

## Domínios magnéticos em hexaferrita de bário magnetizada progressivamente

*(Magnetic domains in barium hexaferrite magnetized progressively)*

S. M. Gheno, R. R. Corrêa, P. I. Paulin Filho

Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de S. Carlos

Rod. Washington Luiz, km 235, C.P. 676, S. Carlos, SP 13565-905

sgheno@iris.ufscar.br

### Resumo

As hexaferritas de bário são óxidos ferrimagnéticos hexagonais que atraem grandes interesses científicos, tecnológicos e industriais como uso de magneto permanente. A hexaferrita de bário usada neste trabalho foi preparada usando um processo de moagem de alta energia seguido de tratamento térmico. Imagens do comportamento magnético foram estudadas utilizando-se microscopia de força magnética, com campo magnético externo aplicado progressivamente, onde se observa que os domínios magnéticos tornam-se mais intensos e definidos com o aumento da intensidade do campo magnético aplicado.

**Palavras-chave:** domínios magnéticos, MFM, hexaferrita, bário.

### Abstract

*The structure of magnetic domains in barium hexaferrite was investigated using magnetic force microscopy through the application of an external magnetic field. The material was obtained by sintering of powders processed by high-energy milling. The surface magnetic domains structures were determined using magnetic force microscopy and it was observed that increasing the applied magnetic field, the domains became more intense and defined, showing sizes around 2.9  $\mu\text{m}$ , when a magnetic field of 8.40 kOe was applied.*

**Keywords:** magnetic domain, MFM, hexaferrite, barium.

## INTRODUÇÃO

Os materiais magnéticos desempenham papel muito importante nas aplicações tecnológicas do magnetismo. Nas aplicações tradicionais, como em motores, geradores, transformadores, são utilizados como ímãs permanentes e têm a propriedade de criar um campo magnético constante. Outra aplicação tradicional dos materiais magnéticos, que adquiriu grande importância nas últimas décadas, é a gravação magnética usada na tecnologia da eletrônica para armazenamento não-volátil de informação que permite re-gravação. Ela é essencial para o funcionamento dos gravadores de som e de vídeo, de inúmeros equipamentos acionados por cartões magnéticos, e tornou-se muito importante nos computadores [1, 2].

O microscópio de força magnética (MFM) é um modo especial de operação do microscópio de força atômica (AFM) e uma ferramenta importante e avançada que possibilita a detecção das interações magnéticas, sendo uma das mais modernas técnicas para observação de estruturas de domínios magnéticos, dentre os vários métodos magnetométricos clássicos como o de Bitter, magneto-optic Kerr, microscópio de Lorentz, SEM com momentos polarizados, entre outros. Em particular, observa-se um crescente interesse em técnicas que permitem extração de informações diretamente em escala nanométrica. Neste sentido a microscopia de força magnética

é uma importante ferramenta para mapeamento de estruturas magnéticas na superfície de materiais magnéticos [3-6].

Em qualquer dispositivo eletro-eletrônico que requiera em sua composição um magneto permanente, as hexaferritas de bário ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) têm sido usadas por serem materiais que apresentam propriedades fortemente relacionadas à microestrutura e morfologia, uma vez que a diminuição no tamanho da partícula resulta em vantagens tais como altos valores de coercitividade, aplicabilidade em alta frequência, baixo custo, grande resistência ao calor, e alta resistência à corrosão, em comparação com outros materiais que desempenham a mesma função [7-10]. As hexaferritas de bário têm grande importância para a sociedade moderna porque são componentes de uma variedade de dispositivos eletrônicos usados em meios de gravação magnética, comunicação, geração e distribuição de energia elétrica, aplicação automotiva e equipamentos médicos, além de serem usadas como magneto em purificadores de água eliminando certas impurezas metálicas, separador de minerais paramagnéticos em minérios e direcionamento de feixes de partículas eletricamente carregadas (aceleradores de partículas) [7-13]. As hexaferritas de bário atuam, basicamente, como fonte de campo magnético, influenciando uma região próxima à sua posição num sistema magnético, o que permite relacionar a estrutura e as propriedades magnéticas das partículas [9, 14, 15].

