

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Caracterização Estrutural e
Magnética do Compósito Cerâmico
ZnO – CoFe₂O₄**

Francisco de Oliveira Neto

Goiânia
2015

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR AS TESES E DISSERTAÇÕES ELETRÔNICAS (TEDE) NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico: **Dissertação** **Tese**

2. Identificação da Tese ou Dissertação

Autor (a):		Francisco de Oliveira Neto	
E-mail:		fraoneto@gmail.com	
Seu e-mail pode ser disponibilizado na página? <input checked="" type="checkbox"/> Sim <input type="checkbox"/> Não			
Vínculo empregatício do autor		Não	
Agência de fomento:		Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Goiás	Sigla: FAPEG
País:	Brasil	UF: GO	CNPJ:
Título: Caracterização Estrutural e Magnética do Compósito Cerâmico ZnO - CoFe ₂ O ₄			
Palavras-chave: anisotropia magnética, difração de raios-X, método de Rietveld e lei de aproximação para saturação magnética			
Título em outra língua:		Structural and Magnetic Characterization of the Composite Ceramic ZnO - CoFe ₂ O ₄	
Palavras-chave em outra língua:		approach law for magnetic saturation, magnetic anisotropy, Rietveld method and X-ray diffraction	
Área de concentração:		Física Experimental e Aplicada	
Data defesa: (dd/mm/aaaa)		12/08/2015	
Programa de Pós-Graduação:		Programa de Pós-Graduação em Física	
Orientador (a):		Prof. Dr. Adolfo Franco Junior	
E-mail:		afrancojunior@gmail.com	
Co-orientador (a):*			
E-mail:			

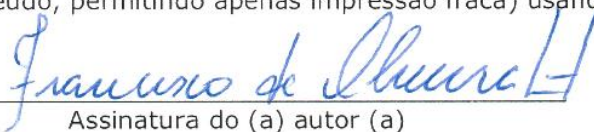
*Necessita do CPF quando não constar no SisPG

3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF ou DOC da tese ou dissertação.

O sistema da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações garante aos autores, que os arquivos contendo eletronicamente as teses e ou dissertações, antes de sua disponibilização, receberão procedimentos de segurança, criptografia (para não permitir cópia e extração de conteúdo, permitindo apenas impressão fraca) usando o padrão do Acrobat.



 Assinatura do (a) autor (a)

Data: 10 / 11 / 2015

¹ Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Caracterização Estrutural e
Magnética do Compósito Cerâmico
ZnO – CoFe₂O₄**

Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física com ênfase em Física de Materiais.

Francisco de Oliveira Neto
Orientador: Adolfo Franco Júnior

Goiânia
2015

Ficha catalográfica elaborada automaticamente
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob orientação do Sibi/UFG.

de Oliveira Neto, Francisco

Caracterização Estrutural e Magnética do Compósito Cerâmico ZnO –
CoFe₂O₄ [manuscrito] / Francisco de Oliveira Neto. - 2015.
xiii, 91 f.

Orientador: Prof. Dr. Adolfo Franco Júnior.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de
Física (IF) , Programa de Pós-Graduação em Física, Goiânia, 2015.

Bibliografia. Apêndice.

Inclui lista de figuras, lista de tabelas.

1. anisotropia magnética. 2. difração de raios-X. 3. método de
Rietveld. 4. lei de aproximação para saturação magnética. I. Franco
Júnior, Adolfo, orient. II. Título.

DEDICATÓRIA

A Deus, pela dádiva da vida.

Aos Meus Pais, pelos ensinamentos de vida.

À minha amada esposa Fernanda, por sermos um só.

A toda minha grande família.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Adolfo Franco Júnior, por ceder oportunidade de trabalharmos juntos e pelos inúmeros ensinamentos na pesquisa.

A todo o Grupo de Física de Materiais da UFG, docentes e discentes, que sempre contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos laboratórios multiusuários da UFG, Central Analítica e LabMic pela disponibilidade de realização das análises.

A todos do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás por trabalhar sempre buscando a excelência acadêmica.

A UFG, Capes, CNPq e FUNAPE pelos recursos financeiros concedidos para este projeto.

RESUMO

Materiais multiferróicos que exibem simultaneamente duas ou mais propriedades físicas têm cada vez mais suscitado o interesse da comunidade científica e tecnológica para o desenvolvimento de novos materiais multifuncionais. Objetivou-se discutir todas as etapas de fabricação e caracterização morfológica, estrutural e magnética de um compósito multifuncional contendo óxido de zinco e ferrita de cobalto. Assim, foram realizados estudos sobre as fases das amostras de ZnO, CoFe_2O_4 e o compósito ($0,80\text{ZnO}+0,20\text{CoFe}_2\text{O}_4$) iniciados pela síntese de pós nanométricos por via de reação de combustão. Os compostos estudados foram sinterizados em diferentes temperaturas (1100 e 1250°C) obtendo densidades relativas próximas a 90% das densidades teóricas. Foram efetuadas análises por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva, difratometria de raio-X e magnometria de amostra vibrante. As medidas de propriedades magnéticas foram realizadas à temperatura ambiente (22°C) e em função da temperaturas (22°C à 700°C) (altas temperaturas). Em todas as amostras estudadas foi verificada a formação de estruturas cerâmicas, mantendo a estequiometria dos compostos químicos propostos e possivelmente a formação de uma ferrita mista de zinco e cobalto para as amostras do compósito. Para a amostra do compósito sinterizada a 1250°C verificou-se também a formação de óxido de zinco cúbico. O comportamento magnético e a anisotropia magnética das amostras foram similares, entretanto diferenças significativas foram observadas nos valores obtidos da temperatura de Curie, do campo coercitivo e do momento magnético total, podendo supor origens magnéticas diferentes para o CoFe_2O_4 e o compósito de $0,80\text{ZnO}+0,20\text{CoFe}_2\text{O}_4$ devido a formação de uma ferrita mista.

Palavras-chaves: anisotropia magnética, difração de raios-X, método de Rietveld e lei de aproximação para saturação magnética.

ABSTRACT

Multiferroic materials that simultaneously exhibit two or more physical properties have increasingly raised the interest of the scientific and technological community to develop new multifunctional materials. The discuss all stages of manufacturing, morphological, structural and magnetic characterization of a multifunctional composite containing zinc oxide and cobalt ferrite. Thus, studies of ZnO, and the CoFe_2O_4 composite (0,80ZnO+0,20 CoFe_2O_4) initiated by the synthesis of nanosized powders by combustion reaction phases were performed. The compounds studied were sintered at different temperatures (1100 to 1250°C) to obtain relative density near to 90% of the theoretical density. Analysis by scanning electron microscopy, spectroscopy energy dispersive, vibrating sample magnometry and diffraction ray-X were made. Measurements of magnetic properties were conducted at room temperature (22°C) and high temperature (22°C to 700°C). In the samples, formation of ceramic structures was verified, the stoichiometry of the proposed chemical compounds was maintained and possibly the formation of a mixed zinc and cobalt ferrite to composite samples. In the sample of the composite sintered at 1250°C there was the formation of cubic zinc oxide. The magnetic behavior and magnetic anisotropy of the samples were similar, however, significant differences were observed in the values of the Curie temperature, coercive field, can assume different origins for the magnetic CoFe_2O_4 and the composite (0,80ZnO+0,20 CoFe_2O_4) due, perhaps to the formation of a mixed ferrite.

Keywords: approach law for magnetic saturation, magnetic anisotropy, Rietveld method and X-ray diffraction.

SUMÁRIO

RESUMO	V
ABSTRACT	VI
SUMÁRIO	VII
LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS	XIII
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo Geral.....	3
2.2 Objetivos Específicos	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Compósitos	4
3.2 Trabalhos Relacionados.....	5
4 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	7
4.1 Teoria Magnética dos Materiais.....	7
4.1.1 Magnetismo dos Materiais	8
4.1.2 Anisotropia Magnética	11
4.1.3 Lei de Aproximação para a Saturação Magnética	13
4.2 Materiais	15
4.2.1 Ferrita de Cobalto	15
4.2.2 Óxido de Zinco	19
5 METODOLOGIA	24
5.1 Sintetização: Produção dos Pós Precursores.....	24
5.2 Sinterização: Produção dos Compósitos Cerâmicos	26
5.2.1 Conformação e Prensagem dos Pós	26
5.2.2 Tratamento Térmico: Sinterização.....	27
5.3 Métodos de Caracterização	28
5.3.1 Caracterização Física: Densidade	28
5.3.2 Análise Estrutural: Difração de Raios-X.....	29
5.3.3 Análise Morfológica: Microscopia Eletrônica de Varredura.....	29
5.3.4 Caracterização Magnética: Magnetometria de Amostra Vibrante	29
6 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES	30
6.1 Materiais	31
6.1.1 Pós Nanométricos	31

6.1.2	Obtenção das Cerâmicas	32
6.2	Caracterização	34
6.2.1	Densidade	34
6.2.2	Caracterização Estrutural	35
6.2.3	Composição Química (EDS)	37
6.2.4	Composição Estrutural (DRX)	39
6.3	Propriedades magnéticas	54
6.3.1	Medidas de Magnetização à Temperatura Ambiente	54
6.3.2	Medidas de Magnetização em Altas Temperaturas	57
7	CONCLUSÕES	82
	REFERÊNCIAS	83
	APÊNDICE.....	90

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Principais arranjos macroscópicos dos compósitos: (a) particulado; (b) reforçado por fibras; (c) estrutural laminado.	5
Figura 4.1 Ciclo de histerese de um material magnético, onde H é o campo magnético aplicado e M é a magnetização do material (Mathew <i>et al.</i> , 2007).....	9
Figura 4.2 Curvas de magnetização do CoFe_2O_4 para cada um dos vetores na estrutura cúbica (Cullity <i>et al.</i> , 2009).	12
Figura 4.3 Rotação devido a magnetização e contra a anisotropia magnética (Chikazumi, 1997).	13
Figura 4.4 Representação dos sítios tetraédricos (a) e octaédricos (b) da estrutura de espinélio constituída de oito fórmulas mínimas (c) e (d) (Cullity <i>et al.</i> , 2009).....	16
Figura 4.5 Representação dos momentos magnéticos da ferrita de cobalto de estrutura espinélio inversa $(\text{Fe})^{\text{A}}[\text{CoFe}]^{\text{B}}\text{O}_4$. Note que a magnetização da ferrita de cobalto é devido aos íons de Co^{2+} que possui $3\mu_{\text{B}}$	17
Figura 4.6 Microestrutura da ferrita de cobalto sinterizada a 1300°C por 2 horas, densidade aparente obtida 91% (Brito <i>et al.</i> , 2012).....	18
Figura 4.7 Representação das estruturas cristalinas do ZnO: (a) cúbico <i>rocksalt</i> , (b) cúbico <i>zinc belend</i> , e (c) hexagonal wurtzita, em que os átomos de Zn estão representados em cinza e os átomos de O em preto.....	20
Figura 4.8 Estrutura cristalina do óxido de zinco hexagonal (Escudero <i>et al.</i> , 2011).....	21
Figura 4.9 Representação gráfica da corrente em função da voltagem para comportamento não linear (não-ôhmico) e linear (ôhmico) (Clark, 1999).	21
Figura 4.10 Representação de um varistor e a curva característica da relação entre corrente e voltagem.....	22
Figura 4.11 Gráfico característico de varistores à base de matriz ZnO com diferentes proporções de dopante: (A) 1%, (B) 5% e (C) 10% em mol de Bi_2O_3 (Eda, 1989).	22
Figura 4.12 (a) Micrografia de MEV da amostra de 97,4% de ZnO e 2,6% de $(\text{Pr}_6\text{O}_{11}+\text{Nd}_2\text{O}_3+\text{Co}_3\text{O}_4+\text{Cr}_2\text{O}_3)$; (b) destaque na região do contorno do grão. Z é o contorno de grãos e X são os grãos de óxido de zinco (Furtado <i>et al.</i> , 2005).	23
Figura 5.1 Estágios da reação de combustão; (a) solução de nitratos, combustível e água; (b) liberação de gases; (c) queima; (d) óxido produzido (Franco Jr. <i>et al.</i> , 2009).	25
Figura 6.1 Fluxograma das etapas necessárias para a obtenção das cerâmicas.	30
Figura 6.2 Amostras nano-particuladas obtidas por reação de combustão.....	31

Figura 6.3 Rampas de aquecimento, patamar e resfriamento dos programas de sinterização utilizados.....	33
Figura 6.4 Cerâmicas de ZnO, CoFe ₂ O ₄ e ZnO, CoFe ₂ O ₄ sinterizadas à 1250°C por 6 horas.....	33
Figura 6.5 Micrografia obtida por MEV (com aumento de 5000 vezes) da amostra de CoFe ₂ O ₄ 1250°C.....	36
Figura 6.6 Micrografia obtida por MEV (com aumento de 5000 vezes) da amostra de ZnO 1250°C.....	36
Figura 6.7 Micrografia obtida por MEV (com aumento de 5000 vezes) da amostra de 0,80ZnO+0,20CoFe ₂ O ₄ 1250°C.....	37
Figura 6.8 Espectro de energia obtido por EDS da amostra de ZnO sinterizado a 1250°C.....	38
Figura 6.9 Espectro de energia obtido por EDS de CoFe ₂ O ₄ sinterizado a 1250°C.....	38
Figura 6.10 Espectro de energia obtido por EDS para o compósito 0,80ZnO+0,20CoFe ₂ O ₄ 1250°C.....	38
Figura 6.11 Difratomogramas de raio-X das amostras de CoFe ₂ O ₄ e a carta de referência do CoFe ₂ O ₄ cúbica.....	40
Figura 6.12 Difratomogramas de raio-X das amostras de CoFe ₂ O ₄ e a carta de referência do CoFe ₂ O ₄ cúbica evidenciando o pico de maior intensidade (311) e as diferentes larguras a meia altura.....	40
Figura 6.13 Resultados dos refinamentos das amostras de CoFe ₂ O ₄ : (a) sem tratamento térmico; (b) sinterizada à 1100°C; (c) sinterizada à 1250°C.....	42
Figura 6.14 Difratomogramas de raio-X das amostras de ZnO e a carta de referência do ZnO hexagonal wurtzita.....	44
Figura 6.15 Difratomogramas de raio-X das amostras de ZnO e a carta de referência do ZnO hexagonal wurtzita evidenciando o pico mais proeminente (101) e a largura a meia altura.....	44
Figura 6.16 Resultados dos refinamentos das amostras de ZnO: (a) sem tratamento térmico; (b) sinterizada à 1100°C; (c) sinterizada à 1250°C.....	46
Figura 6.17 Difratomogramas de raio-X das amostras do compósito e as cartas de referência do CoFe ₂ O ₄ cúbica e ZnO hexagonal.....	48
Figura 6.18 Ampliação dos picos mais proeminentes do difratogramas de raio-X das amostras do compósito e as cartas de referência do CoFe ₂ O ₄ cúbica e ZnO hexagonal.....	48
Figura 6.19 Resultados dos refinamentos das amostras do compósito. (a) sinterizada à 1100°C; (b) sinterizada à 1250°C.....	50
Figura 6.20 Curvas de magnetização para as amostras de CoFe ₂ O ₄ à temperatura ambiente.....	54
Figura 6.21 Região central das curvas de magnetização para as amostras de CoFe ₂ O ₄ à temperatura ambiente.....	54

Figura 6.22 Curvas de magnetização para as amostras de 0,80ZnO+0,20CoFe ₂ O ₄ à temperatura ambiente.....	56
Figura 6.23 Região central das curvas de magnetização para as amostras de 0,80ZnO+0,20CoFe ₂ O ₄ à temperatura ambiente.	56
Figura 6.24 Variação da magnetização com a temperatura para as amostras cerâmicas: (a) ferrita de cobalto; (b) compósito (o pontilhado apenas interliga os pontos experimentais).	58
Figura 6.25 Variação do inverso da susceptibilidade com a temperatura para as amostras cerâmicas: (a) ferrita de cobalto; (b) compósito.	59
Figura 6.26 Curvas de histereses em diferentes temperaturas da amostra de CoFe ₂ O ₄ sinterizada à 1100°C: (a) curva de magnetização total da amostra; (b) região central da curva de magnetização.....	63
Figura 6.27 Curvas de histereses em diferentes temperaturas da amostra de CoFe ₂ O ₄ sinterizada à 1250°C: (a) curva de magnetização total da amostra; (b) região central da curva de magnetização.....	64
Figura 6.28 Curvas de histereses em diferentes temperaturas da amostra de 0,80ZnO+0,20CoFe ₂ O ₄ sinterizada à 1100°C: (a) curva de magnetização total da amostra; (b) região central da curva de magnetização.	65
Figura 6.29 Curvas de histereses em diferentes temperaturas da amostra de 0,80ZnO+0,20CoFe ₂ O ₄ sinterizada à 1250°C: (a) curva de magnetização total da amostra; (b) região central da curva de magnetização.	66
Figura 6.30 Variação da magnetização de saturação em função da temperatura para as amostras cerâmicas de ferrita de cobalto (a) e do compósito (b) (o pontilhado apenas interliga os pontos experimentais).	68
Figura 6.31 Efeito do momento magnético devido a adição de Zn nas ferrita de manganês, cobalto e níquel (Cullity <i>et al.</i> , 2009).....	69
Figura 6.32 Relação do momento magnético com a temperatura para CoFe ₂ O ₄ e no compósito considerando somente as moléculas de CoFe ₂ O ₄ (o pontilhado apenas interliga os pontos experimentais).	70
Figura 6.33 Variação da magnetização de remanescência em função da temperatura para a amostra de ferrita de cobalto (a) e do compósito (b) (o pontilhado apenas interliga os pontos experimentais).	71
Figura 6.34 Variação do campo coercitivo em função da temperatura para a amostra de ferrita de cobalto (a) e do compósito (b) (o pontilhado apenas interliga os pontos experimentais).	72
Figura 6.35 Variação da magnetização de saturação com a temperatura, obtidos por extrapolação (em preto, histerese) e pelo ajuste da curva da constante de anisotropia (em vermelho, Lei de	

<i>Approach</i>) para as amostras de ferrita de cobalto à 1100°C (a) e 1250°C (b) (o pontilhado apenas interliga os pontos experimentais).....	74
Figura 6.36 Variação da magnetização de saturação com a temperatura, obtidos por extrapolação (em preto, histerese) e pelo ajuste da curva da constante de anisotropia (em vermelho, Lei de <i>Approach</i>) para as amostras de composto à 1100°C (a) e 1250°C (b) (o pontilhado apenas interliga os pontos experimentais).....	75
Figura 6.37 Ajuste exponencial à curva de K_1 versus T para a ferrita de cobalto sinterizadas à 1100°C (a) e 1250°C (b).....	76
Figura 6.38 Ajuste exponencial à curva de K_1 versus T para o composto sinterizados à 1100°C (a) e 1250°C (b).....	77
Figura 6.39 Constante de anisotropia magnética versus temperatura das amostras de ferrita de cobalto e o composto considerando apenas a quantidade de ferrita de cobalto na matriz.	78
Figura 6.40 Ilustração da configuração estrutural do composto de ferrita de cobalto (azul) e óxido de zinco (amarelo) antes (pó) e depois (cerâmica) da sinterização.	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 Comportamento magnético (Mathew <i>et al.</i> , 2007).	10
Tabela 4.2 Propriedades da ferrita de cobalto para o bulk (Cullity <i>et al.</i> , 2009).	18
Tabela 4.3 Propriedades do óxido de zinco (Özgür <i>et al.</i> , 2005; Norton <i>et al.</i> , 2004).....	19
Tabela 6.1 Valores de densidades experimentais (ρ_{ex}), teóricos (ρ_t) e relativos (ρ_{re}) das cerâmicas obtidas com temperatura de sinterização de 1100° e 1250°C e tempo de 6 horas.....	34
Tabela 6.2 Concentrações molares dos elementos, zinco, ferro e cobalto nas cerâmicas sinterizadas a 1250°C.	39
Tabela 6.3 Parâmetros de estrutura cristalina obtidos pelo refinamento das amostras de $CoFe_2O_4$	43
Tabela 6.4 Parâmetros de estrutura cristalina obtidos pelo refinamento das amostras de ZnO....	47
Tabela 6.5 Parâmetros obtidos pelo refinamento das amostras do compósito.....	51
Tabela 6.6 Parâmetros estruturais da ferrita de cobalto, óxido de zinco e do compósito.....	53
Tabela 6.7 Parâmetros magnéticos da ferrita de cobalto.	55
Tabela 6.8 Parâmetros magnéticos do compósito.	57
Tabela 6.9 Temperatura de Curie (T_c) para a ferrita de cobalto e o compósito sinterizados.	59
Tabela 6.10 Parâmetros da estrutura espinélio para a ferrita de cobalto e o compósito.	62
Tabela 6.11 Comparação parâmetros magnéticos e estruturais da ferrita de cobalto e do compósito.....	69
Tabela 6.12 Ajuste exponencial das curvas de K_1 versus T para a ferrita de cobalto e o compósito.....	78
Tabela 6.13 Parâmetros magnéticos da ferrita de cobalto e do compósito.....	80

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A integração entre a nanociência e materiais compósitos podem induzir multifunções que compósitos e nanoestruturas, isoladamente, não poderiam apresentar (Nan *et al.*, 2008). Estas propriedades são devidas, geralmente, pelo maior contato entre as estruturas e, conseqüentemente, pelas maiores interações entre seus diferentes componentes. Assim, materiais nanocompósitos podem apresentar propriedades melhoradas e, também, novas funcionalidades que não estavam disponíveis nas estruturas separadamente (Gajewicz *et al.*, 2012; Gubin, 2009; Newnham, 2005; Eerenstein *et al.*, 2006; Nan *et al.*, 2008; Gibson, 2010).

Sendo assim, materiais como a ferrita de cobalto e o óxido de zinco são amplamente estudados devido a suas propriedades individuais relevantes e são promissores materiais compósitos multifuncionais (Nan *et al.*, 2008; Costa *et al.*, 2007; Zheng *et al.*, 2012).

A ferrita de cobalto é um material ferrimagnético exibindo alta anisotropia cristalina ($K_1 = 2,0 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$) e coercividade ($H_c = 1,42 \text{ kOe}$), magnetização de saturação ($M_s = 425 \text{ emu/cm}^3$), elevada estabilidade química, elevada temperatura de Curie ($T_c = 793 \text{ K}$); e quando utilizada como uma das fases do compósito pode apresentar efeitos magnetoelétricos (Spaldin *et al.*, 2005; Bibes *et al.*, 2008; Cullity *et al.*, 2009).

Por outro lado, o óxido de zinco é um semiconductor intrínseco do tipo-*n* com gap de energia largo ($E_g = 3,37 \text{ eV}$) (Chen *et al.*, 2004) e com propriedades aplicáveis a novas tecnologias como ótica e eletrônica (Costa *et al.*, 2007; Shih *et al.*, 2012). Quando sinterizado apresenta propriedades varistóricas cujo coeficiente não ôhmico varia entre 20 até 100, dependendo do dopante (Wong, 1980). O óxido de zinco quando associado com outros materiais pode apresentar efeitos piezoelétricos, magnetoresistivos e magnetoópticos (Zheng *et al.*, 2012; Mohamed *et al.*, 2010; Özgür, 2005).

Com isso, a combinação da ferrita de cobalto e do óxido de zinco pode apresentar diferentes propriedades, como, por exemplo: o efeito magnetoelétrico (Zheng *et al.*, 2012; Wilson *et al.*, 2012; Winkler *et al.*, 2012), o magnetoóptico (Volk *et al.*, 1994; Qi *et al.*, 2004), a magnetostricção (Somaiah *et al.*, 2012) e a magnetoresistência (Clavel *et al.*, 2010; Li *et al.*,

2014). Estas propriedades irão depender, dentre outros fatores, do método de síntese utilizado.

Até o presente momento não há relatos na literatura sobre as propriedades de cerâmicas produzidas a partir de compósitos nanoparticulados de $(1-x)\text{ZnO}+x\text{CoFe}_2\text{O}_4$. Todavia, alguns estudos em pós nanométricos de $(1-x)\text{ZnO}+x\text{CoFe}_2\text{O}_4$ já foram realizados (Castro, 2013; Castro *et al.*, 2015). Foram estudadas as propriedades estruturais do nanocompósito $(1-x)\text{ZnO}+x\text{CoFe}_2\text{O}_4$ em diferentes concentrações das fases através de difração de raio-X, espectroscopia Mössbauer e espectroscopia Raman. Foi observado que as fases se mantiveram íntegras, mesmo após tratamentos térmicos em temperaturas iguais a 1100°C. Também, foi verificado que ocorreu troca iônica entre as fases CoFe_2O_4 e ZnO em alguns conjuntos de amostras.

Neste trabalho foi realizado o estudo das propriedades estruturais e magnéticas do compósito cerâmico $0,80\text{ZnO}+0,20\text{CoFe}_2\text{O}_4$. O estudo do compósito cerâmico com esta estequiometria foi escolhido por ser o ponto máximo no qual tem-se uma matriz não magnética (ZnO) em uma fase dispersa magnética (CoFe_2O_4), previamente estudados na fase de pós nanométricos. Sendo assim, as relações entre propriedades magnéticas e a temperatura de sinterização e, também, as trocas iônicas entre as fases de ZnO e CoFe_2O_4 podem ocorrer de modo diferente. Pois, as interações ocorridas na sinterização de cerâmicas são diferentes das interações ocorridas devido ao tratamento térmico realizado nas amostras em pó.

A presente dissertação foi estruturada em capítulos, de forma que são apresentados no Capítulo 2 os objetivos a serem alcançados com a execução dessa pesquisa; no Capítulo 3, uma revisão literária sobre as propriedades físicas dos materiais compósitos e os materiais associados; no Capítulo 4, estudo sobre os materiais, seu desenvolvimento e técnicas experimentais utilizadas no trabalho; no Capítulo 5, os resultados obtidos e as discussões geradas a partir de análise dos dados; e no Capítulo 6, a conclusão sobre a nova cerâmica desenvolvida.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral desta dissertação é realizar a sinterização, caracterização estrutural e estudar as propriedades magnéticas a temperatura ambiente e em altas temperaturas (de 22°C até 700°C) do compósito cerâmico constituído por 80% em mol de óxido de zinco e 20% em mol de ferrita de cobalto ($0,80\text{ZnO}+0,20\text{CoFe}_2\text{O}_4$).

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar, separadamente, via reação de combustão os compostos de ferrita de cobalto e óxido de zinco em dimensões nanométricas;
- Obter cerâmicas densas de ferrita de cobalto, do óxido de zinco e do compósito em diferentes temperaturas de sinterização (1100°C e 1250°C) a partir dos compostos de ferrita de cobalto e óxido de zinco;
- Caracterizar a estrutura física e química dos compostos obtidos por meio de difração de raios-X;
- Identificar os elementos químicos e suas estequiometrias presentes nos compósitos formados por meio de espectroscopia de energia dispersiva;
- Analisar a microestrutura das cerâmicas pela microscopia eletrônica de varredura;
- Caracterizar o comportamento magnético das amostras por meio de magnetometria de amostra vibrante a temperatura ambiente (22°C) e a altas temperaturas (22°C à 700°C);
- Interpretar e relacionar os dados obtidos a modelos teóricos.

CAPÍTULO 3

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada uma breve revisão sobre materiais compósitos e uma revisão dos trabalhos já publicados sobre materiais compósitos de óxido de zinco e ferrita de cobalto.

3.1 Compósitos

Materiais que contém em sua estrutura duas fases diferentes são classificados como materiais compósitos, que também podem ser classificados como dispositivos multifuncionais. As propriedades das fases podem ser somadas dependendo da interação entre seus componentes. Estes dispositivos multifuncionais têm sido amplamente estudados devido as suas diversas aplicações tecnológicas (Nan *et al.*, 2008; Gibson, 2010; Eerenstein *et al.*, 2006). Por exemplo, leitor de disco rígido e materiais de alta resistência mecânica.

Os materiais compósitos são formados pela associação de dois ou mais materiais com diferentes composições, sendo a mais abundante chamada de matriz e a menos abundante a fase dispersa. As propriedades do compósito dependem de propriedades físicas e de fatores inerentes à forma das fases dos constituintes. Os materiais mais utilizados como constituintes da matriz são óxidos ou polímeros, estes conferem estrutura ao material compósito. A fase dispersa pode apresentar diferentes formas físicas (Figura 3.1), sendo a classificação mais geral feita em três categorias: compósitos particulados, compósitos de fibras e compósitos laminados. A combinação dos materiais depende da aplicação específica do compósito, podendo ajustar fatores como: resistência mecânica e densidade. A Figura 3.1 ilustra os tipos de categorias, onde a matriz está em branco e a fase dispersa em azul (Altenbach *et al.*, 2004).

As propriedades dos compósitos são, portanto, funções das propriedades das fases dos constituintes, das suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa (forma, distribuição e orientação das partículas). Em geral, os constituintes da fase dispersa dos compósitos proporcionam maior resistência mecânica e rigidez, além de introduzirem novas propriedades ao material formado e, também, a escolha da geometria da fase dispersa está

relacionada com o grau de interação que ocorrerá entre a matriz e a fase dispersa (Altenbach *et al.*, 2004).

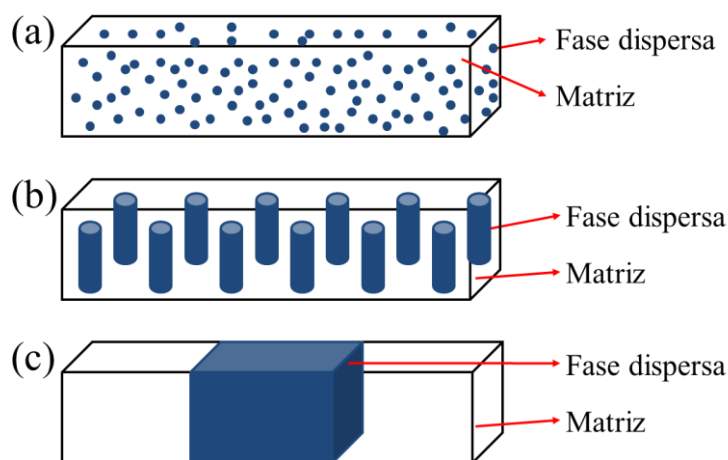


Figura 3.1 Principais arranjos macroscópicos dos compósitos: (a) particulado; (b) reforçado por fibras; (c) estrutural laminado.

3.2 Trabalhos Relacionados

O compósito de óxido de zinco e ferrita de cobalto foram estudados por Zhou *et al.* 2008 e Zhang *et al.* 2009 com diferentes métodos de síntese (reação no estado sólido, coprecipitação), arranjos estruturais ($\text{Co}_{1+x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$, estruturas do tipo core-shell) e variação nas proporções das fases ($x = 0,0 - 0,4$ mol). Os resultados obtidos por Zhou *et al.* 2008 para a $\text{Co}_{1+x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$ mostram que ocorreu decréscimo no parâmetro a da estrutura cristalina do CoFe_2O_4 devido a dopagem de ZnO e, conseqüentemente, o ajuste dos íons de Co^{2+} no sítio octaédrico. No trabalho de Zhang *et al.* 2009 obteve-se estruturas de CoFe_2O_4 -ZnO do tipo core-shell (ferrita de cobalto revestida por óxido de zinco) em dimensões nanométricas ($d \sim 30$ nm) e com magnetização de saturação 8,99 emu/g.

Em diversos trabalhos foi possível verificar que estruturas similares ao compósito de $(1-x)\text{ZnO}+x\text{CoFe}_2\text{O}_4$ podem apresentar diferentes efeitos, dependendo do método de síntese e processamento utilizados, tais como: magnetoelétrico (Zheng *et al.*, 2012; Wilson *et al.*, 2012; Winkler *et al.*, 2012), magnetoóptico (Volk *et al.*, 1994; Qi *et al.*, 2004), magnetostricção (Somaiah *et al.*, 2012), magnetoresistência (Clavel *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2014).

A combinação das fases de óxido de zinco e a ferrita de cobalto, formando o compósito $(1-x)\text{ZnO}+x\text{CoFe}_2\text{O}_4$, já estudados em nosso grupo de pesquisa. Foram estudadas as alterações das propriedades magnéticas do compósito $(1-x)\text{ZnO}+x\text{CoFe}_2\text{O}_4$ de acordo com a variação da porcentagem de fase dispersa inserida na matriz e da temperatura de sinterização dos compósitos. Foi observado que para a amostra $0,80\text{ZnO}+0,20\text{CoFe}_2\text{O}_4$, ocorreu a dependência

das propriedades magnéticas com a temperatura do tratamento térmico, este efeito não foi observado nas outras amostras.

Foi estudado também, o compósito nanoparticulado estruturalmente, utilizando técnicas de difração de raios-X, espectroscopia Raman e Mössbauer para caracterizar as interações ocorridas no compósito $(1-x)\text{ZnO}+x\text{CoFe}_2\text{O}_4$ conforme a temperatura de sinterização. Neste estudo, foi observado que ocorreu troca iônica entre as fases de ZnO e CoFe_2O_4 e que esta dinâmica está relacionada com a concentração relativa de fases no compósito e com a temperatura de recozimento (Castro, 2013). Contudo, a utilização do compósito nanoestruturado de ZnO e CoFe_2O_4 para a formação de cerâmicas densas ainda não foi relatado na literatura.

O óxido de zinco é utilizado na indústria eletrônica como semicondutor intrínseco do tipo- n (Chen *et al.*, 2004). Se sinterizado apresenta propriedades varistóricas e piezoeletricidade (Wong, 1980; Özgür, 2005). Quando é uma das fases do compósito, este pode apresentar efeitos magneto-resistivos e magneto-óticos (Zheng *et al.*, 2012; Mohamed *et al.*, 2010). Vale ressaltar que a técnica de fabricação de óxido de zinco nanoestruturado já foi bem estudada pelo nosso grupo de pesquisa com diversos trabalhos publicados (Franco Junior *et al.*, 2014; Franco *et al.*, 2013).

