



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS (UFG)
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA

MARCELO DOS SANTOS SILVA

**Nanopartículas de ferritas
 $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$: estudo das
propriedades estruturais e
magnéticas em altas temperaturas**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE FÍSICA

**TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES
E DISSERTAÇÕES 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), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a [Lei 9.610/98](#), 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.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFG é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

1. Identificação do material bibliográfico

Dissertação Tese Outro*: _____

*No caso de mestrado/doutorado profissional, indique o formato do Trabalho de Conclusão de Curso, permitido no documento de área, correspondente ao programa de pós-graduação, orientado pela legislação vigente da CAPES.

Exemplos: Estudo de caso ou Revisão sistemática ou outros formatos.

2. Nome completo do autor

Marcelo dos Santos Silva

3. Título do trabalho

Nanopartículas de ferritas $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$: estudo das propriedades estruturais e magnéticas em altas temperaturas

4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

a) consulta ao(a) autor(a) e ao(a) orientador(a);

b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação.

O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

Obs. Este termo deverá ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor.



Documento assinado eletronicamente por **Adolfo Franco Junior, Professor do Magistério Superior**, em 05/09/2025, às 14:06, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Marcelo Dos Santos Silva, Usuário Externo**, em 11/09/2025, às 13:05, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **5633253** e o código CRC **FED4ED8D**.

MARCELO DOS SANTOS SILVA

**Nanopartículas de ferritas
 $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$: estudo das
propriedades estruturais e
magnéticas em altas temperaturas**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em física, do instituto de física, da Universidade Federal de Goiás (UFG), como requisito para obtenção do título de Doutor em física.

Área de concentração: Física

Linha de pesquisa: Física de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Adolfo Franco Junior

Goiânia
2015

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Silva, Marcelo dos Santos
Nanopartículas de ferritas $ZnMg_{1-x}Fe_2O_4$: estudo das propriedades estruturais e magnéticas em altas temperaturas [manuscrito] / Marcelo dos Santos Silva. - 2015.
LXXXII, 82 f.

Orientador: Prof. Adolfo Franco Junior.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de Física (IF), Programa de Pós-Graduação em Física, Goiânia, 2015.
Bibliografia. Anexos. Apêndice.
Inclui gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Ferritas. 2. Nanoestruturadas. 3. magnéticas. I. Junior, Adolfo Franco, orient. II. Título.

CDU 53



Universidade Federal de Goiás
Instituto de Física
Programa de Pós-Graduação em Física

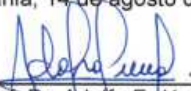


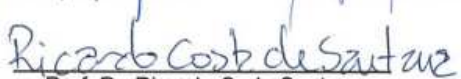
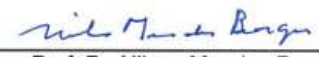
Ata Nº 19 de defesa de tese de **Marcelo dos Santos Silva** para obtenção do título de Doutor em Física.

Aos 14 dias do mês de agosto de 2015, às 08h00, no Miniauditório do Instituto de Física da UFG, reuniu-se a Banca Examinadora indicada pela Coordenadoria do Programa de Pós-Graduação, aprovada pelo Conselho Diretor e designada pela Diretoria do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás, composta pelo Prof. Dr. Adolfo Franco Júnior (orientador e presidente da Banca – IF/UFG), Prof. Dr. Márcio Solino Pessoa (CEUNES/UFES), Prof. Dr. Clodoaldo Valverde (UNUCET/UEG), Prof. Dr. Ricardo Costa de Santana (IF/UFG) e Prof. Dr. Nilson Mendes Borges (IF/UFG) para julgar a tese de doutorado de **Marcelo dos Santos Silva**, intitulada: "**Nanopartículas de ferritas Zn,Mg_{1-x}Fe₂O₄: estudo das propriedades estruturais e magnéticas em altas temperaturas**". O Presidente abriu os trabalhos agradecendo a presença dos membros da Banca Examinadora e concedeu a palavra a **Marcelo dos Santos Silva**, que expôs detalhadamente seu trabalho. Em seguida, os membros da Banca fizeram suas considerações e procederam à arguição do candidato. Concluída essa etapa, a Banca, em sessão fechada, deu prosseguimento ao julgamento do trabalho, atribuindo os seguintes conceitos:

Prof. Dr. Adolfo Franco Júnior (orientador)	<u>Aprovado</u>
Prof. Dr. Márcio Solino Pessoa (CEUNES/UFES)	<u>aprovado</u>
Prof. Dr. Clodoaldo Valverde (UNUCET/UEG)	<u>Aprovado</u>
Prof. Dr. Ricardo Costa de Santana (IF/UFG)	<u>aprovado</u>
Prof. Dr. Nilson Mendes Borges (IF/UFG)	<u>Aprovado</u>

Novamente em sessão aberta, o presidente da Banca anunciou o resultado final do julgamento, declarando o candidato **Marcelo dos Santos Silva** APROVADO pela Banca Examinadora. Nada mais havendo a tratar, a sessão foi encerrada e lavrou-se a presente ata que segue assinada pelos membros da Banca Examinadora.

Goiânia, 14 de agosto de 2015.

 Prof. Dr. Adolfo F. Júnior	 Prof. Dr. Márcio Solino Pessoa	 Prof. Dr. Clodoaldo Valverde
 Prof. Dr. Ricardo C. de Santana	 Prof. Dr. Nilson Mendes Borges	

RESUMO

Neste trabalho estudamos a estrutura cristalina e as propriedades magnéticas das ferritas $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$, onde a concentração de Zn_x variou $0 \leq x \leq 0,8$. As amostras foram sintetizadas pelo método da reação de combustão, foi utilizado na síntese: nitrato de ferro $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, nitrato de magnésio $Mg(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, nitrato de zinco $Zn(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ e ureia $CO(NH_2)_2$ como combustível.

As análises das ferritas foram feitas por: difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espectroscopia de dispersão de energia (EDS), magnetometria de amostra vibrante (VSM), espectroscopia Mössbauer e espectroscopia Raman.

A difração de raios X mostrou a formação da fase espinélio sem fases espúrias, obtivemos também os parâmetros estruturais através do método de refinamento Rietveld. O tamanho do cristalito variou de 37 nm a 55 nm para as amostras com concentração de $x = 0,8$ e $x = 0,4$ respectivamente. Com a espectroscopia Mössbauer e Raman analisamos a distribuição dos cations na ferrita $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ com a substituição de magnésio por zinco, mostrando que os íons de zinco ocupam o sítio tetraédrico.

Obtivemos a saturação magnética, coercividade e a magnetização remanescente através do magnetometria de amostra vibrante e verificamos que as mesmas variaram com a quantidade de zinco. As ferritas tiveram um valor máximo de saturação magnética de $246,4 \text{ emu/cm}^3$ para $x = 0,4$ de zinco. O valor da coercividade e a magnetização remanescente diminuíram com a substituição do magnésio por zinco. A coercividade variou de $82,0 \text{ Oe}$ a $3,8 \text{ Oe}$ para $x = 0,0$ e $x = 0,8$ respectivamente a magnetização remanescente de variou de $17,0 \text{ emu/cm}^3$ para $x = 0,0$ a $0,3 \text{ emu/cm}^3$ para $x = 0,8$.

Analisamos o comportamento magnético com a variação da temperatura e constatamos que temperatura de Curie diminuiu com a substituição de magnésio por zinco, sendo que a temperatura de Curie da ferrita de magnésio, $MgFe_2O_4$ foi de 611 K . Estudamos a interação entre os grãos através do *plot* de Henkel e constatamos que a interação entre eles é de natureza dipolar.

Palavras - chave: Ferritas, nanoestruturados, magnéticas.

ABSTRACT

In this work we have studied the crystalline structure and magnetic properties of the $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ ferrites, where the Zn_x concentration varied from $0 \leq x \leq 0.8$. The samples were synthesized by the combustion reaction method, iron nitrate $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, magnesium nitrate $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, zinc nitrate $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ and urea $CO(NH_2)_2$ as the fuel.

The ferrite were analyzes using X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), energy-dispersive spectroscopy (EDS), vibration sample magnetometry (VSM), Mössbauer spectroscopy and Raman spectroscopy.

The X-ray diffraction showed the formation of spinel phase without spurious phases. We also obtained the structural parameters through the Rietveld refinement method. The crystallite size varied from 37 nm to 55 nm for the samples with concentration of $x = 0.88$ and $x = 0.4$ respectively. With Mössbauer and Raman spectroscopy, we analyzed the distribution of the cations in the ferric $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ with the substitution of magnesium for zinc, showing that zinc ions occupy the tetrahedral site.

We obtained the magnetic saturation, coercivity, and remanent magnetization through the vibrating sample magnetometer, and we verified that they varied with the amount of zinc. The ferrites had a maximum value of magnetic saturation of 246.4 emu/cm^3 . The value of coercivity and the remaining magnetization decreased with the replacement of magnesium with zinc. The coercivity ranged from 82.0 Oe to 3.8 Oe to $x = 0.0$ and $x = 0.8$ respectively the remaining magnetization ranged from 17.0 emu/cm^3 to $x = 0.0$ to 0.3 emu/cm^3 to $x = 0.8$.

We analyzed the magnetic behavior with the temperature variation and found that the Curie temperature decreased with the replacement of magnesium by zinc, and the Curie temperature of the magnesium ferrite, $MgFe_2O_4$ was 611 K. We studied the interaction between the grains through the Henkel plot and found that the interaction between them is of a dipole nature.

Key - words: Ferrites, Nanostructures, magnetic.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1:	Curva de magnetização de um típico material ferromagnético a temperatura ambiente.	7
Figura 2.2:	Tipos de comportamento magnético com a temperatura.	8
Figura 2.3:	paramagnéticos, $Gd^{3+}(j = 7/2)$, $Fe^{3+}(j = 5/2)$ e $Cr^{3+}(j = 3/2)$ em diversas temperaturas <i>versus</i> B/T com as curvas de Brillouin $B_j(x)$	10
Figura 2.4:	Solução gráfica da equação 2.22 para a magnetização espontânea em varias temperaturas.	12
Figura 2.5:	Magnetização da amostra ao longo de diferentes direções cristalinas com o campo aplicado	13
Figura 2.6:	Torque causado pela magnetização contra o causado pela anisotropia magnética.	15
Figura 2.7:	Representação esquemática dos sítios tetraédricos (a) e octaédricos (b) da estrutura de espinélio constituída de oito formula mínimas (c) e (d)	17
Figura 2.8:	Sítio preferencial dos cátions para várias ferritas tipo bulk [24] . . .	21
Figura 2.9:	Orientação do spin nos sítios A e B para (a) colineares e (b) não-colinear, onde α_{YK} “ângulo Yafet Kittel”.	22
Figura 2.10:	Comportamento magnético de algumas ferritas mistas de zinco tipo “bulk”	22
Figura 4.1:	Difratogramas das ferritas $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ sintetizadas pela reação de combustão	29
Figura 4.2:	Resultados do refinamento Rietveld sobre os difratogramas para todas as amostras. Os dados observados são representados por um X nos gráficos os calculados por uma linha vermelha e a diferença entre eles por uma linha azul.	30
Figura 4.3:	Microscopia da amostra $Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe_2O_4$ mostrando a região com que ocorreu uma pre-sinterização.	34
Figura 4.4:	Distribuição no diâmetro das partículas para a ferrita $Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe_2O_4$	35

Figura 4.5:	Microscopia de alta magnificação	36
Figura 4.6:	Padrão resultante da medida de EDS da região 1.	36
Figura 4.7:	Espectro Mössbauer das amostras $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ ($0,0 \leq x \leq 0,8$) na temperatura de $77 K$	38
Figura 4.8:	Dependência do Campo Hiperfino (HF) com a concentração de zinco (a). Desvio isomérico (IS) com a concentração de zinco (b). Interação de quadrupolo elétrico (QS) com a concentração de zinco (c). População de Fe (%) com a concentração de zinco (d). Os sólidos e símbolos abertos representam os sítios tetraédrico e octaédrico, respectivamente. As linhas tracejadas são apenas um guia para os olhos.	39
Figura 4.9:	O espectro Raman das amostras de $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 0,8$) feitos em temperatura ambiente.	42
Figura 4.10:	O painel da esquerda mostra a intensidade integrada (%) dos modos Raman associadas às ligações de $Mg-O_4-M_{12}^{1,2}$ e (b) $Fe-O_4-M_{12}^{1,2}$ no sítio A (c) $Zn-O_6-M_6^{1,2}$ no sítio B. O painel da direita mostra as mudanças Raman associadas às ligações (d) $Mg-O_4-M_{12}^{1,2}$ ($5 cm^{-1}$) e (e) $Fe-O_4-M_{12}^{1,2}$ ($23 cm^{-1}$) e (f) $Zn-O_6-M_6^{1,2}$ ($11 cm^{-1}$), em que $M^{(1)} = Mg$ e $M^{(2)} = Fe$. As linhas tracejadas são apenas um guia para os olhos	43
Figura 4.11:	Curvas de histerese das ferritas $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ a temperatura ambiente	45
Figura 4.12:	Dependência da magnetização das ferritas com a temperatura . . .	47
Figura 4.13:	Gráficos do inverso da susceptibilidade com a temperatura da ferrita $x = 0,0$ (a), $x = 0,2$ (b), $x = 0,4$ (c), $x = 0,5$ (d), $x = 0,6$ (e) e $x = 0,8$ (f).	48
Figura 4.14:	Curvas de histerese das ferritas, com variação da temperatura $x = 0,0$	49
Figura 4.15:	Curvas de histerese das ferritas, com variação da temperatura $x = 0,2$	50
Figura 4.16:	Curvas de histerese das ferritas, com variação da temperatura $x = 0,4$	50
Figura 4.17:	Curvas de histerese das ferritas, com variação da temperatura $x = 0,5$	51
Figura 4.18:	Curvas de histerese das ferritas, com variação da temperatura $x = 0,6$	51
Figura 4.19:	Curvas de histerese das ferritas, com variação da temperatura $x = 0,8$	52

Figura 4.20:	Concordancia dos resultados experimentais de magnetização com a “Lei de Approach” para a amostra $x = 0,0$	53
Figura 4.21:	Concordancia dos resultados experimentais de magnetização com a “Lei de Approach” para a amostra $x = 0,2$	54
Figura 4.22:	Concordância dos resultados experimentais de magnetização com a “Lei de Approach” para a amostra $x = 0,4$	54
Figura 4.23:	Concordancia dos resultados experimentais de magnetização com a “Lei de Approach” para a amostra $x = 0,5$	55
Figura 4.24:	Concordância dos resultados experimentais de magnetização com a “Lei de Approach” para a amostra $x = 0,6$	55
Figura 4.25:	Concordancia dos resultados experimentais de magnetização com a “Lei de Approach” para a amostra $x = 0,8$	56
Figura 4.26:	Constantes de anisotropia cubica com a variação da temperatura com as respectivas curvas fitadas através da função “ $K_1 = A \cdot e^{-BT^2}$ ”	57
Figura 4.27:	Variação do campo coercitivo da ferrita com a temperatura. A coercividade pode ser fitada com a temperatura $T^{3/4}$ como mostra a linha continua indicando que as nanopartículas formam um sistema de partículas idênticas.	58
Figura 4.28:	Plot de Henkel realizado na ferrita $MgFe_2O_4$ a 200 k	60
Figura 4.29:	Plot de Henkel realizado na ferrita $MgFe_2O_4$ a 450 k	61
Figura 4.30:	Plot de Henkel realizado na ferrita $Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe_2O_4$ a 200 k	61
Figura 4.31:	Plot de Henkel realizado na ferrita $Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe_2O_4$ a 520 k	62
Figura 4.32:	Plot de Henkel realizado na ferrita $Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe_2O_4$ a 380 k	62
Figura 4.33:	Plot de Henkel realizado na ferrita $Zn_{0,5}Mg_{0,5}Fe_2O_4$ a 200 k	63
Figura 4.34:	Plot de Henkel realizado na ferrita $Zn_{0,5}Mg_{0,5}Fe_2O_4$ a 330 k	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1:	Ordenamentos magnéticos dependentes do valor de χ	5
Tabela 2.2:	Ocupação dos sítios, e suas posições	18
Tabela 2.3:	Distribuição dos íons e momento magnético por molécula de algumas ferritas. “A orientação dos momentos de dipolo magnético são mostrados por meio de uma seta”	19
Tabela 4.1:	Parâmetros estruturais da ferrita de $Zn_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ obtidos após refinamento pelo método de Rietveld	31
Tabela 4.2:	Distancia interatômica entre os íons nas amostras	34
Tabela 4.3:	Parâmetros das curvas da espectroscopia Mössbauer das amostras feitos a 77K.	37
Tabela 4.4:	Distribuição de cátions através espectroscopia Mössbauer.	40
Tabela 4.5:	Distribuição de cátions através espectroscopia Mössbauer e Raman	44
Tabela 4.6:	Saturação magnética e coercividade das ferritas obtidas através do VSM.	45
Tabela 4.7:	Número de magnétons de Bohr.	46
Tabela 4.8:	Temperaturas de Curie obtidas através da curva do inverso da susceptibilidade com a temperatura.	49
Tabela 4.9:	Parâmetros de ajuste das curvas de k_1 em função da a temperatura, para cada amostra.	56

SUMÁRIO

Capítulo 1: Introdução	1
Capítulo 2: Revisão bibliográfica	4
2.1 Teoria básica do Magnetismo	4
2.1.1 Ordenamento magnético	5
2.1.1.1 Diamagnético	6
2.1.1.2 Paramagnéticos	6
2.1.1.3 Ferromagnéticos	6
2.1.1.4 Antiferromagnéticos	7
2.1.1.5 Ferrimagnéticos	7
2.1.2 Equação básicas do magnetismo	9
2.1.2.1 Paramagnetismo	9
2.1.2.2 Teoria do campo molecular	11
2.1.3 Anisotropia magnética	13
2.1.4 Aproximação para a saturação magnética	14
2.2 Estrutura cristalina das ferritas	16
2.3 Magnetização das ferritas	18
2.4 Ferritas de magnésio	19
2.5 Ferritas de zinco	19
Capítulo 3: Síntese e caracterização	24
3.1 Precursores	24
3.2 Metodologia	24
3.3 Técnicas experimentais	25
3.3.1 Difração de raios-X (DRX)	25
3.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	26
3.3.3 Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS)	26
3.3.4 Espectroscopia Raman	26
3.3.5 Espectroscopia Mössbauer	26
3.3.6 Magnetômetro de amostra vibrante (VSM)	27

Capítulo 4: Resultados e discussões	28
4.1 Resultados experimentais obtidos	28
4.1.1 Difração de raios-X	28
4.1.1.1 Análise dos difratogramas com o método Rietveld	28
4.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	34
4.1.3 Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS)	35
4.1.4 Espectroscopia Mössbauer	37
4.1.5 Espectroscopia Raman	40
4.1.6 Magnetização	44
4.1.6.1 Comportamento magnético em função da temperatura	47
4.1.7 Plot de Henkel	59
 Capítulo 5: Conclusões	 64
 APÊNDICES	 73
 Apêndice A: Refinamento Rietveld	 74
A.1 Método de Rietveld	74
A.1.0.1 Descrição Matemática do método Rietveld	74
A.1.0.2 Função pseudo-Voigt	75
A.1.0.3 Índice de refinamento do método Rietveld	75
 ANEXOS	 78
 Anexo 1: Artigos publicados	 79

INTRODUÇÃO

Dentre os materiais magnéticos, as ferritas são uma classe que se destaca devido a vários fatores como: rápida resposta de magnetização, alta resistividade, resistência ao calor e à corrosão [1]. Essa versatilidade proporciona às ferritas diversas aplicações tecnológicas como em transformadores de alta frequência, dispositivos de micro-ondas, aparelhos de telecomunicação, circuitos de computadores, geradores, fontes de potência, transformadores, filtros de frequência variável, supressores de ruído, gravação magnética e em absorvedores de radiação eletromagnética [2]. Devido a essas inúmeras aplicações há um grande interesse nas mesmas.

Destacamos ainda um subgrupo das ferritas aquelas com estrutura cristalina do tipo espinélio, cujo nome é proveniente do mineral espinélio, $MgAl_2O_4$ [3]. A estrutura cristalina do espinélio tem 8 posições com simetria tetraédrica e 16 posições com simetria octaédrica, ou seja, os íons de oxigênio circundam os íons metálicos, formando arranjos tetraédricos e octaédricos. As propriedades magnéticas decorrem da existência de íons magnéticos, como Fe, Ni, Co, Mn ou terras raras, na estrutura cristalina.

O estudo das ferritas e de suas propriedades se torna ainda mais interessante quando reduzimos suas dimensões tornando-as nanométricas “com pelo menos uma de suas dimensões inferior a 100 nm”. A razão entre os átomos na superfície da amostra e os átomos no interior da amostra muda drasticamente em materiais nanométricos, gerando novas propriedades, como o superparamagnetismo [4]. Devido a isso a síntese de partículas com tamanho inferiores a 100 nm tornou-se uma parte crucial nas pesquisas sobre ferritas. [5].

Para assegurar as propriedades desejadas das ferritas nanoestruturadas, é necessário controlar a microestrutura, como tamanho das partículas, a morfologia e a distribuição de íons na rede cristalina. O controle microestrutural das partículas pode ser feito durante a síntese [3], e por isso, vários métodos de síntese foram desenvolvidos, focados principalmente nesse controle, como reação de estado sólido, sol-gel, citratos precursores, co-precipitação, reação de combustão [2].

Dos vários métodos para a síntese de ferritas nanoestruturadas a síntese por reação de combustão [6] eficaz para a produção de ferritas [7]. A reação de combustão consiste em aquecer uma solução aquosa com os sais metálicos e um combustível apropriado. A uma certa temperatura ocorre uma combustão auto-sustentada, rápida, resultando em um pó seco, geralmente cristalino e fino [8]. A reação de combustão é caracterizada por ser um processo simples e rápido, de fácil controle estequiométrico produzindo partículas com tamanho inferior a 100 nm, sem a necessidade de etapas intermediárias de calcinação para obter os produtos com estrutura e composição química desejada [9].

Com base neste contexto, no qual se destaca a importância tecnológica das ferritas e as vantagens apresentadas pelo método de síntese por reação de combustão, propomos avaliar o efeito da substituição dos íons de magnésio por íons de zinco e a posição destes íons na rede cristalina das ferritas $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$, visto que as ferritas de magnésio e zinco possuem várias aplicações, como catalisadores heterogêneos [10], sensores de umidade [11], sensores de gás [12], pigmentos anticorrosivos [13], em dispositivos fotoelétricos [14], fotocatalise [15] e aplicações no tratamento de câncer através da indução de calor diretamente nas células cancerígenas hipertermia [16] entre outras.

Em um estudo prévio sintetizamos as ferritas $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ onde $0, 0 \leq x \leq 0,8$ [17]. Foi estudada a eficácia da síntese de reação de combustão para as ferritas e a dependência das propriedades magnéticas com a substituição de magnésio por zinco. A síntese se mostrou eficaz, sintetizando as ferritas sem fases espúrias. A dependência das propriedades magnéticas mostrou uma variação não linear da magnetização com a quantidade de zinco na amostra, como os íons de zinco e magnésio não possuem momento de dipolo magnético o responsável pela variação da magnetização foram os íons de ferro provavelmente sofreram uma redistribuição nos sítios cristalinos. Portanto nesta tese o objeto de estudo a ocupação dos íons metálicos na rede cristalina e a variação da magnetização com a temperatura.

Para um melhor entendimento este trabalho foi escrito da seguinte forma:

Capítulo 1 - Introdução: Aborda a importância das ferritas na atualidade como materiais versáteis e com várias aplicações.

Capítulo 2 - Teoria básica do magnetismo: O capítulo faz uma abordagem geral a respeito da origem do magnetismo nos materiais, ordenamentos magnéticos existentes, dos modelos de interação magnética bem como uma breve introdução a anisotropia magnética e ao modelo de aproximação para saturação magnética “*lei de Approach*”. A estrutura cristalina das ferritas de magnésio e zinco também foi abordada, assim como a posição dos íons metálicos na rede cristalina.

Capítulo 3 - Métodos Experimentais: O capítulo aborda a reação de combustão como rota de síntese eficaz para a obtenção de nanopartículas de $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$. Apresenta as técnicas experimentais utilizadas para a caracterização do material sendo essas: Difração de raios-X, Microscopia eletrônica de transmissão(MET) e Espectroscopia de

dispersão de Energia (EDS), Espectroscopia Mössbauer, Espectroscopia Raman, Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM) a temperatura ambiente e a altas temperaturas.

Capítulo 4 - Resultados e Discussões: O capítulo detalha a sequência de procedimentos experimentais realizados com as nanopartículas de $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ sintetizadas via reação de combustão. Apresenta os resultados obtidos das técnicas de caracterização estruturais, morfológicas e magnéticas bem como a discussão desses resultados levando em conta os objetivos preliminares do trabalho.

Capítulo 5 - Conclusões: O capítulo apresenta um resumo dos resultados mais importantes obtidos dos métodos de caracterização e suas correlações.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O capítulo faz uma breve introdução sobre materiais magnéticos, modelos de interação, anisotropia magnética e um modelo de aproximação para saturação magnética “*lei de Approach*”. A estrutura cristalina da ferrita de magnésio e zinco também foi abordada, assim como a posição dos íons metálicos na rede cristalina.

2.1 Teoria básica do Magnetismo

O comportamento magnético dos materiais em um campo externo é determinado por seus momentos de dipolo magnético e pela interação entre esses momentos. A origem dos momentos magnéticos está relacionada ao momento angular dos elétrons que por sua vez, origina-se do movimento orbital do elétron em torno do núcleo atômico e o do spin [18].

Macroscopicamente, a magnetização surge da forma com que os dipolos magnéticos interagem, sendo definida pelo momento de dipolo magnético por unidade de volume e expressa pelo vetor de magnetização \vec{M} .

$$\vec{M} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta V} \sum_{i=1}^{\infty} \vec{\mu}_j^i \quad (2.1)$$

onde $\vec{\mu}_j^i$ é o momento de dipolo magnético do i -ésimo íon ou átomo e ΔV variação infinitesimal de volume. No sistema CGS essa grandeza é dada em emu/cm^3 e no SI A/m .

Para que ocorra a magnetização do material não basta que o material tenha momento de dipolo magnético. Se esses dipolos apontarem para direções aleatórias, a magnetização resultante será nula. É preciso que a soma sobre $\vec{\mu}_j$ seja diferente de zero e que eles apontem em uma mesma direção.

A magnetização \vec{M} do material está relacionada ao campo magnético \vec{B} e ao campo \vec{H} através da equação 2.2. No sistema internacional de unidades (SI) temos:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (2.2)$$

onde, μ_0 permeabilidade magnética no vácuo.

A forma como cada material responde a um campo \vec{H} aplicado são características deste. Em materiais com resposta lineares, isotrópicos e homogêneos um campo \vec{H} uniformemente aplicado podemos relacionar a magnetização \vec{M} do material através da susceptibilidade magnética χ definida por:

$$\vec{M} = \chi\vec{H} \quad (2.3)$$

onde χ é um escalar adimensional que indica a capacidade do material de magnetizar-se. Através dos valores de χ , podemos classificar os ordenamentos magnéticos como diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo. Na tabela 2.1 estão apresentados os valores de χ correspondentes aos diferentes ordenamentos magnéticos.

Tabela 2.1: Ordenamentos magnéticos dependentes do valor de χ

Ordenamento magnético	χ
Diamagnetismo	< 0 constante (-10^{-9} e -10^{-6})
Paramagnetismo	> 0 constante (10^{-5} e 10^{-1})
Ferromagnetismo	$\gg 0$ (depende de H)
Antiferromagnetismo	$= 0$
Ferrimagnetismo	$\gg 0$ (depende de H)

Podemos ainda relacionar o campo magnético \vec{B} e o campo \vec{H} através da eq. 2.4

$$\vec{B} = \mu\vec{H} \quad (2.4)$$

Onde μ é a permeabilidade magnética. Uma propriedade específica do meio, que representa o quão facilmente o campo magnético penetra no material. A relação entre a susceptibilidade magnética e a permeabilidade magnética é relacionada pelas equações 2.2, 2.3 e 2.4. No Sistema Internacional de Unidades (SI) é dada por.

$$\mu = \mu_0(1 + \chi) \quad (2.5)$$

2.1.1 Ordenamento magnético

Todos os materiais exibem características magnéticas, mas somente na presença de um campo magnético externo é que podemos classificá-los de acordo com os tipos de interação e alinhamento entre seus momentos de dipolo magnéticos. Os materiais magnéticos são comumente classificados em cinco categorias, dependendo da origem microscópica

de sua magnetização e das interações internas: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, ferrimagnéticos e antiferromagnéticos [4].

2.1.1.1 Diamagnético

O diamagnetismo é exibido por todos os materiais; porém a resposta ao campo aplicado é pequena e negativa, devido a isto, não é perceptível em materiais que possuem dipolos magnéticos permanentes. Quando aplicamos um campo magnético em uma amostra que não tenha dipolo magnético permanente, a resposta ao campo deve-se apenas à interação do campo com o momento orbital já que não há *spin* desemparelhado para ser polarizado pelo campo magnético. A ação do campo magnético sobre o movimento orbital dos elétrons provoca um campo magnético que se opõe ao aplicado, causando uma magnetização de baixa intensidade e contrária à direção do campo aplicado.

2.1.1.2 Paramagnéticos

Os materiais paramagnéticos possuem dipolos magnéticos permanentes, mas os momentos desses dipolos apontam em direções aleatórias porque a interação entre os átomos vizinhos é muito fraca. Ao se aplicar um campo magnético ocorre a magnetização do material, mas, devido a essas interações desprezíveis quando se retira o campo magnético aplicado, os momentos de dipolo magnético tendem a voltar para o estado inicial, resultado na desmagnetizando do material.

2.1.1.3 Ferromagnéticos

Materiais ferromagnéticos possuem magnetização espontânea, mesmo na ausência de campo magnético aplicado; isto ocorre devido à interação entre os momentos magnéticos. Quando um campo magnético é aplicado os momentos se alinham e mesmo quando o campo é removido, uma boa parte desses momentos permanecem orientados na direção em que o campo foi aplicado, devido à interação entre eles. As regiões do material que apresentam uma magnetização na mesma direção são chamadas de domínios magnéticos, que se formam espontaneamente para diminuir a energia do sistema. Como a resposta do campo aplicado \vec{H} não é linear com a magnetização surge uma curva característica de materiais magnéticos Figura 2.1.

A curva de magnetização do material é chamada de “ curva de histerese magnética” e mostra como o material interage com um campo magnético. Inicialmente, com o campo aplicado $H = 0$, a magnetização é nula $M = 0$. À medida que o campo é aplicado em uma direção os domínios são magnetizados nesta direção até haver uma saturação magnética M_s . Se, a partir deste ponto, invertermos o campo magnético, a magnetização ira diminuir, mas não voltará pelo caminho inicial. Ao retirarmos completamente o campo magnético haverá uma magnetização remanescente M_r , e, se continuarmos diminuindo o

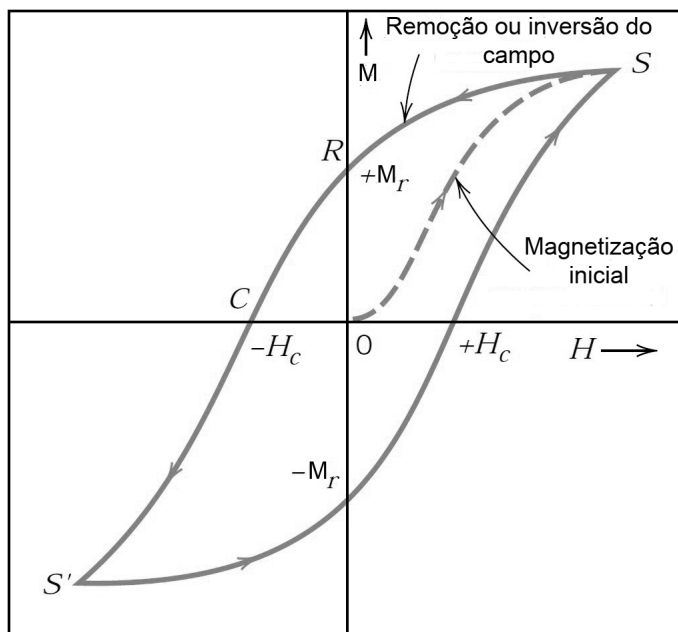


Figura 2.1: Curva de magnetização de um típico material ferromagnético a temperatura ambiente [19].

campo, a amostra irá saturar, porém com um sinal de magnetização negativa. Invertendo o campo, iremos repetir o processo.

