

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
CURSO DE DOUTORADO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

LUCIA HELENA GUIMARÃES CARDOSO

**NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE FERRITAS MISTAS
DE COBALTO E ZINCO**

Rio de Janeiro

2011

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

LUCIA HELENA GUIMARÃES CARDOSO

**NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE FERRITAS MISTAS DE
COBALTO E ZINCO**

Tese de doutorado apresentada ao Curso de doutorado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Ronaldo Sergio de Biasi – Ph.D.

Rio de Janeiro

2011

c2011

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro - RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmear ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade da autora e do orientador.

620.11 Cardoso, Lucia Helena Guimarães.
G963n Nanopartículas magnéticas de ferritas mistas de cobalto e zinco/ Lucia Helena Guimarães Cardoso. – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia

109p.

Tese (Doutorado) – Instituto Militar de Engenharia - Rio de Janeiro 2011.

1. Materiais nanoestruturados. 2. Anisotropia. I Título. II Instituto Militar de Engenharia

CDD 620.11

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA


LUCIA HELENA GUIMARÃES CARDOSO

**NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE FERRITAS MISTAS DE
COBALTO E ZINCO**

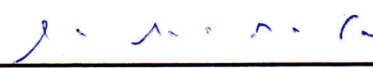
Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Ronaldo Sergio de Biasi, Ph.D.


Aprovada em 23 de maio de 2011 pela seguinte Banca Examinadora:



Prof. Ronaldo Sergio de Biasi, Ph.D. do IME - Presidente




Prof. Antonio Alberto Ribeiro Fernandes, D.C. da UFES



Prof.ª Maria Lúcia Grillo Perez Baptista, D.C. da UERJ



Prof. José Brant de Campos, D.C. do CBPF



Prof. André Ben-Hur da Silva Figueiredo, D.C. do IME

Rio de Janeiro

2011

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao Senhor Deus que fez com que tudo em minha vida, tanto de bom quanto de ruim, acontecesse no momento certo para que eu chegasse até aqui com grandes aprendizados tanto na minha vida pessoal quanto na minha vida acadêmica e que, com toda a Sua graça, me deu força e coragem quando eu mais precisava para que pudesse concluir este trabalho.

Meu profundo agradecimento ao meu magnífico e sempre admirável orientador, Prof. Dr. Ronaldo Sergio de Biasi, por tudo o que ele fez por mim, pelas explicações fornecidas (frequentemente mais de uma vez sobre o mesmo assunto) com toda paciência e dedicação, pelas ajudas quando eu estava triste e desesperada, pois ele sempre sentava ao meu lado para resolver o problema me dando todo suporte acadêmico e psicológico que eu precisava, pela compreensão quando eu estava em condição de conflito na minha vida profissional, entre várias outras situações que compartilhamos ao longo desse período de convivência durante o mestrado e o doutorado. Para ele, preciso dizer: “Obrigada por tudo professor, além de ótimo orientador, você é um grande amigo!”

Agradeço ao meu marido Alexandre Ramos (finalmente marido após agradecer ao meu amigo, namorado e noivo em trabalhos acadêmicos anteriores) pelo amor, carinho, incentivo, apoio, compreensão e principalmente paciência ao longo do período de desenvolvimento e escrita desta tese, sempre me dando o suporte necessário para seguir em frente com a certeza de que sempre estaremos juntos na longa e tortuosa caminhada da vida.

Em especial, agradeço ao Prof. Dr. José Brant de Campos pela cuidadosa análise dos raios X que foi de fundamental importância neste trabalho, mesmo quando o computador não colaborava; pelos incentivos, discussões e sugestões proveitosas não só sobre a tese, mas também sobre a vida profissional após o doutorado. Agradeço também por sempre disponibilizar tempo para atendimento quando eu precisava até mesmo em outra instituição de ensino e ainda, agradeço a toda equipe do laboratório de raios X do CBPF pela obtenção dos difratogramas.

Agradeço à equipe do laboratório de espectroscopia Mössbauer pela obtenção dos espectros, pois mesmo com todas as adversidades laboratoriais que a equipe atravessou e a limitação da própria técnica em si, sempre houve a preocupação em fazer as minhas medidas com a rapidez que os meus prazos exigiam.

Meus agradecimentos à equipe do laboratório de cerâmica, principalmente ao engenheiro Carlos Roberto Corrêa da Costa, por disponibilizar o “meu forninho” e outros utensílios para a preparação das amostras. Agradeço também ao tecnologista Irani Guedes Mattoso por sempre consertar os equipamentos do laboratório de ressonância, inclusive a fonte do meu notebook, com todo o bom-humor que é característico dele.

Agradeço aos professores Carlos Luiz Ferreira, André Luiz Pinto, Marcelo Prado e TC. Eduardo de Sousa Lima por ministrarem a disciplina de técnicas experimentais e ainda aos três últimos por ministrarem respectivamente engenharia microestrutural, biocerâmicas e avaliação da tenacidade à fratura de cerâmicos. Agradeço também às professoras Renata Antoun Simão e Ana Maria Rocco que ministraram respectivamente as disciplinas de engenharia de materiais e materiais nanoestruturados cursadas na UFRJ e ainda, ao professor José Daniel Figueroa Villar, que ministrou a disciplina de espectroscopia e estruturas das moléculas. Todos eles contribuíram para a minha formação acadêmica e construção do meu pensamento científico.

Agradeço aos meus pais Maria Helena Guimarães Cardoso e Julio Cesar Cardoso, por acreditarem em mim desde a alfabetização, pelo investimento e incentivo em toda a minha jornada acadêmica, por facilitar tudo para que eu me dedicasse integralmente aos estudos enquanto eu morava com eles e por ainda continuarem apoiando e estimulando minha carreira mesmo em meio às reclamações da minha ausência devido a minha falta de tempo.

Agradeço especialmente à Prof^a Dr^a Maria Lúcia Grillo Perez Baptista, por tudo o que ela fez por mim, desde a graduação, passando pela carta de recomendação para a minha entrada no IME ainda no mestrado (com a condição de fazer o mestrado em ciência dos materiais) até a oportunidade profissional mais importante da minha vida, entre outras coisas. Agradeço também pela amizade, preocupação e envolvimento não só na minha vida profissional como também na minha vida pessoal, se mostrando uma grande e excelente amiga em um dos momentos mais

difíceis que atravesssei.