Por outro lado, a ferrita de cobalto é um material ferrimagnético duro, exibindo anisotropia magnética cristalina ($2,0 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$), magnetização de saturação (425 emu/cm^3), sendo estável quimicamente (Cullity *et al.*, 2009). A ferrita de cobalto quando utilizada como uma das fases do compósito pode apresentar efeitos magnetoelétricos (Spaldin *et al.*, 2005; Bibes *et al.*, 2008). A obtenção desta ferrita nanoparticulada já é estudada pelo grupo, tendo, experiência em síntese, caracterização estrutural e magnética (Franco Jr. *et al.*, 2009; Franco *et al.*, 2007; Franco *et al.*, 2011).

Assim, um estudo sobre a cerâmica obtida através do compósito $0,80\text{ZnO}+0,20\text{CoFe}_2\text{O}_4$ é relevante visto que as partículas passam de dimensões nanométricas (o compósito nanométrico) para dimensões micrométricas (o compósito cerâmico). Isto é, as partículas do compósito crescem três ordens de grandeza podendo assim ocorrer mudanças nas propriedades deste novo material. As relações entre propriedades magnéticas e temperatura de sinterização podem ser diferentes devido as trocas iônicas entre as fases de ZnO e CoFe_2O_4 que podem ocorrer, por exemplo, íons de Zn^{2+} substituírem parcialmente os íons de Co^{2+} na ferrita de cobalto, formando uma ferrita mista de zinco e cobalto.

CAPÍTULO 4

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo serão apresentados conceitos físicos relevantes para a compreensão das propriedades físicas. Será apresentada também uma revisão das propriedades física e química da ferrita de cobalto e do óxido de zinco que foram utilizados nesta dissertação.

4.1 Teoria Magnética dos Materiais

As propriedades magnéticas dos materiais têm origem em seus átomos, por serem dipolos magnéticos. O magnetismo macroscópico é decorrente do somatório dos dipolos magnéticos intrínsecos devido ao spin do elétron. Se um campo magnético externo for aplicado em um material, os momentos magnéticos dipolares tendem a alinhar com este campo, nesta configuração o material torna-se magnetizado. A origem do momento magnético é dada pelo movimento orbital do elétron em torno do núcleo (Chikazumi, 1997).

Com isso, a intensidade de magnetização $|\vec{M}|$, em nível macroscópico, é definida como o momento magnético total (μ_T) dos dipolos por unidade de volume (V), conforme a equação:

$$|\vec{M}| = \frac{\mu_T}{V}, \quad 4.1$$

onde a unidade da magnetização é dada por (emu/cm^3), de modo geral temos:

$$\vec{M} = \lim_{\Delta v \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta v} \sum_i \vec{\mu}_i, \quad 4.2$$

onde Δv é o volume do material e $\vec{\mu}_i$ o momento de dipolo magnético. Do ponto de vista macroscópico, todos os efeitos magnéticos podem ser descritos adequadamente em termos de \vec{M} . Porém, o momento magnético de um átomo isolado pode ser escrito como:

$$\vec{\mu} = -g\mu_B\vec{J}, \quad 4.3$$

onde g é o fator de Landé, μ_B é o magnéton de Bohr e \vec{J} o momento angular total do átomo. O magnéton de Bohr é definido como:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}. \quad 4.4$$

Sendo e a carga do elétron, \hbar a constante de Planck e m a massa do elétron. Sendo assim, o valor numérico é $\mu_B = 9,27 \times 10^{-24}$ J/T.

No vácuo, o campo magnético produz uma indução magnética que é dada por $\vec{B} = \mu_0\vec{H}$. Caso o espaço esteja preenchido com outro material, no qual a magnetização induzida seja $\mu_0\vec{M}$, a indução total é igual a:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}), \quad 4.5$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo, \vec{H} o campo magnético aplicado e \vec{M} é a magnetização do material.

Na presença de um campo magnético \vec{H} , os momentos magnéticos dentro de um material tendem a se tornar alinhados com o campo magnético e somar seus próprios campos magnéticos, o termo $\mu_0\vec{M}$ é uma medida desta contribuição e a magnitude de \vec{M} é proporcional ao campo magnético aplicado dado por:

$$\vec{M} = \chi\vec{H}, \quad 4.6$$

onde χ é a suscetibilidade magnética e pode ser escrita como $\chi = \mu_r - 1$, onde μ_r é a permeabilidade relativa do material.

4.1.1 Magnetismo dos Materiais

Os materiais são classificados pela sua resposta magnética na presença de um campo magnético. A aplicação de um campo magnético suficientemente grande faz com que o momento magnético total do material se alinhe com o campo, assim, o valor máximo da magnetização obtida neste estado é chamado de magnetização de saturação (M_s). O decréscimo do campo aplicado faz com que alguns spins deixem de estar alinhados com o campo magnético, assim, diminuindo a magnetização total. Em materiais ferromagnéticos um momento magnético residual permanece mesmo com o campo nulo. O valor de magnetização no campo nulo é

chamado de magnetização remanescente (M_r). O campo coercitivo (H_c) é o campo magnético necessário para anular a magnetização do material. A temperatura de Curie (T_c) é a temperatura na qual um material ferromagnético perde as propriedades magnéticas tornando-se um material paramagnético, entretanto, este efeito é reversível. (Cullity *et al.*, 2009; Smit *et al.*, 1959).

Os parâmetros magnéticos obtidos em medidas de propriedades magnéticas estão ilustrados esquematicamente em num ciclo de histerese (Cullity *et al.*, 2009) (a magnetização do material em função do campo aplicado) que pode ser observado na Figura 4.1.

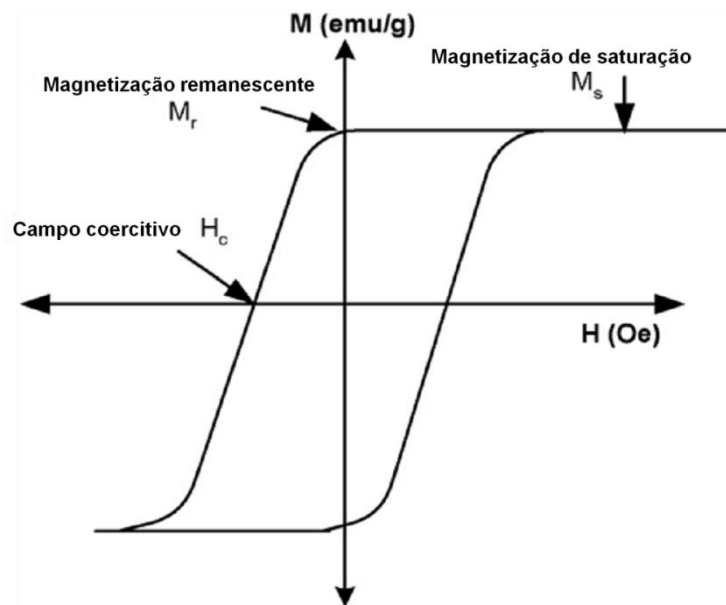



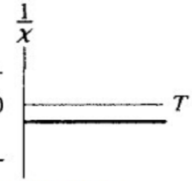
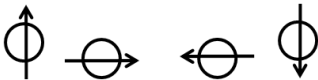
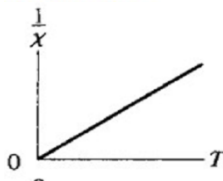

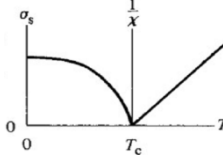

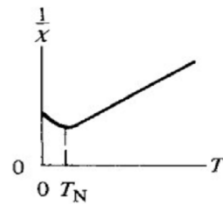

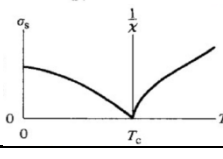
Figura 4.1 Ciclo de histerese de um material magnético, onde H é o campo magnético aplicado e M é a magnetização do material (Mathew *et al.*, 2007).

Os materiais magnéticos podem ser divididos em classes de acordo com a orientação de seus momentos magnéticos em relação ao campo magnético externo aplicado, como representado pela Tabela 4.1. Estas classes são: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos (Cullity *et al.*, 2009; Mathew *et al.*, 2007).

O diamagnetismo é uma forma fraca e não permanente de magnetismo, observado somente na presença de campo magnético externo aplicado sobre a amostra. O efeito diamagnético é induzido pela mudança de direção do movimento orbital eletrônico na presença de campo magnético externo aplicado. O momento magnético resultante deste material é pequeno e sua direção é contrária à direção do campo aplicado. Sendo assim, se estes materiais forem submetidos a um campo magnético terão resposta magnética (magnetização) negativa, ou seja, contrária ao campo aplicado.

Em alguns materiais os átomos possuem momento de dipolo resultante não nulo devido à presença de elétrons desemparelhados, este efeito é chamado paramagnetismo. Assim, se não existir campo magnético externo aplicado no material, os momentos magnéticos presentes estarão em direções aleatórias, logo, o momento magnético total será nulo. Porém, se existir um campo magnético externo o material se alinhará paralelamente ao campo aplicado.

Tabela 4.1 Comportamento magnético (Mathew *et al.*, 2007).

	Classificação	Representação dos momentos do spin	Susceptibilidade magnética
Sem domínios	Diamagnetismo	 <p>Momento individual nulo, alinhamento contrário ao campo</p>	
	Paramagnetismo	 <p>Momentos desalinhados, alinhamento com o campo</p>	
Formação espontânea de domínios	Ferromagnetismo	 <p>Momentos individuais dos átomos alinhados</p>	
	Antiferromagnetismo	 <p>Momentos alternados de átomo para átomo</p>	
	Ferrimagnetismo	 <p>Momentos alternados não iguais</p>	

Momentos magnéticos permanentes observados nos materiais ferromagnéticos surgem dos momentos magnéticos atômicos devidos ao spin do elétron e da contribuição do momento magnético orbital. Além disso, em um material ferromagnético, interações de acoplamento fazem com que os momentos magnéticos de spin de átomos adjacentes se alinhem entre si, mesmo na ausência de um campo externo, diferenciando do efeito paramagnético. Este mútuo alinhamento de spins existe ao longo de volumes relativamente grandes, denominados domínios magnéticos. Com isso, os momentos magnéticos do material se alinham na mesma direção do campo magnético externo aplicado contribuindo para a formação de um campo

magnético resultante. Este momento magnético pode ser suprimido caso o material atinja a temperatura de Curie.

Materiais antiferromagnéticos são similares aos ferromagnéticos que apresentam em sua estrutura interação entre os momentos magnéticos dos átomos. Porém, para materiais ferromagnéticos esta interação é construtiva de modo que os momentos magnéticos atômicos alinham maximizando o momento magnético resultante. Já os materiais antiferromagnéticos, tendem a alinhar os momentos magnéticos atômicos de modo a neutralizar o momento magnético total da rede.

Os materiais ferrimagnéticos possuem magnetização espontânea, assim como os ferromagnéticos. A magnetização espontânea desses materiais surge da soma das magnetizações de sub-redes cristalinas opostas e ordenadas ferromagneticamente. Entretanto, materiais ferrimagnéticos são constituídos por íons distintos, cuja orientação dos momentos magnéticos alinham-se anti-paralelamente e resulta em magnetização líquida não nula. Um exemplo de um material ferrimagnético é a ferrita de cobalto devido a configuração dos cátions de Fe^{3+} e Co^{2+} nos sítios de ocupação, tetraédrico e octaédrico, anti-paralelamente arranjados.

4.1.2 Anisotropia Magnética

As propriedades magnéticas dos materiais dependem da direção em que são medidas, este efeito é denominado anisotropia magnética. O processo de magnetização de um corpo depende de inúmeros fatores como a intensidade do campo magnético, a densidade de domínios magnéticos presentes na estrutura e a direção do campo magnético em relação à estrutura cristalina do corpo.

Pelo fato do vetor magnético não ser isotrópico em um cristal a energia magnética total dependerá da orientação da magnetização de cada eixo cristalográfico. As direções em que a energia é mínima e máxima são conhecidas, respectivamente, como direções de fácil e difícil magnetização. Para cristais com geometria cúbica, por exemplo, a estrutura de cristalográfica da ferrita de cobalto, a direção cristalográfica $\langle 100 \rangle$ é a direção de fácil magnetização e a direção $\langle 111 \rangle$ é a direção de difícil magnetização (Cullity *et al.*, 2009) como é possível verificar na Figura 4.2.

Quando um material magnético é submetido a um campo magnético externo sua magnetização dependerá da direção cristalográfica ao longo do qual é aplicado o campo e a sua magnitude. A energia necessária para a magnetização do material é afetada por diferentes tipos de anisotropias magnéticas como, por exemplo, a cristalina (ou magnetocristalina) de stress, de forma, de troca e também anisotropias induzidas por tratamento térmico em campo magnético aplicado, deformação plástica e irradiação. A única anisotropia que pode ser considerada

intrínseca do sistema é a anisotropia cristalina (Cullity *et al.*, 2009). Os outros tipos de anisotropia podem ser considerados em condições especiais, porém não serão abordados neste trabalho.

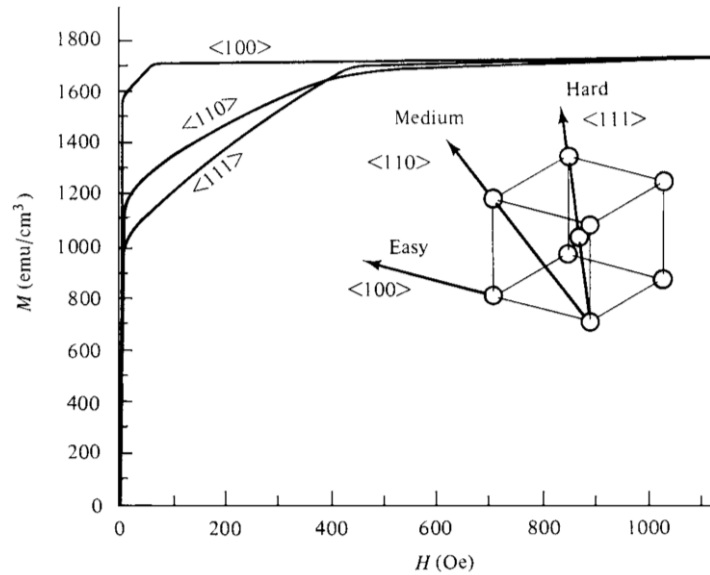


Figura 4.2 Curvas de magnetização do CoFe_2O_4 para cada um dos vetores na estrutura cúbica (Cullity *et al.*, 2009).

A anisotropia cristalina é definida como a dependência das propriedades magnéticas de acordo com a direção em que o campo é aplicado, sendo um fator relevante na determinação das propriedades magnéticas dos materiais ferro e ferrimagnéticos. Para grande parte dos materiais, os átomos estão organizados em uma rede cristalina com periodicidade estabelecida. A organização da rede cristalina influencia nas características magnéticas do material por meio da superposição dos orbitais atômicos que resultam na estrutura de bandas do material e, também, pela interação spin-órbita. Estas interações geram um termo de energia livre do ferromagneto, que é chamada de energia de anisotropia cristalina e descreve a dependência da energia com as posições dos vetores de magnetização de cada termo da rede (Chikazumi, 1997; Cullity *et al.*, 2009). Para arranjos cristalográficos cúbicos, a energia de anisotropia cristalina é dada por:

$$E_{crist} = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + \dots, \quad 4.7$$

onde K_0 , K_1 e K_2 são constantes de anisotropia e α_1 , α_2 e α_3 são os cossenos diretores do vetor magnetização em relação aos eixos cristalográficos. Para a maioria das ferritas K_1 é negativa e de valor pequeno, porém, para a ferrita de cobalto a anisotropia é de valor positivo e elevado ($K_1 = 2,0 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$) (Cullity *et al.*, 2009) devido a configuração espacial dos elétrons do

orbital 3d do Co^{2+} (Newnham, 2005). Neste caso podemos considerar apenas a contribuição de K_1 não levando em consideração os valores de K_0 e K_2 . Para a determinação do valor da constante de anisotropia K_1 podemos utilizar a lei de aproximação do magnetismo para a saturação magnética, que relaciona a curva experimental de magnetização do material com um modelo para a constante de anisotropia (Shenker, 1957; Chikazumi, 1997).

4.1.3 Lei de Aproximação para a Saturação Magnética

Materiais ferromagnéticos, quando submetidos à forte campo magnético, geralmente, apresentam estado de saturação magnética. Neste estado, já ocorreram todos os deslocamentos de domínios magnéticos possíveis e a magnetização do material é quase toda paralela ao campo aplicado.

Analisando a rotação da magnetização nestas circunstâncias podemos extrair informações sobre a constante de anisotropia magnética (Brown Jr., 1940; Chikazumi, 1997). Assim, podemos escrever que a componente de magnetização na direção do campo aplicado é dada por:

$$M = M_s \cos \theta = M_s \left(1 - \frac{\theta^2}{2} + \dots \right), \quad 4.8$$

onde θ é o ângulo entre a magnetização e o campo aplicado.

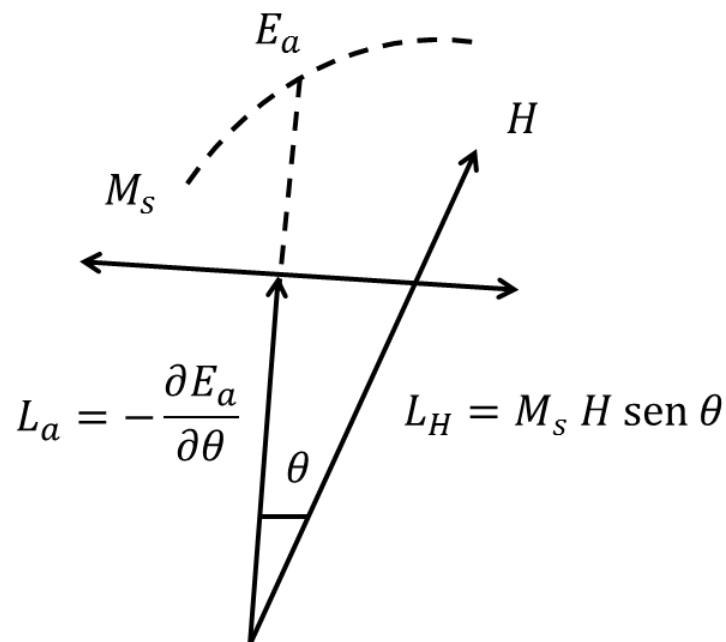


Figura 4.3 Rotação devido a magnetização e contra a anisotropia magnética (Chikazumi, 1997).

O torque exercido pelo o campo magnético é contra-balanceado pelo torque devido a anisotropia magnética, ou seja $L_H = L_a$, como podemos observar pela Figura 4.3:

$$M_s H \sin \theta = -\frac{\partial E_a}{\partial \theta}, \quad 4.9$$

onde E_a é a energia anisotrópica. E podemos reescrever a Equação 4.9, desde que θ seja muito pequeno, como:

$$\theta = -\frac{(\partial E_a / \partial \theta)_{\theta=0}}{M_s H} = \frac{C}{M_s H}. \quad 4.10$$

Substituindo a Equação 4.10 em 4.8, obtemos:

$$M = M_s \left(1 - \frac{b}{H^2} + \dots \right), \quad 4.11$$

onde:

$$b = \frac{1}{2} \frac{C^2}{M_s^2}. \quad 4.12$$

Neste ponto temos que escolher um tipo de simetria espacial para encontrarmos o valor de C . Como a magnetização provém da ferrita de cobalto que é cúbica, calcula-se o valor de C para a anisotropia cúbica. Desde que a magnetização rotacione ao longo do gradiente da energia de anisotropia nas proximidades do campo magnético, temos:

$$C^2 = |\nabla E_a|^2 = \left(\frac{\partial E_a}{\partial \theta} \right)^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\partial E_a}{\partial \varphi} \right)^2, \quad 4.13$$

onde (θ, φ) são eixos em coordenada polar. E_a seja expressa em função dos cossenos diretores $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ escrevendo a derivada parcial de todos os termos e reescrevendo a derivação (Chikazumi, 1997) em termos de:

$$\frac{\partial E_a}{\partial \alpha_1} = 2K_1 \alpha_1 (1 - \alpha_1^2); \quad \frac{\partial E_a}{\partial \alpha_2} = 2K_1 \alpha_2 (1 - \alpha_2^2); \quad \frac{\partial E_a}{\partial \alpha_3} = 2K_1 \alpha_3 (1 - \alpha_3^2). \quad 4.14$$

Obtemos para a Equação 4.13:

$$C^2 = 4K_1^2\{(\alpha_1^6 + \alpha_2^6 + \alpha_3^6) - (\alpha_1^8 + \alpha_2^8 + \alpha_3^8) - 2(\alpha_1^4\alpha_2^4 + \alpha_2^4\alpha_3^4 + \alpha_3^4\alpha_1^4)\}. \quad 4.15$$

Para uma estrutura policristalina a média de todas as possíveis orientações dos cristalitos individuais terá que $\overline{\alpha_i^6} = 1/7$, $\overline{\alpha_i^8} = 1/9$, $\overline{\alpha_i^4\alpha_j^4} = 1/105$, assim obtemos:

$$\overline{C^2} = 4K_1^2\left\{\frac{3}{7} - \frac{3}{9} - \frac{6}{105}\right\} = \frac{16}{105}K_1^2. \quad 4.16$$

Substituindo a Equação 4.16 em 4.12, temos:

$$b = \frac{8}{105} \frac{K_1^2}{M_s^2}. \quad 4.17$$

Assim, levando em consideração a Equação 4.17 em 4.11, não considerando os termos de ordens inferiores a dois e acrescentando o termo kH (devido à magnetização espontânea do material sobre ele mesmo, Chikazumi, 1997), obtemos:

$$M = M_s \left[1 - \frac{8}{105} \left(\frac{K_1}{M_s H} \right)^2 \right] + kH. \quad 4.18$$

A Equação 4.18 relaciona a magnetização do material com o campo magnético aplicado. É conhecida como a lei de aproximação para a saturação magnética e, através desta equação, é possível obter a constante de anisotropia cristalina (K_1).

4.2 Materiais

4.2.1 Ferrita de Cobalto

A ferrita de cobalto cristaliza em estrutura cúbica de face centrada de grupo espacial Fd_3m (Cullity *et al.*, 2009) como observado na Figura 4.4.

Na estrutura cúbica de face centrada existem duas sub-redes para a ocupação dos cátions, a sub-rede A para o sítio tetraédrico e a sub-rede B para o sítio octaédrico – $(A)_{\text{tetra}}[B]_{\text{octa}}O_4$. Em estruturas espinélias os átomos de Fe e Co podem ocupar o sítio tetraédrico A, ou o sítio octaédrico B (Cullity *et al.*, 2009), ou seja, de modo geral:



onde i depende do tratamento térmico e das condições de sintetização do composto. O valor numérico de i define o grau de inversão da ferrita: caso $i = 0$ a estrutura espinélio é normal, caso $i = 1$ a estrutura espinélio é inversa e caso contrário, a estrutura espinélio é do tipo mista (Martens *et al.*, 1985; Nakagomi *et al.*, 2007; Franco *et al.*, 2010). Porém, em estruturas espinélio inversas temos o sítio A ocupados por íons de Fe^{3+} e o sítio B igualmente ocupado por íons de Co^{2+} e Fe^{3+} . A CoFe_2O_4 é uma estrutura do tipo espinélio inversa ($i = 1$), ou seja, $(\text{Fe}^{3+})^A[\text{Co}^{2+}\text{Fe}^{3+}]^B\text{O}_4$.

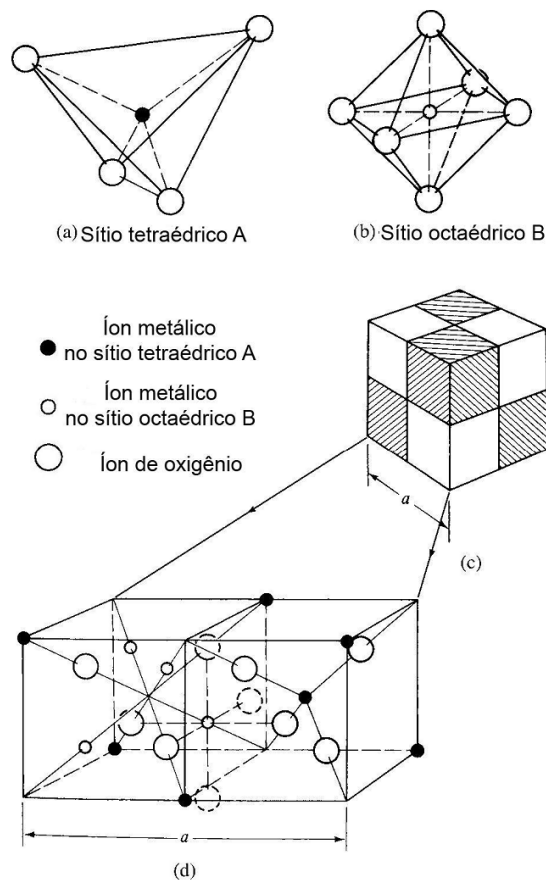


Figura 4.4 Representação dos sítios tetraédricos (a) e octaédricos (b) da estrutura de espinélio constituída de oito fórmulas mínimas (c) e (d) (Cullity *et al.*, 2009).

Com isso, na ferrita de cobalto espinélio inversa, a interação dos spins dos íons que ocupam os sítios (A) e [B] é ferrimagnética, ou seja, os spins destes sítios são antiparalelos. Com isso, os 16 íons de Fe^{3+} estão divididos igualmente entre os sítios tetraédricos (8 íons de Fe^{3+} na posição (A)) e octaédricos (8 íons de Fe^{3+} na posição [B]), sendo assim, a contribuição dos spins dos íons de ferro é anulada e o momento magnético resultante é devido aos íons de Co^{2+} que

estão situados no sítio octaédrico, como pode ser observado na Figura 4.5 (Mathew *et al.*, 2007; Zhou *et al.*, 2006).

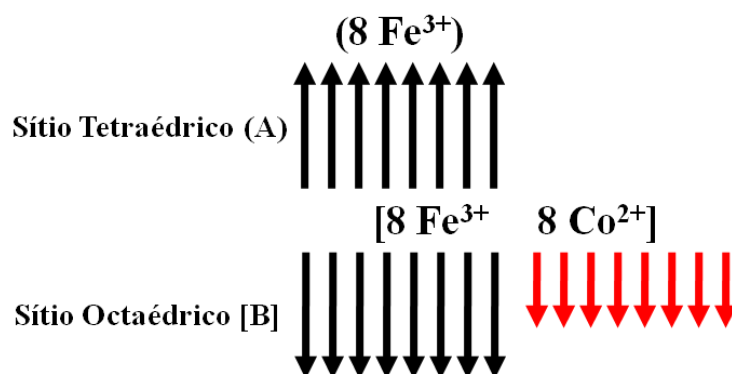


Figura 4.5 Representação dos momentos magnéticos da ferrita de cobalto de estrutura espinélio inversa $(\text{Fe})^{\text{A}}[\text{CoFe}]^{\text{B}}\text{O}_4$. Note que a magnetização da ferrita de cobalto é devido aos íons de Co^{2+} que possui $3\mu_{\text{B}}$.

De acordo com o modelo de Néel para o ferrimagnetismo, foi possível calcular o momento magnético total (n_T) e com isto, estimar a distribuição de cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos das ferritas utilizando (Cullity *et al.*, 2009):

$$n_T = M_B - M_A \quad 4.19$$

onde M_A e M_B são os momentos magnéticos nos sítios A e B (tetraédricos e octaédricos, respectivamente) dados em magnétons de Bohr (μ_{B}). Com isso, podemos obter que o grau de inversão (i) da ferrita de cobalto é dado por:

$$n_T = [(i)N(\text{Co}^{2+}) + (2 - i)N(\text{Fe}^{3+})]^B - ((1 - i)N(\text{Co}^{2+}) + (i)N(\text{Fe}^{3+}))^A \quad 4.20$$

onde N é o número de magnetos de Bohr do íon metálico inserido na estrutura, para o caso da ferrita de cobalto temos $N(\text{Co}^{2+}) = 3\mu_{\text{B}}$ e $N(\text{Fe}^{3+}) = 5\mu_{\text{B}}$. Caso a ferrita de cobalto seja totalmente invertida ($i = 1$), substituindo na Equação 4.20, teremos que o momento magnético total da ferrita será igual a $n_T = 3\mu_{\text{B}}$.

As ferritas espinélias são estudadas devido a inúmeras aplicações tecnológicas nas mais diversas áreas (Mathew *et al.*, 2007; Brito *et al.*, 2012). Em particular, a ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) pode ser utilizada em dispositivos eletrônicos, ferrofluidos e de alta densidade de armazenamento de informação. As diversas aplicações são atribuídas às propriedades magnéticas

e eletrônicas que podem ser observados na Tabela 4.2, o alto valor de anisotropia magnética cúbica, o elevado campo coercitivo, a moderada magnetização de saturação quando *bulk*, a elevada temperatura de Curie, a alta estabilidade química e podendo ser utilizado como isolante elétrico (Mohamed *et al.*, 2010; Cullity *et al.*, 2009; Smit *et al.*, 1959).

Tabela 4.2 Propriedades da ferrita de cobalto para o bulk (Cullity *et al.*, 2009).

Propriedades Estruturais	Valor	
Parâmetro Cristalino, a_0 (Å)	8,3554	
Volume da Célula Unitária, V (Å ³)	583,31	
Densidade, ρ (g/cm ³)	5,272	
Ponto de Fusão, T_f (K)	1843	
Temperatura de Curie, T_c (K)	793	
Parâmetros Magnéticos à:	4K	300K
Campo Coercitivo, H_c (kOe)	4,1	1,4
Magnetização Remanescente, M_r (emu/cm ³)	307	101
Magnetização de Saturação, M_s (emu/cm ³)	445	425
Constante de Anisotropia, K_1 (10 ⁶ erg/cm ³)	42,2	2,00

A ferrita de cobalto quando sinterizada é um material de grande interesse para formação de ímãs permanentes e dispositivos de alta densidade de gravação magnética e possui elevada resistência mecânica.

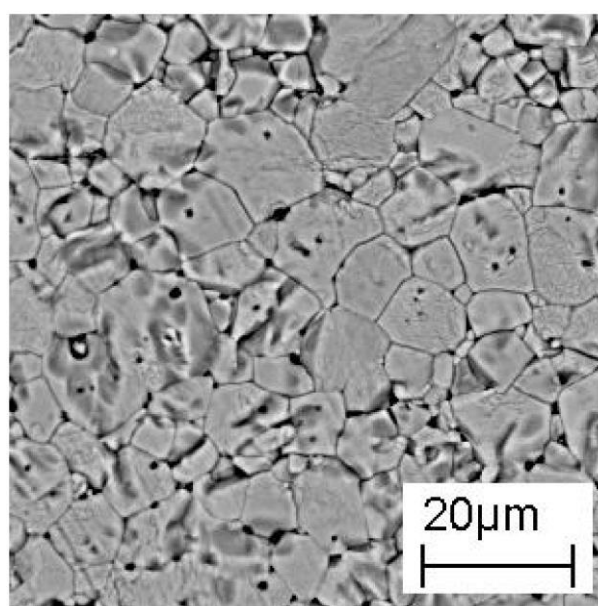


Figura 4.6 Microestrutura da ferrita de cobalto sinterizada a 1300°C por 2 horas, densidade aparente obtida 91% (Brito *et al.*, 2012).

Assim, quando a ferrita de cobalto é submetida ao processo de sinterização, sendo transformada em cerâmica, sua microestrutura é similar a apresentada pela Figura 4.6. Para a sinterização não são necessários aditivos para a formação de estrutura cerâmica robusta, com densidade relativa acima de 90% (Cullity *et al.*, 2009, Smit *et al.*, 1959; Brito *et al.*, 2012).

Existem vários métodos de sintetização da ferrita de cobalto nanoestruturadas (Mathew *et al.*, 2007). Neste trabalho, foi utilizado o método de reação de combustão por produzir partículas nanométricas e a fase CoFe_2O_4 ser obtida imediatamente após a síntese, sem fases espúrias (Franco *et al.*, 2007).

4.2.2 Óxido de Zinco

Dentre os vários óxidos metálicos, o óxido de zinco é de grande destaque para a comunidade científica e tecnológica e, recentemente, têm ganhado destaque pelas diversas aplicações em diferentes áreas da ciência (Pan *et al.*, 2008, Özgür *et al.*, 2005).

O óxido de zinco é um semicondutor intrínseco do tipo-*n* devido ao excesso de zinco em sua estequiometria; possui alta condutividade elétrica devido à fácil ionização do Zn; possui um *gap* de energia de 3,37 eV para transição direta e, também, possui alta energia excitônica (60 meV), a Tabela 4.3 apresenta algumas propriedades do óxido de zinco (Özgür *et al.*, 2005).

Tabela 4.3 Propriedades do óxido de zinco (Özgür *et al.*, 2005; Norton *et al.*, 2004).

