

## ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA COBALTITA (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) SOB A AÇÃO DE UM CAMPO MAGNÉTICO

### STUDY OF THE BEHAVIOR OF COBALTITE (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) UNDER THE ACTION OF A MAGNETIC FIELD

<sup>1</sup>POLIS, G.; <sup>2</sup>DOS-SANTOS, M. E.

<sup>1,2</sup>Departamento de Engenharias – Faculdades Integradas de Ourinhos – FIO e <sup>2</sup>Universidade Estadual paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP e Université de Rennes 1 - França

#### RESUMO

Com o avanço da tecnologia torna-se cada vez maior a busca por materiais com propriedades físicas, tais como eletricidade e magnetismo, porque estas matérias possuem características que tendem a melhorar o desempenho de equipamentos em áreas como eletrônica, eletromecânica, entre outras. Materiais cujas estruturas atômicas podem ser modificadas são os mais desejados, uma vez que variações na disposição dos átomos vizinhos nas suas estruturas atômicas podem realçar suas propriedades. Este efeito de arranjo estrutural também poderá ocorrer caso o material seja sintetizado por diferentes mecanismos. Este trabalho tem por objetivo: estudar a teoria do magnetismo, no sentido de compreender o comportamento da matéria quando sob influência de um campo magnético; estudar as curvas de magnetização dependentes da temperatura, curvas de histerese magnética e curvas de susceptibilidade que são capazes de descrever e dar muitas informações sobre um composto que exhibe magnetismo e um estudo sobre o arranjo estrutural do óxido magnético Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, um material com excelentes propriedades magnéticas e que possui os cátions Co<sup>2+</sup> e Co<sup>3+</sup> ocupando sítios específicos de uma estrutura do tipo espinélio normal, a qual possui 56 átomos na sua estrutura de cela unitária. O caráter magnético de um material é visivelmente dependente do arranjo dos cátions responsáveis pelo magnetismo da amostra. Nesse aspecto, a análise das curvas de magnetização versus temperatura, curvas de histerese magnética e curvas de susceptibilidade magnética poderão demonstrar informações valiosas sobre o Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, um composto que já possui muitas aplicações e que poderá abrir ainda mais este leque de aplicações, caso suas propriedades magnéticas, que são dependentes de vários fatores possam ser melhoradas.

**Palavras-chave:** Curvas MxT. Curvas MxH. Arranjo catiônico. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Antiferromagnetismo.

#### ABSTRACT

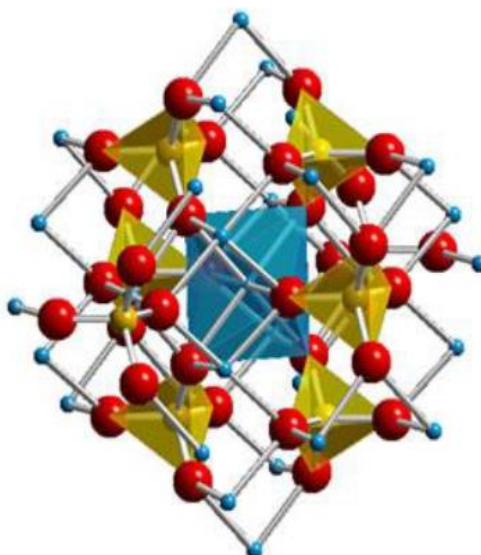
With the advancement of technology, search for materials with physical properties, such as electricity and magnetism, is becoming increasingly important because these materials have characteristics that tend to improve the performance of equipment in areas such as electronics, electromechanics and others. Materials whose atomic structures can be modified are most desirable, since variation in the arrangement of the neighborhood atoms in their atomic structures can enhance their properties. This structural arrangement effect may also occur if the material is synthesized by different routes. The objective of this work is to study the theory of magnetism, in the sense of understanding the behavior of matter when under the influence of a magnetic field; to study temperature-dependent magnetization curves, magnetic hysteresis curves and susceptibility curves that are capable of describing and giving much information about a compound exhibiting magnetism and a study on the structural arrangement of the Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic oxide, a material with excellent magnetic properties and which has the Co<sup>2+</sup> and Co<sup>3+</sup> cations occupying specific sites of a normal spinel-like structure, which has 56 atoms in its unit cell structure. The magnetic character of a material is dependent on the arrangement of the cations responsible for the magnetism of the sample. In this sense, the analysis of the magnetization curves versus temperature, magnetic hysteresis loop and magnetic susceptibility curves can give us valuable information about Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, a compound that already has many technological applications.

