexa na gama de temperaturas (100 K – 360 K) e frequências (40 Hz – 2 MHz). A resposta magnética dos materiais estudados foi efetuada num magnetómetro de amostra vibrante (VSM). Estas são as principais propriedades analisadas no presente trabalho.

O objetivo principal recaiu na correlação entre a resposta elétrica, dielétrica e magnética com as características estruturais e morfológicas do material. Foram utilizados formalismos/ modelos matemáticos e físicos bem como software adequado na análise do comportamento apresentado pelo material em estudo.

1.4 Organização da tese

A presente tese encontra-se estruturada de modo a proporcionar uma leitura e uma análise simples através de uma exposição clara e objetiva. Inicialmente, no capítulo 1 é referida uma pequena nota introdutória sobre o trabalho a desenvolver, são referidos os objetivos, motivações e metodologia para a realização do mesmo.

No capítulo 2, apresenta-se uma breve introdução teórica sobre as ferrites, são citadas as principais propriedades estruturais das granadas, é apresentada uma secção de particular ênfase ao material em estudo (YIG), estado da arte, onde são referidos resultados já obtidos por investigadores sobre esta ferrite. Neste capítulo encontram-se também descritos alguns fundamentos teóricos sobre propriedades elétricas e magnéticas dos materiais, estes são fulcrais para o entendimento deste trabalho.

No capítulo 3, encontram-se descritas de forma sucinta as técnicas experimentais usadas na preparação do material em análise (método sinterização, micro-ondas) e respetivos tratamentos térmicos bem como as técnicas e formalismos matemáticos empregues na caracterização estrutural (análise térmica diferencial (ATD); difração de raios X (DRX)) e elétrica (condutividade dc, condutividade ac) do material. Neste capítulo são também referidos os procedimentos experimentais efetuados na sintetização das ferrites de YIG, através dos dois métodos já citados e posteriores tratamentos térmicos utilizados.

O capítulo 4 é dedicado a uma discussão e apresentação dos resultados obtidos e conclusões obtidas de análises estruturais, elétricas e magnéticas previamente realizadas. Por fim o capítulo 5, destinado à conclusão global de todo o trabalho e resultados obtidos, passando igualmente por uma alusão a possíveis investigações e perspetivas futuras, por último apresentam-se as referências bibliográficas utilizadas no decorrer deste trabalho.

Capítulo 2

Nas próximas seções apresenta-se uma revisão bibliográfica sobre as granadas, dando particular ênfase às características mais relevantes da granada em estudo, YIG. O estado de investigação atual desta ferrite é descrito em pormenor através da análise de alguns resultados obtidos por diferentes investigadores. São também referenciadas as principais propriedades elétricas e magnéticas dos materiais, que nos permitem uma melhor compreensão e clarividência de interpretação e análise dos resultados obtidos na execução deste trabalho.

2.1 Revisão bibliográfica

2.1.1 Introdução

As ferrites são materiais cerâmicos constituídos por uma mistura de óxidos metálicos, bivalentes, sendo o óxido de ferro o principal componente. Apresentam propriedades magnéticas bastante úteis para a indústria eletrônica. Desde a terceira década do século XX que estes materiais têm sido objeto de estudo, quando os pesquisadores japoneses Kato e Takey mostraram as vantagens das ferrites na substituição do ferro puro em núcleos de transformadores para frequências elevadas. [Woh90]

As ferrites são divididas em quatro grupos de acordo com as suas estruturas cristalinas: espinela, magnetoplumbita, granadas e perovsquita. [Mou03]

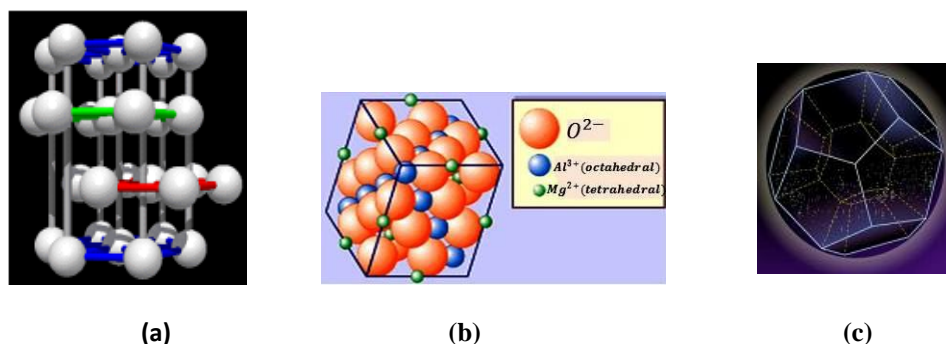


Figura 2.1 – Diferentes tipos de estrutura das ferrites: a) Estrutura hexagonal, b) Estrutura espinela, c) Estrutura granada ou dodecaédrica. [Amc10]

Existem inúmeras vantagens práticas na utilização de cerâmicas como por exemplo a estabilidade química. As cerâmicas são preparadas a partir de óxidos ou combinação de óxidos, com baixo peso específico e custo relativamente reduzido das matérias-primas (i.e., óxidos binários como Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Mn_2O_3 etc). Propriedades como baixa condutividade elétrica e térmica também são muito úteis para as suas aplicações. Por estes motivos, certas categorias de óxidos mistos, como as espinelas e as granadas, têm sido investigadas nas últimas décadas.

As ferrites, nome que designa ambos os grupos, são utilizadas como ímãs permanentes, em dispositivos de alta frequência (micro-ondas), como absorvedores de campos magnetostáticos, como materiais para gravação magnética, em radares, telefones telemóveis, rádio e televisão. [Cal06]

As exigências que as aplicações elétricas modernas requerem dos materiais magnéticos, incentivam o estudo de novas técnicas e produtos, aparecendo assim, novas soluções para diversas aplicações. Existe um aumento da procura de dispositivos que processem a deteção de radares, em comunicação e instrumentação. Materiais ferromagnéticos para uso em frequências elevadas devem apresentar uma estrutura de domínios tal, que permitam a sua utilização nessa faixa de frequências, sem trazer os problemas naturais do trabalho de polarização e do calor das perdas resultantes. Além disso, os intensos campos magnéticos geralmente necessários, levam à necessidade de materiais com elevada resistividade elétrica, baixas perdas por histerese, baixo campo coercivo, alta permeabilidade inicial e magnetização de saturação.

Estas propriedades são particularmente encontradas nas ferrites, as mesmas podem ser formuladas para se obter propriedades magnéticas específicas numa ampla variedade de aplicações. Uma elevada resistividade é desejada para muitas dessas aplicações, para minimizar as perdas dielétricas. [Mou03;Fec08]

Por todos estes motivos, no século XXI o número de investigações sobre materiais ferromagnéticos aumentou de forma significativa. Os estudos já realizados consistem em alterações das condições e parâmetros de sintetização, como por exemplo, a dopagem de amostras de YIG com outros elementos, enriquecimento ou empobrecimento de ítrio da mesma, utilizando vários métodos de preparação de amostras, bem como, a alteração da espessura das mesmas e análise da microestrutura do composto. Estes fatores são importantes para o controlo de formação de nano partículas deste tipo de materiais. [Fec08]

2.1.2- Granadas

As granadas naturais compreendem uma família de rochas ígneas isomórficas de complexos silicatos, que devido a diferentes composições químicas, apresentam diferentes cores. Estes compostos são utilizados pelos geólogos como um termómetro das condições de temperatura e pressão em que a rocha se solidificou. O nome granada é relativo ao grupo de minerais isoestruturais de composição $3R'O.R_2'O_3.3SiO_2$. Exemplos, são a grossularita ($3CaO.Al_2O_3.3SiO_2$), andradita $3CaO.Fe_2O_3.3SiO_2$. Na sua maioria, as granadas são classificadas como cúbicas, de grupo espacial (O_h^{10} Ia-3d). [Mou03; Fec08]

O sucesso na aplicação de granadas em dispositivos eletrónicos, aplicados em circuitos micro-ondas de alto desempenho, desencadeou a síntese dos restantes membros desta extensa família (i.e., $R_3M_5O_{12}$, sendo $R = Y$ e terras-raras, $M = Fe, Al, Ga, In, Sc, Co$ etc). Iões R^{3+} não podem ocupar os sítios octaédricos e tetraédricos por causa dos seus grandes raios, de modo que o ião R^{3+} só pode ocupar sítios dodecaédricos que têm um espaço maior. A crescente procura de dispositivos a operarem em outros intervalos de frequências, originou a síntese de outras granadas, com substituições parciais ou totais nos sítios de R e ou do ião M. A qualidade de emissão e receção de uma onda eletromagnética em determinada frequência aplicada, depende entre outros fatores, das características das ferrites utilizadas nos dispositivos eletrónicos. [Cal06]

2.1.3- Ítria

A ítria (Y_2O_3) é um óxido de ítrio que foi descoberto por Johan Gadolin em 1794 no mineral gadolinita proveniente de Ytterby. A figura 2.2 a), apresenta a estrutura cristalina do óxido de ítrio. Este cristal possui estrutura cúbica de corpo centrado, pertencendo ao grupo espacial ($Ia-3$). A célula unitária tem uma dimensão $a_0 = 10,58 \text{ \AA}$ e contém 16 fórmulas unitárias Y_2O_3 . A célula unitária consiste em 32 sítios do catião Y^{3+} coordenados na forma de octaedros (figura 2.2 b), existindo dois sítios de cátions não equivalentes, onde Y_1 ocupam os sítios $24d$ com simetria pontual C_2 , e Y_2 ocupam os sítios $8a$ de simetria C_{3i} , o O^{2-} , no entanto, tem apenas um único tipo ocupando os sítios $48e$. A célula cúbica contém um total de 80 átomos. Óxido de ítrio com ferro é usado em filtros de micro-ondas. [Mon04]

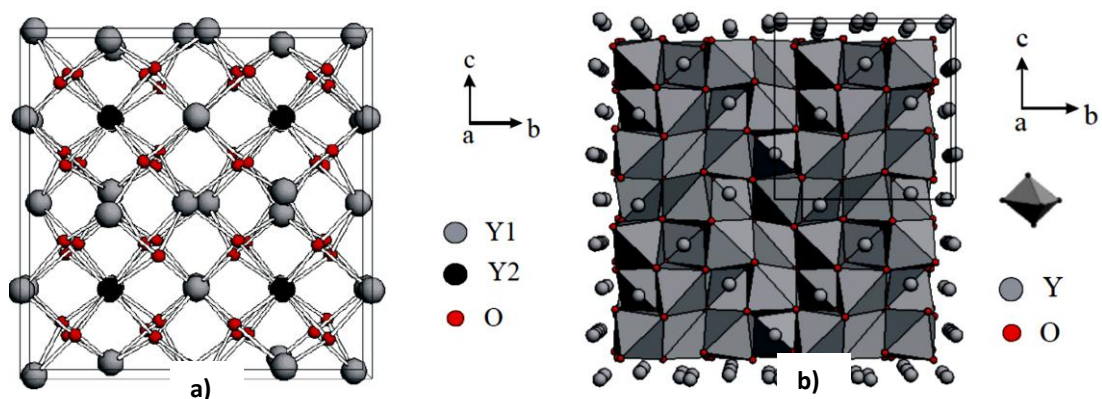


Figura 2.2 – Estrutura do Y_2O_3 : a) com o plano (001) paralelo à página e b) Representação dos octaedros. [Mon04]

2.2 Estado da Arte

2.2.1 - Composição química e estrutura da granada YIG

Desde a descoberta do YIG (“yttrium iron garnet”) em 1956 por Bertaut e Forrat, com a sua estrutura cristalina descrita por Geller e Gilleo (1957), que esta cerâmica permanece como sendo o melhor material para aplicações na gama das micro-ondas (1-10 GHz). As ferrites do tipo espinela foram os primeiros materiais utilizados na gama de frequências das micro-ondas, mas pelo facto das granadas possuírem menores perdas, são preferidas em muitas aplicações. A granada de ítrio (YIG), é uma espécie de granada sintética, com composição química $Y_3Fe_2(FeO_4)_3$ ou $Y_3Fe_5O_{12}$, que impulsionou a sintetização de outros compostos tais como: $Gd_3Fe_5O_{12}$ (GdIG), $Y_3Al_5O_{12}$ (YAIG), $Eu_3Fe_5O_{12}$ (EuIG). [Woh90]

O YIG é composto ferrimagnético pertencente a uma família de óxidos complexos, designados granadas, estas são um grupo de sólidos que exhibe um comportamento magnético característico. Parâmetros importantes como a magnetização dependem da granada em particular, ou seja, da composição (presença de iões magnéticos), da estrutura do cristal (o arranjo tridimensional dos iões), do tamanho de grão, da densidade e da porosidade, e de outros fatores, como a temperatura. As granadas podem formar soluções sólidas que permitem mudar a sua composição sem comprometer a estrutura do cristal. Esta condição permite que as propriedades magnéticas da família sejam modificadas, mantendo a estrutura original do cristal. [Fec08]

A fórmula geral de uma granada ferrimagnética é escrita como $R_3Fe_5O_{12}$, onde R é um catião trivalente de terra rara. Esta estrutura é cristalina e de simetria cúbica, sendo pertencente ao grupo espacial O_h^{10} - Ia 3d. Existem oito fórmulas moleculares por unidade de célula (160 átomos), logo, existem 96h sítios que são ocupados pelos oxigénios. Por sua vez, os átomos de oxigénio definem três diferentes sítios para os catiões: dodecaedro (24c), octaedro (16a) e tetraedro (24d), como ilustrado na figura 2.3. Os átomos de terras raras (R) ocupam o sítio dodecaédrico, enquanto os catiões de Fe, pertencem aos sítios: octaédrico e tetraédrico (figura.2.4). Ou seja, a notação geralmente utilizada para a ocupação dos sítios é $\{Y_3\} [Fe_2] (\overline{Fe}_3)O_{12}$ onde os símbolos {}, [], (), representam respetivamente, as posições na estrutura granada: 24c-coordenadas dodecaédricas, 16a-c.octaédricas e 24d-c.tetraédricas (figura 2.4).

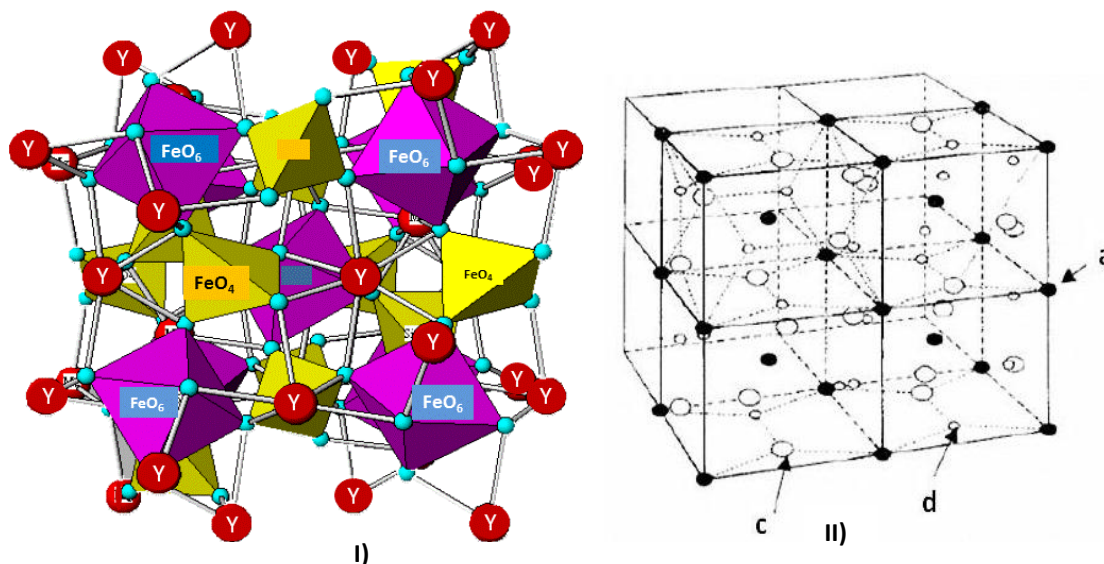


Figura 2.3: I) Representação da estrutura granada $Y_3Fe_2(FeO_4)_3$; II) Arranjo dos catiões na estrutura granada. [Rov10; Fec08]

Para o YIG, os iões Fe^{3+} (com cinco eletrões desemparelhados) nos sítios octaédricos têm os spins alinhados na direção oposta aos dos iões Fe^{3+} dos sítios tetraédricos. Contudo, devido aos três sítios tetraédricos e dois sítios octaédricos presentes na fórmula granada, o momento magnético dos cinco eletrões desemparelhados prevalece, nenhuma contribuição magnética vem dos sítios fechados de iões Y^{3+} . O YIG

apresenta constante dielétrica de 7,72; 7,62; 7,60 e 7,64 para as frequências de 1 MHz, 10 MHz, 100 MHz e 1 GHz, com uma perda dielétrica de 0,0602; 0,0132; 0,0032 e 0,0383 respectivamente. [Fec08]

Existe um forte acoplamento entre os spins antiparalelos dos íons que ocupam os locais a e d. No caso de ambos possuírem a configuração de Fe^{3+} , contribuem com $5\mu_B$ para a rede, μ_B refere-se ao momento magnético fundamental, representa o magnetrão de Bohr ($9,27 \times 10^{-24} \text{ A.m}^2$). Por sua vez, os íons de terras raras (sítio c) têm spins não emparelhados e acoplados antiparalelamente com Fe^{3+} do sítio d, contribuindo com $-3\mu_R$, onde μ_R é a resistência do momento do íon R, medido em magnetrões de Bohr. Resultando assim, numa magnetização por unidade de fórmula, $M_f = 5-3\mu_R$, em que μ_R é maior que 7 para o gadolínio, térbio; 3,5 para o túlio; 2,5 para o itérbio e zero para o ítrio. [Mou03; Fec08]

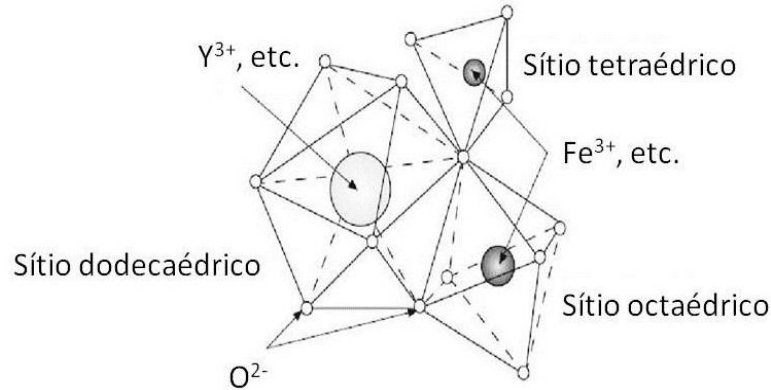


Figura 2.4: Representação dos diferentes sítios atômicos ocupados por elementos da granada YIG. [Fec08]

Em casos onde $\mu_R > 5/3$, o M_f será negativo (0 K), é dominado pela contribuição dos íons de terra rara. Para maiores temperaturas essa contribuição vai diminuindo, dado ao facto do enfraquecimento do acoplamento entre o Fe^{3+} do sítio d e o íon terra rara. [Fec08]

As granadas também formam uma ampla variedade de soluções sólidas. A adição e a substituição de cátions alternativos podem ter vários efeitos: deslocamento do ponto de Curie e outras transições de fase, movimento de paredes de domínios, introdução de segundas fases ou heterogeneidade composicional e controlo do tamanho de grãos. [Fec08]

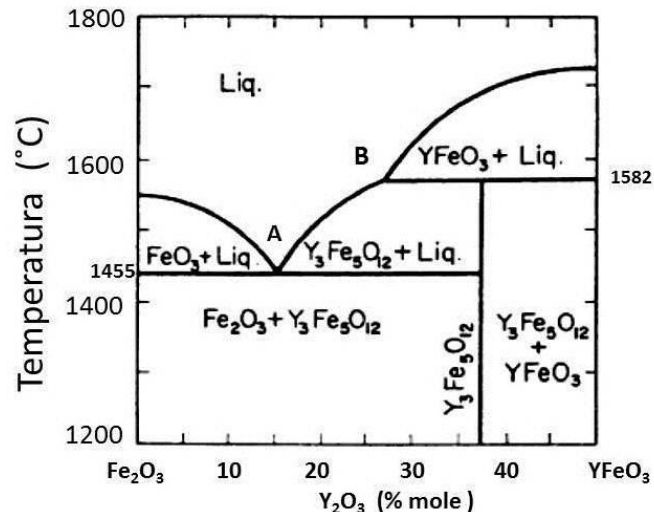


Figura 2.5- Diagrama de fases para o sistema de Fe_2O_3 - Y_2O_3 . [KHJ]

A figura 2.5 mostra o diagrama de fases do sistema de Fe_2O_3 - YFeO_3 obtidos por Van Hook (1962). Como mostra o diagrama de fases, cristais YIG não podem ser obtidos a partir de uma determinada estequiometria porque se decompõe em YIG, YFeO_3 e Fe_2O_3 em torno de 1580 °C. Na tabela 1, estão representadas algumas propriedades da granada ítrio, à temperatura ambiente.

Tabela 1: Principais propriedades da granada ítrio (YIG), a 25°C. (#Geller e Gilleo 1957b, com correções de Geller 1977). [#Woh90, *Fec08, ''Qin08, ''Zh05, DelCry]

Fórmula empírica	Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	Ião	Distâncias interiônicas (Å) #	
Estrutura do cristal	Cúbica	Y ³⁺	4 Fe ⁽³⁺⁾ (a)	3,46
Grupo espacial	Ia3d		6 Fe ⁽³⁺⁾ (d)	3,09(2); 3,79(4)
Densidade (g/cm ⁻³)	5,17		8 O ²⁻	2,37(4); 2,43(4)
Temperatura de fusão (°C)	1555	Fe ⁽³⁺⁾ (a)	2 Y ³⁺	3,46
Constante de rede, a ₀ (Å)	12,376#		6 Fe ⁽³⁺⁾ (d)	3,46
Constante dielétrica [ε'] (1MHz)	7,7*		6 O ²⁻	2,01
Temperatura de Curie (K)	559*	Fe ⁽³⁺⁾ (d)	6 Y ³⁺	3,09(2); 3,79(4)
Resistividade elétrica (Ω/cm)	1 × 10 ¹⁴		4 Fe ⁽³⁺⁾ (a)	3,46
Módulo de Young	2 × 10 ¹²		4 Fe ⁽³⁺⁾ (d)	3,79
Condutividade térmica (W/cm ⁻¹ /°C ⁻¹)	0,074	O ²⁻	4 O ²⁻	1,87
Peso molecular (gramas)	737,95		2 Y ³⁺	2,37; 2,43
Magnetização de saturação em (gauss) e/ou (emu/g)	1780 / 25,42''		1 Fe ⁽³⁺⁾ (a)	2,01
Dureza (moh)	6,5 a 7,0	O ²⁻	1Fe ⁽³⁺⁾ (d)	1,87
Largura da linha de ressonância ferromagnética (Oe)	<0,30		9 O ²⁻	2,68(2); 2,81; 2,87; 2,96; 2,99(2); 3,16(2)

A representação mais precisa da magnetização de YIG em função da temperatura foi alcançada por Anderson (1964) sobre a base do modelo de duas subestruturas de Néel (1948). Na teoria Néel de ferrimagnetismo a dependência com a temperatura do momento magnético por mole de cada sub-rede pode ser expressa em termos de função de Brillouin: $M_i(T) = M_i(0) B_{si}(x_i)$, em que o índice i refere-se à sub-rede de ordem i. [Woh90]

Na estrutura de granada ferrimagnética apenas as subestruturas: octaédrica (a) e tetraédrica (d), são consideradas. Estas subestruturas contêm Fe³⁺, sendo estes os únicos íões magnéticos. A equação para a magnetização de Y₃Fe₅O₁₂ por mole como função da temperatura, é dada por:

$$M(T) = M_d(T) - M_a(T), \text{ onde } M_d(T) = M_d(0)B_{S_d}(x_d) \text{ e } M_a(T) = M_a(0)B_{S_a}(x_a).$$

As funções de Brioullin são respetivamente:

$$B_{S_d} = \left[\frac{2S_d+1}{2S_d} \right] \coth \left[\frac{2S_d+1}{2S_d} \right] x_a - (2S_d)^{-1} \coth(2S_d)^{-1} x_d \text{ e}$$

$$B_{S_a} = \left[\frac{2S_a+1}{2S_a} \right] \coth \left[\frac{2S_a+1}{2a} \right] x_a - (2S_a)^{-1} \coth(2S_a)^{-1} x_a$$

Onde:

$$x_d = (S_d g \mu_B / KT)(N_{dd}M_d + N_{da}M_a) \text{ e } x_a = (S_a g \mu_B / KT)(N_{ad}M_d + N_{aa}M_a).$$

Nesta equação N_{aa} , N_{dd} , e $N_{ad} = N_{da}$ são os coeficientes de campo molecular, S_a e S_d são os números de spin (5/2 para o Fe³⁺ 3d⁵), g é o fator giromagnético, é igual a 2, μ_B é o magnetrão de Bohr, e K é a constante de Boltzmann.

A T=0 K, os momentos por mole das duas subestruturas são:

$$M_d(0) = 3g_d J_d \mu_B N \quad \text{e} \quad M_a(0) = 2g_a J_a \mu_B N$$

Em que N é o número de Avogadro, enquanto o fator 3 para (d) e 2 para (a) são a multiplicidade dos íões Fe³⁺ por unidade de fórmula, as respetivas localizações: g_{Ja} e g_{Jd} os fatores giromagnéticos, e são iguais a 2 para Fe³⁺; J_a e J_d são os momentos angulares para Fe³⁺, são iguais a S_a e S_d , respetivamente.

Quando os dados de Anderson (1964), de Gilleo e Geller (1958), e ainda de Geller et al (1964), foram ajustados, Dionne (1970) encontrou $N_{ad} = 97,0$ mole/ cm³, $N_{aa} = -65,0$ mole/ cm³, e $N_{dd} = -30,0$ mole/ cm³.