Agradeço ao Prof. Dr. André Ben-Hur da Silva Figueiredo e à minha mais nova amiga Daniele Gomes Carvalho ambos os meus companheiros de laboratório. Ao André, agradeço por tudo desde o mestrado na qual me ajudou muito com a integração ao laboratório e aos equipamentos quando eu não tinha nenhuma experiência com tal assunto e à Daniele que chegou ao final do meu período de doutorado, mas que mesmo assim compartilhou algumas das minhas preocupações e expectativas relacionadas à conclusão deste trabalho.

Por fim, agradeço a CAPES e à FAPERJ pelo apoio financeiro durante o curso.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	9
LISTA DE TABELAS.....	13
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	14
1 INTRODUÇÃO	20
1.1 Motivação para a Pesquisa	20
1.2 Escolha do Tema.....	21
1.3 Objetivos da Pesquisa.....	21
1.4 Originalidade	22
1.5 Organização do Trabalho.....	22
2 ESTRUTURA E PROPRIEDADES DAS NANOPARTÍCULAS DE FERRITAS	23
2.1 Estrutura Cristalina das Ferritas.....	23
2.2 Propriedades Magnéticas.....	25
2.2.1 Anisotropia Magnética.....	27
2.2.2 Superparamagnetismo	29
2.3 A Ferrita de Cobalto	31
2.4 A Ferrita de Zinco	33
2.5 Ferritas Mistas	34
3 MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1 Fabricação das Amostras.....	41
3.2 Espaço Amostral	44
3.3 Caracterização das Nanopartículas	45
3.3.1 Tamanho Médio dos Cristalitos.....	45
3.3.1.1 Método de Rietveld.....	46
3.3.2 Distribuição Catiônica.....	51
3.3.3 Anisotropia Magnética.....	55

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1	Distribuição Catiônica.....	57
4.2	Tamanho Médio dos Cristalitos.....	74
4.3	Anisotropia Magnética.....	83
4.3.1	Campo de Anisotropia.....	83
4.3.2	Cálculo da Constante de Anisotropia.....	90
4.3.3	Cálculo das Constantes de Anisotropia dos Íons de Ferro e Cobalto nos Sítios A E B.....	94
5	CONCLUSÕES	97
6	SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS	99
7	REFERÊNCIAS	100
8	APÊNDICE	104

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 2.1	Estrutura cristalina de uma ferrita cúbica.....	24
FIG. 2.2	Esquema dos orbitais <i>p</i> e <i>d</i> envolvidos na interação de supertroca.	26
FIG. 2.3	Partículas multidomínio e monodomínio.....	30
FIG. 2.4	Estrutura cristalina da ferrita de cobalto.....	32
FIG. 2.5	Estrutura cristalina da ferrita de zinco.....	34
FIG. 2.6	Magnetização de saturação a 0 K de ferritas mistas de cobalto e zinco.....	36
FIG. 3.1	Fabricação de nanopartículas de $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ pelo método sol-gel/combustão.....	43
FIG. 3.2	Espaço amostral.....	45
FIG. 3.3	Espectro mostrando um deslocamento isomérico.....	52
FIG. 3.4	Representação esquemática do sexteto associado ao efeito Zeeman nuclear.....	52
FIG. 3.5	Representação esquemática do dubleto associado ao desdobramento quadrupolar.....	53
FIG. 4.1	Espectros Mössbauer à temperatura ambiente de amostras tratadas por 30 min.....	58
FIG. 4.2	Variação da intensidade relativa dos subespectros com a concentração de zinco.....	59
FIG. 4.3	Variação do campo hiperfino com a concentração de zinco	60
FIG. 4.4	Ajustes do difratograma de raios X de uma amostra de CoFe_2O_4 tratada a 700 °C por 30 min.....	62
FIG. 4.5	Ajuste do difratograma de raios X de uma amostra de $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tratada a 700 °C por 30 min com GOF igual a 1,21.	63
FIG. 4.6	Ajuste do difratograma de raios X de uma amostra de $\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tratada a 700 °C por 30 min com GOF igual a 1,25.	63
FIG. 4.7	Ajuste do difratograma de raios X de uma amostra de $\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tratada a 700 °C por 30 min com GOF igual a 1,48.	64

FIG. 4.8	Ajuste do difratograma de raios X de uma amostra de $\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tratada a 700 °C por 30 min com GOF igual a 1,65.	64
FIG. 4.9	Ajuste do difratograma de raios X de uma amostra de ZnFe_2O_4 tratada a 700 °C por 30 min com GOF igual a 1,38.....	64
FIG. 4.10	Ajuste do difratograma de raios X de uma amostra de CoFe_2O_4 como fabricada com GOF igual a 1,39	65
FIG. 4.11	Ajuste do difratograma de raios X de uma amostra de $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ como fabricada com GOF igual a 1,35	65
FIG. 4.12	Ajuste do difratograma de raios X de uma amostra de $\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ como fabricada com GOF igual a 1,39	66
FIG. 4.13	Ajuste do difratograma de raios X de uma amostra de $\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ como fabricada com GOF igual a 1,29	66
FIG. 4.14	Ajuste do difratograma de raios X de uma amostra de $\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ como fabricada com GOF igual a 1,24	66
FIG. 4.15	Ajuste do difratograma de raios X de uma amostra de ZnFe_2O_4 como fabricada com GOF igual a 1,32	67
FIG. 4.16	Ajuste do difratograma de raios X de uma amostra de CoFe_2O_4 tratada a 700 °C por 1 h com GOF igual a 1,46	67
FIG. 4.17	Ajuste do difratograma de raios X de uma amostra de $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tratada a 700 °C por 1 h com GOF igual a 1,40	68
FIG. 4.18	Ajuste do difratograma de raios X de uma amostra de $\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tratada a 700 °C por 1 h com GOF igual a 1,19	68
FIG. 4.19	Ajuste do difratograma de raios X de uma amostra de $\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tratada a 700 °C por 1 h com GOF igual a 1,26	68
FIG. 4.20	Ajuste do difratograma de raios X de uma amostra de $\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tratada a 700 °C por 1 h com GOF igual a 1,26	69
FIG. 4.21	Ajuste do difratograma de raios X de uma amostra de ZnFe_2O_4 tratada a 700 °C por 1 h com GOF igual a 1,20.....	69
FIG. 4.22	Ajuste do difratograma de raios X de uma amostra de CoFe_2O_4 tratada a 700 °C por 2 h com GOF igual a 1,35	70
FIG. 4.23	Ajuste do difratograma de raios X de uma amostra de $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tratada a 700 °C por 2 h com GOF igual a 1,35	70