**Keywords:** MxT curves. MxH curves. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Cationic arrangement. Antiferromagnetism.

## INTRODUÇÃO

Atualmente tem sido muito atrativo estudar materiais que permitam modificações na sua estrutura atômica, devido à influência que este fato tem sobre as propriedades físicas, químicas, mecânicas, etc. da matéria. A inserção de elementos químicos de diferentes naturezas na estrutura de materiais que apresentam propriedades magnéticas tem mostrado excelentes resultados e esta prática aumenta cada dia mais, no sentido de se obter materiais com propriedades cada vez mais realçadas.

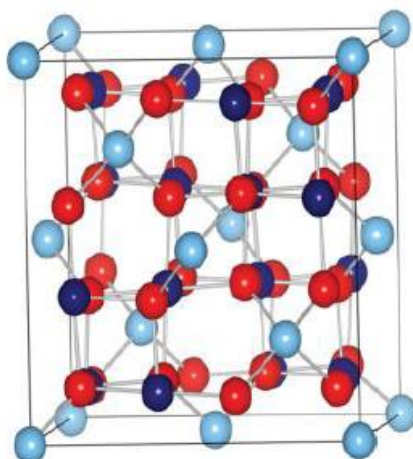
**Figura 01** - Estrutura espinélio cúbica  $AB_2O_4$ , com os cátions A nos sítios tetraedrais (esferas amarelas), os cátions B nos sítios octaedrais (esferas azul claro) e os ânions O (esferas vermelhas) (<http://www.eagps.info/angelus/cap18/espinelio.htm>).



Materiais magnéticos são estudados e possuem muitas aplicações nas mais diversas áreas: eletrônica, eletromecânica, optoeletrônica, spintrônica, etc. (SPALDIN e RAMESH, 2010). Considerando os diferentes comportamentos da matéria quando em presença de um campo magnético aplicado, é fundamental a compreensão dos fenômenos que criam um campo magnético, das propriedades magnéticas da matéria e das interações entre matéria e campo magnético (DOS-SANTOS et al., 2013). No caso de magnetismo, a obtenção de um material por diversos mecanismos também é um fator que contribui para alterar o comportamento da matéria quando imersa em um campo magnético. Este trabalho tem por objetivo estudar as características magnéticas da cobaltita  $Co_3O_4$ , um composto óxido cujas propriedades magnéticas são excelentes e, devido a este

fato, possui muitas aplicações. O referido composto possui uma estrutura do tipo espinélio normal, o que já não torna fácil o estudo do seu comportamento magnético, haja vista que a disposição e interação entre os cátions distribuídos em posições específicas desta estrutura espinélio pode ser de difícil compreensão. Uma estrutura espinélio ideal ( $AB_2O_4$ ) é um arranjo cúbico de faces centradas de ânions  $O^{2-}$ , com grupo espacial  $Fd-3m$  ( $Z=8$ ), cuja rede elementar contém 32 átomos de oxigênio, 8 sítios tetraédricos A e 32 sítios octaédricos B, distribuídos de acordo com o arranjo mostrado na Figura 01. (RAJEEVAN et al., 2009) (DOS-SANTOS et al., 2013).

**Figura 02** - Estrutura de cela unitária do óxido  $Co_3O_4$  com os cátions  $Co^{2+}$  nos sítios tetraedrais (esferas azul claro) e  $Co^{3+}$  nos sítios octaedrais (esferas azul escuro) e os ânions O (esferas vermelhas) (CHEN; WU e SELLONI, 2011).



O óxido de cobalto  $Co_3O_4$  possui uma estrutura espinélio de grupo espacial  $Fd-3m$  ( $Z = 8$ ) e simetria cúbica (DOS-SANTOS et al., 2013). A estrutura de  $Co_3O_4$ , de empacotamento cúbico de faces centradas (CFC), possui os íons  $Co^{2+}$  e  $Co^{3+}$  distribuídos nos sítios intersticiais tetraédricos e octaédricos, cujas propriedades eletrônicas e magnéticas para este composto são dependentes do arranjo destes cátions (MOUSAVAND et al., 2009) (CHEN; WU e SELLONI, 2011). Com um caráter semicondutor e ordenamento antiferromagnético,  $Co_3O_4$  tem os cátions  $Co^{2+}$  ocupando as posições A e os cátions  $Co^{3+}$  ocupando as posições B de um espinélio de estrutura normal  $AB_2O_4$  (DUTTA et al., 2008). Tais estados de oxidação divalentes e trivalentes se distribuem da seguinte forma:  $(Co^{2+})[Co^{3+}_2]O_4$ , na qual ( ) representam as posições tetraedrais e [ ] representam as posições