Para o YIG a magnetização das subestruturas a $T=0$ K são $M_d(0) = 8,374 \times 10^4$ e $M_a(0) = 5,583 \times 10^4$ (em emu mole⁻¹). Com campos moleculares (em gauss) [Woh90]:

$$H_d = N_{dd}M_d(T) + N_{da}M_a(T) \text{ e } H_a = N_{ad}M_d(T) + N_{aa}M_a(T).$$

As equações da magnetização de YIG em função da temperatura são dadas por:

$$M(T) = M_d(T) - M_a(T)$$

$$M_d(T) = 8,374 \times 10^4 B_{5/2}(3,358 \times 10^{-4}/T)H_d$$

$$M_a(T) = 5,583 \times 10^4 B_{5/2}(3,358 \times 10^{-4}/T)H_a$$

$$H_d = -30,4 M_d(T) + 97,0 M_a(T) \quad \text{e} \quad H_a = 97,0 M_d(T) - 65,0 M_a(T).$$

O ajuste obtido por Anderson é preciso, exceto perto do ponto de Curie figura 2.6 a). As dependências da magnetização vs. temperatura do ferro na subestrutura octaédrica M_a , figura 2.6 b) e subestrutura tetraédrica M_d , figura 2.6 c), não são muito semelhantes, pois M_d diminui mais rapidamente com o aumento da temperatura do que M_a na região $100 \text{ K} < T < 500 \text{ K}$. Na figura 2.6 podem ser observados ajustes efetuados por outros investigadores. [Woh90]

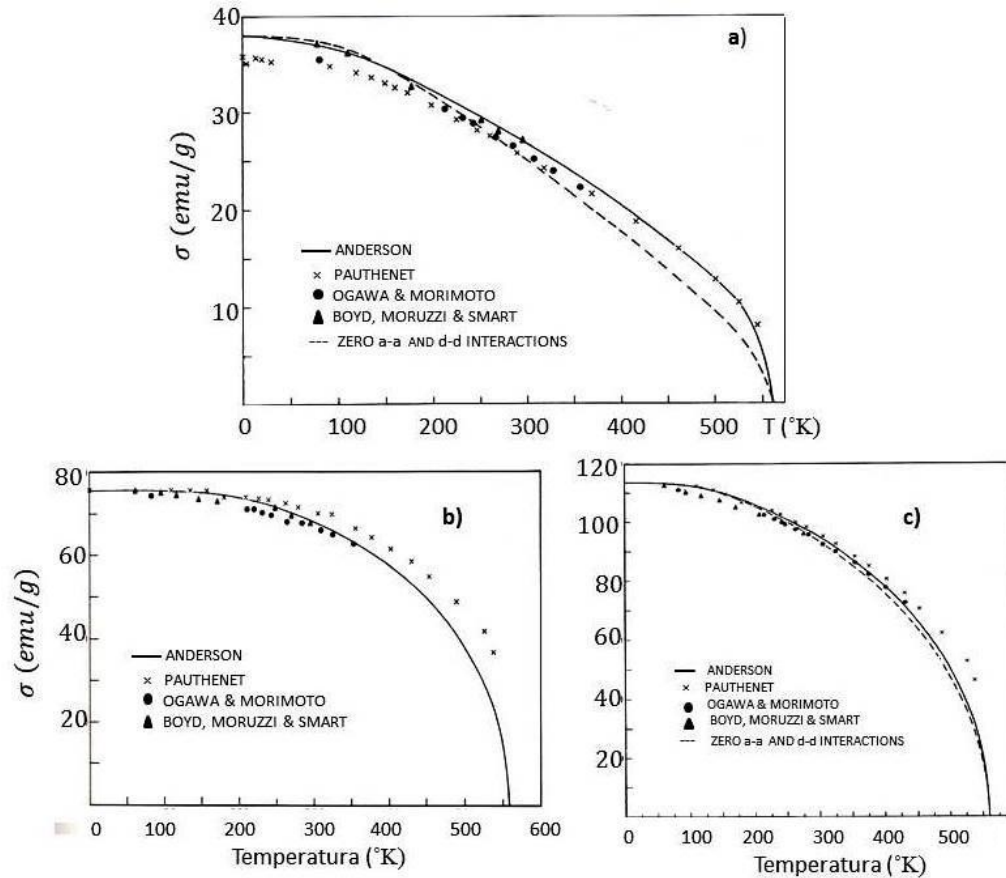


Figura 2.6- Momento magnético σ (emu /g) vs. T (K) : a) para o $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$; b) para o Ferro octaédrico $[\text{Fe}_2^{3+}]$ e c) para o Ferro tetraédrico $[\text{Fe}_3^{3+}]$, em $\{\text{Y}_3\} [\text{Fe}_2] (\text{Fe}_3)\text{O}_{12}$ (Anderson 1964); [Woh90]

2.2.2 Resultados previamente obtidos

Existe interesse na preparação e estudo de ferrites com diferentes tipos de estrutura, tais como as do tipo hexagonal (ex.: BaFeO_{19}), do tipo espinela (ex.: MFe_2O_4) e do tipo granada (ex.: $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) devido às suas potências aplicações em transformadores e indutores de alta frequência, equipamentos eletrônicos, dispositivos de micro-ondas usados em telecomunicações, em radares e também em cabeças de gravação magnética. [Res98]

Existem atualmente diversos artigos publicados sobre as propriedades da ferrite de ítrio, muitos desses estudos incidem sobre o modo como se alteram as suas propriedades quando dopada. Seguidamente são

referenciados os mais importantes. Como todos sabemos, YIG é o composto mais representativo e bem conhecido entre as terras raras de ferro-granadas, várias magnetizações podem ser alcançadas através da dopagem, ou seja, substituindo-se o Y/Fe por outros elementos. Portanto, vários estudos foram realizados em função da substituição em YIG relativamente às mudanças das propriedades magnéticas e magneto-ópticas. Por exemplo, o $Gd_3Fe_5O_{12}$ (“gadolinium iron garnet” GdIG) seria uma substituição total do elemento ítrio pelo gadolínio. [Jos97; Xzg05]

Chulsung Kim et al., estudou as propriedades magnéticas do efeito de substituição de Fe^{3+} por Al^{3+} , obedecendo à seguinte forma, tipo $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$. Verificaram que a magnetização de saturação e coercividade diminuiu para todas amostras que continham Al^{3+} . Além disso, por causa da propriedade magneto-óptica de YIG, estes pesquisadores conseguiram substituir Y^{3+} por Bi^{3+} , Ce^{3+} e Co^{3+} em YIG a fim de obter materiais com diferentes propriedades magneto-ópticas. [JC04]

Zhongjun Chenga et al. (2005) substituíram Y^{3+} por Gd^{3+} na ferrite de YIG, dando origem a nano partículas do tipo granada $Y_{3-x}Gd_xFe_5O_{12}$ ($x=0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ e $1,0$). O método de fabrico utilizado foi o método sol-gel, sendo efetuado o estudo das suas estruturas cristalinas e propriedades magnéticas usando difração de raios X (DRX), espectroscopia de IR e magnetómetro de amostra vibrante (VSM). Os difratogramas de $Y_{3-x}Gd_xFe_5O_{12}$ apresentaram apenas picos correspondentes à estrutura granada e os tamanhos de partículas entre 34-67 nm. Resultados obtidos por VSM mostraram que a magnetização de saturação de partículas de $Y_{3-x}Gd_xFe_5O_{12}$ ($0 < x \leq 1$) são menores que em YIG puro e diminuem com o aumento da concentração (x) de Gd de uma forma linear.

Em suma, com este trabalho e a partir dos resultados de DRX e IR, é observado que o tamanho do cristal obtido aumenta com o aumento da temperatura de sinterização. Os resultados do estudo de propriedades magnéticas dizem-nos que para as amostras com a concentração (x) de Gd, que a magnetização de saturação (M_s) diminui à medida que o tamanho das partículas é reduzido. Enquanto isso, porque os momentos magnéticos de iões Gd^{3+} se alinham de maneira oposta aos momentos efetivos formados por iões Fe^{3+} , pode concluir-se que a magnetização de saturação (M_s) diminui linearmente à medida que a concentração de gadolínio é aumentada. [Zh05]

Qinghui Yang et al. (2008) estudou a granada de ítrio (YIG) sintetizada por dois métodos, por sinterização convencional (CS-forno elétrico) e por micro-ondas (MW). A ferrite de YIG foi preparada por reação de estado-sólido, o tempo de sinterização e respetiva temperatura foram de 20 h e 1300 °C para o processo de sinterização convencional (CS), e 2 h e 900 °C para sinterização por micro-ondas (MW). Este investigador preparou a amostra utilizando como precursores Fe_2O_3 (99,9% pureza) e Y_2O_3 (99,9% pureza) e de acordo com a quantidade estequiométrica necessária para obter YIG, efetuou a mistura num moinho de bolas durante 10 h. Posteriormente sintetizou uma parte da amostra por MW a 900 °C durante 20 min com uma taxa de aquecimento de 8 °C/min e uma taxa de arrefecimento de 30 °C/min. A restante amostra foi sintetizada através da sinterização convencional, ou seja num forno elétrico a 1300 °C durante 6 h com uma taxa de aquecimento e arrefecimento de 2 °C/min. Efetuou através de DRX a caracterização estrutural das ferrites obtidas, as características magnéticas foram medidas recorrendo ao VSM, obtendo uma magnetização de saturação de 14,60 emu/g com perdas magnéticas menores que 0,07. Por último e através de um analisador de impedâncias HP4291B mediu as características elétricas, para frequências entre 1 MHz e 1,8 GHz, as ferrites de YIG obtidas apresentaram uma constante dielétrica entre 6,5 a 7,0, com perdas dielétricas menores que 0,09. Os resultados obtidos demonstraram que a ferrite sintetizada por MW tem excelentes propriedades dielétricas e magnéticas. Concluíram que a sinterização por micro-ondas pode reduzir a temperatura dos 1300°C em CS para 900 °C em MW, e a eficiência de processamento pode melhorar significativamente. Portanto, o processo de sinterização de micro-ondas é uma técnica importante, com potencial em tecnologia LTCC (*low temperature co-fired ceramic*) e fabricação de cerâmicos de múltiplas camadas para diversos dispositivos. [Qin08]

Na generalidade, as granadas são obtidas por reação de estado sólido, sempre em elevadas temperaturas, mas cujo patamar depende da granada em particular. Como exemplo, **Tsay et al.** obtiveram a granada YIG, submetendo os óxidos precursores $3Y_2O_3 + 5Fe_2O_3$, homogeneizados, a 1300 °C/ 3 h. **Vaqueiro et al.** também obteve a granada YIG bem cristalizada, empregando por repetidas vezes um tratamento térmico de 1300 °C por 6 h. [Chi02; Cal06]

Lee et al. sintetizaram as granadas $Y_{3-x}Fe_{5-x}O_{12}$, $Y_{3-x}In_xFe_5O_{12}$ e $Y_{3-x}Gd_xIn_{0,2}Fe_{4,8}O_{12}$ por meio da reação direta dos precursores, Fe_2O_3 , Y_2O_3 , Gd_2O_3 e In_2O_3 . A mistura estequiométrica de cada granada foi transformada em forma de pastilha, tratada a 1350 °C/ 48h em atmosfera oxidante (O_2) e, finalmente, arrefecida em azoto líquido. Para obtenção das granadas monofásicas, este processo foi repetido duas vezes. [You01; Cal06]

Grasset et al. prepararam granadas policristalinas de $Gd_3Fe_3Al_2O_{12}$ pela reação direta entre os precursores, Gd_2O_3 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , sendo as quantidades obtidas estequiometricamente. A mistura foi calcinada a 900 °C/ 24 h, seguida de tratamento térmico a 1200 °C por um período de 2 semanas, com moagens intermediárias. [Gras03]

Peelamedu et al. sintetizaram a granada YIG por meio da reação entre $Fe_3O_4 + Y_2O_3$, induzida por MW ($f = 2,45$ GHz é frequência dos fornos de micro-ondas domésticos). Os resultados revelaram que a quantidade de granada depende muito da temperatura durante a síntese. Ao ar, verificou-se a formação de YIG com traços da perovsquita $YFeO_3$. Em atmosfera de azoto apenas a fase $YFeO_3$ é obtida, quando as demais condições são mantidas iguais. [Ram01; Cal06]

Ostoréro et al., por outro lado, relataram a formação de uma fase de YFe_2O_4 , além da $YFeO_3$ e da própria granada YIG, aplicando um processo de preparação, usando os mesmos precursores, na mesma frequência micro-ondas, ao ar. [Jos97; Cal06]

A síntese por processos químicos, via-húmida, também tem diversos parâmetros cuja variação constitui fonte permanente de pesquisas.

Guo et al. obtiveram a granada YIG em duas condições: partindo da mistura dos precursores $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ e $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ em etanol, água desionizada e ácido cítrico, em duas concentrações diferentes. As duas amostras obtidas foram submetidas a diferentes tratamentos térmicos ou à radiação de micro-ondas. Os resultados mostraram que as quantidades de granada e outras fases dependem da concentração do ácido cítrico, da temperatura de tratamento térmico ou se expostas ou não à radiação de micro-ondas. [Xzg05; Cal06]

Grosseau et al. sintetizaram a granada YIG por co-precipitação das soluções sólidas de $Y(NO_3)_3$ e $Fe(NO_3)_3$, com razão molar $Fe^{3+}/Y^{3+} = 5/3$, misturadas em solução básica de pH entre 10 e 11 ou em etanol. O material precipitado foi lavado várias vezes com água deionizada e submetido a 65 °C/ 24 h e, a seguir, reduzido a pó. Os autores verificaram que o número de lavagens efetuadas e o solvente utilizado não constituem parâmetros relevantes para a síntese da granada, quando termicamente tratada em temperaturas maiores que 1100 °C/ 3 h em atmosfera oxidante (O_2). [Gro97]

Tsay et al. investigaram a possibilidade de redução da temperatura de síntese e de sinterização para a granada YIG introduzindo óxidos de cálcio, vanádio ou bismuto. Os resultados mostraram que a aplicação destes aditivos permite a redução da temperatura para síntese sem degradar as propriedades magnéticas de interesse das granadas. [Chien02; Cal06]

Os resultados gerais acima apresentados são representativos e revelam o número extenso de variáveis com que as granadas podem ser sintetizadas. Posteriormente são referidos alguns procedimentos descritos na literatura e que envolvem, em alguma etapa do processo de síntese, a moagem de alta energia.

Sztanislav et al. estudaram a cinemática de formação das fases por reação de estado sólido no sistema: $(1-x)Fe_2O_3 - xY_2O_3$ ($0 \leq x \leq 1$), representado na figura 2.7. Os precursores foram submetidos a moagem por 3 h e verificaram que uma fase perovsquita ($TRFeO_3$) precede a formação da granada. [Rov10]

Grosseau et al. obtiveram o YIG a partir da mistura de óxidos $5\alpha-Fe_2O_3 + 3Y_2O_3$, homogeneizado em etanol, evaporado posteriormente. As amostras foram submetidas a 3 h de tratamento térmico em atmosfera oxidante, com temperaturas compreendidas entre 600 e 1400 °C.

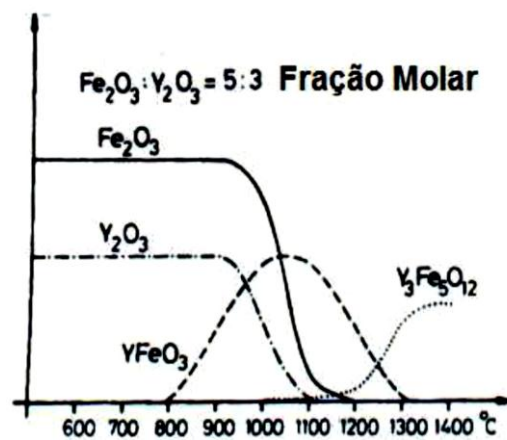


Figura 2.7- Fração molar Fe_2O_3 - Y_2O_3 [Rov10]

A granada YIG, monofásica, foi obtida na amostra submetida a 1400 °C. A uma temperatura inferior, 1300 °C foi verificada uma percentagem molar de 90 % de granada, mesmo aplicando 12 h de tratamento térmico. Os autores ainda verificaram que a inclusão de moagem por 5 min entre dois tratamentos térmicos, com duração de 6 h, resultou YIG monofásico, mesmo a 1300 °C. Este resultado levou-os a elaborar um procedimento otimizado de síntese da granada YIG, por reação de estado sólido, consistindo na mistura dos precursores, secagem, ciclos de calcinação e moagem, compactação e sinterização. [Cal06]

Ristic et al. investigaram por meio da espectroscopia Mössbauer e difração de raios X a formação da fase YIG por dois processos diferentes: co-precipitação e reação de estado sólido. Para este último, a moagem dos óxidos precursores ($3Y_2O_3 + 5\alpha-Fe_2O_3$) durante 2 e 5 h foi usada como pré- etapa na síntese. A moagem foi realizada num moinho planetário com vaso e esferas de ágata. Posteriormente à moagem, todas as amostras foram prensadas e submetidas a diferentes condições de tratamentos térmicos. Para verificação do efeito da moagem na síntese, uma amostra não-moída dos precursores também foi submetida aos tratamentos térmicos. A tabela 2, mostra os resultados obtidos por **Ristic et al.** [Ris03; Cal06].

Tabela 2. Fases obtidas por **Ristic et al.** [Ris03]

Processo de Síntese	Tratamento térmico	Fases Resultantes (% relativa)	
Co-precipitação	800 °C / 2 h	YIG (0,87) + YFeO ₃ (0,10) + Y ₂ O ₃ (0,03)	
	900 °C / 6 h	YIG (0,87) + YFeO ₃ (0,10) + Y ₂ O ₃ (0,03)	
	900 °C / 8 h	YIG (0,90) + YFeO ₃ (0,08) + Y ₂ O ₃ (0,02)	
	1200 °C / 2 h	YIG (0,97) + YFeO ₃ (0,03)	
Tempo de moagem dos Precursores	0 h	$\alpha-Fe_2O_3 / Y_2O_3$	
	2 h	800 °C / 1 h	$\alpha-Fe_2O_3 / Y_2O_3 + YFeO_3$ (0,05)
	5 h	$\alpha-Fe_2O_3 / Y_2O_3 + YFeO_3$ (0,08)	
	0 h	1000 °C / 1 h	YIG (0,03) + $\alpha-Fe_2O_3 / Y_2O_3 + YFeO_3$ (0,05)
	2 h		YIG (0,05) + $\alpha-Fe_2O_3 / Y_2O_3 + YFeO_3$ (0,15)
	5 h		YIG (0,20) + $\alpha-Fe_2O_3 / Y_2O_3 + YFeO_3$ (0,25)
	0 h	1200 °C / 2 h	YIG (0,20) + YFeO ₃ (0,30) + $\alpha-Fe_2O_3 / Y_2O_3$
	2 h		YIG (0,97) + YFeO ₃ (0,03)
	5 h		YIG (0,98) + YFeO ₃ (0,02)
	0 h	1300 °C / 1 h	YIG (0,52) + YFeO ₃ (0,40) + $\alpha-Fe_2O_3 / Y_2O_3$
	2 h		YIG (0,99) + YFeO ₃ (0,01)
	5 h		YIG (0,99) + YFeO ₃ (0,01)

Ristic et al. concluíram através dos valores observados na tabela, que a quantidade de granada é sensível ao processo de síntese e às condições de tratamento térmico. Para o processo de moagem e tratamento térmico a 800 °C a granada de YIG não é obtida. Para tratamentos térmicos a 1200 °C e 1300 °C a quantidade de granada é independente do tempo de moagem aplicado. Também se constatou que a quantidade de granada nas amostras moídas é maior relativamente às não moídas. [Ris03; Cal06]

Fechine obteve o composto ferrimagnético, constituído pelas fases $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG) e $Gd_3Fe_5O_{12}$ (Giga), através de processos em estado sólido com a utilização de moagem mecânica de alta energia, com temperaturas de calcinação entre 1150 °C e 1350 °C. Por DRX identificou a presença de duas fases em todas as amostras; obteve YIG (fase ferrimagnética) como fase maioritária e pequenas frações de uma fase anti ferromagnética (YFeO₃-YFO) [Fec08]. O aparecimento da fase YFO quando se deseja sintetizar o YIG já é conhecido na literatura [Rov10]. Esta fase foi encontrada por **Ristic** e colaboradores [Ris03], para a síntese do YIG por co-precipitação e calcinação e pelo método sol-gel. É fundamental diminuir a concentração da fase YFO nos produtos de formação, pois a mesma tende a prejudicar as propriedades magnéticas nos dispositivos.

Com o auxílio do refinamento **Reitveld** observou a percentagem em massa das duas fases presentes nas amostras, apresentam bons resultados, pois a menor concentração de YIG foi de 96,02%. Verificou que as maiores concentrações (99,99%) se verificaram em amostras submetidas apenas a 1 h de moagem, o que corroborou os resultados observados por **Ristic** e colaboradores os quais referem que as maiores concentrações da fase YFO foram oriundas dos reagentes sem moagem prévia. [Ris03]

Com a análise de DRX comprovou o sucesso do método sugerido, na literatura o YIG é obtido por calcinação com temperaturas iguais ou superiores a 1300 °C. **Fechine**, ao preparar e caracterizar compostos

ferrimagnéticos provenientes dos dois cerâmicos sintetizados (GdIG e YIG), do tipo $GdIG_xYIG_{1-x}$, identificou pequenas frações de fases anti ferromagnéticas ($YFeO_3$ e $GdFeO_3$) nas amostras. De acordo com Shannon e colaboradores os raios iônicos baseados na coordenação dodecaédrica do Y^{3+} e Gd^{3+} são $1,02\text{\AA}$ e $1,06\text{\AA}$, respectivamente. Este aumento no raio iônico causa um aumento nos parâmetros de rede de $12,376\text{\AA}$ (YIG) \rightarrow $12,440\text{\AA}$ (GdIG). *Fechine* constatou que os compósitos, onde ambas as fases estão presentes, os parâmetros de rede de cada fase não sofreram consideráveis variações. Esse resultado indica que não houve evidências da incorporação de átomos de uma fase na outra.

Os valores de ϵ' para as amostras analisadas são praticamente constantes, na faixa de frequências estudada, onde o GdIG possuiu maiores valores de ϵ' , que YIG (8,76 e 7,64 em 1GHz) respectivamente. Para as amostras $GdIG_{0,5}YIG_{0,5}$ e YIG a $\tan \delta$ apresenta valores mínimos a aproximadamente 100 MHz ($2,5 \times 10^{-3}$ e $3,2 \times 10^{-3}$, respectivamente).

Fechine observou uma tendência do ϵ' aumentar com a adição de GdIG no compósito, dado que a adição desse componente torna o cerâmico mais denso. Com a variação da frequência, verifica-se ϵ' , para cada amostra, permanece semelhante. Concluiu que mudanças microestruturais nos materiais, refletem-se em variações das propriedades dielétricas. As propriedades dielétricas dos compósitos cerâmicos não variam apenas de acordo com suas propriedades intrínsecas, oriundas da estrutura molecular, mas também das suas propriedades extrínsecas (microestrutura do material).

Fechine estudou as propriedades dielétricas do material $GdIG_xYIG_{1-x}$, na faixa de MW de 7,1GHz a 7,7GHz. Observou que o maior valor de ϵ' obtido foi para a amostra GdIG (14,5), contrastando com o YIG que possuiu menor valor (9,2), por sua vez YIG teve menor valor de perdas dielétricas ($\tan \delta = 1,4 \times 10^{-3}$) e para GdIG, ($\tan \delta = 1,2 \times 10^{-2}$). [Fec08]

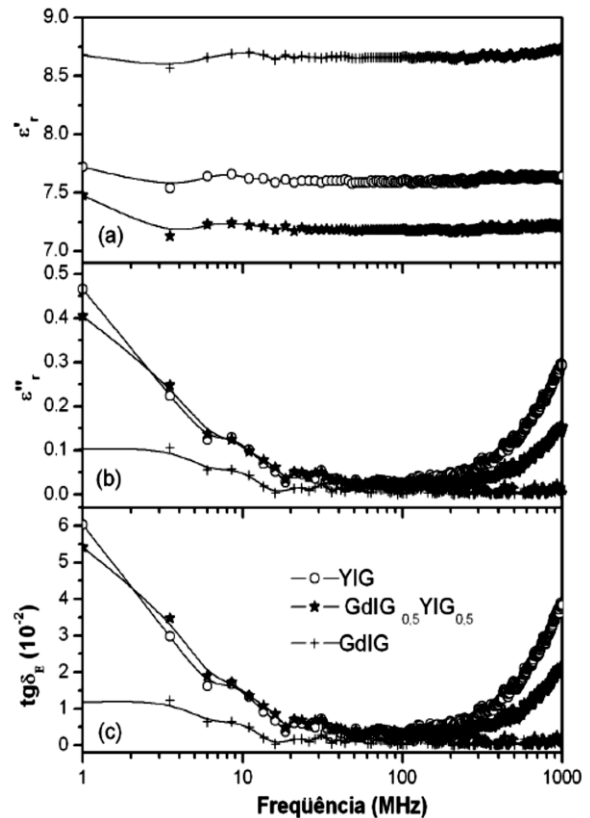


Figura 2.8- Medidas dielétricas de $GdIG_xYIG_{1-x}$: (a) ϵ' (b) ϵ'' e (c) $\tan \delta_E$ [Fec08]

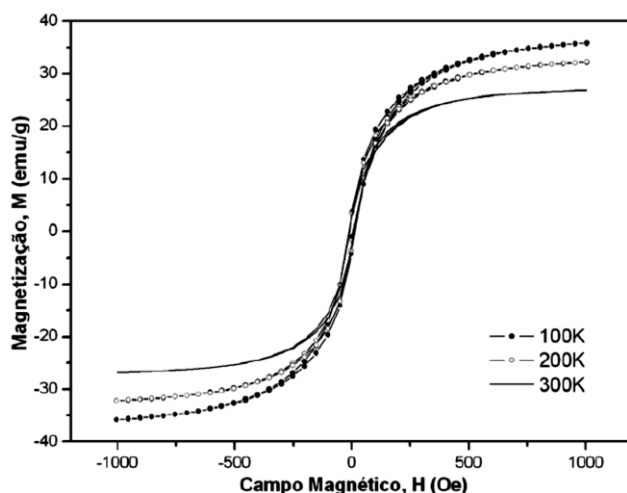


Figura 2.9- M vs H da ferrite de YIG [Fec08]

Com o aumento da concentração de GdIG no compósito, tanto ϵ' como a $\tan \delta$ aumentam, revelando um comportamento linear.

Fechine, obteve uma curva de histerese para o YIG representada na figura 2.9. O perfil dessas curvas indica que as amostras são materiais ferrimagnéticos moles, pois estas atingiram sua magnetização de saturação (MS) com a aplicação de campos magnéticos relativamente pequenos. A histerese pode ser causada por alguns tipos de fenômenos: interações entre os domínios, anisotropia, força de fricção interna causadas por interstícios, deslocamentos, impurezas etc. [Fec08].

2.3 Propriedades elétricas dos materiais

2.3.1 Introdução

Svant August Arrhenius, demonstrou a existência de vários mecanismos de condução elétrica pela primeira vez entre 1880 e 1890. Arrhenius estudou a condutividade elétrica de soluções eletrolíticas, sugerindo que o mecanismo de condução elétrica em determinadas substâncias ocorria devido à migração de íons e não de elétrons, como acontece nos condutores metálicos. Esta possibilidade fomentou uma série de desenvolvimentos sobre a condutividade elétrica, sendo atribuído o prêmio Nobel da química a Arrhenius. No caso de materiais como ferrites, as propriedades elétricas são uma resposta a diversos fatores, tais como: o método de preparação, a temperatura de sinterização, a atmosfera de sinterização e a composição química. [Rib05]

2.3.2 Condutividade elétrica

No caso dos cerâmicos a condução elétrica é muito particular, podendo tomar valores distintos caso sejam supercondutores, semicondutores ou quando são materiais isolantes. A condutividade elétrica é usada para caracterizar um material sobre a sua capacidade de condução elétrica. A condutividade é o inverso da resistividade e é indicativa da facilidade com a qual um material é capaz de conduzir uma corrente elétrica. [Mou03]

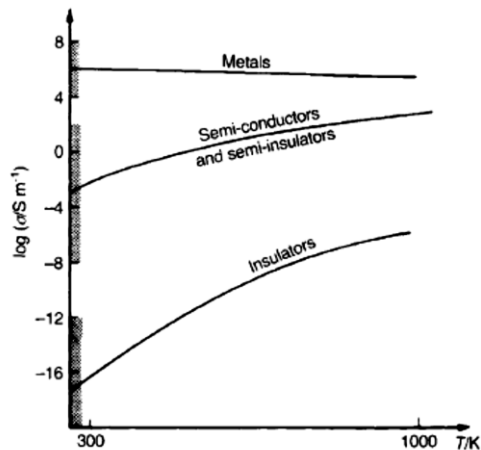


Figura 2.10- Condutividade para as diferentes classes de materiais (o sombreado representa o intervalo de valores para a temperatura ambiente). [Mou03]

Observando a figura 2.10, é notória a diferença entre os valores à temperatura ambiente da condutividade para os materiais metálicos e isolantes que diferem cerca de 20 ordens de grandeza. Os materiais condutores atingem valores de condutividade $\sigma > 10^4$ S/m, os semicondutores $10^4 < \sigma < 10^{-6}$ S/m, enquanto que os materiais considerados isolantes elétricos adquirem valores de condutividade inferiores a 10^{-6} S/m.