FIG. 4.24	Ajuste do difratograma de raios X de uma amostra de $\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tratada a 700 °C por 2 h com GOF igual a 1,37	70
FIG. 4.25	Ajuste do difratograma de raios X de uma amostra de $\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tratada a 700 °C por 2 h com GOF igual a 1,40	71
FIG. 4.26	Ajuste do difratograma de raios X de uma amostra de $\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tratada a 700 °C por 2 h com GOF igual a 1,36	71
FIG. 4.27	Ajuste do difratograma de raios X de uma amostra de ZnFe_2O_4 tratada a 700 °C por 2 h com GOF igual a 1,39.....	71
FIG. 4.28	Fração de ocupação dos íons de cobalto, ferro e zinco no sítio A.	72
FIG. 4.29	Fração de ocupação dos íons de cobalto, ferro e zinco no sítio B.	73
FIG. 4.30	Grau de inversão dos íons de cobalto e zinco.....	73
FIG. 4.31	Difratogramas de raios X de amostras de CoFe_2O_4	74
FIG. 4.32	Variação do diâmetro médio dos cristalitos com o tempo de tratamento térmico para a amostra de CoFe_2O_4	75
FIG. 4.33	Difratogramas de raios X de amostras de $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tratadas por diferentes tempos a 700 °C.	76
FIG. 4.34	Difratogramas de raios X de amostras de $\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tratadas por diferentes tempos a 700 °C.	77
FIG. 4.35	Difratogramas de raios X de amostras de $\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tratadas por diferentes tempos a 700 °C.	77
FIG. 4.36	Difratogramas de raios X de amostras de $\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tratadas por diferentes tempos a 700 °C.	78
FIG. 4.37	Difratogramas de raios X de amostras de ZnFe_2O_4 tratadas por diferentes tempos a 700 °C.	78
FIG. 4.38	Variação do diâmetro médio dos cristalitos de uma amostra de $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ com o tempo de tratamento.	81
FIG. 4.39	Variação do diâmetro médio dos cristalitos de uma amostra de $\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ com o tempo de tratamento.	81
FIG. 4.40	Variação do diâmetro médio dos cristalitos de uma amostra de $\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ com o tempo de tratamento.	82
FIG. 4.41	Variação do diâmetro médio dos cristalitos de uma amostra de $\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ com o tempo de tratamento.	82

FIG. 4.42	Varição do diâmetro médio dos cristalitos de uma amostra de $ZnFe_2O_4$ com o tempo de tratamento.	83
FIG. 4.43	Espectro de ressonância magnética da amostra de $Co_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$ tratada a 700 °C por 30 min.	84
FIG. 4.44	Espectro de ressonância magnética de uma amostra de $Co_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$ tratada a 700 °C por 30 min.	84
FIG. 4.45	Espectro de ressonância magnética de uma amostra de $Co_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$ tratada a 700 °C por 30 min.	85
FIG. 4.46	Espectro de ressonância magnética de uma amostra de $Co_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$ tratada a 700 °C por 30 min.	85
FIG. 4.47	Espectro de ressonância magnética de uma amostra de $ZnFe_2O_4$ tratada a 700 °C por 30 min.	86
FIG. 4.48	Simulação do espectro de ressonância ferromagnética de uma amostra de $Co_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$ tratada a 700 °C por 30 min.	87
FIG. 4.49	Simulação do espectro de ressonância ferromagnética de uma amostra de $Co_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$ tratada a 700 °C por 30 minutos.	87
FIG. 4.50	Simulação do espectro de ressonância ferromagnética de uma amostra de $Co_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$ tratada a 700 °C por 30 minutos.	88
FIG. 4.51	Simulação do espectro de ressonância ferromagnética de uma amostra de $Co_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$ tratada a 700 °C por 30 min.	88
FIG. 4.52	Simulação do espectro de ressonância ferromagnética de uma amostra de $ZnFe_2O_4$ tratada a 700 °C por 30 min.	89
FIG. 4.53	Varição do campo de anisotropia determinado pela simulação com a concentração de zinco	90
FIG. 4.54	Varição da magnetização de saturação a 300 K com a concentração de zinco.	94
FIG. 4.55	Varição da constante de anisotropia magnetocristalina com a concentração de zinco.	96

LISTA DE TABELAS

TAB 2.1	Energia de anisotropia magnetocristalina para três direções em um cristal cúbico	28
TAB 2.2	Direções de fácil, média e difícil magnetização em um cristal cúbico.....	29
TAB 2.3	Constantes de anisotropia de algumas ferritas.....	32
TAB 4.1	Parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer à temperatura ambiente de amostras tratadas a 700 °C por 30 minutos.....	59
TAB 4.2	Distribuição dos íons de Co, Zn e Fe nos sítios A e B em amostras de $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, estimada utilizando espectroscopia Mössbauer.....	61
TAB 4.3	Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos difratogramas de raios X de amostras CoFe_2O_4 tratadas por diferentes tempos a 700 °C.....	75
TAB 4.4	Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos difratogramas de raios X de amostras de $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	79
TAB 4.5	Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos difratogramas de raios X de amostras de $\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	79
TAB 4.6	Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos difratogramas de raios X de amostras de $\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	80
TAB 4.7	Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos difratogramas de raios X de amostras de $\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	80
TAB 4.8	Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos difratogramas de raios X de amostras de ZnFe_2O_4	80
TAB 4.9	Largura de linha pico-a-pico (ΔH) de amostras de $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ com $x = 0,2, 0,4, 0,6$ e $0,8$ e $1,0$	86
TAB 4.10	Parâmetros de simulação das amostras de $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ com $x = 0,2, 0,4, 0,6$ e $0,8$ e $1,0$	89
TAB 4.11	Cálculo do momento magnético líquido para a amostra $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tratada a 700 °C por 30 min.....	91
TAB 4.12	Parâmetros usados no cálculo da constante de anisotropia de amostras de $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	93