A magnetização da amostra normalmente é maior em uma direção devido a anisotropia magnética que é determinada pela estrutura cristalina, forma, superfície e interação entre os elétrons. Ela também apresenta dependência com a temperatura, onde a magnetização desaparece em uma temperatura crítica, chamada *temperatura de Curie* T_c , na qual os momentos de dipolo magnético estão alinhados de forma aleatória, passando a ter o comportamento de materiais paramagnéticos acima dessa temperatura.

2.1.1.4 Antiferromagnéticos

Materiais antiferromagnéticos possuem momentos de dipolo magnéticos permanentes, mas não têm magnetização resultante devido ao ordenamento antiparalelo dos momentos de dipolo. Há duas ou mais sub-redes nesses materiais com o mesmo momento magnético mas com direções opostas, que resulta em uma magnetização nula em qualquer campo aplicado. Esse ordenamento se desfaz acima de uma temperatura crítica chamada T_N “temperatura de Néel”. Acima dessa temperatura, o material passa a ser paramagnético, apresentando valores reduzidos e positivos de susceptibilidade magnética.

2.1.1.5 Ferrimagnéticos

É um composto constituído por íons distintos, que possuem momentos de dipolo magnéticos permanentes e um ordenamento antiparalelo em duas ou mais sub-redes, tal como os materiais antiferromagnéticos. No entanto, as sub-redes possuem momentos

magnéticos diferentes o que faz com que esses materiais tenham magnetização não nula mesmo na ausência de campo magnético, semelhante aos materiais ferromagnéticos. Apresenta curvas de histerese e uma dependência em relação à temperatura, tendo uma temperatura crítica T_c , onde, acima dessa temperatura se comporta como material paramagnético.

Podemos resumir as classificações dos materiais magnéticos na figura 2.2. A Figura 2.2 mostra os tipos de classificação dos materiais magnéticos e seu comportamento em relação à temperatura. Nesta figura, e os círculos representam os átomos sem momento magnético; os círculos com uma seta representam o momento magnético e sua orientação, e os círculos preenchidos com uma seta representam íons diferentes.

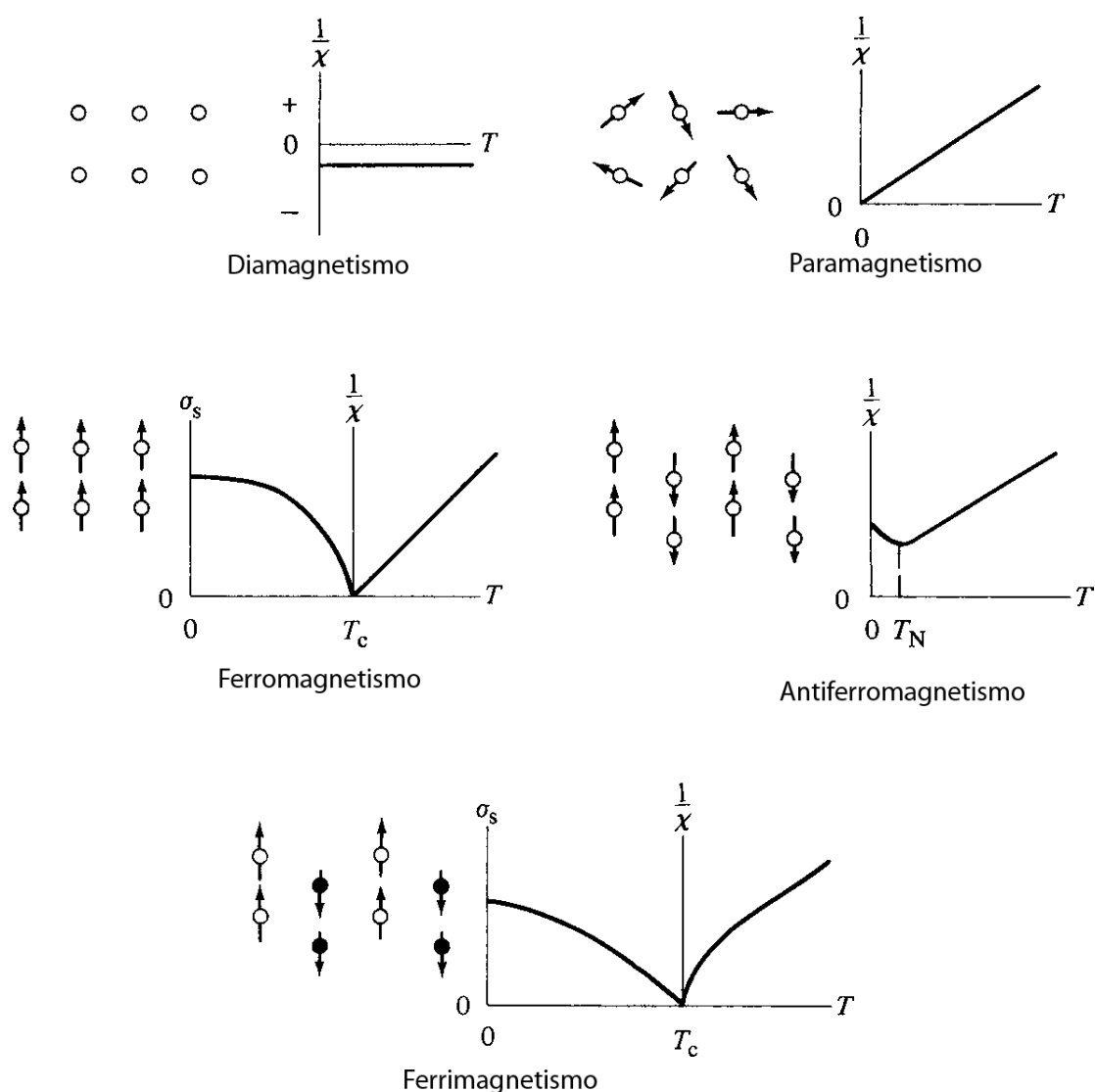


Figura 2.2: Tipos de comportamento magnético com a temperatura [4].

2.1.2 Equação básicas do magnetismo

2.1.2.1 Paramagnetismo

Vamos analisar o comportamento de materiais com momento de dipolo permanente na presença de um campo magnético começando com materiais paramagnéticos [18]. Na presença de um campo magnético, os materiais paramagnéticos têm seus momentos de dipolo direcionados na direção do campo. A energia potencial do momento de dipolo magnético total $\vec{\mu}_j$ na presença de um campo magnético \vec{B} é dada por:

$$E = -\vec{\mu}_j \cdot \vec{B}. \quad (2.6)$$

Com um campo \vec{B} aplicado na direção do eixo z , temos

$$E_{m_j} = \mu_j^z B = g\mu_B m_j B. \quad (2.7)$$

Tratando de um conjunto de átomos submetido à ação de um campo magnético B na direção do eixo z , temos que o valor médio do momento dipolo será

$$\langle \mu_j^z \rangle_T = g\mu_B \sum_{m_j} m_j P(m_j), \quad (2.8)$$

onde $P(m_j)$ é a probabilidade de ocupação dos subníveis, dado por;

$$P(m_j) = \frac{e^{g\mu_B m_j B/k_B T}}{\sum_{m_j=-j}^j e^{g\mu_B m_j B/k_B T}}, \quad (2.9)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura na qual se encontram os íons magnéticos.

Usando $x = g\mu_B m_j B/k_B T$ na eq. 2.9 e substituindo a equação 2.9 na equação 2.8, temos;

$$\langle \mu_j^z \rangle_T = g\mu_B \frac{\sum_{m_j=-j}^j m_j e^{x m_j/j}}{\sum_{m_j=-j}^j e^{x m_j/j}}. \quad (2.10)$$

Esta equação pode ser reescrita como

$$\langle \mu_j^z \rangle_T = g\mu_B j B_j(x), \quad (2.11)$$

onde $B_j(x)$ é conhecida como função de Brillouin dada por:

$$B_j = \frac{2j+1}{2j} \coth\left(\frac{2j+1}{2j}x\right) - \frac{1}{2j} \coth\left(\frac{x}{2j}\right). \quad (2.12)$$

A magnetização de uma amostra com n átomos por unidade de volume é

$$M = n\langle\mu_j^z\rangle = ng\mu_B j B_j(x). \quad (2.13)$$

Para casos que $x = g\mu_B m_j B/k_B T \ll 1$ como em altas temperaturas ($T \gg 300K$) ou em campos magnéticos B baixos, podemos expandir o termo $\coth(x)$ presente na $B_j(x)$ em série de Taylor da seguinte forma:

$$\coth(x) = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} + \dots, \quad (2.14)$$

logo a função de Brillouin pode ser reescrita neste caso como;

$$B_j(x) \approx \frac{2j+1}{2j} \left[\frac{1}{(2j+1/2j)x} + \frac{(2j+1/2j)x}{3} \right] - \frac{1}{2j} \left[\frac{2j}{x} + \frac{x}{6j} \right] = \frac{j+1}{3j} x. \quad (2.15)$$

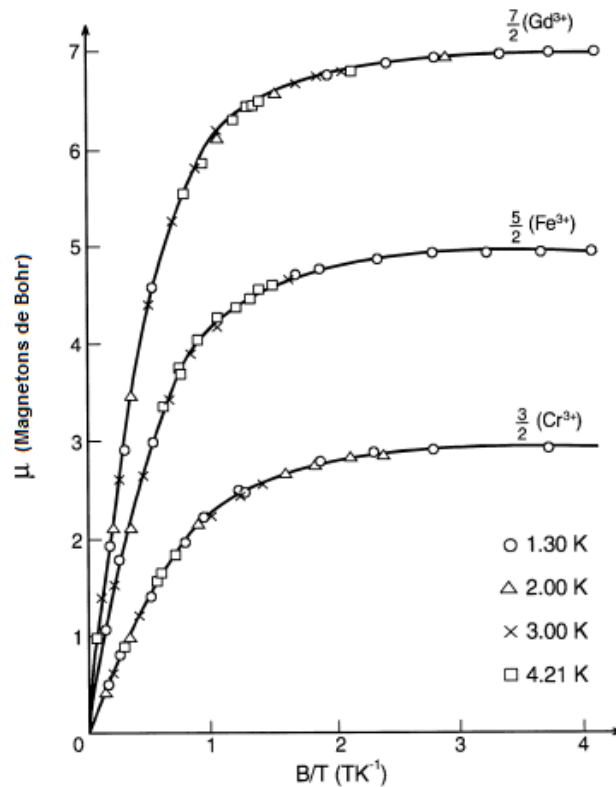


Figura 2.3: Gráfico do momento magnético de sais paramagnéticos, $Gd^{3+}(j = 7/2)$, $Fe^{3+}(j = 5/2)$ e $Cr^{3+}(j = 3/2)$ em diversas temperaturas versus B/T com as curvas de Brillouin $B_j(x)$ [20]

A magnetização M na equação 2.13 para o caso em que $g\mu_B m_j B/k_B T \ll 1$ pode ser reescrita usando a equação 2.15.

$$M \approx ng\mu_B j \frac{(j+1)}{3j} x = ng^2 \mu_B^2 B \frac{j(j+1)}{3k_B T}. \quad (2.16)$$

A partir deste resultado pode-se determinar a susceptibilidade para materiais paramagnéticos utilizando a equação 2.17.

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = \mu_0 \frac{\partial M}{\partial B} \quad (2.17)$$

logo a susceptibilidade será dada por:

$$\chi = \mu_0 n g^2 \mu_B^2 \frac{j(j+1)}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (2.18)$$

A equação 2.18 é conhecida como *Lei de Curie* onde C é a constante de Curie.

2.1.2.2 Teoria do campo molecular

A magnetização espontânea abaixo de uma temperatura crítica tem origem quântica, mas o primeiro a propor um modelo teórico que conseguisse explicar a magnetização foi Pierre Weiss em 1907. Neste modelo, cada dipolo magnético atômico sofre a ação de um campo magnético criado pelos dipolos vizinhos. Esse campo molecular faz com que os dipolos fiquem alinhados na mesma direção e é dado por:

$$\vec{B}_m = \lambda \vec{M}, \quad (2.19)$$

onde λ é a constante do campo molecular, característico de cada material. O campo molecular pode ser calculado em função do momento de dipolo com auxílio da equação 2.13. Logo o campo molecular de Weiss pode ser escrito como;

$$B_m = \lambda n \langle \mu_j^z \rangle. \quad (2.20)$$

A magnetização da amostra com n átomos sob a ação do campo aplicado \vec{B}_0 a uma temperatura T é calculada como no caso paramagnético, mas agora devemos considerar um campo magnético total que atua no material devido ao campo aplicado e o campo molecular $B = B_0 + B_m$.

$$M = gn\mu_B j B_j \left(g\mu_B j \frac{B_0 + \lambda M}{k_B T} \right). \quad (2.21)$$

Através da equação 2.21 e assumindo que inicialmente $B_0 = 0$ temos

$$M = gn\mu_B j B_j \left(g\mu_B j \frac{\lambda M}{k_B T} \right). \quad (2.22)$$

A equação 2.22 não tem solução analítica exata mas pode ser resolvida numericamente ou graficamente. A Figura 2.4 ilustra a solução gráfica da equação 2.22 para a magnetização espontânea em várias temperaturas. A curva representa a função de Brillouin da magnetização e as retas $x = g\mu_B j \lambda M / k_B T$. Para temperaturas muito abaixo

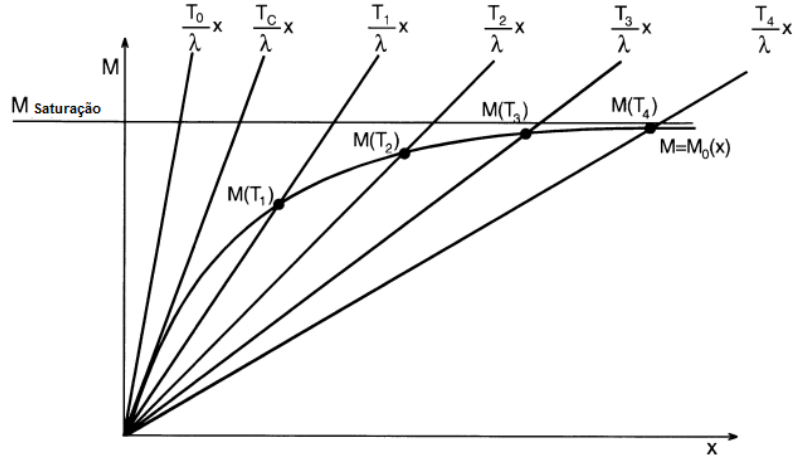


Figura 2.4: Solução gráfica da equação 2.22 para a magnetização espontânea em varias temperaturas [18].

da temperatura critica ($T \ll T_c$), a magnetização espontânea tem um valor próximo da saturação magnética M_s .

A temperatura em que o material deixam de ser magnético, a “temperatura de Curie” é aquela que a reta tangencia a curva na parte inicial da função de Brillouin. Para valores abaixo de T_c , a função de Brillouin é pequena e pode ser aproximada na equação 2.15.

$$B_j(x) \approx \frac{j+1}{3j}x, \quad (2.23)$$

onde

$$x = \left(g\mu_B j \frac{B_0 + \lambda M}{k_B T} \right). \quad (2.24)$$

A magnetização com campo aplicado é

$$M \approx \frac{1}{3}ng\mu_B(j+1)x. \quad (2.25)$$

Utilizando a equação 2.24 e 2.25 obtemos

$$M \approx \frac{C}{T\mu_0} (B_0 + \lambda M) \quad (2.26)$$

onde $C = \mu_0 g^2 \mu_B^2 nj(j+1)/3k$

Podemos obter a suscetibilidade magnética através da equação 2.26 fazendo $\chi = \mu_0 \partial M / \partial B$;

$$\chi = \frac{C}{T - C\lambda/\mu_0} = \frac{C}{T - \theta_p} \quad (2.27)$$

A equação 2.27 é conhecida como Lei de Curie-Weiss é mostra como o comportamento da suscetibilidade com a temperatura para materiais que possuem magnetização

espontânea, onde θ_p é temperatura de Curie $\theta_p = T_c$.

A teoria do campo molecular proposta por Weiss, com a aproximação do campo médio, descreve o comportamento dos materiais com magnetização espontânea: ferromagnéticos, antiferromagnetismos e ferrimagnéticos; mas não informa qual a origem do campo molecular. A origem do campo magnético é a interação entre os *spins* do material, chamada de *interação de troca*.

2.1.3 Anisotropia magnética

A forma da curva de Histerese em materiais monocristalinos depende da direção do campo magnético aplicado. A origem deste comportamento se deve aos momentos magnéticos que apontam para determinados eixos cristalinos. Existe uma direção preferencial onde a magnetização satura mais facilmente que em outras direções. A Figura 2.5 mostra a magnetização do ferro em três direções cristalográficas $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$, aplicando um campo nestas três direções podemos notar que a magnetização satura mais facilmente ao longo do eixo $\langle 100 \rangle$, esta direção de fácil magnetização é chamada de *direção fácil*. A dependência das propriedades magnéticas dos materiais com a direção do campo aplicado é o que chamamos de anisotropia magnética.

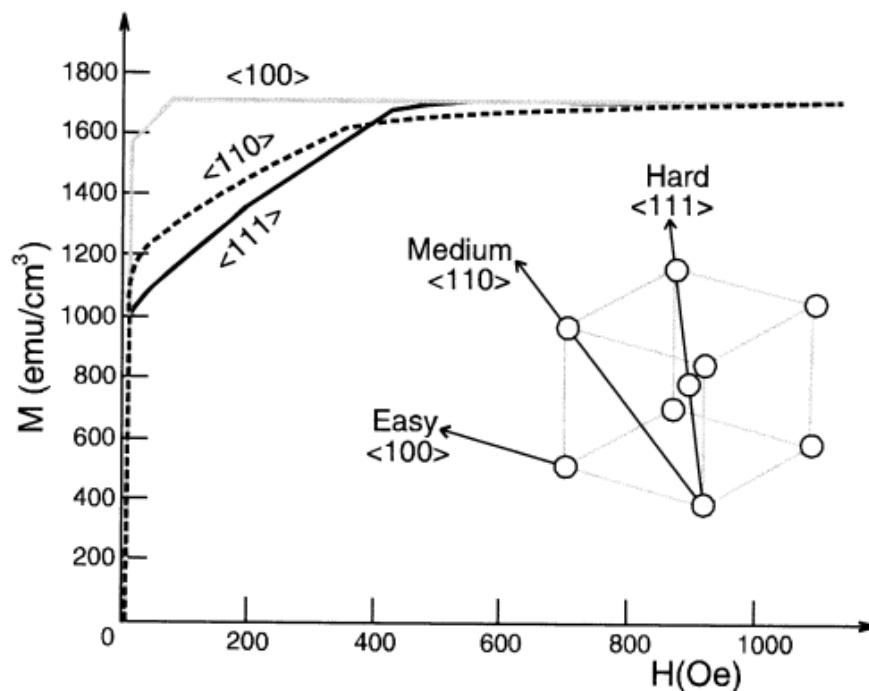


Figura 2.5: Magnetização da amostra ao longo de diferentes direções cristalinas com o campo magnético aplicado [18]

Há várias contribuições para a anisotropia magnética, que afetam a quantidade necessária de energia para alinhar os dipolos magnéticos. Podemos ter contribuições intrínsecas, como a anisotropia magnetocristalina e contribuições extrínsecas, como as

relacionadas com a forma e ainda contribuições induzidas. As principais contribuições são:

1. Anisotropia cristalina ou magnetocristalina
2. Anisotropia de forma (magnetostática)
3. Anisotropia de tensão (magnetoelástica)
4. Anisotropia induzida
5. Anisotropia de troca

A dependência das propriedades magnéticas com a direção em que o campo é aplicado, como na Figura 2.5, é conhecida como anisotropia magnetocristalina. Muitos materiais de interesse tem seus átomos organizados em uma rede cristalina. A principal origem da anisotropia magnetocristalina é da interação do momento angular orbital eletrônico com o campo cristalino. A interação de troca é responsável por alinhar os momentos magnéticos em materiais magnéticos abaixo da temperatura de Curie, mas a interação de troca é isotrópica e não contribui para uma direção preferencial dos momentos magnéticos, porém, mas os momentos de *spin* estão envolvidos nesta interação através do acoplamento *spin-órbita*.

A energia de anisotropia magnetocristalina, descreve a dependência da energia com as orientações dos vetores de magnetização local em relação aos eixos cristalográficos de fácil magnetização. Para materiais cúbicos, a densidade de energia de anisotropia magnetocristalina é dada em termos de potência dos co-senos diretores α_i , equação 2.28

$$E_{cristalina} = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1\alpha_2\alpha_3)^2 + \dots \quad (2.28)$$

onde K_0, K_1 e K_2 são constantes de anisotropia para um determinado material (erg/cm^3) e $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ são os co-senos diretores do vetor de magnetização com relação aos eixos cristalográficos.

2.1.4 Aproximação para a saturação magnética

Sobre um forte campo H , materiais ferromagnéticos são geralmente magnetizados até o estado de saturação, onde os momentos magnéticos são paralelos ao campo e não há mais deslocamentos na parede de domínio [39]. Examinando a rotação da magnetização sobre estas circunstâncias primeiramente podemos ter um ângulo θ entre a magnetização e o campo H , observe a figura 2.6. A componente da magnetização na direção do campo aplicado é dado por:

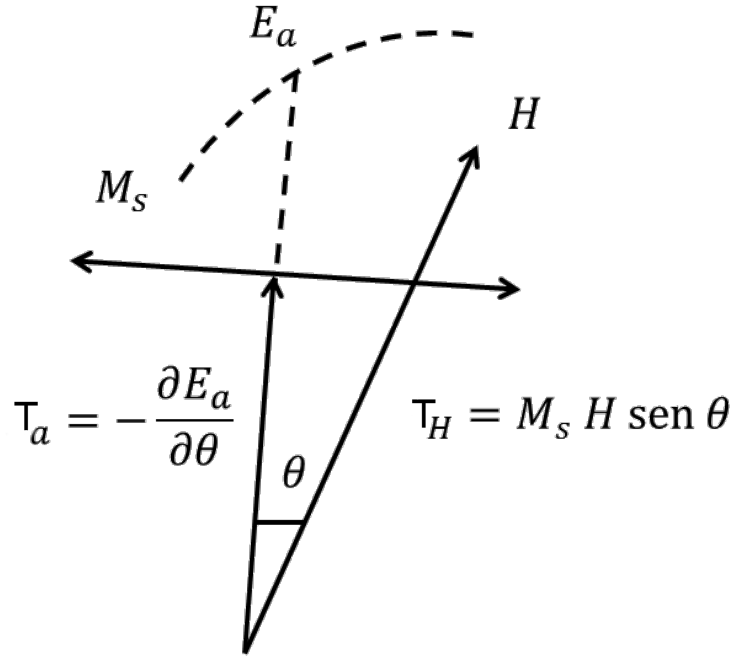


Figura 2.6: Torque causado pela magnetização contra o causado pela anisotropia magnética.

$$M = M_S \cos \theta = M_S \left(1 - \frac{\theta^2}{2} + \dots \right), \quad (2.29)$$

O torque exercido pelo campo magnético é contrabalanceado pelo torque resultante da anisotropia magnética.

$$M_S H \sin \theta = -\frac{\partial E_a}{\partial \theta}, \quad (2.30)$$

aqui E_a é a energia de anisotropia. Desde que θ seja muito pequeno nos podemos fazer.

$$\sin \theta \approx \theta = -\frac{(\partial E_a / \partial \theta)_{\theta=0}}{M_S H} = \frac{C}{M_S H}, \quad (2.31)$$

onde C é uma constante definida por

$$C = -\left(\frac{\partial E_a}{\partial \theta} \right)_{\theta=0}. \quad (2.32)$$

Substituindo a equação 2.31 na equação 2.29, nos temos

$$M = M_S \left(1 - \frac{b}{H^2} - \dots \right), \quad (2.33)$$

onde

$$b = \frac{C^2}{2M_S^2}. \quad (2.34)$$

Resolvendo C para anisotropia de simetria cúbica temos,

$$C^2 = 4K_1^2\{(\alpha_1^6 + \alpha_2^6 + \alpha_3^6) - (\alpha_1^8 + \alpha_2^8 + \alpha_3^8) - 2(\alpha_1^4\alpha_2^4 + \alpha_2^4\alpha_4^4 + \alpha_3^4\alpha_1^4)\} \quad (2.35)$$

Para um policristal, a soma sobre todas as possíveis orientações dos cristalitos individuais, temos $\overline{\alpha_i^6} = 1/7, \overline{\alpha_i^8} = 1/9, \overline{\alpha_i^4\alpha_j^4} = 1/105$; com isto,

$$|\overline{C}|^2 = \frac{16}{105}K_1^2, \quad (2.36)$$

onde K_1 é a constante de anisotropia. Logo a equação 2.34 para a anisotropia cubica tem a forma.

$$b = \frac{16}{105} \frac{K_1^2}{M_S}. \quad (2.37)$$

Experimentalmente observamos que a saturação magnética se da pela equação.

$$M = M_S \left(1 - \frac{a}{H} - \frac{b}{H^2} - \dots \right) + \chi_0 H, \quad (2.38)$$

O termo a/H pode ser interpretado como stress devido as deslocamentos da parede de domínio ou inclusões de materiais não magnéticos e vazios. O termo B/H^2 é devido a uma força restauradora, sendo que esta força aumenta à medida que a magnetização se aproxima da saturação. O termo $\chi_0 H$ é causado pelo incremento da magnetização espontânea produzida pelo campo magnético externo.

2.2 Estrutura cristalina das ferritas

As ferritas podem ser classificadas em grupos de acordo com a sua estrutura cristalina como, espinélio (ex: $MgFe_2O_4$), granadas (ex: $Y_3Fe_5O_{12}$), hexagonal (ex: $BaFe_{12}O_{19}$) e perovskita (ex: $YFeO_3$)[4].

As ferritas de magnésio e zinco têm a estrutura cristalina do tipo espinélio, semelhante ao espinel natural $MgAl_2O_4$ sendo que os íons de oxigênio têm simetria cúbica de face centrada, com a fórmula química $MO.Fe_2O_3$, onde M é um íon metálico divalentes.

Geralmente os íons divalentes M^{2+} estão distribuídos nos sítios tetraédricos, como mostrado na Figura 2.7 a, enquanto os íons trivalentes Fe^{3+} estão nos sítios octaédricos, conforme ilustrado na Figura 2.7 b, caracterizando o espinélio normal. Essa distribuição não é totalmente seguida; há compostos onde os íons M^{2+} estão nos sítios octaédricos

e os íons trivalentes estão nos sítios tetraédricos e octaédricos, caracterizando o espinélio invertido [21], como, por exemplo a ferrita de NiFe_2O_4 .

A célula unitária da estrutura de espinélio é constituída de oito fórmulas mínimas, de modo que cada célula unitária possui 32 ânions, 8 cátions divalentes e 16 cátions trivalentes, totalizando 56 íons. Estas oito fórmulas mínimas são mostradas na Figura 2.7(c) e a posição dos íons metálicos nos sítios está representada na figura 2.7(d). A estrutura cristalina do tipo espinélio pode ser representada pela fórmula AB_2O_4 , onde A representa os íons divalentes e B os íons trivalentes.

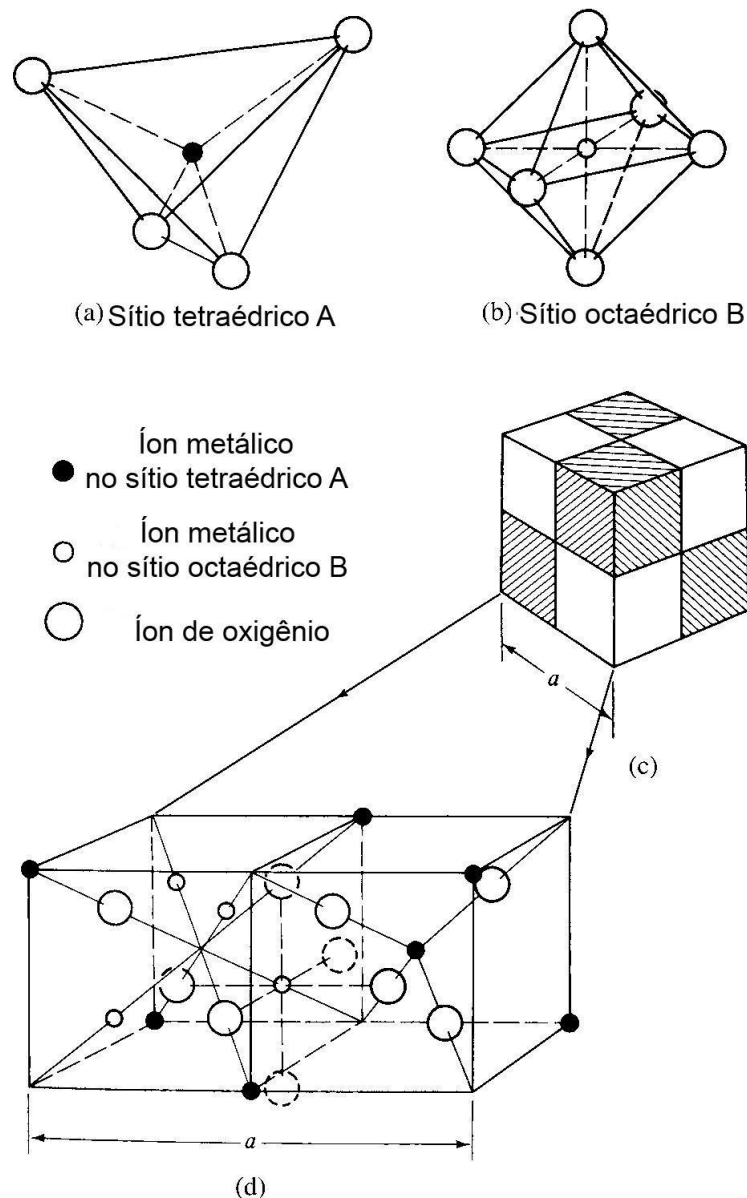


Figura 2.7: Representação esquemática dos sítios tetraédricos (a) e octaédricos (b) da estrutura de espinélio constituída de oito formula mínimas (c) e (d) [1]

Existem 64 possíveis posições para os cátions nos sítios tetraédricos e 32 nos sítios octaédricos, porém apenas 8 das 64 e 16 das 32 posições são ocupados por cátions.

Observe a tabela 2.2.