A corrente elétrica flui através de um sólido condutor quando existe uma diferença de potencial. A densidade de corrente J é proporcional ao campo elétrico e é dada pela seguinte expressão:

$$\vec{J} = \frac{\vec{E}}{\rho} = \sigma \cdot \vec{E} \quad (2.1)$$

Onde \vec{E} é o campo elétrico, ρ é a resistividade elétrica e σ a condutividade elétrica. A densidade de corrente, \vec{J} , é a taxa de passagem de carga (Coulomb por segundo) por unidade de área (m^2) [C/s.m^2]. Para uma corrente I que passa através de um dado material sólido com uma seção transversal correspondente a uma área A , e submetido a uma diferença de potencial ΔV , a densidade de corrente no corpo sólido será I/A . O campo elétrico será $\Delta V/\Delta X$ e assim a densidade de corrente é a seguinte:

$$J = \frac{I}{A} = \sigma \frac{\Delta V}{\Delta X} \quad (2.2)$$

Onde ΔX , é a espessura do corpo sólido. A lei de Ohm pode também escrever-se em função da resistência eléctrica, R , e da voltagem V quando a corrente total I passa pelo corpo sólido através da expressão:

$$V = RI \Rightarrow I = \frac{V}{R} = GV \quad (2.3)$$

Partindo da Lei de Ohm é possível deduzir a expressão da condutividade, considerando um condutor de espessura L e área de secção reta A , a sua resistência será dada por:

$$R = \rho_{dc} \frac{L}{A} = \frac{1}{\sigma} \frac{L}{A} \Leftrightarrow \sigma_{dc} = \frac{1}{\rho_{dc}} \frac{L}{A} \quad (2.4)$$

O significado das várias variáveis citadas anteriormente e suas unidades são respetivamente: R é a resistência eléctrica do condutor (Ω); ρ_{dc} é a resistividade eléctrica do material constituinte do condutor ($\Omega \cdot m$); σ é a condutividade eléctrica do material, corresponde ao inverso de ρ (S/m); $G = \frac{1}{R}$, corresponde à condutância eléctrica do condutor (Siemens, S); I é a corrente (A) e V é a tensão aplicada (V); A a área dos eléctrodos (m^2), L a espessura da amostra (m).

De forma a obter-se um melhor ajuste determinados investigadores sugerem e consideram que a variação da condutividade em corrente contínua (dc) varia com a temperatura, de acordo com a expressão de Arrhenius [Mou03; Orazen08; Gra06]:

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 e^{\left(-\frac{E_{A_{dc}}}{K_B T}\right)} \quad (2.5)$$

Em que T representa a temperatura (K), $E_{A_{dc}}$ representa a energia de ativação (kJ/mol), σ_0 um fator pré-exponencial e K_B a constante de Boltzmann (J/K).

2.3.3 Energia de ativação

A energia de ativação é a menor energia necessária para que os eletrões de um dado material, passem da banda de valência para a banda de condução, participando assim na condução eléctrica. Para o cálculo da energia de ativação é necessário logaritizar a equação 2.5 e efetuar-se uma regressão linear à reta obtida. [Mou03; Gra06]

$$\text{Logo:} \quad \sigma = \sigma_0 e^{\left(-\frac{E_{A_{dc}}}{K_B T}\right)} \quad \longrightarrow \quad \ln(\sigma) = -\frac{E_{A_{dc}}}{K_B} \cdot \frac{1}{T} + \ln(\sigma_0)$$

Para uma reta do tipo $y = m \cdot x + b$ a regressão linear fica com os seguintes parâmetros: $\ln(\sigma) = y$; $-\frac{E_{A_{dc}}}{K_B} = m$; $\frac{1}{T} = x$; $\ln(\sigma_0) = b$. Em que a energia de ativação é calculada através da seguinte expressão: $E_{A_{dc}} = -m \cdot K_B$, onde m é o declive da recta e K_B é a constante de Boltzmann de valor $8.617 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$.

2.3.4 Impedância eléctrica

Abordando a temática da impedância eléctrica, ou apenas impedância (Z , ohms), de um elemento ou circuito, não é mais do que a razão entre diferença de potencial (V, Volts) e a corrente (I , amperes) resultante aos respetivos terminais, sendo em geral um número complexo, que depende da frequência angular, ou seja:

$$Z = \frac{V}{I} \quad (2.6)$$

Relativamente a um condensador ideal, a expressão 2.6 pode ser escrita da seguinte forma:

$$Z = \frac{1}{j\omega C} \quad (2.7)$$

Na equação (2.7), ω representa a frequência angular (rad/s), dada pela expressão $\omega = 2\pi f$ (f é a frequência e tem como unidade o hertz) e C é a capacidade eléctrica (farads) e $j = \sqrt{-1}$. Normalmente, um circuito possui uma resposta variável em frequência. Podemos calcular a impedância complexa através da presente equação [Mou03; Orazen08; Gra06]:

$$Z^* = \frac{M^*}{\mu} = \frac{1}{\mu \varepsilon^*} \quad (2.8)$$

Onde $\mu = j\omega C_0$, em que C_0 é a capacidade de um condensador de placas paralelas, utilizando os cálculos matemáticos adequados, obtém-se a expressão:

$$Z^* = \frac{1}{j\omega C_0(\varepsilon' + j\varepsilon'')} \quad (2.9)$$

Assim sendo é possível obter as componentes real (Z') e imaginária (Z''):

$$Z' = \frac{\varepsilon''}{\omega C_0(\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2)} \quad \text{e} \quad Z'' = \frac{\varepsilon'}{\omega C_0(\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2)} \quad (2.10)$$

De acordo com a definição de impedância de um circuito definido por $Z = \frac{\Delta V}{\Delta I}$, sabendo que para uma resistência ideal: $Z_R = R$ e para um condensador ideal $Z_C = \frac{1}{j\omega C}$. A impedância do circuito $C_p // R_p$, será: $Z = Z_R + Z_C$. A impedância de um circuito combinado de uma resistência em paralelo com um condensador é expressa por: $Z = \frac{R}{1 + j\omega\tau}$ (onde $\tau = RC$). [Orazen08; Macd92]

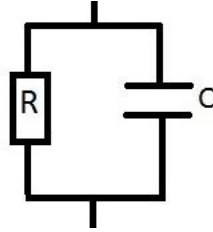


Figura 2.11: Configuração C-R

Para cada medição, os dados medidos e armazenados de R_p e C_p fornecidos pelo LCR (medidor de indutância, capacidade e resistência), permitiram calcular a impedância complexa $Z^* = Z' + jZ''$. Considerando a associação em paralelo, figura 2.11 e sabendo os valores de C_p e R_p para cada frequência $\omega = 2\pi f$, pode obter-se:

$$\frac{1}{Z^*} = \frac{1}{R} + j\omega C \Leftrightarrow \frac{1}{Z^*} = \frac{j\omega RC + 1}{R} \Leftrightarrow Z^* = \frac{R}{1 + (\omega CR)^2} - j \frac{\omega CR^2}{1 + (\omega CR)^2} \quad (2.11)$$

Possibilitando o cálculo dos valores das partes real (ε') e imaginária (ε'') da impedância complexa, consequentemente obtendo a mesma (ou seja o valor da permitividade elétrica). Os valores experimentais podem ser apresentados no plano complexo, recorrendo a diferentes formalismos: impedância complexa (Z^*), admitância complexa (Y^*), permitividade complexa (ε^*) e função módulo complexa (M^*), estando ambos relacionados conforme esquematizado na tabela 5. [Mou3]

	M^*	Z^*	Y^*	ε^*
M^*	-	μZ^*	μY^{*-1}	ε^{*-1}
Z^*	$\mu^{-1} M^*$	-	Y^{*-1}	$\mu^{-1} \varepsilon^{*-1}$
Y^*	μM^{*-1}	Z^{*-1}	-	$\mu \varepsilon^*$
ε^*	M^{*-1}	$\mu^{-1} Z^{*-1}$	$\mu^{-1} Y^*$	-

Tabela 5: Relação entre funções: M^* , Z^* , Y^* e ε^* , $\mu = j\omega C_0$, sendo C_0 a capacidade da célula vazia. [Mou03]

2.3.5 Definição dos parâmetros dielétricos

Um condensador é um sistema constituído por dois condutores separados por um material isolante designado dielétrico, este tem a capacidade de armazenar energia num campo elétrico. Existem diferentes tipos de condensadores, por exemplo esférico, de placas paralelas e cilíndrico. Em relação ao condensador de placas paralelas, as referidas placas estão separadas por uma distância d , a qual deve ser sempre menor que qualquer das dimensões lineares das placas, para originar um campo elétrico uniforme. A capacidade de um

condensador aumenta ($C > C_0$) quando lhe é introduzido um material dielétrico ($\epsilon_r > 1$). O conceito dielétrico é atribuído a qualquer substância com baixa condutividade, e que simultaneamente, não possa ser polarizado.

Porém, quando aplicado um campo elétrico elevado, pode ocorrer uma grande separação entre os eletrões e os núcleos, podendo libertar alguns eletrões ionizando assim as respetivas moléculas, aparecendo assim cargas livres que transformam o dielétrico num condutor. Este fenómeno designa-se por rutura do dielétrico. [woh90]

Caracteriza-se um material dielétrico do ponto de vista da sua interação com um campo elétrico, através de duas propriedades fundamentais que são a: permitividade absoluta ou constante dielétrica do meio (ϵ) e a suscetibilidade elétrica (χ_e). Define-se ainda a grandeza permitividade relativa ou constante dielétrica do material (ϵ_r ou κ) como a razão entre ϵ e ϵ_0 , onde ϵ_0 é permitividade do vazio.

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = 1 + \chi_e \quad (2.12)$$

O aumento da capacidade de um condensador, quando um dielétrico é colocado entre as suas placas, pode ser medido através da constante ϵ . A permitividade complexa é dada por: [Mou3]

$$\epsilon^* = \epsilon' + j\epsilon'' \Leftrightarrow \epsilon^* = \left(C \frac{d}{A\epsilon_0} \right) + j \left(\frac{d}{\omega R A \epsilon_0} \right) \quad (2.13)$$

As componentes: real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da permitividade complexa podem ser determinadas pelas expressões:

$$\epsilon' = C_p \cdot C_0 = C_p \frac{d}{A} \frac{1}{\epsilon_0} \quad (2.14)$$

$$\epsilon'' = \frac{1}{R_p \omega} \frac{d}{A} \frac{1}{\epsilon_0} \quad (2.15)$$

Neste trabalho, utilizaram-se amostras em forma de discos, e foram registados os diâmetros e as respetivas espessuras. Esta geometria permitiu considerar um condensador de placas paralelas, e medindo R_p e C_p (resistência e capacidade em paralelo) podemos calcular ϵ' e ϵ'' . Onde ϵ_0 é a permitividade do vazio $8,854 \times 10^{-12}$ Fm, d é a espessura e A a área do eletrodo. [Orazen08; Gra06]

A condutividade ac (σ_{ac}) para uma determinada temperatura e frequência pode ser determinada pela expressão [Mou03; Macd87; Gra06]:

$$\sigma_{ac} = \omega \epsilon_0 \epsilon_r \tan \delta = \omega \epsilon_0 \epsilon'' \quad (2.16)$$

Partindo do princípio que $\epsilon_r \tan \delta$ é designado por factor de perdas do dielétrico e que:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \Leftrightarrow \epsilon'' = \epsilon' \tan \delta \quad (2.17)$$

Então iremos obter:

$$\sigma_{ac} = \omega \epsilon' \tan \delta \quad (2.18)$$

Substituindo ω por $2\pi f$ e ϵ' por $\epsilon_0 \epsilon_r$, obtemos então σ_{ac} em função da frequência (f), da permitividade do vazio (ϵ_0), e da permitividade relativa (ϵ_r) com um valor dado por:

$$\sigma_{ac} = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon_r \tan \delta \quad (2.19)$$

Para um valor de frequência fixo e quando a dependência de σ_{ac} com a temperatura possa ser ajustada a uma equação de Arrhenius, a energia de ativação (E_{Aac}) deste processo pode ser estimada utilizando um processo semelhante ao descrito pela eq.2.5. [Macd87; Gra06]

A expressão 2.17 é indicativa da qualidade de um material do ponto de vista do seu aquecimento por efeito de corrente elétrica. Existem diversas representações válidas para os dados obtidos por espectroscopia de impedância, uma delas, macroscópica é a impedância complexa:

$$Z^* = Z' + jZ'' \quad (2.20)$$

No entanto em algumas situações torna-se mais conveniente apresentar os resultados na forma de admitância complexa, pela expressão:

$$Y^* = Y' + jY'' \quad (2.21)$$

A caracterização da permitividade complexa pode ser efetuada com base no seu inverso, o módulo dielétrico [Macd87]:

$$M^* = \frac{1}{\varepsilon^*} \Leftrightarrow M^* = M' + jM'' \quad (2.22)$$

Dependendo dos casos, utiliza-se a representação mais conveniente.

2.4 Modelos fenomenológicos de relaxação

2.4.1- Introdução

Os materiais cerâmicos policristalinos podem enquadrar-se numa classe mais alargada de materiais genericamente designados por meios não homogêneos. Sendo o cerâmico, constituído por grãos de uma única fase composicional, as propriedades da superfície das amostras e das fronteiras de grão, são distintas das dos grãos. Este tipo de microestrutura pode apresentar em muitos casos, diferenças na condutividade elétrica entre estas estruturas, dando origem a polarizações interfaciais e, naturalmente, ao aparecimento de zonas de carga espacial. A partir das últimas décadas do século XIX, existiu uma procura intensiva de correlações entre o comportamento elétrico de materiais cristalinos e a sua microestrutura, através de trabalhos realizados por Maxwell e posteriormente desenvolvido por Bauerle, que propôs um circuito equivalente representando o comportamento elétrico de cerâmicos policristalinos. [Bauerle69]

Existem alguns modelos teóricos utilizados no estudo da relaxação dielétrica, entre os quais o modelo de Debye que foi o primeiro modelo a propor uma análise teórica para o comportamento dos materiais contendo moléculas com dipolo permanente, com o decorrer do tempo surgiram outros modelos empíricos que foram construídos a partir de correções feitas ao modelo de Debye como por exemplo o modelo de Davidson-Cole, Havriliak-Negami, Cole-Cole. [Sil09]

Neste trabalho utilizou-se o modelo Debye com ajuste Cole-Cole, para a análise dos resultados obtidos, são referidos os principais fundamentos teóricos destes modelos.

2.4.2 Relaxação Dielétrica

A permitividade define-se como o fenómeno que descreve a forma como um campo elétrico polariza um material dielétrico. A permitividade complexa é definida por:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + j\varepsilon'' \quad (2.23)$$

Onde ε' e ε'' representam respetivamente a parte real e imaginária de ε^* e $j = \sqrt{-1}$. A permitividade real, conhecida por constante dielétrica, é uma medida relativa entre a energia elétrica quando aplicado um potencial relativamente à permitividade do vácuo. No caso de ε' descreve a permitividade relativa e ε'' conhecido como perda dielétrica, descreve a perda de energia de um sinal AC que se encontra associado a uma resistência em paralelo com um condensador. Uma relaxação dielétrica é caracterizada por diversos parâmetros, designados parâmetros de relaxação: ε_s e ε_∞ são respetivamente as permitividades relativas em alta e baixa frequência (magnitude de relaxação), f_r é a frequência característica, τ ($\tau = (2\pi f_r)^{-1}$) é o tempo de relaxação. [Sil09]

O tempo de relaxação é uma medida da mobilidade dos dipolos que existem num material, quantifica o tempo necessário para que os dipolos fiquem orientados num campo elétrico. Nos materiais sólidos e líquidos existem moléculas que estão num estado de pouca liberdade de movimento. Ao aplicar um campo elétrico origina colisões constantes dentro do material que causam fricção interna fazendo com que as moléculas se movimentem lentamente, aproximando-se de um estado de orientação final com um tempo correspondente a uma constante de relaxação. A frequência de relaxação f_r está inversamente relacionada com o tempo de relaxação τ . Para frequências abaixo da frequência de relaxação o campo elétrico alternado é lento o suficiente para que os dipolos possam acompanhar as suas variações. [Sa11]

Aumentando a frequência começam a ocorrer perdas, resultando num pico de ε'' para a frequência de relaxação, enquanto o armazenamento ε' decresce devido ao desfasamento entre o alinhamento dos dipolos e

o campo elétrico. Acima da frequência de relaxação, ε' e ε'' decrescem porque o campo elétrico varia tão rapidamente que não consegue influenciar a rotação dos dipolos e a orientação de polarização desaparece. [Agil06]

2.4.3 Modelo de Debye

O modelo de Debye, usado para descrever o fenômeno da relaxação dielétrica, parte do pressuposto que uma relaxação dielétrica tem apenas um tempo de relaxação τ_D . Para um dado material, este modelo assume moléculas dipolares esféricas num solvente não polar, sujeitas a atrito devido a forças viscosas entre a superfície das esferas e o solvente. Também assume uma concentração reduzida de esferas na solução para que não haja interação entre as mesmas. Neste modelo a permitividade complexa ε^* representa-se por:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + j\omega\tau_D} \quad (2.24)$$

Onde τ_D é o tempo de relaxação do dipolo, ε_s é a permitividade estática, ou seja $\varepsilon(\omega = 0)$ e ε_∞ é a permitividade a alta frequência, ou seja $\varepsilon(\omega = \infty)$. [Famaral; Sil06]

A partir da equação (2.24) é possível obter a parte real e imaginária da permitividade complexa:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (2.25)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (2.26)$$

Os gráficos das equações 2.25 e 2.26 podem ser representados através da figura (2.12) onde obtemos as curvas das permitividades real e imaginária da permitividade elétrica complexa.

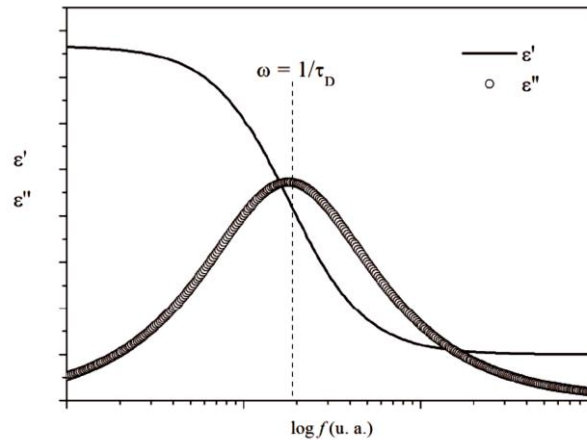


Figura 2.12: Curvas típicas de ε' e ε'' de uma relaxação do tipo Debye. [Mou03; Famaral]

Através da figura 2.12, verifica-se que a parte real da permitividade decresce desde ε_s até ao valor de alta frequência ε_∞ , por sua vez a parte imaginária da permitividade apresenta um pico, que corresponde à frequência de relaxação dielétrica. Eliminando a frequência angular ω obtém-se:

$$\left(\varepsilon' - \left(\frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2}\right)\right)^2 + (\varepsilon'')^2 = \left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2}\right)^2 \quad (2.27)$$

Equivalente à equação de um círculo de raio R e centro (x,y) no plano ε'' em função de ε' . Com $R = \left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2}\right)$; $x = \left(\frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2}\right)$ e $y = 0$.

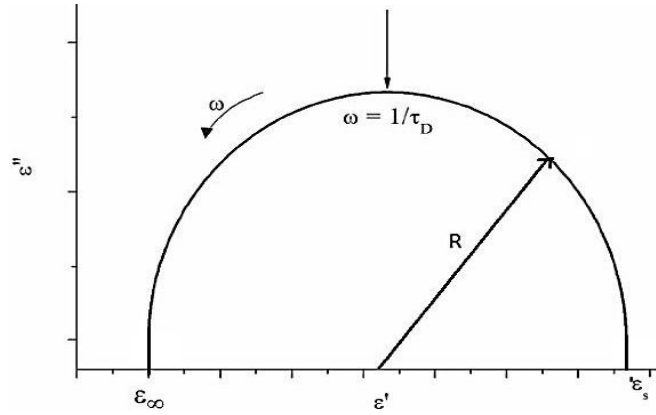


Figura 2.13: Relaxação do tipo Debye na representação de Cole-Cole. [Mou03; Famaral]

Os semi-círculos geralmente não se encontram centrados no eixo ϵ' , logo a equação de Debye não pode ser usada nesses casos, para explicar a relaxação observada. [Macd92; Famaral]

2.4.4 Modelo de Cole-Cole

O afastamento do comportamento do processo de relaxação observado nos materiais relativamente ao modelo de Debye pode ser justificado com a existência de uma distribuição de tempos de relaxação, em detrimento de um só. Baseia-se numa modificação do modelo de Debye de modo a incluir um expoente $(1-\alpha)$, no termo $j\omega\tau$ ($0 \leq \alpha \leq 1$).

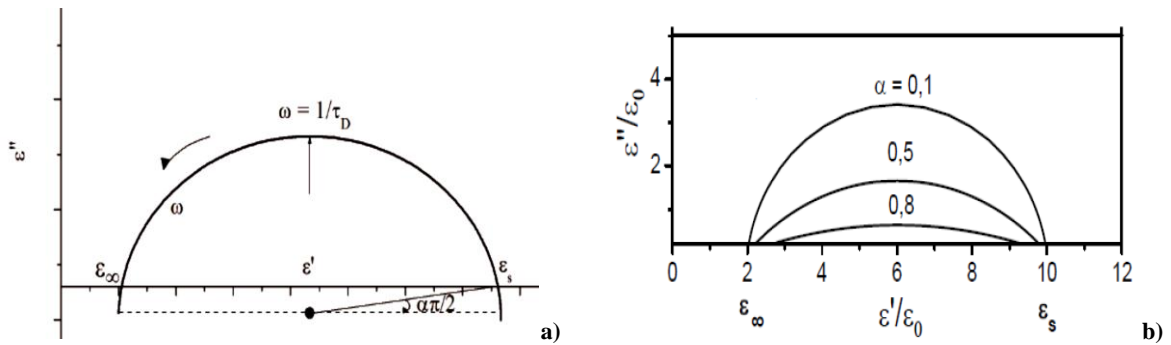


Figura 2.14: a) Representação da permitividade complexa de uma relaxação do tipo Cole-Cole e b) Representação Cole-Cole no modelo Cole-Cole. [Mou03; Famaral; Sa11]

O diagrama de Cole-Cole permite uma análise relativamente rápida das propriedades eléctricas do material. Nos pontos onde o arco cruza o eixo de ϵ' obtemos os valores de ϵ_∞ e ϵ_s . O ponto de máximo corresponde ao ponto onde $\omega\tau = 1$. De acordo com pressupostos divulgados por Cole-Cole, os semi-arcs obtidos podem ser descritos através do modelo (modificação empírica da equação de Debye) exposto na seguinte equação:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{[1 + (j\omega\tau_{cc})^{1-\alpha}]} \quad (2.28)$$

De acordo com a expressão, e atendendo à figura 2.14 b), quando $\alpha = 0$ a relaxação é do tipo Debye. Onde ϵ_s é o valor da constante dielétrica considerando uma frequência nula, ϵ_∞ o valor limite a altas frequências, τ_{cc} o tempo de relaxação e α um parâmetro que reflecte a interação dipolar, este último parâmetro relaciona-se com um ângulo θ , entre o raio do semi-arco no ponto ($\epsilon' = \epsilon_\infty$; $\epsilon'' = 0$) e o eixo real pela expressão $\theta = \alpha(\frac{\pi}{2})$. Este modelo permite relacionar $\Delta\epsilon$ ($\epsilon_s - \epsilon_\infty$) e θ . [Sil09; Agil06]

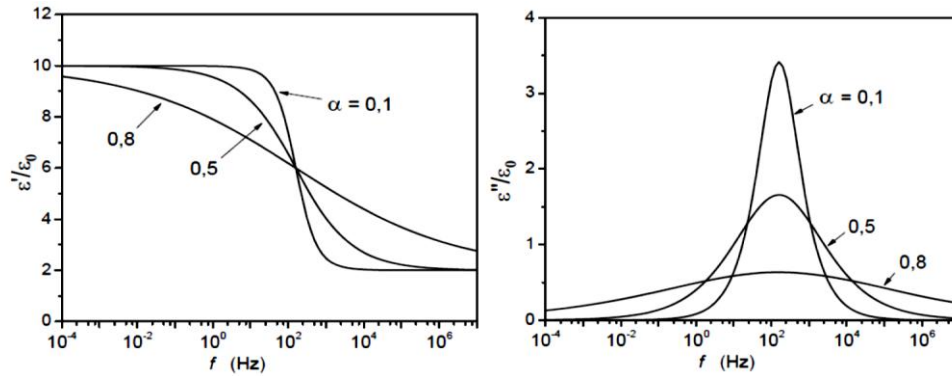


Figura 2.15: ϵ' e ϵ'' em função da frequência para o modelo Cole-Cole . [Sa11]

A figura (2.15) evidencia, que em relação ao modelo de Debye, o pico da curva relativo a ϵ'' alarga com aumento α , enquanto a curva relativa a ϵ' Decresce suavemente com a frequência. [Sa11]

2.5 Propriedades magnéticas dos materiais

2.5.1 Momentos magnéticos

As forças magnéticas são geradas pelo movimento de partículas carregadas eletricamente; essas forças magnéticas são adicionadas a quaisquer forças eletrostáticas que possam prevalecer. Muitas vezes, torna-se conveniente pensar nas forças magnéticas em termos de campo. Linhas de força imaginárias podem ser desenhadas para indicar a direção da força em posições na vizinhança da fonte do campo. Os dipolos magnéticos encontrados nos materiais magnéticos, os quais, em alguns aspetos, são análogos aos dipolos elétricos.

Os dipolos magnéticos podem ser considerados como pequenos ímãs de barra compostos por polos norte e sul, em vez de uma carga elétrica positiva e uma negativa. Os dipolos magnéticos são influenciados por campos magnéticos e a força destes campos exerce um torque para orientar os dipolos em relação ao campo [Rib05; Av05].

2.5.2 Temperatura de Curie

As direções dos dipolos magnéticos tendem a ser aleatórias com o aumento da temperatura. No caso dos materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos a agitação é contrária às forças magnéticas entre os momentos dos dipolos adjacentes, o que origina um desalinhamento do dipolo, mesmo na presença de um campo externo, resultando assim na redução de magnetização dos materiais.