O comportamento dos domínios magnéticos da hexaferrita de bário foi investigado usando microscopia de força magnética com a aplicação progressiva de um campo magnético externo.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Pós de hexaferrita de bário ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) foram obtidos por mistura de carbonato de bário (Mallinckrodt, 99,37%) e óxido de ferro (J. T. Baker, 98,1%). Os materiais de partida foram

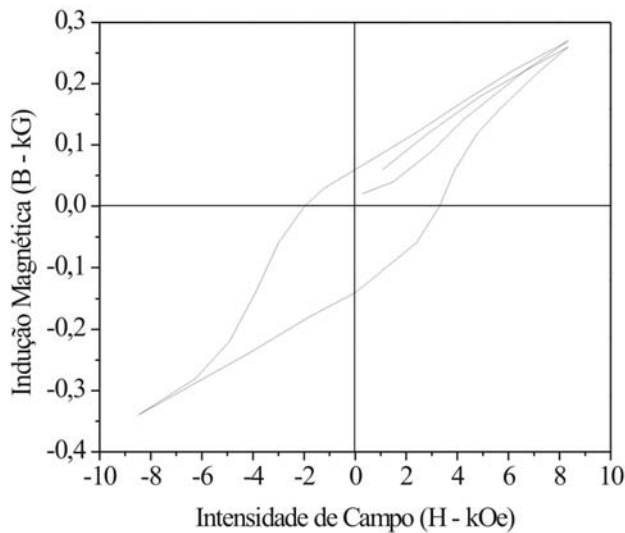


Figura 1: Curva de histerese da hexaferrita de bário magnetizada progressivamente.

[Figure 1: Hysteresis loops of progressively magnetized barium hexaferrite]

misturados em proporções estequiométricas por 10 min em moinho planetário (Pulverisette 7), em seguida a mistura foi calcinada a 1000 °C para obtenção da fase hexaferrita. O material calcinado foi moído em um moinho de alta energia utilizando-se poder de moagem 4:10, definido como a relação entre o peso das esferas e o peso da mistura, e tempo de moagem de 10 h em um moinho planetário com vasos contendo 5 esferas de aço de 11 mm de diâmetro. O produto da moagem foi compactado em uma prensa uniaxial na forma de pastilhas de 12,9 mm de diâmetro e 3 mm de espessura e sinterizado a 1300 °C por 1 h e tratado termicamente a 1000 °C por 1 h.

As curvas de histerese e valores das propriedades magnéticas foram obtidas utilizando um Permeâmetro (Magnetech). As intensidades de campo aplicado no material foram 2,80, 5,60 até um máximo de 8,40 kOe.

As imagens MFM da hexaferrita de bário foram obtidas utilizando um microscópio de força atômica, NanoScope IIIa da Digital Instruments. A sonda utilizada foi o modelo MESP, de níquel, que varre a superfície da amostra no modo contato, para obter informações topográficas. Operando no modo interleave/lift mode, a superfície da amostra era varrida novamente retirando o efeito da rugosidade da superfície e registrando a influência das forças magnéticas, usando o princípio de detecção de gradiente de força. As imagens obtidas são o resultado da detecção de amplitude devido à variação de oscilações da sonda. Os contrastes nas imagens MFM são baseados na complexa interação entre a sonda e a superfície do material.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As propriedades magnéticas da hexaferrita de bário, magnetizada progressivamente, estão representadas pela