Tabela 2.2: Ocupação dos sítios, e suas posições [1]

Sítios de ocupação	Posições possíveis	Número ocupado	Espinélio normal	Espinélio inverso
Tetraédrico (A)	64	8	$8M^{2+}$	$8Fe^{3+}$
Octaédrico (B)	32	16	$16Fe^{3+}$	$8Fe^{3+} ; 8M^{2+}$

A distribuição dos cátions na rede espinélio pode ser representada pela fórmula $(M_{1-\delta}^{2+}Fe_{\delta}^{3+})[M_{\delta}Fe_{2-\delta}^{3+}]O_4^{2-}$, onde os íons entre o parêntese estão nos sítios tetraédricos (sítios A) e os íons entre colchetes estão nos sítios octaédricos (sítios B). Sendo δ o grau de inversão. Quando $\delta = 1$, a estrutura é chamada de espinélio inverso, quando $\delta = 0$ a estrutura é chamada de espinélio normal e quando temos $0 < \delta < 1$, ela é chamada de espinélio misto. O espinélio misto é obtido quando os cátions M^{2+} e Fe^{3+} ocupam tanto as posições tetraédricas quanto as octaédricas, para uma ferrita com $\delta = 0,2$ por exemplo temos $(M_{0,8}^{2+}Fe_{0,2}^{3+})[M_{0,2}Fe_{1,8}^{3+}]O_4^{2-}$.

2.3 Magnetização das ferritas

Alguns óxidos são conhecidos por exibir uma magnetização permanente na ausência de um campo magnético externo, denominado ferrimagnetismo [1]. Macroscopicamente, materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos apresentam características semelhantes, contudo, a distinção entre esses materiais reside na origem dos momentos magnéticos. Nos materiais ferromagnéticos, os momentos magnéticos permanentes são devidos ao alinhamento paralelo dos spins dos íons. Nos materiais ferrimagnéticos, os spins dos íons têm um alinhamento antiparalelo, mas por serem compostos por íons diferentes, não há um cancelamento completo dos spins [1]. Dessa maneira, o momento magnético final dos materiais ferrimagnéticos tem sua origem no cancelamento incompleto dos spins.

Uma classe de materiais ferrimagnéticos de grande importância tecnológica é a das ferritas. As propriedades magnéticas desses materiais decorrem da existência de íons magnéticos, como Fe^{3+} e Co^{2+} na sua estrutura cristalina. Na tabela 2.3, mostramos a distribuição dos íons e momentos magnéticos de algumas ferritas (Ni, Zn, Mg) para exemplificar a origem da magnetização dessas ferritas.

Como podem notar, na tabela, os íons de zinco e magnésio não são magnéticos, portanto os responsáveis pela magnetização nas ferritas de zinco e magnésio são os íons de ferro. Enquanto isso, nas ferritas de níquel, ocorre um cancelamento nos momentos magnéticos dos íons de ferro sendo o níquel responsável pela magnetização resultante. Verificamos que a ferrita de zinco não é magnética, isso ocorre devido à interação antiferromagnética entre os íons de ferro no sítio octaédrico.

Tabela 2.3: Distribuição dos íons e momento magnético por molécula de algumas ferritas. "A orientação dos momentos de dipolo magnético é mostrada por meio de uma seta"

Ex.	Fórmula geral	Tipo	Sítio Tetraédrico (A)	Sítio Octaédrico (B)	Momento líquido μ_B /molécula
1	(Fe)[NiFe]O ₄	Inversa	Fe ³⁺ 5↓	Ni ²⁺ ; Fe ³⁺ 2 ↓ ; 5↑	2 ↓
2	(Zn).[Fe ²⁺]O ₄	Normal	Zn ²⁺ 0	Fe ³⁺ ; Fe ³⁺ 5↓; 5 ↑	0
3	(Mg _{0,1} Fe _{0,9}).[Mg _{0,9} Fe _{1,1}]O ₄	Quase inversa (Mista)	Mg ²⁺ ; Fe ²⁺ 0; 4,5 ↓	Mg ²⁺ ; Fe ³⁺ 0; 5,5 ↑	1 ↑

2.4 Ferritas de magnésio

As ferritas de magnésio, MgFe₂O₄, têm várias aplicações tecnológicas, tais como: catalisadores heterogêneos [10], sensores de umidade [11], sensor de gás [12], pigmento anticorrosivo [13], em dispositivos fotoelétricos [14] e aplicações no tratamento de câncer através da indução de calor diretamente nas células cancerígenas (hipertermia) [16]. As suas diversas aplicações dependem da distribuição dos cátions entre os sítios tetraédricos e octaédricos, do tamanho e da forma dos grãos e do histórico térmico com que as amostras foram preparadas [16].

A ferrita de magnésio tipo “bulk” tem parâmetro de rede igual a 8,441 Å e grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (JCPDS PDF # 017-0465). A fórmula estrutural da ferrita de magnésio pode ser reescrita com base na ocupação dos sítios cristalinos, (Mg_{1- δ} Fe _{δ})[Mg _{δ} Fe_{2- δ}]O₄. Para a ferrita de magnésio, δ é 0,1 ou seja, 10% dos íons de Mg²⁺ estão no sítio A e 90% estão distribuídos no sítio B da seguinte maneira, (Mg_{0,1}Fe_{0,9}↑)[Mg_{0,9}Fe_{1,1}↓]O₄, onde as setas indicam o sentido da magnetização nos sítios.

2.5 Ferritas de zinco

As ferritas de zinco, ZnFe₂O₄, possuem várias aplicações, como: catálise, fotocatalise [15], pigmento anticorrosivo [13], sensor de gás [21]. Apresentam uma alta permeabilidade, fazendo delas particularmente úteis para a fabricação de indutores e transformadores [22]. Também são utilizadas na fabricação de ferritas mistas, combinando dois ou mais íons metálicos, como por exemplo Ni-Zn, Mg-Zn, Cu-Mn-Zn [2].

Sua utilização na produção de ferritas mistas é devida à preferência do íon de zinco ao sítio tetraédrico, conforme mostrado na Figura 2.8, permitindo a produção de ferritas cuja a magnetização que dependem da quantidade de íons zinco [23].

A ferrita de zinco tipo “bulk” tem parâmetro de rede de 8,366 Å e pertence ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (JCPDS PDF # 22-1012), possuindo a estrutura tipo espinélio normal [23], ou seja, os íons de ferro, ocupam os sítios octaédricos e os íons de zinco os

tetraédricos, devido à preferência dos íons de zinco ao sítio tetraédrico, como ilustrado na Figura 2.8. A ocupação dos sítios cristalinos na ferrita de zinco pode ser representada da seguinte forma $(\text{Zn})[\text{Fe}\uparrow\text{Fe}\downarrow]\text{O}_4$; como o íon de zinco Zn^{2+} não tem momento magnético, o íon de Fe^{3+} é o responsável pelo momento magnético resultante; porém, devido ao arranjo antiferromagnético dos íons de ferro, a ferrita de zinco não apresenta magnetização permanente [4].

A variação da magnetização em função da quantidade de zinco nas ferritas mistas pode ser explicada pela ocupação dos íons de Zn^{+2} no sítio tetraédrico [4].

Quando há uma substituição de íons de magnésio por íons de zinco, os íons de zinco ocupam os sítios tetraédricos fazendo com que os íons de ferro ocupem os sítios octaédricos. Os spins dos íons de ferro têm uma interação magnética antiparalela entre os sítios tetraédricos e octaédricos e com o aumento da quantidade de íons de ferro no sítio octaédrico, há um aumento na magnetização total [25]. Isto ocorre em ferritas bulk, mas, para ferritas $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoestruturadas não observamos essa preferência nos sítios cristalinos [26].

Quando a concentração de íons de zinco aumenta, as interações de troca entre os sítios tetraédricos e octaédricos diminuem, e as interações entre os íons de ferro no sítio octaédrico aumentam, causando uma inversão nos spins do ferro, conhecido como spin canting [25].

Na figura 2.9, é mostrada esquematicamente a interação entre os sítios A e B. Em (a), há uma interação antiferromagnética; e em (b), devido a uma variação na força de interação entre os sítios A-A, A-B e B-B, ocorre uma variação na interação ferromagnética, onde os spins se inclinam com um ângulo α_{YK} , denominado “ângulo Yafet Kittel” [27], modificando a magnetização do sólido em questão.

A figura 2.10 mostra o comportamento magnético de algumas ferritas mistas de zinco tipo “Bulk”. Nas ferritas mistas apresentadas na figura 2.10, há um aumento na magnetização com a adição de zinco, que ocorre até um máximo $x = 0,4$ para a ferrita de magnésio e $x = 0,5$ para a ferrita de manganês, seguido do decréscimo da magnetização com o contínuo acréscimo de zinco. Quando se substitui o magnésio totalmente por zinco, obtemos a ferrita de zinco que não é magnética.

Para a ferrita mista de magnésio e zinco, já existem trabalhos onde se estudaram a variação da magnetização e suas causas. Joshi, H. H. *et al*, [29] [30] estudaram as ferritas $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0, 0 \leq x \leq 1, 0$) sintetizadas pelo método cerâmico convencional e observaram uma variação na magnetização com o aumento da concentração de zinco, utilizando espectroscopia Mössbauer para estudar a substituição dos íons magnésio pelos íons de zinco. Chandrasekaran e Nimy [31] também sintetizaram ferritas mistas de $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0, 0 \leq x \leq 1, 0$) pelo método cerâmico convencional e observaram um aumento da magnetização com o incremento de zinco até $x = 0,2$, seguido de uma diminuição com o aumento da porcentagem de zinco.

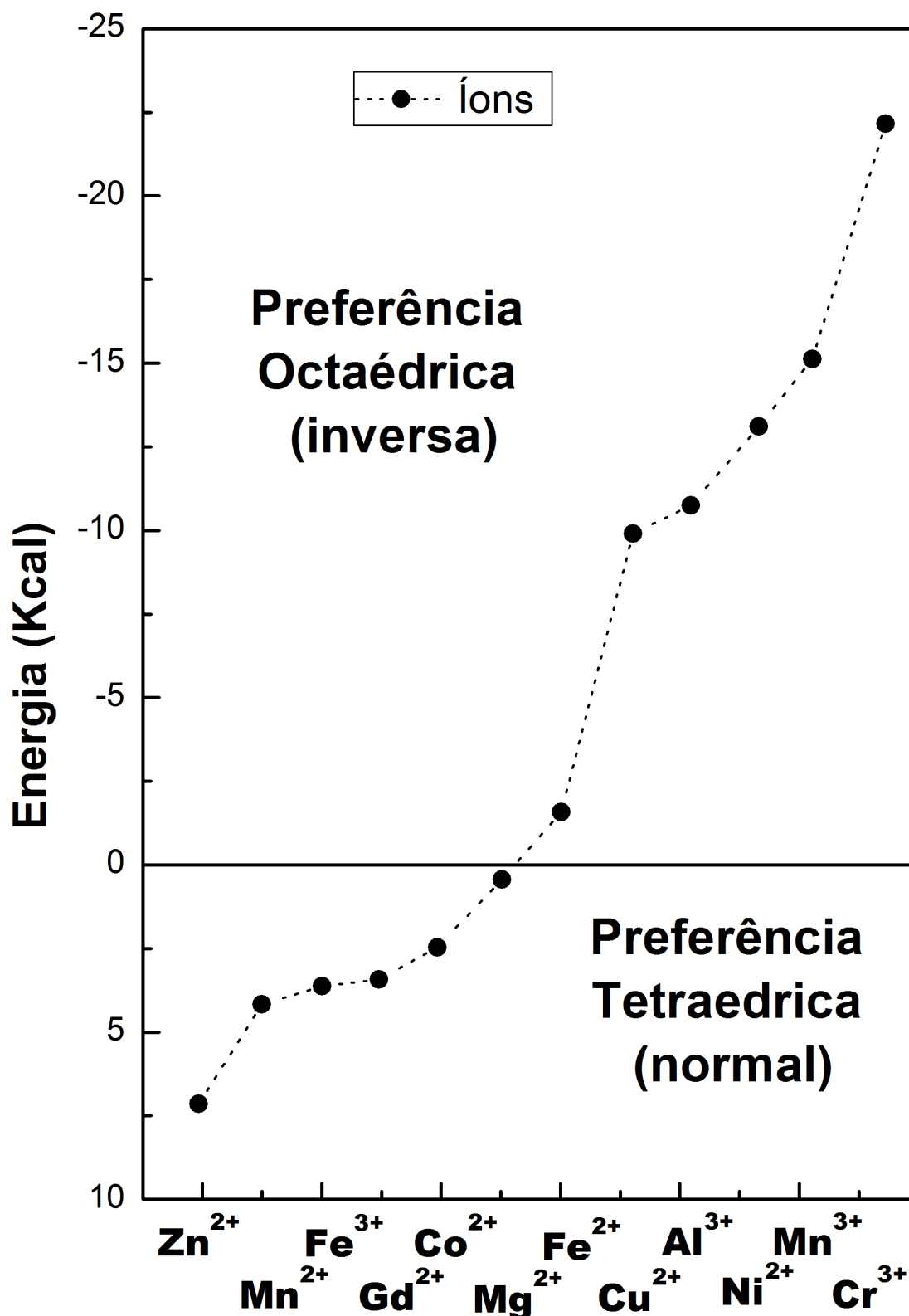


Figura 2.8: Sítio preferencial dos cátions para várias ferritas tipo bulk [24]

Patil *et al.* [32] utilizou o método cerâmico convencional para sintetizar a ferrita $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$), analisando a variação da magnetização e a interação

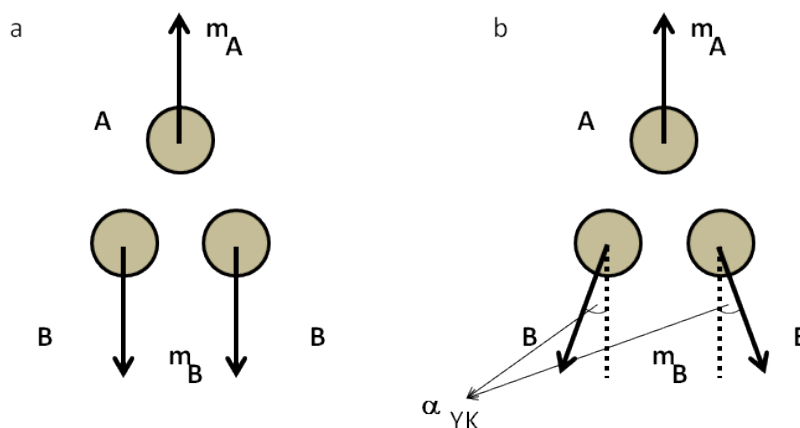


Figura 2.9: Orientação do spin nos sítios A e B para (a) colineares e (b) não-colinear, onde α_{YK} “ângulo Yafet-Kittel” [28].

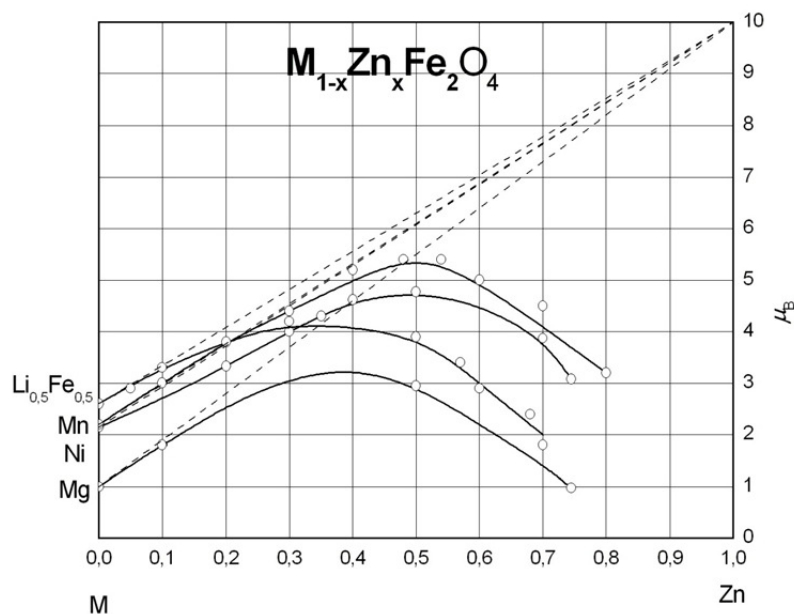


Figura 2.10: Comportamento magnético de algumas ferritas mistas de zinco tipo “bulk” [2].

entre os sítios cristalinos. Eles afirmaram que os íons de zinco ocupavam preferencialmente o sítio tetraédrico, fazendo com que a interação entre os sítios tetraédricos-octaédricos diminuísse e a interação entre os sítios octaédricos-octaédricos aumentasse, sendo essa interação a razão da variação da magnetização.

Mazen, S. A. *et al* [33] preparou amostras de ferritas $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ ($0, 0 \leq x \leq 1, 0$) pelo método cerâmico convencional e efetuou medidas de variação da magnetização em função da quantidade de zinco, obtendo uma maior magnetização para a amostra com $x = 0, 4$.

Gismelseed, A. M. *et al* [34] fez um estudo sobre as ferritas $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ ($0, 0 \leq x \leq 1, 0$) sintetizadas pelo método cerâmico. Através da espectroscopia Mössbauer,

concluíram que a adição de zinco estava tornando a estrutura espinélio da ferrita de magnésio, que e inversa, na estrutura espinélio normal, ou seja, os íons de ferro estavam migrando do sitio tetraédrico.

Neste trabalho, utilizamos a espectroscopia Raman e Mössbauer para verificar que os íons de zinco não estão indo preferencialmente para o sítio tetraédrico, mas sim ocupando o sítio octaédrico da ferrita [26]. Ainda assim, a magnetização destas amostras variou com a substituição de zinco por magnésio [17], sendo que a magnetização máxima foi obtida com a amostra $x = 0,4$. Isso ocorreu porque os íons de ferro se mantiveram em parte no sítio tetraédrico, e a interação entre os sítios estava sendo altera pela substituição de magnésio pelo zinco.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

Neste capítulo, há uma breve descrição sobre o processo de síntese das nanopartículas utilizadas neste trabalho e o aparato experimental utilizado.

3.1 Precursores

Na síntese das ferritas $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$, $x = 0, 0, 2; 0, 4; 0, 5; 0, 6; 0, 8$ foi utilizada a reação de combustão, utilizando nitrato de ferro $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, nitrato de zinco $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e nitrato de magnésio $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ como reagentes oxidantes, e ureia $CO(NH_2)_2$ como reagente redutor [17].

3.2 Metodologia

A proporção dos reagentes foi calculada utilizando os conceitos desenvolvidos por Jain *et al.* [6]. Para formar as fases desejadas das ferritas $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$. Jain, *et al* propôs um método para o cálculo do número de *mols* do combustível. A equação 3.1 apresenta a relação Φ_e entre oxidantes O e os redutores C proposta no trabalho citado

$$\Phi_e = \frac{\sum_i^n \alpha_i \delta_i}{(-1) \sum_j^n \beta_j \delta_j} = \frac{O}{C} \quad (3.1)$$

onde α_i representa os coeficientes molares dos oxidantes, β_j os coeficientes molares dos redutores e δ_i e δ_j os números de oxidação total de cada reagente.

Para que não ocorra nem excesso nem carência de combustível, esta relação é calculada fazendo $\Phi_e = 1$. Com isto, a equação 3.1 se torna a equação 3.2 considerando o sinal oposto entre os termos do oxidante e do combustível.

$$\sum_i^n \alpha_i \delta_i + \sum_j^n \beta_j \delta_j = 0 \quad (3.2)$$

Utilizando a equação 3.2 para os nitratos de magnésio, zinco e ferro e uréia temos a equação 3.3.

$$\alpha_{Mg}\delta_{Mg} + \alpha_{Zn}\delta_{Zn} + \alpha_{Fe}\delta_{Fe} + \beta_U\delta_U = 0 \quad (3.3)$$

Onde $\alpha_{Mg}\delta_{Mg}$, $\alpha_{Zn}\delta_{Zn}$, $\alpha_{Fe}\delta_{Fe}$ e $\beta_U\delta_U$ é a valência e numero de moles do nitrato de magnésio, zinco, ferro e da uréia, respectivamente. Da equação 3.3 temos.

$$- 10.(x) - 10.(1 - x) - 15.2 + 6.n = 0 \quad (3.4)$$

Onde n na equação 3.4 é número de moles de uréia. O valor n obtido foi de, $n = 6.6667 \text{ mol}$ de uréia.

Foi observado que a quantidade de uréia calculada não foi o suficiente para sintetizar as ferritas. Assim adicionamos um excesso de 200% de uréia para que ocorresse a combustão. A necessidade de se adicionar combustível em excesso é devido à perda de calor devido à grande quantidade de gases liberados pela reação, mesmo sendo a uréia o combustível que libera a menor quantidade de gás durante a reação [4]. Os precursores foram pesados e diluídos em 100 ml de água destilada em uma cápsula de porcelana para obter a completa homogeneização dos reagentes.

As cápsulas de porcelana com as soluções foram colocadas em uma manta térmica que aumentou gradativamente a temperatura até $350^{\circ}C$. Após alguns minutos ocorreu a eliminação da água, a solução ficou mais densa e escura, e, após aproximadamente quinze minutos ocorreu uma ignição produzindo uma chama de curta duração aproximadamente quinze segundos, formando um material poroso e extremamente frágil. Os flocos foram pulverizados em um almofariz para a obtenção dos pós ultrafinos. As amostras preparadas foram lavadas com água deionizada para eliminar sais que porventura não reagiram durante a reação. Esses pós foram secados em uma estufa a $100^{\circ}C$ por uma hora [17].

3.3 Técnicas experimentais

3.3.1 Difração de raios-X (DRX)

A análise das estruturas cristalinas foi feita por meio de difração de raios-x (DRX) com o método do pó, utilizando um difratômetro da marca SHIMADZU, modelo XRD 6000, com radiação Cu $k\alpha$ ($\lambda = 1,5405\text{Å}$). As varreduras foram realizadas no modo “contínuos scan” com intervalo de angulo de Bragg de $5^{\circ} \leq 2\theta \leq 115^{\circ}$, passo $0,02^{\circ}$ e tempo de aquisição de 0,3 s.

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

As Microscopias Eletrônicas de Transmissão foram realizadas em um microscópio Jeol, JEM-2100, Thermo scientific, para analisar o tamanho e a morfologia das partículas. A amostra em análise foi a $Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe_2O_4$. A amostra foi inicialmente dispersa em álcool etílico com auxílio de um agitador sônico por cinco minutos, sendo, em seguida, depositada sobre uma pequena tela de cobre revestida com carbono e seca à temperatura ambiente.

3.3.3 Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS)

As medidas de Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) foram realizadas com um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Joel, JSM – 6610, Thermo scientific NSS Spectral Imaging, operando no modo EDS, a fim de verificar se as estequiometrias nominais calculadas foram realmente obtidas. Para obter um material compactado, as amostras foram prensadas na forma de pastilhas e, posteriormente, metalizadas com uma fina camada de ouro.

3.3.4 Espectroscopia Raman

Medidas de espectroscopia Raman das amostras de $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ foram realizadas na Universidade de Brasília, pelo Prof. Dr. Sebastião William da Silva [35] [26] em um espectrômetro triplo Jobin-Yvon, modelo T64000, em configuração subtrativa utilizando um microscópio ótico (objetiva 50X – spot em torno de $5\mu m$). O sinal Raman foi detectado utilizando um detector de carga acoplado (CCD) refrigerado com nitrogênio líquido. A excitação da amostra foi realizada através de um laser de íon Argônio Coherent CW (continuous wave) sintonizado na linha $514,5\text{ nm}$ com potência de $0,2\text{ mW}$ sobre a amostra.

3.3.5 Espectroscopia Mössbauer

Medidas de espectroscopia Mössbauer das amostras de $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ foram realizadas na Universidade de Brasília, pelo Prof. Dr. Sebastião William da Silva [35] [26]. Os espectros Mössbauer foram obtidos na geometria de transmissão, usando uma fonte de ^{57}Co numa matriz de Ródio (Rh), a temperatura ambiente e a $77K$. O sistema de velocidade foi calibrado com uma folha fina de Fe e os espectros foram ajustados por critérios de mínimos quadrados e por uma combinação de linhas Lorentzianas e resolvidas em dois sub-espectros: o primeiro corresponde ao sítio tetraédrico “sítio A” e o outro ao sítio octaédrico “sítio B”.

3.3.6 Magnetômetro de amostra vibrante (VSM)

A caracterização magnética dos pós nanométricos de $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ à temperatura ambiente e em altas temperaturas foi realizada em um magnetômetro de amostra vibrante (VSM), da marca ADE Magnetics, modelo *EV7* em um campo de até 20 kOe . A variação da magnetização com a temperatura das ferritas foi obtida, utilizando um fluxo de argônio para aquecer as amostras em um campo magnético de 100 Oe aquecendo as amostras a uma taxa lenta de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, escolhida para evitar a nucleação e o crescimento das partículas a temperaturas mais elevadas. Antes de cada medida, a amostra era desmagnetizada, após ser desmagnetizada a temperatura aumentava até a temperatura desejada, somente após este procedimento era aplicado um campo de 100 Oe para ser realizada a coleta de dados.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, estão detalhadas a caracterização estrutural e magnética realizadas nas amostras e a discussão dos resultados obtidos.

4.1 Resultados experimentais obtidos

4.1.1 Difração de raios-X

Os padrões de difração de raio-X das amostras $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ $0, 0 \leq x \leq 0, 8$, realizados em temperatura ambiente, são mostrados na figura 4.1.

Os padrões de difração das amostras confirmam a formação de apenas uma fase, o espinélio cúbico, pertencente ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$. O plano cristalino mais intenso corresponde ao plano (311). Utilizando a equação de Scherrer [36], foi calculado o tamanho médio dos cristalitos a partir da largura da meia-altura do pico (311). Verificamos que os cristalitos são nanométricos e, utilizando os softwares X'Pert HighScore Plus (PANalytical) e DBWSTools 2.4 [37], determinamos, através do refinamento Rietveld, os parâmetros de rede, o volume da célula unitária e a densidade do material.

4.1.1.1 Análise dos difratogramas com o método Rietveld

Para a realização do Refinamento Rietveld (ver Apêndice) foi utilizados os programas X'Pert HighScore Plus (PANalytical) e DBWSTools 2.4 [37]. A Figura 4.2 apresenta os gráficos resultantes dos refinamentos de todas amostras. Obtivemos através do refinamento os valores de parâmetros de rede a , volumes das células unitárias V_{cel} , valores teóricos das densidades ρ , posição do íon de oxigênio na rede cristalina, microstrain e a intensidade relativa entre os picos $I(220)/I[222]$. A Tabela 4.1 apresenta os dados obtidos através do refinamento Rietveld.

Os refinamentos da estrutura foram obtidos com bom ajuste entre os dados observados e os dados calculados para todas as amostras como pode ser visto na Figura 4.2.

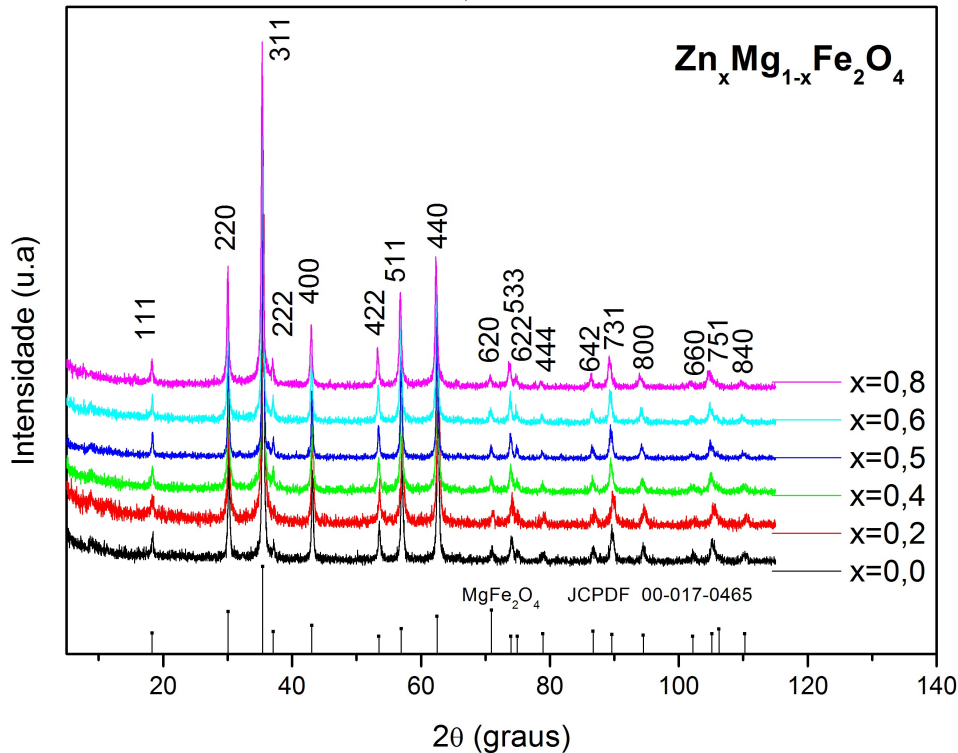


Figura 4.1: Difratogramas das ferritas $Zn_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ sintetizadas pela reação de combustão [17].

Os valores de χ^2 apresentados na Tabela 4.1 são próximos de 1, garantindo a confiabilidade nos parâmetros obtidos através do refinamento.

Os parâmetros de rede das amostras com exceção de $Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe_2O_4$ aumentaram com a substituição de magnésio por zinco. O aumento no parâmetro de rede das amostras a medida que se substitua magnésio por zinco foi relatado também por outros pesquisadores como Chandrasekaran et al [31] e Joshi et al [30] sintetizaram as ferritas, $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$, com $0,0 \leq x \leq 1,0$ pelo método cerâmico convencional e observaram um aumento no parâmetro de rede indicando que o zinco estaria entrando na estrutura cristalina pois o aumento no parâmetro de rede se deve ao íon de zinco tem um raio iônico maior do que o íon de magnésio, (0,82Å) e (0,78Å) [2].

O tamanho do cristalito variou de forma aleatória sendo que o menor valor obtido foi de 37 nm para $x = 0,8$ e o maior de 55nm para $x = 0,4$ conforme observado na Tabela 4.1. Através do refinamento verificamos a presença de *microstrain* em todas as amostras mostrando que houve deformações na rede cristalina.

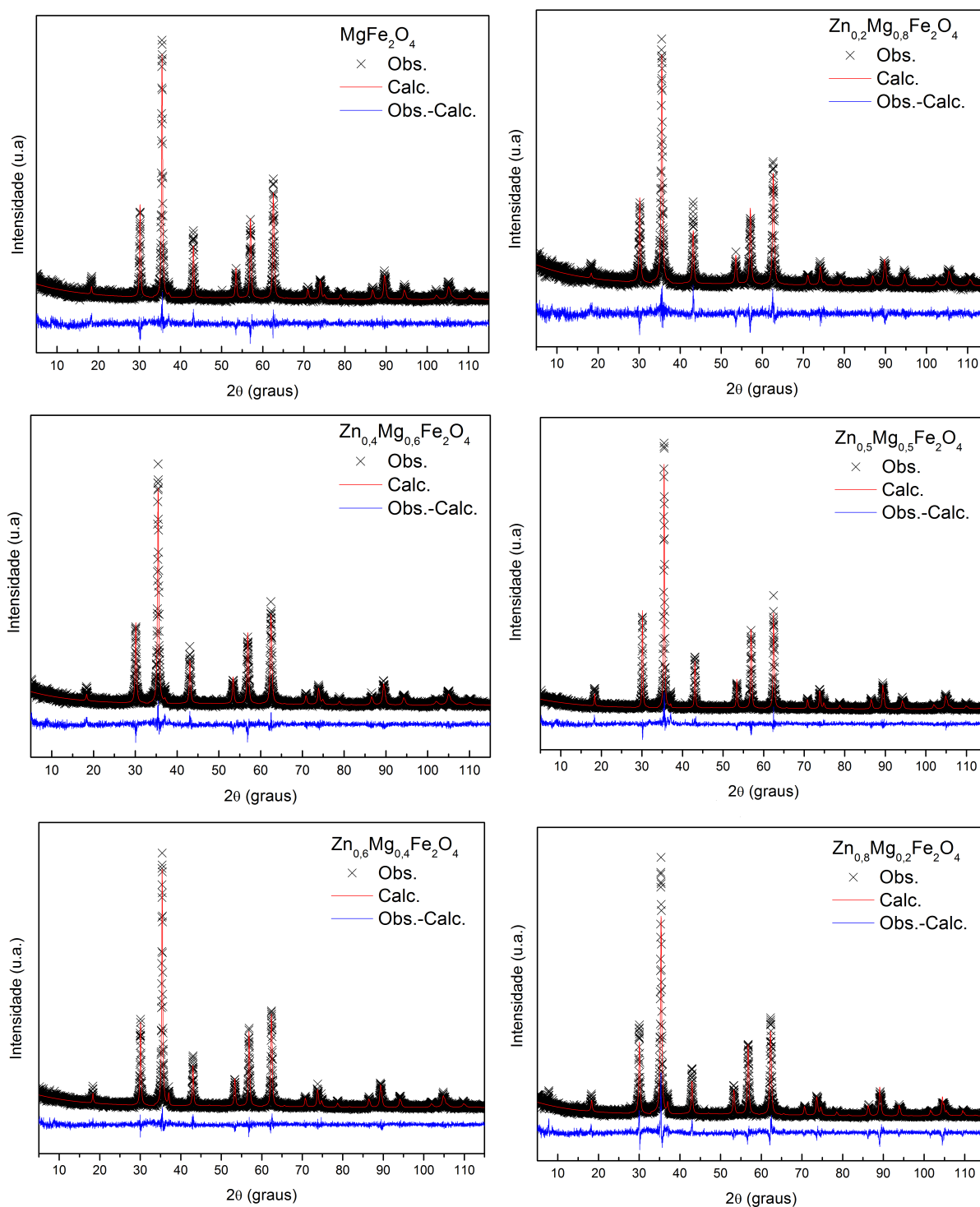


Figura 4.2: Resultados do refinamento Rietveld sobre os difratogramas para todas as amostras. Os dados observados são representados por um X nos gráficos os calculados por uma linha vermelha e a diferença entre eles por uma linha azul.