octaédrais (MOUSAVAND et al., 2009). A Figura 02 ilustra a cela unitária de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  com os cátions Co e os ânions O distribuídos em um arranjo simétrico.

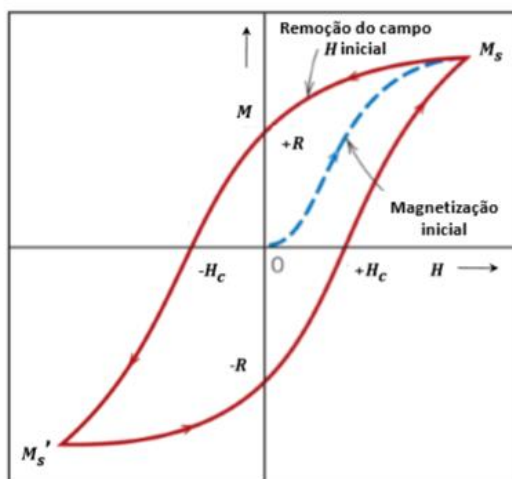
Considerando os diferentes comportamentos da matéria quando em presença de um campo magnético aplicado, é fundamental a compreensão dos fenômenos que criam um campo magnético, das propriedades magnéticas da matéria e das interações entre matéria e campo magnético. Os materiais magnéticos podem ser classificados em três diferentes tipos de acordo com o comportamento magnético que estes apresentam, podendo ser: diamagnéticos, paramagnéticos e materiais apresentando magnetismo coletivo (ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo) (BUSCHOW e BOER, 2003). Todos os materiais exibem pelo menos um desses tipos, e o comportamento depende da resposta do elétron e dos dipolos magnéticos atômicos à aplicação de um campo magnético externo (CALLISTER e RETHWISCH, 2012). Existem casos em que as interações entre os momentos magnéticos induzem comportamentos interessantes classificados como magnetismo coletivo, pois existe a interação entre os momentos destes materiais, mantendo-os paralelos ou antiparalelos, mesmo quando nenhum campo magnético externo é presente.

Materiais que apresentam magnetismo coletivo possuem uma dependência com a temperatura, para os quais existe uma temperatura crítica acima da qual não mais se verifica a orientação dos momentos magnéticos, mas sim um estado paramagnético. Em materiais ferromagnéticos a temperatura de transição ( $T_c$ ) é chamada temperatura de *Curie* e nos materiais antiferromagnéticos este valor crítico é denominado temperatura de *Nèel* ( $T_N$ ).

Quando há a aplicação de um campo magnético H onde todos os momentos atômicos estão alinhados no sentido do campo aplicado, o material exibe sua magnetização máxima, chamada de saturação magnética ou magnetização de saturação ( $M_s$ ). Ao se retirar o campo aplicado, o material não mais apresenta magnetização nula, mas sim uma magnetização residual denominada de remanência (R). Desta forma, para que o material não apresente mais remanência, faz-se necessário a aplicação de um campo H, de sentido contrário ao anteriormente aplicado. A magnitude desse campo aplicado para anular a magnetização remanente do material é conhecida como coercividade ou campo coercivo ( $H_c$ ). Essas características dos materiais podem ser visualizadas em um