À medida que temperatura atinge um nível elevado, a magnetização espontânea cai para zero, a esse ponto dá-se o nome de temperatura de Curie. Acima da temperatura de Curie, os materiais comportam-se como paramagnéticos e os dipolos estão alinhados aleatoriamente. [Rib05]

Material	Temperatura de Curie (K)
Fe	1043
$Y_3Fe_5O_{12}$	559

Tabela 3: Temperatura de Curie para os materiais referenciados

2.5.3 Magnetização

Os materiais podem ter momentos dipolares magnéticos intrínsecos ou momentos dipolares magnéticos induzidos pela aplicação de um campo externo. Neste último caso, o seu valor é pequeno e negativo (opõe-se ao campo magnético aplicado). No caso da existência de momentos magnéticos intrínsecos e quando o material é sujeito a um campo magnético externo os seus dipolos magnéticos reagirão de forma a tentarem alinhar-se com esse campo e com isso dar origem a um campo, dado pela expressão:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{M} + \vec{H}) \quad (2.29)$$

Onde \vec{M} é denominada a magnetização, que é a densidade volúmica dos momentos magnéticos, \vec{H} é a intensidade de campo magnético, \vec{B} é a densidade de fluxo magnético e por fim μ_0 que é a permeabilidade magnética do vácuo. No caso de materiais paramagnéticos, a magnetização é proporcional ao campo magnético aplicado, responsável pelo alinhamento dos dipolos magnéticos do material. [Tipler; Av05]

Os elétrons, para além de possuírem spin, possuem também um momento magnético orbital, devido ao movimento de translação que efetuam em torno do núcleo do átomo. Uma partícula com momento magnético comporta-se como um pequeno íman. Os momentos magnéticos dos átomos ou moléculas, quando são sujeitos a um campo magnético externo tendem a alinhar-se segundo a direção deste. Conforme o tipo de resposta ao campo externo aplicado os materiais podem ser designados por: paramagnéticos, ferromagnéticos, ferrimagnéticos ou diamagnéticos. [Cab05]

2.5.4 Materiais paramagnéticos

São materiais que se magnetizam no mesmo sentido do campo magnético aplicado e a intensidade da magnetização é proporcional a este. Materiais paramagnéticos têm uma permeabilidade levemente maior que a unidade e os efeitos só são observados a temperaturas muito baixas ou em campos magnéticos muito intensos. [Cab05]

Num material paramagnético, os átomos contêm momentos magnéticos permanentes associados ao movimento orbital dos elétrons. Como a energia é menor quando o momento de dipolo magnético é paralelo ao campo, do que quando é antiparalelo, a orientação paralela é a preferida. A consequência disto é a formação de um campo que se soma ao campo aplicado, de modo que a suscetibilidade seja positiva. A suscetibilidade decresce com o aumento da temperatura, sendo esse um facto observado por Curie, que constatou que para campos fracos e temperaturas altas: onde C (*constante de Curie*), é um constante positiva característica do material paramagnético. Esta é a chamada lei de Curie.

Em materiais, cujos átomos têm subcamadas parcialmente cheias, a orientação espacial do dipolo magnético total pode mudar sem que variem as configurações eletrónicas de seus átomos. A exigência básica para o paramagnetismo em sólidos é que os momentos de dipolos magnéticos estejam suficientemente isolados, para não interagirem uns com os outros. [Cab05; Emm67]

2.5.5 Materiais ferromagnéticos

O ferromagnetismo consiste na existência de uma magnetização espontânea em pequenas regiões de um material. A magnetização espontânea em materiais ferromagnéticos varia com a temperatura, atingindo um máximo a $T=0$, e atinge um valor nulo a uma temperatura T_c , denominada temperatura de Curie ferromagnética.

São classificados desta forma os materiais que possuem dipolos magnéticos alinhados de forma paralela. Este facto cria um momento magnético resultante, materiais desta natureza costumam apresentar permeabilidade relativa consideravelmente maior que a unidade. Acima de uma temperatura crítica denominada de temperatura de Curie, estes materiais tornam-se paramagnéticos, apresentam uma suscetibilidade dada pela Lei de Curie-Weiss: $\chi = \frac{C}{T-\theta_c}$.

Sendo, χ - suscetibilidade magnética, C - constante de Curie, T - temperatura da amostra, θ_p - temperatura em que a reta intercepta o eixo das temperaturas. Nestes materiais existem domínios magnéticos: pequenas regiões microscópicas formadas por vários átomos com domínios magnéticos na mesma direção. [Cab05]

2.5.6 Materiais anti ferromagnéticos e ferrimagnéticos

Materiais que são ferrimagnéticos possuem os dipolos alinhados em paralelo e anti paralelamente em relação ao campo aplicado. O alinhamento em paralelo é mais intenso que o seu oposto o que origina um momento magnético substancial, promovendo uma interação positiva com o campo externo aplicado. Devido ao facto de possuírem permeabilidade relativa superior a um, estes materiais são facilmente magnetizados e têm características semelhantes aos materiais ferromagnéticos. Os materiais anti ferromagnéticos apresentam no seu estado natural, momentos magnéticos atómicos dispostos num arranjo antiparalelo e com igual módulo, o que origina um momento magnético total não nulo. Acima de uma temperatura crítica, conhecida como a temperatura de Néel, estes materiais tornam-se paramagnéticos. [Cab05; Spa03]

Num material anti-ferromagnético, a interação magnética faz com que os momentos magnéticos tendam a dispor-se em duas sub-redes em sentidos opostos e com igual magnetização. Existe um pico na suscetibilidade à temperatura de Néel (θ_N), temperatura acima da qual o material passa a ter um comportamento paramagnético.

Para os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos a orientação dos dipolos não varia linearmente com o campo magnético aplicado, originando um ciclo, chamado ciclo de histerese (figura 2.17). A magnetização de um material está relacionada com o campo magnético aplicado através da seguinte expressão [Bus03]:

$$\vec{M} = \chi \cdot \vec{H} \quad (2.30)$$

Atendendo aos valores da suscetibilidade magnética podemos caracterizar os materiais como diamagnéticos, paramagnéticos e ferromagnéticos. Caso a suscetibilidade magnética seja menor que zero o material denomina-se de diamagnético. Se for positiva e baixa o material é designado de paramagnético, caso a suscetibilidade magnética seja muito grande o material pode ser ferromagnético ou ferrimagnético, se o inverso da suscetibilidade intercepar o eixo da temperatura na parte positiva. No caso dessa interceção se dar na parte negativa do eixo da temperatura, o material diz-se anti ferromagnético. A suscetibilidade varia com a temperatura como é visível na figura 2.16.

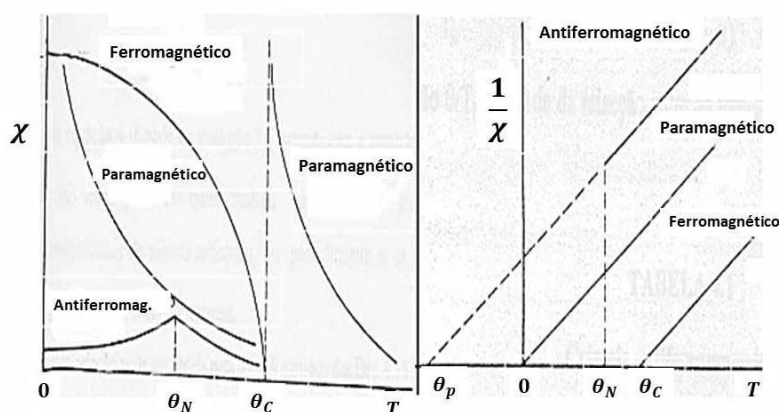


Figura 2.16: Representação gráfica da relação entre a suscetibilidade (χ) e a temperatura (T) para vários tipos de magnetização. [Gol06; Bus03]

2.5.7 Materiais diamagnéticos

O diamagnetismo é um fenómeno associado a todas as substâncias, mas que produz efeitos muito fracos, pois a sua presença não é notada em substâncias cujos átomos possuem um dipolo magnético intrínseco, como é o caso das substâncias paramagnéticas e ferromagnéticas.

São materiais que se tornam fracamente magnetizados no sentido oposto ao do campo magnético aplicado. A causa desta reação está associada ao fato de que pequenas correntes localizadas são geradas no interior do material de tal forma a criar seu próprio campo magnético em oposição ao campo aplicado. [Cab05; Bus03]

A aplicação de um campo magnético a uma substância diamagnética (com momento magnético nulo na ausência de campo) é responsável pela indução de um momento magnético cuja direção é oposta à do campo externo aplicado. Este é um efeito exatamente oposto ao produzido pelo paramagnetismo, onde o dipolo magnético permanente tende a alinhar-se na mesma direção do campo externo. [Cab05]

2.5.8 Histerese magnética

Quando um material magnético desmagnetizado é submetido a um campo magnético externo, temos a formação da curva de magnetização, onde se destacam três regiões distintas:

- Região de deslocamentos reversíveis, ou seja, para pequenos valores do campo aplicado, terá a reordenação original dos domínios magnéticos após a retirada do campo.
- Região dos deslocamentos irreversíveis, ou seja, com o aumento do campo externo, a magnetização cresce em razão dos deslocamentos das paredes dos domínios. Porém, esses deslocamentos são irreversíveis devido às imperfeições do material.

- (c) Regiões de saturação, ou seja, com valores de campo mais elevados ocorrem rotações de domínios até a saturação ou magnetização completa do material. O valor da magnetização no ponto onde todos os domínios estão alinhados é M_s , correspondente à magnetização de saturação.

A variação do campo externo aplicado faz com que exista a formação do ciclo de histerese. Quando o campo magnético diminui, o valor da magnetização não retorna pela mesma curva do material desmagnetizado, devido às rotações irreversíveis dos domínios magnéticos. Isto origina um valor de magnetização mesmo quando o valor do campo aplicado é zero. Essa magnetização é denominada de magnetização remanescente (M_r), é resultado do aprisionamento das paredes dos domínios, que levam a que domínios favoráveis à magnetização prevaleçam sobre os desfavoráveis. [Woh90]

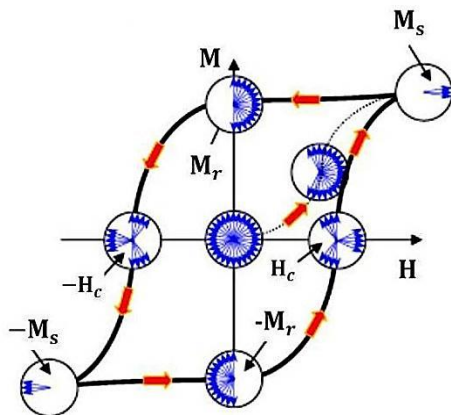


Figura 2.17: Curva de magnetização inicial (linha tracejada) e ciclo de histerese para um material magnético. [Camilo06]

Quando ocorre o aumento do campo magnético no sentido oposto, a magnetização no material diminui gradualmente até atingir o valor zero, e nesse ponto o valor do campo aplicado é negativo e de valor H_c (campo coercitivo). A figura (2.17), mostra a dependência da magnetização M em função do campo magnético externo aplicado H de uma amostra que apresente histerese magnética. A curva a tracejado representa a curva de magnetização inicial cuja inclinação define a suscetibilidade inicial, χ_0 . Aumentando até atingir a magnetização de saturação, M_s , que com a diminuição do campo magnético externo aplicado pode produzir um efeito de histerese, onde a magnetização M é maior do que a observada aquando do aumento do campo H desde zero até à magnetização de saturação. [Camilo06; Woh90]

O material permanece magnetizado na ausência de um campo H externo. Para reduzir a magnetização na amostra a zero, um campo H de magnitude $-H_c$ (campo coercivo) tem de ser aplicado. Com o aumento do campo aplicado na direção inversa, a saturação é finalmente atingida mas com sentido oposto à obtida inicialmente. Uma segunda inversão do campo até ao ponto de saturação inicial completa o ciclo simétrico da histerese produzindo uma remanescência negativa, $-M_r$, como um campo coercivo positivo, H_c . [Cal09; Rib05]

A resposta magnética de um material, quando aplicado um campo magnético é quantificada por duas grandezas: a suscetibilidade magnética, χ , consiste na variação da magnetização M , em função do campo aplicado H (eq.2.31);

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \Leftrightarrow \chi = \frac{\vec{M}}{\vec{H}} \quad (G \text{ ou } Oe) \quad (2.31)$$

E a permeabilidade, μ (eq.2.33) a variação da indução magnética, $B = \mu_0 (H + M)$, com o campo aplicado. [Cal09; Bus03]

$$\mu = \frac{\vec{B}}{\vec{H}} \quad (2.32)$$

A magnetização de saturação (M_s) é obtida pela expressão: $M = M_s + \chi H$ (G ou Oe), sendo que um dos modos de representar a magnetização, é por unidade de massa, indicado por M , que se pode determinar por:

$$M = \frac{m \text{ (emu)}}{\text{Massa (g)}} \text{ (emu/g)} \quad (2.33)$$

Capítulo 3 - Técnicas experimentais

Este capítulo apresenta-se dividido em três secções. Na primeira secção (3.1) são descritas as técnicas utilizadas para a sintetização de YIG, neste trabalho utilizou-se duas técnicas: a técnica de sinterização e a de micro-ondas. Na secção (3.2) são descritos os métodos e procedimentos usados na preparação de YIG, bem como, os tratamentos térmicos aplicados às amostras obtidas. Finalizando, na secção (3.3) são apresentadas, de forma sucinta, as técnicas experimentais usadas para fins de caracterização estrutural, magnética e elétrica, bem como a apresentação de equipamento associado e usado nessa mesma caracterização.

3. 1 Técnicas de sintetização de amostras

3.1.1 Sinterização

O processo físico de densificação dos componentes cerâmicos de engenharia é a sinterização, que envolve o manuseamento e o processamento de pós. A compreensão dos fundamentos básicos é fundamental para se entender o processo e obter um produto de qualidade. A sinterização é o processo em que um compacto de pós é transformado num sólido rígido através de fenómenos de transporte de matéria, à escala atômica, associado a altas temperaturas onde predominam os processos difusivos [Cos06]. O processo é visto esquematicamente na **Figura 3.1**. As principais variáveis do processo são: a composição química, o tamanho do pó e distribuição granulométrica do pó inicial, atmosfera de sinterização, tempo, temperatura e taxa de aquecimento.

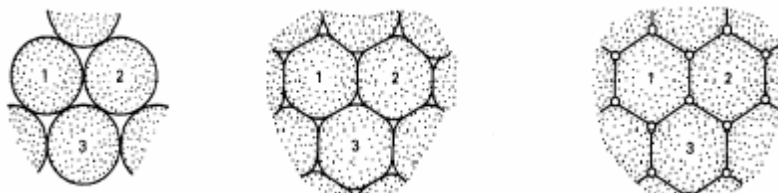


Figura 3.1 - Representação esquemática das etapas de sinterização de pós cerâmicos. [Cos06]

A força motriz do processo é o decréscimo da energia livre superficial do conjunto de partículas, conseguido através de uma diminuição da superfície total do sistema. Em muitas ocasiões, isto traz como consequência a eliminação do espaço vazio existente entre as partículas, resultando assim um corpo rígido e completo ou parcialmente denso, conforme a **Figura 3.2**. A força motriz pode ser aproximadamente considerada como sendo a razão entre a energia superficial e o volume da partícula. [Cos06]

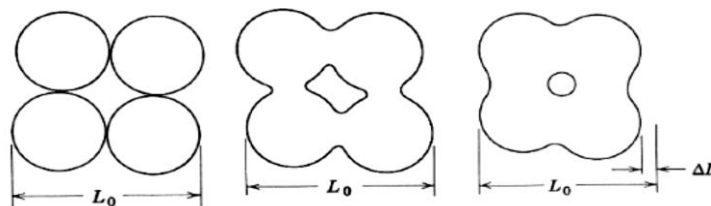


Figura 3.2 - Exemplo esquemático de fechamento dos poros durante a sinterização. [Cos06]

O processo de sinterização no estado sólido pode ser dividido em 3 estágios: inicial, intermediário e final, como vistos esquematicamente na **Figura 3.3**. Durante o estágio inicial surgem as ligações entre as partículas nas regiões de contato, aumentando até formarem ligação entre elas. No estágio intermediário a estrutura dos poros é suavizada formando uma estrutura cilíndrica interconectada. As propriedades do sinterizado desenvolvem-se predominantemente neste estágio. Pode ocorrer considerável crescimento de grão nos últimos momentos acarretando porosidade em locais isolados da estrutura.

O crescimento de grão ocorre a partir do último estágio durante o qual os poros tornam-se esféricos e isolados. A eliminação destes poros é extremamente difícil nesta etapa. O estágio final corresponde aos poros isolados e fechados que se contraem lentamente através da difusão de lacunas para o contorno de grão. A densificação torna-se mais sensível em relação ao tamanho de grão relativo e a atmosfera dos poros. Qualquer gás aprisionado nos poros inibirá a densificação.

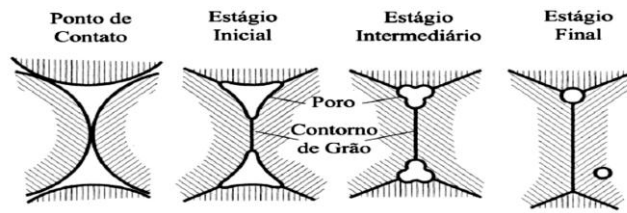


Figura 3.3 - Representação esquemática dos estágios de sinterização: inicial, intermediário e final. [Cos06]

Concluindo, a sinterização é a etapa mais importante no processamento de materiais cerâmicos. É nesta etapa que a massa de partículas ganha resistência mecânica e adquire quase todas suas propriedades finais. O estudo desta etapa consiste em relacionar o aspeto estrutural da amostra sinterizada (porosidade residual, fases presentes, tamanho médio de grão e distribuição de tamanho de grão, homogeneidade estrutural, etc.) às características dos pós usados (tamanho médio e distribuição de tamanho de partículas), considerando também as condições de sinterização, tais como temperatura, tempo e atmosfera de sinterização. [Cos06]

3.1.2 Micro-ondas (MW)

Processo baseado na utilização do micro-ondas doméstico, mais concretamente a energia de MW, tem-se tornado muito útil nos laboratórios, pois apresenta inúmeras vantagens por ser um equipamento de baixo custo e que permite a realização de várias experiências, de forma rápida e sucinta. As vantagens do processo de aquecimento com o uso de micro-ondas em relação ao aquecimento convencional estão relacionadas com o facto de que as micro-ondas proporcionam o aquecimento do material na ausência de contacto havendo transferência de energia com rapidez, através de um aquecimento uniforme iniciado no interior do material, contrariamente ao que acontece no método de sinterização tradicional. [Men07]

A utilização das MW permite transferir a energia diretamente para dentro do material, onde é convertida em calor através da interação dos átomos e moléculas com o campo eletromagnético, em processos de condução iónica, relaxação dipolar, interação fóton-fonão. Assim, com micro-ondas é possível um aquecimento volumétrico do material, o que resulta na possibilidade de aplicação de altas taxas de aquecimento, reduzindo consideravelmente os tempos de processamento e sobrepondo uma série de dificuldades observadas em processos que utilizam técnicas convencionais de aquecimento rápido [Men07].

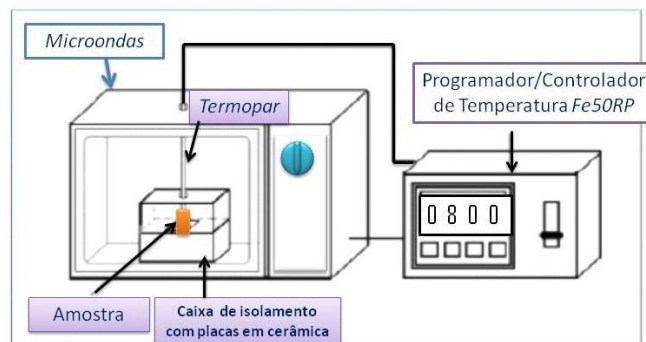


Figura 3.4 - Configuração funcional de um forno de micro-ondas doméstico adaptado a um controlador externo com um termopar.

O processamento com micro-ondas apresenta inúmeras vantagens relativamente a processos de aquecimento convencionais, entre as quais se destacam, para além do aquecimento volumétrico, a formação de gradientes de temperaturas e os fluxos de calor invertidos. O facto da deposição de energia no interior do material ser processada diretamente, elimina a necessidade de gastos energéticos, tais como aquecimento de paredes dos fornos e suportes refratários, associado à possibilidade de altas taxas de aquecimento e menores tempos de processamento permite uma redução significativa do consumo de energia, particularmente em processos que utilizam elevadas temperaturas, já que as perdas térmicas aumentam drasticamente com o aumento da temperatura [Men07].

O transporte radiativo de calor ocorre através do espaço sob a forma de ondas eletromagnéticas. Sendo, um aquecimento por micro-ondas, a energia da radiação eletromagnética é diretamente convertida em energia

térmica pelo próprio material irradiado. Desta forma, este tipo de transferência de calor torna-se mais eficiente, pois não se verificam perdas por convecção ou condução.

3.2 Preparação das amostras

3.2.1 Preparação da ferrite YIG

Neste trabalho foram usados dois métodos de preparação, o método de sinterização convencional (CS) e o método de sinterização utilizando micro-ondas doméstico, com o intuito de investigar as vantagens e desvantagens de cada um, bem como verificar se o método de micro-ondas é uma alternativa viável/eficaz na sintetização desta ferrite.

Estes métodos exigem uma sintetização a temperaturas elevadas dos 600 °C aos 900 °C no caso do MW e dos 1350 °C aos 1450 °C no caso CS, sendo que as amostras resultantes podem ainda conter fases secundárias ou componentes que por alguma razão não reagiram [Caf03; Mou03]. Nas próximas secções são descritos os procedimentos de preparação das amostras estudadas.

3.2.2 Preparação das amostras pelo método de sinterização

Partindo de: Fe_2O_3 (99,99% -Merck), Y_2O_3 (99,99% -Merck) e de acordo com a quantidade estequiométrica, procedeu-se à pesagem dos referidos compostos com o intuito de se obter 10 gramas de $Y_3Fe_5O_{12}$. O processamento da ferrite de ítrio foi realizado através do método de sinterização. Através da equação 3.1 foi possível calcular as massas dos compostos utilizados na preparação de YIG.

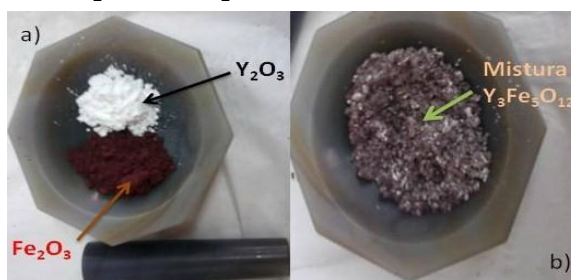
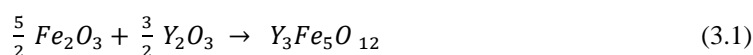


Figura 3.5: Mistura dos pós precursores de YIG

A mistura foi efetuada primeiro num almofariz como representado na figura 3.5 e posteriormente colocada num moinho de bolas ágata. Colocou-se a amostra no moinho, durante 5 minutos e com uma velocidade de rotação de 296 rpm, para homogenizar a amostra. De seguida, retirou-se a mistura resultante do recipiente evitando ao máximo as perdas da mesma e colocou-se num cadinho de alumina. Foi ao forno tradicional, estando a amostra YIG sujeita a uma temperatura de 1350 °C durante 6 h de patamar, com o aquecimento e o arrefecimento a ser feito a uma taxa de 3,75 °C/ min. Os procedimentos citados foram efetuados para amostras sinterizadas a diferentes temperaturas, nomeadamente 1400 °C durante 6 h e 4 h de patamar, a 1450 °C durante 6 h de patamar, sendo a taxa de aquecimento/arrefecimento igual a $T_{aq/arr} = \text{Temp}/\text{Tempo}$ (°C/min), respetivamente.

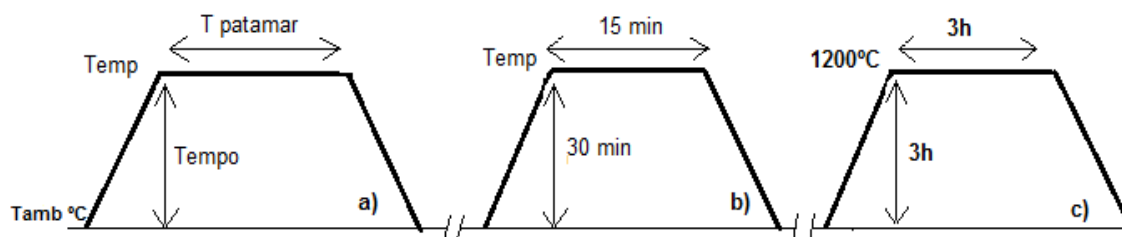


Figura 3.6- Diagrama representativo do programa efetuado pelo forno elétrico para: a) sinterização e c) calcinação; onde “Temp” representa a temperatura de sinterização pretendida, “ $T_{patamar}$ ” corresponde à temperatura em patamar, “Tempo” foi de 6 h exceto para a amostra a 1400 °C/ 4 h usou-se 4 h.; b) Diagrama representativo do programa efetuado no micro-ondas;

3.2.3 Preparação das amostras pelo método de micro-ondas

A síntese da granada de ítrio (YIG) foi realizada através do método de micro-ondas (figura 3.7). Adotou-se procedimentos citados em 3.2.2 na preparação das amostras, as diferenças principais foram: tipo de método, temperaturas aplicadas e tempos de sinterização. As temperaturas aplicadas foram: 600 °C, 700 °C, 800 °C e 900 °C com 15 minutos de patamar.



Figura 3.7 – Forno de micro-ondas doméstico utilizado, adaptado a um controlador externo com um termopar.

As amostras obtidas tiveram o tratamento citado em 3.2.4 e foi efetuada a análise das mesmas pelas técnicas mencionadas anteriormente.

3.2.4 Preparação de pastilhas e tratamento (s) térmico (s)

Os estudos realizados e contidos neste trabalho são sensíveis às características apresentadas pelo material em análise e denota-se que as propriedades dielétricas do YIG dependem primariamente da microestrutura cerâmica, bem como, das condições de processo (como exemplo: a temperatura de sinterização e processo de síntese, entre outros).

Por esta razão, procede-se à compactação do material, na tentativa de se encontrar uma secção, de formato ideal que consiga atenuar possíveis imperfeições e que promova a homogeneidade do mesmo, por isso compactou-se o material previamente preparado e sintetizado sob a forma de pastilhas homogêneas e isotrópicas. Este processo origina uma melhoria da densidade mássica do material, aumentando a sua resistência mecânica. O processo de compactação de YIG puro sob a forma de pastilhas, posteriormente submetidas a tratamento térmico (sinterizadas), está descrito nesta secção.

Foram feitas pastilhas, das várias amostras sintetizadas, numa prensa Gaseby Specac, onde a amostra em pó foi colocada na prensa e sujeita a uma força de 1,25 T (toneladas) durante 5 min. Depois de preparadas, as pastilhas foram sinterizadas a 1200 °C, durante 3 h de patamar, o aquecimento e arrefecimento foram feitos a uma taxa de 3,33 °C/ min [Man]. Posteriormente foram colados elétrodos com tinta de prata, em ambas as faces das pastilhas, estas foram depois usadas para fazer as medidas de condutividade AC e DC. Para as medidas magnéticas o pó das amostras foi colocado em cápsulas de gelatina, para depois efetuar as medidas de magnetização no VSM. Estas amostras foram analisadas recorrendo à difração de Raios-X (DRX), para efetuar o estudo estrutural.