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Capítulo 2

M^{2+}	-	Metal divalente
E_u	-	Energia de anisotropia uniaxial
θ	-	Ângulo entre o momento magnético e a direção de fácil magnetização
E_c	-	Energia de anisotropia magnetocristalina cúbica
K_0, K_1, K_2	-	Constantes de anisotropia magnetocristalina
$[u \ v \ w]$	-	Direção de magnetização
E_{uvw}	-	Energia de anisotropia na direção $[u \ v \ w]$
E_F	-	Energia de anisotropia de forma ou magnetostática
N_a	-	Fator de desmagnetização ao longo do eixo menor de um elipsóide
N_c	-	Fator de desmagnetização ao longo de eixo maior de um elipsóide
M	-	Magnetização
K_s	-	Constante de anisotropia de forma
μ_0	-	Permeabilidade magnética no vácuo
μ	-	Momento magnético
M_s	-	Magnetização de saturação
$E(\theta)$	-	Energia de anisotropia
E_B	-	Energia de barreira
E_T	-	Energia térmica
k_B	-	Constante de Boltzmann
T_a	-	Temperatura absoluta

Capítulo 3

- x - Concentração de zinco
- S_y - Função resíduo
- y_i^{obs} - Intensidade observada i -ésimo passo na escala 2θ
- y_i^{calc} - Intensidade calculada i -ésimo passo na escala 2θ
- s - Fator de escala
- K - Índices de Miller
- L_K - Contribuição dos fatores de polarização e multiplicidade de Lorentz
- F_K - Fator de estrutura para a K -ésima reflexão de Bragg
- $\Phi(\theta)$ - Função que descreve o perfil da reflexão
- P_K - Função de orientação preferencial,
- A - Fator de absorção
- y_{bi} - Intensidade do background no i -ésimo passo
- N_j - Número de ocupação do sítio por átomos do tipo j
- f_j - Fator de dispersão dos átomos do tipo j
- h, k, l - Índices de Miller
- x_j, y_j, z_j - Coordenadas relativas das posições dos átomos na célula unitária
- M_j - Função associada à média quadrática dos deslocamentos térmicos paralelos ao vetor difração do átomo de ordem j
- U_s^2 - Deslocamento médio quadrático do j -ésimo átomo provocado por vibrações térmicas
- B_m - Variável de refinamento
- BKPOS** - Origem especificada pelo usuário
- R_{wp} - R -perfil ponderado
- R_{exp} - R -esperado
- N - Número de dados observados
- P - Número de parâmetros a refinar
- R_B - R - Bragg
- y_k^{obs} - Intensidade observada da k -ésima reflexão
- y_k^{calc} - Intensidade calculada da k -ésima reflexão

<i>GOF</i>	-	Goodness of fit
<i>S</i>	-	Spin
<i>m</i>	-	Número quântico principal
τ	-	Tempo de relaxação spin-rede
τ_L	-	Constante de tempo da amostra
ω_0	-	Frequência de precessão de Larmor
<i>n</i>	-	Número de direções de fácil magnetização das partículas
<i>K</i>	-	Constante de anisotropia
<i>V</i>	-	Volume da partícula
k_B	-	Constante de Boltzmann
<i>T</i>	-	Temperatura da amostra
$H(\theta, \phi)$	-	Condição de ressonância
<i>h</i>	-	Constante de Planck
ν	-	Frequência de microondas
<i>g</i>	-	Fator de desdobramento espectroscópico
H_a	-	Campo de anisotropia
M_S	-	Magnetização de saturação

Capítulo 4

- $M_S(0)$ - Magnetização de saturação a 0 K
- n_B - Número de magnétons de Bohr
- μ_B - Magnétons de Bohr
- a - Parâmetro de rede
- H_a - Campo de anisotropia
- $M_S(300)$ - Magnetização de saturação a 300 K
- K - Constante de anisotropia
- $K_{0,2}$ - Constante de anisotropia para concentração de zinco igual a 0,2
- $K_{0,4}$ - Constante de anisotropia para concentração de zinco igual a 0,4
- $K_{0,6}$ - Constante de anisotropia para concentração de zinco igual a 0,6
- $K_{0,8}$ - Constante de anisotropia para concentração de zinco igual a 0,8
- $K_{1,0}$ - Constante de anisotropia para concentração de zinco igual a 1,0
- $K_{0,0}$ - Constante de anisotropia para concentração de zinco igual a 0,0
- K_{Co}^A - Constante de anisotropia do cobalto no sítio A
- K_{Fe}^A - Constante de anisotropia do ferro no sítio A
- K_{Co}^B - Constante de anisotropia do cobalto no sítio B
- K_{Fe}^B - Constante de anisotropia do ferro no sítio B

RESUMO

As nanopartículas magnéticas possuem diversas aplicações de grande importância nas áreas tecnológica, ambiental e médica devido a propriedades especiais como o superparamagnetismo.

Este trabalho teve como objetivo produzir nanopartículas de ferritas mistas de composição $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, utilizando o método sol-gel/combustão, para vários valores de x entre 0 e 1 e estudar a influência da composição e de tratamentos térmicos sobre as propriedades do material usando as técnicas de difração de raios X, espectroscopia Mössbauer e ressonância magnética.

O tamanho médio dos cristalitos foi determinado pela técnica de difração de raios X, que, juntamente com medidas de espectroscopia Mössbauer, também foi utilizada para determinar a distribuição catiônica. Os valores das constantes de anisotropia dos íons de cobalto e ferro em sítios tetraédricos e octaédricos foram medidos por ressonância magnética.