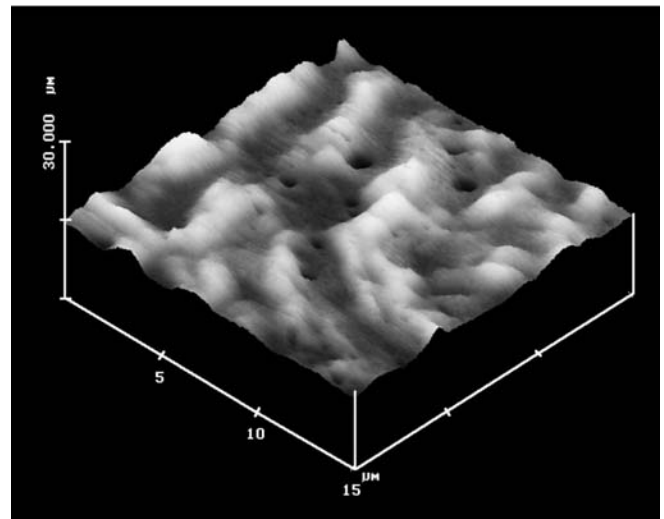
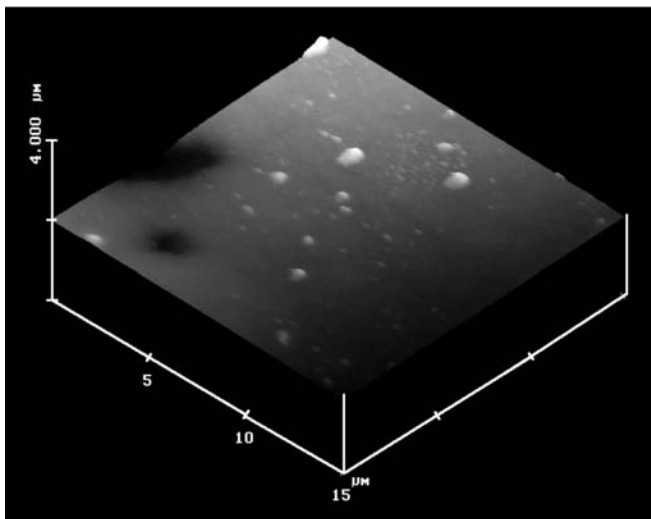


Figura 2: Imagens tridimensionais da hexaferrita de bário não magnetizada: (a) topografia (b) MFM.

[Figure 2: Topographic images of barium hexaferrite (a) and MFM images of barium hexaferrite (b)]

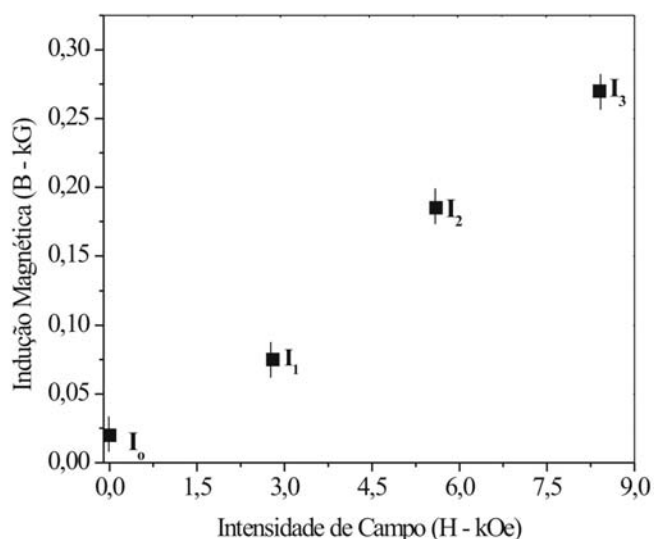


Figura 3: Indução Magnética - B (kG) versus Intensidade de Campo - H (kOe) da hexaferrita de bário.

[Figure 3: Magnetic induction curve - B(KG) versus applied field - H (kOe) of barium hexaferrite]

curva de histerese mostrada na Fig. 1. A amostra não foi magnetizada até a saturação e a curva de saturação apresentada na Fig. 1 indica a intensidade máxima do campo magnético ( $H_{max}$ ) aplicado pelo equipamento, cujo valor é 8,40 kOe.

Os valores do campo coercivo ( $H_c$ ) dependem da forma, microestrutura e distribuição dos grãos da hexaferrita de bário, sendo que altos valores de campo coercivo são associados a partículas com tamanho de grão em torno de  $1 \mu\text{m}$  [16].

O valor de coercitividade obtido foi de 7,92 kOe, comprovado pelo laço de histerese largo (Fig. 1) e sua permeabilidade magnética ( $\mu$ ) igual 0,03. Este alto valor de coercitividade sugere a presença de grãos pequenos.