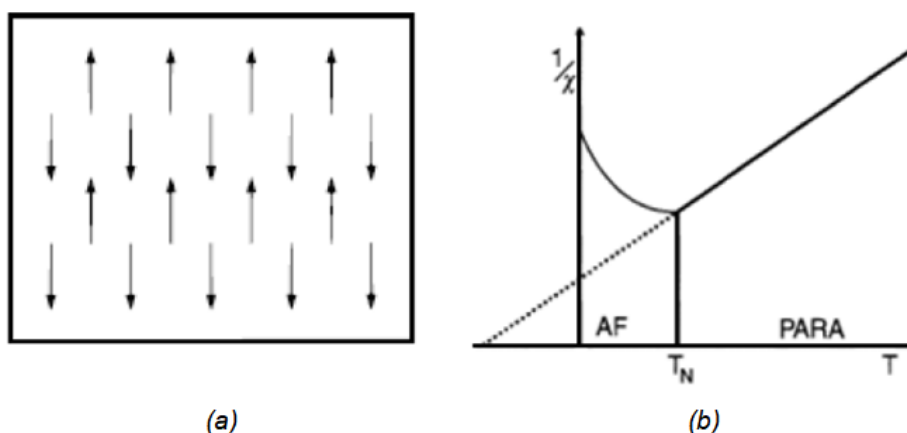
gráfico de magnetização por intensidade de campo magnético ( $M \times H$ ), conforme a Figura 03 (CALLISTER, 2007).

**Figura 03** - Exemplo ilustrativo de magnetização para materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos: histerese magnética representando os parâmetros: magnetização de saturação ( $M_s$ ), remanência ( $R$ ) e coercividade ( $H_c$ ) (CALLISTER, 2007).



O composto  $\text{Co}_3\text{O}_4$  exibe magnetismo coletivo de caráter antiferromagnético. Materiais antiferromagnéticos são formados por duas sub-redes magnéticas que apresentam orientação antiparalela dos momentos magnéticos, como ilustrado na Figura 04a (GETZLAFF, 2008). Uma vez que os momentos magnéticos de cada sub-rede apresentam a mesma magnitude e são orientados em sentidos opostos, a magnetização total do material, sem presença de campo externo aplicado, será nula. Estes arranjos são o resultado da interação entre átomos vizinhos (interação negativa de troca) (BUSCHOW e BOER, 2003).

**Figura 04** – (a) Alinhamento dos momentos magnéticos de um material antiferromagnético (AFM). (b) Magnetização e inverso da susceptibilidade magnética ( $1/\chi$ ) dependentes da temperatura (T) de um material AFM (HILL, 2000) (GUIMARÃES e OLIVEIRA, 1998).



O antiferromagnetismo também é afetado pela temperatura; esse comportamento desaparece no que é denominado temperatura de Néel ( $T_N$ ). Em temperaturas acima desse ponto, os materiais antiferromagnéticos também se tornam paramagnéticos (CALLISTER e RETHWISCH, 2012). A susceptibilidade magnética de materiais antiferromagnéticos é mostrada na Figura 04b (GUIMARÃES e OLIVEIRA, 1998).

Com base no estudo sobre a teoria do magnetismo e sobre a estrutura do composto  $\text{Co}_3\text{O}_4$  as propriedades magnéticas deste composto poderão ser investigadas.

## MATERIAL E MÉTODOS

Um estudo aprofundado sobre a estrutura cristalina do composto  $\text{Co}_3\text{O}_4$  foi realizado devido à necessidade de bem se compreender como é o arranjo de cátions Co na estrutura do referido material, que possui uma estrutura do tipo espinélio, contendo 56 átomos arranjados entre e com posições tetraedrais e octaedrais, as quais poderão ser ocupadas pelos cátions  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Co}^{3+}$ , presentes em  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Uma revisão bibliográfica foi realizada no ramo do magnetismo sobre os conceitos de interação entre a matéria e um campo magnético. O objetivo neste trabalho foi compreender como poderá ser a resposta de um composto óxido magnético com presença do elemento químico cobalto, quando submetido a um campo magnético e sob variações de temperatura, em presença de um campo aplicado. Neste sentido, estudaram-se as curvas de magnetização *versus*

temperatura, ou seja, buscou-se entender como se dão as interações entre os domínios magnéticos, de um material com arranjo estrutural já conhecido, quando se aplicar (ou não) um campo magnético estável sobre este material e fazer variar a temperatura sobre o mesmo. Esta resposta aparece na forma de curvas intituladas *Field Cooled* – FC e *Zero Field Cooled* – ZFC, onde se pode verificar a chamada “*Temperatura de Curie*” ( $T_C$ ) do material. Estas medidas, geralmente são realizadas em equipamentos magnetômetros do tipo *Quantum Design MPMS-XL5 SQUID (Superconducting Quantum Interference Device)* e *Quantum Design Model-6000 PPMS (Physical Properties Measurement System)*.