Além de proporcionar uma melhor compreensão dos mecanismos físicos envolvidos, os resultados do presente trabalho facilitam a escolha dos parâmetros necessários para fabricação de nanopartículas de ferrita com as propriedades necessárias para aplicações específicas.

ABSTRACT

Magnetic nanoparticles have many important technological, environmental and medical applications due to special properties such as superparamagnetism.

The purpose of this work was to produce nanoparticles of mixed ferrites with composition $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ for several values of x between 0 and 1, using the sol-gel/combustion method, and to study the influence of thermal treatments on the properties of the material using the techniques of X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy and magnetic resonance.

The average size of crystallites in the samples was determined by the technique of X-ray diffraction, that together with Mössbauer spectroscopy results, allowed the determination of the cation distribution. The values of the anisotropy constants of cobalt and iron ions in tetrahedral and octahedral sites were measured by magnetic resonance.

Besides contributing to a better understanding of the physical mechanisms involved, the results of the present work facilitate the choice of the parameters needed for the preparation of ferrite nanoparticles with the properties needed for specific applications.

1 INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO PARA A PESQUISA

A nanociência e a nanotecnologia são responsáveis por grandes avanços na área de materiais e constituem um dos principais focos das atividades de pesquisa, desenvolvimento e inovação em todos os países industrializados.

Os sistemas nanocristalinos envolvem partículas de dimensões nanométricas, ou seja, de dimensões na faixa de 1 a 100 nanômetros. Nessas dimensões reduzidas, a matéria apresenta características peculiares, como maior tolerância à temperatura, alta reatividade química, alta condutividade elétrica e, especialmente, no caso de nanopartículas magnéticas, o fenômeno de superparamagnetismo. Essas características explicam o interesse industrial pelos nanomateriais para uso em cosméticos, tintas, revestimentos, tecidos ou para proporcionar maior resistência aos materiais (GUBIN, KISKIN, KLIAVA, DZHARDIMALIEVA, EREMENKO, FILINOVA, GREBENSHCHIKOV, KHOMUTOV, 2009).

As nanopartículas magnéticas estão mais presentes na vida cotidiana do que se imagina. O espaço interestelar, amostras lunares e meteoritos possuem nanopartículas magnéticas em sua composição. A navegação geomagnética ajuda os animais que contém nanopartículas magnéticas em seus corpos, como pássaros migratórios e espécies marinhas. Uma proteína com propriedades magnéticas, a ferritina, está presente em quase todas células de plantas e animais, incluindo os seres humanos. O cérebro humano contém mais de 10^8 nanopartículas magnéticas por grama de tecido.

As aplicações das nanopartículas magnéticas ganharam notoriedade em diversas vertentes tecnológicas, como sistemas de armazenamento de informações, tecnologias de fluidos magnéticos, ímãs permanentes e refrigeração magnética. Nas áreas de medicina e farmacologia, a literatura sugere que a administração de medicamentos e o diagnóstico por imageamento de ressonância estão entre as linhas mais promissoras (GÖZÜAK, KÖSEOĞLU, BAYKAL, KAVAS, 2009).

1.2 ESCOLHA DO TEMA

As nanopartículas de óxidos metálicos são uma classe de compostos importante e, entre elas, as ferritas são promissoras em virtude da sua estrutura espinélio que possui estabilidade termodinâmica, atividade eletrocatalítica e resistência a corrosão.

Em virtude das propriedades magnéticas apresentadas pelas ferritas de cobalto (CoFe_2O_4), estas têm sido amplamente utilizadas na indústria eletrônica, tanto no estado puro como combinadas com outras ferritas. A dopagem da ferrita de cobalto com um elemento não-magnético como o zinco é de grande interesse para o desenvolvimento de novos materiais de dimensões nanométricas, uma vez que permite controlar propriedades do material como a anisotropia magnética e a magnetização de saturação.

1.3 OBJETIVOS DA PESQUISA

Este trabalho teve por objetivo produzir nanopartículas de $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, utilizando o método sol-gel/combustão, para vários valores de x entre 0 e 1, e estudar as propriedades dessas nanopartículas por difração de raios X, ressonância magnética e espectroscopia Mössbauer, visando em especial, a determinação dos seguintes parâmetros:

- Tamanho médio dos cristalitos
- Distribuição catiônica
- Anisotropia magnética total e dos íons de cobalto e ferro em sítios tetraédricos e octaédricos

1.4 ORIGINALIDADE

Os aspectos originais deste trabalho são o estudo do efeito da diluição com zinco sobre a anisotropia magnética de nanopartículas de ferrita de cobalto e a determinação das constantes de anisotropia dos íons de cobalto e ferro em sítios tetraédricos e octaédricos.

1.5 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

No próximo capítulo, serão discutidas as propriedades das nanopartículas de ferritas em geral, como a estrutura cristalina, as propriedades magnéticas e o superparamagnetismo, com ênfase especial nas ferritas de cobalto e zinco, por serem os materiais estudados nesta pesquisa. No terceiro capítulo, será descrito o procedimento experimental utilizado no desenvolvimento deste trabalho, enquanto no quarto capítulo serão mostrados e discutidos os resultados experimentais. No quinto capítulo serão apresentadas as conclusões da pesquisa e no sexto capítulo serão apresentadas sugestões para futuros trabalhos.

2 ESTRUTURA E PROPRIEDADES DAS NANOPARTÍCULAS DE FERRITAS

2.1 ESTRUTURA CRISTALINA DAS FERRITAS

As ferritas são óxidos, em geral magnéticos, do tipo espinélio, que apresentam fórmula genérica $M^{2+}Fe_2^{3+}O_4^{2-}$, onde M é um metal divalente. A estrutura do tipo espinélio é formada por um empacotamento cúbico de faces centradas de átomos de oxigênio, de tal forma que os íons metálicos ocupam os interstícios entre esses átomos gerando dois tipos de sítios. Um é chamado de sítio A ou sítio tetraédrico, pois o íon metálico (cátion) está localizado no centro de um tetraedro e os átomos de oxigênio (ânions) estão localizados nos vértices desse tetraedro, como mostrado na FIG. 2.1 (a). O outro é chamado sítio B ou sítio octaédrico, pois o cátion está localizado no centro de um octaedro e os ânions estão localizados nos vértices desse octaedro como mostrado na FIG. 2.1 (b) (CULLITY e GRAHAM, 2009).