Propriedades Físicas	Valor
Parâmetro Cristalino, a_0 (Å)	3,2539
Parâmetro Cristalino, c_0 (Å)	5,2098
Volume da Célula Unitária, V (Å ³)	47,77
Densidade, ρ (g/cm ³)	5,606
Ponto de Fusão, T_f (K)	2248
Condutividade Térmica, k (W/m·K)	0,46 à 1,44
Coeficiente de Expansão Linear, α (10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	6,5
Constante Dielétrica, (ϵ)	8,656
Band gap de Energia, E_g (eV)	3,4
Energia de Ligação Excitônica, E_p (meV)	60
Massa Efetiva do Elétron, (m_e)	0,24
Massa Efetiva do Buraco, (m_e)	0,59
Mobilidade Eletrônica Hall (tipo-n), (cm ² /V·s)	200

Os arranjos cristalinos que o óxido de zinco ao se cristalizar pode apresentar são dos tipos hexagonal (wurtzita), cúbico (*rocksalt*) ou *zinc blend*. E podem ser observados na Figura 4.7.

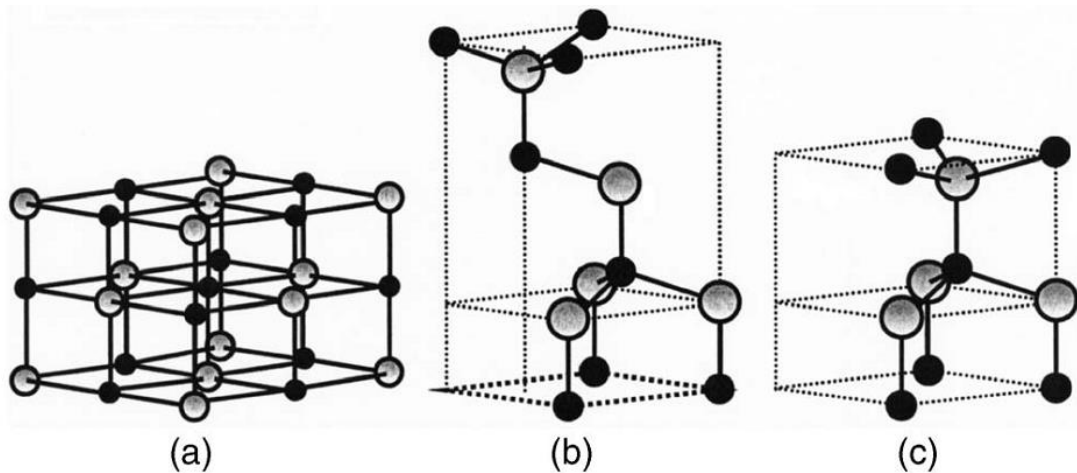


Figura 4.7 Representação das estruturas cristalinas do ZnO: (a) cúbico *rocksalt*, (b) cúbico *zinc blend*, e (c) hexagonal wurtzita, em que os átomos de Zn estão representados em cinza e os átomos de O em preto.

O tipo cristalino *rocksalt* para o ZnO é uma estrutura metaestável e necessita de pressões elevadas para ser formada (~10 GPa). A estrutura *rocksalt* integra o grupo espacial $Fm\bar{3}m$, no qual o átomo de Zn^{2+} está ligado equidistante a seis átomos de O^{2-} . A estrutura cristalina *zinc blend* (óxido de zinco cúbico) também é uma estrutura metaestável e para que ela ocorra é necessário que seja crescida em substrato de fase cristalina cúbica. A estrutura *zinc blend* pertence ao grupo espacial cristalográfico $F\bar{4}3m$ onde o átomo de Zn^{2+} é ordenado tetraedricamente com quatro átomos de O^{2-} (Özgür *et al.*, 2005; Yogamalar *et al.*, 2013).

Já o óxido de zinco de fase wurtzita é uma estrutura estável e geralmente encontrada em condições normais de pressão e temperatura, sua estrutura hexagonal pertence ao grupo espacial $P6_3mc$ (Figura 4.8) onde o átomo de Zn^{2+} encontra-se no centro do tetraedro com vértices formados por O^{2-} (Yogamalar *et al.*, 2013; Escudero *et al.*, 2011).

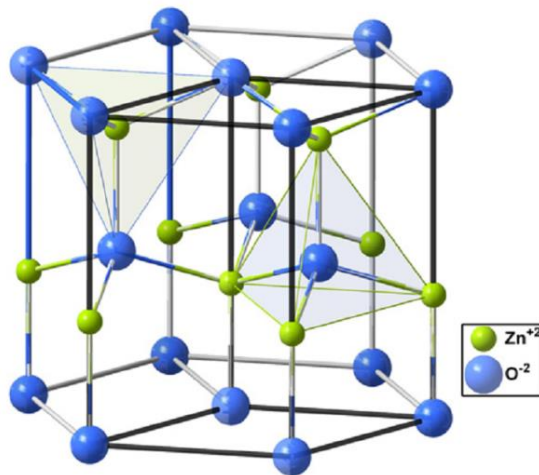


Figura 4.8 Estrutura cristalina do óxido de zinco hexagonal (Escudero *et al.*, 2011).

O óxido de zinco puro é um semicondutor do tipo-*n* cujo comportamento da corrente e a voltagem é linear (ôhmico). Quando ao ZnO são adicionados outros compostos e posteriormente sinterizados são obtidos o óxido de zinco não-ôhmico (varistórico), obtendo valores de coeficientes não-ôhmicos até 50, dependendo do dopante (Figura 4.9) (Gupta, 1990).

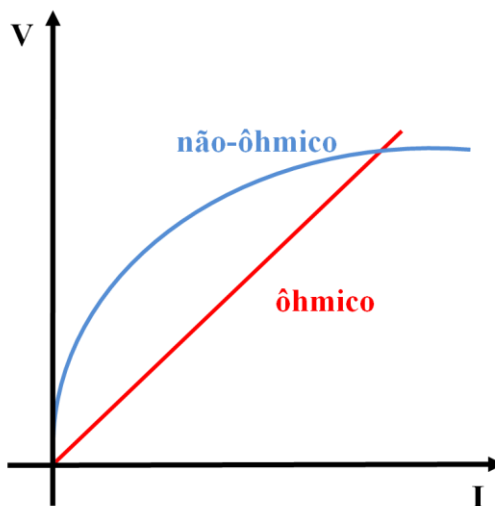


Figura 4.9 Representação gráfica da corrente em função da voltagem para comportamento não linear (não-ôhmico) e linear (ôhmico) (Clark, 1999).

Uma característica do óxido de zinco cerâmico é que a resistência elétrica do material depende de forma não linear da tensão aplicada, tendo importantes aplicações tecnológicas em circuitos eletrônicos a fim de impedir sobretensões (Clark, 1999). Estes varistores a base de óxido de zinco são materiais cerâmicos policristalinos cujo comportamento eletrônico está relacionado ao contorno dos grãos (Figura 4.10).

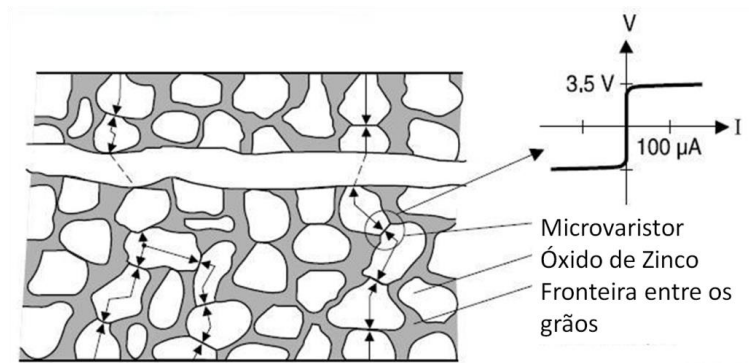


Figura 4.10 Representação de um varistor e a curva característica da relação entre corrente e voltagem.

A relação entre corrente e voltagem para resistores não-ôhmicos (Eda, 1989) é dada por:

$$I = kV^\alpha, \quad 4.21$$

onde I é a corrente elétrica, V a tensão elétrica, k é a resistência elétrica do material e α é o expoente não-ôhmico.

Os efeitos varistóricos surgem na matriz de óxido de zinco devido à adição de pequenas quantidades de outros óxidos (Figura 4.11) tais como Bi_2O_3 , CoO , Ni_2O_3 , Sb_2O_3 , o que induz a formação de uma barreira de potencial entre os grãos de óxido de zinco (Fauzana *et al.*, 2013). A Figura 4.11 exemplifica a dependência da corrente com a voltagem para resistores não-ôhmicos e o seu comportamento conforme o acréscimo do dopante.

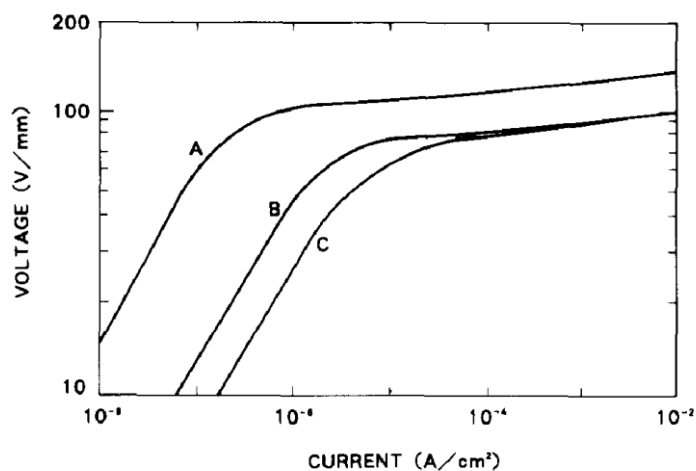


Figura 4.11 Gráfico característico de varistores à base de matriz ZnO com diferentes proporções de dopante: (A) 1%, (B) 5% e (C) 10% em mol de Bi_2O_3 (Eda, 1989).

Cada um desses materiais dopantes podem influenciar uma característica física ou estrutural da cerâmica final (Eda, 1989), tais como o Bi e o Pr que promovem o isolamento entre os grãos; o Co e Mn que aumentam o valor do expoente não-ôhmico; o Sb e Si que suprimem o crescimento do grão e o Be que induz o crescimento de grão (Olsson *et al.*, 1989). A Figura 4.12 mostra a estrutura típica de um varistor de óxido de zinco.

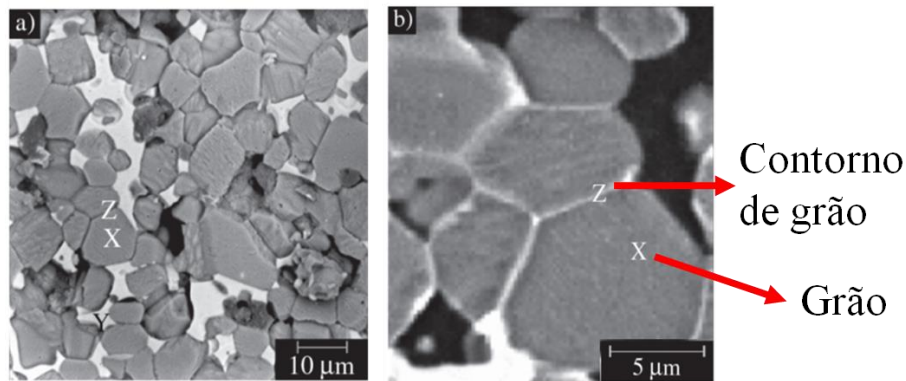


Figura 4.12 (a) Micrografia de MEV da amostra de 97,4% de ZnO e 2,6% de (Pr₆O₁₁+Nd₂O₃+Co₃O₄+Cr₂O₃); (b) destaque na região do contorno do grão. Z é o contorno de grãos e X são os grãos de óxido de zinco (Furtado *et al.*, 2005).

Atualmente, existem vários métodos de sintetização de óxido de zinco nanoestruturados. Dentre eles estão, o método de sol-gel, reação de estado sólido, hidrólise forçada e reação de combustão (Radzimska *et al.*, 2014; Özgür *et al.*, 2005). Neste trabalho foi utilizado o método de reação de combustão por produzir partículas nanométricas de modo eficaz e obter a fase de ZnO wurtzita, imediatamente após a síntese, sem fases espúrias.

CAPÍTULO 5

METODOLOGIA

Neste capítulo são apresentados os fundamentos metodológicos para a fabricação e caracterização dos pós nanométricos e dos materiais cerâmicos que foram utilizados nesta dissertação.

5.1 Sintetização: Produção dos Pós Precursores

O método de reação de combustão é uma técnica de síntese de compostos que por meio de reações exotérmicas produzem uma ampla variedade de óxidos de dimensões nanométricas e sem decomposição de fase. Uma vez iniciada por uma fonte externa, a reação exotérmica ocorre muito rapidamente, é auto-sustentável e produz um composto final em curto intervalo de tempo (Kiminami, 2001; Costa *et al.*, 2007).

Essa técnica consiste em aquecer uma solução aquosa saturada com sais metálicos (geralmente nitratos, acetatos ou carbonatos) e um combustível apropriado (geralmente uréia, glicina ou ácido cítrico) até que a mistura inflame. A Figura 5.1 ilustra a evolução da reação de combustão desde a solubilização em água dos reagentes até a formação do composto, neste caso a formação da ferrita de cobalto nanométrica.

Utilizando os conceitos da química dos propelentes e explosivos (Jain *et al.*, 1981) obtemos que para uma composição estequiométrica as valências do combustível e do oxidante devem estar balanceadas, conforme equação:

$$\sum \alpha_i \delta_i + \sum \beta_i \delta_i = 0, \quad 5.1$$

onde α_i e β_i são os coeficientes dos elementos oxidantes e redutores, respectivamente, e δ_i é a valência dos elementos.

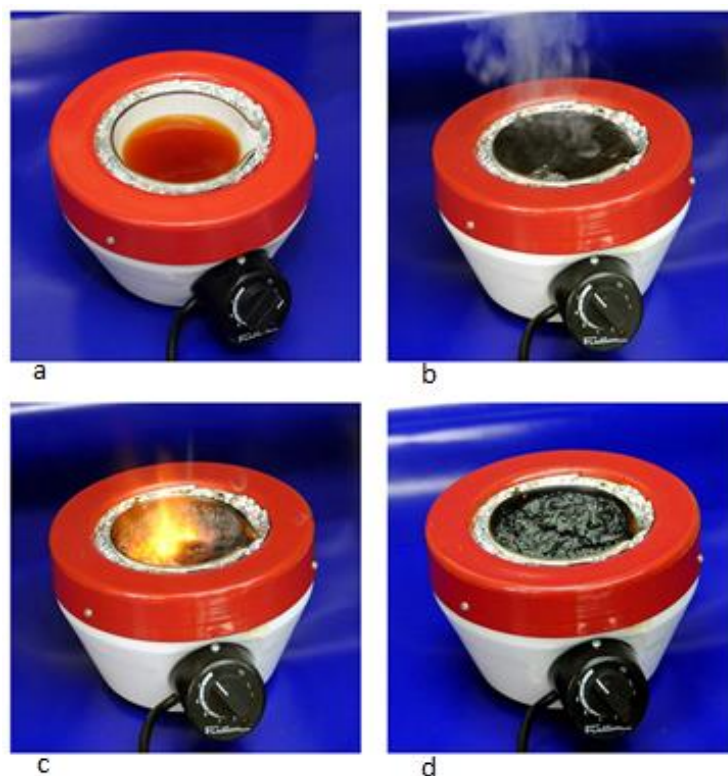


Figura 5.1 Estágios da reação de combustão; (a) solução de nitratos, combustível e água; (b) liberação de gases; (c) queima; (d) óxido produzido (Franco Jr. *et al.*, 2009).

A proposição de cálculo é de natureza empírica e algumas considerações foram feitas para que as equações se tornassem apropriadas devido ao grande número de combustíveis (Jain *et al.*, 1981). Foi proposto mudar alguns números de oxidação de alguns elementos envolvidos neste tipo de reação. Por exemplo, ao nitrogênio que assume, segundo a química de propelentes, valências N^{2+} ou N^{3+} , é atribuído valência nula.

O combustível utilizado influencia na forma como se propaga a reação refletindo na temperatura de chama durante a ignição e na quantidade de gases liberados pelo sistema. A temperatura da chama está relacionada à formação da fase cristalina e ao crescimento das partículas do composto obtido. Os gases liberados pela reação dissipam parte do calor e podem promover gradientes de temperatura sobre a solução precursora, afetando a distribuição do tamanho das partículas do composto ou favorecendo a decomposição de fases (Merzhanov, 1999).

Neste trabalho, foi utilizada a ureia como combustível por liberar menor quantidade de gases e contribuir para uma maior temperatura de queima (Franco Jr. *et al.*, 2009; Franco *et al.*, 2010). Os nitratos foram utilizados como oxidantes por apresentarem baixo ponto de fusão e alta solubilidade, corroborando com a homogeneidade na solução para reação (Fumo *et al.*, 1997).

Utilizando o método de sintetização por reação de combustão, foram obtidas as nano-partículas de CoFe_2O_4 utilizando como reagentes o nitrato de cobalto hexa-hidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich), o nitrato de ferro nona-hidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich) e uréia ($\text{CO}(\text{H}_2\text{N})_2$, Vetec) que foram homogeneizados em água destilada. E para as nano-partículas de ZnO os reagentes utilizados foram o nitrato de zinco hexa-hidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich) e a uréia ($\text{CO}(\text{H}_2\text{N})_2$, Vetec) homogeneizados em água destilada.

Para obtenção dos valores de massas dos reagentes necessários para obtenção do composto CoFe_2O_4 foi calculado o número de oxidação (n) da ferrita de cobalto para a proporção 1:2:4 pela Equação 5.1:

$$\alpha_{\text{Co}}\delta_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} + \alpha_{\text{Fe}}\delta_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} + n\delta_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2} = 0, \quad 5.2$$

considerando os valores de oxidação (nox) para cada íon dos reagentes utilizados como (Jain *et al.*, 1981): $\text{Co} = +2$; $\text{Fe} = +3$; $\text{N} = 0$; $\text{O} = -2$; $\text{C} = +4$; nox da H_2O é nulo, $\alpha_{\text{Co}} = 1$ e $\alpha_{\text{Fe}} = 2$. Assim, após substituição na Equação 5.2, temos:

$$\begin{aligned} (1) \left(2 + 2(0 + 3(-2)) \right) + (2) \left(3 + 2(0 + 3(-3)) \right) + (n) \left(4 - 2 + 2(0 + 2(1)) \right) &= 0 \\ -10 - 30 + 6n &= 0 \\ n &= 40/6 = 6,666 \text{ moles} \end{aligned}$$

Foi obtida a quantidade de 6,666 moles de ureia e, a partir deste valor da massa molar dos reagentes, foram calculadas as massas necessárias de nitrato de cobalto ($3,63788 \pm 0,00005$ gramas), nitrato de ferro ($10,10000 \pm 0,00005$ gramas) e ureia ($10,01000 \pm 0,00005$) para sintetização da ferrita de cobalto.

5.2 Sinterização: Produção dos Compósitos Cerâmicos

5.2.1 Conformação e Prensagem dos Pós

Com os compostos (ZnO e CoFe_2O_4) produzidos foram realizados os procedimentos de preparação para a conformação e prensagem dos pós. Foi realizada a moagem em um moinho de bolas a fim de homogeneizar e padronizar os tamanhos das partículas das amostras. A amostra em pó foi inserida em tubo, com tampa de alta vedação, contendo esferas de zircônia e álcool. Este conjunto foi submetido a movimentos de rotação contínuo por 12 horas. Após o processo de

moagem, as amostras foram colocadas em estufa a 80°C para a secagem dos pós. Aos pós secos, foi adicionado álcool polivinílico (PVA) a 1% molar para ser o ligante do pó e com isso auxiliar o processo de conformação do pó pelo molde.

Assim, com objetivo de atingir melhores resultados na densificação das cerâmicas, para a prensagem dos pós foram submetidos a dois processos de prensagem distintos: a prensagem uniaxial e a prensagem isostática.

O processo de prensagem uniaxial consistiu na aplicação da pressão unidirecional sobre o pó dentro do molde cilíndrico rígido a fim de conferir forma ao pó. Assim, porções de 400 mg de amostra foram submetidas à conformação cilíndrica de raio de 9 mm utilizando uma pressão de 30 MPa por 3 minutos.

Após a conformação do pó pela prensa uniaxial a amostra compactada foi imersa em um fluido (óleo mineral) e prensada isostaticamente, de modo a garantir uma pressão igual em todos os pontos da amostra conferindo uma alta densidade e homogeneidade de pressões na amostra compactada. A pressão utilizada foi de 300 MPa durante 10 minutos. Vale salientar que as pressões envolvidas nos dois processos de prensagem são da mesma ordem de grandeza.

5.2.2 Tratamento Térmico: Sinterização

Após a etapa de prensagem dos pós, os compostos conformados foram submetidos a um tratamento térmico a fim de obter um corpo sólido através de um processo de sinterização, formando um corpo cerâmico. Assim, a amostra prensada foi inserida em um forno. A temperatura do forno foi gradualmente elevada a uma taxa de 2°C/min até alcançar a temperatura de sinterização (1100° ou 1250°C) permanecendo a esta temperatura por 6 horas e posteriormente, resfriado a taxa normal do forno.

Devido ao processo de sinterização ocorrer de forma não linear em relação à temperatura de sinterização ou do tempo do patamar de sinterização, geralmente, não é possível obter uma densidade do material igual à densidade teórica devido ao surgimento de poros fechados no interior dos grãos. Para sistemas multicomponentes a temperatura de sinterização pode superar a temperatura de fusão de algum dos componentes, tendo-se a formação de uma fase líquida. (Kingery *et al*, 1975).

Segundo a literatura (Nan *et al.*, 2008; Wong, 1980; Kingery *et al.*, 1975) em sistemas compósitos podem surgir fases líquidas, compostos de ponto de fusão inferiores a temperatura de sinterização, durante a sinterização. Esta fase é capaz de alterar o processo de sinterização tais como: acelerar e/ou promover melhor densificação dos corpos cerâmicos, reduzir a temperatura de sinterização, acelerar o transporte de massa e controlar o crescimento dos grãos. Para sistemas que têm distribuições nanométricas de partículas podem exibir melhoras

significativas em propriedades estruturais e funcionais em relação a reagentes de dimensões micrométricas, tais como o valor elevado da área superficial e a elevada quantidade de defeitos nos materiais nanoestruturados. Resultam em melhoria das propriedades catalíticas, alta densidade, aumento dos valores de tensão de fratura e de tenacidade à fratura e variações no coeficiente de expansão térmica, susceptibilidade magnética, saturação magnética, propriedades supercondutoras, melhora na sinterabilidade e redução nos tamanhos dos poros (Kingery *et al.*, 1975).

5.3 Métodos de Caracterização

5.3.1 Caracterização Física: Densidade

Através da difração de raio-X a densidade teórica (ρ_t) é definida como a densidade da célula unitária da estrutura cristalina elementares (Kingery *et al.*, 1975), ou seja:

$$\rho_t = \frac{n MM}{N_A V_c}, \quad 5.3$$

onde n número de átomos por célula unitária, MM a massa molar, N_A constante de Avogadro, V_c o volume da célula unitária.

A densidade teórica de um compósito (ρ_{tc}) com duas fases é dada por (Callister Jr., 2009):

$$\rho_{tc} = \left(\frac{m_a + m_b}{m_a \rho_{ta} + m_b \rho_{tb}} \right) \rho_{ta} \rho_{tb}, \quad 5.4$$

onde m_a e m_b são as massas das fases a e b, respectivamente e ρ_{ta} e ρ_{tb} as densidades teóricas das respectivas fases a e b dos compostos formadores do compósito.

A densidade aparente (ρ_a) foi calculada após a sinterização e tem como objetivo medir a densidade apenas do material, excluindo as falhas e poros abertos no interior do corpo sinterizado, utilizando o princípio de Arquimedes, obtemos a equação:

$$\rho_a = \left(\frac{m_s}{m_l - m_{sl}} \right) \rho_l. \quad 5.5$$

Os parâmetros utilizados são a massa da amostra seca (m_s), a massa da amostra com os poros preenchidos com líquido (água) (m_l), a massa aparente da amostra imersa no líquido (m_{sl}) e a densidade do líquido (ρ_l).

5.3.2 Análise Estrutural: Difração de Raios-X

A análise estrutural foi obtida por um difratômetro de raio-X (Shimadzu, modelo XDR-6000). A fonte de radiação utilizada foi um tubo de cobre $K_{\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$. As medidas foram realizadas em um intervalo em graus 2θ de 10° a 80° com passo de $0,02^{\circ}$ e tempo de 0,6 segundos. Foi utilizado para refinamento da estrutura cristalina o método de Rietveld com os programas X'Pert HighScore Plus (PANalytical) e o DBWSTools.

5.3.3 Análise Morfológica: Microscopia Eletrônica de Varredura

A microestrutura das cerâmicas foi observada por meio de microscopia eletrônica de varredura e a composição química obtida por espectroscopia de dispersão de energia (EDS), ambas através do equipamento modelo Jeol, JSM-6610.

5.3.4 Caracterização Magnética: Magnetometria de Amostra Vibrante

A caracterização magnética das amostras foi realizada em um magnetômetro de amostra vibrante ADE Magnetics modelo EV-9, por meio de curvas de histereses ($M(H)$) à temperatura ambiente (22°C) e em altas temperaturas (22, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 650 e 700°C) e variando o campo magnético aplicado de -20 a 20 kOe. Também foram obtidas as curvas de magnetização por temperatura e com o campo magnético fixo (100 Oe) a fim de obter a temperatura de Curie das amostras.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados da síntese, da sinterização, da caracterização estrutural e das medidas magnéticas em temperatura ambiente e em altas temperaturas, bem como uma modelagem computacional e as discussões dos resultados obtidos.

A rota para a obtenção dos compósitos na forma de corpos cerâmicos pode ser resumida esquematicamente pelo fluxograma de blocos descrito na Figura 6.1 e foi detalhada ao longo deste capítulo.

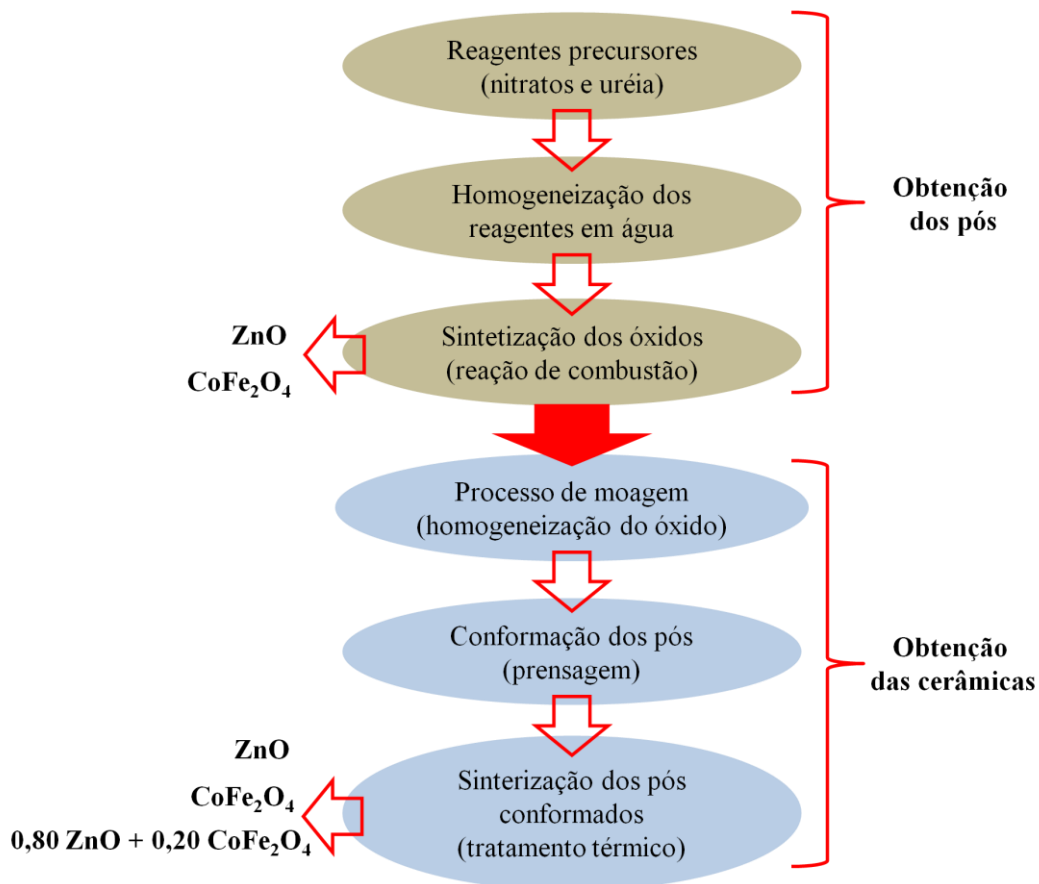


Figura 6.1 Fluxograma das etapas necessárias para a obtenção das cerâmicas.

6.1 Materiais

6.1.1 Pós Nanométricos

De acordo com o fluxograma da Figura 6.1 foram obtidos os pós nanométricos de CoFe_2O_4 e de ZnO a partir do método de reação de combustão.

Para a sintetização da ferrita de cobalto foram obtidas as massas para o nitrato de cobalto $3,63788 \pm 0,00005$ gramas, para nitrato de ferro $10,10000 \pm 0,00005$ gramas e para a uréia já com o excesso de 100% sendo de $10,01000 \pm 0,00005$ gramas. O excesso de uréia foi utilizado para obter melhores resultados na síntese, tornando a reação menos explosiva e completando toda a reação. Para amostras de ferrita de cobalto o valor obtido por Franco Jr. *et al.*, 2009, foi de 100% de excesso de uréia.

Os reagentes precursores da CoFe_2O_4 foram colocados em uma cápsula de porcelana e homogeneizados em água até a dissolução total dos reagentes. Esta cápsula foi colocada em uma manta térmica pré-aquecida à 250°C , durante o tempo de 20 minutos no qual ocorreu a reação de combustão e, assim, a formação da ferrita de cobalto nano-particulada (Figura 6.2).

Para a sintetização do óxido de zinco foram obtidas as massas para o nitrato zinco $4,85070 \pm 0,00005$ gramas e para a uréia com excesso de 200%, $3,00300 \pm 0,00005$ gramas. O excesso de uréia foi utilizado para obter melhores resultados na síntese, tornando a reação menos explosiva e completando toda a reação. Para amostras de óxido de zinco, as amostras que obtiveram melhores resultados de sintetização foram as amostras de 200% de excesso.

Os reagentes precursores do ZnO foram colocados em uma cápsula de porcelana e homogeneizados em água até a dissolução total dos reagentes. Esta cápsula foi colocada em um forno mufla pré-aquecido a 550°C , permaneceu no mesmo por 10 minutos, ocorrendo a reação de combustão completa da fase formando, assim, o óxido de zinco nano-particulado (Figura 6.2).



Figura 6.2 Amostras nano-particuladas obtidas por reação de combustão.

Em seguida, os compósitos, ainda na forma nanométrica, foram preparados à partir dos pós nano-particulados de ferrita de cobalto e óxido de zinco. Foram calculadas as massas necessárias para obter em um mol de amostra do compósito, 0,80 de óxido de zinco e 0,20 de ferrita de cobalto. Foi obtido para o óxido de zinco $0,53000 \pm 0,00005$ gramas e para a ferrita de cobalto $0,38186 \pm 0,00005$ gramas. A mistura destas quantidades resultou no compósito de $0,80\text{ZnO}+0,20\text{CoFe}_2\text{O}_4$.

A Figura 6.2 apresenta o aspecto físico dos pós nanoparticulado de óxido de zinco, ferrita de cobalto e a mistura destes dois pós na proporção 4:1 (4 partes em mol de ZnO e 1 parte em mol de CoFe_2O_4), o compósito. Ressalta-se que a diferença na coloração entre a amostra de ferrita de cobalto (preta) e a amostra do compósito (cinza escuro) é pouco perceptiva, visualmente.

6.1.2 Obtenção das Cerâmicas

Para fins de comparação as amostras de ZnO, CoFe_2O_4 e $0,80\text{ZnO}+0,20\text{CoFe}_2\text{O}_4$ foram submetidas ao processo de moagem e de prensagem. Os corpos cerâmicos à verde foram sinterizados utilizando as temperaturas de 1100°C, 1250°C, 1300°C e 1400°C e tempos de 1, 3, 6, 12 e 24 horas de sinterização para determinar a melhor temperatura e tempo de sinterização. Para temperaturas superiores a 1250°C ocorreu a fusão do compósito com o cadinho. Tempos inferiores a 6 horas de sinterização não foram suficientes para que ocorresse a formação da cerâmica e, tempos superiores, não acrescentaram no valor da densidade de modo significativo.

Assim, os pós conformados foram sinterizados, em cadinhos de alumina, em dois patamares de temperaturas diferentes (1100°C e 1250°C), durante 6 horas (patamar) e com taxa de aquecimento constante de 2°C por minuto, como mostrado pela Figura 6.3.

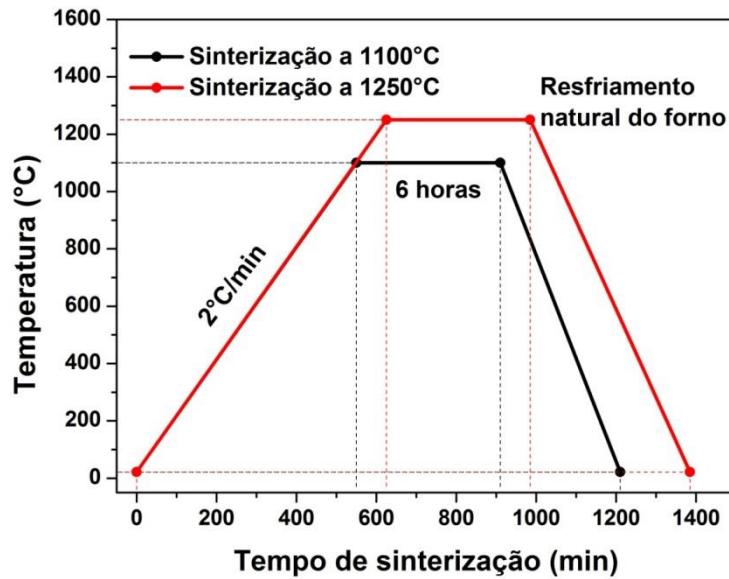


Figura 6.3 Rampas de aquecimento, patamar e resfriamento dos programas de sinterização utilizados.