Também foram estudadas curvas de magnetização *versus* campo aplicado, as chamadas curvas de histereses. Nestas, é possível ver o comportamento da matéria quando submetida a uma variação de campo magnético, à temperatura constante. Grandezas como magnetização de saturação ( $M_S$ ) do material e campo coercivo ( $H_C$ ) podem ser encontradas, além de se poder compreender como os domínios magnéticos interagem entre si em materiais que apresentam magnetismo coletivo. Por fim, curvas de susceptibilidade magnética também são fundamentais para dar informações a respeito de um material a ser estudado, pois, será a partir desta curva que se obterá o momento efetivo ( $\mu_{\text{eff}}$ ) dos materiais sob estudo.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A teoria do magnetismo foi estudada visando a compreensão dos fenômenos magnéticos que poderão ser observados quando um material óxido de estrutura cristalina conhecida for submetido a um campo magnético. Nesse sentido são fundamentais investigações das curvas de magnetização em função da temperatura ( $M \times T$ ), nos modos *ZFC (Zero-Field Cooled)* e *FC (Field Cooled)*, sob campo magnético externo aplicado, das curvas de histereses ( $M \times H$ ) em temperaturas pré-estabelecidas, sob campo magnético aplicado e variando, além das curvas de susceptibilidade magnética do material de estudo.

Tendo em mente que os cátions ( $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Co}^{3+}$ ) responsáveis pelo comportamento magnético do composto de interesse  $\text{Co}_3\text{O}_4$  estão distribuídos em posições específicas da sua estrutura, um estudo da parte estrutural para este composto foi feito, buscando-se compreender como é possível comprovar experimentalmente que tais cátions estarão, de fato, posicionados estrategicamente nestas posições já relatadas e, a partir daí, relacionar as

informações do comportamento magnético deste material com as suas propriedades estruturais. No momento em que a amostra tenha sido sintetizada, medidas de Difração de Raios X serão realizadas e poderão provar-se, de fato, o material pretendido foi, de fato, obtido. Estas informações serão imprescindíveis na caracterização magnética da amostra.

Um estudo relacionado ao comportamento magnético do material sob estudo e que se pode obter a partir de uma curva de magnetização *versus* temperatura mostrou que esta medida poderá ser realizada de duas formas: primeiro feita com presença de um campo aplicado e, a segunda sem presença de campo aplicado. Tal medida consiste em submeter o material a uma temperatura acima da sua temperatura de Neél e, na sequência, ir baixando tal temperatura (modo FC). O que se espera, nesses casos, é que o material passe de um estado paramagnético para um estado antiferromagnético e a temperatura de transição de fases magnéticas é justamente a temperatura de Neél do composto. Nas mesmas condições, porém, sem presença de campo magnético aplicado (modo ZFC), a medida será realizada no sentido de enxergar efeitos similares, porém, sem influenciar a interação dos domínios do material com a presença de um campo magnético aplicado.

Ao se analisar as curvas de histerese, muitas informações poderão ser obtidas e que podem confirmar o caráter antiferromagnético da amostra de estudo. Espera-se que com a aplicação de um campo magnético variante sobre o material, este mostre, de fato, magnetismo coletivo, o que implica dizer que haverá duas sub-redes magnéticas agindo no mesmo material. Informações tais como a magnetização de saturação ( $M_s$ ) e campo coercivo ( $H_c$ ) poderão dizer quão susceptível o material de estudo será ao campo que, de início aumentará até certo valor e, na sequência, será reduzido. A informação de campo coercivo está relacionada à interações entre os domínios magnéticos quando não há mais presença de campo aplicado e esta é uma informação que caracteriza muito bem o material sob análise.

Por fim, a partir de uma curva de susceptibilidade magnética é possível calcular o momento magnético efetivo da amostra ( $\mu_{\text{eff}}$ ). Esta é uma grandeza que mostra quão susceptível é o material a um campo aplicado e está relacionado à informação de quantos magnétons de Bohr estão presentes nessa medida. De fato, tais informações podem ser relacionadas às presenças dos cátions  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Co}^{3+}$ , e



depois, corroborar estas informações com aquelas obtidas da parte estrutural. A literatura retrata a distribuição dos cátions Co ocupando as posições tetraédricas e octaédricas da estrutura espinélio cúbica para  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (BORDENEUVE, 2009) (RÍOS et al., 2010), em que os estados de valência de Co podem variar em dependência a diversos fatores, sendo um deles o método utilizado na síntese da amostra. O caráter AFM dos materiais estudados está associado à presença dos cátions  $\text{Co}^{2+}$  ocupando as posições tetraedrais de  $\text{AB}_2\text{O}_4$ .