Tabela 4.1: Parâmetros estruturais da ferrita de $Zn_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ obtidos após refinamento pelo método de Rietveld

parâmetros	MgFe ₂ O ₄	Zn _{0,2} Mg _{0,8} Fe ₂ O ₄	Zn _{0,4} Mg _{0,6} Fe ₂ O ₄	Zn _{0,5} Mg _{0,5} Fe ₂ O ₄	Zn _{0,6} Mg _{0,4} Fe ₂ O ₄	Zn _{0,8} Mg _{0,2} Fe ₂ O ₄
a(Å)	8,402(1)	8,384(1)	8,412(1)	8,417(1)	8,421(1)	8,429(1)
Volume (Å ³)	593,16(6)	589,35(5)	595,45(5)	596,48(5)	597,23(5)	598,86(5)
Cristalito nm	42(4)	43(4)	55(5)	52(5)	48(5)	37(4)
$\rho(g/cm^3)$	4,480	4,509	4,463	4,455	5,364	5,349
$(Mg/Zn/Fe)_{tetraédrico}$	x=0,125	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125
	y=0,125	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125
	z=0,125	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125
$(Mg/Zn/Fe)_{octaédrico}$	x=0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500
	y=0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500
	z=0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500
O	x=0,2578	0,2559	0,2603	0,2603	0,2576	0,2586
	y=0,2578	0,2559	0,2603	0,2603	0,2576	0,2586
	z=0,2578	0,2559	0,2603	0,2603	0,2576	0,2586
R_p	17,14%	17,61%	16,49%	16,49%	15,27%	15,61%
R_{wp}	23,12%	22,96%	22,45%	22,45%	20,95%	21,05%
$R_{esperado}$	20,16%	19,33%	19,11%	19,11%	18,45%	17,49%
GOF“ χ^2 ”	1,15	1,19	1,14	1,17	1,13	1,2
Microstrain(%)	0,096	0,079	0,112	0,078	0,104	0,121
$I(220)/I[222]$	15,492	21,396	12,137	7,284	5,857	5,733

Foi possível, através da análise dos difratogramas, ter um indicativo dos sítios de ocupação da estrutura de 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) [38]. Assim, a razão entre estas duas intensidades integradas informa sobre a variação de cátions na estrutura espinélio da ferrita ou seja:

$$\frac{I(220)}{I[222]} \rightarrow \frac{(A)}{[B]} \quad (4.1)$$

Para os valores das razões entre as intensidades dos picos observados na tabela 4.1. Foi possível notar o aumento no valor até um máximo em $\text{Zn}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ seguido de um decréscimo, evidenciando uma migração de íons do sitio [B] para o sitio (A) nas amostras $x = 0,0$ e $x = 0,2$ seguida de uma inversão.

Determinamos também a distância entre os íons magnéticos nos sítios tetraédricos e octaédricos, d_{A-A} e d_{B-B} respectivamente, observe na tabela 4.2. O aumento da distância entre os íons magnéticos afetam as propriedades magnéticas [39] e eles estão relacionados com o parâmetro de rede “a” de acordo com a relação 4.2.

$$\begin{aligned} d_{A-A} &= 0,25a\sqrt{3} \\ d_{B-B} &= 0,25a\sqrt{2} \end{aligned} \quad (4.2)$$

O incremento ou não no parâmetro de rede ocorre devido a substituição do íon de magnésio pelo íon de zinco que tem um raio iônico maior ($0,78\text{Å}$) e ($0,82\text{Å}$) respectivamente. A substituição de íons induz a rede cristalina a se expandir e distorcer, portanto a expansão ou contração das sub-redes nas ferritas com estrutura espinel depende da posição do oxigênio que chamaremos de parâmetro de deformação “u”. A posição do parâmetro “u” pode ser calculada usando o parâmetro de rede “a”, raio do íon de oxigênio ($R_o = 1,32\text{Å}$) e o raio iônico médio do sítio A, r_A usando a expressão [39], dada por:

$$u = \frac{r_A + R_o}{a\sqrt{3}} + 0,125 \quad (4.3)$$

O calculo dos raios iônicos médios para os sítios tetraédrico (r_A) e octaédrico (r_B) que dependem da distribuição de cations do material [40], que são dados por:

$$\begin{aligned} r_A &= C_{A_{(Zn^{2+})}} \cdot r_{(Zn^{2+})} + C_{A_{(Mg^{2+})}} \cdot r_{(Mg^{2+})} + C_{A_{(Fe^{3+})}} \cdot r_{(Fe^{3+})} \\ r_B &= \frac{1}{2} [C_{B_{(Zn^{2+})}} \cdot r_{(Zn^{2+})} + C_{B_{(Mg^{2+})}} \cdot r_{(Mg^{2+})} + C_{B_{(Fe^{3+})}} \cdot r_{(Fe^{3+})}] \end{aligned} \quad (4.4)$$

onde C é a concentração de cations de um determinado elemento no sítio (por exemplo: $C_{B_{(Fe^{3+})}}$ concentração de íons de Fe^{3+} no sitio octaédrico [B]) e r é o raio iônico médio do elemento. Podemos escrever as equações dos raios iônicos médios, equação 4.4, em função do parâmetro de inversão δ [41] observe a equação 4.5.

$$\begin{aligned} r_A &= (1 - \delta).r_{(M^{2+})} + \delta.r_{(Fe^{3+})} \\ r_B &= \frac{1}{2}[\delta.r_{(M^{2+})} + (2 - \delta).r_{(Fe^{3+})}] \end{aligned} \quad (4.5)$$

Para obtermos os valores dos raios iônicos, consideramos para a amostra de ferrita tendo uma distribuição de cations como $(M_{1-\delta}Fe_{\delta})_A[M_{\delta}Fe_{2-\delta}]_BO_4$, onde M é um íon divalente Zn ou Mg , os valores obtidos estão na tabela 4.2. Como podemos observar o raio do sitio tetraédricos diminui e octaédrico aumenta sendo uma boa indicação que a substituição de magnésio por zinco a carreta uma mudança na ocupação dos íons da rede cristalina.

Os valores calculados do parâmetro “u” para todas as amostras estão na tabela 4.2. Nos podemos ver que os parâmetro “u” varia de 0,256 atingindo um valor máximo de 0,262 para a ferrita $Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe_2O_4$ seguida de um decréscimo no seu valor. Como o valor do parâmetro “u” de expansão ou contração das sub-redes temos uma indicação que há uma expansão na rede cristalina seguida de uma contração.

Em uma estrutura ideal Fcc o valor do parâmetro u e $u = 1/4 = 0,250$, mais em uma estrutura espinel a um leve desvio dos valores ideais. Para as presentes amostras os valores observados são maiores que os valores ideais, isto sugere que os íons de oxigênio estão deslocados da posição ideal de tal forma que a distancia entre o íon no sitio tetraédrico e o íon de oxigênio diminui e a distância entre o íon no sítio octaédrico e o íon de oxigênio aumenta como podemos observar na tabela 4.2.

A determinação das distancias interatômicas são importantes para descrever a estrutura cristalográfica e as propriedades magnéticas da ferrita. A distância entre os cations do sítio tetraédrico e octaédrico (d_{A-B}), a distância entre os cations do sitio tetraédrico e o oxigênio no sítio tetraédrico (d_{A-O_A}), e a distância entre os cátions do sitio octaédrico e o oxigênio no sitio octaédrico (d_{A-O_B}), podem ser calculados [41] por:

$$\begin{aligned} d_{A-B} &= 0,25a\sqrt{11} \\ d_{A-O_A} &= (\epsilon + 1/8)a\sqrt{3} \\ d_{B-O_B} &= (\sqrt{1/16 - \epsilon/2 + 3\epsilon^2})a\sqrt{3} \end{aligned} \quad (4.6)$$

aqui, ϵ é o desvio do parâmetro “u” do valor ideal ($\epsilon = u - u_{ideal}$), A e B se referem às posições dos cations no centro dos sítios tetraédricos e octaédricos respectivamente, enquanto O_A e O_B se referem ao centro dos ânions de oxigênios correspondentes ao sítio tetraédrico e octaédrico, respectivamente. Os valores calculados entre as distâncias para todas as amostras estão listadas na tabela 4.2

Através dos valores apresentados na Tabela 4.2, verificamos que a distância entre os íons nos sítios A “ d_{A-A} ” apresenta um aumento assim como a distância entre os íons no sítio B com exceção da amostra $x = 0,2$ isto mostra uma tendencia de expansão da

Tabela 4.2: Distancia interatômica entre os íons nas amostras

Amostra	r_A (Å)	r_B (Å)	u	d_{A-A} (Å)	d_{A-B} (Å)	d_{B-B} (Å)	d_{A-O_A} (Å)	d_{B-O_B} (Å)
$x = 0,0$	0,640	0,815	0,256	3,638	6,967	2,971	1,913	3,209
$x = 0,2$	0,644	0,815	0,262	3,630	6,952	2,964	1,996	3,262
$x = 0,4$	0,646	0,816	0,261	3,643	6,975	2,974	1,992	3,265
$x = 0,5$	0,644	0,818	0,260	3,645	6,979	2,976	1,972	3,252
$x = 0,6$	0,642	0,820	0,259	3,646	6,982	2,977	1,950	3,238
$x = 0,8$	0,635	0,826	0,259	3,650	6,989	2,980	1,950	3,240

rede cristalina.

4.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

As microscopias eletrônicas de transmissão foram realizadas em um microscópio Jeol, JEM-2100, Thermo scientific. A amostra em análise foi a $Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe_2O_4$. A microscopia teve por objetivo a observação das modificações nos formatos, tamanhos e distâncias interplanares da partícula. Para a realização das medidas, os pós foram depositados em *grids* com revestimento de carbono; no caso deste trabalho, o solvente utilizado para a deposição foi o Álcool Etílico.

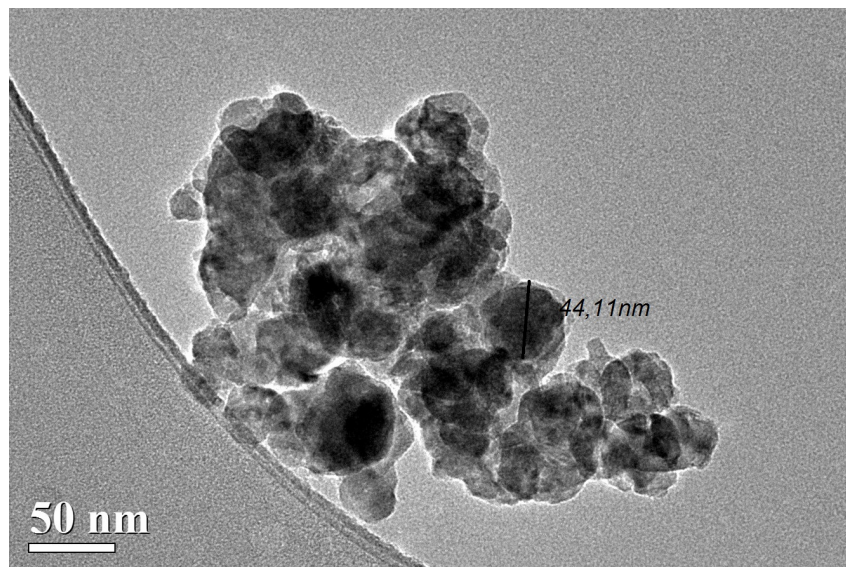


Figura 4.3: Microscopia da amostra $Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe_2O_4$ mostrando a região com que ocorreu uma pre-sinterização.

A amostra tinha um formato esférico, mostrando-se em uma parte coesa, indicando uma pré-sinterização, como podemos observar na Figura 4.3. Por meio das imagens de microscopia, foi realizado um estudo do tamanho médio das partículas, medindo o diâmetro de várias partículas e calculando uma média aritmética. O histograma de distribuição do tamanho das partículas pode ser visto na Figura 4.4.

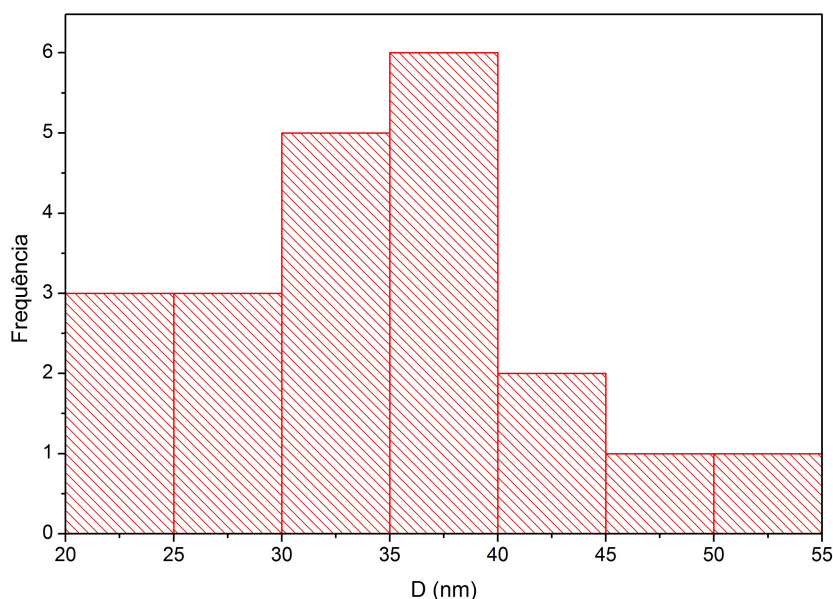


Figura 4.4: Distribuição no diâmetro das partículas para a ferrita $Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe_2O_4$

Os valores médios dos diâmetros das partículas obtidas por TEM são (34 ± 7) nm sendo menores que o valor obtido através da equação de Scherrer (55 ± 5) nm. A provável causa para a pré-sinterização é a temperatura elevada, superior a $1000^\circ C$ [42], à amostra é submetida durante sua síntese.

As medidas com alta magnificação (HRTEM) também foram realizadas e estão apresentadas na Figura 4.5. As imagens de alta magnificação possibilitam a visualização dos planos cristalinos, o que demonstra a boa cristalinidade das amostras. As distâncias interplanares foram medidas em várias regiões das partículas, utilizando o software Gatan Microscopy.

Para esta amostra, identificou-se a preferência de direção de crescimento das partículas nos planos com índice de Miller (311), observados na Figura 4.5 com distâncias interplanares de $0,257 nm$, comparadas com o valor fornecido pela carta de referência (JCDS 00-017-0465), que é $0,266 nm$, apresentando um desvio de 3%. Essa variação interplanar está diretamente relacionada à substituição do íon de Mg^{2+} pelo íon de Zn^{2+} , que distorce a rede cristalina.

4.1.3 Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS)

Uma região de aproximadamente $0,002 mm^2$ sobre a área total das amostras foi selecionada para a medida de composição química. Essa espectroscopia é realizada em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), onde um feixe de elétrons acelerados incide sobre a região selecionada, gerando elétrons espalhados e ondas eletromagnéticas decorrentes da interação.

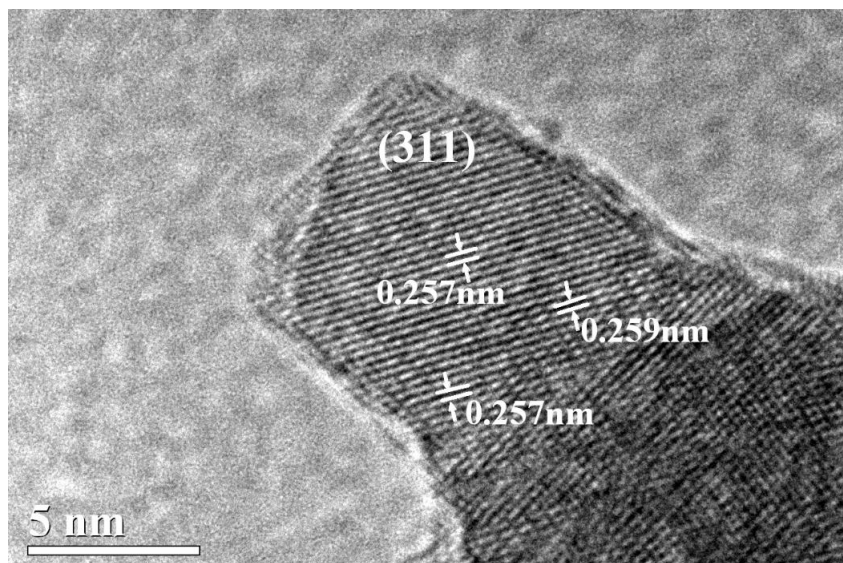


Figura 4.5: Microscopia de alta magnificação

Para análise da composição química por EDS, estudam-se os Raios-X característicos detectados. O padrão gerado apresenta picos que dizem respeito às transições eletrônicas de cada elemento, de forma que, quanto mais intenso o pico, maior é a concentração do elemento na região selecionada da amostra. A figura 4.6 mostra o padrão resultante da amostra $Zn_{0,4}Mg_{0,6}Fe_2O_4$.

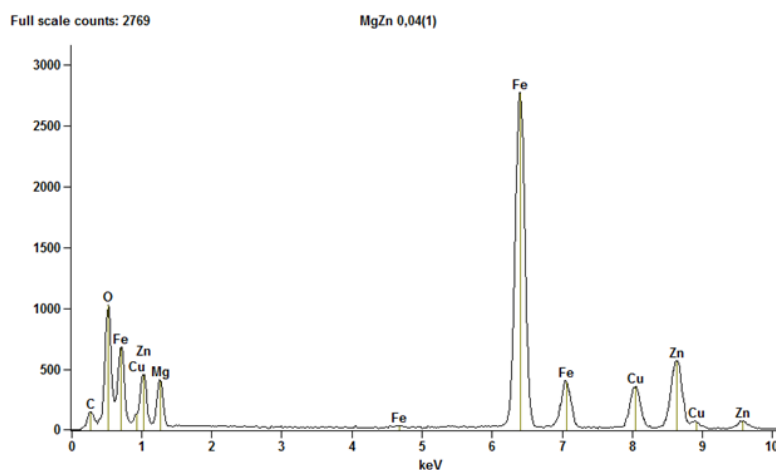


Figura 4.6: Padrão resultante da medida de EDS da região 1.

Os picos de Cu que aparecem na medida apresentada acima referem-se a uma fina camada depositada sobre a amostra para torná-la condutora. Para a amostra $x=0,4$, obtivemos via EDS o seguinte valor, $Zn_{0,43}Mg_{0,57}Fe_{2,07}O_4$. Esse pequeno desvio nas concentrações de metais, em comparação com os valores propostos estequiometricamente, pode estar relacionado a vários fatores, como grau de pureza e procedência dos reagentes, procedimento de pesagem, reações incompletas e ao fato de que reagentes nitratos são normalmente hidrocópicos, ou seja, absorvem água do meio (ar) com facilidade,

dificultando a pesagem. Ainda assim o desvio é baixo. O método de reação de combustão tem a vantagem de permitir um alto grau de controle das estequiometrias; com isso, a eficiência na reprodutibilidade dos resultados das amostras sintetizadas por este método é muito grande.

4.1.4 Espectroscopia Mössbauer

Medidas de espectroscopia Mössbauer das amostras de $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ foram realizadas na Universidade de Brasília, pelo Prof. Dr. Sebastião William da Silva [35], [26]. Os espectros Mössbauer foram obtidos na geometria de transmissão, usando uma fonte de ^{57}Co numa matriz de Ródio (Rh), a temperatura de $77K$. O sistema de velocidade foi calibrado com uma folha fina de ferro, e os espectros foram ajustados pelo método de mínimos quadrados, utilizando uma combinação de linhas Lorentzianas e resolvidas em dois sub-espectros: o primeiro corresponde ao sítio tetraédrico “sítio A” e o outro para o sítio octaédrico “sítio B” Figura 4.7. Os espectros intermediários podem ser explicados considerando a quebra do ordenamento magnético local devido ao incremento do Zn.

Para amostra 0,8 o espectro Mössbauer exibe um dubleto, como esperado de fases paramagnéticas.

Os parâmetros de Mössbauer relativos a Área (I), Campo hiperfino (HF), Desvio isomérico (IS) e interação quadripolar (QS) para todas amostras são listadas na Tabela 4.7 e foram plotados na Figura 4.8 a-d, respectivamente para uma melhor análise.

Tabela 4.3: Parâmetros das curvas da espectroscopia Mössbauer das amostras feitos a $77K$.

Amostras	Sítios	I (%)	HF (T)	IS (mm/s)	Qs(mm/s)
x=0,0	tetraédrico	26,7	523,5	0,473	0,058
	octaédrico	73,3	503,5	0,380	-0,016
x=0,2	tetraédrico	20,5	513,8	0,441	0,059
	octaédrico	79,5	495,5	0,404	-0,041
x=0,4	tetraédrico	33,1	501,6	0,430	0,041
	octaédrico	66,9	477,2	0,426	-0,099
x=0,5	tetraédrico	35,0	492,7	0,420	0,023
	octaédrico	65,0	454,7	0,447	-0,069
x=0,6	tetraédrico	47,0	452,6	0,422	0,020
	octaédrico	53,3	395,0	0,451	-0,121
x=0,8	tetraédrico	Dubleto	—	0,430	0,470
	octaédrico				

Como pode ser visto a partir dos dados representados na Figura 4.8 o Campo Hiperfino (HF) associado a ambos os sítios cristalográficos (tetraédrico e octaédrico) diminui sistematicamente a medida que o teor de zinco aumenta. Isso é explicado pela redução da interação de supertroca (superexchange) entre os sítios mais próximos devido

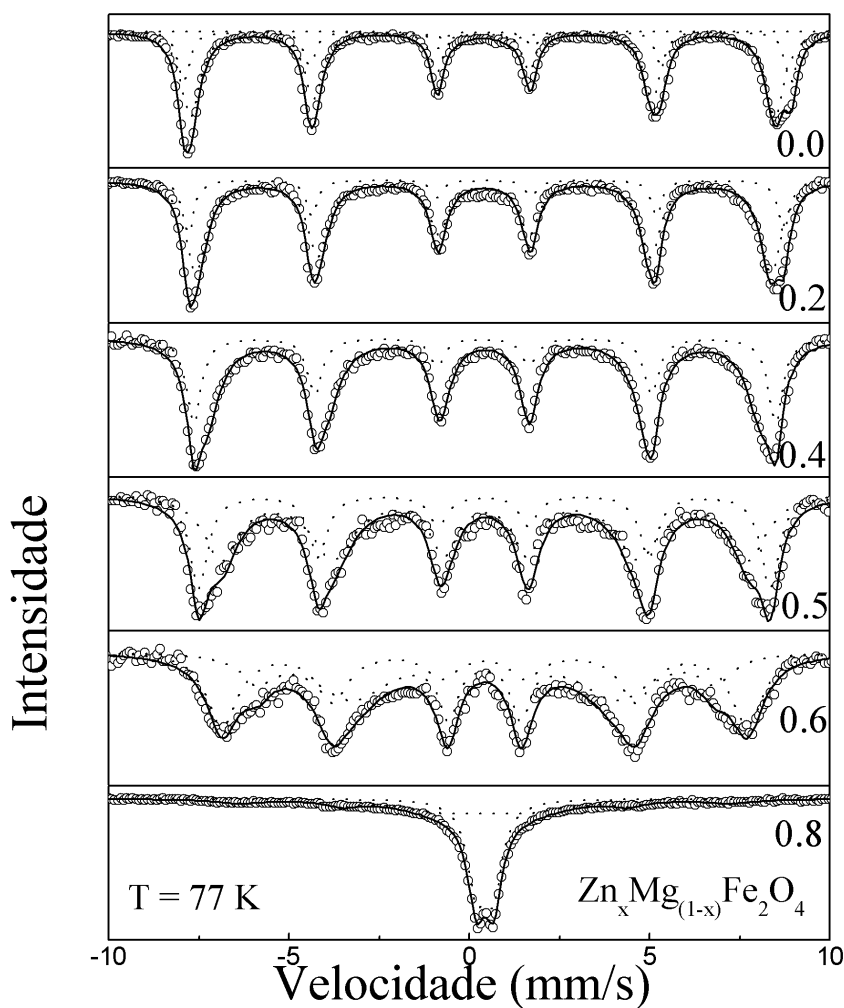


Figura 4.7: Espectro Mössbauer das amostras $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ ($0,0 \leq x \leq 0,8$) na temperatura de $77 K$

a uma redistribuição dos íons magnéticos de Fe^{3+} entre os sítios tetraédrico e octaédrico. Além disso, com o incremento no teor de zinco, há um aumento no parâmetro de rede, resultando em uma maior distância entre os sítios tetraédrico e octaédrico, causando um enfraquecimento na interação de supertroca [43], [44].

A Figura 4.8b mostra o comportamento do Desvio Isomérico (IS) nos sítios tetraédrico e octaédrico. Com o aumento do teor de zinco o Desvio Isomérico (IS) no sítio octaédrico cresce e no sítio tetraédrico decrescente até $x = 0,6$. Para $x > 0,6$, o Desvio Isomérico (IS) das amostras inverte suas tendências embora mantendo os valores do Desvio Isomérico (IS) na vizinhança de $0,43 \text{ mm/s}$.

O comportamento pode ser explicado através da natureza da ligação do íon Fe^{3+} que ocupa ambos os sítios. Com o aumento da concentração de zinco até $x = 0,6$ a população de Fe^{3+} no sítio tetraédrico diminui, enquanto a população no sítio octaédrico aumenta, como mostrado na Figura 4.8 b. À medida que o raio iônico de Fe^{3+} ($0,63 \text{ \AA}$ - no

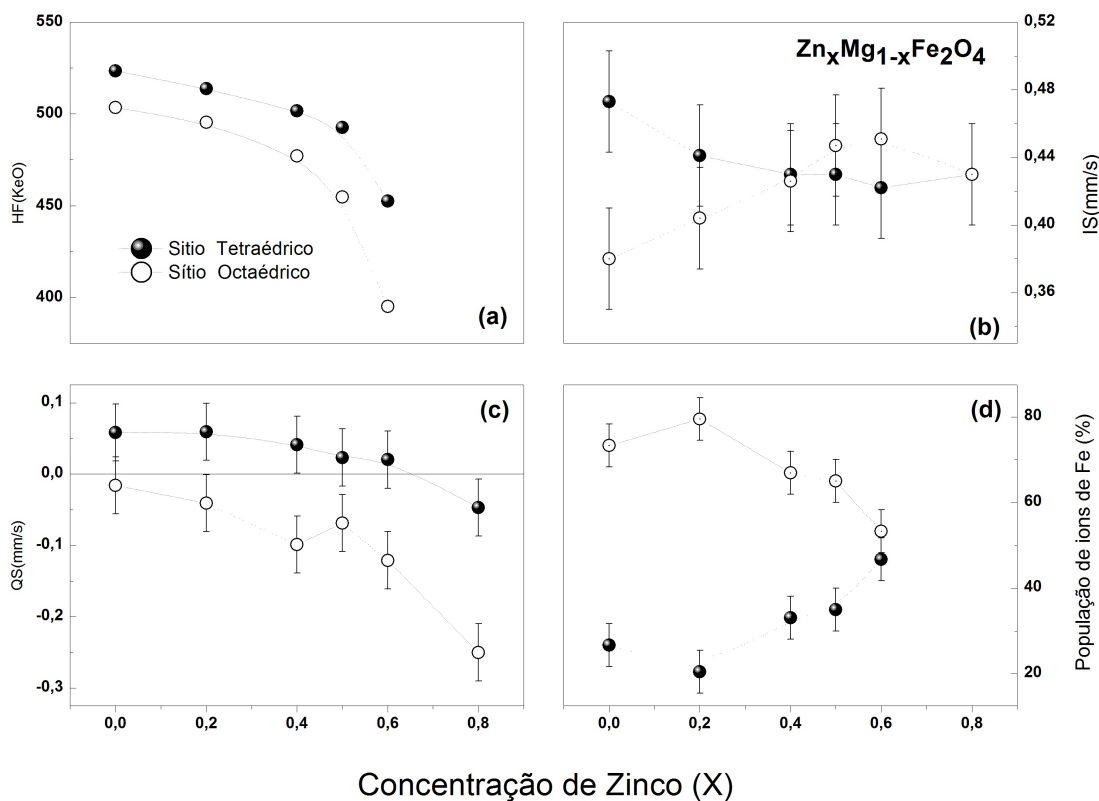


Figura 4.8: Dependência do Campo Hiperfino (HF) com a concentração de zinco (a). Desvio isomérico (IS) com a concentração de zinco (b). Interação de quadrupolo elétrico (QS) com a concentração de zinco (c). População de Fe (%) com a concentração de zinco (d). Os sólidos e símbolos abertos representam os sítios tetraédrico e octaédrico, respectivamente. As linhas tracejadas são apenas um guia para os olhos.

sítio tetraédrico e 0,78 Å -no sítio octaédrico) [45] é menor do que o raio iônico de Zn^{2+} e Mg^{2+} , há uma diminuição na coordenação tetraédrica (sítio tetraédrico), com consequente aumento da sobreposição dos orbitais ferro e oxigênio, o que resulta na diminuição dos valores de (IS) associados ao sítio tetraédrico. Por outro lado, até cerca de $x = 0,6$ o sítio octaédrico experimenta uma redução sistemática do Fe^{3+} , aumentando a população do Zn^{2+} , devido a um aumento da coordenação octaédrica com um consequente decréscimo na sobreposição dos orbitais ferro e oxigênio. Esta tendência resulta no aumento dos valores (IS) associados ao sítio octaédrico. Entretanto, para $x > 0,6$, não foram observadas mudanças no valor do (IS) em relação a ocupação do íon de Fe^{3+} .

A Figura 4.8c mostra o comportamento do quadrupolo elétrico (QS). A simetria cúbica da coordenação de oxigênio, em ambos os sítios (sítios tetraédrico e octaédrico) é afetada monotonicamente com a substituição de íons de Mg^{2+} por Zn^{2+} . Além disso, o desvio de zero dos valores de QS em ambos os sítios indica que a simetria cúbica dos íons oxigênio ao redor dos íons de Fe^{3+} esta deteriorando.