Após a etapa de sinterização, foram realizados procedimentos para revelar os grãos. As pastilhas cerâmicas foram submetidas ao processo de polimento inicialmente realizado com uma lixa de carbetto de silício com granulometria de 400 e 800 a fim de nivelar a superfície. Posteriormente, o polimento foi feito com suspensão aquosa de diamante de 15, 3 e 1 μm com duração de 120 minutos para cada suspensão. Foi realizado o ataque térmico utilizando temperatura 100°C inferior a de sinterização (1000°C e 1150°C) e tempo do patamar de 1 hora. As amostras foram novamente submetidas ao polimento com suspensão aquosa de diamante de 3 e 1 μm .

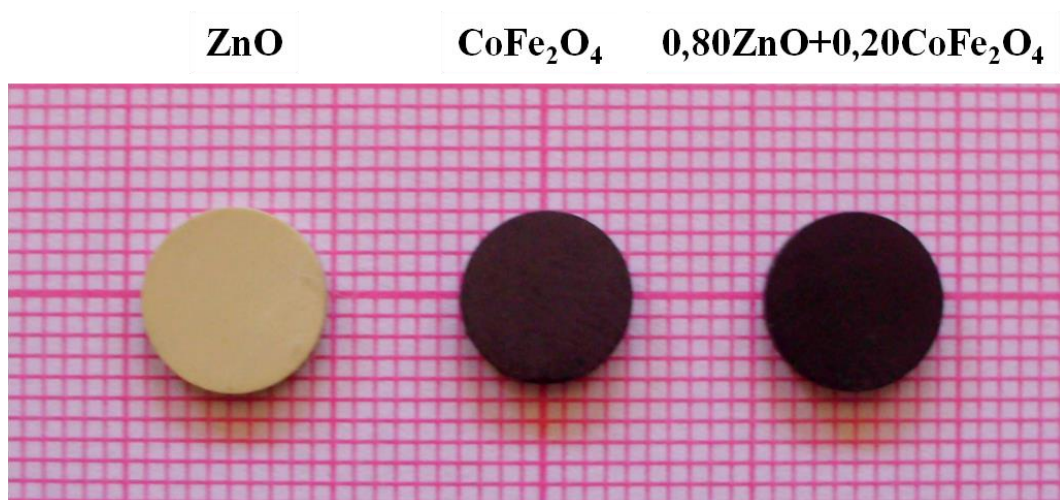


Figura 6.4 Cerâmicas de ZnO, CoFe₂O₄ e ZnO, CoFe₂O₄ sinterizadas à 1250°C por 6 horas.

Ao final de todo o processamento cerâmico (sinterização e polimento) foram obtidos os corpos rígidos finalizados, prontos para serem submetidos às caracterizações estruturais e magnéticas. A fotografia das pastilhas sinterizadas a 1250°C podem ser observadas na Figura 6.4 depois de todas as etapas do processamento cerâmico.

6.2 Caracterização

6.2.1 Densidade

As densidades dos corpos cerâmicos do óxido de zinco, da ferrita de cobalto e do compósito nas duas temperaturas de sinterização (1100°C e 1250°C) estão compiladas na Tabela 6.1. Os resultados experimentais das densidades (ρ_{ex}) das amostras sinterizadas foram obtidos pelo método de Arquimedes, segundo a Equação 5.5.

Tabela 6.1 Valores de densidades experimentais (ρ_{ex}), teóricos (ρ_t) e relativos (ρ_{re}) das cerâmicas obtidas com temperatura de sinterização de 1100° e 1250°C e tempo de 6 horas.

Cerâmicas	ρ_{ex} (g/cm ³)	ρ_t (g/cm ³)	ρ_{re} (%)
ZnO 1100°C	4,68±0,08	5,60 ^a	84,0±1,4
ZnO 1250°C	4,90±0,05	5,60 ^a	88,0±0,9
CoFe ₂ O ₄ 1100°C	4,21±0,09	5,27 ^a	79,9±1,7
CoFe ₂ O ₄ 1250°C	4,65±0,05	5,27 ^a	88,3±0,9
0,80ZnO+0,20CoFe ₂ O ₄ 1100°C	4,51±0,07	5,44 ^b	82,9±1,3
0,80ZnO+0,20CoFe ₂ O ₄ 1250°C	4,67±0,07	5,44 ^b	85,8±1,3

^a Densidade do bulk (Handbook of Chemistry and Physics, 2003-2004).

^b Densidade estimada a partir da densidade do bulk dos componentes.

Por exemplo, para o compósito sinterizado a 1250°C foi medida a massa da amostra seca (0,41377±0,00005 g), a massa da amostra com os poros preenchidos com líquido (0,41454±0,00005 g), a massa aparente da amostra imerso no líquido (0,32612±0,00005 g) e a densidade do líquido que no experimento foi utilizado água (0,99771 g/cm³). Com esses valores, substituindo na Equação 5.5 obteve-se:

$$\rho_a = \left(\frac{0,41377 \text{ g}}{0,41454 \text{ g} - 0,32612 \text{ g}} \right) 0,99771 \text{ g/cm}^3.$$

$$\rho_a = 4,66905 \text{ g/cm}^3.$$

Assim, o valor da densidade do compósito sinterizado a 1250°C obtido foi de 4,66905 g/cm³ e, por este mecanismo, obtivemos todos os outros valores de densidade aparente segundo o princípio de Arquimedes e estão apresentados na Tabela 6.1, o erro associado a esta medida foi calculado pelo método dos mínimos quadrados.

As amostras foram submetidas ao processo de sinterização e apresentaram densidades superiores a 80% da densidade teórica. Nos valores apresentados pela Tabela 6.1 é possível observar acréscimo nos valores das densidades experimentais (ρ_{ex}) e, conseqüentemente, nos valores de densidade relativas (ρ_{re}) devido o aumento da temperatura de sinterização das amostras.

Os resultados de densidade relativa obtidos para o óxido de zinco puro são comparáveis com os encontrados da literatura (87–92%) (Matsuoka *et al.*, 1969; Furtado *et al.*, 2005). Para a ferrita de cobalto os valores também estão coerentes com a literatura (89–92%) (Fernandez *et al.*, 2014; Brito *et al.*, 2012) e variam conforme os diferentes métodos de sinterização (89–98%) (Shinde, 2013; Millot *et al.*, 2007). Isto é uma indicação de que o processo utilizado foi bem sucedido.

Todavia, os dados sobre a densidade relativa do compósito 0,80ZnO+0,20CoFe₂O₄ não foram encontrados na literatura para o mesmo sistema. Entretanto, compósitos similares a base de titanato de bário (BaTiO₃) e ferrita de cobalto (CoFe₂O₄) obtiveram valores de densidade relativa similar (89–90%) para a mesma proporção de reagente (4:1) (Stingaciu *et al.*, 2011; Leonel *et al.*, 2011).

6.2.2 Caracterização Estrutural

A avaliação da microestrutura das cerâmicas foi realizada por meio da análise das micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As microfotografias (Figuras 6.5, 6.6 e 6.7) evidenciaram a formação de estrutura cerâmica com coalescência dos grãos, formando uma estrutura única e relevando o contorno dos grãos da cerâmica. Foi observada uma distribuição de tamanho de grãos e poros similares aos encontrados na literatura (Hembram *et al.*, 2011, Zhou *et al.*, 2008, Fauzana *et al.*, 2013) como observados nas Figuras 4.6 (CoFe₂O₄) 4.12 (ZnO).

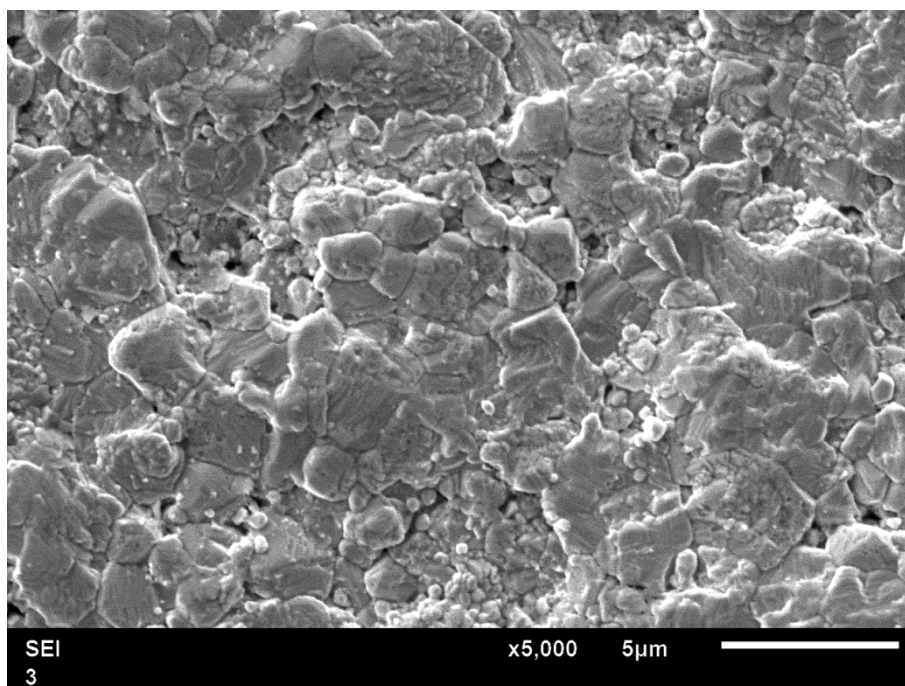


Figura 6.5 Micrografia obtida por MEV (com aumento de 5000 vezes) da amostra de CoFe_2O_4 1250°C.

A amostra de ferrita de cobalto sinterizada a 1250°C revelou estrutura típica de corpos cerâmicos na superfície polida, com contorno de grãos bem definido e alguns poros no interior da cerâmica (Figura 6.5) características similares foram encontrados na literatura (Brito *et al.*, 2012).

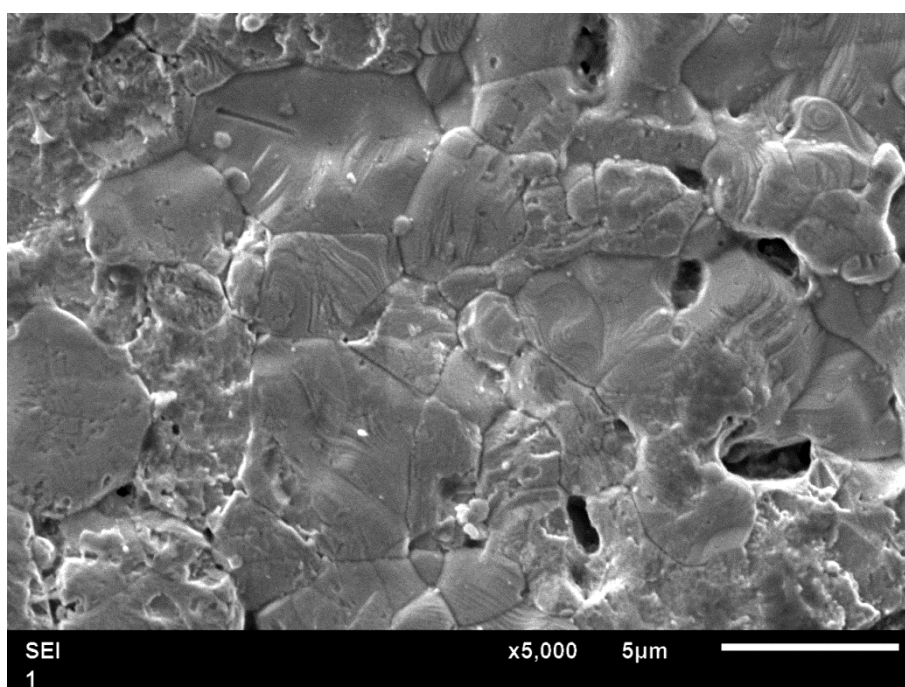


Figura 6.6 Micrografia obtida por MEV (com aumento de 5000 vezes) da amostra de ZnO 1250°C.

A análise da superfície polida da amostra de óxido de zinco sinterizada a 1250°C revelou estrutura típica de corpos cerâmicos, ocorrendo a formação de grãos com contorno bem definido em toda a superfície da amostra e, também, a formação de alguns poros que podem ser visualizados na Figura 6.6.

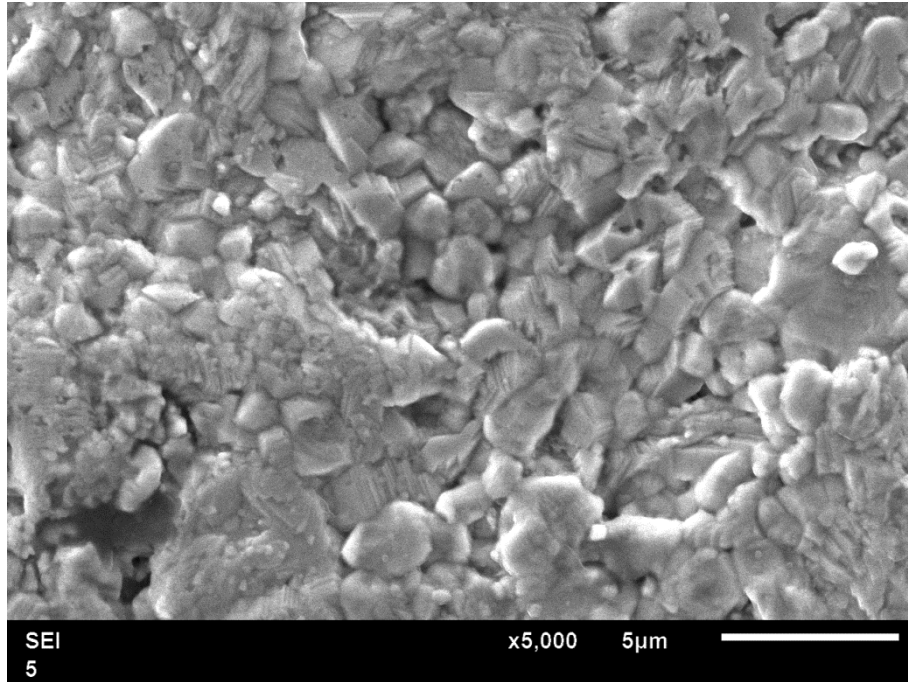


Figura 6.7 Micrografia obtida por MEV (com aumento de 5000 vezes) da amostra de $0,80\text{ZnO}+0,20\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 1250°C.

A amostra do compósito de 80% em mol de óxido de zinco e 20% em mol ferrita de cobalto sinterizada a 1250°C apresentou formação típica de estrutura cerâmica, formando contorno de grão bem definido na maior parte da superfície da amostra (Figura 6.7).

Observou-se, qualitativamente que, o tamanho médio dos grãos da amostra de ZnO foi visualmente maior que o tamanho dos grãos das amostras de CoFe_2O_4 e do compósito. Para a amostra do compósito, possivelmente, a ferrita de cobalto inserida na matriz de óxido de zinco promoveu auxílio ao crescimento ordenado dos grãos durante a fase de sinterização da cerâmica, visto que o tamanho médio dos grãos foi superior aos grãos observados na amostra de CoFe_2O_4 .

6.2.3 Composição Química (EDS)

As medidas de composição química, realizadas por meio de espectroscopia de energia dispersiva, foram obtidas pelo MEV utilizando um detector de raios-X que gera um padrão energético característico para as amostras com diferentes elementos químicos. Assim

como no método para obtenção de micrografias, para obtenção das medidas de EDS foi necessária a deposição de carbono na superfície das amostras para melhorar a condutividade elétrica do material.

As áreas selecionadas para as medidas de EDS e os padrões energéticos característicos das amostras de óxido de zinco, ferrita de cobalto e o compósito de $0,80\text{ZnO}+0,20\text{CoFe}_2\text{O}_4$ sinterizadas a 1250°C podem ser observadas nas Figuras 6.8, 6.9 e 6.10, respectivamente. As áreas assinaladas pelos retângulos foram utilizadas para a leitura do espectro de energia do EDS.

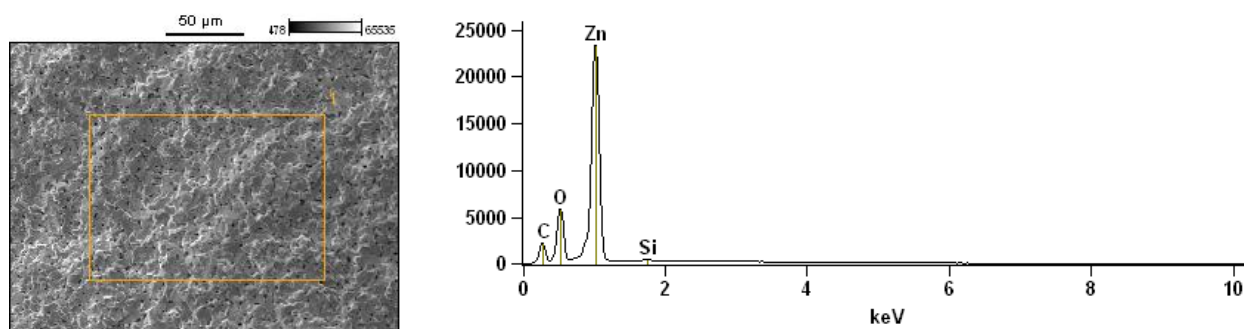


Figura 6.8 Espectro de energia obtido por EDS da amostra de ZnO sinterizado a 1250°C .

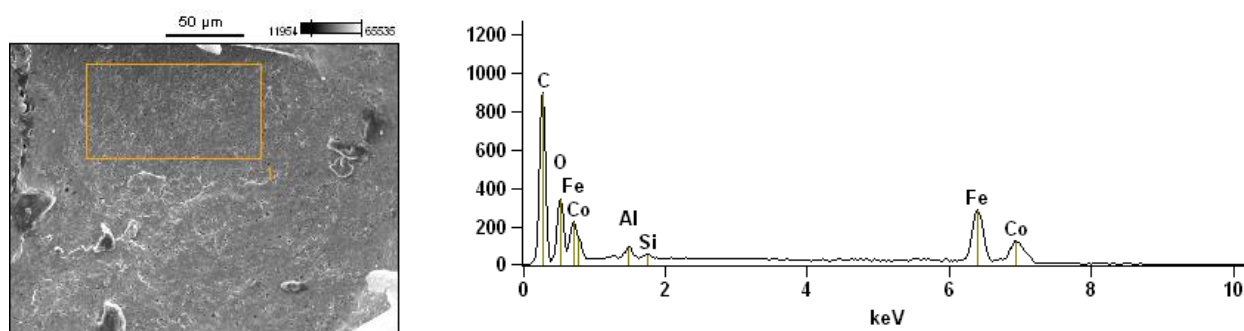


Figura 6.9 Espectro de energia obtido por EDS de CoFe_2O_4 sinterizado a 1250°C .

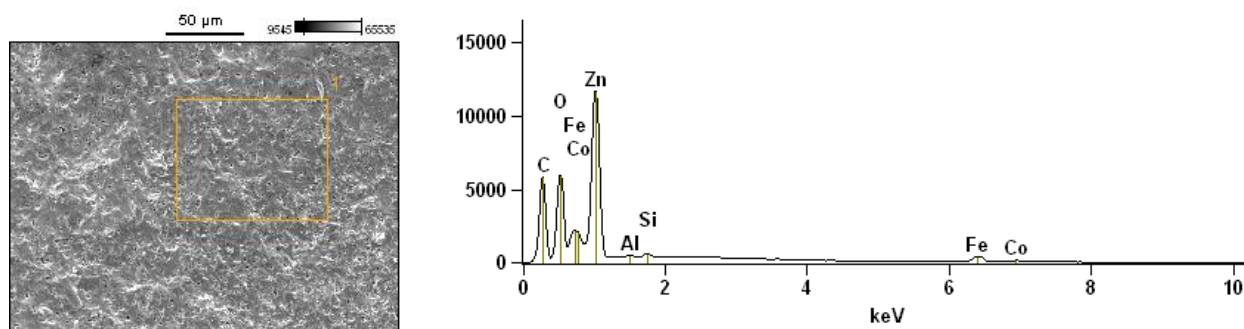


Figura 6.10 Espectro de energia obtido por EDS para o compósito $0,80\text{ZnO}+0,20\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 1250°C .

A Tabela 6.2 mostra os valores das concentrações de Zn, Co e Fe calculados inicialmente para a fórmula química e os medidos por meio do EDS para as amostras cerâmicas sinterizadas a 1250°C.

Tabela 6.2 Concentrações molares dos elementos, zinco, ferro e cobalto nas cerâmicas sinterizadas a 1250°C.

<i>Fórmula Química</i>		Zn (%)		Fe (%)		Co (%)	
<i>Calc.¹</i>	<i>EDS²</i>	<i>Calc.¹</i>	<i>EDS²</i>	<i>Calc.¹</i>	<i>EDS²</i>	<i>Calc.¹</i>	<i>EDS²</i>
ZnO	ZnO	100,00	100,00	-	-	-	-
CoFe ₂ O ₄	Co _{1,03} Fe _{1,97} O ₄	-	-	66,67	65,83	33,33	34,17
0,8ZnO+0,2CoFe ₂ O ₄	0,8Zn _{1,01} O+0,2Co _{0,95} Fe _{1,93} O ₄	80,00	80,86	14,00	13,52	7,00	6,62

¹Calc., Composição percentual obtida por cálculo estequiométrico.

²EDS, Composição percentual obtida por medida de espectroscopia de energia dispersiva.

Os resultados obtidos por EDS das amostras estão em acordo com a estequiometria inicialmente desejada na sintetização dos pós, evidenciando que as cerâmicas sinterizadas a 1250°C continuaram com os mesmos elementos iniciais (óxido de zinco e ferrita de cobalto). A pequena diferença existente entre os valores calculados e os medidos pode estar relacionada à possível ocorrência de trocas iônicas ocorridas durante a etapa de sinterização das cerâmicas.

6.2.4 Composição Estrutural (DRX)

A identificação das fases cristalinas foi obtida através da análise dos espectros de DRX. Utilizou-se para análise dos difratogramas e indexação das fases o programa X'Pert HighScore Plus e para o refinamento da estrutura cristalina o programa DBWSTools.

6.2.4.1 Ferrita de Cobalto

Após a obtenção das amostras de ferrita de cobalto, por meio da sintetização via reação de combustão (CoFe₂O₄ as-prepared) e posteriormente a sinterização destes pós (CoFe₂O₄ 1100°C e 1250°C cerâmica) foi feita a caracterização química e estrutural por meio da técnica de difração de raio-X. Os difratogramas das amostras de ferrita de cobalto foram obtidos e estão apresentados na Figura 6.11 e 6.12, juntamente com a carta cristalográfica da CoFe₂O₄ cúbico (JCPDS #22-1086).

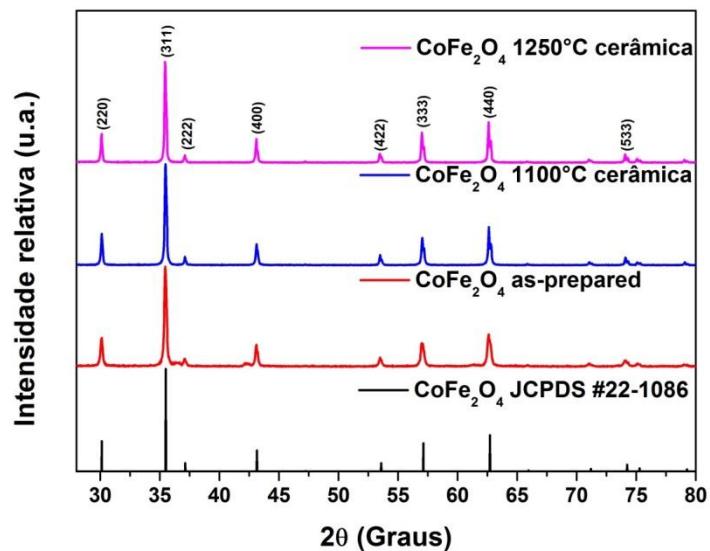


Figura 6.11 Difratomogramas de raio-X das amostras de CoFe₂O₄ e a carta de referência do CoFe₂O₄ cúbica.

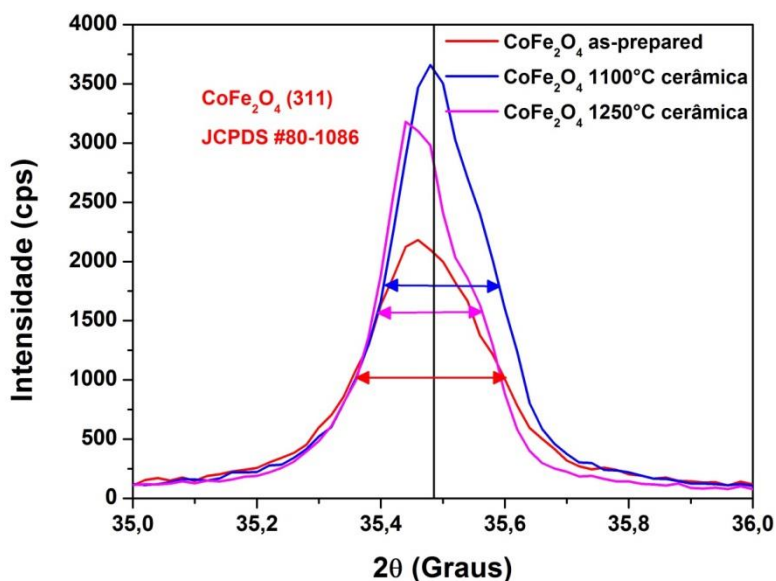


Figura 6.12 Difratomogramas de raio-X das amostras de CoFe₂O₄ e a carta de referência do CoFe₂O₄ cúbica evidenciando o pico de maior intensidade (311) e as diferentes larguras a meia altura.

Observou-se que os picos de difração das amostras foram similares aos picos do padrão de referência de CoFe₂O₄ e não foram reveladas fases espúrias para as amostras de CoFe₂O₄ após a reação de combustão e o CoFe₂O₄ sinterizado em duas temperaturas de sinterização diferentes (1100°C e 1250°C). Constatou-se que com o aumento da temperatura de

sinterização o tamanho das partículas cresce. Isto foi observado pela evolução da largura à meia altura dos picos que decresce conforme o aumento da temperatura de sinterização, visualizado na Figura 6.12.

Para cada amostra de CoFe_2O_4 foi realizado o refinamento da estrutura cristalina com base na figura de difração obtida experimentalmente e os padrões de referência como podemos visualizar na Figura 6.13.

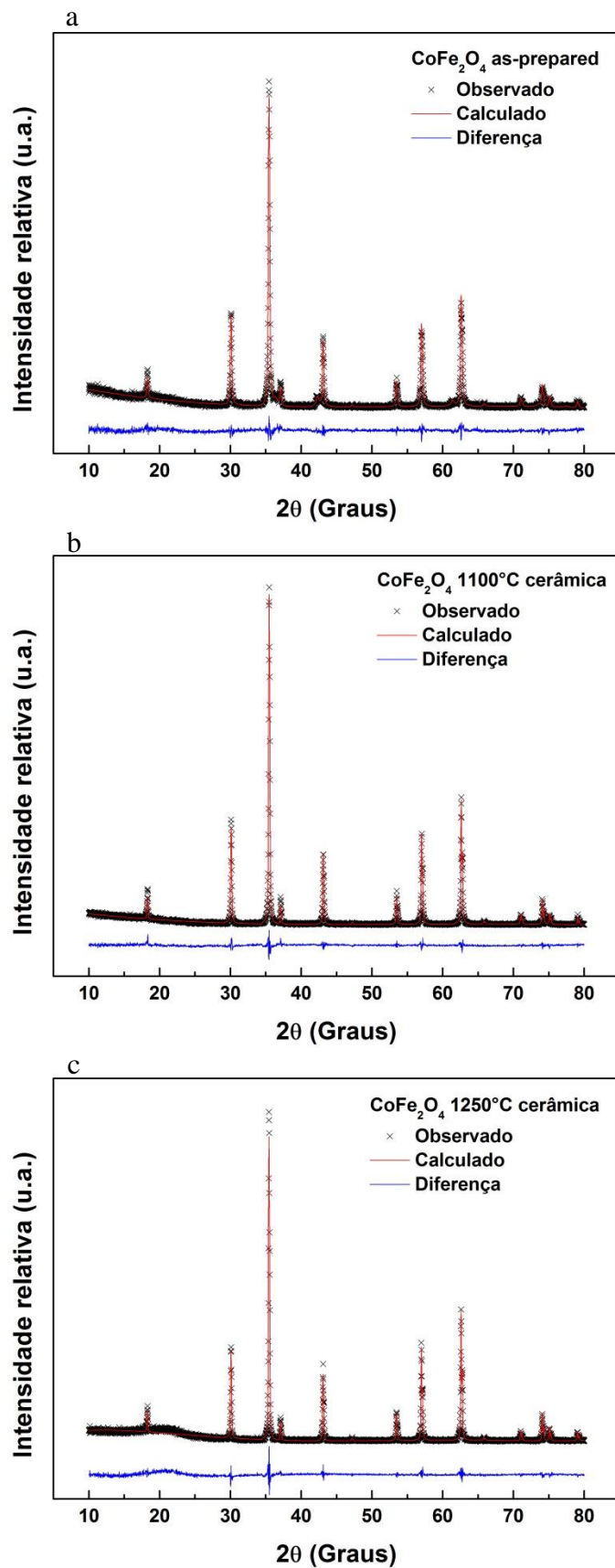


Figura 6.13 Resultados dos refinamentos das amostras de CoFe_2O_4 : (a) sem tratamento térmico; (b) sinterizada à 1100°C ; (c) sinterizada à 1250°C .

Os valores dos parâmetros cristalográficos (Tabela 6.3) foram obtidos através do refinamento Rietveld dos difratogramas experimentais, sendo os parâmetros de rede, V_{cel} o volume da célula unitária, ρ_t a densidade do material e χ^2 o parâmetro de melhor ajuste da curva calculada.

Tabela 6.3 Parâmetros de estrutura cristalina obtidos pelo refinamento das amostras de CoFe_2O_4 .

Amostra	a (Å)	V_{cel} (Å ³)	ρ_t (g/cm ³)	χ^2
CoFe_2O_4 as-prepared	8,383±0,001	589,03±0,03	5,293	0,94
CoFe_2O_4 1100°C	8,374±0,001	586,64±0,30	5,315	0,98
CoFe_2O_4 1250°C	8,378±0,001	588,04±0,39	5,302	1,16
Referência JCPDS #22-1086	8,355	583,31	5,272	

Através dos dados extraídos do refinamento Rietveld e por meio da equação de Scherrer foi possível obter o diâmetro médio dos cristalitos para amostra de CoFe_2O_4 as-prepared de combustão sendo de 48,2±2,4 nm, indicando a dimensão nanométrica da ferrita de cobalto sintetizado via reação de combustão. Para as amostras de CoFe_2O_4 1100°C e 1250°C não foi possível determinar o valor dos cristalitos, pois a estrutura é uma cerâmica e contém tamanhos de cristalitos maiores que 100 nm, sendo que este valor é limite para a validade da equação de Scherrer.

Pela análise dos dados da Tabela 6.3 foi verificado que nos parâmetros de rede (a e o volume da célula unitária) ocorreu um decréscimo, porém não significativo, pois ocorrem no último algarismo significativo. Já para a densidade do material, ocorreu aumento dos valores de densidade, esta variação é observada, pois o valor da carta de ferrita de cobalto (JCPDS #22-1086) é teórico, sendo assim, não foi levado em consideração os possíveis defeitos e vacâncias que podem ocorrer na rede de uma substância sintetizada. Os valores de χ^2 estão próximos da unidade indicando o quão próximo a curva produzida pelo refinamento Rietveld está da curva de difratograma extraídas das amostras, corroborando para a confiabilidade dos dados de refinamento obtidos.

6.2.4.2 Óxido de Zinco

Após a obtenção das amostras de óxido de zinco, por meio da sintetização via reação de combustão (ZnO as-prepared) e posteriormente a sinterização destes pós (ZnO 1100°C e 1250°C cerâmica) foi feita a caracterização química e estrutural por meio da técnica de difração de raio-X. Os difratogramas das amostras de óxido de zinco foram obtidos e estão apresentados

na Figura 6.14 e 6.15, juntamente com a carta cristalográfica do ZnO hexagonal wurtzita (JCPDS #80-0075).

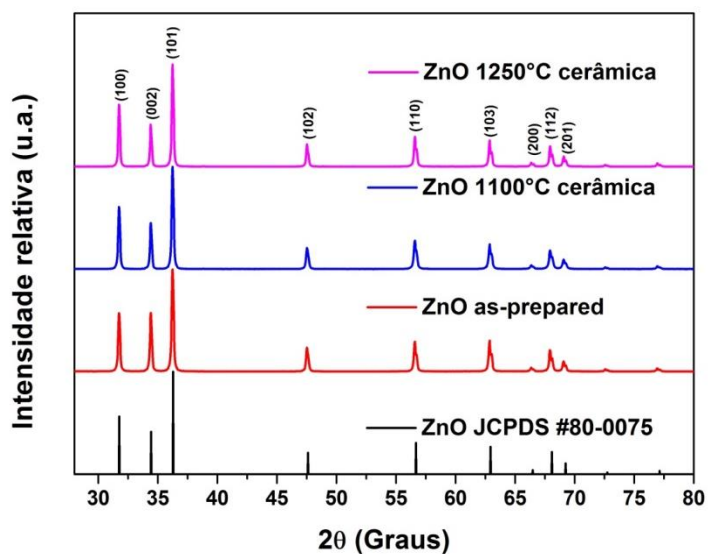


Figura 6.14 Difratomogramas de raio-X das amostras de ZnO e a carta de referência do ZnO hexagonal wurtzita.