Amostra	Temperatura de sinterização (°C)	Tempo de sinterização (h)	Espessura da pastilha (mm)	Diâmetro da pastilha (mm)
YIG (Sintetização convencional)	1350	6	2,57	8,59
	1400	6	2,72	8,53
	1400	4	0,81	8,52
	1450	6	1,08	8,56
YIG (Sintetização por Micro-ondas)	600	0,25	1,18	8,57
	700		1,84	8,57
	800		0,76	8,56
	900		1,37	12,01

Tabela 4: Dados referentes a amostras em forma de pastilhas, após respetiva sinterização.

3.3 Técnicas de caracterização das amostras

3.3.1 Técnicas de caracterização estrutural

3.3.1.1 Análise térmica diferencial (ATD)

A ATD é uma técnica que é usada para detetar as transformações estruturais ativadas termicamente, pode ser definida como uma técnica de registo da diferença, em temperatura, entre a substância em análise e um material de referência, sendo ambas sujeitas a regimes de temperaturas idênticos num ambiente aquecido ou arrefecido a uma taxa controlada. Neste processo, é colocado um termopar na amostra de YIG e outro na amostra referência (Al_2O_3). Os termopares são ligados em oposição, de maneira a medir a diferença de temperatura entre as amostras, quando ocorre uma reação endotérmica na amostra, a temperatura desta é inferior à temperatura da amostra referência e quando ocorre uma reação exotérmica, a temperatura da amostra é superior à temperatura da amostra referência. [Atdw]

Tendo como objetivo identificar a zona de temperatura onde são observadas transformações, ou seja, onde existem mudanças estruturais, tais como cristalização, fusão ou sublimação (fenómenos associados à deteção de bandas, exotérmicas). O sistema usado foi um *Linseis Aparatus*, onde uma amostra de ≈ 40 mg de pó base de YIG foi colocado num porta amostras de óxido de alumínio (Al_2O_3). A análise térmica foi efetuada num intervalo de temperaturas entre 20°C - 1200°C (293-1473 K), usando uma taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ e usando óxido de alumínio (Al_2O_3 , 99% de pureza-Merck) como amostra de referência.

3.3.1.2 Difração de raios-X (DRX)

Uma das principais aplicações da técnica de difração de raios-X é a identificação da estrutura cristalina de compostos sejam eles inorgânicos ou orgânicos. Parâmetros de rede, tamanhos de grão, isomorfismo, orientação preferencial e grau de cristalinidade são outras características que podem ser estudadas com base nos difratogramas de raios-X. Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem como, as densidades de átomos ao longo de cada plano cristalino, são características específicas e únicas de cada substância cristalina, da mesma forma que o padrão difratométrico por ela gerado. As informações mais importantes para fins de identificação de um composto cristalino, são as distâncias interplanares e as intensidades difratadas normalizadas (relativas a 100 %) para os vários planos (kl) que difratam construtivamente os raios-X. [Cal09; Csf79]

Quando incidimos um feixe de raios-X num cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenómeno de difração. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg (3.2) a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina):

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (3.2)$$

Onde “ n ” é um número inteiro (ordem de difração), λ é o comprimento de onda dos raios-X incidente ($1,54056 \text{ \AA}$), “ d_{hkl} ” é a distância interplanar e θ o ângulo de incidência dos raios-X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos), (hkl, são os índices de Miller que correspondem ao inverso do valor em que o plano cristalino interceta os eixos tradicionais x, y, z).

Esta técnica tem várias vantagens, tais como a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade de resultados obtidos, a possibilidade de análise de materiais compostos por mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases [Cal09].

Atendendo à lei de Bragg (figura 3.8), os raios difratados $1'$ e $2'$ estão em fase ou seja, interferência construtiva – se a diferença de percurso ótico entre eles for múltiplo do comprimento de onda. O tamanho de cristalites pode ser determinado através de observações do alargamento dos diferentes picos de difração, estes diminuem com o aumento do tamanho das mesmas. Recorrendo ao uso e leitura de difratogramas é possível estimar o tamanho da cristalite de amostras policristalinas através da equação de Scherrer [Emm67]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.3)$$

Onde D corresponde ao tamanho da cristalite, λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, θ ao ângulo de Bragg relativo a uma reflexão hkl, β é a largura do pico de reflexão medida a meia altura e K é o fator de forma, que se apresenta como sendo uma constante entre 0,9 e 1,0 dependente do

tamanho e forma das cristalites (para este estudo foi considerado o valor de 0,9 - forma esférica). [Cal09] Para determinar o coeficiente de forma usou-se o LaB₆ (SRM 660-National Institute of Standard Technology) como referência de pó padrão. O parâmetro β foi corrigido utilizando a equação: $\beta = \sqrt{W_{exp}^2 - W_{inst}^2}$, onde W_{exp} e W_{inst} são a largura experimental e instrumental, respetivamente. [Cal09]

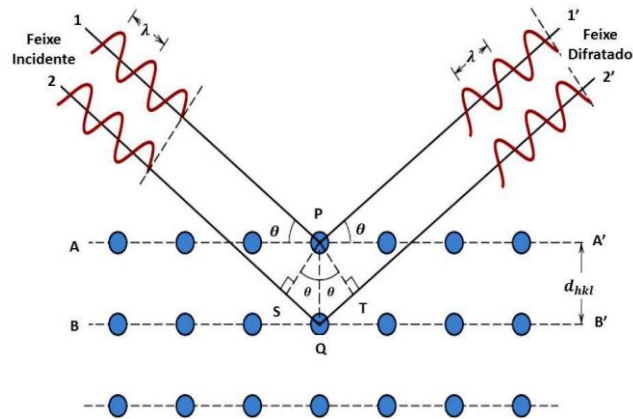


Figura 3.8- Condição de difração de Bragg para planos de átomos (A-A' e B-B') espaçados por uma distância d_{hkl} . [Cal09]

A difração de raios-X é uma técnica que permite detetar e identificar a presença de fases cristalinas. As amostras preparadas através dos métodos de sinterização e de MW foram analisadas recorrendo a esta técnica. A difração de raios-X foi efetuada a temperatura ambiente, usando amostras em pó, num aparelho Philips X'Pert, existente no laboratório central de análises da Universidade de Aveiro.

A produção de raios X foi realizada num tubo de Cu operando a 45 kV e 40 mA, com uma radiação K_{α} ($\lambda=1,54060 \text{ \AA}$), as medidas englobaram um varrimento de 2θ , o ângulo variou entre os 10° e 60° , com um passo de $\Delta\theta=0,04^{\circ}$. A radiação incide em planos orientados segundo diversos ângulos uma vez que os microcristais possuem orientação aleatória. A identificação das fases cristalinas foi realizada com base na base de dados disponibilizados pelo JCPDS (*Joint Commitee on Powder Diffraction Standards*).

3.3.2 Técnica de caracterização magnética

3.3.2.1 Magnetómetro de Amostra Vibrante (VSM)

O VSM foi desenvolvido por S. Foner em 1955, é o magnetómetro mais usado atualmente nos laboratórios de pesquisa devido à sua excelente performance e simplicidade de funcionamento. É um aparelho que permite estudar a magnetização dos materiais, e funciona com base na lei da indução de Faraday. Esta técnica, baseia-se na força eletromotriz induzida em bobinas de deteção, quando a amostra é colocada a oscilar num campo magnético uniforme. Recorrendo ao auxílio de um amplificador lock-in sincronizado na frequência de vibração através de um sinal de referência do controlador de vibração, mede-se o sinal induzido. Detetando assim o registo da tensão a partir do sinal das bobinas na frequência de vibração.

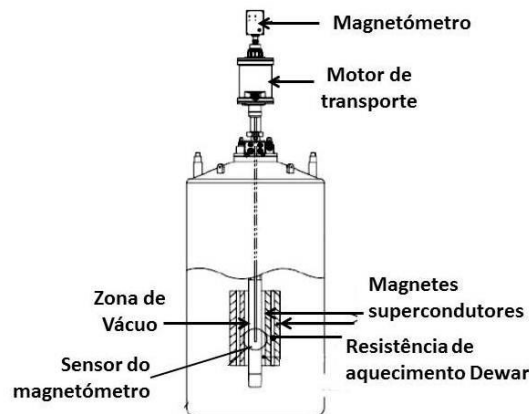


Figura 3.9 – Esquema simplificado de um VSM.

A amostra fica sujeita a um campo magnético, e com o movimento da amostra há uma variação de fluxo que induz uma força eletromotriz induzida nas bobinas de detecção que circundam a amostra (figura 3.9). As medições efetuadas recorrendo ao VSM, permitiram estudar algumas propriedades magnéticas de YIG, tais como os ciclos de histerese, a suscetibilidade ou magnetização de saturação em função da temperatura.

$$\theta = \int \vec{B} \cdot d\vec{A} \quad (3.4)$$

$$\varepsilon = -\frac{d\theta}{dt} \quad (3.5)$$

3.3.3 Técnicas de caracterização elétrica e dielétrica

É extremamente importante compreender as propriedades elétricas de um dado material, para assim se determinarem os diferentes comportamentos que um sólido pode apresentar em função das mesmas. Neste trabalho, o estudo dessas propriedades (elétricas e dielétricas) das amostras em análise foi realizado mediante a medição da condutividade dc (σ_{dc}) e da condutividade ac (σ_{ac}) em função da temperatura (100 K - 360 K). Já a medição da permitividade complexa foi realizada em função de valores de temperatura iguais (100 K-360 K) e numa gama de frequências compreendida entre 40 Hz e 2 MHz.

A totalidade de medições (σ_{ac} e σ_{dc}) em função da temperatura foi efetuada recorrendo a um crióstato de banho, existente no Departamento de Física da Universidade de Aveiro, que possibilita efetuar medidas entre os 80 K a 360 K.

No processo e para efeitos de medição, a superfície das amostras (pastilhas de espessura referida na tabela IV) foram pintadas a tinta de prata (*Silver Paint, Agar*), de modo a formarem se elétrodos aos quais foram posteriormente colados e usando a mesma tinta, terminais elétricos (fios de cobre). O capítulo 2 proporciona uma descrição sucinta dos fundamentos e formalismos necessários para uma análise matemática de resultados obtidos. Posteriormente apresenta-se o material necessário para as medições efetuadas, as fórmulas básicas utilizadas para obtenção de resultados foram referenciadas no capítulo 2.

3.3.3.1 Medição da condutividade dc

Para efetuar a medição da condutividade dc (σ_{dc}), usou-se um sistema em que ao aplicar à amostra uma tensão constante (V) usando diferentes tensões [10 V, 100 V], através de uma fonte de tensão variável, a uma determinada temperatura estável, mediu-se a corrente através de um eletrómetro (*Keithley 617*). As medidas da corrente foram registadas a partir da temperatura mais baixa (100 K), sendo que a subida da temperatura foi efetuada por meio de uma resistência, tudo isto controlado por um controlador *IT54-Oxford Research*. O cálculo de σ_{dc} com base neste método, pode ser efetuado através do raciocínio demonstrado no capítulo 2 (2.3.2).

3.3.3.2 Medição condutividade ac

O sistema usado apresenta um suporte idêntico ao usado anteriormente na medição da condutividade dc (σ_{dc}), ou seja, permite efectuar medições numa gama de temperatura de 100 K a 360 K, através do crióstato de banho, numa subida de temperatura controlada por um aquecedor (resistência controlada por um controlador *IT54 Oxford Research*). Encontra-se acoplado um amplificador Lock-In SR850 Digital Signal Processing Lock-In Amplifier [Sr850], que permite uma medição precisa de sinais detetados em fase e em quadratura com um sinal de referência.

3.3.3.3 Medição das propriedades dielétricas

Neste caso, utilizou-se um medidor de impedâncias LCR- Agilent 4294A, para calcular a permitividade complexa, $\varepsilon^* = \varepsilon' + j\varepsilon''$, numa gama de frequências entre 40 Hz e 2 MHz, numa configuração C_p-R_p (Fig.2.11) de quatro terminais que permitiu as medições de duas amostras de forma simples e estável. O cálculo de ε^* com base neste método, pode ser efectuado através do raciocínio demonstrado no capítulo 2 (2.3.5).

Capítulo 4 - Resultados e discussão

Este capítulo dedica-se a uma detalhada análise de dados e resultados obtidos no decorrer da aplicação das técnicas referenciadas anteriormente. Numa tentativa de se tentar compreender primeiramente as origens das propriedades associadas ao material, efetuou-se inicialmente uma análise estrutural e só posteriormente se procedeu a uma análise das propriedades magnéticas e elétricas associadas ao mesmo.

4.1 Análise térmica diferencial (ATD)

Pela figura (4.1), verifica-se que o pó base de YIG sintetizado exibe um processo no qual se verifica a existência de vários fenómenos térmicos entre a temperatura ambiente (23°C) e os 1200°C. O primeiro fenómeno, cuja banda se encontra centrada aproximadamente aos 34°C, endotérmico, deverá ser relacionado com a libertação de grupos de H₂O existentes na amostra, ou seja, ocorre uma eliminação de água. O segundo fenómeno deste tipo ocorre entre os 420 e os 780 °C, encontrando-se centrado aos 630 °C.

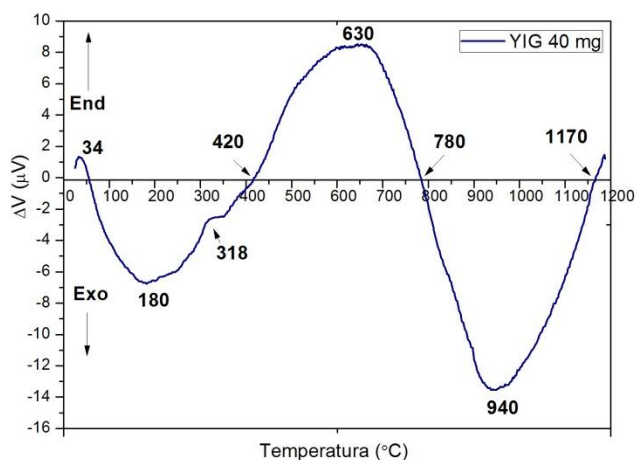


Figura 4.1- Análise Térmica Diferencial do pó base sintetizado, ou seja da composição Y₃Fe₅O₁₂ (% mol).

Detetam-se vários fenómenos exotérmicos. O primeiro ocorre, centrado aos 180 °C, outro ocorre a 318 °C. O fenómeno exotérmico, centrado aos 940 °C, poderá representar uma formação da fase inicial de YIG, ou seja, corresponde a um início da cristalização. Como tal a escolha do valor de temperatura de calcinação a usar recaiu por um superior ao observado para este fenómeno, acima dos 1200 °C. Banda exotérmica acima de 1170 °C deve estar relacionada com fenómenos de cristalização.

Com base nestas informações e tendo em conta os valores referidos na literatura [Qin08], procedeu-se á realização de tratamentos térmicos (sinterização) a temperaturas de 1350, 1400 e 1450 °C.

4.2 Caracterização das amostras através da técnica difração de Raios-X

A Figura 4.2, mostra a DRX das amostras obtidas por sinterização convencional, os difractogramas presentes na referida figura apresentam a fase maioritária da granada YIG. Respetivamente, os picos representados com “♦” são referentes ao Y₃Fe₅O₁₂ sendo também identificados os respetivos índices de Miller. O facto de as orientações cristalográficas (400), (420), (422), (640), (642) e (800) serem visíveis revela que o YIG possui características policristalinas.

Verifica-se também a presença de fases dos óxidos precursores: hematite (Fe₂O₃), representadas por “+” e ítria (Y₂O₃) representadas por “x” e fases da ortoferrite (YFeO₃) representadas por “▼”. Pela comparação destes difractogramas verificou-se o aumento de cristalinidade das amostras à medida que aumenta a temperatura de sinterização. Portanto, pode concluir-se que o controlo de tamanho de partículas nestas amostras é possível ser feito após a etapa de síntese, através de tratamentos térmicos.

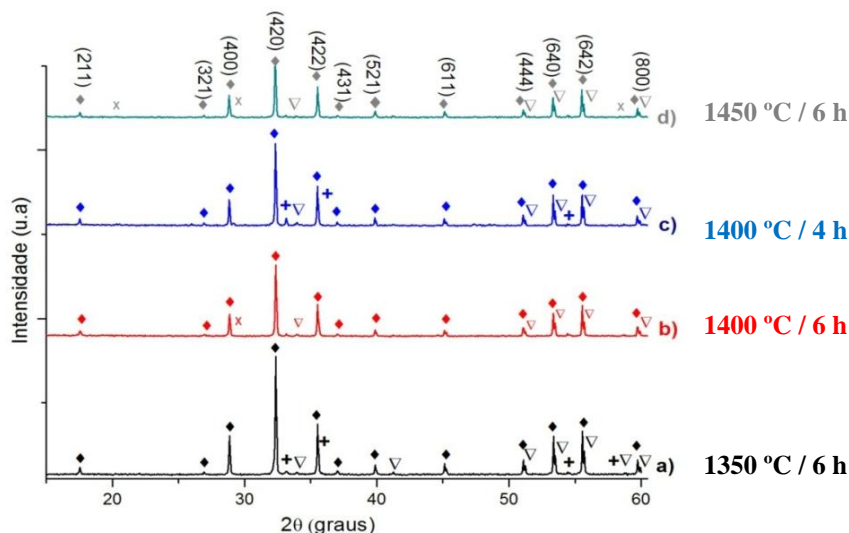


Figura 4.2- Difratoograma de amostras YIG sintetizadas convencionalmente a: (a) 1350°C/6h (♦ - $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ -00-033-0693; + Fe_2O_3 -04-032-0469; ▽- YFeO_3 -04-010-6424); (b) 1400 °C/6h (♦ - $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ -00-033-0693; ▽- YFeO_3 -04-010-6424; X - Y_2O_3 -00-043-1036); (c) 1400°C/4h (♦ - $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ -04-002-7244; + - Fe_2O_3 -00-032-0469; ▽ - YFeO_3 -04-008-0206); (d) 1450 °C/6h (♦ - $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ -00-033-0693; X - Y_2O_3 -04-002-0315; ; ▽- YFeO_3 -04-006-2578);

Na figura 4.3 é apresentada a difração de raios-X das amostras YIG obtidas por micro-ondas, com a identificação das fases presentes. Onde o difratograma da amostra YIG a 900 °C/ 15 min, revela diversas fases cristalinas que não correspondem a fases de YIG, apesar de apresentar uma percentagem significativa desta granada, não é satisfatório sintetizar esta ferrite por micro-ondas a 900°C, por sua vez as restantes amostras têm uma melhor percentagem da granada YIG.

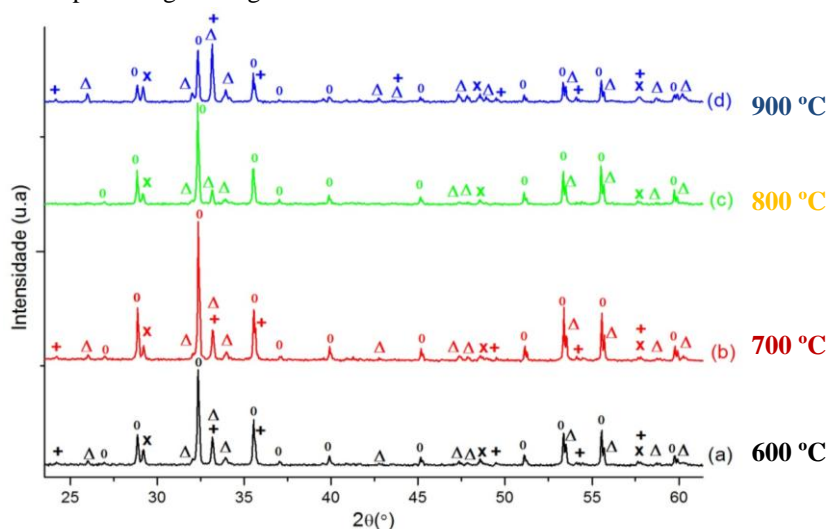


Figura 4.3- Difratoograma de amostras YIG sintetizadas por micro-ondas a: (a) 600 °C (○- $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ -04-007-5204; △- YFeO_3 -04-006-2571; X- Y_2O_3 -04-007-9751; + Fe_2O_3 -04-011-9586); (b) 700 °C (○- $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ -04-007-5204; △- YFeO_3 -04-006-2578; X- Y_2O_3 -04-002-0143; + Fe_2O_3 -01-076-8402); (c) 800 °C (○- $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ -04-002-7413; △- YFeO_3 -04-008-0206; X- Y_2O_3 -04-005-5073); (d) 900 °C (○- $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ -04-002-7413; △- YFeO_3 -04-006-2578; X- Y_2O_3 -01-071-0099; + Fe_2O_3 -04-008-8479);

Com o aumento da temperatura de sinterização observa-se uma variação na intensidade de alguns picos de difração. Fazendo a análise dos difratogramas obtidos por ordem crescente, isto é em CS: de 1350 °C a 1450 °C e em MW: de 600 °C a 800 °C, observam-se picos de maior intensidade e mais estreitos, indicando um aumento de cristalinidade das amostras (distribuição mais ordenada de iões da rede cristalina). Podendo a temperatura de sinterização influenciar o tamanho do grão, ou seja, temperaturas mais elevadas tendem, normalmente, a promover a agregação do grão, favorecendo assim o aumento do seu tamanho. Na tabela 6, estão indicados os resultados obtidos através da DRX, dando especial ênfase às fases obtidas em cada

processo de sintetização para cada uma das amostras em estudo. Pode-se observar que aumentando a temperatura de sinterização aumenta-se a percentagem da granada YIG, isto no processo convencional. A granada em estudo apresenta uma estrutura cúbica (Ia-3d), como era esperado atendendo à literatura.[Woh90]

Processo de Síntese	Tratamento térmico (Temperatura/Tempo)	Fases Resultantes (% molar)	Grupo Simetria (YIG)	Sistema da cristalite (YIG)
Sinterização Convencional (forno elétrico)	1350 °C / 6 h	YIG (0,852) + Fe ₂ O ₃ (0,049) + YFeO ₃ (0,099)	Ia-3d	Cúbico
	1400 °C / 6 h	YIG (0,919) + Y ₂ O ₃ (0,01) + YFeO ₃ (0,071)	Ia-3d	Cúbico
	1400 °C / 4 h	YIG (0,89) + Fe ₂ O ₃ (0,06) + YFeO ₃ (0,05)	Ia-3d	Cúbico
	1450 °C / 6 h	YIG (0,95) + Y ₂ O ₃ (0,02) + YFeO ₃ (0,03)	Ia-3d	Cúbico
Micro-ondas	600 °C	YIG (0,62) + Fe ₂ O ₃ (0,2) + Y ₂ O ₃ (0,05) + YFeO ₃ (0,13)	Ia-3d	Cúbico
	700 °C	YIG (0,75) + Fe ₂ O ₃ (0,08) + Y ₂ O ₃ (0,04) + YFeO ₃ (0,13)	Ia-3d	Cúbico
	800 °C	YIG (0,81) + Y ₂ O ₃ (0,06) + YFeO ₃ (0,13)	Ia-3d	Cúbico
	900 °C	YIG (0,37) + Fe ₂ O ₃ (0,20) + Y ₂ O ₃ (0,07) + YFeO ₃ (0,36)	Ia-3d	Cúbico

Tabela 6: Fases obtidas pelos dois métodos utilizados e respetivos parâmetros de sintetização.

No entanto a difração de raios X efetuada às amostras, revelou também a presença de outras fases estruturalmente diferentes, mais especificamente: Y₂O₃ - cúbica (Ia-3), YFeO₃-ortorrômbica, Fe₂O₃ cúbica (Ia-3) em sinterização convencional e em micro-ondas romboédrica. Verifica-se a existência da perovskite YFeO₃ em todas as amostras. É então, fundamental estudar a sua influência nas propriedades da granada YIG. A percentagem obtida para cada fase, é uma percentagem molar e semi-quantitativa com um erro associado de 5 a 10 % e foi obtido recorrendo ao método denominado Relative Intensity Ratio (RIR, onde I/I_c).

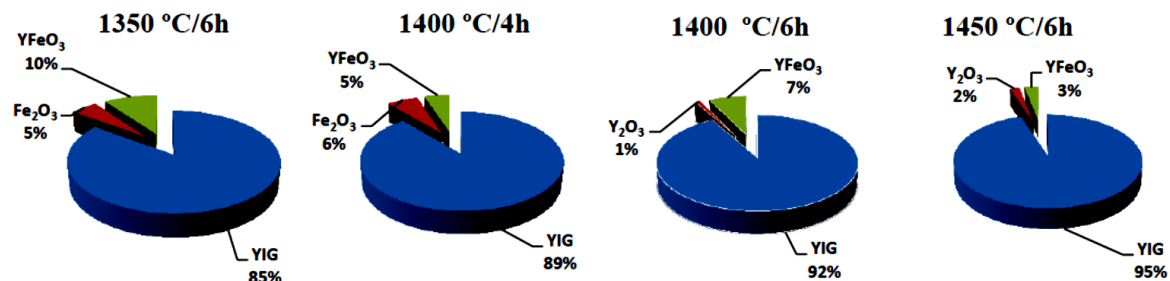


Figura 4.4- Representações gráficas das percentagens de fases presentes em cada amostra sintetizada convencionalmente, respetivamente a: 1350 °C/ 6 h; 1400 °C/ 4 h; 1400 °C/ 6 h; 1450 °C/ 6 h.

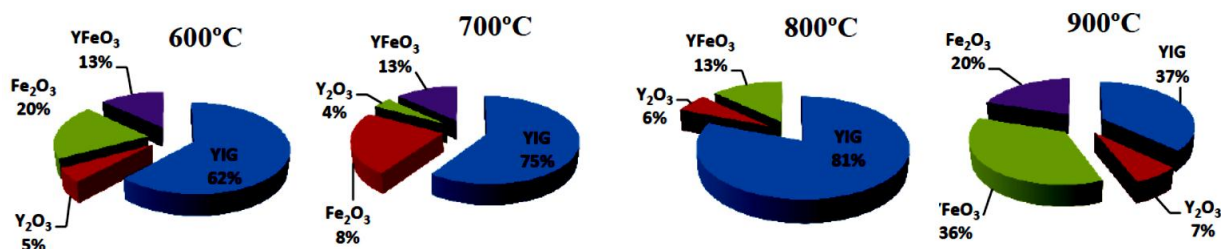


Figura 4.5- Representações gráficas das percentagens de fases presentes em cada amostra sintetizada por micro-ondas, respetivamente a: 600 °C / 15 min; 700 °C / 15 min; 800 °C / 15 min; 900 °C / 15 min.

Hui Shen et al. estudaram as propriedades da perovskite YFeO₃, concluindo que se trata de um cristalite anti ferromagnética, revelando um fraco comportamento ferromagnético. Obtendo uma magnetização entre 0,204 emu/g e 0,173 emu/g num intervalo de temperatura de 2-300 K. A sua temperatura de Neél é de cerca de 644,5 K, e o calor específico é de 0,56 J/ (g K) à temperatura ambiente e atinge o valor máximo de 0,77 J / (g K) a 644,5 K, em que ocorre a transição paramagnética- anti ferromagnético [Hui08].

Uma característica é a presença em YFeO_3 de dois subsistemas magnéticos de Y^{3+} e Fe^{3+} , a concorrência de interações Fe-Fe, Y-Fe e Y-Y. Apesar do Y^{3+} não ter momento magnético a existência de ligações Y-O-Y tem influência no momento magnético resultante, pois alteram a interação entre os íons magnéticos. O correspondente arranjo de rotação é uma estrutura inclinada anti ferromagnética com um momento ferromagnético total pequeno dirigido ao longo do eixo c do cristal (c // z), e um vetor dirigido anti ferromagnético ao longo do eixo a do cristal (a // x). [Anh12]

Com base no que foi relatado anteriormente, podemos concluir que apesar da presença da fase YFeO_3 em todas as amostras, esta tem pouca contribuição na magnetização, logo a percentagem molar de YIG é a principal razão por se verificarem diferenças significativas nos valores da magnetização.