No entanto, a introdução de íons de Zn^{2+} afeta de maneira diferente os sítios tetraédrico e octaédrico. Para todas as concentrações de zinco investigadas, pequenos

valores de quadrupolo elétrico (QS) foram encontrados no sítio tetraédrico, indicando que a substituição do íon Mg^{2+} por Zn^{2+} não alterou de forma significativa a simetria do local. Todavia, verificou-se um comportamento diferente associado ao sítio octaédrico, uma vez que o valor de quadrupolo elétrico (QS) é próximo de zero para $x = 0$, mas aumenta (valores negativos) sistematicamente com o aumento do teor de Zn. Este comportamento indica que o sítio octadecaédrico é mais afetado do que o sítio tetraédrico mediante a substituição do íon de Mg^{2+} por Zn^{2+} .

A figura 4.8d mostra a evolução da área sob o subspectro Mössbauer para $0,0 \leq x \leq 0,8$. Portanto, como se mostra na figura 4.8d, ao incrementando o teor de Zn a ocupação do íon de Fe^{3+} aumenta sistematicamente no sítio tetraédrico, enquanto diminui no sítio octaédrico. Esta descoberta indica que, valores pequenos de zinco, a estrutura inversa é favorecida, com a maior parte dos íons de Fe^{3+} ocupando sítio octaédrico. Contudo, com aumento do teor de zinco, os íons de Fe^{3+} tendem a ser igualmente distribuído em ambos os sítios. Este resultado indica que, para grandes valores de x ($x \leq 0,6$) o sítio tetraédrico é principalmente ocupados por íons de Fe^{3+} enquanto que o sítio octaédrico está ocupada por íons de Fe^{3+} , Zn^{2+} e Mg^{2+} .

Infelizmente, para ferritas cúbicas quaternárias, os dados da espectroscopia Mössbauer não fornecem, sozinhos, informações suficientes para determinar a ocupação dos íons cristalinos, uma vez que há dois isótopos não-Mössbauer incluídos na estrutura do cristal, o Zn^{2+} e Mg^{2+} . Além disso, com concentrações maiores de zinco ($x=0,8$), a presença do duplete paramagnético Mössbauer torna impossível atribuir uma distribuição de cátions a um local. No entanto, considerando os dados apresentados na figura 4.8d, e tendo em conta as exigências de equilíbrio de carga, é possível propor uma distribuição parcial de cátions para as amostras sintetizadas, observe a tabela 4.4.

Tabela 4.4: Distribuição de cátions através espectroscopia Mössbauer.

Amostra	Distribuição de cations
$x=0,0$	$[M_{0,47}^{2+}Fe_{0,53}^{3+}]^A[M_{0,53}^{2+}Fe_{1,47}^{3+}]^BO_4^{2-}$
$x=0,2$	$[M_{0,60}^{2+}Fe_{0,40}^{3+}]^A[M_{0,40}^{2+}Fe_{1,60}^{3+}]^BO_4^{2-}$
$x=0,4$	$[M_{0,33}^{2+}Fe_{0,67}^{3+}]^A[M_{0,67}^{2+}Fe_{1,33}^{3+}]^BO_4^{2-}$
$x=0,5$	$[M_{0,30}^{2+}Fe_{0,70}^{3+}]^A[M_{0,70}^{2+}Fe_{1,30}^{3+}]^BO_4^{2-}$
$x=0,6$	$[M_{0,06}^{2+}Fe_{0,94}^{3+}]^A[M_{0,94}^{2+}Fe_{1,06}^{3+}]^BO_4^{2-}$
$x=0,8$	-

4.1.5 Espectroscopia Raman

Medidas de espectroscopia Raman das amostras de $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ foram realizadas na Universidade de Brasília, pelo Prof. Dr. Sebastião William da Silva [35] e [26].

As medidas foram realizadas em um espectrômetro triplo Jobin-Yvon, modelo T64000, em configuração subtrativa utilizando um microscópio óptico (objetiva 50X – spot em torno de 5nm). O sinal Raman foi detectado usando um detector CCD refrigerado com nitrogênio líquido. A excitação da amostra foi realizada através de um laser de íon Argônio Coherent CW (continuous wave) sintonizado na linha 514,5nm com potência de 0,2mW sobre a amostra.

Esta técnica pode ser utilizada para determinar quantitativamente o teor de um elemento de uma amostra, devido à intensidade integrada Raman ser proporcional ao número de osciladores correspondentes [46],[47]. A atribuição dos modos dos fônons para ferritas com estrutura do tipo espinélio foi realizadas por Verble *et al.* [48], Degiorgi *et al.* [49] Graves *et al.* [50] e Shebanova e Lazor [51], que mostraram sua viabilidade para caracterizar os sítios de ocupação dos íons metálicos apesar do número de modos Raman variar no que diz respeito às suas posições e atribuições, devido a fenômenos de ordem-desordem e troca de cátions entre os sítios tetraédricos e octaédricos, dando origem a diferentes configurações estruturais. Como resultado, os espectros Raman gerados a partir de diferentes amostras, embora apresentando a mesma estequiometria são qualitativamente diferentes.

A Figura 4.9 mostra o espectro Raman em temperatura ambiente da amostra $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 0,8$) registrado no intervalo de 200 a 850 cm^{-1} . Nesta região, podemos atribuir os modos Raman de acordo com os cinco modos ópticos ativos ($A_{1g} + E_g + 3T_{2g}$) característicos, do grupo espacial $O_h^7(Fd\bar{3}m)$; modos vibracionais que não estão relacionados com a fase espinélio não foram observados, e a presença dos sete modos vibracionais, os modos vibracionais é observados cerca de 218, 335, 388, 487, 550, 668, e 710 cm^{-1} , sendo consistentes com trabalhos recentes [46] e [52].

O modo de Raman característico em 218 cm^{-1} não é observado nas amostras sintetizadas em $x \leq 0,2$. No entanto, para $x \geq 0,2$, um novo modo de Raman em torno de 650 cm^{-1} aparece. Note-se que, com o aumento do conteúdo de Zn na faixa de $0,2 \leq x \leq 0,8$ os três modos Raman com maiores comprimentos de onda têm uma mudança na intensidade relativa. Além disso, uma mudança sistemática da energia vibracional dos modos mais elevados de comprimento de onda também são observadas. Alterações na intensidade relativa e na posição do pico podem ser explicadas considerando os efeitos de ligação fraca, resultantes da introdução de um íon, Pusep *et al.* [53]. Além disso, a frequência Raman depende do comprimento de ligação do Fe(Mg)-O, que muda com a variação do parâmetro de rede e os raios iônicos de íons divalentes.

A variação sistemática da intensidade relativa do pico integrado e posição dos três modos Raman está plotada na Figura 4.10. A Figura 4.10a e Figura 4.10b mostram claramente que, embora a intensidade do modo Raman mais elevado (inicialmente cerca de 710 cm^{-1}) diminui com o aumento do teor de zinco, a intensidade do modo de Raman com pico em torno de 670 cm^{-1} aumenta proporcionalmente. Simultaneamente, observou-

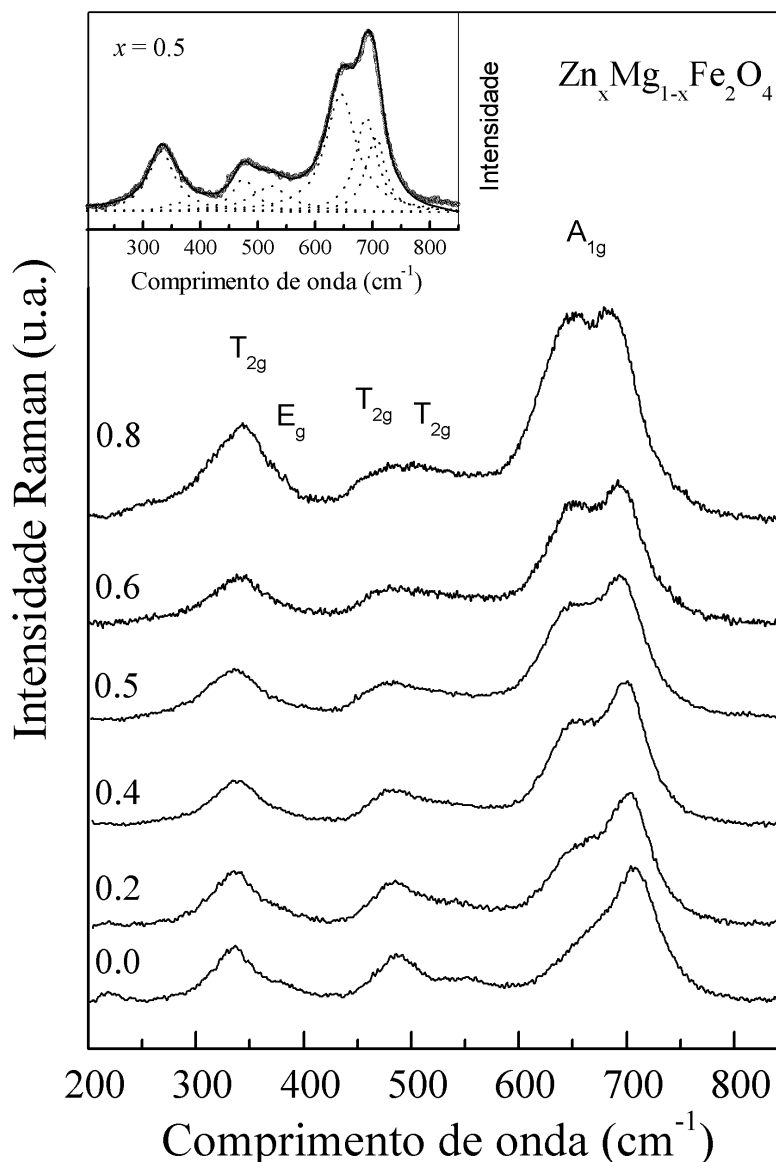


Figura 4.9: O espectro Raman das amostras de $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,8$) feitas em temperatura ambiente.

se que a intensidade do modo Raman com pico em torno de 650 cm^{-1} aumenta com a quantidade de zinco. Devido à grande diferença de massa entre os íons Fe^{3+} e Mg^{2+} , isso faz com que o modo A_{1g} se divida em dois ramos. Por conseguinte, os modos de cerca de 710 e 668 cm^{-1} podem ser atribuídos às vibrações Mg-O e Fe-O. Além disso, o aparecimento de um modo Raman característico em torno 650 cm^{-1} em ($x \geq 0,2$), com uma intensidade crescente como o aumento do zinco, é uma evidência de que este está relacionado com o modo de vibração do Zn-O, associado à presença de íons de Zn^{2+} no sítio octaédrico. Esta hipótese, geralmente incomum para ferritas, foi recentemente relatada para partículas nanométricas [54] [55].

Os dois modos de maior energia (710 e 668 cm^{-1}) apresentam simetria A_{1g} e são atribuídos aos modos de estiramento do sítio tetraédrico. Em resumo, o modo Raman

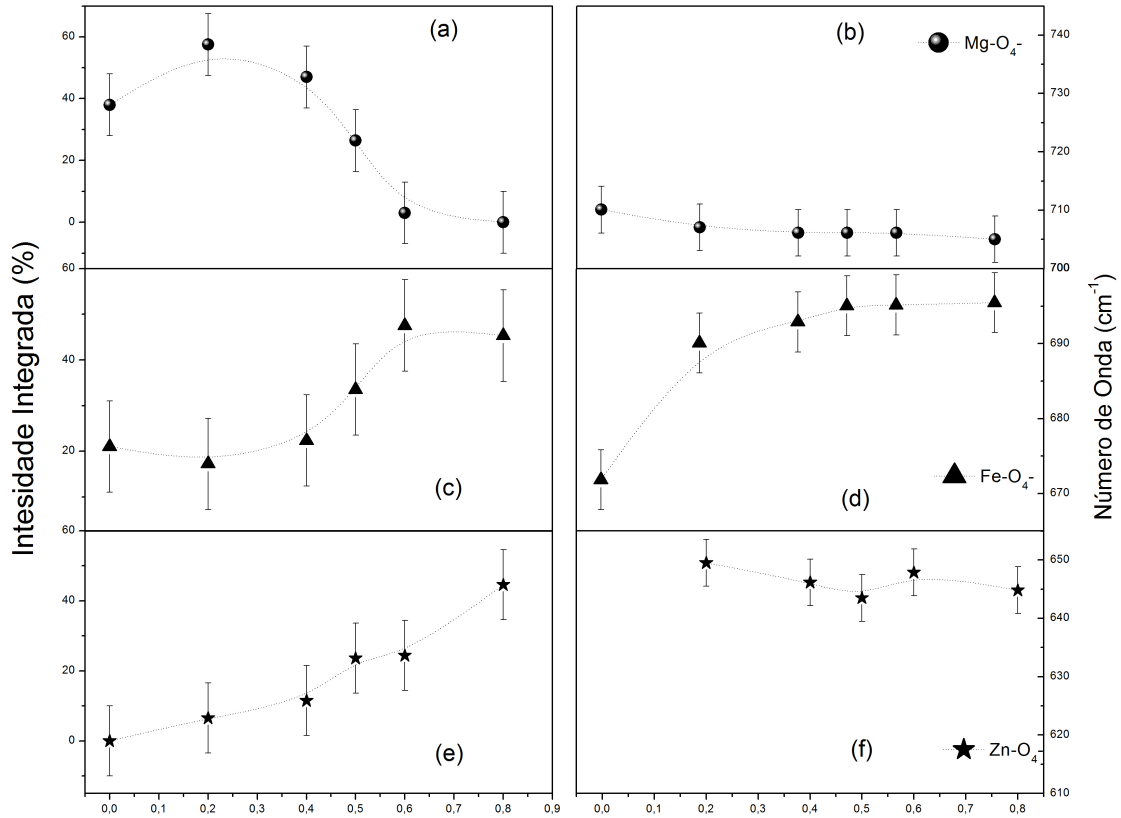


Figura 4.10: O painel da esquerda mostra a intensidade integrada (%) dos modos Raman associadas às ligações de $Mg-O_4-M_{12}^{1,2}$ e (b) $Fe-O_4-M_{12}^{1,2}$ no sítio A (c) $Zn-O_6-M_6^{1,2}$ no sítio B. O painel da direita mostra as mudanças Raman associadas às ligações (d) $Mg-O_4-M_{12}^{1,2}$ (5 cm^{-1}) e (e) $Fe-O_4-M_{12}^{1,2}$ (23 cm^{-1}) e (f) $Zn-O_6-M_6^{1,2}$ (11 cm^{-1}), em que $M^{(1)} = Mg$ e $M^{(2)} = Fe$. As linhas tracejadas são apenas um guia para os olhos

em torno de 710 cm^{-1} , A_{1g} , está associado ao íon Mg^{2+} localizados no sítio tetraédrico que estão rodeados por 12 íons de metal localizados no sítio octaédrico ($Mg-O_4-M_{12}^{(1,2)}$) com $M^1 = Mg$ e $M^2 = Fe$. Da mesma forma, o modo Raman $A_{1g}(Fe)$ (668 cm^{-1}) é associado ao íon de Fe^{3+} no sítio tetraédrico ($Fe-O_4-M_{12}^{(1,2)}$).

Uma vez que a intensidade integrada dos modos Raman $A_{1g}(Mg)$ e $A_{1g}(Fe)$ são, respectivamente, proporcionais ao número de ($Mg-O_4-M_{12}^{(1,2)}$) e ($Fe-O_4-M_{12}^{(1,2)}$), podemos utilizar as intensidades integradas correspondentes I_{Mg} e I_{Fe} para avaliar a quantidade de magnésio e ferro no sítio tetraédrico. Podemos obter tanto o conteúdo de Fe “ $x_{Raman}^A(Fe)$ ” quanto o conteúdo de Mg “ $x_{Raman}^A(Mg)$ ” no sítio tetraédrico a partir dos espectros Raman, como se segue:

$$x_{Raman}^A(Fe) = \frac{aI_{Fe}}{aI_{Fe} + bI_{Mg}} \quad (4.7)$$

onde a e b representa a força de ligação do oscilador ($Fe-O_4-M_{12}^{(1,2)}$) e ($Mg-O_4-M_{12}^{(1,2)}$), respectivamente. Em estudos recentes demonstraram que a força de ligação do oscilador

envolvendo ($\text{Fe-O}_4\text{-M}_{12}^{(1,2)}$) é o dobro da força de ligação do oscilador ($\text{Mg-O}_4\text{-M}_{12}^{(1,2)}$) [46]. Portanto, a força relativa do oscilador é dada por:

$$R = \frac{a}{b} = 0,5 \quad (4.8)$$

Finalmente, usando a eq. 4.7 com $R = 0,5$ e tendo em conta os requisitos de equilíbrio de carga, foi possível avaliar a distribuição total dos cátions de todas as amostras sintetizadas, como mostrado na tabela 4.5

Tabela 4.5: Distribuição de cátions através espectroscopia Mössbauer e Raman

Amostra	Técnica	Distribuição de Cátios
x=0,0	Mössbauer	$[M_{0,47}^{2+}Fe_{0,53}^{3+}]^A[M_{0,53}^{2+}Fe_{1,47}^{3+}]^BO_4^{2-}$
	Raman	$[Mg_{0,48}^{2+}Fe_{0,52}^{3+}]^A[Mg_{0,52}^{2+}Fe_{1,48}^{3+}]^BO_4^{2-}$
x=0,2	Mössbauer	$[M_{0,60}^{2+}Fe_{0,40}^{3+}]^A[M_{0,40}^{2+}Fe_{1,60}^{3+}]^BO_4^{2-}$
	Raman	$[Mg_{0,58}^{2+}Fe_{0,42}^{3+}]^A[Zn_{0,20}^{2+}Mg_{0,22}^{2+}Fe_{1,47}^{3+}]^BO_4^{2-}$
x=0,4	Mössbauer	$[M_{0,33}^{2+}Fe_{0,67}^{3+}]^A[M_{0,67}^{2+}Fe_{1,33}^{3+}]^BO_4^{2-}$
	Raman	$[Mg_{0,52}^{2+}Fe_{0,48}^{3+}]^A[Zn_{0,40}^{2+}Mg_{0,08}^{2+}Fe_{1,52}^{3+}]^BO_4^{2-}$
x=0,5	Mössbauer	$[M_{0,30}^{2+}Fe_{0,70}^{3+}]^A[M_{0,70}^{2+}Fe_{1,30}^{3+}]^BO_4^{2-}$
	Raman	$[Mg_{0,28}^{2+}Fe_{0,72}^{3+}]^A[Zn_{0,50}^{2+}Mg_{0,22}^{2+}Fe_{1,28}^{3+}]^BO_4^{2-}$
x=0,6	Mössbauer	$[M_{0,06}^{2+}Fe_{0,94}^{3+}]^A[M_{0,94}^{2+}Fe_{1,06}^{3+}]^BO_4^{2-}$
	Raman	$[Fe_{1,00}^{3+}]^A[Zn_{0,60}^{2+}Mg_{0,40}^{2+}Fe_{1,00}^{3+}]^BO_4^{2-}$
x=0,8	Mössbauer	-
	Raman	$[Fe_{1,00}^{3+}]^A[Zn_{0,80}^{2+}Mg_{0,20}^{2+}Fe_{1,00}^{3+}]^BO_4^{2-}$

Observe que os dados apresentados na tabela 4.5 que a distribuição de íons de Fe^{3+} obtida por ambas as espectroscopias Mössbauer e Raman concordam bem.

4.1.6 Magnetização

As curvas de histerese dos pós nanométricos de $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ foram obtidas em um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) da marca ADE Magnetics, modelo EV7, operando com campo de até 20 kOe. As amostras foram pesadas e colocadas num porta-amostra de vidro, que foi inserido no VSM. A magnetização é dada em (*emu*), dividimos pela massa para obter a magnetização por gramas (*emu/g*). Para obter a magnetização por volume (*emu/cm³*) multiplicamos os resultados obtidos pela densidade do material.

A Figura 4.11 mostra as curvas de histerese das ferritas de $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, em temperatura ambiente. As histereses de todas as amostras apresentam um comportamento diferenciado, variando em função da concentração de zinco. Como os íons de zinco e os íons

de magnésio não são magnéticos, apenas os íons de ferro contribuem com a magnetização, sugerindo uma reorganização dos momentos magnéticos [2].

A princípio os íons de zinco ocupam preferencialmente o sítio tetraédrico, fazendo com que uma maior quantidade de íons de ferro vá para o sítio octaédrico. Isso deveria aumentar a magnetização da amostra, o que ocorre até $x = 0,4$ de zinco, mas, devido à interação antiferromagnética entre os íons de ferro, há uma diminuição na magnetização [25], que podemos ver nas curvas de histerese da Figura 4.11.

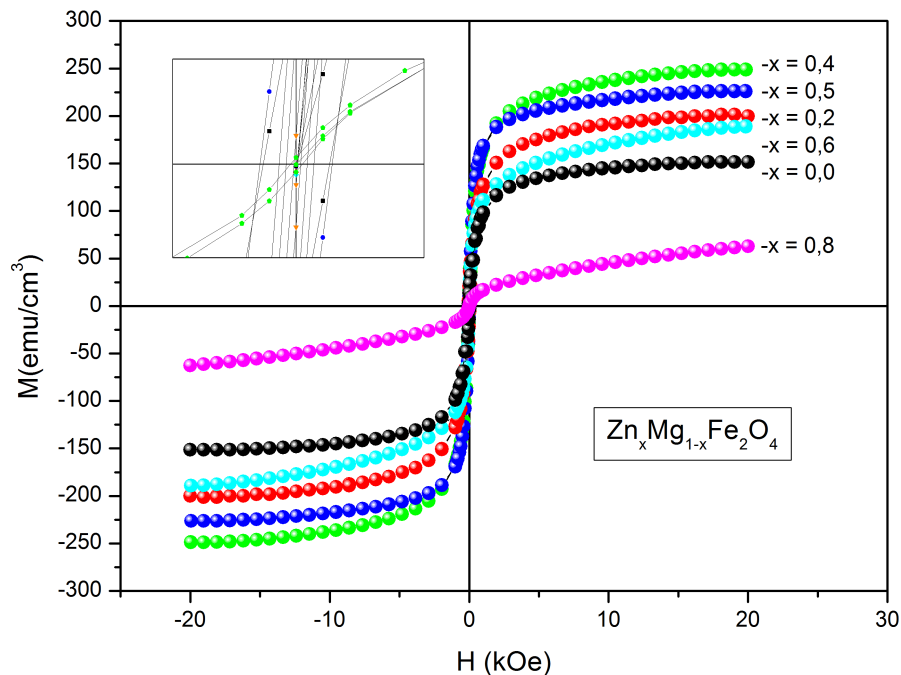


Figura 4.11: Curvas de histerese das ferritas $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ a temperatura ambiente

A saturação magnética M_s da ferrita $MgFe_2O_4$, obtida pela reação de combustão, se mostrou maior que a cerâmica tipo bulk, sendo que obtivemos uma magnetização de $149,6 \text{ emu/cm}^3$, a cerâmica bulk têm 120 emu/cm^3 [4].

Os valores da saturação magnética das amostras foram obtidas através da magnetização com a extrapolação do inverso do campo. Os valores da magnetização, assim como os valores obtidos da coercividade, estão na tabela 4.6.

Tabela 4.6: Saturação magnética e coercividade das ferritas obtidas através do VSM.

Amostra	$M_s \text{ (emu/cm}^3\text{)}$	$H_c \text{ (Oe)}$
x=0,0	149	61
x=0,2	202	21
x=0,4	248	17
x=0,5	225	11
x=0,6	188	03
x=0,8	64	0,5

Observamos, através da tabela 4.6, que os valores obtidos para a saturação magnética aumentam, tendo um valor máximo em $x = 0,4$ de zinco, e diminuem com o contínuo acréscimo de zinco. Este comportamento também é observado por Ounnunkad *et al.* [57] e pode ser explicado, em parte, com base na interação de supertroca entre os íons metálicos. Temos três interações entre os sítios A-A, B-B e A-B; destas, a interação A-B é a mais forte.

Os momentos magnéticos nos sítios A e B são opostos. Escrevendo a magnetização dos sítios cristalinos da forma M_A e M_B , respectivamente, temos que a magnetização total da amostra seria $M_S = M_B - M_A$. Supondo apenas a interação antiferromagnética nos sítios e utilizando os valores obtidos do número de magnétons de Bohr é possível obter uma distribuição dos íons da rede cristalina, onde a posição dos íons de ferro é dada de tal forma que se adeque ao modelo de Néel $n = n_B - n_A$.

Podemos obter o número de magnétons de Bohr para as amostras por meio da relação 4.9 e compara-lo com a literatura [19]:

$$n = \frac{M_s \cdot V_{DRX}}{8 \cdot \mu_B} \quad (4.9)$$

onde M_s (emu/cm^3) é a saturação magnética, V_{DRX} (cm^3) volume da célula e μ_B (emu) é o magnéton de Bohr. Os valores estão na Tabela 4.7. Verificamos que o valor obtido para a ferrita de magnésio $MgFe_2O_4$, através dos dados de magnetometria, é condizente com a literatura [56], que é de $1,1\mu_B$.

Utilizando a preferência teórica do íons nos sítio tetraédrico e octaédrico [24], podemos fazer uma distribuição dos íons $(Zn_{1-x}Fe_x)[Mg_xFe_{2-x}O_4]$ e a partir dos resultados, determinar o número de magneton de Bohr experimental da amostra Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Número de magnétons de Bohr.

Amostra	μ_B (<i>Teor.</i>)	μ_B (<i>Exp.</i>)	α_{YK}
x=0,0	0	1,2	40,5
x=0,2	2,0	1,7	67,4
x=0,4	4,0	2,0	81,7
x=0,5	5,0	1,8	84,6
x=0,6	6,0	1,5	86,4
x=0,8	8,0	0,6	87,4

Note que o número de magnétons de Bohr obtidos através da distribuição teórica difere dos obtidos experimentalmente. Isto ocorre porque não consideramos a interação entre os sítios cristalinos. Logo não podemos levar em conta apenas a concentração dos íons metálicos nos sítios cristalinos; devemos considerar a interação entre os íons metálicos de diferentes sítios pois esta interação pode estar causando uma rotação nos spins, o “spin canting” [25]. O “spin canting” faz com que a interação entre os sítios A e B não

seja exatamente antiferromagnética aparecendo assim os ângulos de Yafet-Kittel “ α_{YK} ” resultando em uma diminuição na magnetização [58], [59] utilizando a equação 4.10:

$$n = |n_B \cos \alpha_{YK} - n_A| \quad (4.10)$$

onde n é número de magnetos de Bohr medido experimentalmente e n_A e n_B são o numero de magnetons de Bohr devido os íons magnéticos nos sítios tetraédricos e octaédricos, o valor de α_{YK} esta na Tabela 4.7.

4.1.6.1 Comportamento magnético em função da temperatura

A variação da magnetização das ferritas com a temperatura foram obtidas em um VSM, utilizando um fluxo de gás argônio para aquecer as amostras em um campo de 100 Oe a uma taxa de $5^{\circ}C/min$. Essa taxa de aquecimento foi escolhida para evitar a nucleação e o crescimento das partículas em temperaturas mais elevadas. Antes de cada medida, as amostras foram desmagnetizadas; após a desmagnetização, a temperatura era elevada através do fluxo de argônio até a temperatura desejada. Somente após era aplicado um campo de 100 Oe para ser realizada a coleta de dados.

O comportamento magnético das ferritas com a temperatura é mostrado na Figura 4.12. O comportamento observado é típico de materiais ferrimagnéticos [23]. A magnetização varia com a substituição magnésio por zinco. Através da variação da magnetização com a temperatura e através do inverso da susceptibilidade com a temperatura conforme ilustrado na Figura 4.13 obtivemos a temperatura de Curie.

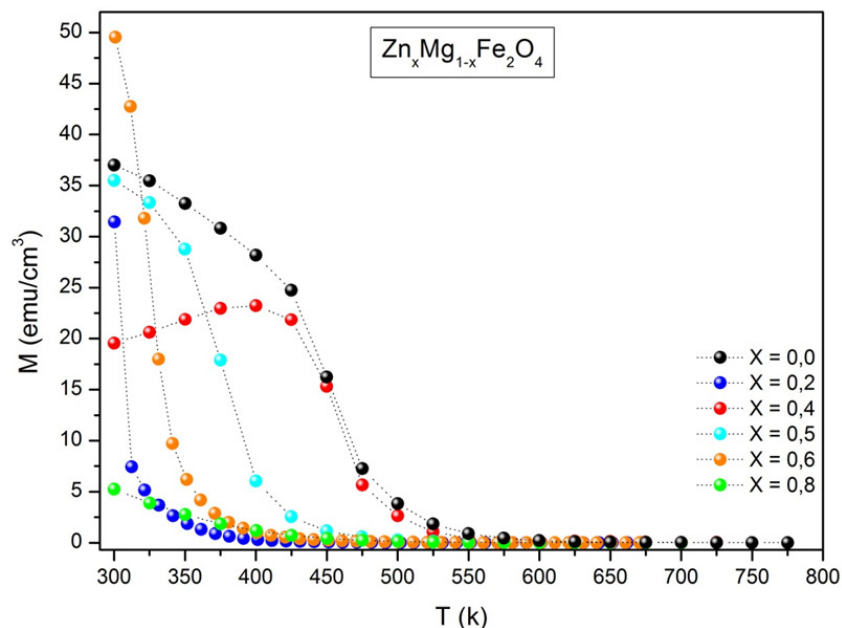


Figura 4.12: Dependência da magnetização das ferritas com a temperatura

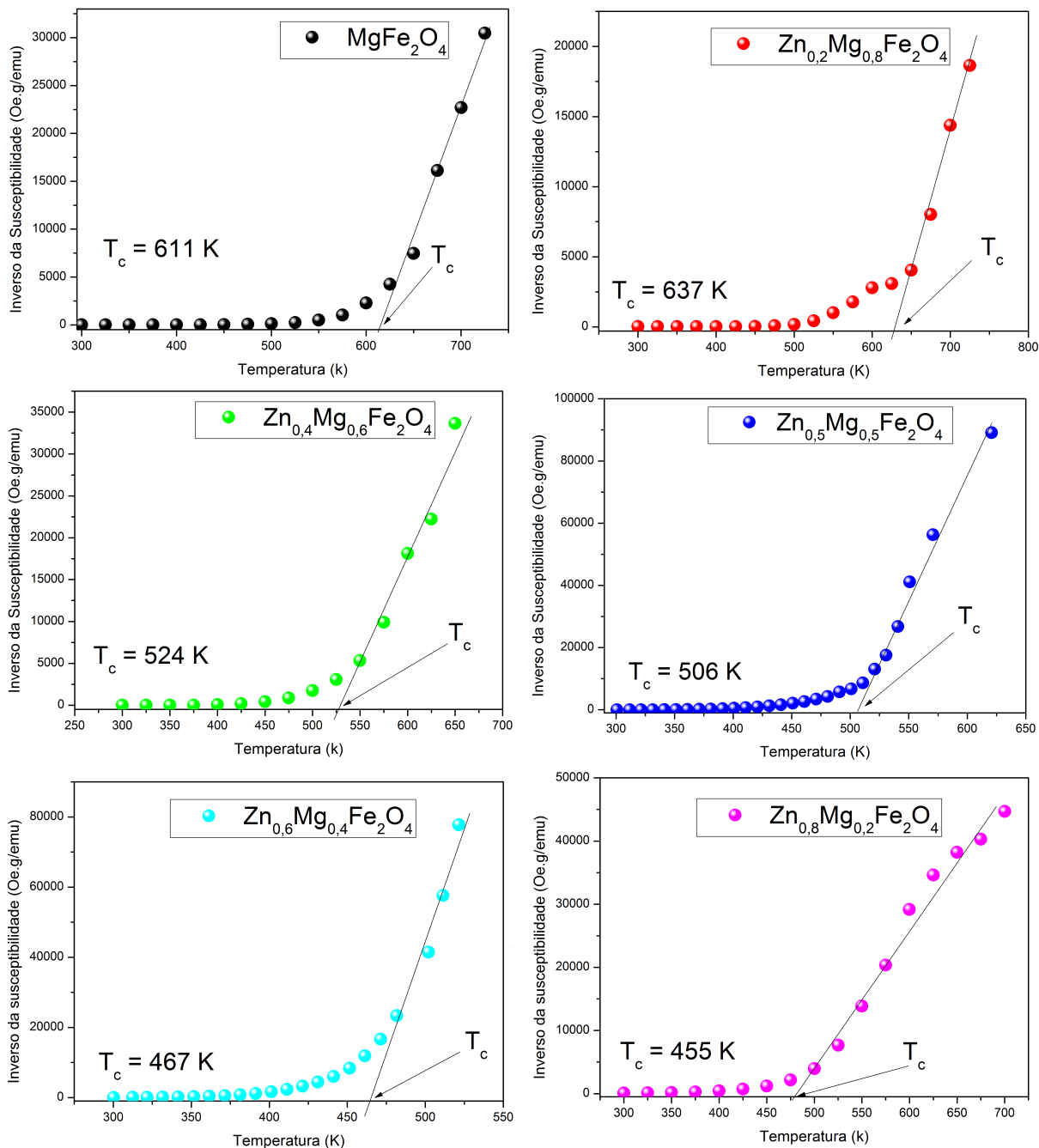


Figura 4.13: Gráficos do inverso da susceptibilidade com a temperatura da ferrita $x = 0, 0, 0(a)$, $x = 0, 2(b)$, $x = 0, 4(c)$, $x = 0, 5(d)$, $x = 0, 6(e)$ e $x = 0, 8(f)$.