A célula unitária do espinélio contém tantos íons que um desenho da célula completa seria complexo. Em vez disso, costuma-se dividir a célula unitária em oito partes, como na FIG. 2.1 (c). Os quatro cubos sombreados possuem estruturas iguais entre si e o mesmo acontece com os cubos não sombreados. A estrutura dos dois cubos inferiores indicados na FIG. 2.1 (c) é mostrada na FIG. 2.1 (d). Observando a figura, percebe-se um cátion em simetria tetraédrica no centro do cubo da direita. Outros cátions em simetria tetraédrica também estão presentes, mas ligados a ânions de cubos vizinhos. Quatro cátions em simetria octaédrica estão presentes no cubo da esquerda: um está ligado por linhas tracejadas a seis ânions e os outros três estão ligados a ânions de cubos vizinhos. Os ânions estão arranjados de forma tetraédrica em todos os cubos.

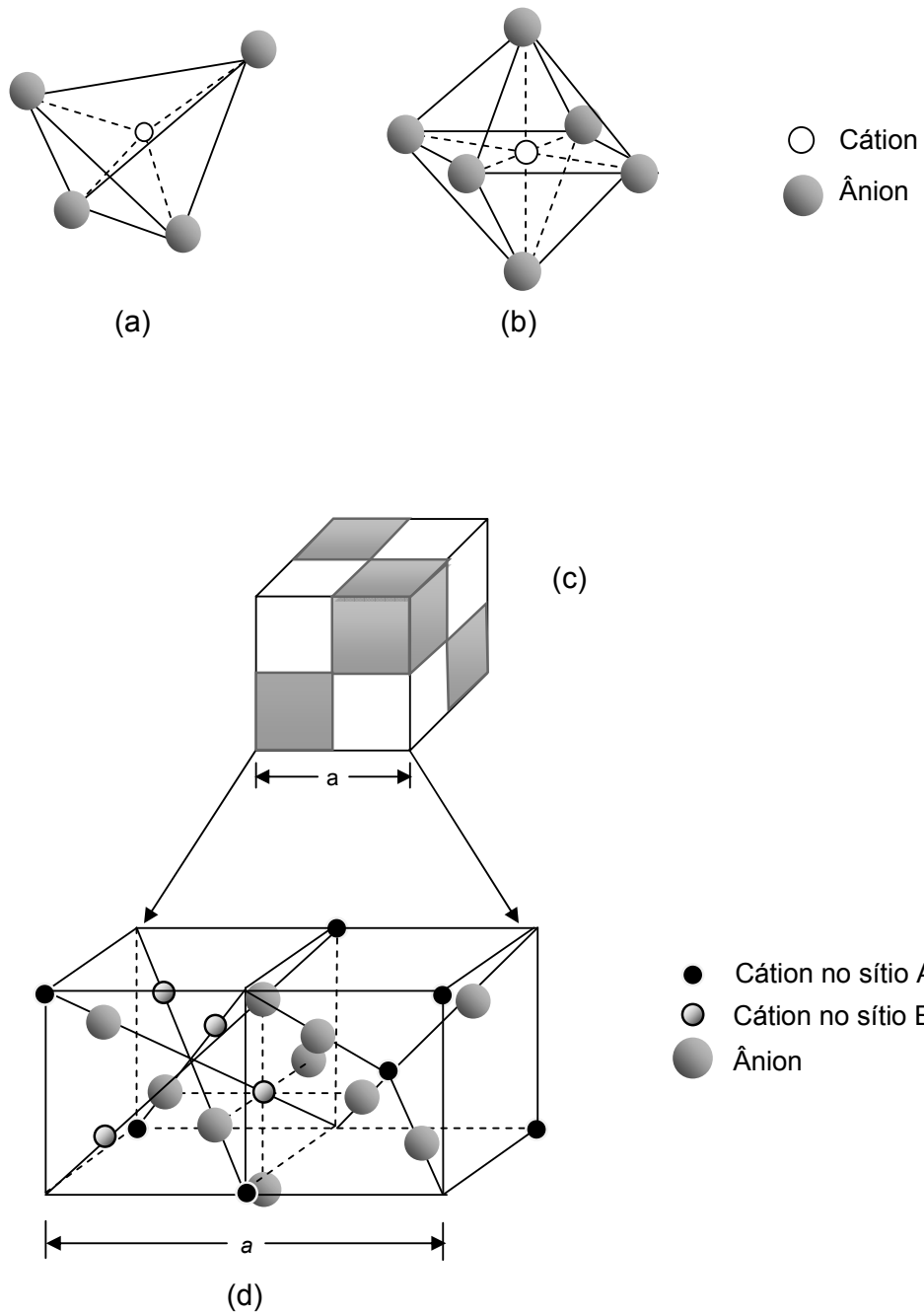


FIG. 2.1 Estrutura cristalina de uma ferrita cúbica
 (a) Sítios tetraédricos; (b) sítios octaédricos; (c) célula unitária; (d) estrutura dos dois cubos inferiores indicados na FIG. 2.1 (c).

Os espinélios podem ser classificados como normais, invertidos ou parcialmente invertidos, de acordo com a disposição dos cátions nos interstícios. A representação mais completa, que indica tanto os cátions envolvidos como sua distribuição nos sítios tetraédricos e octaédricos, é a seguinte:



onde os parênteses e colchetes representam, respectivamente, os sítios tetraédricos (A) e os sítios octaédricos (B), e o parâmetro x indica a fração de íons divalentes nos sítios octaédricos.

Quando existem somente íons divalentes M^{2+} nos sítios A e íons Fe^{3+} nos sítios B, o espinélio é dito normal e a fórmula se torna $(M^{2+})_A[Fe_2^{3+}]_B O_4^{2-}$, pois $x = 0$. No caso de íons de ferro trivalentes ocuparem os sítios A e metade dos sítios B e os íons divalentes ocuparem a outra metade dos sítios B, o espinélio é classificado como inverso, podendo ser representado por $(Fe^{3+})_A[M^{2+}Fe^{3+}]_B O_4^{2-}$, pois $x = 1$. Nas ferritas parcialmente invertidas, o número de sítios A ocupados por íons divalentes está compreendido entre 0 e 1.