Amostra	2 θ	Plano (hkl)	Constante de rede (Å)	Média Constante de rede (Å)	Espaçamento d_{hkl} (Å)	Densidade (g.cm^{-3})	Tamanho da cristalite (Å)	Média do tamanho da cristalite (nm)
YIG 1350°C	28,9076	400	12,345	12,358	3,0887	5,194	71,661	15,144
	32,4001	420	12,348		2,7633		24,754	
	35,5836	422	12,350		2,5230		46,897	
	51,1277	444	12,368		1,7866		185,843	
	53,3697	640	12,369		1,7167		543,041	
	55,5523	642	12,370		1,6543		36,432	
YIG 1400°C/4h	28,8759	400	12,358	12,368	3,0920	5,181	60,841	11,073
	32,3681	420	12,360		2,7659		17,276	
	35,5497	422	12,362		2,5225		29,636	
	51,0936	444	12,375		1,7877		23,603	
	53,3367	640	12,376		1,7177		464,918	
	55,5172	642	12,377		1,6553		68,116	
YIG 1400°C/6h	28,8553	400	12,367	12,372	3,0942	5,176	89,439	29,796
	32,3540	420	12,365		2,7965		21,204	
	35,5368	422	12,366		2,5263		42,444	
	51,0795	444	12,378		1,7882		35,765	
	53,3228	640	12,379		1,7181		1475,579	
	55,5056	642	12,379		1,6556		104,344	
YIG 1450°C/6h	28,8532	400	12,367	12,375	3,0944	5,173	75,386	12,362
	32,3401	420	12,370		2,7683		23,762	
	35,5277	422	12,369		2,5269		42,444	
	51,0680	444	12,381		1,7885		15,699	
	53,3168	640	12,380		1,7183		553,879	
	55,5002	642	12,380		1,6557		30,575	
YIG 600°C	28,8778	400	12,357	12,365	3,0918	5,185	60,493	7,952
	32,3752	420	12,357		2,7654		19,451	
	35,5610	422	12,358		2,5246		26,687	
	51,1124	444	12,371		1,7871		18,195	
	53,3549	640	12,372		1,7171		331,726	
	55,5266	642	12,375		1,6550		20,567	
YIG 700°C	28,9009	400	12,347	12,360	3,0894	5,192	90,259	23,899
	32,3916	420	12,351		2,7640		29,182	
	35,5827	422	12,350		2,5231		28,683	
	51,1226	444	12,369		1,7867		51,056	
	53,3667	640	12,370		1,7167		1138,956	
	55,5476	642	12,370		1,6544		95,793	
YIG 800°C	28,8623	400	12,364	12,371	3,0934	5,177	120,844	11,436
	32,3548	420	12,364		2,7671		26,279	
	35,5429	422	12,364		2,5258		31,636	
	51,0831	444	12,378		1,7880		33,449	
	53,3235	640	12,379		1,7180		442,362	
	55,5109	642	12,380		1,6554		31,583	
YIG 900°C	28,8613	400	12,364	12,371	3,0936	5,178	55,283	18,571
	32,3592	420	12,363		2,7667		22,288	
	35,5498	422	12,362		2,5254		19,543	
	51,0825	444	12,378		1,7881		26,034	
	53,3209	640	12,380		1,7182		959,538	
	55,5110	642	12,378		1,6554		31,583	

Tabela 7: Constante de rede (Å) e tamanho do cristal para as amostras obtidas por sinterização convencional (CS) e micro-ondas (MW).

A partir dos difractogramas das amostras, os parâmetros estruturais, o diâmetro médio da cristalite, e a densidade foram calculados. O diâmetro médio da cristalite foi calculado pela equação de Scherrer. Os parâmetros obtidos são mostrados na Tabela 7. O parâmetro de rede 'a' foi calculado a partir combinação da equação de Bragg e o espaçamento d_{hkl} , usando a expressão para o sistema cúbico:

$$a = \sqrt{\frac{\lambda^2}{4 \sin^2 \theta} (h^2 + k^2 + l^2)}, \text{ os valores obtidos são próximos do valor teórico, } a=12,376 \text{ \AA} .$$

A densidade teórica foi calculada de acordo com a fórmula [Abb09]:

$$d_x = \frac{8 \times M}{N \times a^3} \quad (\text{g. cm}^{-3}) \quad (4.1)$$

Onde, M é a massa molar da amostra (g/mol), N é o número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$ /mol) e “a” é o parâmetro de rede (cm). Os valores de diâmetro médio da cristalite, calculados através da Equação de Scherrer são próximos, estes resultados evidenciam a reprodutibilidade da metodologia de síntese utilizada para a obtenção de produtos estruturalmente semelhantes.

Os valores calculados mostraram se próximos ao encontrado na literatura para as amostras no estado *bulk* ($d \approx 5,2 \text{ g/cm}^3$), logo este cálculo é considerado satisfatório.

4.3 Caracterização magnética

O comportamento magnético das amostras de ferrite de ítrio calcinadas a diferentes temperaturas foi estudado através das curvas de histerese magnética, a diferentes temperaturas e pela dependência da magnetização em função da temperatura da amostra, sujeita a um campo magnético constante de 0.1 Tesla (figura 4.6 a).

A obtenção das curvas de histerese magnética, dada pela dependência da magnetização em relação ao campo aplicado (fig.4.6 b), possibilitou determinar os valores do campo coercivo (H_c), magnetização de saturação (M_s) e magnetização remanescente (M_r), das amostras de YIG.

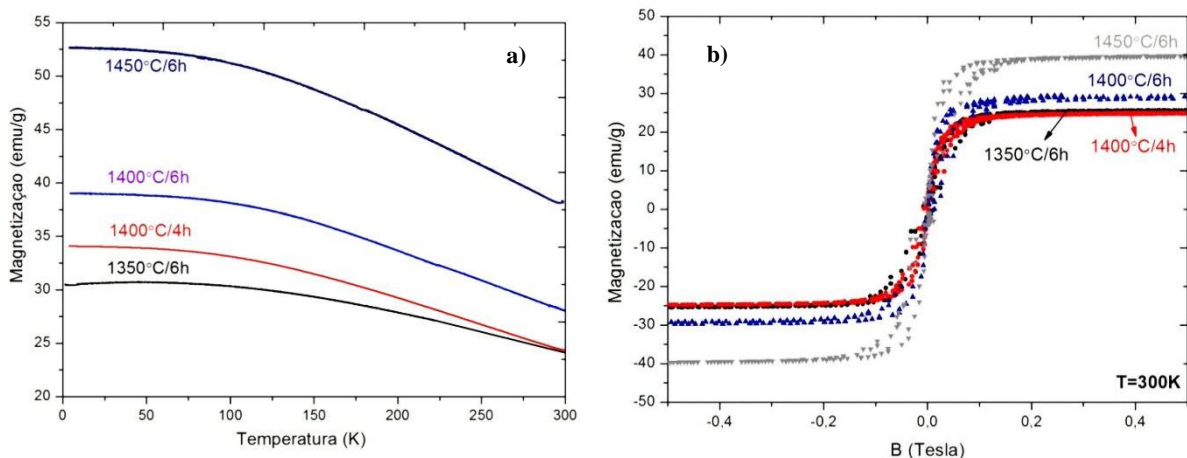


Figura 4.6- a) M vs T, para amostras YIG: 1350 °C/ 6 h; 1400 °C/ 4 h e 6 h; 1450 °C/ 6 h (B=0.1 Tesla); **b)** Histerese magnética das amostras de YIG : 1350 °C/ 6 h; 1400 °C/ 4 h e 6h; 1450 °C/ 6 h.

A figura 4.6 a) apresenta os resultados relativos à variação da magnetização com o aumento da temperatura, para as amostras sinterizadas convencionalmente. É possível observar que em todas as amostras à medida que a temperatura aumenta a magnetização diminui. Este comportamento está de acordo com o esperado. Observando a figura 4.6 b), pode-se concluir, que com o aumento da temperatura de sinterização, a magnetização de saturação também aumenta, constata-se também que o tempo de sinterização influencia a M_s , pois, a amostra sinterizada a 1400 °C / 4 h apresenta um menor valor desta, relativamente à amostra 1400 °C/ 6 h.

As curvas das Figuras 4.6 b) e 4.7 b) mostram o perfil de magnetização, M, em função do campo magnético aplicado, Fehine e alguns colaboradores identificaram que as sub-redes das granadas podem ser representadas por $\{\vec{R}_3\}$ $[\vec{Fe}_2]$ (\vec{Fe}_3) onde { }, [] e () indicam ocupação dodecaédrica, octaédrica e tetraédrica, respectivamente. As setas mostram as relativas orientações dos momentos magnéticos. A maior

interação está em $[\overline{Fe}_2]$ (\overline{Fe}_3), dado que os cátions das terras raras são grandes e acoplam muito fracamente com as sub-redes de ferro. [FSM08]

A figura 4.7 a) representa a variação da magnetização com a temperatura, para as amostras sinterizadas por micro-ondas. É possível observar que em todas as amostras à medida que a temperatura aumenta a magnetização diminui. Este comportamento está de acordo com o esperado. Analisando os ciclos de histerese, representados na figura 4.7 b) verifica-se que para a amostra sinterizada a 700°C e a 800°C a M_s é similar, por sua vez a 900°C diminui bruscamente.

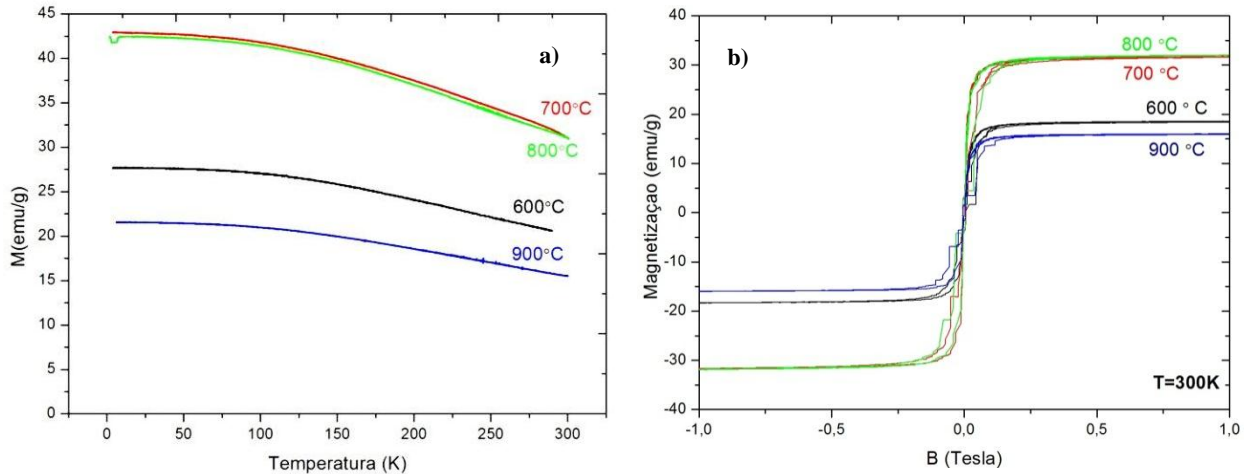


Figura 4.7- a) M vs. T para as amostras obtidas a: 600, 700, 800 e 900 °C. (B=0,1Tesla); **b)** M vs. B para as amostras sinterizadas a 600, 700, 800 e 900 °C.

Nas figuras 4.8 e 4.9 são apresentados em simultâneo os resultados obtidos, para o YIG sinterizado por MW e CS, possibilitando uma melhor análise. Observa-se que o maior valor de magnetização é obtido para a mostra de YIG sinterizado a 1450 °C/6h, seguidamente de duas amostras sinterizadas por MW: a 700°C e a 800 °C, o que nos indica que a obtenção desta ferrite por este método é viável. Pela figura 4.9, observa-se que o maior valor obtido para a M_s foi de 40 emu/g, relativo à amostra de YIG 1450 °C/ 6 h a 300 K.

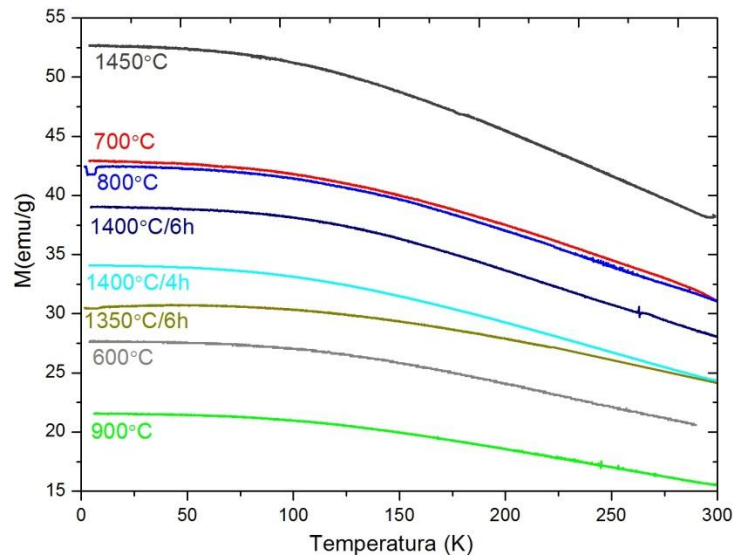


Figura 4.8- M vs. T, para todas as amostras. (B=0,1Tesla)

Atendendo aos perfis de magnetização ilustrados na figura 4.9, indica-nos que se obteve um composto ferrimagnético mole, pois as amostras são bastante suscetíveis a um campo magnético externo e atingiram uma magnetização de saturação (M_s) com a aplicação de campos magnéticos relativamente pequenos.

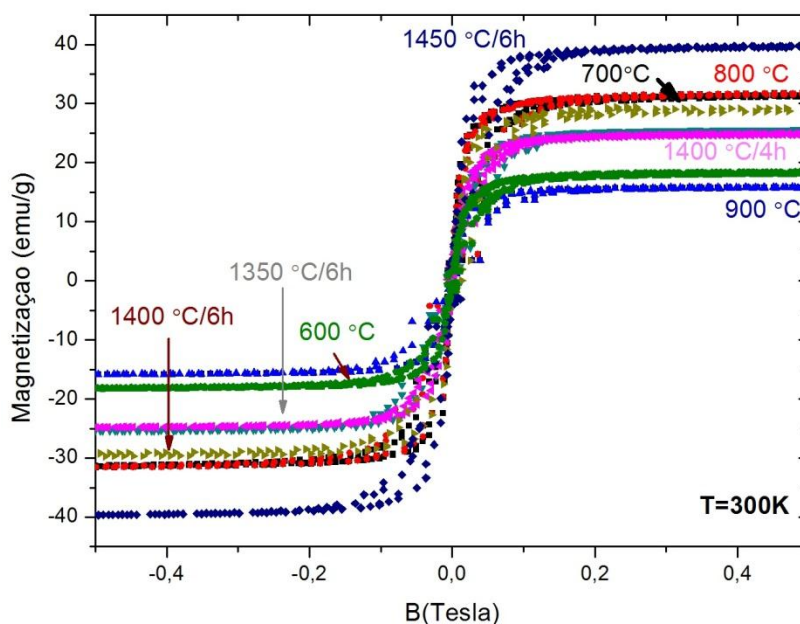


Figura 4.9- Histerese magnética das diversas amostras de YIG.

A Tabela 8 contém os dados relativos aos ciclos de histerese das amostras analisadas. Os valores de campo coercivo (H_c) das amostras ficaram muito próximos, variando entre 0.01 e 0.02 Tesla. A partir do gráfico da figura 4.9 e outros valores obtidos a uma temperatura entre 2 K e 5 K, elaborou-se a tabela 8 com valores da magnetização de saturação (M_s), magnetização remanescente (M_r), para amostras tratadas no forno e no micro-ondas a diferentes temperaturas.

Amostra	Condições de sinterização (°C_h)	Temperatura (K)	Magnetização de saturação (emu/g)	Magnetização remanescente (emu/g)
YIG (Sintetização convencional)	1350_6	5	27,40	9,81
		300	23,74	5,42
	1400_4	4	34,07	9,61
		300	25,30	3,76
	1400_6	5	40,51	9,50
		300	26,45	4,52
1450_6	4	52,64	9,20	
	300	40,32	5,83	
YIG (Sintetização por micro-ondas)	600_0,25	5	25,39	9,21
		300	17,30	2,67
	700_0,25	4	40,05	8,85
		300	30,83	3,89
	800_0,25	2	40,48	7,51
		300	30,33	3,54
900_0,25	5	21,52	3,37	
	300	15,42	1,22	

Tabela 8: Resultados obtidos da magnetização em função do campo magnético, das amostras obtidas.

Através da análise da tabela 8, podemos verificar que a magnetização de saturação é maior para a amostra tratada a 1450 °C/6h, de valor 40,32 emu/g, constata-se que as amostras tratadas por tempo de tratamento diferente apresentam valores diferentes, como no caso das amostras tratadas a 1400 °C no forno, durante 6 h e 4 h, respetivamente com magnetização de saturação de 26,45 emu/g e 25,30 emu/g. Analisando os valores de magnetização de saturação à temperatura de 300 K, para os dois tipos de tratamento, verifica-se um bom registo para as amostras tratadas a 700 °C e 800 °C, que se encontram no intervalo de valores registados para as amostras obtidas por sintetização convencional. Pode-se concluir pelos dados obtidos, que a magnetização de saturação e remanescente diminuem com o aumento da temperatura nos dois tipos de tratamento térmico.

4.4 Análise elétrica e dielétrica

A nível elétrico (condutividade dc, ac, permitividade complexa em função da frequência e temperatura) foram analisadas as amostras YIG (1400 °C/ 4 h; 1400 °C/ 6 h; 1450 °C/ 6 h; 900 °C; 800 °C; 700 °C e 600 °C / 0.25 h). Estava planeado a apresentação de resultados referentes à amostra sinterizada a 1350 °C/ 6 h, porém tal não foi possível, dado que os resultados obtidos não se encontram coerentes com a literatura existente e decidiu-se não os apresentar.

4.4.1 Condutividade dc

A dependência da condutividade dc (σ_{dc}), com a temperatura de medição, para as várias amostras está representada na figura 4.10. Existe um aumento da σ_{dc} com o aumento da temperatura para todas as amostras. O valor da energia de ativação ($E_{a_{dc}}$ - tabela 8) foi estimado, de acordo com o método descrito na secção 2.4.3, usando os dados apresentados na figura 4.10.

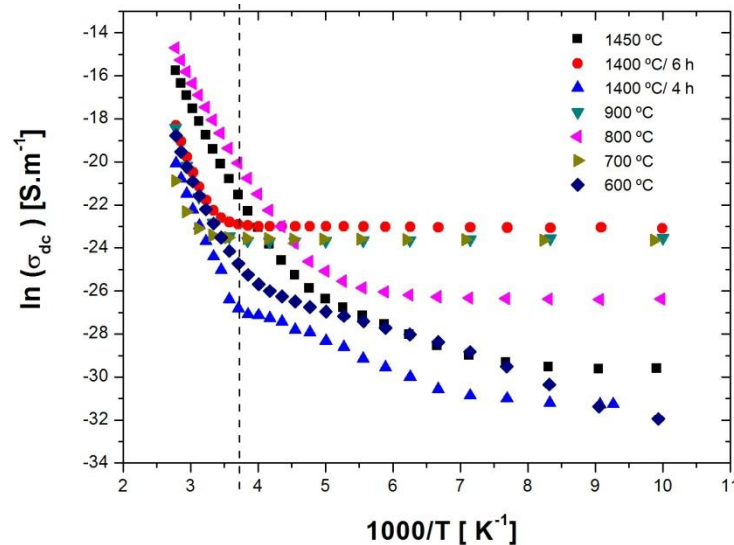


Figura 4.10 Logaritmo da condutividade dc (σ_{dc}) em função do inverso da temperatura de medição para uma tensão fixa de 100 V. Representação a tracejado da região na qual se fez linearização.

Observa-se que no gráfico de σ_{dc} em função da temperatura (figura 4.11) que à medida que a temperatura aumenta a condutividade DC também aumenta. Para as amostras medidas a σ_{dc} máxima foi da ordem 4×10^{-7} S/m. A condutividade aumenta de forma exponencial, a partir dos 280 K. Verificou-se que na gama de temperaturas em que se efetuou a medição da condutividade DC amostra 800 °C/ 15 min foi a que apresentou valores de condutividade mais elevados. Por sua vez a amostra 1400 °C/ 4 h apresentou um valor máximo de 7.8×10^{-10} S/m a 360 K.

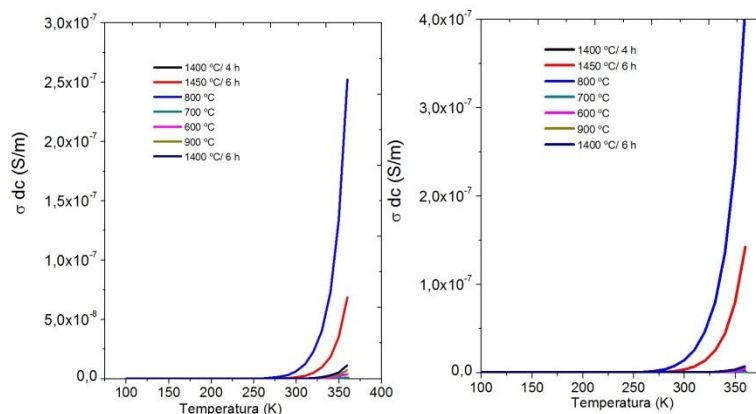


Figura 4.11 Condutividade dc (σ_{dc}) em função da temperatura para diferentes amostras quando estas são submetidas à tensão de: (a) 50 V; (b) 100 V.

Na figura 4.11 verifica-se que na amostra 800 °C/ 15min existe um aumento acentuado da condutividade a partir dos 300 K, relativamente às amostras restantes; a amostra 1450 °C/ 6 h apresenta um ligeiro aumento da condutividade a partir dos 300 K. Analisando a figura 4.11 a) e b) constata-se que à medida que a tensão aumenta, à qual as amostras são sujeitas, aumenta o valor máximo de condutividade de cada amostra, no entanto a forma da curva da σ_{dc} versus T varia muito pouco. Os valores máximos de σ_{dc} apresentados por cada amostra, são de uma ordem de grandeza muito baixa, o que corrobora o esperado, na medida em que as ferrites são materiais isoladores.

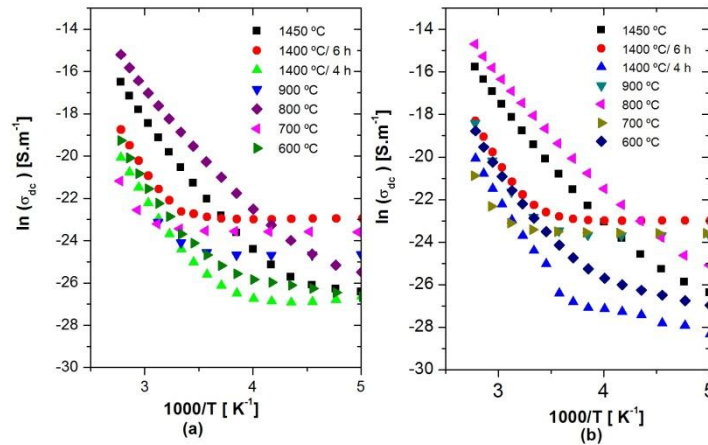


Figura 4.12- Gráfico de Arrhenius para diferentes amostras quando estas são submetidas a diferentes tensões: (a) 50 V; (b) 100 V.

Analisando a figura 4.12 verifica-se que as amostras obedecem à lei de Arrhenius, uma vez que $\ln(\sigma_{dc})$ versus $1000/T$ origina uma reta. No entanto a partir de um determinado valor as amostras têm um comportamento diferente, para as diferentes tensões aplicadas. Os diferentes declives das retas apresentadas nos diagramas de Arrhenius indicam que as diferentes amostras possuem diferentes energias de ativação.

4.4.2 Condutividade AC

A condutividade ac (σ_{ac}) foi medida a 300 K e a sua variação com a temperatura a uma frequência fixa de 100 kHz apresenta um máximo para a amostra 1400 °C/ 6 h (tabela 9). A energia de ativação ac ($E_{a,ac}$) calculada, com base na dependência da σ_{ac} com a temperatura (fig. 4.13), apresenta valores próximos para todas as amostras (tabela 9). Com o aumento da temperatura de medição, verifica-se que a σ_{ac} aumenta em todas as amostras. Também se verificou, em todas as amostras, que com o aumento da frequência o valor de σ_{ac} aumenta e o valor da $E_{a,ac}$ diminui, exemplificou-se utilizando a amostra 1450 °C/ 6 h (fig. 4.14).

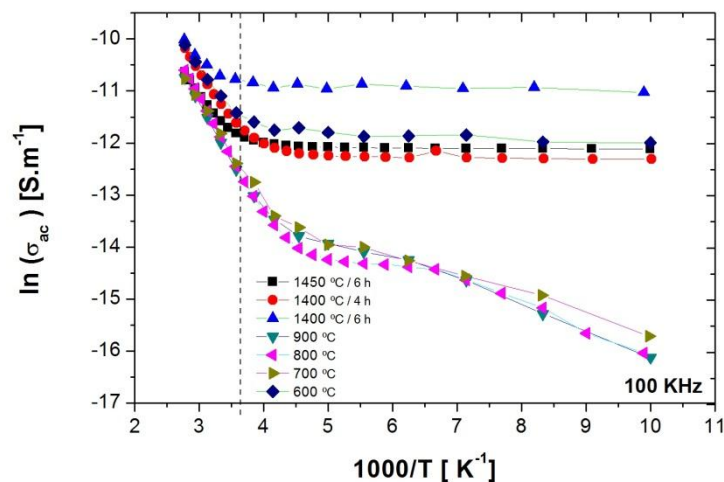


Figura 4.13- Logaritmo da condutividade ac (σ_{ac}) em função do inverso da temperatura de medição para uma frequência fixa de 100 kHz. Representação a tracejado da região limite na qual se fez linearização.

Através da figura 4.13, observa-se que o gráfico de $\ln(\sigma_{ac})$ não se apresenta linear em função de $1000/T$, para o intervalo de temperaturas adotado, isto indica que existem vários mecanismos de condução ativados com diferente energia, dando-se um a baixas energias e outro a altas energias, neste trabalho os cálculos efetuados situaram-se na gama dos 280 K aos 360 K.

Pela figura 4.14 pode-se observar o declive, que se utilizou para o cálculo da energia de ativação neste caso concreto para a amostra 1450 °C/ 6 h. O procedimento adotado foi referenciado na seção 2.3.3.

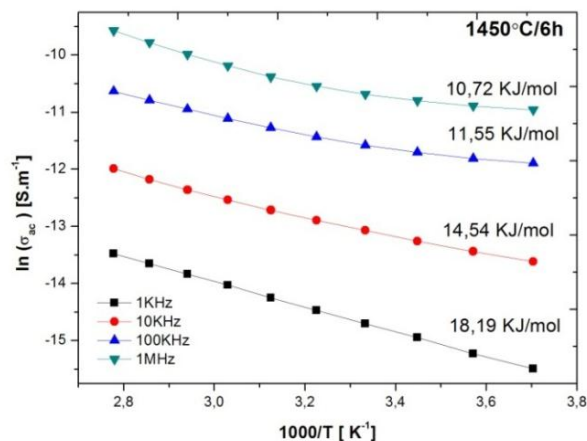


Figura 4.14 - Dependência da σ_{ac} com temperatura de medição, às frequências de 1, 10, 100 kHz e 1 MHz da amostra sinterizada a 1450 °C/ 6 h.