Os valores da temperatura de Curie, obtidos a partir dos gráficos do inverso da susceptibilidade em função da temperatura, estão na Tabela 4.8. Foi verificou-se que a dependência da temperatura de Curie em relação ao zinco não é linear e que há um decréscimo na temperatura de Curie. Essa dependência pode ser observada de forma mais clara Figura 4.14.

O valor da temperatura de Curie para a ferrita de MgFe_2O_4 foi menor que para a cerâmica “bulk” de MgFe_2O_4 , que na literatura é de 713 K [4]. Isso ocorre devido à nanoestrutura da ferrita obtida [60].

Tabela 4.8: Temperaturas de Curie obtidas através da curva do inverso da susceptibilidade com a temperatura.

Amostra	Temperatura de Curie (K)
x=0,0	611(07)
x=0,2	637(11)
x=0,4	524(07)
x=0,5	506(07)
x=0,6	467(06)
x=0,8	455(08)

Para analisar como a temperatura afeta as propriedades das ferritas foram feitas medidas de histerese em função da temperatura nas ferritas $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$, conforme podemos observar nas figuras 4.14 a 4.19.

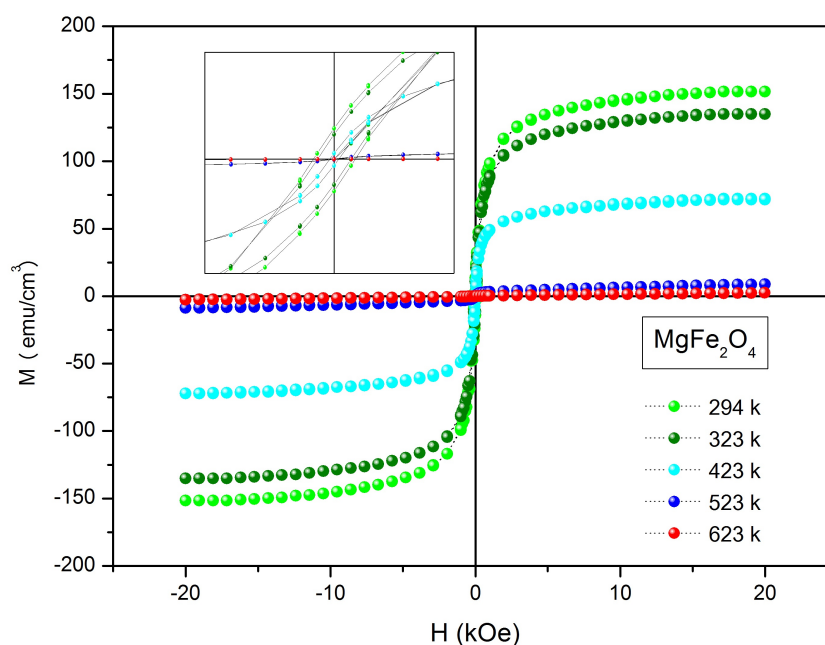


Figura 4.14: Curvas de histerese das ferritas, com variação da temperatura $x = 0,0$.

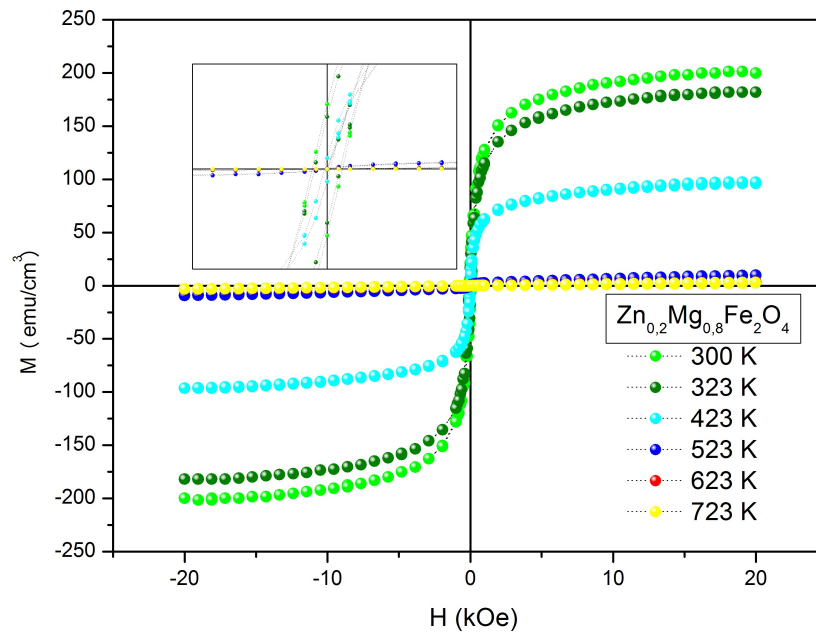


Figura 4.15: Curvas de histerese das ferritas, com variação da temperatura $x = 0, 2$.

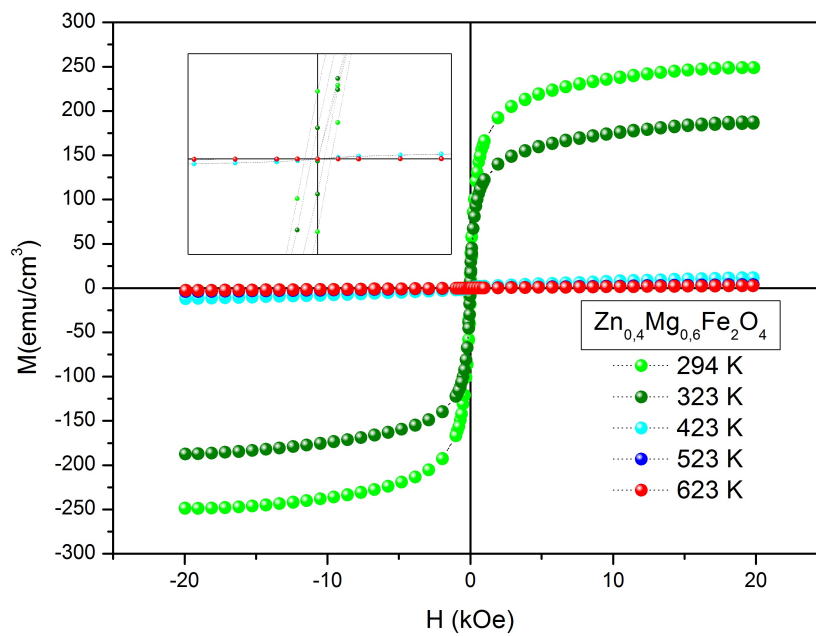


Figura 4.16: Curvas de histerese das ferritas, com variação da temperatura $x = 0, 4$.

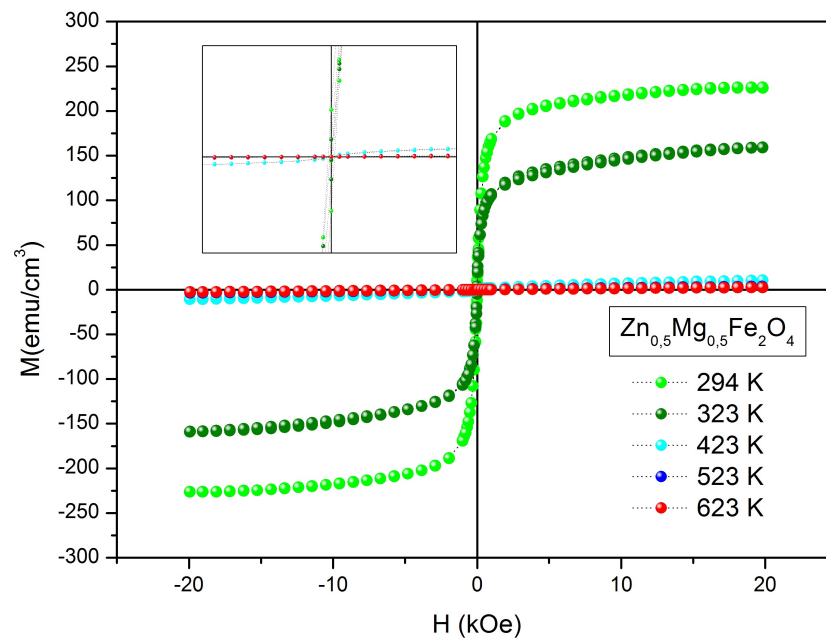


Figura 4.17: Curvas de histerese das ferritas, com variação da temperatura $x = 0,5$.

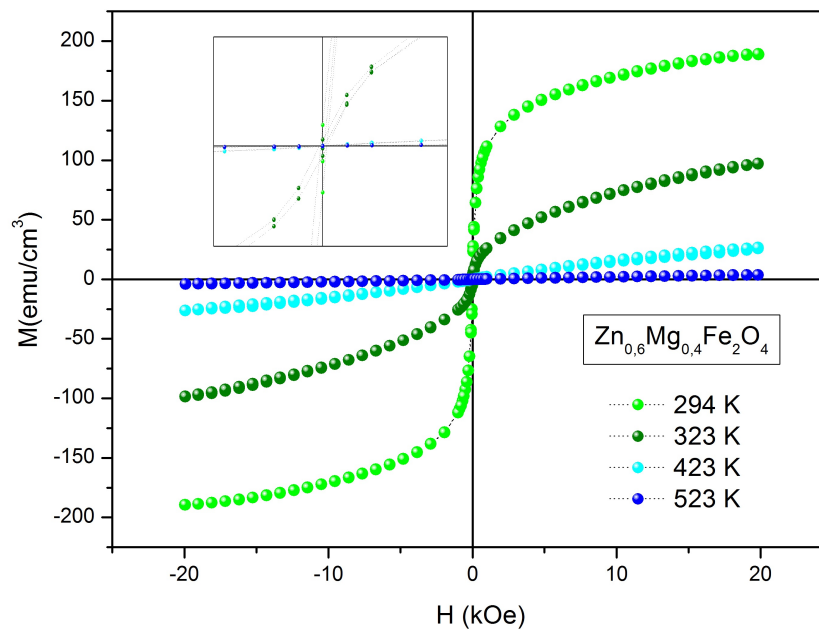


Figura 4.18: Curvas de histerese das ferritas, com variação da temperatura $x = 0,6$.

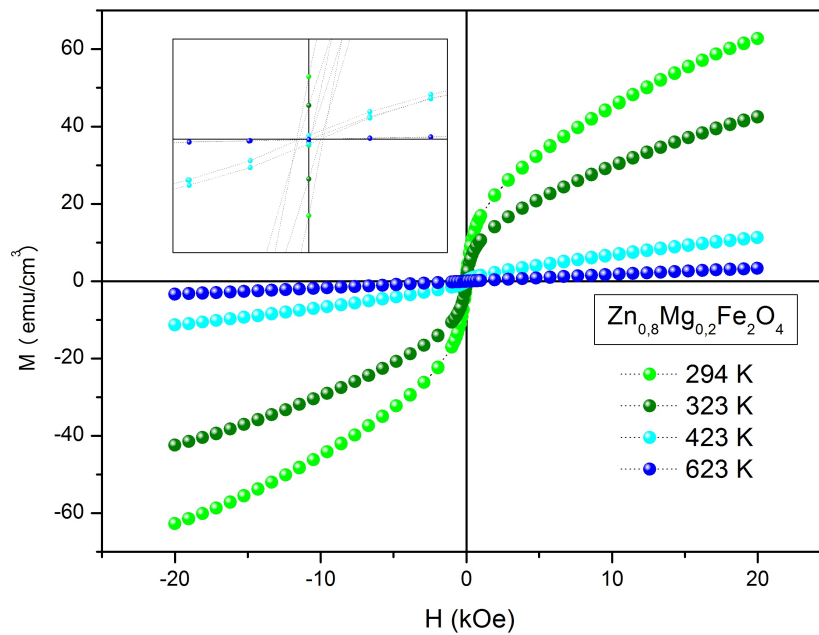


Figura 4.19: Curvas de histerese das ferritas, com variação da temperatura $x = 0,8$.

As Figuras 4.14 a 4.19 mostram as curvas de histerese típicas de materiais ferromagnéticos, indicando que um ordenamento magneticamente pode existir na estrutura do espinélio da ferrita de magnésio, mesmo em temperaturas próximas a T_c [56]. A coercividade, H_c , e a magnetização remanescente, M_r , diminuem com o aumento da temperatura, sendo iguais a zero em temperaturas próximas a T_c . Observe o *inset* da Figura 4.14, que mostra os detalhes das curvas de histerese para várias temperaturas.

A magnetização reduz com o aumento da temperatura. A variação térmica induz mudanças na ocupação local dos cátions e os momentos magnéticos passam a se orientar de forma aleatória, reduzindo M_S . Uma forma de analisar isto é verificar como a constante de anisotropia varia para cada temperatura. Para o cálculo da constante de anisotropia para cada temperatura, foi necessário ajustar a saturação magnética através da “Lei de Approach” [39], que descreve a dependência da magnetização M no campo magnético aplicado para $H \gg H_c$.

$$M = M_S \left[1 - \frac{8}{105} \left(\frac{K_1}{M_S H} \right)^2 \right] + \kappa H \quad (4.11)$$

O coeficiente numérico $8/105$ é para espécimes policristalinos com anisotropia cúbica, K_1 é a constante de anisotropia cúbica, e o termo κH refere-se à *magnetização forçada*, causada por um aumento na própria magnetização devido ao campo magnético elevado, em que o parâmetro κ é a susceptibilidade de alto campo. As constantes K_1 e κ foram obtidas através de ajuste da equação 4.11 com os dados de magnetização, conforme mostrado da figura 4.20 a 4.25.

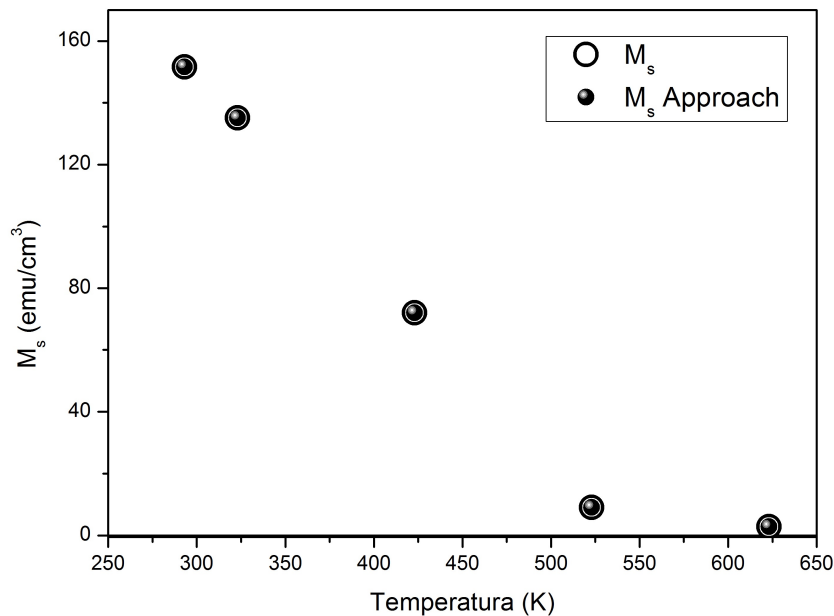


Figura 4.20: Concordância dos resultados experimentais de magnetização com a “Lei de Approach” para a amostra $x = 0,0$.

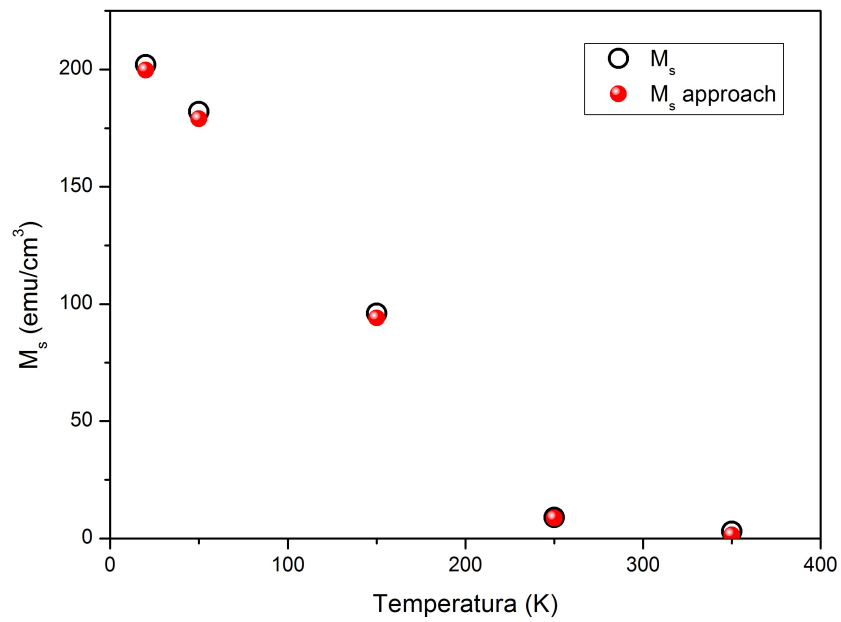


Figura 4.21: Concordância dos resultados experimentais de magnetização com a “Lei de Approach” para a amostra $x = 0,2$.

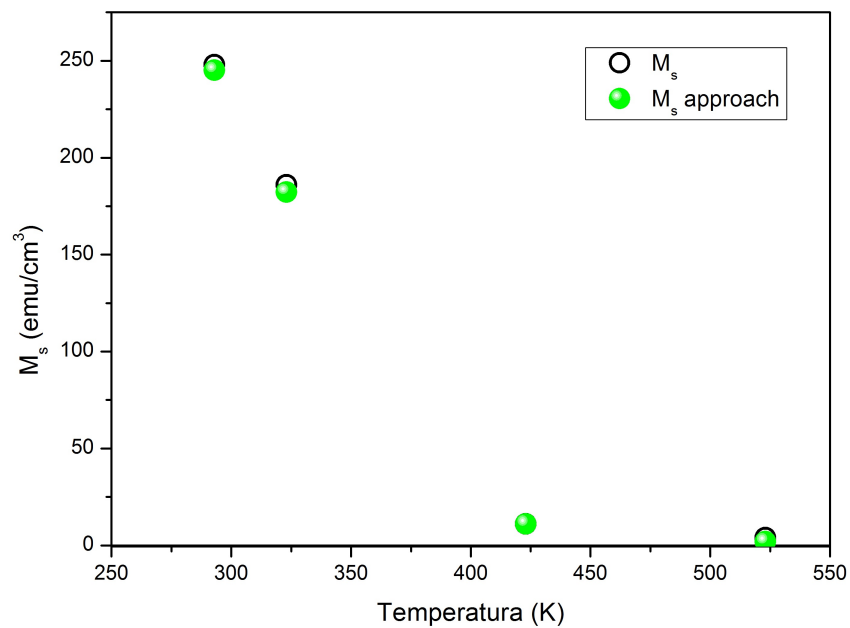


Figura 4.22: Concordância dos resultados experimentais de magnetização com a “Lei de Approach” para a amostra $x = 0,4$.

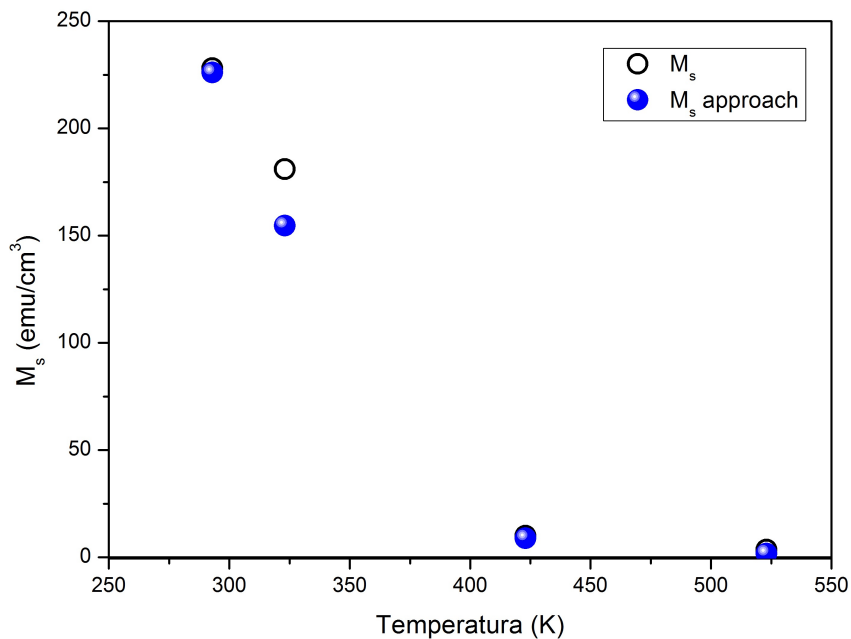


Figura 4.23: Concordância dos resultados experimentais de magnetização com a “Lei de Approach” para a amostra $x = 0,5$.

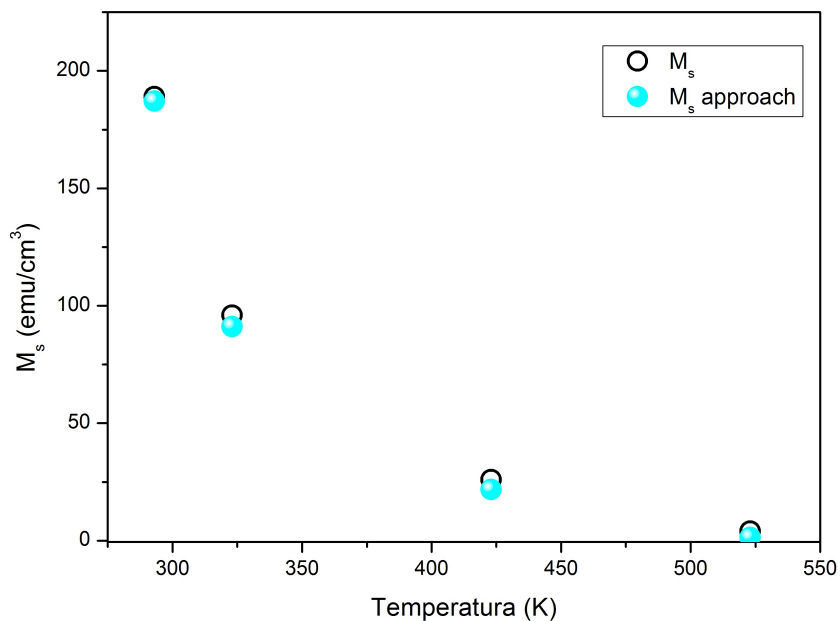


Figura 4.24: Concordância dos resultados experimentais de magnetização com a “Lei de Approach” para a amostra $x = 0,6$.

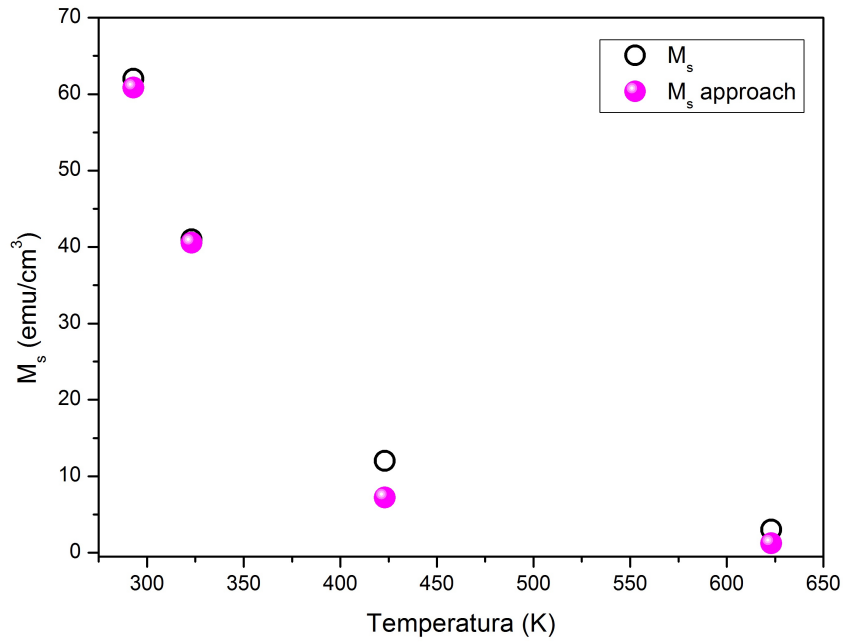


Figura 4.25: Concordância dos resultados experimentais de magnetização com a “Lei de Approach” para a amostra $x = 0,8$.

Ao comparar o resultado experimental de magnetização com o calculado com a “lei de Approach”, observamos sua concordância, corroborando valores próximos aos reais da constante de anisotropia cristalina, cuja dependência com a temperatura [61] é expressa pela equação 4.12.

$$K_1 = A \cdot e^{-BT^2} \quad (4.12)$$

O ajuste da equação 4.12 com os dados experimentais em função da temperatura pode ser observado nas figuras 4.26. As constantes A e B obtidas através do ajuste das curvas aos dados experimentais podem ser visualizados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9: Parâmetros de ajuste das curvas de k_1 em função da a temperatura, para cada amostra.

Amostra	$K_1 = A \cdot \exp(-B.T^2)$	
	A (10^6 erg/cm^3)	B (10^{-6} K^{-2})
x=0,0	3,25	11,56
x=0,2	3,66	9,34
x=0,4	8,92	17,16
x=0,5	8,76	17,94
x=0,6	9,31	15,31
x=0,8	9,98	20,61

Os resultados da constante de anisotropia magnética K_1 em função da temperatura para ferritas são condizentes com a literatura [62]. O alto valor da constante de anisotropia é devido à presença dos íons de Mg^{2+} no sitio tetraédrico. Os valores obtidos

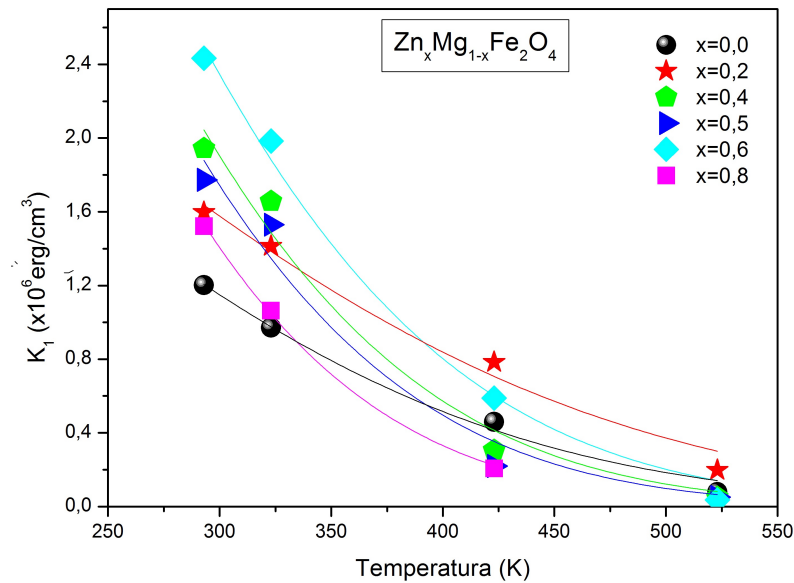


Figura 4.26: Constantes de anisotropia cubica com a variação da temperatura com as respectivas curvas fitadas através da função “ $K_1 = A \cdot e^{-BT^2}$ ”

para A da tabela 4.9 representam a constante de anisotropia magnética à temperatura de 0 K . O aumento desses valores é um indicativo que a estrutura cristalina se deformou com a substituição de magnésio por zinco. Os altos valores obtidos para a contante B , da tabela 4.9, indica a formação de aglomerados [63].

A variação da coercividade com a temperatura das amostras podem ser observadas na Figura 4.27. A magnetização remanescente e o campo coercitivo demonstram uma dependência não linear com a temperatura, sendo próxima a zero em temperaturas próximas a T_c , isso é uma boa indicação de que as nanopartículas de magnésio e zinco são adequadas para aplicações tecnológicas que requerem temperaturas mais altas do que a temperatura ambiente, como em aplicações médicas para o combate ao câncer, por exemplo, utilizando hipertermia local [64].

Observamos que dois mecanismos operam simultaneamente na coercividade, devido há ampla variação do tamanho do cristalito. Para partículas menores, a rotação coerente que é predominante, enquanto que, para as partículas maiores, o movimento das paredes de domínio é mais favorável [65]. A dependência da temperatura na coercividade pode ser expressa em termos de $T^{3/4}$ para a ferrita, indicando a formação um sistema de partículas idênticas [66].