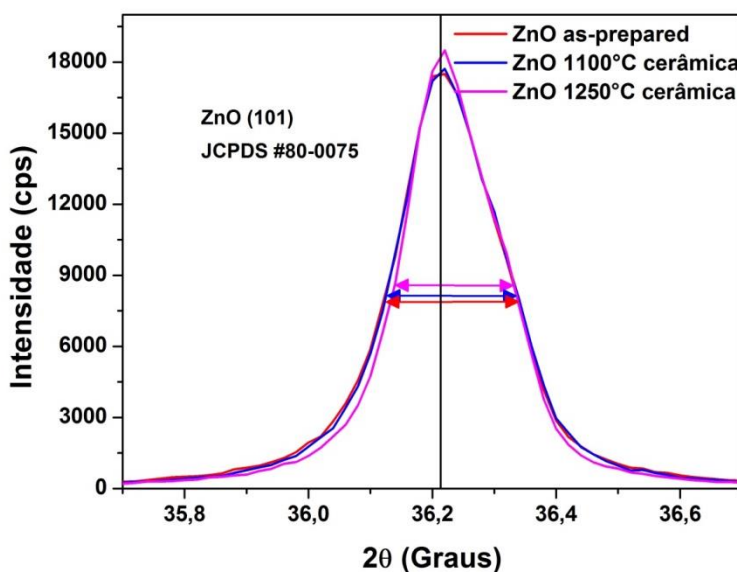


Figura 6.15 Difratomogramas de raio-X das amostras de ZnO e a carta de referência do ZnO hexagonal wurtzita evidenciando o pico mais proeminente (101) e a largura a meia altura.

Observou-se que os picos de difração das amostras foram similares aos picos do padrão de referência de ZnO wurtzita. Não foram reveladas fases espúrias para as amostras de ZnO após a reação de combustão e para a amostra de ZnO sinterizado em duas temperaturas de sinterização diferentes (1100°C e 1250°C). Constatou-se que com o aumento da temperatura de sinterização o tamanho das partículas cresce. Isto foi observado pela evolução da largura à meia

altura dos picos que decresce conforme o aumento da temperatura de sinterização, visualizado na Figura 6.15.

Para cada amostra de ZnO foi realizado o refinamento da estrutura cristalina com base na figura de difração obtida experimentalmente e nos padrões de referência como podemos observar na Figura 6.16.

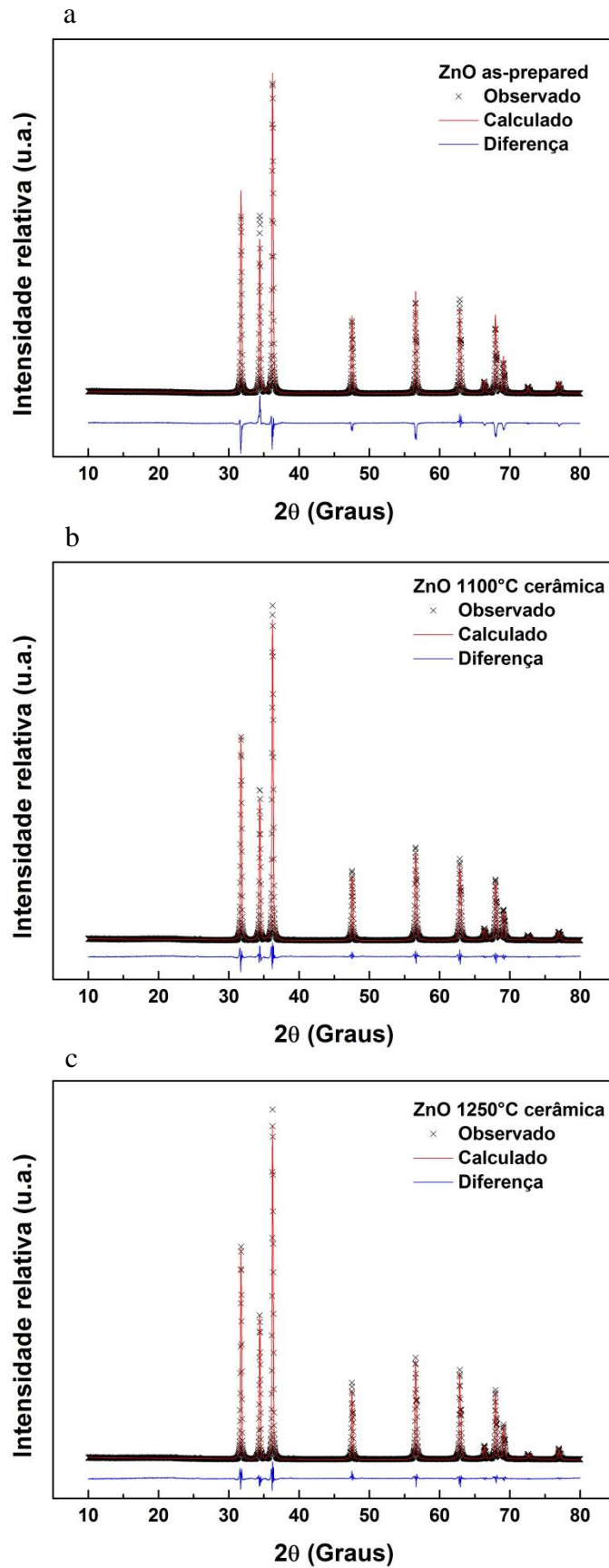


Figura 6.16 Resultados dos refinamentos das amostras de ZnO: (a) sem tratamento térmico; (b) sinterizada à 1100°C; (c) sinterizada à 1250°C.

Os valores dos parâmetros cristalográficos (Tabela 6.4) foram obtidos através do refinamento Rietveld dos difratogramas experimentais, sendo a e c parâmetros de rede, V_{cel} o volume da célula unitária, ρ_t a densidade do material e χ^2 o parâmetro de melhor ajuste da curva calculada.

Tabela 6.4 Parâmetros de estrutura cristalina obtidos pelo refinamento das amostras de ZnO.

Amostra	a (Å)	c (Å)	V_{cel} (Å ³)	cla	ρ_t (g/cm ³)	χ^2
ZnO as-prepared	3,250±0,001	5,203±0,001	47,56±0,01	1,601	5,683	2,62
ZnO 1100°C	3,244±0,001	5,196±0,001	47,36±0,03	1,602	5,708	1,88
ZnO 1250°C	3,241±0,001	5,192±0,001	47,23±0,03	1,602	5,723	1,89
Referência JCPDS #80-0075	3,254	5,210	47,77	1,601	5,606	-

Através dos dados extraídos do refinamento Rietveld e por meio da equação de Scherrer, foi possível obter o diâmetro médio dos cristalitos de 62,6±3,1 nm para amostra de ZnO após a reação de combustão, indicando a dimensão nanométrica do óxido de zinco que foi sintetizado via reação de combustão. Para as amostras de ZnO 1100°C e 1250°C não foi possível determinar o valor dos cristalitos por ser uma estrutura cerâmica e conter tamanhos de cristalitos maiores que 100 nm, sendo este o valor limite para a validade da equação de Scherrer.

Pela análise dos dados da Tabela 6.4 verificamos que nos parâmetros de rede (a , c e o volume da célula unitária) ocorreu um decréscimo, porém não significativo, pois ocorrem no último algarismo significativo. Já a densidade do material, ocorreu um aumento significativo dos valores de densidade, esta variação é observada, pois o valor da carta de óxido de zinco (JCPDS #80-0075) é teórico, sendo assim, não levando em consideração os possíveis defeitos e vacâncias que podem ocorrer na rede de uma substância sintetizada. Os valores de χ^2 estão próximos da unidade indicando (em uma escala de 0 – 100) o quão próximo a curva produzida pelo refinamento Rietveld está da curva de difratograma extraídas das amostras, corroborando para a confiabilidade dos dados de refinamento obtidos.

6.2.4.3 Compósitos

Após a sinterização nas temperaturas de 1100°C e 1250°C das amostras dos compósitos de 0,80ZnO+0,20CoFe₂O₄, ou seja, a formação da cerâmica do compósito, foi feita a caracterização química e estrutural por meio da técnica de difração de raio-X. Os difratogramas das amostras do compósito (0,80ZnO+0,20CoFe₂O₄) foram obtidos e estão apresentados na

Figura 6.17 e 6.18, juntamente com as cartas cristalográfica do ZnO hexagonal wurtzita (JCPDS #80-0075) e da CoFe_2O_4 cúbico (JCPDS #22-1086).

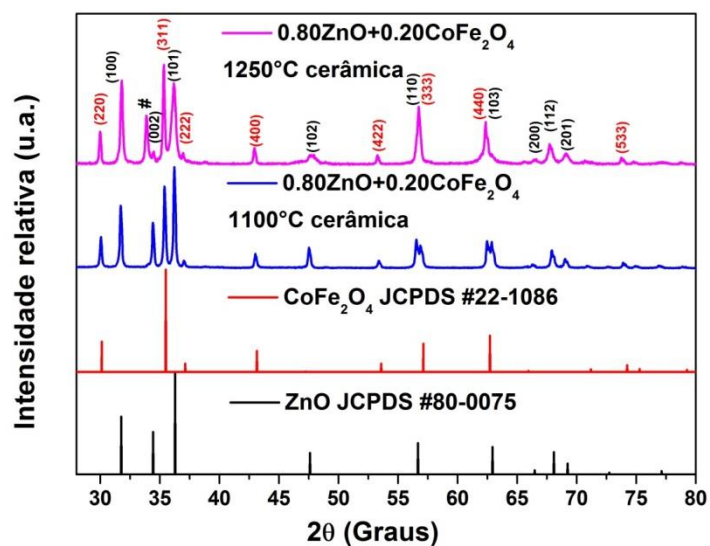


Figura 6.17 Difratomogramas de raio-X das amostras do composto e as cartas de referência do CoFe_2O_4 cúbica e ZnO hexagonal.

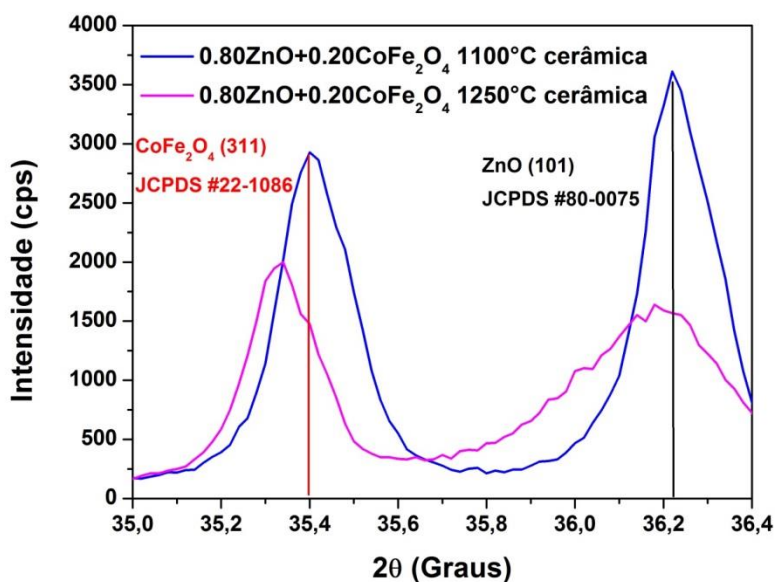


Figura 6.18 Ampliação dos picos mais proeminentes do difratogramas de raio-X das amostras do composto e as cartas de referência do CoFe_2O_4 cúbica e ZnO hexagonal.

Os picos de difração observados nas amostras dos compostos (Figura 6.17 e 6.18) foram similares aos picos dos padrões de referência de ZnO e CoFe_2O_4 para a amostra de

compósito sinterizada a 1100°C, não havendo picos extras, indicando a existência somente das fases precursoras. Porém, para a amostra do compósito sinterizada a uma temperatura de 1250°C observou-se uma fase não condizente com as fases dos precursores iniciais, que foi identificada com o símbolo # na Figura 6.17. Não foi encontrada esta fase nas formas cristalinas de diferentes combinações de Zn, Co, Fe e O. A forma cristalográfica que mais se aproximou do pico difratado no ângulo 33,87° foi a do óxido de zinco cúbico (JCPDS #65-2880, $a = b = c = 4,5850 \text{ \AA}$ e $V = 96,39 \text{ \AA}^3$). Foi verificado (Özgür *et al.* 2005) que a fase de óxido de zinco cúbico pode surgir quando o óxido de zinco wurtzita é submetido a altas temperaturas e/ou altas pressões sobre uma matriz cúbica (CoFe_2O_4), sendo assim, os requisitos necessários para a formação de ZnO cúbico foram atendidos, logo podemos supor a existência desta fase de óxido de zinco no compósito sinterizado a 1250°C.

Para cada amostra do compósito de $0,80\text{ZnO}+0,20\text{CoFe}_2\text{O}_4$ foi realizado o refinamento da estrutura cristalina com base na figura de difração obtida experimentalmente e nos padrões de referência (Figura 6.19) refinando os padrões de ZnO e CoFe_2O_4 concomitantemente.

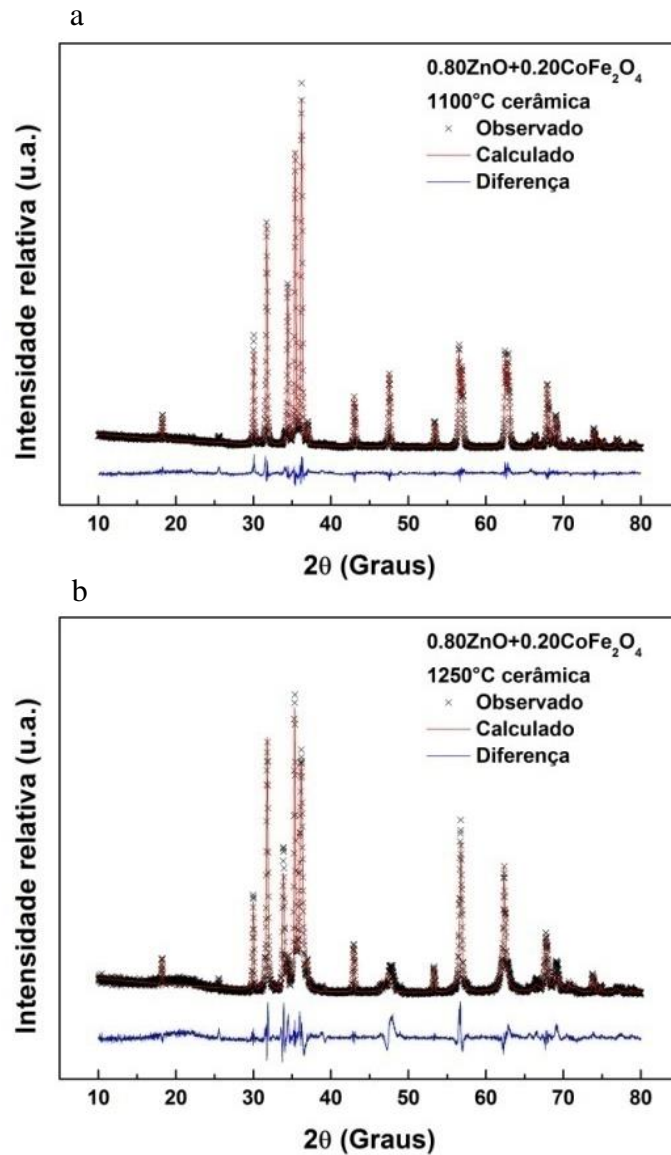


Figura 6.19 Resultados dos refinamentos das amostras do composto. (a) sinterizada à 1100°C; (b) sinterizada à 1250°C.

Os valores dos parâmetros cristalográficos, observados na Tabela 6.5, foram obtidos através do refinamento Rietveld dos difratogramas experimentais, sendo as fases as proporções em moles dos compostos nas amostras, a e c os parâmetros de rede, V_{cel} o volume da célula unitária, ρ a densidade do material e χ^2 parâmetro de melhor ajuste da curva calculada.

Tabela 6.5 Parâmetros obtidos pelo refinamento das amostras do compósito.

Amostra	Fases	(%)	a (Å)	c (Å)	V_{cel} (Å ³)	ρ_t (g/cm ³)	χ^2
0,80ZnO + 0,20CoFe ₂ O ₄ 1100°C	ZnO	77,4	3,245±0,002	5,192±0,001	47,36±0,03	5,708	1,13
	CoFe ₂ O ₄	22,6	8,382±0,001		588,90±0,09	5,294	
0,80ZnO + 0,20CoFe ₂ O ₄ 1250°C	ZnO	76,0	3,246±0,002	5,267±0,001	48,05±0,01	5,626	1,85
	CoFe ₂ O ₄	20,4	8,414±0,001		595,70±0,06	5,234	
	ZnO _{Cúbico}	3,6	4,583±0,001		96,27±0,01	5,616	

Pela análise dos dados da Tabela 6.5 verificamos que nos parâmetros de rede (a , c e o volume da célula unitária) ocorreu um decréscimo, porém não significativo, pois ocorrem no último algarismo significativo. Através dos dados obtidos pelo refinamento Rietveld das amostras do compósito 0,80ZnO+0,20CoFe₂O₄ observou-se que as fases de óxido de zinco e ferrita de cobalto condizem com os valores inicialmente desejados de 80% em mol de ZnO e 20% em mol de CoFe₂O₄ para as duas temperaturas de sinterização (1100°C e 1250°C). Porém, para a amostra do compósito a 1250°C foi verificado 3,6% em mol de fase de ZnO cúbico. Este valor de fase obtido está coerente com a experimentação, dado que só poderia ocorrer este tipo de estrutura de zinco nas regiões próximas à ferrita de cobalto (na interface), que é cúbica e representa 20% em mol do material total. Foi efetuado o cálculo das densidades teóricas dos compósitos obtendo $\rho = 5,614$ g/cm³ para o compósito sinterizado a 1100°C e $\rho = 5,546$ g/cm³ para o compósito sinterizado à 1250°C. Observamos, também, que os valores de χ^2 estão próximos da unidade, corroborando para a confiabilidade dos dados de refinamento obtidos.

Em síntese, a Tabela 6.6 apresenta todos os parâmetros das estruturas cristalinas da ferrita de cobalto, óxido de zinco e do compósito (0,80ZnO+0,20CoFe₂O₄) em diferentes temperaturas de sinterização.

Foram obtidos os valores de *microstrain*, que quantificam as deformações na rede cristalina devido ao processo de síntese ou a inclusão de impurezas na rede. O valor de *microstrain* é dado pela razão entre a variação da distância interplanar sobre a distância interplanar ($\varepsilon = \frac{\Delta l}{l}$). Esta contribuição de valor do *microstrain* pode ser inserida na equação de Sherrer (Cullity, 1967), dada por:

$$P_{hkl} = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}} \quad 6.1$$

onde P_{hkl} é o diâmetro médio dos cristalitos (admitindo forma esférica), e λ o comprimento de onda do raio-X incidente, θ_{hkl} é o ângulo do pico de difração e β é o fator de correção de Warren, onde $\beta = \sqrt{\beta_i^2 + \beta_0^2}$, sendo β_i a largura da meia altura do pico mais proeminente do difratograma da amostra, e β_0 a largura da meia altura do pico proeminente do padrão de silício, obtido a partir do difratograma de raio-X.

Com isso, obtemos a equação de Willianson-Hall (Willianson *et al.*, 1953), dada por:

$$\beta \cos \theta = \frac{0,89\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta . \quad 6.2$$

Considerando $\beta \cos \theta = y$ e $4 \sin \theta = x$ a Equação 6.2 é linear com coeficientes angular ε e linear $\frac{0,89\lambda}{D}$. Com isso, coeficientes angulares positivos indicam expansão e negativos indicam compressão dos parâmetros cristalinos.

Os valores de microstrain obtidos na Tabela 6.6 indicam que, para o ZnO houve expansão em todas as amostras, enquanto que para o CoFe_2O_4 ocorreu compressão na maioria das amostras. Para o compósito sinterizado a 1100°C observamos expansão dos parâmetros cristalinos da CoFe_2O_4 indicando uma possível dopagem nesta estrutura, como por exemplo, a formação de $(\text{Zn-Co})\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Foi possível, através da análise dos difratogramas, ter um indicativo dos sítios de ocupação da estrutura espinélio, pois a intensidade de reflexão integrada da posição (220) depende exclusivamente dos cátions que ocupam o sítio (A), e analogamente, para a posição (222) os cátions do sítio (B) (Sepelak *et al.*, 2003). Assim, a razão entre estas duas intensidades integradas informa sobre a variação de cátions na estrutura espinélio da ferrita de cobalto, ou seja:

$$\frac{I(220)}{I(222)} \rightarrow \frac{(A)}{[B]}$$

Para os valores de razões entre as intensidades dos picos observados na Tabela 6.6, foi possível notar aumento no valor desta razão conforme o aumento na temperatura de sinterização, evidenciando uma migração de íons do sítio [B] para o sítio (A) ou uma possível inserção de íons de Zn no sítio tetraédrico (A) no caso das amostras do compósito.

Tabela 6.6 Parâmetros estruturais da ferrita de cobalto, óxido de zinco e do compósito.

Parâmetros	As prepared		1100°C				1250°C			
	ZnO	CoFe ₂ O ₄	ZnO	CoFe ₂ O ₄	Compósito		ZnO	CoFe ₂ O ₄	Compósito	
					ZnO	CoFe ₂ O ₄			ZnO	CoFe ₂ O ₄
<i>a</i> (Å)	3,250(1)	8,383(1)	3,244(1)	8,374(1)	3,245(2)	8,382(1)	3,241(1)	8,378(1)	3,246(2)	8,414(1)
<i>c</i> (Å)	5,203(1)	-	5,196(1)	-	5,192(1)	-	5,192(1)	-	5,267(1)	-
<i>V</i> (Å ³)	47,56(1)	589,03(3)	47,36(3)	586,64(30)	47,36(3)	588,90(9)	47,23(3)	588,04(39)	48,05(1)	595,70(6)
ρ (g/cm ³)	5,683	5,293	5,708	5,315	5,708	5,294	5,723	5,302	5,626	5,234
Zn	x: 0,333	-	0,333	-	0,333	-	0,333	-	0,333	-
	y: 0,667	-	0,667	-	0,667	-	0,667	-	0,667	-
	z: 0,000	-	0,000	-	0,000	-	0,000	-	0,000	-
Fe	x: -	0,000	-	0,000	-	0,000	-	0,000	-	0,000
	y: -	0,000	-	0,000	-	0,000	-	0,000	-	0,000
	z: -	0,000	-	0,000	-	0,000	-	0,000	-	0,000
Co	x: -	0,625	-	0,625	-	0,625	-	0,625	-	0,625
	y: -	0,625	-	0,625	-	0,625	-	0,625	-	0,625
	z: -	0,625	-	0,625	-	0,625	-	0,625	-	0,625
O	x: 0,333	0,247	0,333	0,244	0,333	0,244	0,333	0,246	0,333	0,243
	y: 0,667	0,247	0,667	0,244	0,667	0,244	0,667	0,246	0,667	0,243
	z: 0,393	0,247	0,380	0,244	0,389	0,244	0,378	0,246	0,323	0,243
Fases (%)	100	100	100	100	77,4	22,6	100	100	76,0	20,4
GOF	2,62	0,94	1,88	0,98		1,13	1,89	1,16		1,85
R _p (%)	12,08	7,42	7,57	7,38		6,82	7,81	8,95		11,49
R _{wp} (%)	14,79	9,43	10,90	9,54		8,98	11,14	11,43		15,63
Microstrain (%)	0,010	-0,024	0,046	-0,017	0,042	0,030	0,019	-0,015	0,121	-0,012
I(220)/I(222)	-	2,549	-	2,940	-	3,517	-	2,514	-	2,739

6.3 Propriedades magnéticas

6.3.1 Medidas de Magnetização à Temperatura Ambiente

As medidas de magnetização foram realizadas em um magnetômetro de amostra vibrante à temperatura ambiente ($\sim 22^\circ\text{C}$) em um intervalo de campo magnético aplicado de -20 kOe a 20 kOe.

A fim de estudar o comportamento magnético foram realizadas medidas magnéticas para o conjunto de amostras de ferrita de cobalto as-prepared (em pó e sem tratamento térmico) e após sinterização a 1100°C e a 1250°C (em pastilhas), apresentados pela Figura 6.20.

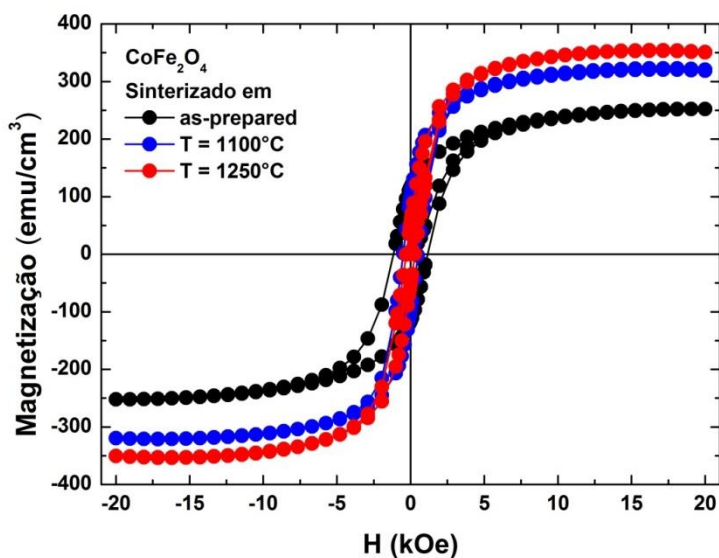


Figura 6.20 Curvas de magnetização para as amostras de CoFe_2O_4 à temperatura ambiente.

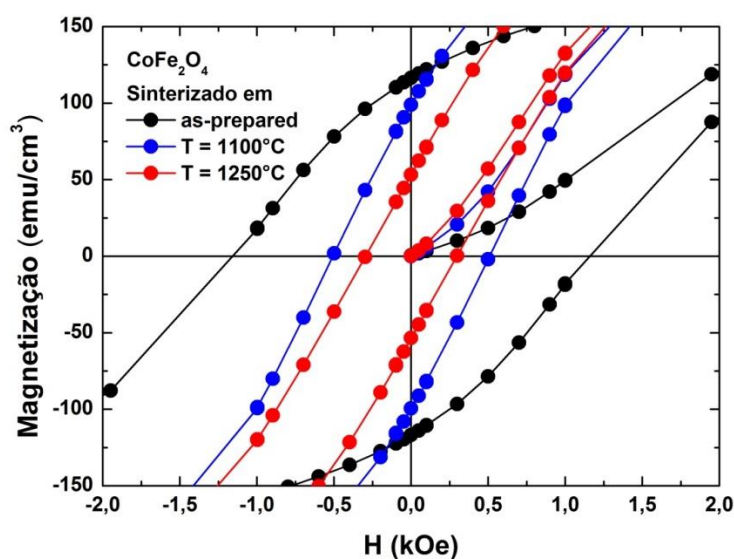


Figura 6.21 Região central das curvas de magnetização para as amostras de CoFe_2O_4 à temperatura ambiente.

Através das medidas de magnetização (Figura 6.20 e 6.21) observou-se que a ferrita de cobalto é ferrimagnética do tipo duro, devido ao elevado valor de magnetização de saturação e baixo valor de campo coercitivo. Para as amostras sinterizadas, ocorreu incremento na magnetização de saturação e decréscimo na magnetização de remanescência e no campo coercitivo (Tabela 6.7).

Tabela 6.7 Parâmetros magnéticos da ferrita de cobalto.

CoFe_2O_4	M_s (emu/cm ³)	ΔM_s (%)	M_r (emu/cm ³)	H_c (Oe)
as-prepared	251,9	41,3	116,5	1154,1
1100°C	318,6	25,6	98,9	501,0
1250°C	350,4	17,5	53,3	300,2

M_s magnetização de saturação; M_r magnetização de remanescência; H_c campo coercitivo ΔM_s diferença relativa do valor de magnetização da saturação obtida e o valor do *bulk* do material.

Verificou-se que os valores de magnetização de saturação para as cerâmicas de ferrita de cobalto variaram entre 17% e 41% do valor do material *bulk* reportado pela literatura (Cullity *et al.*, 2009), $M_s = 425$ emu/cm³. Estas diferenças podem ser atribuídas a não formação de uma ferrita espinélia inversa completa, ou seja, uma ferrita espinélia parcialmente invertida, o que leva no decréscimo no valor da magnetização de saturação.

Os dados da medida de magnetização do sistema do compósito 80% em mol de ZnO e 20% em mol de CoFe_2O_4 , após a reação de combustão (em pó), sinterização a 1100°C e a 1250°C (em pastilhas) estão apresentados pela Figura 6.22.

Ressalta-se que as medidas para o sistema de óxido de zinco não foram realizadas por tratar-se de material diamagnético, cuja variação no comportamento magnético conforme a sinterização é inexistente.

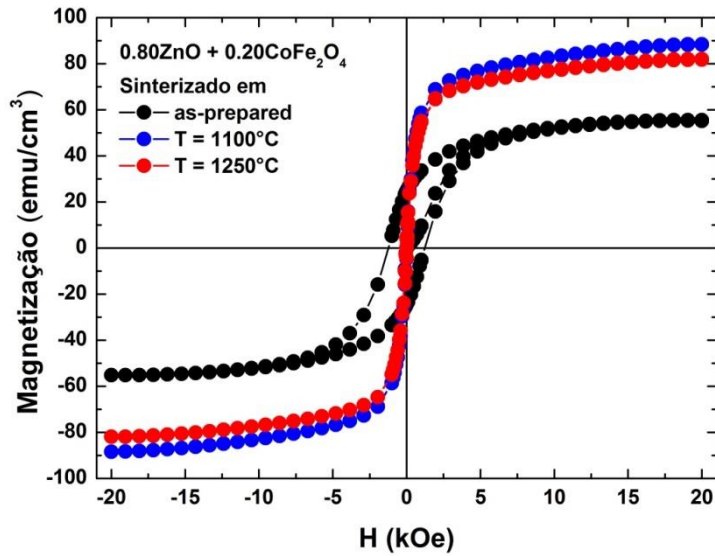


Figura 6.22 Curvas de magnetização para as amostras de $0,80\text{ZnO}+0,20\text{CoFe}_2\text{O}_4$ à temperatura ambiente.

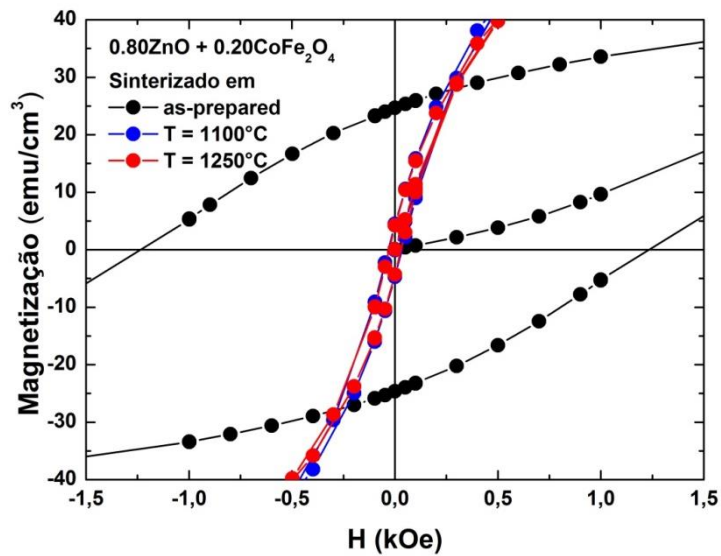


Figura 6.23 Região central das curvas de magnetização para as amostras de $0,80\text{ZnO}+0,20\text{CoFe}_2\text{O}_4$ à temperatura ambiente.

Através das medidas de magnetização (Figura 6.22 e 6.23) verificou-se que o compósito ($0,80\text{ZnO}+0,20\text{CoFe}_2\text{O}_4$) é ferrimagnético do tipo duro apenas na amostra as-prepared (sem tratamento térmico). Já para o compósito sinterizado nas temperaturas de 1100°C e 1250°C , pôde ser classificado como ferrimagnético do tipo mole, devido ao alto valor de magnetização de saturação e o baixo valor de campo coercitivo.

Tabela 6.8 Parâmetros magnéticos do compósito.

	M_s (emu/cm ³)			ΔM_s (%)	M_r (emu/cm ³)		H_c (Oe)	
	Comp.	Comp. ferrita	Ferrita		Comp.	Ferrita	Comp.	Ferrita
as-prepared	55,2	276,0	251,9	9,6	24,7	116,5	1240,4	1154,1
1100°C	88,3	441,5	318,6	38,6	4,5	98,9	32,5	501,0
1250°C	81,8	409,0	350,4	16,7	4,2	53,3	28,3	300,2

M_s magnetização de saturação; M_r magnetização de remanescência e H_c campo coercitivo; Comp. compósito de 80% de ZnO e 20% de CoFe₂O₄; Comp. ferrita magnetização de saturação do compósito por ferrita pura;

Para as amostras sinterizadas (1100° e 1250°C) ocorreu incremento na magnetização de saturação, forte decréscimo na magnetização de remanescência e no campo coercitivo, possivelmente pela formação de domínios magnéticos maiores (Tabela 6.8). Foi possível observar que o valor proporcional para as amostras do compósito (20% de ferrita de cobalto) em magnetização de saturação são superiores (~38% para a amostra do compósito a 1100°C) aos encontrados para a ferrita de cobalto pura para as amostras sinterizadas. A partir destes dados, foi possível supor uma mudança nos sítios de ocupação e possivelmente a formação de outra ferrita tem os mesmos picos de difração da associação de ZnO e CoFe₂O₄.