Podem verificar-se pela figura 4.14, que existe um decréscimo da σ_{ac} com o aumento da frequência, este comportamento pode ser descrito pelo modelo das barreiras de potencial. Esta diminuição pode estar associada à diminuição do número de iões livres. [Macd87]

Relativamente aos valores de E_{Aac} na tabela 9, verifica-se um aumento dos mesmos com o aumento da temperatura de sinterização em micro-ondas, exceto no caso da amostra 900 °C. Em sinterização convencional, também se constata o mesmo, averiguou-se também que diminuindo o tempo de sinterização de 6 h para 4 h, a E_{Aac} também aumenta.

Atendendo ao facto da E_{Aac} estar relacionada com a mobilidade descrita pelos dipolos em acompanharem o campo ac, como tal o aumento observado indica que os dipolos têm uma maior dificuldade em acompanhar esse mesmo campo. Com base no estudo dc e ac, constata-se, que para todas as amostras sinterizadas pelos dois métodos, a E_{Aac} apresenta valores inferiores aos de E_{Adc} , indicando assim que os iões necessitam de passar barreiras de potencial diferentes, quando participam em processos de maior alcance, processo dc, ou então de curto alcance denominado processo ac, quando os iões relaxam.

Amostra (°C_h)	σ_{dc} [S.m ⁻¹]	$E_{a(dc)}$ [kJ/mol] / eV		σ_{ac} [S.m ⁻¹]	$E_{a(ac)}$ [kJ/mol] / eV	
1400_4	$2,53 \times 10^{-11}$	$42,23 \pm 3,38$	$0,44 \pm 0,04$	$1,3 \times 10^{-5}$	$14,43 \pm 0,43$	$0,150 \pm 0,005$
1400_6	$2,16 \times 10^{-10}$	$48,06 \pm 4,13$	$0,50 \pm 0,04$	$2,3 \times 10^{-5}$	$10,24 \pm 1,11$	$0,106 \pm 0,012$
1450_6	$3,71 \times 10^{-9}$	$48,42 \pm 0,89$	$0,50 \pm 0,01$	$9,37 \times 10^{-6}$	$11,55 \pm 0,67$	$0,120 \pm 0,007$
600_0,25	$1,17 \times 10^{-10}$	$43,36 \pm 2,48$	$0,45 \pm 0,03$	$1,5 \times 10^{-5}$	$13,43 \pm 0,43$	$0,142 \pm 0,004$
700_0,25	$6,79 \times 10^{-11}$	$37,36 \pm 9,60$	$0,39 \pm 0,10$	$7,56 \times 10^{-6}$	$15,86 \pm 0,40$	$0,165 \pm 0,004$
800_0,25	$1,45 \times 10^{-8}$	$45,11 \pm 0,72$	$0,47 \pm 0,01$	$6,88 \times 10^{-6}$	$19,51 \pm 0,09$	$0,202 \pm 0,001$
900_0,25	$4,59 \times 10^{-11}$	$52,53 \pm 7,56$	$0,54 \pm 0,08$	$6,17 \times 10^{-6}$	$16,69 \pm 0,64$	$0,173 \pm 0,007$

Tabela 9: Condutividade dc (σ_{dc}) a 300 K e a energia de ativação dc ($E_{a(dc)}$) com campo aplicado de 100 kV/m, e a condutividade ac (σ_{ac}) a 300 K, a energia de ativação ac ($E_{a(ac)}$) a 100 kHz, das amostras sinterizadas: convencionalmente a 1400 °C / 4 h; 1400 °C/ 6 h; 1450 °C/ 6 h; em MW a: 600 °C; 700 °C; 800 °C; 900 °C /15 min;

4.4.3 Propriedade dielétricas à temperatura ambiente (~300K)

As amostras em estudo revelam um comportamento dielétrico idêntico, evidenciando relaxações elétricas à temperatura ambiente, numa região inferior a 100 kHz. Como esperado, a parte real da permissividade complexa decresce com o aumento da frequência. Os elevados valores de ϵ' , observados para frequências inferiores a 100 kHz, podem ser atribuídos a uma polarização interfacial amostra-elétrodo, fenómeno conhecido por efeito de Maxwell-Wagner [Macd87].

Nas figuras 4.15 a) e 4.15 b) mostram-se os gráficos da parte real e imaginária da permissividade complexa, respetivamente, obtido para as amostras referenciadas, à temperatura ambiente e medidos no intervalo de frequências entre 100 Hz e 1 MHz. À temperatura ambiente observa-se em todas as amostras uma diminuição abrupta de ϵ' , para valores próximos de 10, quando o sinal aplicado se aproxima de 10^6 Hz.

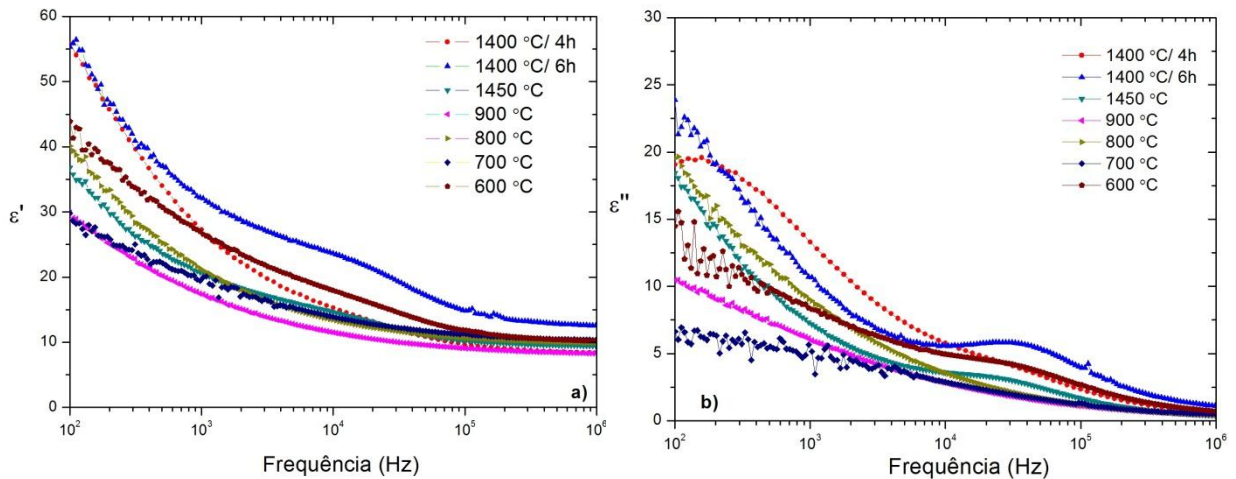


Figura 4.15– a) Parte real da permissividade complexa (ϵ') e **b)** Parte imaginária da permissividade complexa (ϵ'') medida para as amostras, à temperatura ambiente.

A dependência da permissividade complexa com a frequência revela a existência de processos de relaxação para todas as amostras. Analisando a figura 4.15 a), verifica-se que a maior constante dielétrica a 1 MHz é a correspondente à amostra sinterizada a 1400 °C/ 6h, de valor 12,5; por sua vez a menor constante dielétrica 8,3 foi observada para a amostra sinterizada a 900 °C/ 0,25 h, no forno de micro-ondas.

Analisando as perdas dielétricas ($\tan \delta$) para o espectro de frequências compreendido entre 40 Hz e 1 MHz, à temperatura ambiente (figura 4.16 -a), observa-se que as amostras sintetizadas convencionalmente e a amostra sinterizada a 900 °C em MW, a partir dos 10 kHz, apresentam valores de $\tan \delta$ mais altos do que as restantes amostras sinterizadas por micro-ondas, atingindo todas um valor mínimo na gama de frequências de 1 MHz. Na tabela 10, estão referenciados os valores obtidos para as perdas dielétricas para $f = 1 \text{ kHz}$ e $f = 10 \text{ kHz}$, a 300 K.

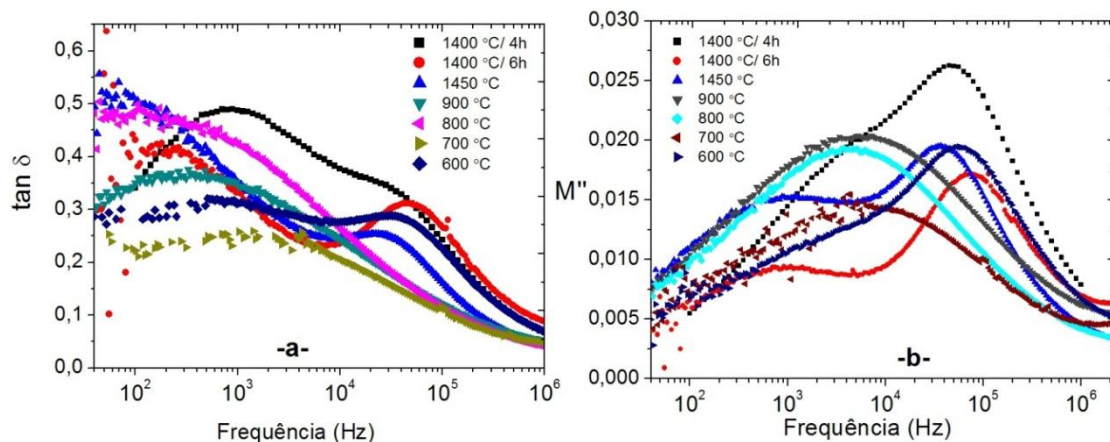


Figura 4.16- a) Perdas dielétricas ($\tan \delta$) e **b)** Parte imaginária do módulo dielétrico (M'') em função da frequência, a 300 K;

Na tabela 10 encontram-se os valores da componente real da permissividade dielétrica (ϵ') e do fator perdas dielétricas ($\tan \delta$), medidos a 300 K e 1 kHz. Nessas condições constata-se que, o aumento de tempo de tratamento térmico, a constante dielétrica aumenta e as perdas dielétricas diminuem, no caso a amostra tratada a 1400 °C durante 4 e 6 h, com ϵ' igual a 27,28 e 32,09 e $\tan \delta$ igual a 0,4879 e 0,3322, respetivamente. A amostra tratada a 900 °C apresenta o valor mais baixo de ϵ' e a amostra tratada a 1400 °C/ 4 h apresenta o valor mais alto de $\tan \delta$. De referir que em todas as amostras o aumento da frequência leva a uma diminuição de ϵ' .

Amostra (°C_h)	$\epsilon'_{1\text{ kHz}}$ (300 K)	$\tan_{1\text{ kHz}}\delta$ (300 K)	$\epsilon'_{10\text{ kHz}}$ (300 K)	$\tan_{10\text{ kHz}}\delta$ (300 K)	$\tan_{\text{min}}\delta$ (300 K)	$f_{\text{relaxação}}$ [Hz]	$\tau_{cc} (\times 10^{-6})$ [s]
1400_4	27,28	0,4879	15,27	0,3774	0,06661	44668,36	3,56
1400_6	32,09	0,3322	23,49	0,2371	0,07976	73763,95	2,16
1450_6	20,54	0,3495	14,54	0,2468	0,03282	36509,54	4,36
600_0,25	26,57	0,3118	17,81	0,2768	0,05448	56282,05	2,83
700_0,25	19,98	0,2585	13,81	0,2048	0,04723	7203,87	22,0
800_0,25	21,03	0,4242	13,35	0,2609	0,03473	6124,65	25,9
900_0,25	17,35	0,3436	11,42	0,2410	0,04601	5207,11	30,6

Tabela 10: Valores da componente real da permissividade dielétrica (ϵ') e das perdas dielétricas ($\tan \delta$).

O tempo de relaxação τ_{cc} foi calculado a partir do máximo de M'' (onde $\omega\tau_{cc} = 1$), representa o valor médio da distribuição de tempos de relaxação [Mac87; Gra06]. Verifica-se que, com o aumento de tratamento térmico, o máximo de M'' desloca-se para frequências inferiores para os dois métodos de sinterização. Também se verificou que reduzindo o tempo de sinterização, a uma dada temperatura M'' apresenta o mesmo comportamento, como se verificou para as amostras tratadas a 1400 °C.

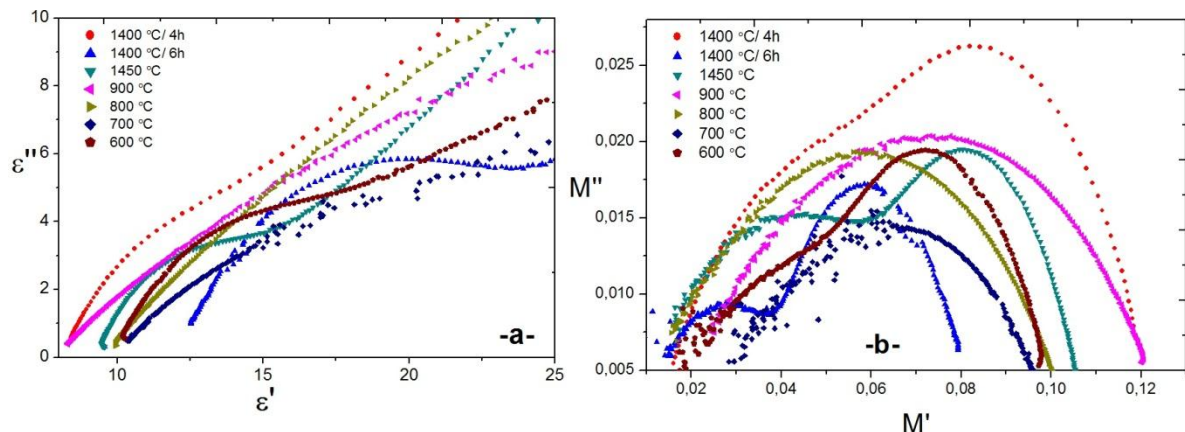


Figura 4.17 – a) Representação de Cole-Cole da permissividade complexa (ϵ^*); b) Parte real vs. parte imaginária da função módulo (M^*), a 300 K.

Procedeu-se ainda ao estudo das propriedades dielétricas da ferrite YIG recorrendo ao formalismo da função módulo complexa (M^*), que permite reduzir o efeito da polarização associada ao processo de eléctrodo, evidenciando as respostas dielétricas com menor capacidade, já que a intensidade dos picos de M'' versus frequência é proporcional a C^{-1} . Recorrendo às figuras 4.16 b) e 4.17 b) observam-se frequências de relaxação. Tais relaxações ocorrem para frequências relativamente próximas, independentemente da temperatura de sinterização e do método utilizado, indiciando que este fenómeno se encontra apenas relacionado com a fase pura de YIG, podendo ser atribuído a uma relaxação da fronteira de grão. [Macd87]

Como foi referido no capítulo 2, para o estudo dos fenómenos de relaxação dielétrica usou-se o modelo Cole-Cole. Na figura 4.18 observa-se a existência desses fenómenos para as amostras tratadas pelos dois métodos de sinterização. Em ambas as representações, verificam-se semi arcos não centrados sobre o eixo de M' , o que nos indica a existência de uma distribuição de tempos de relaxação, talvez derivado ao fato da resposta dielétrica das amostras estar associado a várias contribuições, desde contribuições da matriz vítrea, da fase cristalina ou de dipolos associado a iões livres na matriz [Mou03; Famara; Gra06].

Pelo facto desses semi arcos não se apresentarem centrados em relação ao eixo M' , confirma que o único tempo de relaxação descrito pela equação de Debye, não pode ser usado para explicar a relaxação dielétrica, deste material. Observa-se, em alguns casos, mais que um tempo de relaxação para uma dada amostra, como no caso das amostras sinterizadas convencionalmente e a amostra sinterizada a $600\text{ }^\circ\text{C}$ no forno de micro-ondas, as restantes apresentam um semi arco bem delineado não centrado em M' .

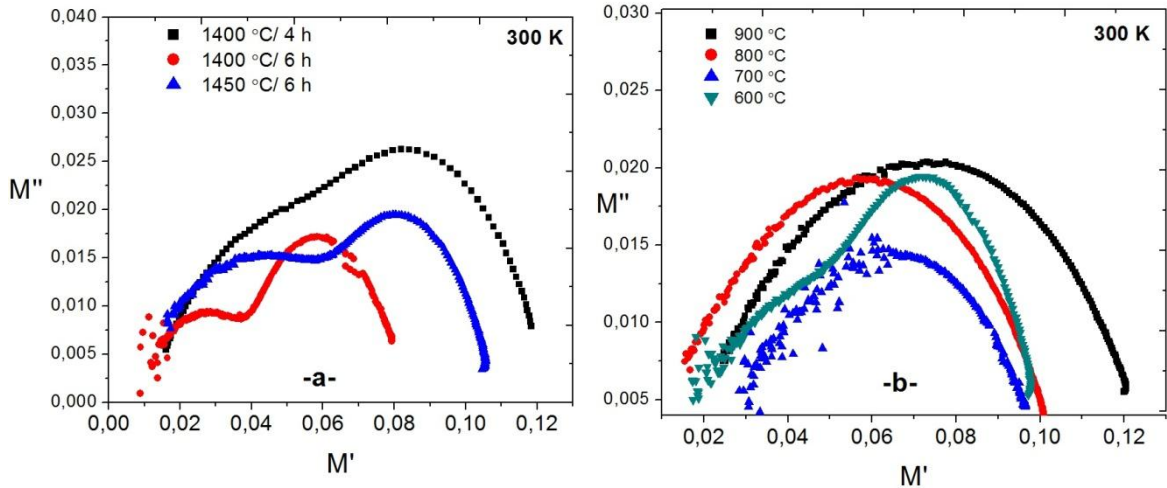


Figura 4.18- Parte real da função módulo (M') versus parte imaginária da função módulo (M''): **a)** para amostras sinterizadas convencionalmente; **b)** para amostras sinterizadas no forno de micro-ondas.

4.4.4 Propriedades dielétricas em função da temperatura

Recorrendo à análise efetuada anteriormente, à temperatura ambiente (300 K), verificou-se que as amostras apresentam valores de constante dielétrica diferentes, sendo que para todas o seu valor decresce com o aumento da frequência. Como tal nesta secção irá ser efetuado o estudo das propriedades dielétricas das amostras, com a variação da temperatura, para isso, escolheu-se a ferrite de YIG obtida por sinterização convencional a $1450\text{ }^\circ\text{C}/6\text{ h}$, que exemplifica e demonstra o comportamento típico das ferrites obtidas.

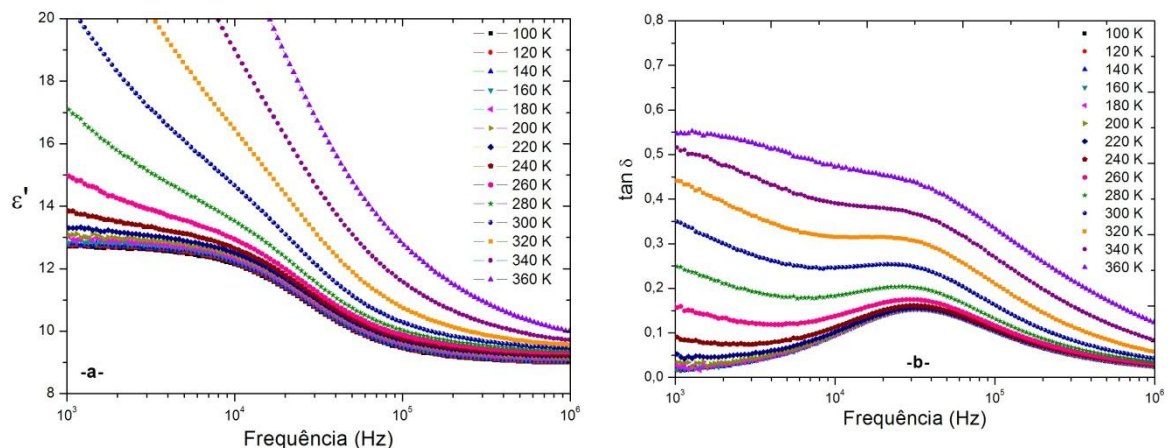


Figura 4.19- Parte real da permitividade complexa -a-, perdas dielétricas -b-, em função da frequência para temperaturas entre 100 e 360 K, para a amostra sinterizada a $1450\text{ }^\circ\text{C}/6\text{ h}$.

Analisando a figura 4.19 a) podemos concluir que à medida que aumenta a temperatura a constante dielétrica aumenta, constata-se também que a constante dielétrica diminui com o aumento da frequência. Este comportamento foi verificado em todas as amostras, indicando um aumento na facilidade dos dipolos seguirem o campo ac. São observados fenómenos de relaxação (fig. 4.20 a) cujo máximo tende a deslocar-se para frequências mais elevadas com o aumento da temperatura de medição, indicando que o tempo de relaxação é mais pequeno. Isto indica e reforça a ideia de que a mobilidade dos dipolos associados a este mecanismo aumenta com o aumento de temperatura de medição. [Mou03; Famaral]

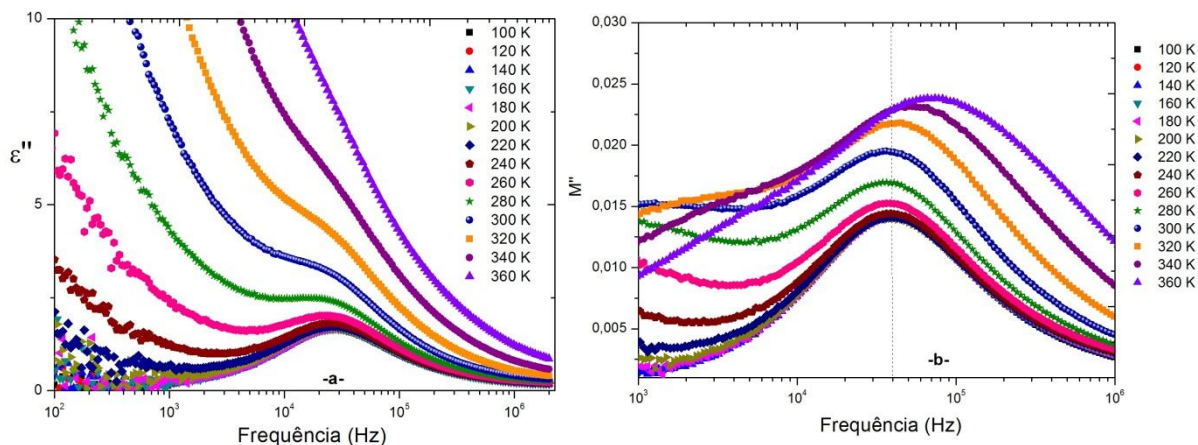


Figura 4.20- Parte imaginária: **a)** da permitividade complexa e **b)** do módulo dielétrico, em função da frequência para temperaturas compreendidas na gama adotada (100 - 360 K), para a amostra tratada a 1450 °C/ 6 h.

Tendo em conta a figura 4.20, verifica-se a variação da frequência de relaxação em função da temperatura. Pela análise da figura 4.21 a), constata-se que a constante dielétrica aumenta com o aumento da temperatura e diminui com o aumento da frequência até 1 MHz, depois apresenta um valor aproximadamente constante como se verifica a 2 MHz, $\epsilon'_{1\text{ MHz}} = 9,5$ e a $\epsilon'_{2\text{ MHz}} = 9,6$ a 300 K.

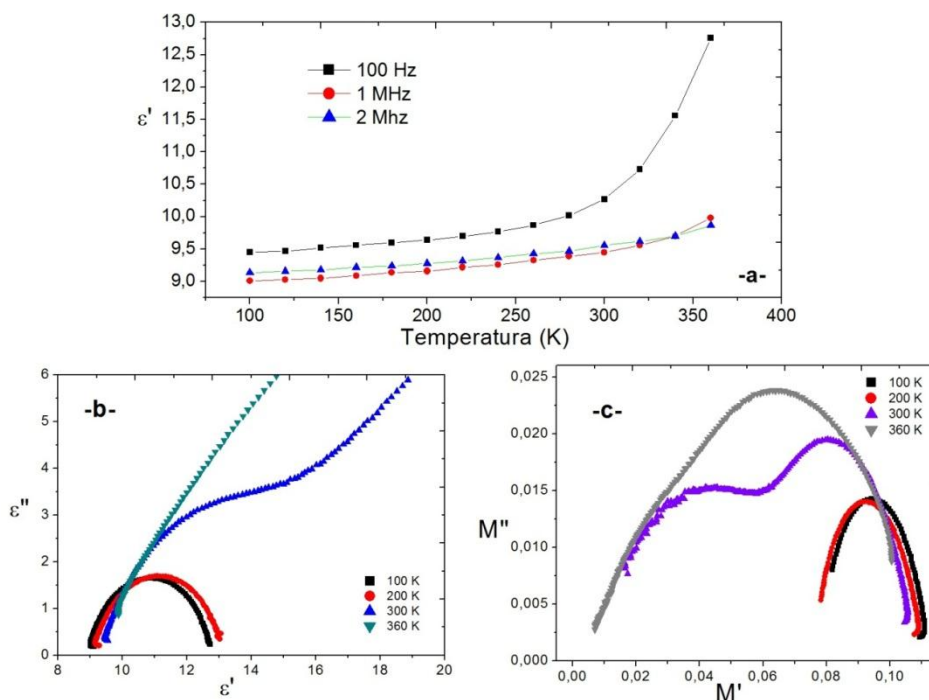


Figura 4.21- Representação de: **a)** ϵ' vs T para diferentes frequências; **b)** ϵ'' vs ϵ' e **c)** M'' vs M' a diferentes temperaturas, para a amostra sinterizada a 1450 °C/ 6 h.

A partir da figura 4.21 **b)** e **c)** retiramos as frequências de relaxação, que correspondem ao máximo valor de ϵ'' e/ou máximo valor de M'' , neste caso usa-se a representação mais elucidativa, neste caso a 4.21 c).

Posteriormente são apresentadas as propriedades dielétricas das restantes amostras obtidas, em função da temperatura. A figura 4.22 a) e b) é bastante esclarecedora, relativamente à variação da constante dielétrica a frequências e temperaturas diferentes, para a totalidade das amostras em estudo.

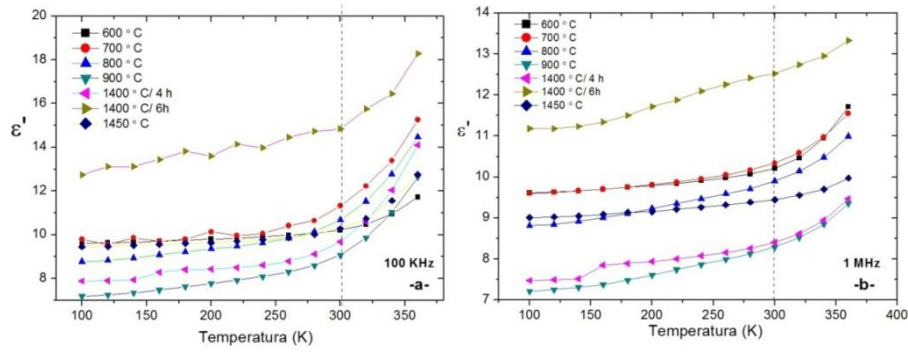


Figura 4.22- Representação de ϵ' vs T : a) a 100 kHz; b) 1 MHz, para as amostras sinterizadas a diferentes temperaturas.