A preferência pela ocupação de sítios tetraédricos ou octaédricos pelos íons metálicos divalentes depende da preferência orbital para coordenações específicas, do raio iônico, do tamanho dos interstícios e, algumas vezes, do método de preparação. Em algumas ferritas, o grau de inversão é variável e depende do tratamento térmico sofrido pela amostra (GOLDMAN, 2006).

2.2 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

As propriedades magnéticas das ferritas dependem dos spins eletrônicos dos cátions e suas interações. Nos metais, as interações de troca ocorrem entre átomos situados em sítios vizinhos. Nas ferritas, por outro lado, os cátions não estão em contato direto, pois têm sempre um átomo de oxigênio como vizinho mais próximo.

Assim, as interações de troca nesses materiais ocorrem através dos elétrons dos átomos de oxigênio e são por isso chamadas de interações de supertroca. Essas interações acontecem porque as funções de onda dos orbitais p do oxigênio se sobrepõem às funções de onda dos orbitais 3d dos cátions, como mostrado na figura a seguir. Os dois elétrons da última camada do oxigênio estão desemparelhados, polarizando os cátions adjacentes de Fe^{3+} que se acoplam antiparalelamente (O'HANDLEY, 1999).

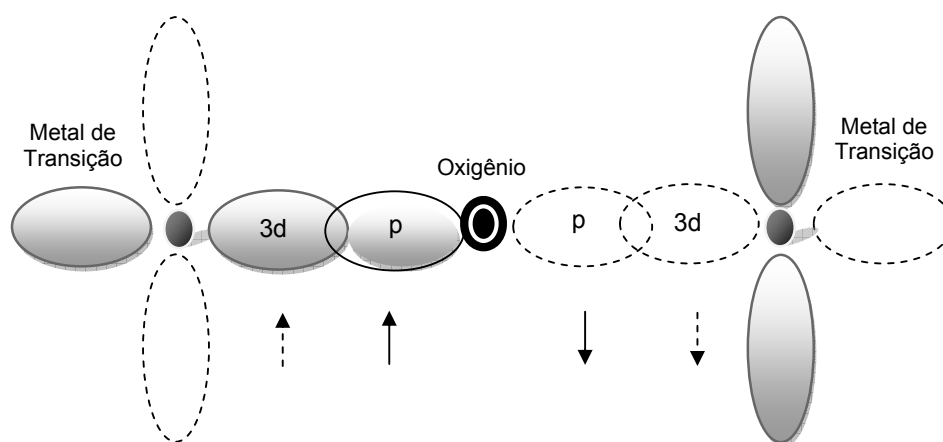


FIG. 2.2 Esquema dos orbitais *p* e *d* envolvidos na interação de supertroca.

Os íons dos sítios A e os íons dos sítios B pertencem a sub-redes com acoplamento ferromagnético ou antiferromagnético. As interações de supertroca entre as duas sub-redes favorecem o alinhamento antiparalelo dos spins, conduzindo a uma ordem antiferromagnética. Entretanto, devido à diferença entre o número de cátions nos sítios A e B, o comportamento global de uma ferrita é ferrimagnético (CULLITY e GRAHAM, 2009).

As aplicações de nanopartículas magnéticas requerem o conhecimento de como as propriedades magnéticas das nanopartículas diferem das propriedades magnéticas de amostras maiores do mesmo material. Nesse contexto, o estudo do efeito da agitação térmica sobre as propriedades magnéticas de amostras de dimensões nanométricas é de fundamental importância, como será visto posteriormente.

2.2.1 ANISOTROPIA MAGNÉTICA

Anisotropia magnética é, basicamente, a tendência que um material magnético apresenta de se magnetizar em certas direções. Existem diversas contribuições para a anisotropia magnética, mas a única a ser considerada no presente trabalho é a anisotropia magnetocristalina, que será discutida a seguir.

A anisotropia magnetocristalina é decorrente do acoplamento spin-órbita, pois quando um campo externo tenta reorientar o spin de um elétron, a órbita do elétron também tende a ser reorientada, mas como a órbita está fortemente acoplada à rede cristalina, a reorientação do spin requer uma certa energia. A energia necessária para reorientar o sistema de spins para longe de uma direção de fácil magnetização (chamada de energia de anisotropia) é justamente a energia necessária para vencer o acoplamento spin-órbita. Este acoplamento é relativamente fraco; campos da ordem de centésimos de tesla são capazes de reorientar spins eletrônicos.

No caso de um cristal de simetria axial, a energia de anisotropia pode ser escrita como uma expansão em série de potências de $\sin^2\theta$:

$$E_u = K_0 + K_1 \sin^2\theta + K_2 \sin^4\theta + \dots \quad (2.1)$$

onde K_0 , K_1 e K_2 são constantes de anisotropia uniaxial, sendo as duas últimas positivas e θ o ângulo entre o momento magnético e a direção de fácil magnetização.

No caso de um cristal de simetria cúbica, como os cristais estudados neste trabalho, a energia magnetocristalina pode ser expressa como uma expansão em série dos cossenos diretores dos três eixos principais da magnetização em relação aos eixos de coordenadas no sistema cartesiano:

$$E_c = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 + \dots \quad (2.2)$$

onde $\alpha_1 = \sin\varphi \cos\theta$, $\alpha_2 = \sin\varphi \sin\theta$, $\alpha_3 = \cos\theta$ e K_0 , K_1 e K_2 são as constantes de anisotropia cúbica expressas em J/m^3 .

O primeiro termo, K_0 , é independente do ângulo e pode ser ignorado, pois o interesse está principalmente na variação de energia quando o momento magnético muda de direção. Os valores das constantes de anisotropia magnetocristalina cúbica (K_1 e K_2) variam de acordo com o tipo de material e com a temperatura. A tabela 2.1 mostra a expressão da energia de anisotropia magnetocristalina cúbica em três direções particulares $[u \ v \ w]$ em função de K_0 , K_1 e K_2 (CULLITY e GRAHAM, 2009).