6.3.2 Medidas de Magnetização em Altas Temperaturas

Foram realizadas medidas de magnetização com a variação da temperatura para descrevermos a estabilidade do ferrimagnetismo e determinar a temperatura de Curie. A medida de magnetização em função da temperatura foi realizada em um campo magnético aplicado constante de 100 Oe e o aquecimento foi produzido por resistência elétrica e um fluxo de argônio acoplados ao magnetômetro. As temperaturas atingidas foram de 300 à 900 K.

A influência da temperatura no comportamento magnético das amostras de ferrita de cobalto e do compósito pode ser observada na Figura 6.24. Esta dependência com a temperatura é típica para materiais ferrimagnéticos (Smit *et al.*, 1959).

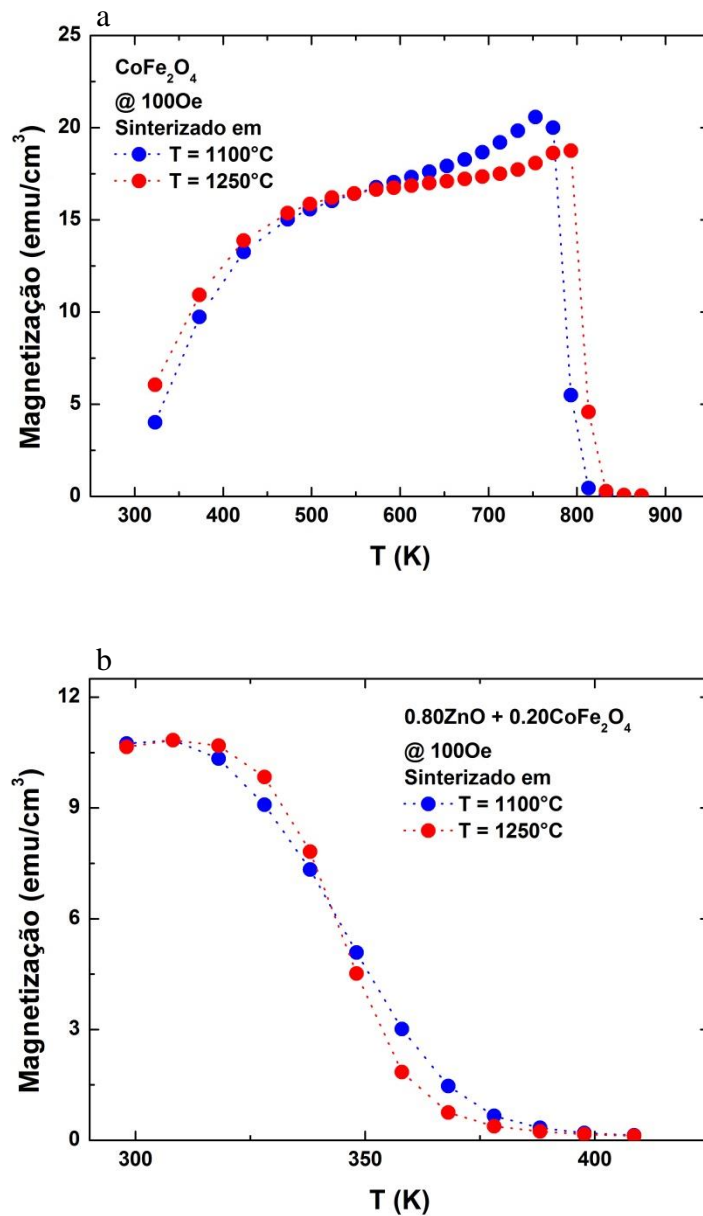


Figura 6.24 Variação da magnetização com a temperatura para as amostras cerâmicas: (a) ferrita de cobalto; (b) composto (o pontilhado apenas interliga os pontos experimentais).

A partir da variação da temperatura com o comportamento magnético obteve-se o gráfico do inverso da susceptibilidade com a temperatura. A temperatura de Curie foi obtida através da extrapolação da curva para $1/\chi \rightarrow 0$, como mostrado na Figura 6.25.

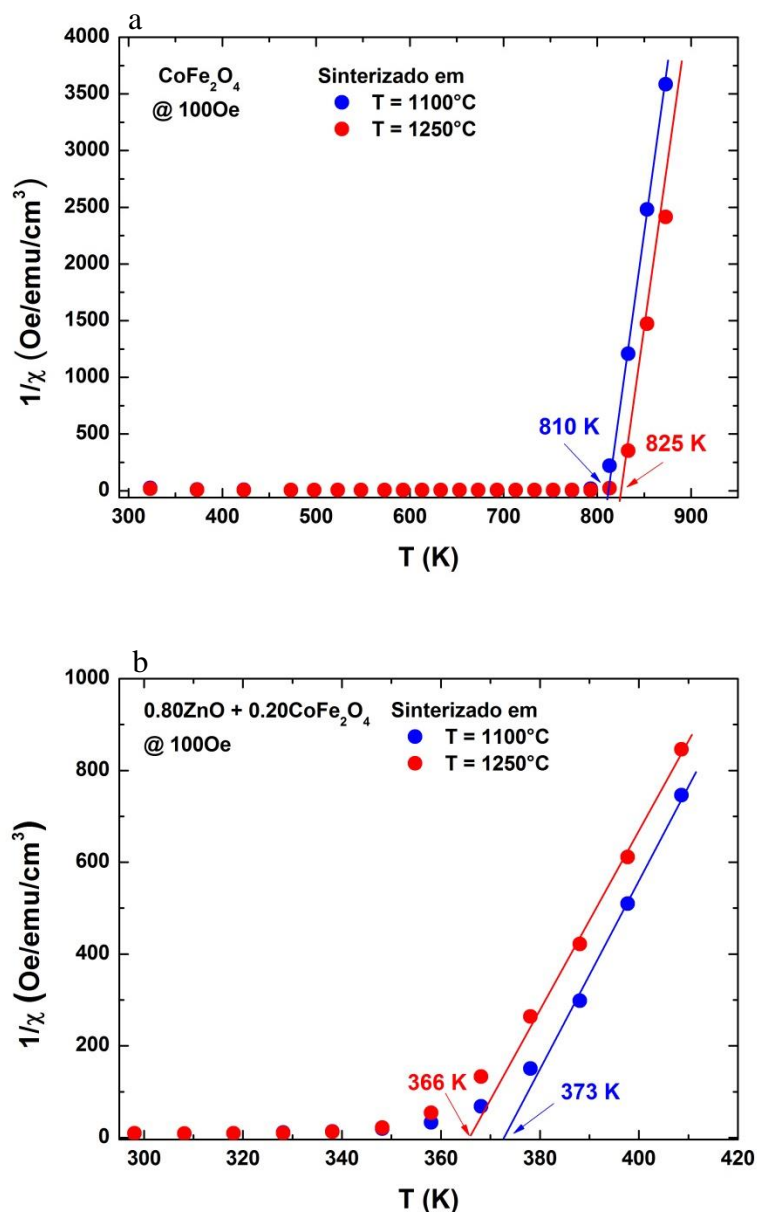


Figura 6.25 Variação do inverso da susceptibilidade com a temperatura para as amostras cerâmicas: (a) ferrita de cobalto; (b) composto.

Os valores obtidos de temperatura de Curie pela extrapolação dos dados do inverso da susceptibilidade em função da temperatura estão expressos na Tabela 6.9.

Tabela 6.9 Temperatura de Curie (T_c) para a ferrita de cobalto e o composto sinterizados.

Amostra	T_c (K)	T_c (K) Referência
CoFe_2O_4 1100°C	810	793 ^a Bulk
CoFe_2O_4 1250°C	825	793 ^a Bulk
0,80ZnO+0,20CoFe ₂ O ₄ 1100°C	366	
0,80ZnO+0,20CoFe ₂ O ₄ 1250°C	373	

^a Temperatura de Curie do bulk (Cullity *et al.* 2009).

Foi observado que entre as temperaturas de sinterização não existiu diferença significativa. Para a cerâmica de ferrita de cobalto os valores da temperatura de Curie estão próximos aos encontrados na literatura (Cullity *et al.* 2009, Smit *et al.* 1959, Franco *et al.* 2010) para o *bulk* de CoFe_2O_4 ($T_c \sim 793$ K). Verificou-se decréscimo acentuado para a temperatura de Curie do compósito devido à diluição da fase magnética (ferrita de cobalto) em fase diamagnética (óxido de zinco).

Este resultado pode ser previsto se levarmos em conta que a temperatura de Curie depende dos sítios de ocupação tetraédrico (A) e octaédrico [B] da ferrita espinélio inversa $(\text{Fe})^A[\text{CoFe}]^B\text{O}_4$, como segue a equação (Broese Van Groenou *et al.* 1968):

$$T_c \approx (3/2k) \left[J_{A \cdot B}^{\text{Fe}^{3+} \cdot \text{Fe}^{3+}} \sqrt{n_{AB} n_{BA}} \sqrt{S_{\text{Fe}^{3+}} (S_{\text{Fe}^{3+}} + 1)} \sqrt{S_{\text{Fe}^{3+}} (S_{\text{Fe}^{3+}} + 1)} \right. \\ \left. + J_{A \cdot B}^{\text{Fe}^{3+} \cdot \text{Co}^{2+}} \sqrt{n_{AB} n_{BA}} \sqrt{S_{\text{Fe}^{3+}} (S_{\text{Fe}^{3+}} + 1)} \sqrt{S_{\text{Co}^{2+}} (S_{\text{Co}^{2+}} + 1)} \right. \\ \left. + J_{B \cdot B}^{\text{Fe}^{3+} \cdot \text{Co}^{2+}} n_{BB} \sqrt{S_{\text{Fe}^{3+}} (S_{\text{Fe}^{3+}} + 1)} \sqrt{S_{\text{Co}^{2+}} (S_{\text{Co}^{2+}} + 1)} \right],$$

onde, AB e BB são as interações entre os sítios de ocupação, J são as integrais de troca, k é a constante de Boltzmann, n_{ij} é o numero do acoplamento de troca com os vizinhos mais próximos e $|S|$ é o valor absoluto do spin para o íon. Com isso, ocorre decréscimo nos valores de temperatura de Curie da ferrita de cobalto para o compósito, devido às possíveis trocas iônicas entre Fe^{3+} e Co^{2+} formando ferritas espinélias quase inversas ou entre Zn^{2+} e Co^{2+} formando ferritas mistas de cobalto e zinco. É possível estimar a temperatura de Curie através da equação obtida por Van Groenou *et al.* 1968, entretanto são necessárias informações sobre os níveis de ocupação nos sítios que podem ser obtidos por meio de análise de espectroscopia Mössbauer. Estes dados não foram medidos para inclusão nesta dissertação, porém é um trabalho que pode ser futuramente desenvolvido. Assim, podemos calcular as distâncias entre os sítios de ocupação. Para tal, foi necessário o cálculo dos raios iônicos médios para os sítios tetraédrico (r_A) e octaédrico (r_B) que dependem da distribuição de cátions do material (Jadhav *et al.*, 2009; Nikam *et al.*, 2015), que são dados por:

$$r_A = ir(\text{Fe}^{3+})_A + (1 - i)r(\text{Me}^{2+})_A, \quad 6.3$$

$$r_B = \frac{1}{2} [ir(\text{Me}^{2+})_B + (2 - i)r(\text{Fe}^{3+})_B], \quad 6.4$$

onde i é o parâmetro de inversão da ferrita e $r(\text{Me}^{2+})_B$ é o raio iônico médio do metal que ocupa o sítio B ou A, por exemplo, para ferrita de cobalto o metal seria o cobalto (Nikam *et al.*, 2015).

O parâmetro de posição do oxigênio (u) depende da composição química e condições de preparo da amostra. Este parâmetro pode ser calculado de duas formas diferentes. A primeira (u_{cal}) utilizando o valor do raio iônico médio para o sítio tetraédrico (r_A) e o raio iônico do oxigênio, $R_O = 1.32 \text{ \AA}$ (Ma *et al.*, 2009), dado por:

$$u_{cal} = \frac{r_A + R_O}{a\sqrt{3}} + \frac{1}{4}, \quad 6.5$$

sendo a o parâmetro de rede da célula unitária da ferrita, obtida por refinamento da estrutura cristalina. A segunda forma (u_{ref}) consiste em utilizar o valor da posição do oxigênio obtida pelo refinamento da estrutura cristalina, caso a estrutura seja do tipo $\bar{4}3m$ onde as posições dos cátions e ânions são definidas. Se as posições não forem definidas teremos a estrutura cristalina $\bar{3}m$ assim o parâmetro posicional do oxigênio será a posição do oxigênio da rede acrescido de $1/8$ (Sickafus *et al.*, 1999), sendo esta o tipo de estrutura que utilizamos para o refinamento.

As distâncias entre os cátions do sítio tetraédricos (d_{A-A}), dos sítios octaédricos (d_{B-B}), a distância entre os cátions do sítio tetraédrico e octaédrico (d_{A-B}), a distância entre os cátions do sítio tetraédrico e o oxigênio no sítio tetraédrico (d_{A-O_A}), e a distância entre os cátions do sítio octaédrico e o oxigênio no sítio octaédrico (d_{B-O_B}), podem ser calculados (Jadhav *et al.*, 2009) (outras distâncias podem ser observadas no Apêndice A desta Dissertação) por:

$$\begin{aligned} d_{A-A} &= a \frac{\sqrt{3}}{4}, \\ d_{B-B} &= a \frac{\sqrt{2}}{4}, \\ d_{A-B} &= a \frac{\sqrt{11}}{8}, \\ d_{A-O_A} &= a\sqrt{3} \left(u - \frac{1}{4} \right), \\ d_{B-O_B} &= a \left[2 \left(u - \frac{3}{8} \right)^2 + \left(\frac{5}{8} - u \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}. \end{aligned} \quad 6.6$$

Todas estas constantes foram calculadas para a ferrita de cobalto e o compósito para ambas temperaturas de sinterização (1100°C e 1250°C), estes resultados podem ser observados na Tabela 6.10.

Tabela 6.10 Parâmetros da estrutura espinélio para a ferrita de cobalto e o compósito.

Parâmetros	CoFe ₂ O ₄		0,80ZnO + 0,20CoFe ₂ O ₄	
	1100°C	1250°C	1100°C	1250°C
a (Å)	8,374	8,378	8,382	8,414
u_{ref}	0,369	0,371	0,369	0,368
n_B (μ_B)	3,335	3,277	4,133	3,759
i	0,916	0,931	0,838	0,892
r_A (Å)	0,648	0,647	0,653	0,649
r_B (Å)	0,686	0,687	0,674	0,676
u_{cal}	0,386	0,386	0,386	0,385
d_{A-A} (Å)	3,626	3,628	3,630	3,643
d_{B-B} (Å)	2,961	2,962	2,963	2,975
d_{A-B} (Å)	3,472	3,473	3,475	3,488
d_{A-O} (Å)	1,726	1,756	1,728	1,720
d_{B-O} (Å)	2,145	2,129	2,147	2,164
$A-O-B$ (°)	127,16	126,54	127,16	127,47

Observamos na Tabela 6.10 um acréscimo no valor de r_A da ferrita de cobalto para o compósito em ambas temperaturas, devido a inclusão (no compósito) dos íons de Zn²⁺ (0,72 Å) no sítio tetraédrico da ferrita de cobalto ocupado inicialmente pelo íon de Fe³⁺ (0,64 Å). Consequentemente, um decréscimo no valor de r_B devido a substituição de íons de Co²⁺ (0,74 Å) por íons de Fe³⁺ de menor raio iônico. O parâmetro de posição do oxigênio (u) para uma estrutura cúbica de face centrada ideal é 0,375 Å, observamos que ocorre um acréscimo nestes valores para a amostra de ferrita de cobalto e do compósito, indicando uma pequena distorção na estrutura devido a inclusão do Zn²⁺. Para as distâncias das posições relativas dos sítios tetraédricos e octaédricos, foi observado que a distância dos íons A e O aumentam enquanto os íons B e O diminuem. Podemos observar também um decréscimo na interação entre os sítios A-A e um incremento na interação entre os sítios B-B, essas variações podem afetar as propriedades magnéticas do compósito se comparado com a ferrita de cobalto.

Os resultados das histereses de magnetização *versus* campo magnético com temperaturas aplicadas de 300 K até 900 K encontram-se representados na Figura 6.26 (1100°C) e 6.27 (1250°C) para a ferrita de cobalto e na Figura 6.28 (1100°C) e 6.29 (1250°C) para o compósito. O campo magnético aplicado máximo de 20 kOe nas amostras de ferrita de cobalto e do compósito, para as duas temperaturas de sinterização, foram suficientes para a saturação da magnetização.

A análise das curvas de magnetização *versus* campo magnético mostra que para todas as amostras ocorreu o decréscimo da magnetização com o aumento da temperatura, passando do comportamento ferrimagnético para o paramagnético.

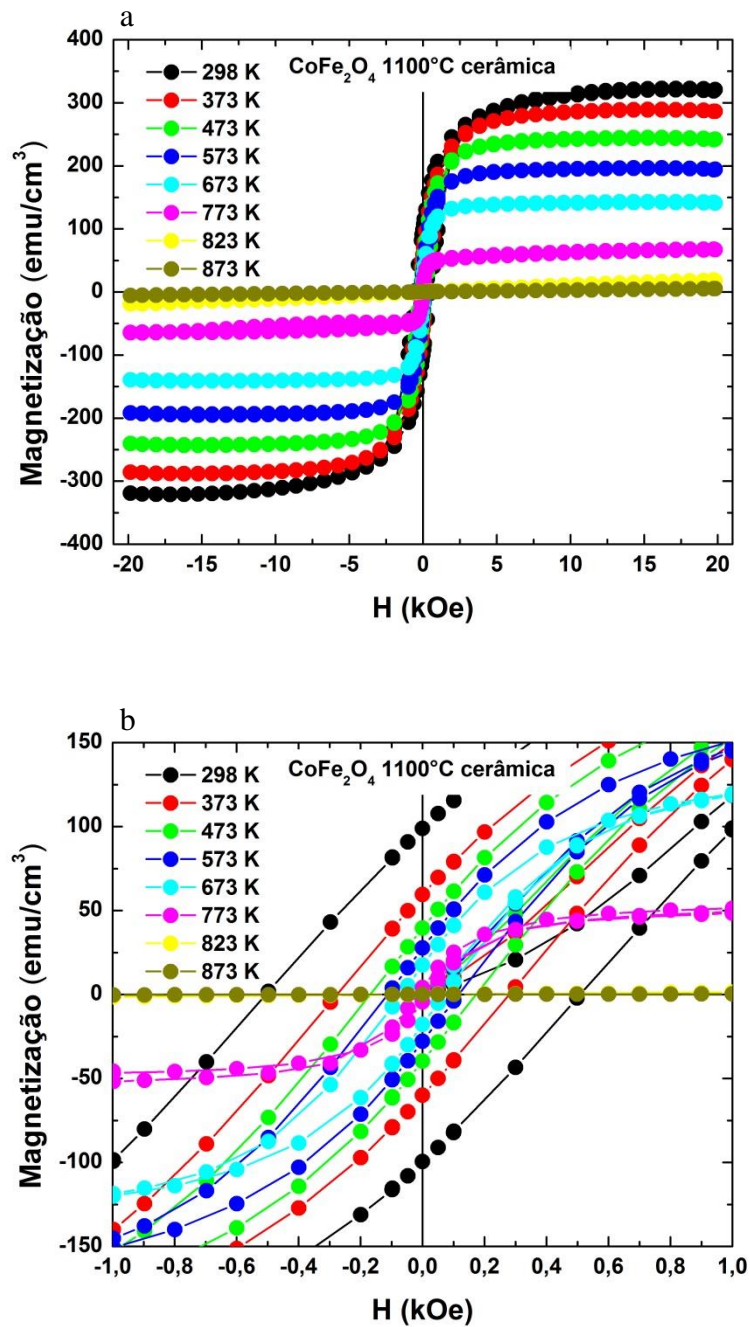


Figura 6.26 Curvas de histereses em diferentes temperaturas da amostra de CoFe_2O_4 sinterizada à 1100°C : (a) curva de magnetização total da amostra; (b) região central da curva de magnetização.

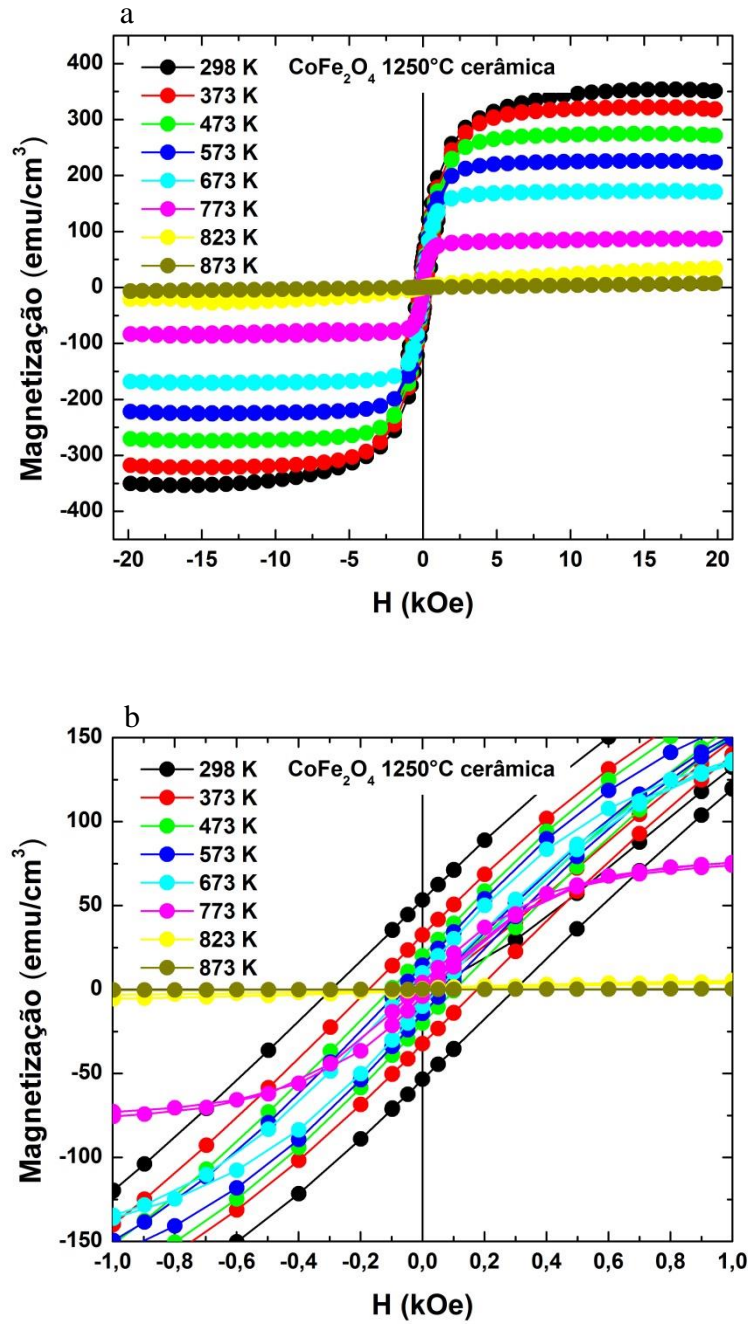


Figura 6.27 Curvas de histereses em diferentes temperaturas da amostra de CoFe_2O_4 sinterizada à 1250°C : (a) curva de magnetização total da amostra; (b) região central da curva de magnetização.

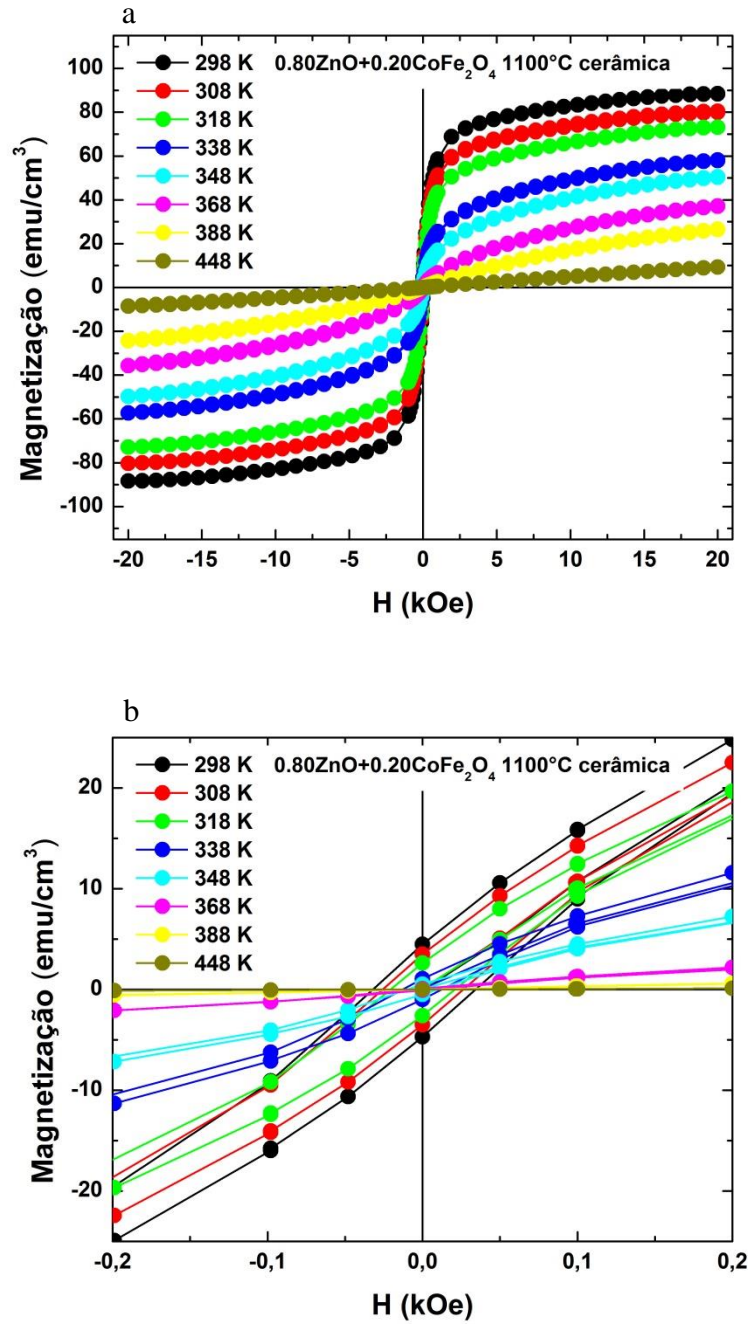


Figura 6.28 Curvas de histereses em diferentes temperaturas da amostra de $0,80\text{ZnO}+0,20\text{CoFe}_2\text{O}_4$ sinterizada à 1100°C : (a) curva de magnetização total da amostra; (b) região central da curva de magnetização.

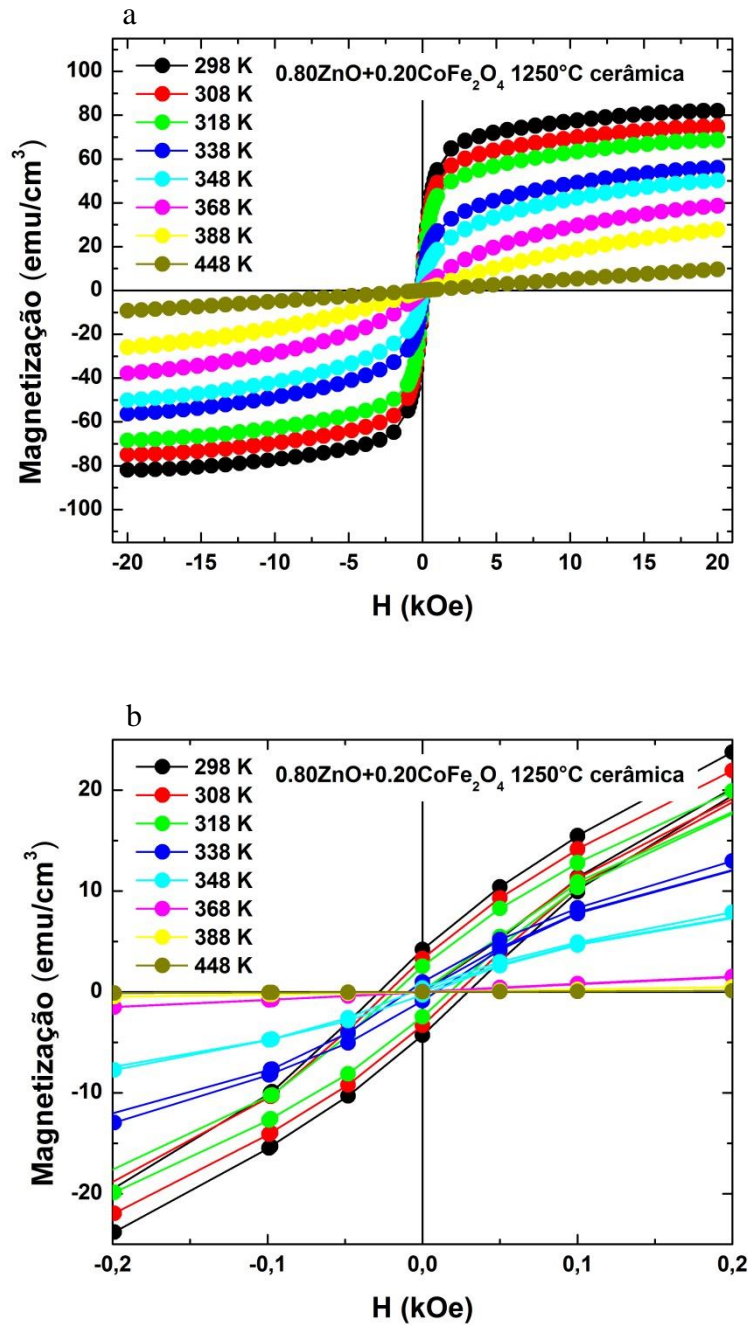


Figura 6.29 Curvas de histereses em diferentes temperaturas da amostra de $0,80\text{ZnO}+0,20\text{CoFe}_2\text{O}_4$ sinterizada à 1250°C : (a) curva de magnetização total da amostra; (b) região central da curva de magnetização.

O comportamento dos parâmetros das histereses como a magnetização de saturação (M_s), a magnetização de remanescência (M_r) e o campo coercitivo (H_c) extraídos das Figuras 5.26 à 6.29 podem ser observados nas Figuras 6.30, 6.31 e 6.32.

A magnetização de saturação e o momento magnético são mostradas na Figura 6.30 para as amostras de ferrita de cobalto e do compósito nas duas temperaturas de sinterização. A magnetização de saturação foi obtida pela extrapolação da curva de magnetização pelo inverso

do campo magnético, ou seja, M versus $1/H$ quando $1/H = 0$. O momento magnético (n_B) foi calculado pela relação a massa molar (MM) e a magnetização de saturação (M_S) (Smit *et al.*, 1959) dada por:

$$n_B = \frac{MM \times M_S}{5585}. \quad 6.7$$

Como sabemos que no composto ($0,80\text{ZnO}+0,20\text{CoFe}_2\text{O}_4$) a contribuição magnética é exclusivamente das unidades de CoFe_2O_4 , com isso foi calculado o momento magnético apenas desta parte, ou seja, a magnetização de saturação composto foi multiplicada por 5 para obtermos o real momento magnético da CoFe_2O_4 no composto.

A relação entre a temperatura e a magnetização de saturação e a temperatura e o momento magnético são lineares para as amostras de ferrita de cobalto e para o composto.

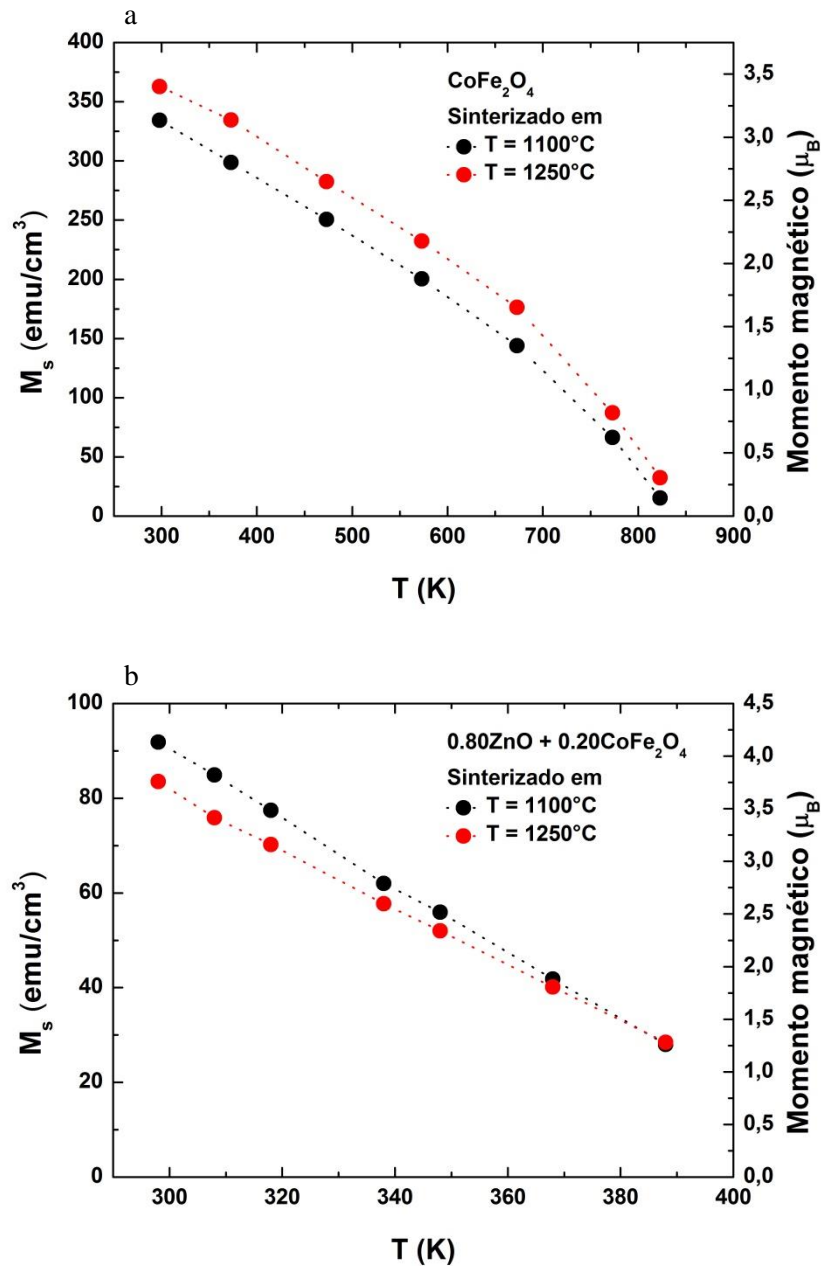


Figura 6.30 Variação da magnetização de saturação em função da temperatura para as amostras cerâmicas de ferrita de cobalto (a) e do composto (b) (o pontilhado apenas interliga os pontos experimentais).