Na figura 4.23, estão representadas as inflexões obtidas para todas as amostras em estudo, que correspondem aos picos M'' observados para todas as amostras na figura 4.24.

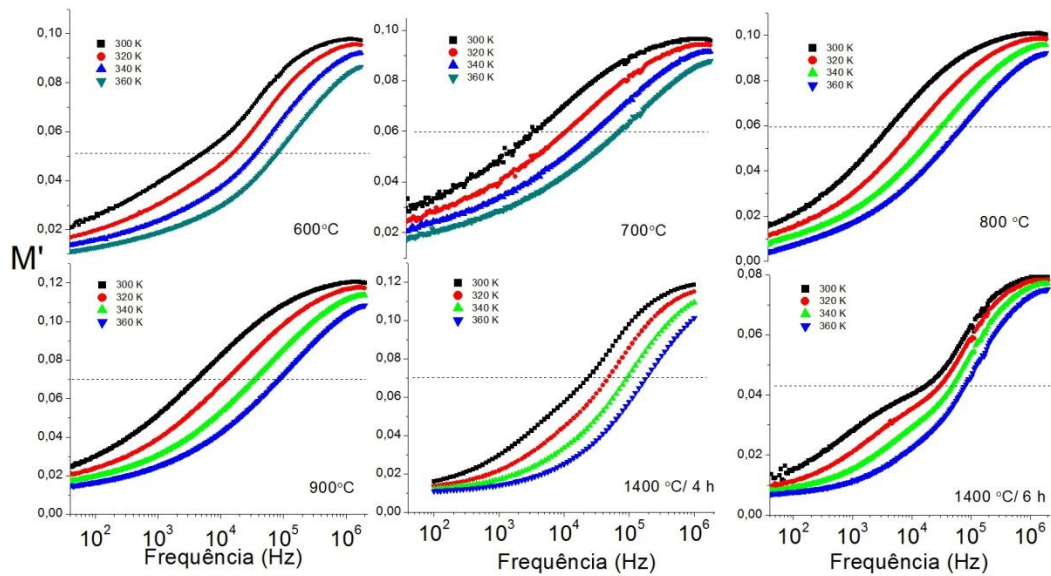


Figura 4.23- Parte real do módulo dielétrico em função da frequência para as amostras em estudo, a diferentes temperaturas.

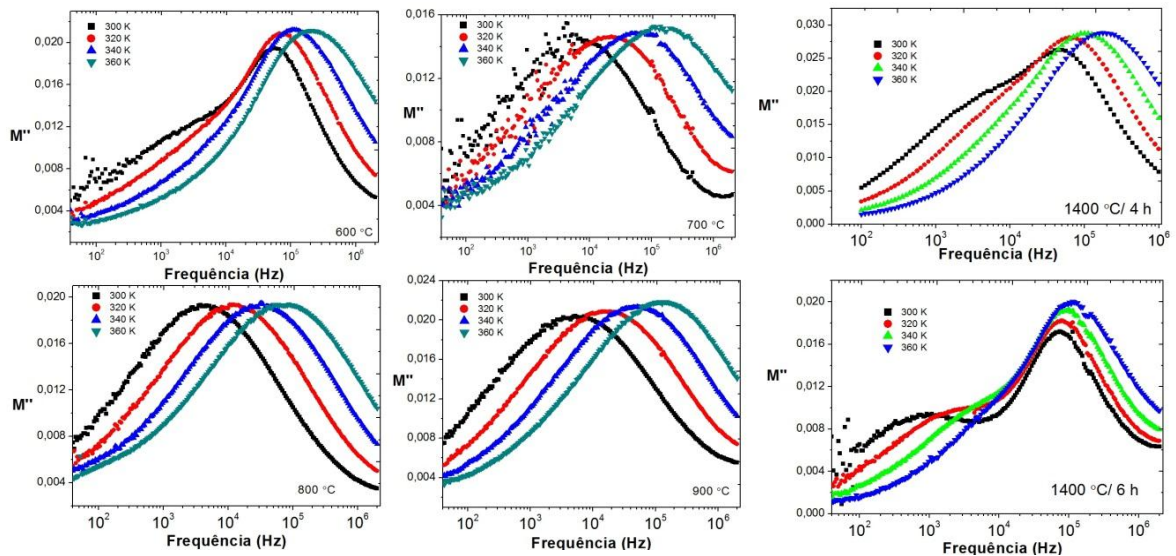


Figura 4.24- Parte imaginária do módulo dielétrico em função da frequência para as amostras em estudo, a diferentes temperaturas.

Na figura 4.24 verifica-se que existe uma relaxação, visível pelo pico M'' correspondente a uma inflexão em M' visível na figura 4.23, este comportamento é visível em todas as amostras estudadas. A partir do módulo dielétrico imaginário observa-se a presença de picos de relaxação que se deslocam para maiores frequências com o aumento da temperatura em todas as amostras, evidenciando que o processo de relaxação é termicamente ativo. As temperaturas escolhidas foram as que mais se adequaram para verificar este fenómeno.

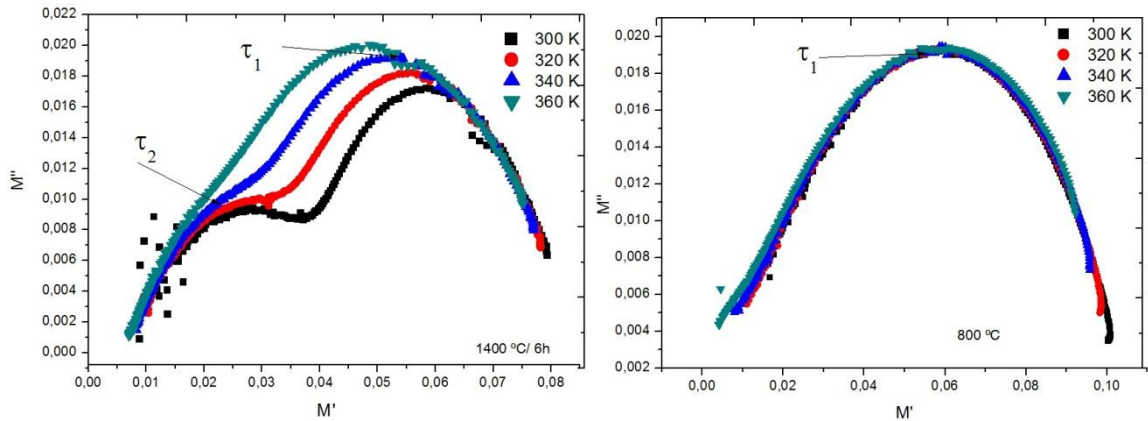


Figura 4.25- Parte real da função módulo (M') versus parte imaginária da função módulo (M''), para a amostra 1450 °C/ 6 h e para a amostra 800 °C.

A figura 4.25 é representativa do tipo de fenómenos observados para as amostras obtidas, a partir da qual é possível calcular M_0 que é o valor do módulo dielétrico a uma frequência nula, M_∞ o valor limite a altas frequências, τ_1 e τ_2 são os tempos de relaxação. No entanto seria necessário efetuar ajuste aos semi-arcos obtidos. Podemos concluir que existem dois tempos de relaxação em algumas amostras, pelo facto de apresentarem dois semi-arcos, estes globalmente deslocam-se para frequências mais elevadas, com o aumento da temperatura. As curvas apresentam o mesmo perfil, de maneira que os mecanismos de relaxação são bem definidos e fornecem informações importantes sobre o processo de transporte de carga e mecanismos de transporte elétrico em razão da frequência e temperatura.

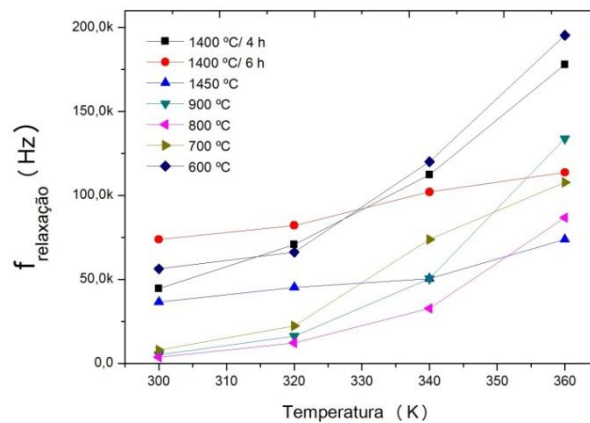


Figura 4.26- Frequência de relaxação em função da temperatura, para as amostras em estudo.

Pela figura 4.26 conclui-se que a frequência de relaxação aumenta com o aumento da temperatura, para todas as amostras o que nos indica que o tempo de relaxação diminui, pois estas duas grandezas são inversamente proporcionais.

Posteriormente, na tabela 11 apresentam-se os valores da constante dielétrica e das perdas dielétricas, em função da temperatura para frequências de 100 kHz e 1MHz, das amostras em estudo.

T (K)	1400 °C/ 4 h				1400 °C/ 6 h				600 °C/ 0,25 h			
	100 KHz		1 M Hz		100 KHz		1 M Hz		100 KHz		1 M Hz	
	ϵ'	$\tan \delta$ (10^{-2})	ϵ'	$\tan \delta$ (10^{-2})	ϵ'	$\tan \delta$ (10^{-2})	ϵ'	$\tan \delta$ (10^{-2})	ϵ'	$\tan \delta$ (10^{-2})	ϵ'	$\tan \delta$ (10^{-2})
100	7,9	10,34	7,5	2,41	12,7	22,46	11,2	6,21	10,7	16,36	9,6	3,16
140	7,9	10,48	7,5	2,50	13,2	23,49	11,3	6,57	10,9	19,90	9,7	3,25
180	8,3	10,17	7,9	2,54	13,4	24,37	11,5	7,66	11,1	21,23	9,8	3,44
200	8,4	10,26	7,9	2,81	13,6	22,49	11,7	7,84	11,2	21,46	9,8	3,59
240	8,6	11,66	8,1	3,16	13,9	22,38	12,1	7,82	11,5	22,34	9,9	3,67
280	9,1	17,90	8,3	4,74	14,7	25,07	12,4	8,03	11,6	22,52	10,1	4,97
300	9,7	24,14	8,4	6,67	14,8	26,53	12,5	8,73	11,8	23,22	10,2	6,79
320	10,6	31,95	8,6	9,85	15,8	30,77	12,7	9,97	12,9	28,35	10,5	10,07
340	12,1	40,25	8,9	14,61	16,4	35,64	12,9	12,32	14,7	35,04	11,0	14,88
360	14,1	48,37	9,5	20,83	18,3	43,27	13,3	15,91	17,4	40,98	11,7	21,01
T (K)	700 °C/ 0,25 h				800 °C/ 0,25 h				900 °C/ 0,25 h			
	100 KHz		1 M Hz		100 KHz		1 M Hz		100 KHz		1 M Hz	
	ϵ'	$\tan \delta$ (10^{-2})	ϵ'	$\tan \delta$ (10^{-2})	ϵ'	$\tan \delta$ (10^{-2})	ϵ'	$\tan \delta$ (10^{-2})	ϵ'	$\tan \delta$ (10^{-2})	ϵ'	$\tan \delta$ (10^{-2})
100	9,4	1,98	9,6	0,88	8,8	0,22	8,8	0,21	7,2	0,24	7,2	0,27
140	9,6	2,31	9,7	0,93	8,9	0,87	8,9	0,56	7,3	1,05	7,3	0,66
180	9,9	0,41	9,8	1,07	9,2	1,15	9,1	1,14	7,6	1,75	7,5	1,56
200	10,0	2,75	9,8	1,40	9,4	1,23	9,2	1,28	7,8	2,06	7,6	1,89
240	10,2	2,65	10,0	1,90	9,6	2,33	9,5	1,59	8,1	3,08	7,9	2,38
280	10,6	6,86	10,2	3,32	10,1	6,81	9,7	2,72	8,6	7,54	8,1	3,66
300	11,3	11,44	10,3	4,80	10,7	11,34	9,9	4,12	9,1	11,98	8,3	5,10
320	12,2	16,36	10,6	7,07	11,5	17,39	10,1	6,44	9,8	17,88	8,5	7,51
340	13,4	20,54	11,0	10,54	12,8	24,07	10,5	9,98	11,0	14,19	8,9	11,30
360	15,3	24,49	11,6	14,86	14,5	30,51	11,0	14,55	12,7	30,02	9,4	16,11

Tabela 11: Representação das constantes dielétricas e respectivas perdas dielétricas, para 100 kHz e 1 MHz, a diferentes temperaturas, das amostras em estudo.

Pela análise da tabela anterior, pode-se concluir que à medida que a frequência aumenta, existe uma diminuição do valor da constante dielétrica, também se constata que com o aumento da temperatura existe um acréscimo do valor da constante dielétrica para todas as amostras estudadas. Para as amostras: 1450 °C / 6 h, 1400 °C/ 6 h, 1400 °C/ 4 h, 900 °C, 800 °C, 700 °C, 600 °C, os valores da constante dielétrica e perdas dielétricas obtidos a 300 K e a 1 MHz, foram respectivamente, $\epsilon' = 9,5; 12,5; 8,4; 8,3; 9,9; 10,3; 10,2$ e $\tan \delta (* 10^{-2}) = 4,16; 8,73; 6,67; 5,10; 4,12; 4,80; 6,79$.

As perdas dielétricas neste tipo de material são o resultado da existência de ferro em dois estados de valência: trivalente e divalente, isto resulta num excesso de eletrões que passa de um ião Fe para o outro e, portanto pode causar alguma condução e perdas dielétricas. Isto explica a necessidade de remover quaisquer vestígios de divalente Fe de iões a partir da composição. [Woh90]

Este trabalho permitiu obter ferrites com a fase de YIG, porém obteve-se também outras fases, nomeadamente dos percursos e de $YFeO_3$, de forma a otimizar este estudo, a remoção destas fases seria muito vantajoso, uma possível solução será aumentar o tempo de moagem, que foi apenas de 5 min, para homogeneizar melhor os percursos de YIG. O estado atual da tecnologia permite a fabricação destas ferrites com (dependendo da composição exata) perdas dielétricas ($\tan \delta_e$) a 7 GHz, de 10^{-3} e neste trabalho a $\tan \delta$ foi da ordem 10^{-2} , a uma frequência máxima de 2 MHz.

Capítulo 5

5.1 Conclusões

Com a realização deste trabalho foi possível obter ferrites de YIG através de dois métodos de preparação diferentes, com resultados bastante satisfatórios.

Os resultados obtidos para a difração de Raios-X demonstraram que o YIG pode ser indexado a uma estrutura granada cúbica. No domínio da frequência verificou-se valores de ϵ' razoáveis, bem como a existência de tempos de relaxação dielétrica para todas as amostras, confirmando a não influência dos elétrodos. A partir de 1MHz, o valor da constante dielétrica diminui para valores da ordem dos 10, em todas as amostras.

Através da análise efetuada, conclui-se que a condutividade elétrica é influenciada pela temperatura de medição. Na amostra de YIG, tanto a condutividade AC como a condutividade DC aumentam com a temperatura, sendo a condutividade AC sempre superior à condutividade DC.

Na caracterização magnética ambas as amostras revelaram que possuem características ferromagnéticas. Nas amostras sinterizadas por micro-ondas verificou-se que nas curvas de histerese os valores apresentados na magnetização de saturação e magnetização remanescente eram muito parecidos para as amostras sinterizadas a 600 °C, 700 °C, 800 °C, decrescendo para metade na amostra sinterizada a 900 °C. Nas amostras sinterizadas convencionalmente verificou-se um aumento crescente da magnetização de saturação e remanescente com o aumento da temperatura de sinterização. O campo coercivo não apresentou diferenças significativas em ambas as amostras. A magnetização de saturação variou entre 15,42 para a amostra tratada a 900 °C/ 15 min e 40,32 emu/g para a amostra 1450 °C/ 6 h. Através da análise dielétrica verificou-se que a constante dielétrica varia entre 8,3 e 12,5 com perdas dielétricas da ordem de 10^{-2} a 1 MHz.

Através dos resultados obtidos conclui-se que o método de micro-ondas constitui uma alternativa viável na produção de YIG, diminuindo assim os custos de produção e o tempo de sinterização, revelou ser um processo rápido e eficiente, apesar disso, é um processo onde é mais difícil controlar as etapas de sinterização.

5.2 Trabalho futuro

Após a conclusão deste trabalho, é sugerido que se produzam mais amostras com alterações nas etapas de sinterização, ou seja, alterar o tempo de moagem, para homogeneizar melhor os nossos percursos, alterar os tempos e temperaturas de sinterização, para verificar se é possível obter uma ferrite de fase única utilizando como base os resultados obtidos neste trabalho.

Uma das sugestões, seria aumentar o tempo de moagem dos percursos, de forma a verificar qual a sua influência na cristalização das amostras, e verificar a existência ou não da fase perovskita $YFeO_3$ mantendo os tempos e temperaturas de sinterização.

Atendendo aos resultados obtidos para as amostras sinterizadas por micro-ondas, torna-se importante desenvolver e investigar todos os parâmetros que possam otimizar este processo de sinterização de ferrites, pois pode tornar-se um excelente processo industrial de produção de ferrites, diminuindo assim os custos de produção, fator esse crucial na indústria.

Para complementar a análise efetuada, proponho a utilização de outras técnicas de caracterização, como a microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e microscopia eletrônica de varrimento (SEM), permitindo assim a análise mais pormenorizada das dimensões/ características dos grãos.

Referências Bibliográficas

- Abb09- **Abbas Zulkiffly, M. Al-habashi Ramadan** “Garnet Ferrite ($Y_3Fe_5O_{12}$) Nanoparticles Prepared via Modified Conventional Mixing Oxides (MCMO) Method” *European Journal of Scientific Research*, ISSN 1450-216X Vol.36 No.2 (2009), pp.154-160.
- Atdw- Wendhausen, Paulo A.P., “Análises Térmicas”, Universidade Federal da Santa Catarina
- Agil06- Agilent Technologies; “Agilent Basics of Measuring the Dielectric Properties of Materials”; 2006.
- Av05- **A.V. Narlikar**; “Frontiers in Magnetic Materials”; University Campus Khandwa, India, 2005.
- Anh12- **ANHUA. WU.** et. Al. “Crystal growth and magnetic property of $YFeO_3$ crystal”, *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 35, No. 2, April 2012, pp. 259–263. _c Indian Academy of Sciences.
- Amc10- Santos, Ana Maria Casal “Síntese e caracterização de nanoferrites”, 2010
- Bus03- **Buschow, K. H. J.; Boer, F. R. de** “Physics of Magnetism and Magnetic Materials”, Van der Waals-Zeeman Instituut Universiteit van Amsterdam, The Netherlands, 2003.
- Bauerle69- **J. E. Bauerle**, *J. Phys. Chem. Solids* **30** (1969), p. 2657.
- Cab05- **Cabral, António José Oliveira** “Síntese de Hexaferrita de Bário Dopada com Cobalto-Titânio por Moagem Quimicamente Assistida Seguida de Calcinação” Rio de Janeiro 2005.
- Cal06- **Calgarizanatta Shalimar**, “Síntese das granadas GdIG e YIG por moagem de alta energia”; Universidade Estadual de Maringá, Maringá Agosto 2006.
- Cal09- **D. Callister, Jr William; G. Rethwisch, David**; “Materials Science and Engineering” 8^oedition, USA 2009.
- Cam05- **Campos Carlos E. M.** “Estudo de Propriedades Físicas de Nanomateriais produzidos por Síntese Mecânica” - 2005.
- Camilo06- **Camilo Ruth Luqueze** “Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto recobertas por 3-aminopropiltrimetoxissilano para uso como material híbrido em nanotecnologia” Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, São Paulo, 2006.
- Chien02- **Chien-Yi Tsay, Chu-Yu Liu, Kuo-Shung Liu, I-Nan Lin, Long-Jang Hu, Tung-Sheng Yeh.** “Low Temperature Sintering of Microwave Magnetic Garnet Materials”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2002.
- Chi02- **Chien-Yi Tsay, Chu-Yu Liu, Kuo-Shung Liu, I-Nan Lin, Long-Jang Hu, Tung-Sheng Yeh.** “Low Temperature Sintering of Microwave Magnetic Garnet Materials”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 239, p. 2490 – 2494, 2002
- Cos06- **Cosentino, Pedro Augusto de Souza Lopes** , “Efeito de carbetos metálicos na sinterização do carbo de boro por presagem a quente”, Rio de Janeiro, RJ - Brasil 2006.
- Csf79- **C.S.F. Gomes**, Raios-X no Estudo de Materiais, Universidade de Aveiro (1979)
- DelCry- **Deltronic Crystal's industries**, “Yttrium Iron Garnet (YIG)”, 60 Harding Avenue Dover, NJ 07801.
- Emm67- **Emmett F.Kaelble** “Handbook of X-rays: for diffraction, Emission, absorption, and microscopy, McGraw Hill” (1967)
- Fec08- **Fechine, P. B. A.** “Estudo das propriedades estruturais e elétricas das granadas ferrimagnéticas $GdIG_x$ e YIG_{1-x} e suas aplicações em componentes de Micro-ondas” Tese (Doutorado em Química Inorgânica). 137f. Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.
- Famaral- Amaral, Filipe Borges “Preparação e caracterização de materiais com constante dielétrica colossal baseados em CCTO”, Universidade de Aveiro, 2010.
- Gra06- **Graça M. P. F.**, “Preparação e Caracterização Física de Vidros com $LiNbO_3$ e $NaNbO_3$ ”, Universidade de Aveiro, 2006
- Gras03- **F. Grasset, S. Mornet, J. Etourneau, H. Haneda, J.-L Bobet.** “Effects of Ball Milling on the Grain Morphology and the Magnetic Properties of $Gd_3Fe_3Al_2O_{12}$ Garnet Compound”. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003
- Gol06- **GoldMan, Alex**; “Modern Ferrite Technology”; 2^o edition; Pittsburgh, PA,USA, 2006.
- Gro97- **P. Grosseau, A. Bachiarrini, B. Guilhot.** “Preparation of Polycrystalline Yttrium Iron Garnet Ceramics”. *Powder Technology*, 1997.

- Hui08- **Hui Shen, et. Al.** Magnetic and thermal properties of perovskite YFeO₃ single crystals, *Materials Science and Engineering B* 157 (2009) 77–80, 2008
- JC04- **J.C. Waerenborgh, D.P. Rojas, A.L. Shaul, V.V. Kharton, F.M.B. Marques** “Defect formation in Gd₃Fe₅O₁₂-based garnets: a Mössbauer spectroscopy study”, 28 July 2004
- Jos97- **J. Ostoréro, M.Gasnier, A. Petit.** “Yttrium Iron Garnet and Y, Fe Binary Oxides Synthesized by Microwave Monomode Energy Transfer”. *Journal of Alloys and Compounds*, 1997
- KHJ- **K.H.J.Buschwo;** “Concise encyclopedia of “Magnetic and superconducting materials” 2^o Edition, University of Amsterdam, The Netherlands.
- Man- Manual de distribuição/operação N/Ref:Op 85/2000 Termolab, Fornos elétricos LDA
- Macd87- **Macdonald J. Ross** “Impedance Spectroscopy” book [s.l.] : John Wiley & Sons, 1987.
- Macd92- **Macdonald J. Ross** “Impedance Spectroscopy” Department of Physics and Astronomy University of North Carolina Chapel Hill, NC; *Annals of Biomedical Engineering*, Vol. 20, pp. 289-305, 1992
- Men07- **R. R. Menezes, P. M. Souto, R. H. G. A. Kiminami** , “Sinterização de cerâmicas em micro-ondas. Parte II: Sinterização de varistores ZnO-CuO, ferrita e porcelanas”; *Laboratório de Desenvolvimento e Processamento de Materiais em Micro-ondas – LaDProM Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de S. Carlos*; *Cerâmica* 53 (2007) 108-115
- Mou03- **Moulson A. J. and Herbert J. M.** *Electroceramics: Materials, Properties, Applications* [Book]. - [s.l.] : Wiley, 2003. - 2^a Edição.
- Mon04- **Montes , Paulo Jorge Ribeiro:** “ Produção de Filmes finos e Cerâmicas de Y₂O₃ e Y₂O₃:Nd³⁺ para aplicação em Cintiladores ou Dosímetros de Radiação”, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão 2004.
- Orazen08- **Orazen Mark E. and Tribollet Bernard** “Electrochemical Impedance Spectroscopy” Université Pierre et Marie Curie; Wiley, 2008.
- Qin08- **Qinghui Yang , Huaiwu Zhang, Yingli Liu, Qiye Wen, Lijun Jia;** “The magnetic and dielectric properties of microwave sintered yttrium iron garnet (YIG)” Janeiro 2008
- Ram01- **Ramesh D. Peelamedu, Rustum Roy, Dinesh Agrawal.** “Anisothermal Reaction Synthesis of Garnets, Ferrites, and Spinel in Microwave Field”. *Materials Research Bulletin*, 2001
- Res98- **Resende, S.M.** Magnetismo e materiais Magnéticos no Brasil. *Boletim de SBF*, n.3, set.1998.
- Rib05- **Ribeiro, V. A. S.** “*Propriedades magnéticas e elétricas da ferrita de MgGa_{2-x}Fe_xO₄*”, Itajubá, 2005, Dissertação (Mestrado em Cerâmicas) - Instituto de Ciências, Universidade Federal de Itajubá
- Ris03- **M. Ristic et al.** “Influence of Synthesis Procedure on the YIG Formation”. *Materials Letters*, 2003.
- Rov10- **Rovani, Pablo Roberto:** “ESTRUTURAS TIPO GRANADA SOB ALTA PRESSÃO E TEMPERATURA” Porto Alegre, Agosto/2010
- Spa03- **Spaldin, Nicola A.** “Magnetic Materials Fundamentals and Applications”, Second edition Cambridge University, 2003
- Sil09- **Silva, Keila Aparecida da** “Síntese e caracterização morfológica, óptica e elétrica do compósito” Maringá, Maio 2009
- Sr850- **Digital Signal Processing Lock-in Amplifier Operating Manual and Programming Reference**, Stanford Research Systems, California, U.S.A, (1992)
- Sa11- Sá, Cláudio Miguel. “Métodos elétricos para o estudo da prensa de cimento” UA, 2011.
- Tipler- **P. A. Tipler,** A *,Electricidade e Magnetismo, Livros técnicos e científicos editora,* Volume 2, 4^a edição (1999): 224-225 pg.
- Woh90- **Wohlfarth E.P.,** “Ferro-magnetic materials: a handbook on the properties of magnetically ordered substances”, edited by K.H.J.Buschow, E.P.Wohlfarth Amsterdam, The Netherlands, 1986-1990.
- Xzg05- **X. Z. Guo, B. G. Ravi, P. S. Devi, J. C. Hanson, J. Margolies, R. J. Gambino, J. B.Parise, S. Sampath.** “Síntesis of yttrium iron garnet (YIG) by citrate – nitrate gel combustion and precursor plasma spray process”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2005.
- You01- **Young Bae Lee, Kwang Pyo Chae, Sung Ho Lee,** “Mössbauer study of substituted YIG, Y-Gd-Fe-In-O system”. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2001.
- Zh05- **Zhongjun Cheng, et al.** “Preparation and magnetic properties of Y₃Fe₅O₁₂ nanoparticles doped with the gadolinium oxide”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 302 (2006) 259–262; China, 2005.