As imagens AFM/MFM foram obtidas usando o princípio de detecção do gradiente de força. Na ausência de forças magnéticas o cantilever tem uma frequência de ressonância que varia proporcionalmente ao gradiente vertical nas forças magnéticas sob a sonda. Quando a distância entre superfície-sonda aumenta o sinal magnético é fraco, a sonda é repelida e a imagem é caracterizada por regiões claras. O contrário ocorre quando a sonda é atraída pela superfície da amostra significando que o sinal magnético é forte e então a imagem é caracterizada por regiões escuras. Todas as imagens foram obtidas aproximadamente na mesma região considerando-se as dimensões  $15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$ .

A Fig. 2a mostra a imagem tridimensional da superfície da hexaferrita de bário não magnetizada, obtida por AFM. Podemos observar a presença de poros e nenhuma informação quanto ao tamanho de grão é observada devido ao fato da amostra não ter sofrido ataque térmico ou químico. A imagem MFM correspondente à de AFM está apresentada na Fig. 2b, onde se observam os domínios magnéticos devidos a variação da frequência do sinal magnético. A

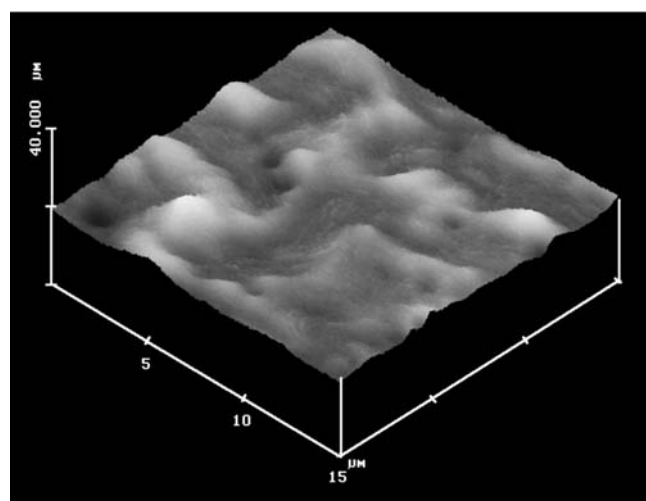
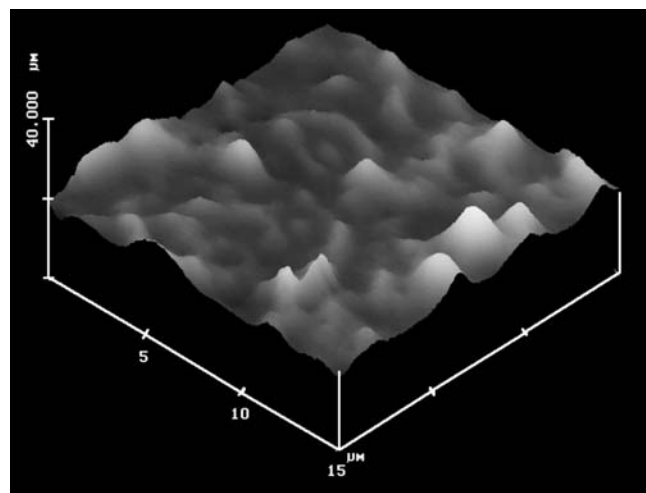


Figura 4: Imagens MFM tridimensionais da hexaferrita de bário com aplicação de um campo magnético: (a) 2,80 kOe (b) 5,60 kOe.

[Figure 4: MFM images of barium hexaferrite with applied magnetic fields of 2.8 kOe (a) and 5.6 kOe (b)]

imagem magnética exibe domínios magnéticos (regiões escuras) caracterizados por ondulações sem um perfil de orientação definido.

O comportamento da indução magnética (kG) da hexaferrita de bário em função da intensidade do campo aplicado está apresentado na Fig. 3. Observa-se aumento na indução magnética com o aumento do campo aplicado.