Para ferritas mista de Co e Zn, ou seja, $(\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$, onde a concentração do x varia entre 0 e 0,5 ocorre um aumento no momento magnético da molécula (Cullity *et al.*, 2009) como pode ser observado pela Figura 6.31.

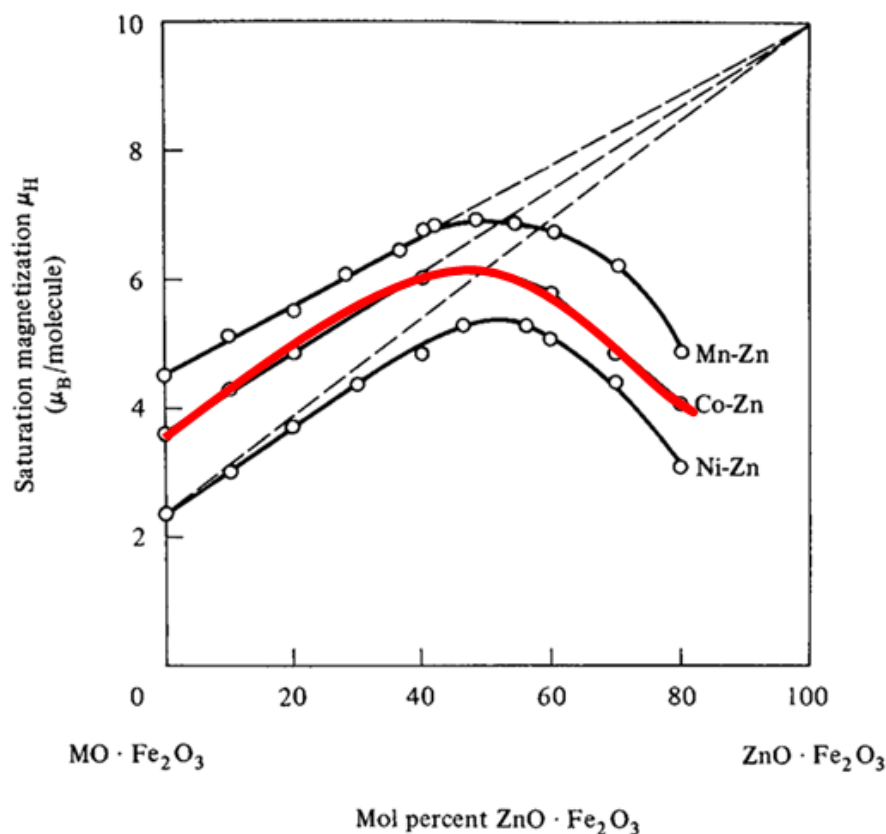


Figura 6.31 Efeito do momento magnético devido a adição de Zn nas ferrita de manganês, cobalto e níquel (Cullity *et al.*, 2009).

Foi possível também estimar a estequiometria da ferrita mista formada. Através da magnetização de saturação obtivemos o momento magnético total (n_T) pela equação 6.7, assim, substituindo o valor encontrado de n_T na Equação 4.20 descobrimos o valor do grau de inversão da ferrita (i) formada, obtendo a estequiometria da ferrita mista formada como pode ser observada na Tabela 6.11.

Tabela 6.11 Comparação parâmetros magnéticos e estruturais da ferrita de cobalto e do composto.

		M_s (emu/cm ³)	n_T (μ_B)	i	Estequiometria ferrita mista
CoFe ₂ O ₄	1100°C	318,6	3,335	0,916	(Co _{0,084} ²⁺ Fe _{0,916} ³⁺) ^A [Co _{0,916} ²⁺ Fe _{1,084} ³⁺] ^B O ₄
	1250°C	350,4	3,277	0,931	(Co _{0,069} ²⁺ Fe _{0,931} ³⁺) ^A [Co _{0,931} ²⁺ Fe _{1,069} ³⁺] ^B O ₄
0,80ZnO +	1100°C	441,5	4,133	0,838	(Zn _{0,162} ²⁺ Fe _{0,838} ³⁺) ^A [Co _{0,838} ²⁺ Fe _{1,162} ³⁺] ^B O ₄
0,20CoFe ₂ O ₄	1250°C	409,0	3,759	0,892	(Zn _{0,108} ²⁺ Fe _{0,892} ³⁺) ^A [Co _{0,892} ²⁺ Fe _{1,108} ³⁺] ^B O ₄

A Figura 6.32 evidencia um incremento no momento magnético das amostras do compósito em relação ao da ferrita de cobalto. Este incremento pode ser proveniente a inclusão de íons de Zn^{2+} na estrutura de $CoFe_2O_4$ formando uma ferrita mista de $(Zn-Co)Fe_2O_4$, o que implicaria em um aumento no momento magnético da molécula magnética.

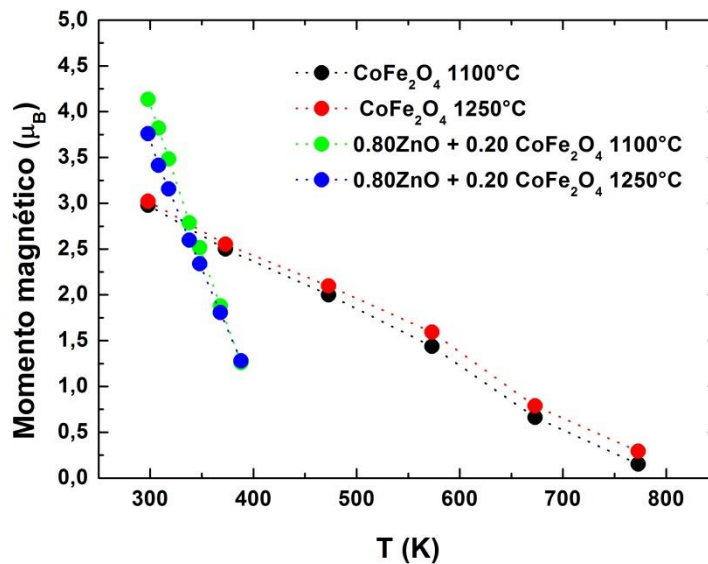


Figura 6.32 Relação do momento magnético com a temperatura para $CoFe_2O_4$ e no compósito considerando somente as moléculas de $CoFe_2O_4$ (o pontilhado apenas interliga os pontos experimentais).

A magnetização de remanescência no qual $H = 0$ e o campo coercitivo quando $M = 0$, foram obtidos pela média aritmética do módulo de seus valores nas curvas de histerese das Figuras 6.33 e 6.34.

A dependência da magnetização remanescente em relação à temperatura para amostras de ferrita de cobalto e do compósito podem ser observadas na Figura 6.33.

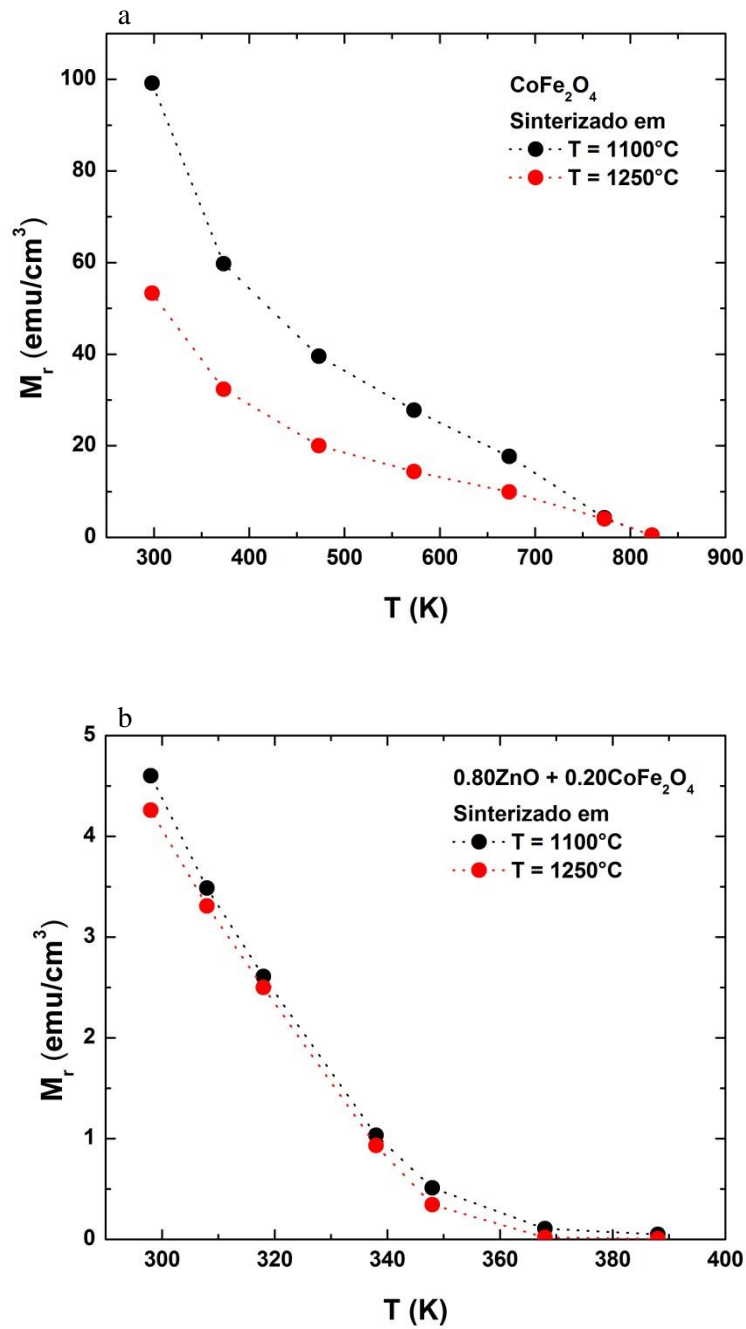


Figura 6.33 Variação da magnetização de remanescência em função da temperatura para a amostra de ferrita de cobalto (a) e do composto (b) (o pontilhado apenas interliga os pontos experimentais).

A dependência do campo coercitivo em função da temperatura para amostras de ferrita de cobalto e do composto podem ser observadas na Figura 6.34.

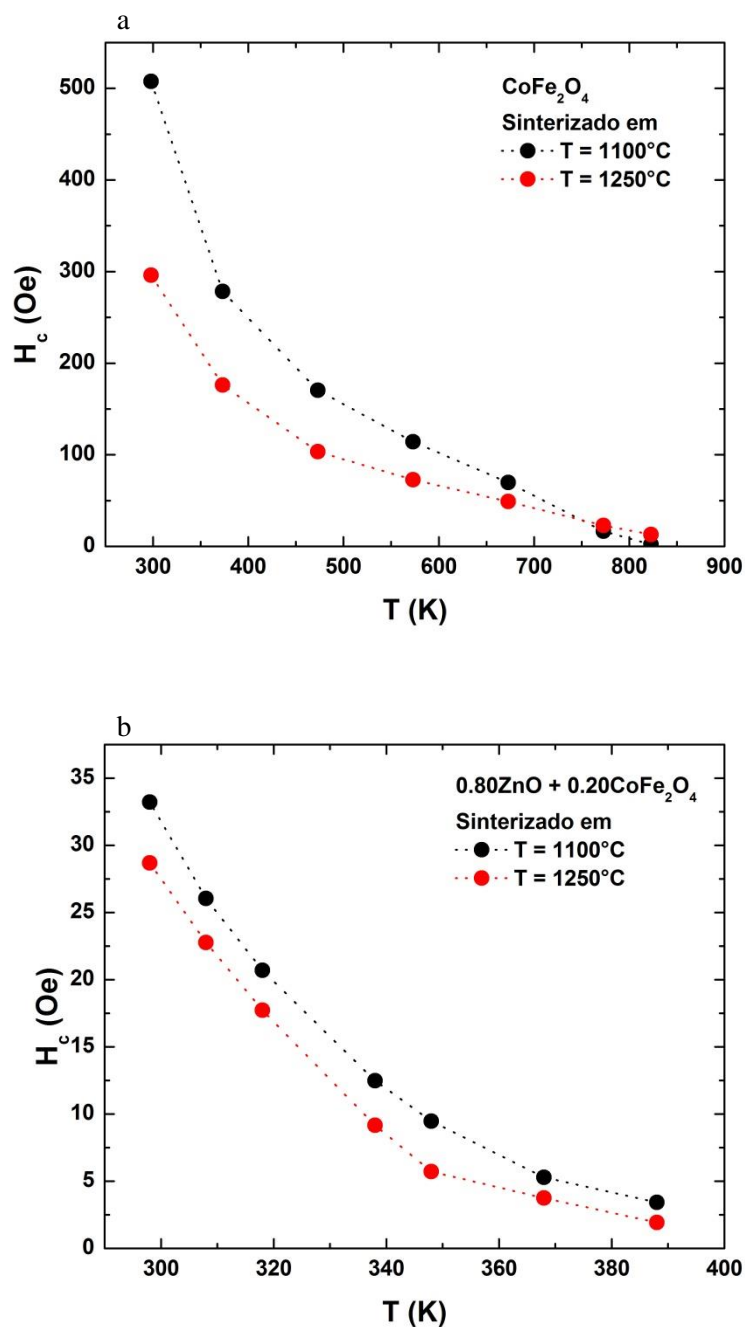


Figura 6.34 Variação do campo coercitivo em função da temperatura para a amostra de ferrita de cobalto (a) e do compósito (b) (o pontilhado apenas interliga os pontos experimentais).

Observamos nas Figuras 6.33 e 6.34, os valores de magnetização de remanescência e o campo coercitivo, decrescem significativamente com a inclusão da ferrita de cobalto à matriz de óxido de zinco, podendo ser explicado devido a substituição nos sítios de ocupação da ferrita de cobalto por íons de zinco.

Para o cálculo da constante de anisotropia para cada temperatura foi necessário o ajuste da curva de magnetização (M) pelo campo magnético aplicado (H) (de 0 kOe até 20 kOe

com a amostra desmagnetizada), conforme a lei de aproximação para a saturação magnética (Lei de *Approach*) e estudada por Chikazumi, 1997 como:

$$M = M_s \left[1 - \frac{8}{105} \left(\frac{K_1}{M_s H} \right)^2 \right] + kH \quad 6.8$$

onde M_s é a magnetização de saturação, K_1 é a constante de anisotropia, k é a susceptibilidade para altos campos e o coeficiente 8/105 é fator numérico para amostras policristalinas com anisotropia cúbica. As constantes M_s , K_1 e k foram extraídos dos dados de magnetização pela Equação 6.8 e auxiliados pela comparação entre os valores de M_s obtidos pelo ajuste. Os valores de M_s foram obtidos pelo ajuste da Equação 6.8 aos gráficos de magnetização pelo campo magnético aplicado (M versus H), quando tomamos a magnetização tendendo à magnetização de saturação (constante) ($M \rightarrow M_s$).

Foi observado para as amostras de ferrita de cobalto (Figura 6.35) valores de M_s , obtidos por ajustes similares aos obtidos por extrapolação, corroborando para valores próximos aos reais de constante de anisotropia cristalina para amostra de ferrita de cobalto nas duas temperaturas de sinterização.

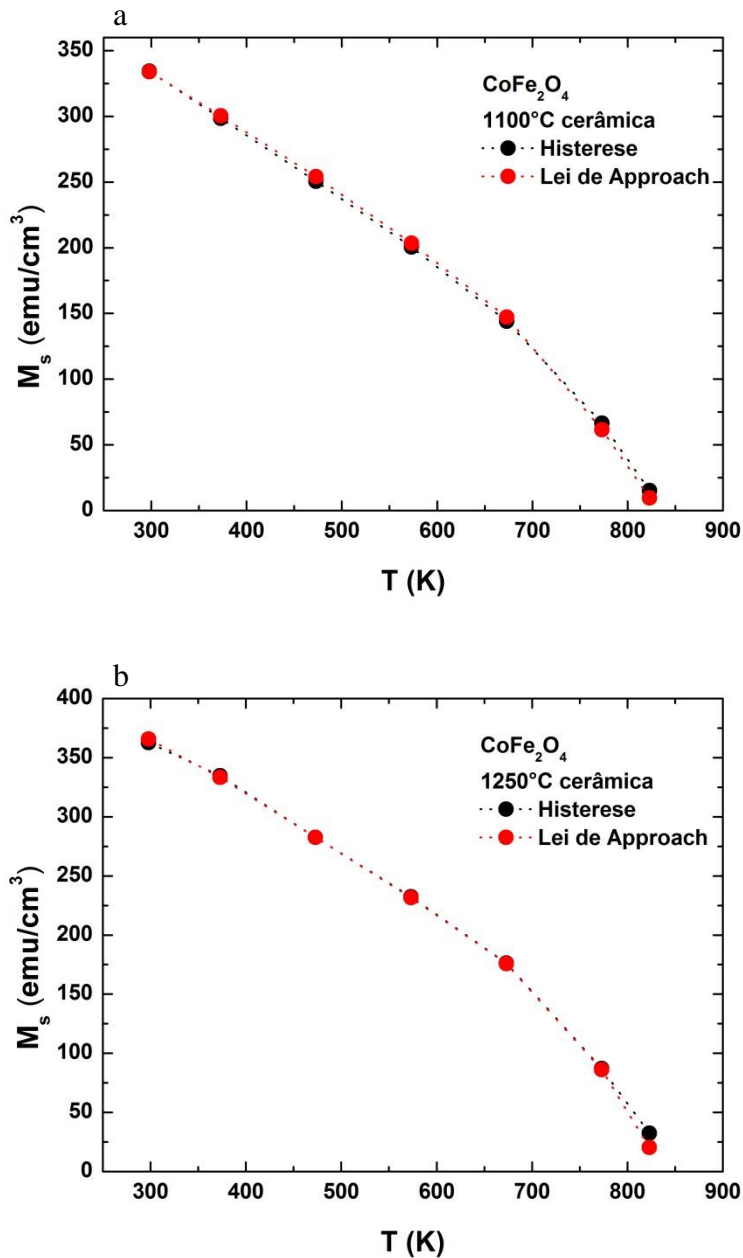


Figura 6.35 Variação da magnetização de saturação com a temperatura, obtidos por extrapolação (em preto, histerese) e pelo ajuste da curva da constante de anisotropia (em vermelho, Lei de *Approach*) para as amostras de ferrita de cobalto à 1100°C (a) e 1250°C (b) (o pontilhado apenas interliga os pontos experimentais).

Para as amostras do compósito (Figura 6.36), também, foram obtidos valores próximos de M_s , por extrapolação e por ajuste da curva.

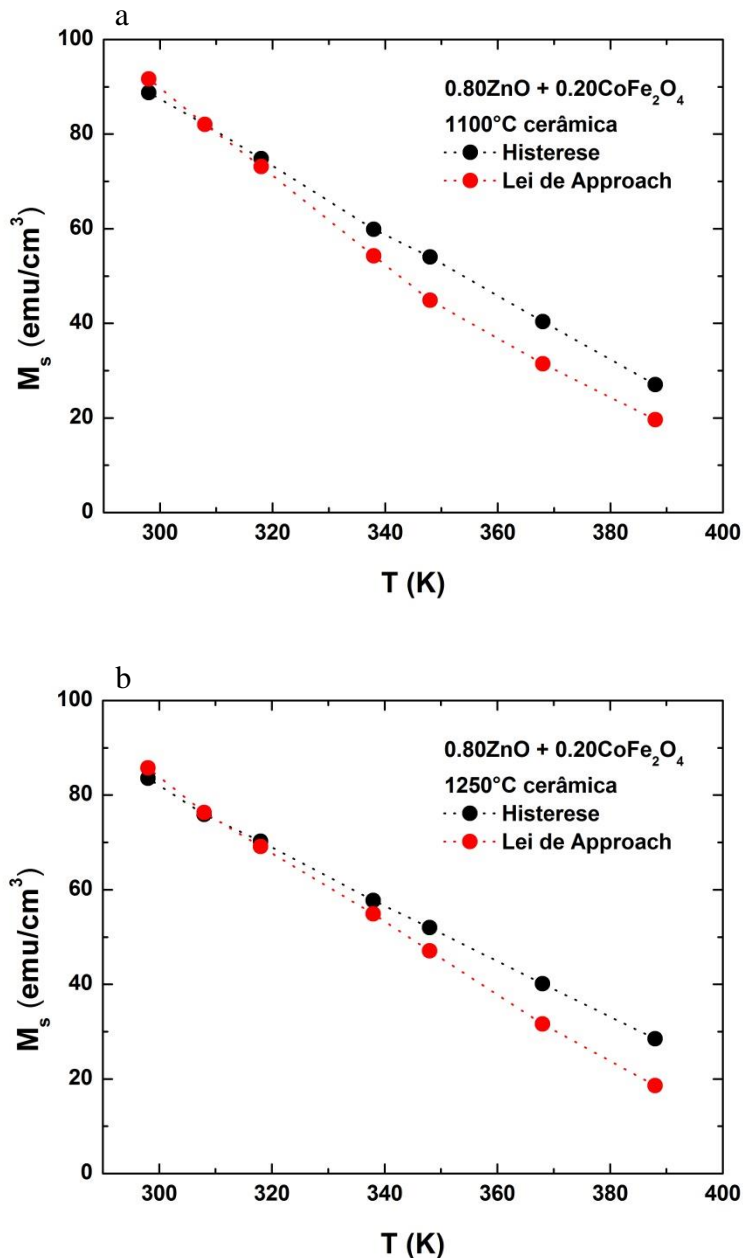


Figura 6.36 Variação da magnetização de saturação com a temperatura, obtidos por extrapolação (em preto, histerese) e pelo ajuste da curva da constante de anisotropia (em vermelho, Lei de *Approach*) para as amostras de compósito à 1100°C (a) e 1250°C (b) (o pontilhado apenas interliga os pontos experimentais).

Os valores da constante de anisotropia para cada temperatura obtidos pela Equação 6.8 podem ser visualizados na Figura 6.37 para as amostras de ferrita de cobalto e na Figura 6.38 para as amostras do compósito. A variação da K_1 *versus* T foram ajustados às equações baseadas no método de Shenker 1957 para a $\text{Co}_{1,01}\text{Fe}_2\text{O}_{3,62}$ obtidas por medidas entre temperaturas de 20K até 325K, cuja equação empírica foi dada por $K_1 = 19,6 \times 10^6 \exp(-19 \times 10^{-6} T^2)$.

Segundo Franco *et al.* 2010, os dados podem ser ajustados segundo este modelo pois as temperaturas envolvidas estão abaixo da temperatura de Curie. Foi proposto, pelos autores, uma equação para a contante de anisotropia magnética $K_1 = 5,2 \times 10^6 \exp(-3,27 \times 10^{-6} T^2)$ para nanopartículas de ferrita de cobalto.

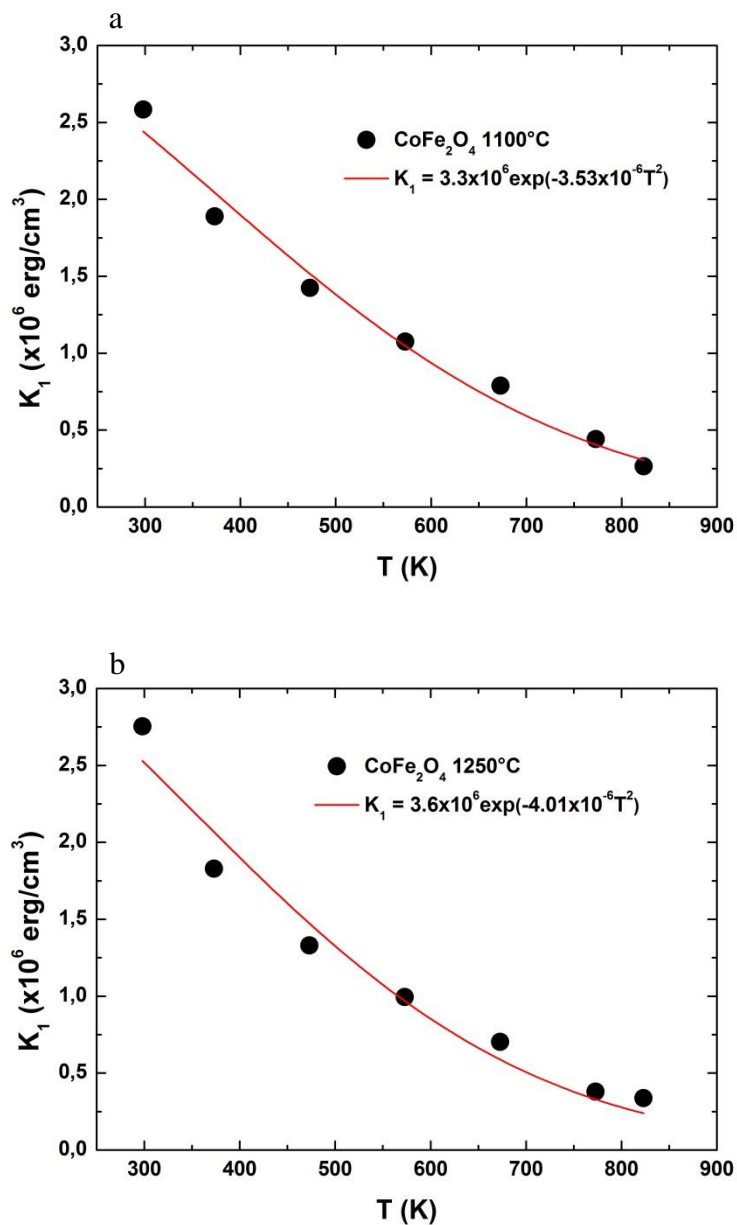


Figura 6.37 Ajuste exponencial à curva de K_1 versus T para a ferrita de cobalto sinterizadas à 1100°C (a) e 1250°C (b).

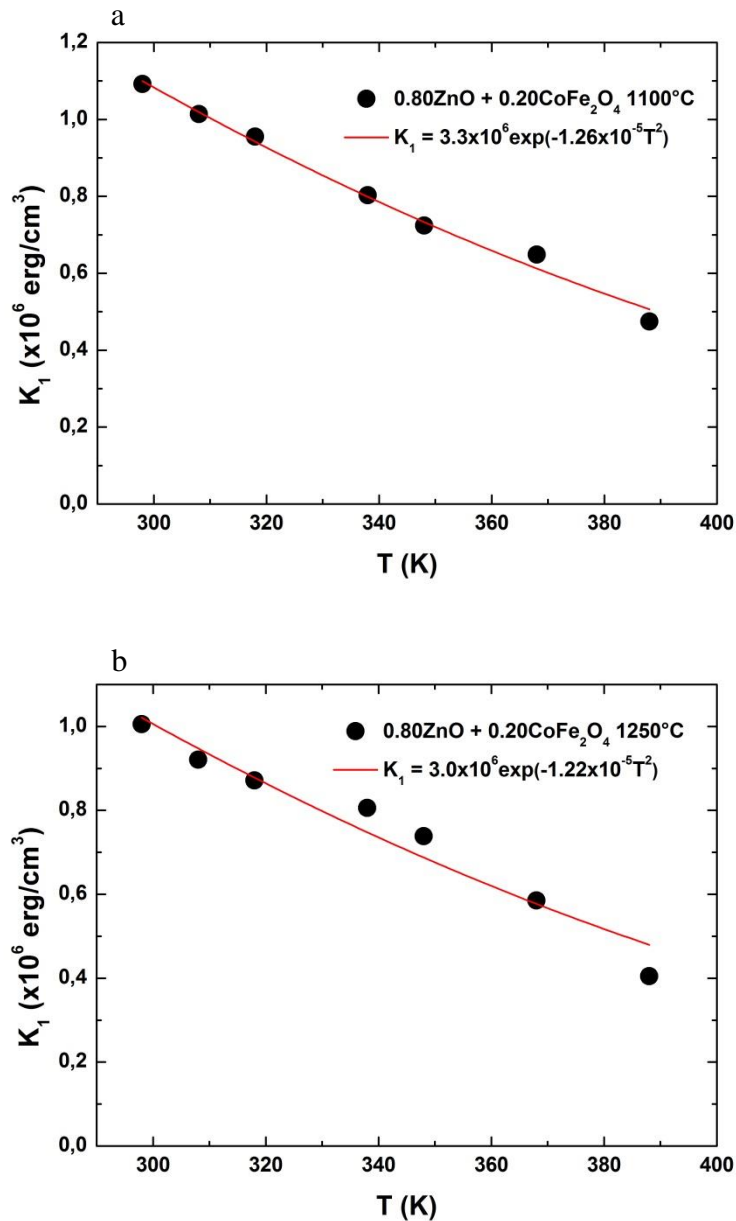


Figura 6.38 Ajuste exponencial à curva de K_1 versus T para o compósito sinterizados à 1100°C (a) e 1250°C (b).

O ajuste da equação obtida por Tachiki 1960 pode ser observado nas Figuras 6.37 e 6.38. Podemos também calcular os valores da constante de anisotropia magnética levando em consideração apenas a massa de ferrita contida nas amostras, ou seja, a curva de magnetização da ferrita pura não alterou enquanto que para o compósito considerando os 20% em mol de ferrita de cobalto (multiplicado por 5) como pode ser observado pela Figura 6.39. Verificamos que ocorreu aumento significativo nos valores da constante de anisotropia magnética para a amostra do compósito, para ambas as temperaturas de sinterização.

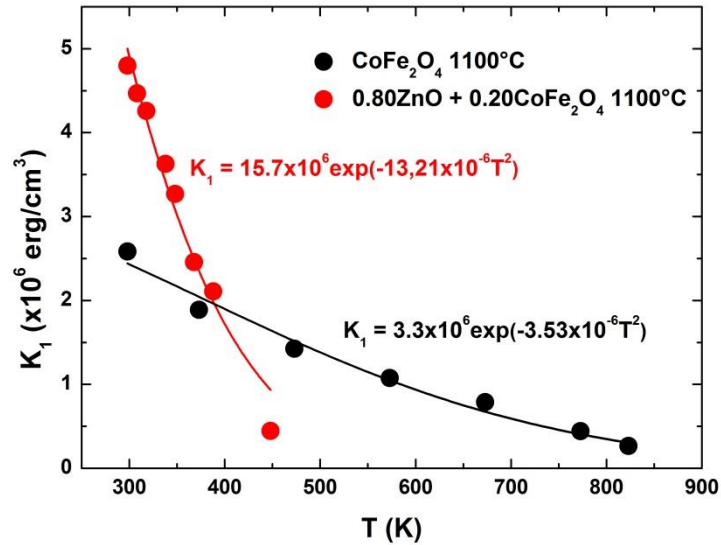


Figura 6.39 Constante de anisotropia magnética *versus* temperatura das amostras de ferrita de cobalto e o composto considerando apenas a quantidade de ferrita de cobalto na matriz.

Os ajustes das funções aos dados experimentais para K_1 *versus* T de todas as amostras podem ser melhor visualizados na Tabela 6.12. Os resultados da constante de anisotropia magnética *versus* temperatura das amostras de ferrita de cobalto e o composto estão próximos aos encontrados por Tachiki 1960 e por Franco *et al.* 2010.

Tabela 6.12 Ajuste exponencial das curvas de K_1 *versus* T para a ferrita de cobalto e o composto.

Amostra	$K_1 = a \exp(-b T^2)$	
	a (10^6 erg/cm^3)	b (10^{-6} K^{-2})
CoFe ₂ O ₄ 1100°C	3,3	3,53
CoFe ₂ O ₄ 1250°C	3,6	4,01
0,80ZnO+0,20CoFe ₂ O ₄ 1100°C	3,3	12,63
0,80ZnO+0,20CoFe ₂ O ₄ 1250°C	3,0	12,21
Contribuição da ferrita de cobalto		
0,80ZnO+0,20CoFe ₂ O ₄ 1100°C	15,70	13,21
0,80ZnO+0,20CoFe ₂ O ₄ 1250°C	12,17	11,54

Como o alto valor da constante de anisotropia é devido a presença dos íons de Co^{2+} no sítio octaédrico na estrutura espinélio inversa, podemos supor que esta estrutura se manteve

com a sinterização (para as amostras de ferrita de cobalto) e, também, na presença de uma matriz de óxido de zinco (para as amostras do compósito 0,80ZnO+0,20CoFe₂O₄).