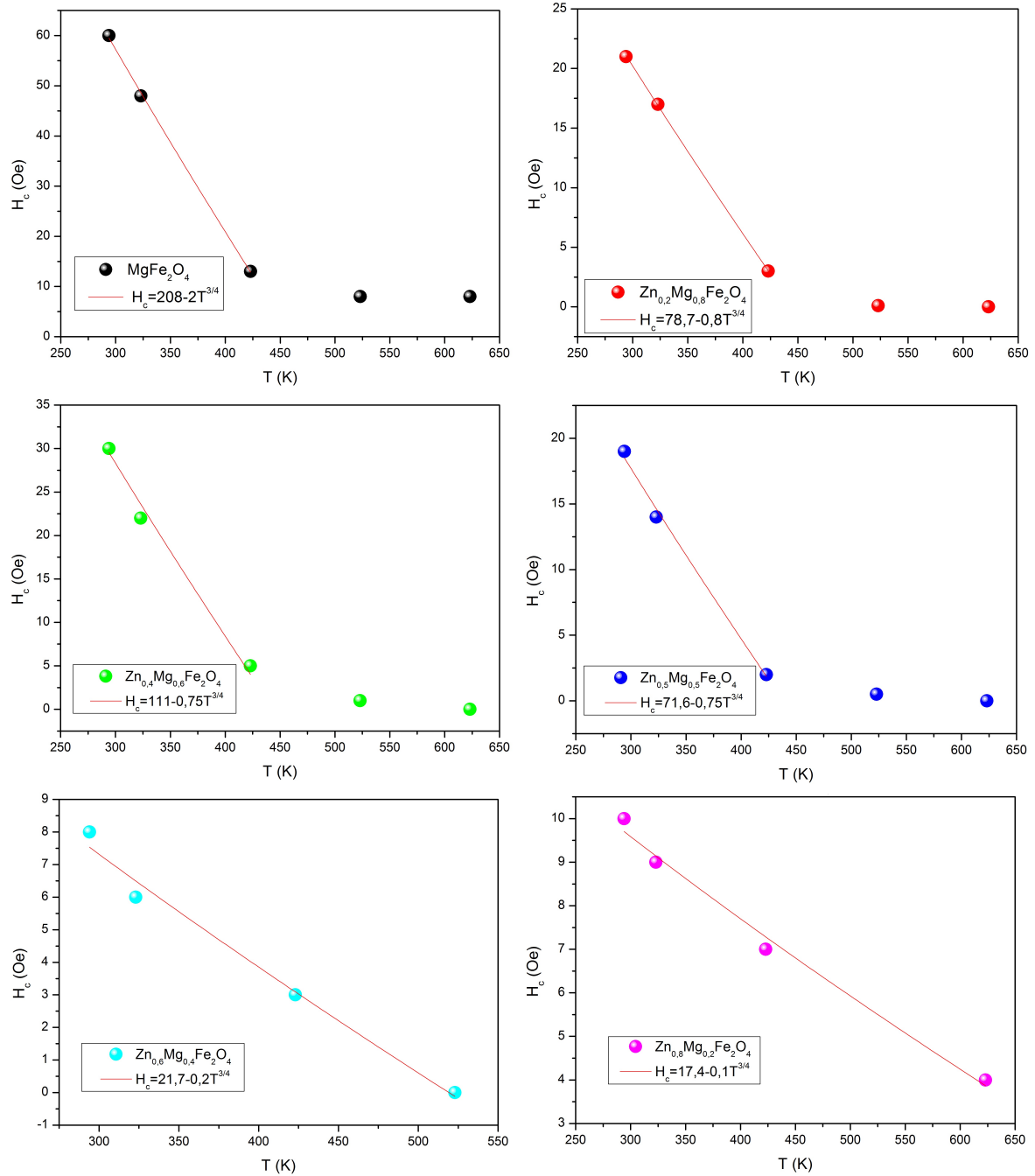


Figura 4.27: Variação do campo coercitivo da ferrita com a temperatura. A coercividade pode ser fitada com a temperatura $T^{3/4}$ como mostra a linha contínua indicando que as nanopartículas formam um sistema de partículas idênticas.

4.1.7 Plot de Henkel

Em um sistema de nanopartículas magnéticas, a forma como elas se comportam em função de um campo aplicado e da temperatura é importante para aplicações. As nanopartículas podem responder ou não de forma independente a parâmetros externos.

As interações entre as nanopartículas devem ser levadas em consideração, e podemos destacar a interação dipolar e a interação de troca “exchange” entre as nanopartículas. Essas interações podem dificultar ou favorecer a magnetização individual das nanopartículas, afetando propriedades macroscópicas como coercividade, remanência ou susceptibilidade inicial.

Para estudar as interações entre as nanopartículas magnéticas, utilizamos os gráficos de Henkel [67], que descrevem o comportamento da desmagnetização remanente $M_d(H)$ em função da magnetização remanente $M_r(H)$.

A magnetização remanente $M_r(H)$ é obtida aplicando um campo H_1 em um sistema desmagnetizado, medindo a remanência após a remoção deste campo. Em seguida, desmagnetiza-se a amostra e aplica-se um campo H_2 ligeiramente maior, repetindo o processo até se chegar a valores de H que saturam a amostra.

Para se obter a desmagnetização remanente $M_d(H)$, saturamos a amostra com um campo H positivo, retiramos o campo positivo e aplicamos um campo H_1 negativo. Desligamos o campo e medimos a remanência $M_d(H)$. Após isso, saturamos a amostra novamente com o campo H positivo, retiramos o campo e aplicamos um campo negativo H_2 com módulo maior que o primeiro campo negativo. Retiramos o campo e medimos, repetimos este processo até haver saturação com o campo negativo.

A relação entre as magnetizações $M_d(H)$ e $M_r(H)$ foi estabelecida por Wohlfarth [68] para um arranjo de partículas de domínio único, não interagentes, que invertem a magnetização por rotação coerente, dada por:

$$M_d(H) = M_r(H_{max}) - 2M_r(H) \quad (4.13)$$

onde $M_r(H_{max})$ é a magnetização remanente obtida em um ciclo de histerese convencional.

Normalizando a equação 4.13 pela magnetização remanente $M_r(H_{max})$, temos:

$$m_d(H) = 1 - 2m_r(H) \quad (4.14)$$

onde $m_d(H) = M_d(H)/M_r(H_{max})$ e $m_r(H) = M_r(H)/M_r(H_{max})$.

Este arranjo é para partículas de domínio único, não interagentes; logo, desvios desta equação são indícios de interação entre as nanopartículas ou regiões magnéticas.

Henkel [69] foi o primeiro a propor que poderíamos analisar a interação entre as nanopartículas ou regiões magnéticas através da análise de um gráfico da diferença entre

a desmagnetização e a magnetização remanescente em função do campo. Usado $\delta m(H)$ para analisar a interação magnética das partículas, temos:

$$\delta m(H) = m_d(H) - (1 - 2m_r(H)) \quad (4.15)$$

Podemos observar que o termo $(1 - 2m_r(H))$ será igual a $m_d(H)$ na ausência de interações; logo, quando $\delta M(H) \neq 0$, haverá interações. Quando os valores de $\delta M(H)$ forem positivos, indica uma presença dominante da interação de exchange entre as nanopartículas, e quando os valores forem negativos, $\delta M(H)$ indicará uma interação dipolar dominante. O plot de Henkel para as ferritas $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, com $0,0 \leq x \leq 0,5$ e mostrada nas figuras 4.28 , a 4.34.

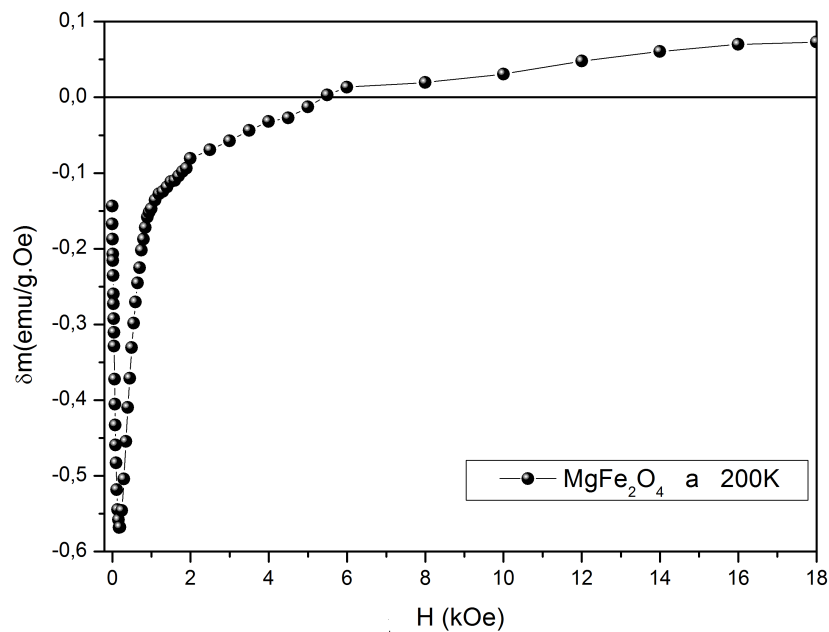


Figura 4.28: Plot de Henkel realizado na ferrita MgFe_2O_4 a 200 K

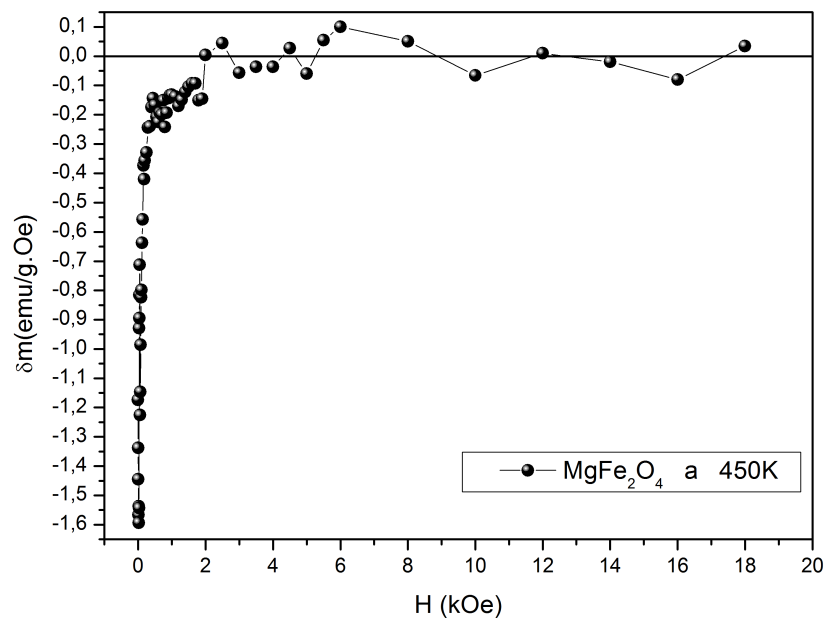


Figura 4.29: Plot de Henkel realizado na ferrita MgFe₂O₄ a 450 K

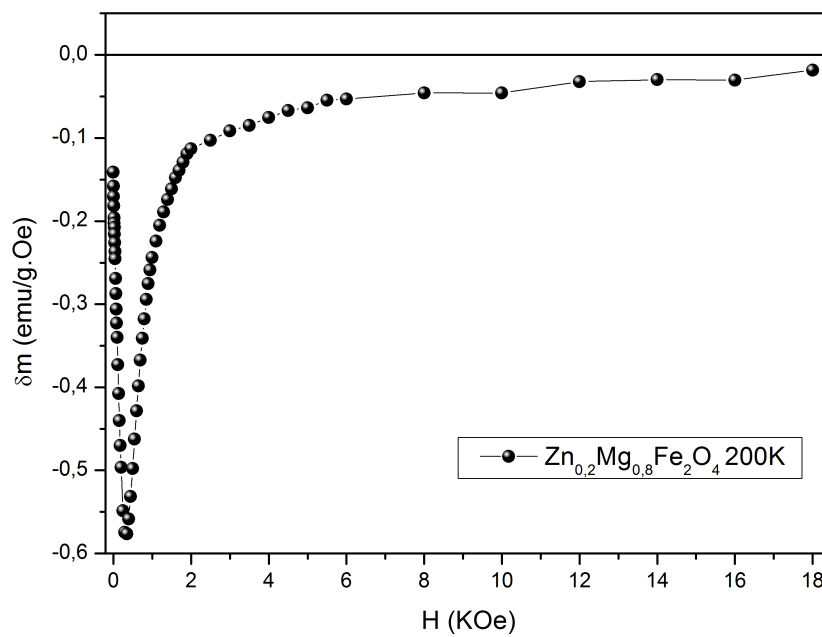
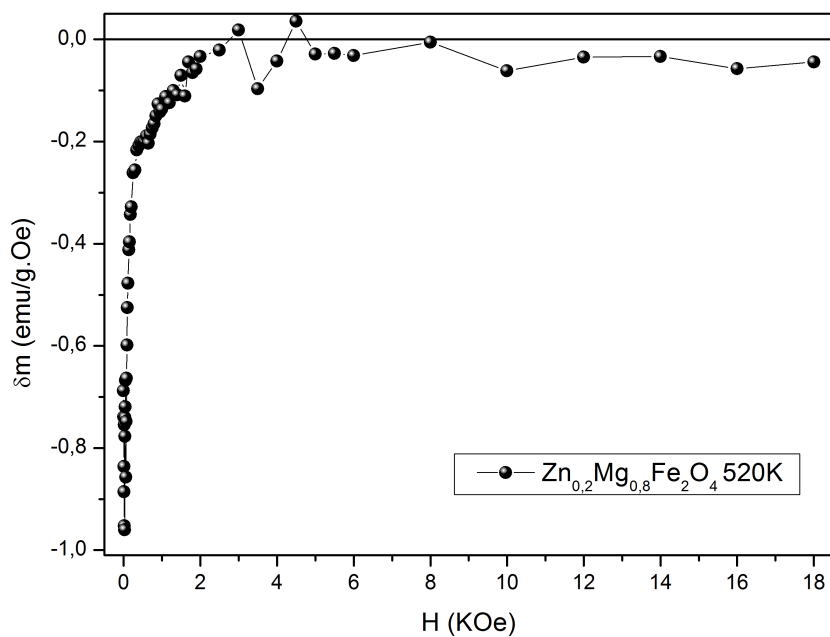
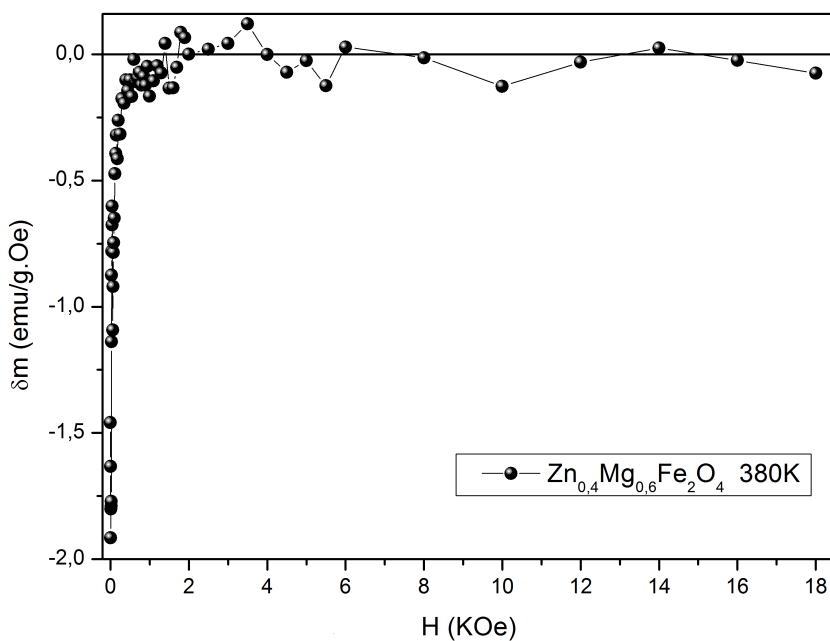


Figura 4.30: Plot de Henkel realizado na ferrita Zn_{0,2}Mg_{0,8}Fe₂O₄ a 200 K

Figura 4.31: Plot de Henkel realizado na ferrita $Zn_{0.2}Mg_{0.8}Fe_2O_4$ a 520 KFigura 4.32: Plot de Henkel realizado na ferrita $Zn_{0.4}Mg_{0.6}Fe_2O_4$ a 380 K

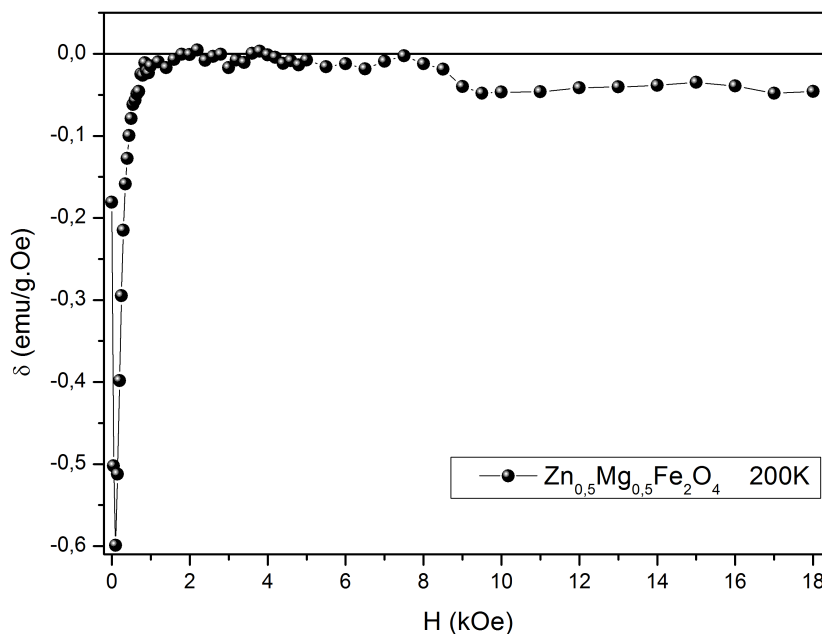


Figura 4.33: Plot de Henkel realizado na ferrita $Zn_{0.5}Mg_{0.5}Fe_2O_4$ a 200 K

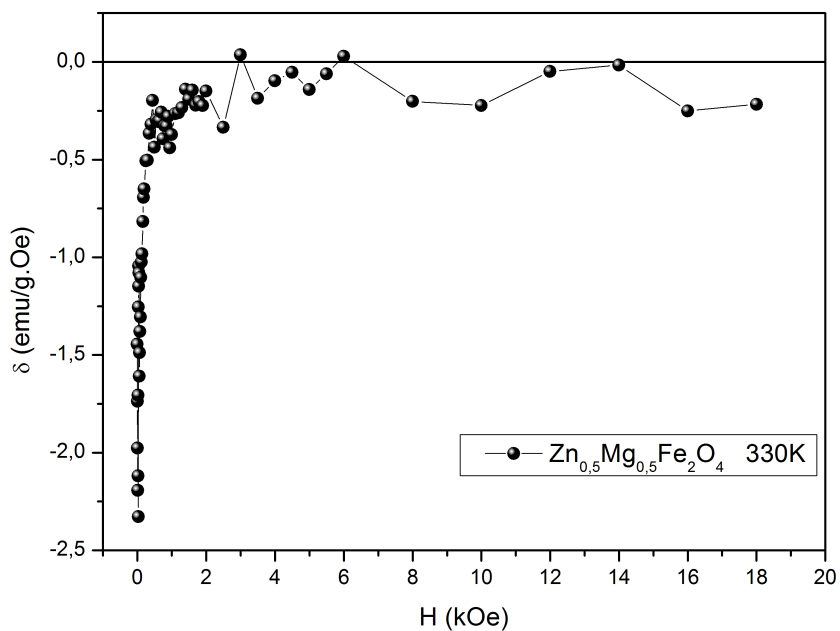


Figura 4.34: Plot de Henkel realizado na ferrita $Zn_{0.5}Mg_{0.5}Fe_2O_4$ a 330 K

Podemos observar, através dos gráficos do Plot de Henkel, que todas as partículas apresentaram um delta negativo, o que indica um efeito desmagnetizante; ou seja, a interação ente as partículas tem uma maior contribuição da interação dipolar a baixo campo.

CONCLUSÕES

Foi estudada a distribuição dos íons na estrutura cristalina e as propriedades magnéticas da ferrita de magnésio e zinco $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$, sintetizada pela reação de combustão, com as concentrações variando entre 0, $0 \leq x \leq 0,8$.

Por meio da difração de raios-X, verificamos que obtivemos a fase de espinélio das amostras, sem a presença de fases secundárias e sem tratamento térmico posterior. Realizamos a análise dos difratogramas com o método Rietveld, que demonstrou um bom ajuste entre os dados observados e os dados calculados. Os parâmetros de rede, com exceção da amostra $x = 0,2$, mostraram um aumento à medida que o magnésio era substituído por zinco.

O tamanho dos cristalitos variou de 37 nm para $x = 0,8$ e 55 nm para $x = 0,4$, mostrando que as ferritas sintetizadas por reação de combustão eram nanoestruturadas.

As Microscopias Eletrônicas de Transmissão (MET) para a ferrita com $x = 0,4$ revelaram o formato geral esférico das partículas, com uma parte coesa, indicando uma pré-sinterização, e uma parte dispersa apresentando dimensões menores. Uma análise da distribuição do tamanho das partículas mostrou que os valores médios dos diâmetros das partículas obtidas por TEM são 2,8(0,5) nm para as partículas pequenas e 40(9) nm para as grandes.

Os resultados de TEM de alta resolução confirmaram a boa cristalinidade das amostras e a preferência pela direção de crescimento das partículas no plano com índices de Miller (311).

Foi observado que os espectros Mössbauer variaram de forma sistemática à medida que o teor de Zn aumenta nas amostras. Para pequenos valores de x , foi verificado a presença de dois sextetos, correspondendo aos íons de ^{57}Fe localizados nos sítios A e B. Para valores intermediários de x $0,5 \leq x \leq 0,6$, foi observado um alargamento das linhas dos sextetos, devido à quebra da ordem magnética em função do aumento do teor de zinco.

Para grandes teores de zinco, $x=0,8$, os espectros Mössbauer exibiram um forte dubleto paramagnético, como esperado para uma fase magneticamente desordenada.

Associados a essas mudanças espectrais, foi constatado que o campo magnético hiperfino de ambos os sítios (sítios A e B) diminui com o aumento de x . Esse comportamento foi explicado pelo enfraquecimento da interação de supertroca (superexchange) entre primeiros vizinhos, uma vez que existe uma redistribuição de íons de Fe^{+3} entre os sítios A e B.

Como resultado desta redistribuição iônica, verificou-se que o Desvio Isomérico (IS), associado aos sítios A e B, apresentou comportamentos opostos no intervalo de x investigado. Os dados de Mössbauer mostraram ainda que a simetria cúbica de coordenação dos oxigênios em ambos os sítios (sítios A e B) é afetada de maneira contínua com a substituição dos íons de Mg^{2+} pelos íons de Zn^{2+} .

Infelizmente, devido ao fato da espectroscopia Mössbauer sondar apenas os íons de ferro, os dados Mössbauer não proporcionaram informações suficientes para uma completa determinação de ocupação dos sítios A e B. Assim, de forma complementar, a espectroscopia Raman foi usada para este fim.

Devido à grande diferença de massa entre os diferentes íons (Zn^{2+} , Mg^{2+} , e Fe^{3+}), foi observado um desdobramento do modo Raman A_{1g} , o que permitiu a quantificação da distribuição de cátions para as amostras estudadas. Os dados Raman evidenciaram que os íons de Fe^{3+} e Mg^{2+} são encontrados preferencialmente no sítio A, enquanto que os íons de Zn^{2+} foram encontrados no sítio B.

Desta forma, a combinação dos dados das diferentes técnicas espectroscópicas (Raman e Mössbauer) forneceu um bom protocolo para a determinação da distribuição de cátions nas ferritas cúbicas.

A caracterização magnética foi feita através das curvas de histerese das amostras, que mostraram a variação da magnetização com a quantidade de zinco, sendo que a ferrita com 40% de zinco obteve a maior magnetização. Esse aumento inicial na magnetização, seguido por uma diminuição com o acréscimo de zinco, pode ser atribuído à reorganização dos íons metálicos na rede cristalina e à interação entre os íons de ferro nos sítios da rede.

Além disso, observou-se que a magnetização remanescente e a coercividade diminuíram com o aumento do teor de zinco. Essas mudanças ressaltam a complexidade das interações magnéticas nas ferritas em função da composição química.

Analisamos a variação da magnetização com a temperatura das amostras e, através disso, obtivemos a temperatura de Curie das ferritas. Verificamos que a temperatura de Curie das ferritas diminui de forma não linear com o acréscimo de zinco. O valor obtido para a ferrita de magnésio foi de $750K$, um valor maior que a temperatura da ferrita bulk.

A curva de histerese com variação da temperatura das ferritas MgFe_2O_4 e a $\text{Zn}_{0,4}\text{Mg}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ mostra que as amostras apresentaram um decréscimo da saturação magnética, coercividade e na magnetização remanescente, devido à dependência dessas propriedades magnéticas com a temperatura. Além disso, a variação desses valores não se mostrou linear com a temperatura.

Em relação à coercividade, observamos que, devido à variação do tamanho do cristalito, dois mecanismos operam simultaneamente: para partículas menores, temos uma rotação coerente dos momentos magnéticos; para partículas maiores, o movimento das paredes de domínio é mais favorável. A dependência da temperatura na coercividade pode ser expressa em termos de $T^{3/4}$ para a ferrita, indicando que estas ferritas podem formar um sistema de partículas idênticas e não interagentes.

Estudamos a interação entre os grãos por meio do plot de Henkel, onde constatamos que a interação é predominantemente dipolar, indicando um efeito desmagnetizante nas amostras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] RESENDE, S. M. **Materiais e dispositivos eletrônicos**. 2. ed. São Paulo,: Editora Livraria da Física, 2004. Citado 3 vezes nas páginas 1, 17 e 18.
- [2] GOLDMAN, A. **Modern Ferrite Technology**. 2. ed. Pittsburgh,: Springer, 2006. 51–70 p. Citado 5 vezes nas páginas 1, 19, 22, 29 e 45.
- [3] SUGIMOTO, M. The Past, Present, and Future of Ferrites. **Journal of the American Ceramic Society**, Wiley Online Library, v. 82, n. 2, p. 269–280, dez. 2004. ISSN 00027820. Citado na página 1.
- [4] CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. 2. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2009. 1–195 p. Citado 8 vezes nas páginas 1, 6, 8, 16, 20, 25, 45 e 48.
- [5] CONTESCU, C.; PUTYERA, K. **DEKKER Encyclopedia of Nanoscience And Nanotechnology**. 2. ed. [S.l.]: Taylor & Francis Group, 2008. v. 3. 1968–1984 p. ISBN 0-8247-5055-1. Citado na página 1.
- [6] JAIN, S.; ADIGA, K.; VERNEKER, V. P. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. **Combustion and Flame**, v. 40, p. 71–79, jan. 1981. ISSN 00102180. Citado 2 vezes nas páginas 2 e 24.
- [7] JÚNIOR, A. F. et al. Synthesis of nanoparticles of $Co_xFe_{(3-x)}O_4$ by combustion reaction method. **Journal of magnetism and magnetic materials**, Elsevier, v. 308, n. 2, p. 198–202, 2007. Citado na página 2.
- [8] FUMO, D. A. et al. Combustion synthesis of iron-substituted strontium titanate perovskites. **Materials Research Bulletin**, v. 32, n. 10, p. 1459–1470, out. 1997. ISSN 00255408. Citado na página 2.
- [9] YAN, C.-H. et al. Nanophased $CoFe_2O_4$ prepared by combustion method. **Solid State Communications**, v. 111, n. 5, p. 287–291, jul. 1999. ISSN 00381098. Citado na página 2.
- [10] BUSCA, G. et al. IR study of alkene allylic activation on magnesium ferrite and alumina catalysts. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 92, n. 23, p. 4687, 1996. ISSN 0956-5000. Citado 2 vezes nas páginas 2 e 19.
- [11] GUSMANO, G. et al. Thick films of $MgFe_2O_4$ for humidity sensors. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 56, n. 1-4, p. 589–599, jan. 1996. ISSN 09240136. Citado 2 vezes nas páginas 2 e 19.

- [12] LIU, Y.-L. et al. Simple synthesis of $MgFe_2O_4$ nanoparticles as gas sensing materials. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 107, n. 2, p. 600–604, jun. 2005. ISSN 09254005. Citado 2 vezes nas páginas 2 e 19.
- [13] KALEDOVÁ, A.; VESELÝ, D. Needle-shaped anticorrosion pigments based on the ferrites of zinc, calcium and magnesium. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 54, n. 1, p. 3–15, 2007. ISSN 0003-5599. Citado 2 vezes nas páginas 2 e 19.
- [14] PRADEEP, a.; PRIYADHARSINI, P.; CHANDRASEKARAN, G. Sol-gel route of synthesis of nanoparticles of $MgFe_2O_4$ and XRD, FTIR and VSM study. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 320, n. 21, p. 2774–2779, nov. 2008. ISSN 03048853. Citado 2 vezes nas páginas 2 e 19.
- [15] HOFFMANN, M. R. et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69–96, jan. 1995. ISSN 0009-2665. Citado 2 vezes nas páginas 2 e 19.
- [16] SATO, T. et al. The development of anticancer agent releasing microcapsule made of ferromagnetic amorphous flakes for intratissue hyperthermia. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 29, n. 6, p. 3325–3330, 1993. ISSN 00189464. Citado 2 vezes nas páginas 2 e 19.
- [17] SILVA, M. S. **Estudo das propriedades magneticas das ferritas $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$** . 71p p. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Goiás, Goiânia; UFG,, 2010. Citado 5 vezes nas páginas 2, 23, 24, 25 e 29.
- [18] GUIMARAES, A. **MAGNETISMO E RESSONANCIA MAGNETICA EM SOLIDOS**. [S.l.]: EDUSP, 1998. ISBN 9788531409462. Citado 4 vezes nas páginas 4, 9, 12 e 13.
- [19] CALLISTER, W. D. **Fundamento da Engenharia dos Materiais**. 8. ed. Rio de Janeiro,: LTD, 2004. 547–573 p. ISBN 9788521621249. Citado 2 vezes nas páginas 7 e 46.
- [20] HENRY, W. E. Spin Paramagnetism of Cr^{+++} , Fe^{+++} , and Gd^{+++} at Liquid Helium Temperatures and in Strong Magnetic Fields. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 88, p. 559–562, Nov 1952. Citado na página 10.
- [21] REDDY, C. V. G.; MANORAMA, S. V.; RAO, V. J. Preparation and characterization of ferrites as gas sensor materials. **Journal of Materials Science Letters**, Springer Science + Business Media, v. 19, n. 9, p. 775–778, 2000. ISSN 0261-8028. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 19.
- [22] MANSOUR, S. F. Frequency and Composition Dependence on the Dielectric Properties for Mg-Zn Ferrite. **Egyptian Journal of Solids**, v. 28, n. 2, p. 263–273, 2005. Citado na página 19.
- [23] KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics**. New York,: John Wiley and Sons, 1976. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 47.
- [24] O'HANDLEY, R. C. **Modern Magnetic Materials**. New York,: Wiley-Interscience Publication John Wiley & Sons, 2000. 123–130 p. ISBN 978-0-471-15566-9. Citado 3 vezes nas páginas 6, 21 e 46.

- [25] YAFET, Y.; KITTEL, C. Antiferromagnetic Arrangements in Ferrites. **Physical Review**, v. 87, n. 2, p. 290–294, jul. 1952. ISSN 0031-899X. Citado 3 vezes nas páginas 20, 45 e 46.
- [26] SILVA, S. W. et al. Raman study of cations distribution in $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ nanoparticles. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 14, n. 4, p. 798, mar. 2012. ISSN 1388-0764. Citado 5 vezes nas páginas 20, 23, 26, 37 e 40.
- [27] SATTAR, A. A. et al. Magnetic Properties of Cu–Zn Ferrites Doped with Rare Earth Oxides. **physica status solidi (a)**, WILEY-VCH Verlag, v. 171, n. 2, p. 563–569, 1999. ISSN 1521-396X. Citado na página 20.
- [28] ALVAREZ, G. et al. Yafet-Kittel-type magnetic ordering in $Ni_{0.35}Zn_{0.65}Fe_2O_4$ ferrite detected by magnetosensitive microwave absorption measurements. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Elsevier BV, v. 322, n. 3, p. 348–352, fev. 2010. ISSN 0304-8853. Citado na página 22.
- [29] JOSHI, H. H.; RAO, S. N.; KULKARNI, R. G. The magnetic properties of the $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ system. **Journal of Materials Science Letters**, v. 4, n. 10, p. 1249–1251, out. 1985. ISSN 0261-8028. Citado na página 20.
- [30] JOSHI, H. H.; KULKARNI, R. G. Susceptibility, magnetization and Mössbauer studies of the Mg-Zn ferrite system. **Journal of Materials Science**, v. 21, n. 6, p. 2138–2142, jun. 1986. ISSN 0022-2461. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 29.
- [31] CHANDRASEKARAN, G.; Nimy Sebastian, P. Magnetic study of $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ mixed ferrites. **Materials Letters**, v. 37, n. 1-2, p. 17–20, set. 1998. ISSN 0167577X. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 29.
- [32] PATIL, S. H. et al. Effect of sintering on the magnetization behaviour of $Mg_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ system. **Bulletin of Materials Science**, v. 14, n. 5, p. 1225–1230, out. 1991. ISSN 0250-4707. Citado na página 21.
- [33] MAZEN, S. a.; MANSOUR, S. F.; ZAKI, H. M. Some physical and magnetic properties of Mg-Zn ferrite. **Crystal Research and Technology**, v. 38, n. 6, p. 471–478, jun. 2003. ISSN 02321300. Citado na página 22.
- [34] GISMELSEED, A. M. et al. Structure and magnetic properties of the $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ ferrites. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 217, p. 12138, mar. 2010. ISSN 1742-6596. Citado na página 22.
- [35] SILVA, S. W. da et al. Effect of the Zn content in the structural and magnetic properties of $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ mixed ferrites monitored by Raman and Mössbauer spectroscopies. **Journal of Applied Physics**, v. 107, n. 9, p. 09B503, 2010. ISSN 00218979. Citado 3 vezes nas páginas 26, 37 e 40.
- [36] PATTERSON, A. L. The scherrer formula for x-ray particle size determination. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 56, p. 978–982, Nov 1939. Citado na página 28.
- [37] BLEICHER, L.; SASAKI, J. M.; SANTOS, C. O. P. Development of a graphical interface for the Rietveld refinement program *DBWS*. **Journal of Applied Crystallography**, v. 33, n. 4, p. 1189, Aug 2000. Citado na página 28.