A alteração na estrutura de domínios após aplicação de um campo magnético (2,8 kOe) está apresentada na Fig. 4a. A imagem da hexaferrita de bário mostra uma variação suave no comportamento dos domínios magnéticos em relação à amostra não magnetizada. Observa-se uma imagem exibindo domínios magnéticos caracterizados por um perfil de orientação com ondulações mais organizadas do que as observadas na Fig. 2b. A imagem referente à aplicação de um segundo campo magnético (5,6 kOe) está apresentada na Fig. 4b. Com o aumento do campo magnético externo,

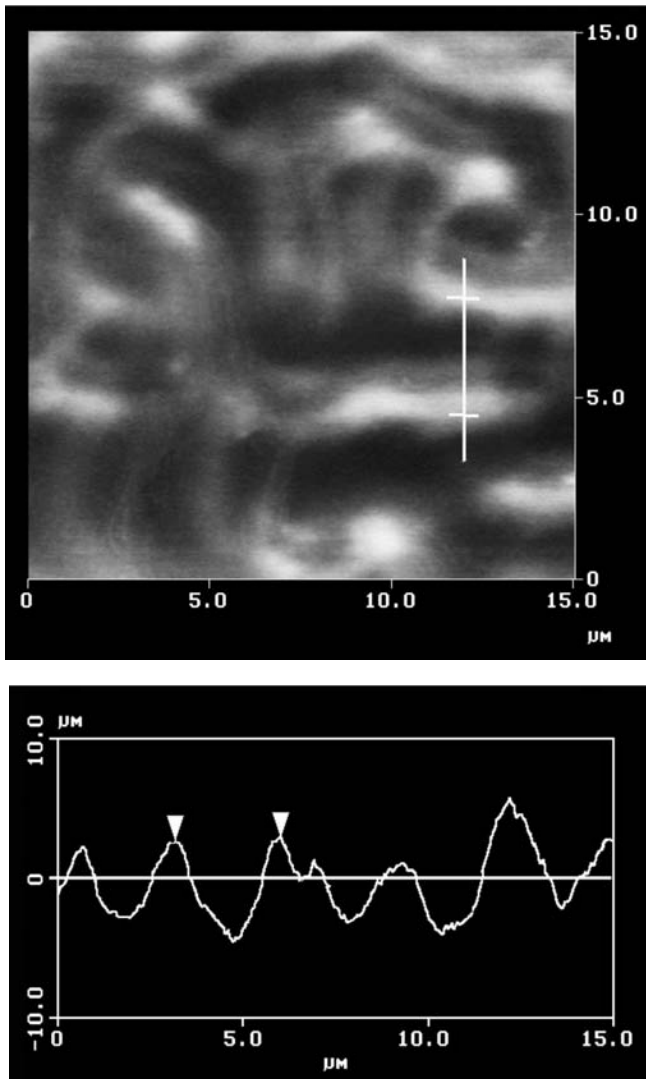


Figura 5: (a) Imagem MFM da hexaferrita de bário com aplicação de um campo magnético de 8,40 kOe, (b) Distância entre os domínios magnéticos.

[Figure 5: MFM images of barium hexaferrite with an applied magnetic field of 8.4 kOe (a) and distance between magnetic domains (b)]

a intensidade dos domínios aumenta gradualmente e o comportamento dos domínios magnéticos torna-se mais evidente enquanto sua configuração varia apreciavelmente em relação à observada nas Figs. 2b e 4a.

A aplicação do campo máximo (ponto  $I_3$ , Fig. 3) mostra uma imagem com domínios magnéticos bem definidos e orientados (Fig. 5a). O tamanho dos domínios observados com a máxima magnetização é da ordem de  $2,9 \mu\text{m}$  como mostra a Fig. 5b. Com o aumento do campo magnético externo a periodicidade das mudanças no contraste das imagens aumenta gradualmente e a definição dos domínios magnéticos torna-se mais organizada, enquanto sua configuração varia apreciavelmente em relação àquelas observadas com magnetizações menores. A aplicação do campo magnético faz com que os domínios sofram uma reorientação, rotação e alteração de tamanhos dependendo

do campo aplicado.

Os resultados observados nas Figs. 2b, 4a, 4b e 5a sugerem que a variação na configuração dos domínios magnéticos é induzida pela aplicação de um campo magnético externo, concordando com os resultados apresentados [6, 16] em materiais magnéticos.

Muitos aspectos do magnetismo em materiais derivam dos estados eletrônicos dos átomos constituintes. Todos os elétrons agem semelhantes a um corpo carregado eletricamente que é girado em torno de um eixo fixo, criando um campo magnético [17]. Em materiais cerâmicos os orbitais são essencialmente fixados pela rede e ligados de tal modo que os momentos se cancelam. A contribuição principal para o momento magnético deste material resulta de spins de elétrons que são livres para se orientar com o campo magnético. Os momentos magnéticos permanentes surgem em sistemas em que elétrons não ligados estão presentes. Estes incluem metais com elétrons de condução, átomos e moléculas para a maior parte dos elementos de transição e elementos de terras raras [18].