Tendo como base um conhecimento teórico, tanto das informações estruturais do composto  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , quanto do caráter magnético desta amostra, espera-se que todo este conhecimento possa ser base sólida na compreensão dos resultados advindos da caracterização magnética deste material.

### CONCLUSÃO

Um estudo da teoria do magnetismo foi realizado, buscando compreender o comportamento magnético da matéria, com base nas curvas de magnetização versus temperatura, curvas de histerese e curvas de susceptibilidade magnética. O estudo das propriedades estruturais de um composto cuja estrutura atômica é conhecida e possui os cátions responsáveis pelo magnetismo deste material foi importante para, futuramente, associar estas informações com o comportamento magnético do material. O estudo da teoria do magnetismo, com base em três curvas magnéticas será fundamental para compreender as propriedades magnéticas da matéria e também relacionar estas informações com as características estruturais.

A curva de magnetização *versus* temperatura, associada às curvas de histerese e curvas de magnetização versus campo aplicado poderá nos dar informações bastante completas sobre o caráter magnético do material de estudo. Associado às informações estruturais, o estudo e compreensão das curvas magnéticas poderão contribuir para descobrir materiais com aplicações inovadoras, até então não descobertas.

### REFERÊNCIAS

BORDENEUVE, H. **Etude du système  $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) sous forme de poudres et de céramiques. Structure, microstructure, propriétés magnétiques et électriques. Application aux thermistances à coefficient de Température**

**Négatif (C.T.N).** Sciences et Génie des Matériaux. Université Toulouse III, Paul Sabatier, 2009.

BUSCHOW, K. H. J., BOER, F. R. **Physics of Magnetism and Magnetic Materials.** Kluwer Academic, 2003.

CALLISTER JR, W. **Materials science and engineering: na introduction.** New York: John Wiley, 832, 2007.

CALLISTER JR, W., RETHWISCH, D. **Ciência e Engenharia de Materiais – Uma Introdução.** LTC, 2012.

CHEN, J., WU, X., SELLONI, A. Electronic structure and bonding properties of cobalt oxide in the spinel structure, **Physical Review B**, 83, 2452041 - 2452047, 2011.

DOS SANTOS, M. E. et al. Cation distribution and magnetic characterization of the multiferroic cobalt manganese  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  spinel doped with bismuth. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 329, 53 - 58, 2013.

DOS SANTOS, M. E. et al. Intrinsic magnetic properties of  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  spinels obtained by shorttime etching, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 339, 157 - 162, 2013-b.

DUTTA, P. et al. A comparative study of the Magnetic properties of bulk and Nanocrystalline  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . **Journal of Physics Condensed Matter**, 20, 0152181 - 0152188, 2008

GETZLAFF, M. **Fundamentals of Magnetism.** Springer, 2008.

GUIMARÃES, A. P., OLIVEIRA, I. S. **Magnetism and Magnetic Resonance in Solids.** WileyInterscience Publication, 1998.

HILL, N. A., Why are there so Few Magnetic Ferroelectrics?, **Journal of Physical Chemistry B**, 104, 6694 - 6709, 2000.

MOUSAVAND, T. et al. Crystal size and magnetic field effects in  $\text{Co}_3\text{O}_4$  antiferromagnetic nanocrystals, **Physical Review B**, 79, 1444111 - 1444115, 2009.

RAJEEVAN, N. E. et al. Bi - substitution - induced magnetic moment distribution in spinel  $\text{Bi}_x\text{Co}_{2-x}\text{MnO}_4$  multiferroic. **Journal of Physics Condensed Matter**, 21, 406006 – 406012, 2009.

RAJEEVAN, N. E. et al. Structural, electrical and magnetic properties of Bi-substituted  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ . **Materials Science and Engineering B**, 163, 48 - 56, 2009-b.

RÍOS, E., et al.. Synthesis and Characterization of Manganese - Cobalt Solid Solutions prepared at Low Temperature. **Journal of the Chilean Chemical Society**, 55, 2, 261 - 265, 2010.

SPALDIN, N. A., CHEONG, S-W., RAMESH, R. Multiferroics: Past, present and future. **Physics Today**, 63, 38-43, 2010.