- [38] SEPELAK, V. et al. Evolution of structure and magnetic properties with annealing temperature in nanoscale high-energy-milled nickel ferrite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 257, n. 2–3, p. 377 – 386, 2003. ISSN 0304-8853. Citado na página 32.
- [39] CHIKAZUMI, S. **The Physics of Ferromagnetism**. 2. ed. [S.l.]: OXFORD UNIVERSITY PRESS, 2009. ISBN 978-0-19-956481-1. Citado 3 vezes nas páginas 14, 32 e 53.
- [40] NIKAM, D. S. et al. Cation distribution, structural, morphological and magnetic properties of $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x = 0 - 1$) nanoparticles. **RSC Advances**, The Royal Society of Chemistry, v. 5, p. 2338–2345, 2015. Citado na página 32.
- [41] SICKAFUS, K. E.; WILLS, J. M.; GRIMES, N. W. Structure of Spinel. **Journal of the American Ceramic Society**, American Ceramics Society, v. 82, n. 12, p. 3279–3292, 1999. ISSN 1551-2916. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 33.
- [42] FUMO, D.; MORELLI, M.; aES, A. S. Combustion synthesis of calcium aluminates. **Materials Research Bulletin**, v. 31, n. 10, p. 1243–1255, out. 1996. ISSN 00255408. Citado na página 35.
- [43] SRIVASTAVA, C.; SHRINGI, S.; SRIVASTAVA, R. Mössbauer study of relaxation phenomena in zinc-ferrous ferrites. **Physical Review B**, v. 14, n. 5, p. 2041–2050, set. 1976. ISSN 0556-2805. Citado na página 38.
- [44] HAMEDOUN, M.; BENYOUSSEF, A.; BOUSMINA, M. Magnetic properties and phase diagram of $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$: High-temperature series expansions. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 322, n. 21, p. 3227–3235, nov. 2010. ISSN 03048853. Citado na página 38.
- [45] SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, n. 5, p. 751–767, Sep 1976. Citado na página 39.
- [46] NAKAGOMI, F. et al. Influence of the Mg-content on the cation distribution in cubic $Mg_xFe_{3-x}O_4$ nanoparticles. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, n. 9, p. 2423–2429, set. 2009. ISSN 00224596. Citado 2 vezes nas páginas 41 e 44.
- [47] SEONG, M. J.; HANNA, M. C.; MASCARENHAS, A. Composition dependence of Raman intensity of the nitrogen localized vibrational mode in $GaAs_{1-x}N_x$. **Applied Physics Letters**, v. 79, n. 24, p. 3974, 2001. ISSN 00036951. Citado na página 41.
- [48] VERBLE, J. Temperature-dependent light-scattering studies of the Verwey transition and electronic disorder in magnetite. **Physical Review B**, 52365248, v. 9, n. 12, p. 5236–5248, jun. 1974. ISSN 0556-2805. Citado na página 41.
- [49] DEGIORGI, L.; BLATTER-MÖRKE, I.; WACHTER, P. Magnetite: Phonon modes and the Verwey transition. **Physical Review B**, v. 35, n. 11, p. 5421–5424, abr. 1987. ISSN 0163-1829. Citado na página 41.
- [50] GRAVES, P.; JOHNSTON, C.; CAMPANIELLO, J. Raman scattering in spinel structure ferrites. **Materials Research Bulletin**, v. 23, n. 11, p. 1651–1660, nov. 1988. ISSN 00255408. Citado na página 41.

- [51] SHEBANOVA, O. N.; LAZOR, P. Raman spectroscopic study of magnetite $FeFe_2O_4$: a new assignment for the vibrational spectrum. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 174, n. 2, p. 424–430, set. 2003. ISSN 00224596. Citado na página 41.
- [52] WANG, Z. et al. High pressure Raman spectroscopy of spinel-type ferrite $ZnFe_2O_4$. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 64, n. 12, p. 2517–2523, dez. 2003. ISSN 00223697. Citado na página 41.
- [53] PUSEP, Y. A. et al. Spectroscopy of the optical vibrational modes in GaAs/ $Al_xGa_{1-x}As$ heterostructures with monolayer-wide $Al_xGa_{1-x}As$ barriers. **Physical Review B**, American Physical Society, v. 52, p. 2610–2618, Jul 1995. Citado na página 41.
- [54] UPADHYAY, C. Cation distribution in nanosized Ni-Zn ferrites. **Journal of Applied Physics**, v. 95, n. 10, p. 5746, 2004. ISSN 00218979. Citado na página 42.
- [55] CHOI, E. J.; AHN, Y.; SONG, K.-C. Mössbauer study in zinc ferrite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 301, n. 1, p. 171–174, jun. 2006. ISSN 03048853. Citado na página 42.
- [56] FRANCO, A.; SILVA, F. C. e. High temperature magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles. **Applied Physics Letters**, 2010., v. 96, n. 17, p. 172505, 2010. ISSN 00036951. Citado 2 vezes nas páginas 46 e 52.
- [57] OUNNUNKAD, S.; WINOTAI, P.; PHANICHPHANT, S. Cation distribution and magnetic behavior of $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ceramics monitored by Mössbauer Spectroscopy. **Journal of Electroceramics**, v. 16, n. 4, p. 363–368, jul. 2006. ISSN 1385-3449. Citado na página 46.
- [58] CHOODAMANI, C. et al. Structural and magnetic studies of $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ nanoparticles prepared by a solution combustion method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 578, n. 0, p. 103–109, 2013. ISSN 0925-8388. Citado na página 47.
- [59] TOPKAYA, R.; BAYKAL, A.; DEMIR, A. Yafet–Kittel-type magnetic order in Zn-substituted cobalt ferrite nanoparticles with uniaxial anisotropy. **Journal of Nanoparticle Research**, Springer Netherlands, v. 15, n. 1, 2012. ISSN 1388-0764. Citado na página 47.
- [60] TANG, Z. et al. Size-dependent Curie temperature in nanoscale $MnFe_2O_4$ particles. **Physical Review Letters**, v. 67, n. 25, p. 3602–3605, dez. 1991. ISSN 0031-9007. Citado na página 48.
- [61] SHENKER, H. Magnetic Anisotropy of Cobalt Ferrite ($Co_{1.01}Fe_{2.00}O_{3.62}$) and Nickel Cobalt Ferrite ($Ni_{0.72}Fe_{0.20}Co_{0.08}Fe_2O_4$). **Physical Review**, American Physical Society, v. 107, p. 1246–1249, Sep 1957. Citado na página 56.
- [62] TACHIKI, M. Origin of the Magnetic Anisotropy Energy of Cobalt Ferrite. **Progress of Theoretical Physics**, v. 23, n. 6, p. 1055–1072, 1960. Citado na página 56.
- [63] VÁZQUEZ-VÁZQUEZ, C. et al. Finite size and surface effects on the magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles. **Journal of Nanoparticle Research**, Springer Netherlands, v. 13, n. 4, p. 1663–1676, 2011. ISSN 1388-0764. Citado na página 57.

- [64] MAEHARA, T. et al. Heating of Ferrite Powder by an AC Magnetic Field for Local Hyperthermia. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 41, n. Part 1, No. 3A, p. 1620–1621, mar. 2002. ISSN 0021-4922. Citado na página 57.
- [65] FRANCO, A.; SILVA, M. S. High temperature magnetic properties of magnesium ferrite nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 109, n. 7, p. –, 2011. Citado na página 57.
- [66] GARCÍA-OTERO, J.; GARCÍA-BASTIDA, A. J.; RIVAS, J. Influence of temperature on the coercive field of non-interacting fine magnetic particles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 189, n. 3, p. 377–383, nov. 1998. ISSN 03048853. Citado na página 57.
- [67] GARCÍA-OTERO; PORTO; RIVAS. Henkel plots of single-domain ferromagnetic particles. **Journal of Applied Physics**, v. 87, n. 10, p. 7376–7381, 2000. Citado na página 59.
- [68] WOHLFARTH, E. P. Relations between Different Modes of Acquisition of the Remanent Magnetization of Ferromagnetic Particles. **Journal of Applied Physics**, v. 29, n. 3, p. 595–596, 1958. Citado na página 59.
- [69] HENKEL, O. Remanenzverhalten und Wechselwirkungen in hartmagnetischen Teilchenkollektiven. **physica status solidi (b)**, WILEY-VCH Verlag, v. 7, n. 3, p. 919–929, 1964. ISSN 1521-3951. Citado na página 59.
- [70] RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65–71, Jun 1969. Citado na página 74.
- [71] CRYSTALLOGRAPHY, I. U. of. **The Rietveld Method (International Union of Crystallography Monographs on Crystallography)**. [S.l.]: Oxford University Press, 1995. Citado 2 vezes nas páginas 74 e 76.

APÊNDICES

REFINAMENTO RIETVELD

A.1 Método de Rietveld

Em 1966 Hugo Rietveld para contornar um problema com a resolução de uma estrutura cristalina por difração de nêutrons por pó e conseguir extrair mais informação, propôs modulá-los usando uma função Gaussiana a partir do método dos mínimos quadrados [70] [71].

Os refinamentos de mínimos quadrados são realizados até o melhor ajuste ser obtido entre todo o padrão de difração observado a partir do pó e um padrão calculado com base nos modelos, simultaneamente, refinados para: a estrutura do cristal, efeitos óticos da difração, fatores instrumentais, e outras características da amostra (como parâmetros de rede) que sejam de interesse e possam ser modeladas [71].

A.1.0.1 Descrição Matemática do método Rietveld

O melhor ajuste do difratograma é obtido pelo método dos mínimos quadrados a partir da minimização do resíduo S_y dado por:

$$S_y = \sum_{i=1}^n \omega_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (\text{A.1})$$

onde, y_i é a intensidade observada no i -ésimo passo, y_{ci} é a intensidade calculada para o i -ésimo passo e $\omega_i = 1/y_i$.

A expressão para o cálculo da intensidade, utilizada pelo método de Rietveld é dada por

$$y_i = \phi_{rsi} \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_{h\phi} J_{h\phi} Lp_{h\phi} |F(hkl)_{\phi}|^2 G_{h\phi i} a_{h\phi i} P_{h\phi i} + y_{bi} \quad (\text{A.2})$$

onde ϕ_{rsi} é a correção da rugosidade superficial no ponto i , S_{ϕ} é o fator de escala, $J_{h\phi}$ é a multiplicidade da reflexão h , $Lp_{h\phi}$ é o fator de Lorentz e de polarização, $F(hkl)_{\phi}$ é o

fator de estrutura, $G_{h\phi}$ e $a_{h\phi}$ são, respectivamente, os valores da função de perfil e da função assimetria no i -ésimo ponto, $P_{h\phi}$ é a função para corrigir a orientação preferencial, e y_{bi} a intensidade da radiação de fundo no i -ésimo ponto. Nessa equação considera-se que apenas um pico de Bragg contribui para a intensidade nesse ponto. O somatório em ϕ leva em consideração todas as fases presentes na amostra e o somatório em $h\phi$ leva em consideração a superposição de picos de todas as fases.

A.1.0.2 Função pseudo-Voigt

Varias funções foram propostas para ajustar o perfil dos picos de difração. Uma delas é a função Voigt, que resulta de uma convolução analítica de uma função Gaussiana e uma Lorentziana. Esta função varia de uma Lorentziana pura para uma tipo Gaussiana e depende da proporção das larguras componentes. A função normalizada tem a forma

$$V(x, \tau_L, \tau_G) = L\left(\frac{x}{\tau_L}\right) \cdot G\left(\frac{x}{\tau_G}\right), \quad (\text{A.3})$$

onde L é a função Lorentziana com largura a meia altura (FWHM) de τ_L , G é a função Gaussiana com FWHM de τ_G , e $x = \Delta 2\theta$. A função Voigt permite o refinamento de uma combinação de parâmetros, que determinam a fração de componentes Lorentziana e Gaussiana necessários para ajustar um perfil observado. A Voigt, embora simétrica, permite uma variação flexível dos dois perfis mais comuns variando desde Gaussiana e a Lorentziana. A função que, de fato, iremos usar em nosso refinamento e conhecida como pseudo-Voigt, mas os parâmetros da largura em Gauss e Lorentz permitem relacionar os alargamentos com as características físicas de cada fase cristalina a ser refinada.

A.1.0.3 Índice de refinamento do método Rietveld

Durante o refinamento de Rietveld ajustamos os parâmetros refináveis até a residual (equação A.1) ser minimizada de alguma forma, ou seja, até o “melhor ajuste” ser obtido. Para julgar se o refinamento está satisfatório e o momento de pará-lo, temos alguns indicadores, reportados a cada ciclo, que os usuários do método desenvolveram (R-valores) a partir de adaptações da cristalografia de monocristais.

Os R's que mais se aproximam dos R-valores da literatura de monocristais, são “R-Bragg” e “R-fator de estrutura” (equações A.4 e A.5, respectivamente), que são tendenciosos a favor do modelo usado pois são baseados em intensidades de Bragg deduzidas a partir do modelo. São úteis, porque são insensíveis aos desajustes no padrão que não envolvam as intensidades de Bragg da fase a ser modelada.

$$R_B = \frac{\sum_k |I_K(obs) - I_K(calc)|}{\sum_K I_K(obs)} \quad (\text{A.4})$$

$$R_F = \frac{\sum_k |(I_K(obs))^{1/2} - (I_K(calc))^{1/2}|}{\sum_K (I_K(obs))^{1/2}} \quad (\text{A.5})$$

em que I_K e a intensidade atribuída a K-ésima reflexão de Bragg ao fim dos ciclos do refinamento. Como a intensidade integrada esta relacionada com a estrutura cristalina, esse é o índice de interesse para se avaliar a qualidade do modelo refinado da estrutura cristalina. De um ponto de vista puramente matemático, temos ainda o “R- padrão” e o “R- padrão ponderado” (equações A.6 e A.7, respectivamente), onde o ultimo é o mais significativo pois o numerador é o residual sendo minimizado, por esse motivo é o melhor indicador do progresso do refinamento.

$$R_p = \frac{|\sum y_i - y_{ci}|}{\sum y_i} \quad (\text{A.6})$$

$$R_{\omega p} = \left\{ \frac{\sum \omega_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum \omega_i (y_i)^2} \right\}^{1/2} \quad (\text{A.7})$$

Esse é o índice que deve ser analisado para verificar se o refinamento esta convergindo.

Se $R_{\omega p}$ esta diminuindo, então o refinamento esta sendo bem sucedido. No final do refinamento ele não deve estar mais variando, significando que o mínimo já foi atingido. Mas um outro critério numérico útil é o goodness of fit, χ^2 , que deve estar próximo de 1,00 significando que nada mais pode ser melhorado [71].

$$\chi^2 = \left\{ \frac{S_y}{N - P} \right\}^{1/2} = \frac{R_{\omega p}}{R_e} \quad (\text{A.8})$$

sendo N o numero de pontos efetivamente sendo utilizados no refinamento, e P o numero de parâmetros refinados, onde

$$R_e = R_{esperado} = \left\{ \frac{N - P}{\sum \omega_i y_i^2} \right\}^{1/2} \quad (\text{A.9})$$

O critério numérico é importante para a avaliação quantitativa do fim, enquanto o gráfico se faz necessário para uma visão geral, por ser fácil notar erros grosseiros ou omissões.

São refinados determinados parâmetros de modo a ajustar as intensidades, a sequencia escolhida para o refinamento é fundamental para bons resultados. No caso deste trabalho a seguinte sequencia de parâmetros de refinamento foi utilizada:

- Linha de base (background)
- Fator de escala
- Parâmetros da largura a meia altura (- FWHM)

- Parâmetros de rede
- Coordenadas atômicas fracionárias
- Temperatura Isotrópica
- Direção preferencial
- Novamente parâmetros da largura a meia altura (- FWHM).

ANEXOS

ANEXO

1

ARTIGOS PUBLICADOS

High temperature magnetic properties of magnesium ferrite nanoparticles

A. Franco, Jr.^{a)} and M. S. Silva

Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, C.P. 131, 74001-970 Goiânia, Goiás, Brazil

(Presented 17 November 2010; received 30 August 2010; accepted 2 November 2010; published online 18 March 2011)

Magnetic properties such as Curie temperature (T_C), saturation magnetization (M_s), remanent magnetization (M_r), and coercivity (H_c) of nanoparticles of magnesium ferrites (MgFe_2O_4) were studied in a broad range of temperatures varying from room temperature to 800 K. The magnetization decreases with increasing temperature, approaching 0 at ~ 750 K. The Curie temperature, determined by means of the inverse susceptibility versus temperature, was ~ 738 K. The saturation magnetization, coercivity, and remanence decreased with increasing temperature, being close to 0 at temperatures near T_C . However, for temperatures 100 K above room temperature, these magnetic properties were still the same as those at room temperature. The coercivity temperature dependence could be expressed in terms of $T^{3/4}$, indicating that MgFe_2O_4 nanoparticles may form a system of random and noninteracting identical particles. The results are discussed in terms of interparticle interactions induced by the thermal fluctuations, cation distribution, and other imperfections that exert fields on Mg^{2+} ions that could increase with temperature. © 2011 American Institute of Physics. [doi:10.1063/1.3536790]

Magnesium ferrite (MgFe_2O_4) materials have a wide range of technological applications. Aside from the applications of its magnetic properties,^{1,2} it is used as a heterogeneous catalyst,² adsorption and humidity sensor,^{3,4} and oxygen sensor and also for its photoelectrical properties.¹ It has also been reported that magnesium ferrite is more applicable in achieving local hyperthermia when compared to other ferrites.⁵ Most of these physical properties require temperatures higher than room temperature, for example, medical application where magnetocaloric properties can achieve local hyperthermia, e.g., at cancer sites.⁵ Further, a large number of these applications depends on preparing these ferrites in nanoparticle form; actually the nanoparticles can have enhanced saturation magnetization⁶ compared to bulk ferrites. Particularly, it is the distribution of the cations among the spinel tetrahedral (A-site) and octahedral (B-site) sites that determine many of the magnetic properties, and this distribution is strongly dependent on the form factor of the spinels, the shape and size of the nanoparticles, and the thermal history of sample preparation as well.^{6–10}

In the bulk, magnesium ferrite is a mixed ferrite that crystallizes with the cubic spinel structure, $a = 0.8366$ nm, space group $Fd\bar{3}m$ (JCPDS PDF #73-2211). The structural formula of magnesium ferrites is often written as $(\text{Mg}_{1-\delta}\text{Fe}_\delta)[\text{Mg}_\delta\text{Fe}_{2-\delta}]\text{O}_4$, where the parentheses and square brackets denote sites of tetrahedral (A-site) and octahedral (B-site) coordination, respectively, and δ represents the degree of inversion; i.e., the fraction of the A-sites occupied by Fe^{3+} cations. If $\delta = 1$, the structure is called inverse spinel; if $\delta = 0$, the structure is called normal spinel otherwise it is called mixed spinel. Actually if the MgFe_2O_4 structure were completely inverse, its net magnet moment would be zero because the magnetic moment of Mg^{2+} ion is zero. However, it is known that the structure of magnesium ferrite

is partially inverse spinel, with 0.1 of Mg^{2+} ions and 1.1 of Fe^{3+} ions distributed over the A- and B-sites in the following way (per unit molecule), $(\text{Mg}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\uparrow)[\text{Mg}_{0.9}\text{Fe}_{1.1}\downarrow]\text{O}_4$. Assuming that each Fe^{3+} ion contributes with $5 \mu_B$, the A-site moment becomes $0.9 \times 5 \mu_B = 4.5 \mu_B$ and the B-site moment $1.1 \times 5 \mu_B = 5.5 \mu_B$, giving an expected net moment $1.0 \mu_B$. This agrees well with the experimental value of $1.1 \mu_B$. Thus, if the degree of inversion varies from the bulk value ($\delta = 0.9$) the net magnetic moment will too.

Most of the magnesium ferrites' magnetic properties have been studied in a broad range of temperatures, varying from room temperature to as low as 4 K. For instance, for MgFe_2O_4 nanoparticles (crystallites size ~ 42 nm) prepared by the combustion reaction method,⁶ the saturation magnetization, $M_s \sim 48$ and 32 emu/g at 4 K and room temperature, respectively. Note that M_s is about 50% higher when compared to the bulk MgFe_2O_4 (~ 35 emu/g^{11,12} at 4 K). Nevertheless the most technological application of these ferrites is either at or above room temperature. Therefore the present paper shows the study, which has been made on the magnetic properties at a broad range of temperature varying from room temperature to as high as 800 K of MgFe_2O_4 nanoparticles prepared by combustion reaction.

Therefore, MgFe_2O_4 nanoparticles powders were synthesized by the combustion reaction method without subsequent calcination steps.⁶ All reagents [iron nitrate $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, cobalt nitrate $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and urea $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ as fuel] were of analytical grade and were manipulated in air without the protection of nitrogen or inert gas. The x-ray diffraction analysis showed a pure cubic structure, ($a = 0.8397$ nm) and the crystallite size measured by the Scherrer equation was 42 ± 8 nm. The inset on the upper-right-hand side of Fig. 1 shows the transmission electron microscopy (TEM) image; the particles are distributed in irregular and rough spherical morphology with a broad particle size distribution of 45 ± 12 nm. The magnetic properties measurements were carried out by using a vibrating sample magnetometer with high temperature

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: franco@if.ufg.br.

Raman study of cations' distribution in $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles

S. W. da Silva · F. Nakagomi · M. S. Silva ·
 A. Franco Jr · V. K. Garg · A. C. Oliveira ·
 P. C. Morais

Received: 19 September 2011 / Accepted: 25 February 2012 / Published online: 14 March 2012
 © Springer Science+Business Media B.V. 2012

Abstract In a complementary way, Raman and Mössbauer spectroscopy were successfully employed to assess the cations' distribution among the tetrahedral (*A*-site) and octahedral (*B*-site) sites of non-sized $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) cubic ferrite structure, synthesized by combustion reaction method. Nanoparticles with little change in size distributions, in the 40 nm ($x = 0.0$) up to 42 nm ($x = 1.0$) were obtained. Mössbauer data indicated that as the Zn-content (x) increases in the range $0 \leq x \leq 1$, the Fe^{3+} ion monotonically increases (decreases) the *A*-site (*B*-site) occupancy up to nearly equal values at the highest end x value. Analysis of the Raman data, however, confirms that the three highest energy modes around 650, 668 and 710 cm^{-1} are assigned to Zn–O (*B*-site), Fe–O (*A*-site) and Mg–O (*A*-site) vibrations, respectively. Additionally, in agreement with the Mössbauer data, the Raman data show that as the Zn-content (x) increases in the range $0 \leq x \leq 1$,

the occupancy of *A*-sites by Mg^{2+} ions monotonically reduces with concomitant increase of *A*- and *B*-sites occupancy by Fe^{3+} and Zn^{2+} ions, respectively. Indeed, combination of the two sets of spectroscopic data (Raman and Mössbauer) provides an effective protocol for assessing the cations' distribution within the crystal structure of nanosized quaternary cubic ferrite samples running for instance from $[\text{Fe}_{0.42}^{3+}\text{Mg}_{0.58}^{2+}]^A [\text{Zn}_{0.20}^{2+}\text{Mg}_{0.22}^{2+}\text{Fe}_{1.58}^{3+}]^B \text{O}_4^{2-}$ at $x = 0.2$ up to $[\text{Fe}_{1.0}^{3+}]^A [\text{Zn}_{0.60}^{2+}\text{Mg}_{0.40}^{2+}\text{Fe}_{1.0}^{3+}]^B \text{O}_4^{2-}$ at $x = 0.6$.

Keywords Raman spectroscopy · Cubic ferrite · Magnetic nanoparticles · Cation' distribution · Mössbauer spectroscopy

Introduction

The crystal structure of cubic ferrites ($M\text{Fe}_2\text{O}_4$; $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Zn}, \dots$) consist of a face centered cubic (fcc) lattice of oxygen anions within which cations (Fe^{3+} and M^{2+}) occupy tetrahedral (*A*-sites) and octahedral (*B*-sites) interstitial sites arranged in two possible extreme patterns: normal and inverse. In the normal cubic ferrite structure, the *A*-sites are occupied exclusively by M^{2+} cations while the *B*-sites are occupied exclusively by Fe^{3+} cations. In bulk form ZnFe_2O_4 is a typical normal-like cubic ferrite with all Fe^{3+} ions on *B*-sites and all Zn^{2+} ions on *A*-sites (O'Neill 1992). In the inverse cubic ferrite

Nanoparticles with little change in size distributions, in the 40 ($x = 0.0$) up to 42.

S. W. da Silva (✉) · F. Nakagomi ·
 V. K. Garg · A. C. Oliveira · P. C. Morais
 Instituto de Física, Universidade de Brasília, C.P. 04455,
 Brasília, DF 70919-970, Brazil
 e-mail: swsilva@unb.br

M. S. Silva · A. Franco Jr
 Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás,
 Goiânia, GO 74001-970, Brazil

Enhanced Magnetic Properties of Zn Substituted Mg Ferrite

Geovani Ferreira Barbosa^{1,2}, Fernando Luis de Araujo Machado¹, Alexandre Ricalde Rodrigues¹,
Marcelo S. Silva³, and Adolfo Franco, Jr.³

¹Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901, Recife, Pernambuco, Brazil

²Departamento de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal Rural do Semi-Árido, 59625-900, Mossoró, RN, Brazil

³Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, C.P. 131, 74001-970 Goiânia, Goiás, Brazil

A study of the magnetic properties of nanoparticulate powders of $Mg_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ mixed ferrites prepared by a combustion reaction method is presented. Measurements of the magnetization (M) and of the ac magnetic susceptibility (χ_{ac}) were carried out for temperature (T) and applied magnetic fields (H) in the ranges of 2–300 K and ± 85 kOe, respectively. The coercive field H_c was found to be nearly T -independent (11.6–13.7 Oe) cooling the sample from 300 to 2 K. The remanence M_r and the magnetization at the highest applied field ($M(H = 85 \text{ kOe})$) were found to increase from 1.6 to 4.5 emu/g and from 58.5 to 105.0 emu/g, respectively, for temperatures in the same range. The values of $M(H = 85 \text{ kOe})$, H_c and M_r were found to be highly enhanced relative to nondoped samples and samples with higher average particle size.

Index Terms—Ferrites, materials preparation, nanostructured materials.

I. INTRODUCTION

IN recent years, magnesium ferrites have gained a lot of attention due to their magnetic properties and broad technological applications. They show interesting photoelectrical and magnetic properties and have been used in the production of heterogeneous catalysts and of adsorption, and oxygen sensors. Most of their physical properties are strongly influenced by the distribution of the cations among the A- and -B sites, by the size and shape of the nanoparticles, and by the thermal history of sample preparation [1].

The structural formula of spinel ferrite is often written as $(M_{1-\delta})[M_\delta Fe_{2-\delta}]O_4$, where M and Fe are divalent and trivalent metallic ions, respectively. In the formula, the parentheses indicate the coordination of the tetrahedral sites (A-site) while the square brackets the octahedral [B-site] ones. δ represents the degree of inversion; i.e., the fraction of the A-sites occupied by Fe^{3+} cations. If $\delta = 0$, the structure is called inverse spinel (for example, $MgFe_2O_4$ ferrite); if $\delta = 1$, the structure is called normal spinel (for example, $ZnFe_2O_4$ ferrite); otherwise it is called mixed spinel. Some ferrite spinel may also contain mixture of two divalent metallic ions such as $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ in which Mg^{2+} and Zn^{2+} ratio may be varied. In this case, it is expected the zinc ions to replace the magnesium ones. For bulk samples it is known that the Zn^{2+} ions enter preferentially in the tetrahedral positions while the corresponding Fe^{3+} ions are displaced from these sites for the octahedral ones. However, for some nanocrystalline ferrites such behavior are not observed [2], [3]. Recently, Mössbauer and Raman spectroscopy studies on nanoparticulate powders of $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ ($0 < x < 1$) revealed that the replacement of Mg^{2+} ions for Zn^{2+} ions changed substantially the hyperfine parameter [4]. Moreover, Raman spectroscopy data showed the presence of zinc, iron, and magnesium ions in both tetrahedral and octahedral sites. The

saturation magnetization for these sample materials presents a maximum for $x = 0.4$.

In order to better clarify the magnetic properties of powders, the temperature and magnetic field dependences of the magnetization and the ac susceptibility of the mixed ferrites $Mg_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ prepared by a combustion reaction method is presented. It was found that the magnetic properties for this sample composition are highly enhanced compared to nondoped samples and samples with higher average particle size.

II. EXPERIMENTAL PROCEDURE

Nanopowders of $Mg_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ were synthesized by a combustion reaction method without subsequent steps [5]. The stoichiometric composition was calculated such that the total oxidizing and reducing valencies of the oxidizer and fuel were balanced and the release of energy was maximized. The analytical grade reactants were combined in a molar proportion of 0.6:0.4:2.0:6.7 of $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ and urea $CO(NH_2)_2$, respectively. The reactants were then hand mixed in a wide-mouth vitreous silica basin of 300 cm^3 and heated up to around 400°C on a hot blanket inside a fume-cupboard under ventilation. With the rise in temperature, melting occurred and a dark liquid was produced that boiled and thickened. Soon after the thickened liquid began frothing, ignition took place characterized by three steps: (1) a rapid increase in temperature; (2) the appearance of a central point of incandescence that propagates in swift ripples to walls of the basin; and (3) the release of a large quantity of gases. The reaction lasted a few seconds and produced a dry and very fragile foam that transformed into powder at the slightest touch.

The as-prepared powders were characterized by X-ray diffraction (XRD) using a Shimadzu diffractometer (model 6000) with $CuK\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), and by sweeping the Bragg angles in the range $15^\circ < 2\theta < 80^\circ$ at a scanning rate of $2^\circ/\text{min}$. The broadening of the (311) diffraction peak was used to determine the mean particle size ($\sim 40 \text{ nm}$) using the Scherrer equation [4]. The average particle size d_0 was also estimated by using scanning electron microscopy (SEM). The

Manuscript received February 17, 2013; revised April 02, 2013; accepted April 29, 2013. Date of current version July 23, 2013. Corresponding author: F. L. A. Machado (e-mail: flam@df.ufpe.br).
Digital Object Identifier 10.1109/TMAG.2013.2261979