A ausência das paredes de domínios em determinadas regiões das imagens MFM da hexaferrita de bário pode ser devido às direções das paredes de domínios serem paralelas ao plano da superfície e desta forma se tornam invisíveis na superfície ou devido ao fato dos grãos da hexaferrita de bário serem pequenos, uma vez que em altos valores de coercitividade (2,64 kOe), as paredes de domínios não podem ser observadas.

## CONCLUSÃO

A estrutura dos domínios da hexaferrita de bário obtido a partir de moagem de alta energia e sinterizadas a  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  foi investigado com o aumento progressivo do campo magnético até valores de 8,40 kOe.

Os resultados mostram que o contraste observado em todas as imagens MFM depende da intensidade dos domínios magnéticos, os quais podem tornam-se mais intensos e organizados nas hexaferritas de bário com o aumento da intensidade do campo magnético aplicado. A partir destes resultados podemos concluir que os domínios na superfície são domínios fechados e apresentam tamanhos da ordem de  $2,9 \mu\text{m}$  sob campo magnético aplicado de 8,40 kOe.

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo suporte financeiro imprescindível para o desenvolvimento desta pesquisa.

## REFERÊNCIAS

- [1] E. P. Wohlfarth, Magn. Magn. Mater. North-Holland (1987) 3.
- [2] L. Folks, R. C. Woodward, J. Magn. Magn. Mater. **190** (1998) 28-41.
- [3] M. R. Koblischka, U. Hartmann, Ultramicroscopy, **97**

- (2003) 103-105.
- [4] N. L. Dmitruk, T. R. Barlas, O. S. Kondratenko, V. R. Romanyuk, *Mater. Sci. Eng. C* **23** (2003) 159.
- [5] M. Muniz-Miranda, M. Innocenti, *Appl. Surf. Sci.* **226** (2004) 125-127.
- [6] J. M. Garcia, A. Asenjo, D. Garcia, C. Prado, M. Vásquez. *J. Non-Cryst. Sol.* **287** (2001) 55.
- [7] K. O'Grady, H. Laidler, *J. Magn. Magn. Mater.* **200** (1999) 616-633.
- [8] R. C. Buchanan, *Ceramic Materials for Electronics*, Sec. Ed., University of Illinois (1991) 207-210.
- [9] V. Babu, P. Padaikathan, *J. Magn. Magn. Mater.* **241** (2002) 85.
- [10] Y. Bai, J. Zhou, Z. Gui, Z. Yue, L. Li, *Mater. Sci. Eng.* **99**, 1-3 (2003) 266-269.
- [11] V. K. Sankaranarayanan, R. P. Pant, A. C. Rastogi, *J. Magn. Magn. Mater.* **220** (2000) 72-73.
- [12] C. Y. Tsay, K. S. Liu, T. F. Lin, I. N. Lin, *J. Magn. Magn. Mater.* **209** (2000) 189-191.
- [13] A. Gonchar S. Gorelik, S. Katynkina, L. Letyuk, I. Ryabov, *J. Magn. Magn. Mater.* **215-216** (2000) 221-222.
- [14] J. Huang, H. Zhuang, W. Li, *Mater. Res. Bull.* **38** (2003) 149-159.
- [15] L. L. Hench, J. K. West, *Principles of Electronic Ceramics*, John Wiley & Sons, New York (1990) 305-309.
- [16] F. Tian, C. Wang, G. Shang, N. Wang, C. Bai, *J. Magn. Magn. Mater.* **171** (1997) 135-140.
- [17] G. Y. Ching, *Magnetic Materials: basic concepts*, Concise Encyclopedia of Magnetic & Superconducting Materials, Publication of Jan Evetts (1992) 225-232.
- [18] W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2<sup>nd</sup> Ed., John Wiley & Sons, New York (1975).
- (*Rec. 01/07/2004, Ac. 26/03/2005*)