Os valores obtidos para a constante a da Tabela 6.12 podem representar a constante de anisotropia magnética à temperatura de 0K, ou seja, $K_1(0)$. Os valores obtidos para o parâmetro a indicam que foram similares entre si para a amostra de ferrita de cobalto e o compósito, entretando, se considerarmos um sistema formado por ferrita de cobalto ocorre um aumento significativo neste valor devido, talvez, a dimensão da amostra. Os valores obtidos para a contante b , da Tabela 6.12, decrescem com o aumento do tamanho das partículas do sistema, indicando que na cerâmica de CoFe₂O₄ existe a formação de partículas magnéticas grandes; e para o compósito prevalece a formação de partículas pontuais na matriz (Vázquez *et al.* 2011), como pode ser visto pela Figura 6.40. Supor que existem partículas nanométricas pontuais de ferrita na matriz do compósito é plausível, visto que a energia de ativação do óxido de zinco ($E = 224$ KJ/mol) (Coble, 1961) é superior a energia de ativação da ferrita de cobalto ($E = 20$ KJ/mol) (Cullity *et al.*, 2009). Ou seja, considerando a cinética de crescimento do grão (U) (Kingery *et al.*, 1975) proporcional a:

$$U \sim \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad 6.9$$

onde E é a energia de ativação para o crescimento do grão que depende do material utilizado, R é a constante dos gases ideais e T a temperatura de sinterização.

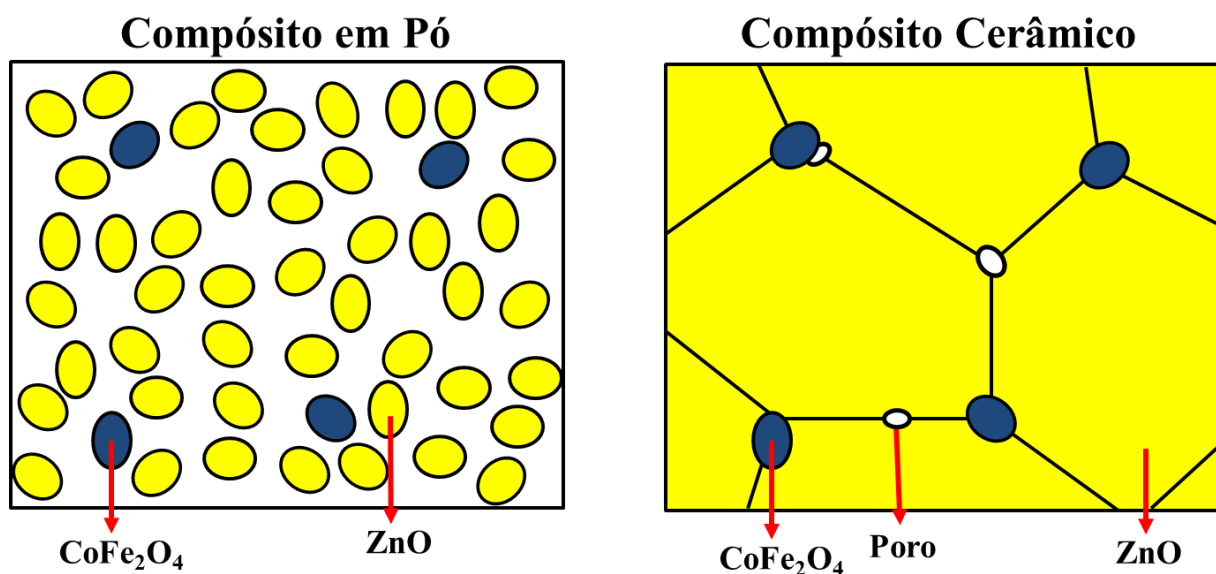


Figura 6.40 Ilustração da configuração estrutural do compósito de ferrita de cobalto (azul) e óxido de zinco (amarelo) antes (pó) e depois (cerâmica) da sinterização.

Tabela 6.13 Parâmetros magnéticos da ferrita de cobalto e do compósito.

<i>T</i>	CoFe ₂ O ₄										0,80ZnO+0,20CoFe ₂ O ₄									
	1100°C					1250°C					1100°C					1250°C				
	<i>n_B</i>	<i>K_I</i>	<i>M_s</i>	<i>H_c</i>	<i>M_r</i>	<i>n_B</i>	<i>K_I</i>	<i>M_s</i>	<i>H_c</i>	<i>M_r</i>	<i>n_B</i>	<i>K_I</i>	<i>M_s</i>	<i>H_c</i>	<i>M_r</i>	<i>n_B</i>	<i>K_I</i>	<i>M_s</i>	<i>H_c</i>	<i>M_r</i>
298	3,34	2,58	334,27	507,52	99,17	3,28	2,75	362,76	296,12	53,32	4,13	1,09	88,74	33,22	4,60	3,76	1,01	83,58	28,70	4,26
308	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,82	1,01	82,03	26,06	3,49	3,41	0,92	75,92	22,76	3,31
318	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,48	0,95	74,82	20,70	2,61	3,16	0,87	70,22	17,74	2,50
338	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,79	0,8	59,90	12,48	1,03	2,60	0,80	57,76	9,15	0,93
348	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,52	0,72	54,04	9,47	0,51	2,34	0,74	52,01	5,73	0,34
373	2,98	1,89	298,56	278,20	59,78	3,02	1,83	334,60	176,17	32,35	1,88	0,65	40,38	5,28	0,11	1,81	0,59	40,15	3,75	0,02
388	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,26	0,47	27,04	3,42	0,05	1,28	0,40	28,48	1,93	0,01
448	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
473	2,5	1,42	250,55	170,45	39,56	2,55	1,33	282,56	103,35	19,99	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
573	2,00	1,07	200,44	114,24	27,77	2,10	1,00	232,24	72,69	14,34	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
673	1,44	0,79	143,97	69,60	17,67	1,59	0,7	176,28	48,98	9,89	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
773	0,66	0,44	66,49	16,39	4,25	0,79	0,37	87,19	22,81	4,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
823	0,15	0,27	15,29	2,00	0,42	0,29	0,33	32,35	12,87	0,47	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
873	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

T temperatura da medida magnética (K); momento magnético (μ_B); constante de anisotropia magnética (10^6 erg/cm³); *M_s* magnetização de saturação (emu/cm³); *M_r* magnetização de remanescência (emu/cm³) e *H_c* campo coercitivo (kOe).

Assim, na amostra do compósito, o óxido de zinco terá uma dinâmica de crescimento mais rápida do que a ferrita de cobalto. Resultando uma estrutura onde partículas fixas isoladas de ferrita de cobalto estão inseridas em uma matriz de óxido de zinco como mostrado na Figura 6.40.

Em síntese, os valores de magnetização de saturação, remanescência, campo coercitivo e a constante de anisotropia sofreram decréscimos em relação à amostra magnética (CoFe_2O_4) devido a dispersão de partículas magnéticas (CoFe_2O_4) em uma matriz não magnética (ZnO) (Tabela 6.13). Entretanto, se as curvas de magnetização por campo magnético fossem ajustadas apenas para a ferrita de cobalto obteríamos valores de magnetização de saturação superiores para as amostras do compósito do que as amostras de ferrita de cobalto.

CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizada a síntese de nanoestruturas de óxido de zinco e ferrita de cobalto pelo método de reação de combustão que apresentaram valores médios dos cristalitos de 62,6 nm para o ZnO e 48,2 nm para a CoFe_2O_4 . As amostras de ZnO, CoFe_2O_4 e $0,20\text{ZnO}+0,80\text{CoFe}_2\text{O}_4$ foram sinterizadas em duas temperaturas distintas, obtendo valores de densidade relativa de 87%, próximos à teórica. Pela microscopia eletrônica de varredura foi observada a estrutura cerâmica das amostras, mostrando conformidade com a densidade obtida e com trabalhos relacionados à sinterização de ZnO e CoFe_2O_4 . Através da análise de espectroscopia de energia dispersiva foi possível verificar que as estequiometrias das amostras estão coerentes com as inicialmente previstas, não ocorreu segregação de fases no compósito, porém, possivelmente a formação de uma ferrita mista. A análise dos difratogramas de raio-X confirmou a existência das fases wurtzita, espinélia e, também, para o composto foi indicado uma estrutura de ZnO cúbico que pode ser formado em torno dos grãos de ferrita de cobalto. Não foi possível confirmar a formação da ferrita mista de zinco e cobalto pelo refinamento, pois a estrutura desta ferrita mista é similar a sobreposição dos difratogramas de óxido de zinco e ferrita de cobalto, ou seja, o compósito. Foi verificada uma evolução nos parâmetros de rede conforme a variação da temperatura de sinterização. A caracterização magnética das amostras de CoFe_2O_4 e do compósito à temperatura ambiente revelou que, tanto nas amostras sinterizadas à 1100°C quanto nas sinterizadas à 1250°C, ocorreu aumento de população do (A) em relação ao [B], levando a uma mudança no grau de inversão da ferrita de cobalto (i) ou uma possível formação de ferrita mista de zinco e cobalto $(\text{Zn-Co})\text{Fe}_2\text{O}_4$. Nas medidas de magnetização com a variação da temperatura, a temperatura de Curie diminuiu no compósito em relação ao CoFe_2O_4 devido o aumento nas distâncias dos sítios A e B e do oxigênio. A magnetização de remanescência e o campo coercitivo decresceram no compósito em relação a CoFe_2O_4 mesmo considerando apenas a contribuição magnética da CoFe_2O_4 no compósito. Já para os valores de magnetização de saturação e do momento magnético total ocorreu um aumento de aproximadamente 38% do compósito para a CoFe_2O_4 se considerando apenas a CoFe_2O_4 no compósito, possivelmente explicado devido a formação da ferrita mista de zinco e cobalto. A relação entre a constante de anisotropia cristalina com a temperatura, foi possível supor uma formação cerâmica diferente para as amostras de CoFe_2O_4 com formação do tipo bulk, e no compósito a formação de uma cerâmica com nanopartículas magnéticas fixas (ferrita de cobalto) em uma matriz não magnética (óxido de zinco).

REFERÊNCIAS

- ALTENBACH, H.; ALTENBACH, J.; KISSING, W. **Mechanics of Composite Structural Elements**, Springer Berlin, 2004, 468 p.
- BIBES, M.; BARTHELEMY, A. Multiferroics: Towards a magnetoelectric memory. **Nature Materials**, v. 7, n. 6, p. 425-426, 2008.
- BRITO, V. L. O.; CUNHA, S. A.; LEMOS, L. V.; NUNES, C. N. Magnetic Properties of Liquid-Phase Sintered CoFe_2O_4 for Application in Magnetoelastic and Magnetoelectric Transducers. **Sensors**, v. 12, p. 10086-10096, 2012.
- BROESE VAN GROENOU, A.; BONGERS, P. F.; STUYTS, A. L. Magnetism, microstructure and crystal chemistry of spinel ferrites. **Materials Science and Engineering**, v. 3, p. 317–392, 1968.
- BROWN JR., W. F. Theory of the Approach to Magnetic Saturation. **Physical Review**, v. 58, p. 736-743, 1940.
- CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Fundamentals of Materials Science and Engineering**. 8. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2009. 885p.
- CASTRO, T. J. **Estudo das propriedades estruturais do nanocompósito $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_x+(\text{ZnO})_{1-x}$** . 2013. 109 f., il. Dissertação (Mestrado em Física)—Universidade de Brasília, Brasília, 2013.
- CASTRO, T. J.; SILVA, S.; NAKAGOMI F.; MOURA, N. S.; FRANCO JR., A. Structural and magnetic properties of $\text{ZnO-CoFe}_2\text{O}_4$ nanocomposites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, p. 27-33, 2015.
- CHEN, B. J.; SUN, X. W. XU, C. X. Fabrication of zinc oxide nanostructures on gold-coated silicon substrate by thermal chemical reactions vapor transport deposition in air. **Ceramics International**, v. 30, p. 1725–1729, 2004.
- CHIKAZUMI, S. **Physics of Ferromagnetism**. Oxford University Press, 2° ed. 1997, 668p.
- CLAVEL, G.; MARICHY, C.; WILLINGER, M. G.; RAVAINÉ, S.; ZITOUN, D.; PINNA, N. $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ and $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ Thin Film Nanostructures Elaborated from Colloidal Chemistry and Atomic Layer Deposition. **Langmuir**, v. 26, n. 23, p. 18400–18407, 2010.
- COBLE, R. L. Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and final state diffusion models. **Journal of Applied Physics**. v. 32, p. 787-792, 1961.

- COSTA, A. C. F. M.; RAMALHO, M. A. F.; NEIVA, L. S.; ALVES-JR, S.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2.3, p. 14-19, 2007.
- CULLITY, B. D. **Elements of X-ray Diffraction**, Massachusetts:Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1967. 514p.
- CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2009. 544 p.
- EDA, K. Zinc oxide varistors. **IEEE Electrical Insulation Magazine**, v. 5, n. 6, 1989.
- EERENSTEIN, W.; MATHUR, N. D.; SCOTT, J. F. Multiferroic and magnetoelectric materials. **Nature**, v. 442, n. 7104, p. 759-76, 2006.
- ESCUDERO, R.; ESCAMILLA, R. Ferromagnetic behavior of high-purity ZnO nanoparticles. **Solid State Communications**, v. 151, p. 97–101, 2011.
- FAUZANA, A. N.; AZMI, B. Z.; SABRI, M. G. M.; WAN ABDULLAH, W. R.; HASHIM, M. Microstructural and Nonlinear Electrical Properties of ZnO Ceramics with Small Amount of MnO₂ Dopant. **Sains Malaysiana**, v. 42, n. 8, n. 1139–1144, 2013.
- FERNANDEZ, C. P.; ZABOTTO, F. L.; GARCIA, D.; KIMINAMI, R. H. G. A. Ultra-fast microwave sintering of CoFe₂O₄ submicrometric powders. **Cerâmica**, v. 60, p. 57-62, 2014.
- FRANCO JR, A.; SILVA, F. C. High temperature magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles. **Applied Physics Letters**, v. 96, p. 172505, 2010.
- FRANCO JR., A.; ALVES, T. E. P.; LIMA, E. C. O.; NUNES, E. S.; ZAPF, V. Enhanced magnetization of nanoparticles of Mg_xFe(3-x)O₄ (0.5≤x≤1.5) synthesized by combustion reaction. **Applied Physics A**, v. 94: p. 131–137, 2009.
- FRANCO JUNIOR, A.; PESSONI, H. V. S.; SOARES, M. P. Room temperature ferromagnetism in Eu-doped ZnO nanoparticulate powders prepared by combustion reaction method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 355, p. 325-330, 2014.
- FRANCO, A.; ALVES, T. E. P. Room temperature ferromagnetism in combustion reaction prepared iron-doped zinc oxide nanoparticles. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 16, p. 1804-1807, 2013.
- FRANCO, A.; MACHADO, F. L. A.; ZAPF, V. S. Magnetic properties of nanoparticles of cobalt ferrite at high magnetic field. **Journal of Applied Physics**, v. 110, p. 053913, 2011.

- FRANCO, A.; ZAPF, V.; EGAN, P. Magnetic properties of nanoparticles of $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ (0.05 x 1.6) prepared by combustion reaction. **Journal of Applied Physics**, v. 101, p. 09M506, 2007.
- FUMO, D. A.; JURADO, J. R.; SEGADÃES, A. M.; FRADE, J. R. Combustion synthesis of iron-substituted strontium titanate perovskites. **Materials Research Bulletin**, v. 32, p. 1459-1470, 1997.
- FURTADO, J. G. M.; SALÉH, L. A.; SERRA, E. T.; OLIVEIRA, G. S. G.; NÓBREGA, M. C. S. Microstructural Evaluation of Rare-Earth-Zinc Oxide-Based Varistor Ceramics. **Materials Research**, v. 8, n. 4, p. 425-429, 2005.
- GAJEWICZ, A.; RASULEV, B.; DINADAYALANE, T. C.; URBASZEK, P.; PUZYN, T.; LESZCZYNSKA, D.; LESZCZYNSKI, J. Advancing risk assessment of engineered nanomaterials: Application of computational approaches. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 64, p. 1663-1693, 2012.
- GIBSON, R. F. A review of recent research on mechanics of multifunctional composite materials and structures. **Composite structures**. v.1, n. 92, p. 2793-2810, 2010.
- GUBIN, P. S. **Magnetic Nanoparticles**. Wiley-VCH, 2009, 483p.
- GUPTA, T. K. Application of zinc oxide varistors. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n. 7, p. 1817–1840, 1990.
- HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS. Editor LIDE, D. R. **CRC PRESS**, 84^o Ed., 2003-2004.
- HEMBRAM, K.; SIVAPRAHASAM, D.; RAO, T. N. Combustion synthesis of doped nanocrystalline ZnO powders for varistors applications. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, p. 1905-1913, 2011.
- JADHAV, S. S.; SHIRSATH, S. E.; TOKSHA, B. G.; PATANGE, S. M.; SHUKLA, S. J.; JADHAV, K. M. Structural properties and cation distribution of Co-Zn nanoferrites. **International Journal of Modern Physics B**, v. 23, n. 30, p. 5629-5638, 2009.
- JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; PAI VERNEKER, V. A. New approach to thermochemical calculations of condensed fuel–oxidier mixture. **Combustion and Flame**, v. 40, p. 71-79, 1981.
- KINGERY, W. D.; BOWEN, K. H.; UHLMANN, D. R. **Introduction to ceramics**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons Inc. 1976, 1032p.
- LEONEL, L. V.; RIGHI, A.; MUSSEL, W. N.; SILVA, J. B.; MOHALLEM, N. D. S. Structural characterization of barium titanate–cobalt ferrite composite powders. **Ceramics International**, v. 37, p. 1259–1264, 2011.

- LI, D. Y.; ZENG, Y. J.; BATUK, D.; L. PEREIRA, M. C.; YE, Z. Z.; FLEISCHMANN, C.; MENGHINI, M.; NIKITENKO, S.; HADERMAN, J.; TEMST, K.; VANTOMME, A.; VAN BAELE, M. J.; LOCQUET, J. P.; VAN HAESSENDONCK, C. Relaxor Ferroelectricity and Magnetoelectric Coupling in ZnO–Co Nanocomposite Thin Films: Beyond Multiferroic Composites. **Applied Materials & Interfaces**, v. 6, p. 4737–4742, 2014.
- MA, L. J.; CHEN, L. S.; CHEN, S. Y. Studies on redox H₂-CO₂ cycle on CoCr_xFe_{2-x}O₄. **Solid State Sciences**, v. 11, p. 176-181, 2009.
- MARTENS, J. W. D.; PEETERS, W. L.; VAN NOORT, H. M.; ERMAN, M. Optical, Magneto-Optical And Mössbauer Spectroscopy On Co³⁺ Substituted Cobalt Ferrite Co²⁺Fe_{2-x}Co_xO₄ (0 < x < 2). **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 46, n. 4, p. 411-416, 1985.
- MATHEW, S. D.; JUANG, R. S. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. **Chemical Engineering Journal**, v. 129 p. 51–65, 2007.
- MATSUOKA, M.; MASUYAMA, T.; IDA, Y. Voltage Nonlinearity of Zinc Oxide Ceramics Doped with Alkali-Earth Metal Oxide. **Journal of Applied Physics**. v. 8, p. 1275-1276, 1969.
- MERZHANOV, A. G., **SHS Research and development handbook. Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science**, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia, 1999.
- MILLOT, N.; LE GALLET, S.; AYMES, D.; BERNARD, F.; GRIN, Y. Spark plasma sintering of cobalt ferrite nanopowders prepared by coprecipitation and hydrothermal synthesis. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 921–926, 2007.
- MOHAMED, R. M.; RASHAD, M. M.; HARAZ, F.A.; SIGMUND, W. Structure and magnetic properties of nanocrystalline cobalt ferrite powders synthesized using organic acid precursor method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 322, p. 2058–2064, 2010.
- NAKAGOMI, F.; SILVA, S. W.; GARG, V. K.; OLIVEIRA, A. C.; MORAIS, P. C.; FRANCO JÚNIOR, A.; LIMA, E. C. D. The influence of cobalt population on the structural properties of Co_xFe_{3-x}O₄. **Journal of Applied Physics**, v. 101, p. 09M514, 2007.
- NAN, C. W.; BICHURIN, M. I.; DONG, S.; VIEHLAND, D.; SRINIVASAN, G. Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions. **Journal of Applied Physics**, v. 103, n. 031101, 2008.

- NEWNHAM, R. **Properties Of Materials – Anisotropy, Symmetry, Structure**. Oxford University Press, New York, 2005, 391p.
- NIKAM, D. S.; JADHAV, S. V.; KHOT, V. M.; BOHARA, R. A.; HONG, C. K.; MALI, S. S.; PAWAR, S. H. Cation distribution, structural, morphological and magnetic properties of $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0-1$) nanoparticles. **RSC Advances**, v. 5, p. 2338-2345, 2015.
- NORTON, D. P.; HEO, Y. W.; IVILL, M. P.; IP, K.; PEARTON, S. J.; CHISHOLM, M. F.; STEINER, T. ZnO: growth, doping & processing. **Materials Today**, p. 34–40; June 2004.
- OLSSON, E.; DUNLOP, G. L. The effect of Bi_2O_3 content on the microstructure and electrical properties of ZnO varistor materials. **Journal of Applied Physics**, n. 66, p. 4317, 1989.
- ÖZGÜR, Ü.; ALIVOV, Y. I.; LIU, C.; TEKE, A.; RESHCHIKOV, M. A.; DOAN, S.; AVRUTIN, V.; CHO, S. J.; MORKOÇ, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices, **Journal of Applied Physics**, v. 98, p. 1-103, 2005.
- PAN, F.; SONG, C.; LIU, X. J.; YANG, Y. C.; ZENG, F. Ferromagnetism and possible application in spintronics of transition-metal-doped ZnO films. **Materials Science and Engineering**, v. R62, p. 1–35, 2008.
- QI, X.; ZHOU, J.; LI, B.; ZHANG, Y.; YUE, Z.; GUI, Z.; LI, L. Preparation and Spontaneous Polarization–Magnetization of a New Ceramic Ferroelectric–Ferromagnetic Composite. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 87, n. 10, p. 1848–1852, 2004.
- RADZIMSKA, A. K.; JESIONOWSKI, T. Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review. **Materials**, v. 7, p. 2833-2881, 2014.
- SEPELAK, V.; BAABE, D.; MIENERT, D.; SCHULTZE, D.; KRUMEICH, F.; LITTERST, F. J.; BECKER, K. D. Evolution of structure and magnetic properties with annealing temperature in nanoscale high-energy-milled nickel ferrite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 257, p. 377–386, 2003.
- SHENKER, H. Magnetic Anisotropy of Cobalt Ferrite ($\text{Co}_{1.01}\text{Fe}_{2.00}\text{O}_{3.62}$) and Nickel Cobalt Ferrite ($\text{Ni}_{0.72}\text{Fe}_{0.20}\text{Co}_{0.08}\text{Fe}_2\text{O}_4$). **Physical Review**, v. 107, p. 1246, 1957.
- SHIH, W. C.; WANG, T. L.; PEN, Y.K. Enhancement of characteristics of ZnO thin film surface acoustic wave device on glass substrate by introducing an alumina film interlayer. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 5424–5428, 2012.
- SHINDE, A. B. Structural and Electrical Properties of Cobalt Ferrite Nanoparticles. **International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering**. v. 3, p. 2278-3075, 2013.

- SICKAFUS, K. E.; WILLS, J. M.; GRIMES, N. W. Structure of Spinel. **The Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 12, p. 3279–92, 1999.
- SMIT, J.; WIJN, H. P. J. **Ferrites**. N. V. Philips Gloeilampenfabrieken, 1959, 387 p.
- SOMAIAH, N.; JAYARAMAN, T. V.; JOY, P. A.; DAS, D. Magnetic and magnetoelastic properties of Zn-doped cobalt-ferrites- $\text{CoFe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ ($x = 0, 0.1, 0.2,$ and 0.3). **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 324, p. 2286-2291, 2012.
- SPALDIN, N. A.; FIEBIG, M. The renaissance of magnetoelectric multiferroics. **Science**, v. 309, n. 5733, p. 391-392, 2005.
- STINGACIU, M.; KREMER, R. K.; LEMMENS, P.; JOHNSON, M. Magnetoresistivity in CoFe_2O_4 - BaTiO_3 composites produced by spark plasma sintering. **Journal Of Applied Physics**, v. 110, p. 044903, 2011.
- TACHIKI, M. Origin of the Magnetic Anisotropy Energy of Cobalt Ferrite. **Progress of Theoretical Physics**, v. 23, n. 6, 1960.
- VÁZQUEZ, C.; LÓPEZ-QUINTELA, M. A.; BUJÁN-NÚÑEZ, M. C.; RIVAS, J. Finite size and surface effects on the magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 13, p. 1663–1676, 2011.
- VOLK, T.; RUBININA, N.; WOHLECKE, M. Optical-damage-resistant impurities in lithium niobate. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 11, n. 9, p 1681-1688, 1994.
- WANG, Z. L.; SONG, J. Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays. **Science**, v. 312, p. 242-246, 2006.
- WILLIANSON, G. K.; HALL, W. H.; X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. **Acta Metallurgica**, p. 22-31, 1953.
- WILSON, A.; MISHRA, S. R.; GUPTA, R.; GHOSH, K. Preparation and photocatalytic properties of hybrid core-shell reusable CoFe_2O_4 - ZnO nanospheres. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 324, p. 2597–2601, 2012.
- WONG, J. Sintering and varistor characteristics of $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 51, n. 4453, 1980.
- YOGAMALAR, R. N.; BOSE, C. A. Synthesis, Dopant Study and Device Fabrication of Zinc Oxide Nanostructures: Mini Review. **Progress in Nanotechnology and Nanomaterials**, v. 2, p. 1-20, 2013.
- ZHANG, G.; XU, W.; LI, Z.; HU, W.; WANG, Y. Preparation and characterization of multi-functional CoFe_2O_4 - ZnO nanocomposites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321, n. 1424–1427, 2009.

- ZHENG, J.; SONG, X.; LIU, X.; CHEN, W.; LI, Y.; GUO, J. Synthesis of hexagonal CoFe₂O₄/ZnO nanoparticles and their electromagnetic properties. **Materials Letters**, v. 73, p. 143–146, 2012.
- ZHOU, J. P.; HE, H. C.; LIN, Y. H.; NAN, C. W. Effect of ZnO-doping on the reaction between Co and Fe oxides. **Materials Letters**, v. 60, p. 1542–1548, 2006.
- ZHOU, J. P.; SHI, Z.; HE, H.; NAN, C. W. Magnetic properties of ZnO-doped cobalt ferrite. **Journal Electroceramic**, v. 21, p. 681–685, 2008.

APÊNDICE

Neste apêndice discutiremos brevemente as entre íons e os sítios para a estrutura espinélio. Estas propriedades geométricas podem ser quantificadas em termos de rede a e do parâmetro u .

Quantificando o deslocamento isotrópico médio dos ânions em relação à posição ideal. Esta distorção é responsável pelas interações entre primeiros vizinhos e pela coordenação dos íons associados aos diferentes sistemas químicos. Sickafus *et al.* 1999 desenvolveram uma série de expressões geométricas (Tabela A1) relacionando o parâmetro de rede a e o parâmetro u para o caso específico de estruturas espinélias. Esses parâmetros indicam que os ânions na rede espinélio, geralmente estão fora de sua posição ideal.

Tabela A1 Comprimento das ligações na estrutura espinélio e as distâncias selecionadas em função do parâmetro u e o parâmetro de rede a (Sickafus et al. 1999).

Sítios de ocupação	Distancia entre sítios
$A_{8a} - X_{32e}$	$\sqrt{3}a(u - 1/4)$
$A_{8a} - \square_{16c}$	$(\sqrt{3}/8)a$
$A_{8a} - \Delta_{48f}$	$(1/4)a$
$A_{8a} - \Delta_{48f}^{2nd\ n.n.}$	$(\sqrt{2}/4)a$
$A_{8a} - B_{16d}$	$(\sqrt{11}/8)a$
$A_{8a} - A_{8a}$	$(\sqrt{3}/4)a$
$A_{8a} - A_{8b}$	$(\sqrt{3}/4)a$
$B_{16d} - \Delta_{8b,48f}$	$(\sqrt{3}/8)a$
$B_{16d} - X_{32e}$	$a[2(u - 3/8)^2 + (5/8 - u)^2]^{1/2}$
$B_{16d} - B_{16d}$	$(\sqrt{2}/4)a$
$B_{16d} - \square_{16c}$	$(\sqrt{2}/4)a$
$B_{16d} - \Delta_{8b}$	$(\sqrt{11}/8)a$
$B_{16d} - \Delta_{48f}^{2nd\ n.n.}$	$(\sqrt{11}/8)a$
$(X_{32e} - X_{32e})_1$	$2\sqrt{2}a(u - 1/4)$
$(X_{32e} - X_{32e})_2$	$2\sqrt{2}a(1/2 - u)$
$(X_{32e} - X_{32e})_3$	$2a[(u - 3/8)^2 + 1/32]^{1/2}$
$\Delta_{8b} - X_{32e}$	$\sqrt{3}a(1/2 - u)$
$(\Delta_{48f} - X_{32e})_1$	$a[2(u - 1/4)^2 + (1/2 - u)^2]^{1/2}$
$(\Delta_{48f} - X_{32e})_2$	$a[(u - 1/4)^2 + 2(1/2 - u)^2]^{1/2}$
$\square_{16c} - X_{32e}$	$a[2(u - 3/8)^2 + (u - 1/8)^2]^{1/2}$

A Figura A1 mostra a vizinhança dos sítios A, B e dos sítios dos ânions para uma configuração ideal. O deslocamento dos ânions é indicado pelos vetores na Figura A1(a) para mostrar o efeito da mudança de volume do sítio A.

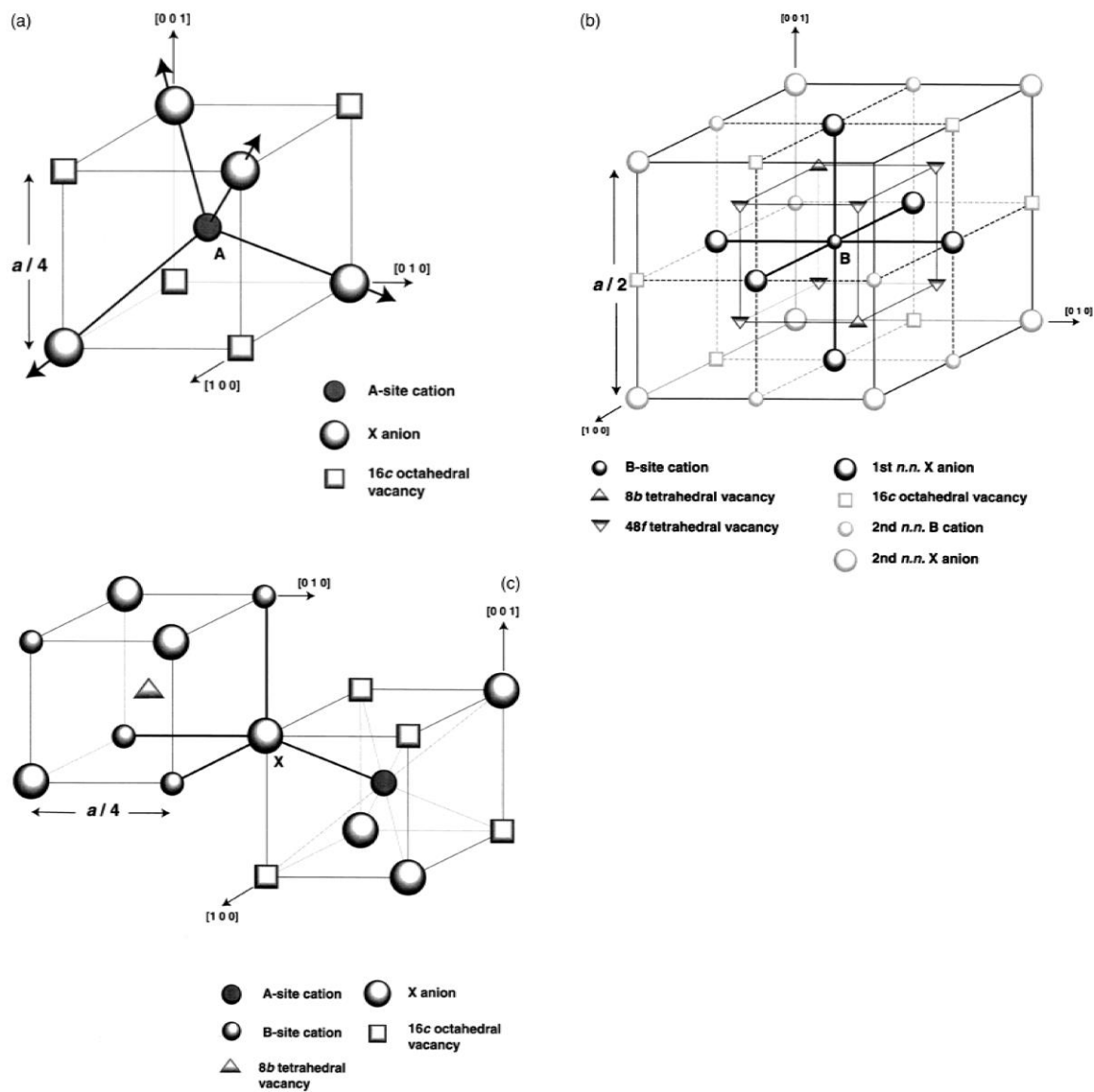


Figura A1 Representação da vizinhança para (a) sítio A, (b) sítio B, e (c) sítio X (Sickafus et al. 1999).