TAB. 2.1 Energia de anisotropia magnetocristalina para três direções em um cristal cúbico.

$[u \ v \ w]$	α_1	α_2	α_3	E_c
[100]	1	0	0	K_0
[110]	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$K_0 + \frac{K_1}{4}$
[111]	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$K_0 + \frac{K_1}{3} + \frac{K_2}{27}$

Quando K_2 é zero, a direção de fácil magnetização é determinada pelo sinal de K_1 . Se K_1 é positiva, então $E_{100} < E_{110} < E_{111}$, e $\langle 100 \rangle$ é a direção de fácil magnetização, pois a energia é mínima quando o momento magnético está nessa direção. Se K_1 é negativa, então $E_{111} < E_{110} < E_{100}$, e $\langle 111 \rangle$ é a direção de fácil magnetização. Quando K_2 não é zero, a direção de fácil magnetização depende das duas constantes. O modo pelo qual as duas constantes determinam as direções de fácil, média e difícil magnetização está mostrado na tabela 2.2 (CULLITY e GRAHAM, 2009).

TAB. 2.2 Direções de fácil, média e difícil magnetização em um cristal cúbico

K_1	+	+	+	-	-	-
K_2	$+\infty$ a $-\frac{9K_1}{4}$	$\frac{9K_1}{4}$ a $-9K_1$	$-9K_1$ a $-\infty$	$-\infty$ a $\frac{9 K_1 }{4}$	$\frac{9 K_1 }{4}$ a $9 K_1 $	$9 K_1 $ a $+\infty$
Fácil	$\langle 100 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 110 \rangle$
Média	$\langle 110 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 100 \rangle$
Difícil	$\langle 111 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 111 \rangle$

Na maioria das ferritas K_1 é pequena e negativa, mas na ferrita de cobalto, devido a uma configuração especial dos elétrons do orbital 3d, essa constante é grande e positiva. Assim, entre as ferritas, a ferrita de cobalto é a que possui maior anisotropia e maior campo coercitivo (NEWNHAM, 2005).

2.2.2 SUPERPARAMAGNETISMO

A forma pela qual um sólido composto por um grande número de momentos magnéticos reduz a energia magnética no espaço em torno do material é formar domínios magnéticos nas direções de fácil magnetização, de modo que a soma dos momentos dos domínios seja essencialmente zero. Embora dois domínios vizinhos tenham orientações diferentes, os momentos magnéticos em cada domínio são paralelos por causa da interação de troca.

A competição entre a energia de troca e a energia de anisotropia magnetocristalina determina a espessura das regiões de transição entre os domínios, conhecidas como paredes de Bloch. Se o tamanho das partículas é menor ou da mesma ordem que a espessura das paredes de Bloch, a configuração energeticamente mais favorável é um arranjo no qual todos os momentos magnéticos da amostra estão paralelos, conhecido como monodomínio. A figura a

seguir mostra uma partícula que contém vários domínios [FIG. 2.3 (a)] e uma partícula que contém um único domínio [FIG. 2.3 (b)].

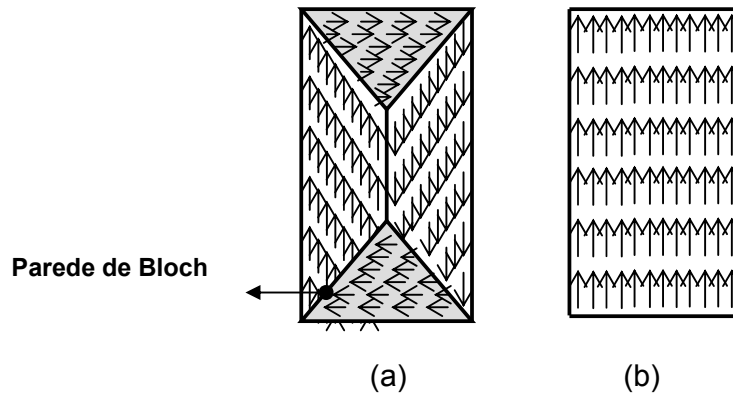


FIG. 2.3 Partículas multidomínio e monodomínio.
(a) Partícula multidomínio; (b) Partícula monodomínio.

Em 1949, Louis Néel (NÉEL, 1949) mostrou que partículas magnéticas extremamente pequenas podem apresentar um estado magnético peculiar. Este estado, chamado mais tarde de superparamagnetismo, pode ser descrito de modo bastante simples. Uma partícula monodomínio está magnetizada uniformemente, com todos os spins paralelos. A energia de anisotropia necessária para manter o momento magnético alinhado em uma direção determinada é expressa pela equação:

$$E(\theta) = E_B f(\theta) \quad (2.3)$$

onde E_B é a barreira de energia que separa duas direções de fácil magnetização e $f(\theta)$ é uma função do ângulo entre os eixos de anisotropia e magnetização.

No caso de partículas de dimensões nanométricas, essa energia é relativamente pequena e pode ser comparável à energia térmica, dada por:

$$E_T = k_B T_a \quad (2.4)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e T_a é a temperatura absoluta.

Nesse caso, o momento magnético da partícula como um todo sofre os efeitos da agitação térmica. O efeito dessa agitação sobre as propriedades magnéticas da partícula depende do tempo de medida. Se o tempo característico de uma medida é muito maior que o tempo de relaxação do sistema, que é função da temperatura e do volume das partículas, o sistema se encontra no estado superparamagnético e a agitação térmica faz com que os momentos magnéticos não tenham uma orientação preferencial. Se, por outro lado, o tempo da medida é muito menor que o tempo de relaxação, os momentos magnéticos das partículas se mantêm paralelos durante o período de observação. A temperatura que separa os dois regimes é chamada de temperatura crítica de desbloqueio

2.3 A FERRITA DE COBALTO

A ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) é um óxido com uma estrutura cristalina do tipo espinélio inverso (FIG. 2.4), de fórmula cristalográfica $(\text{Fe}^{3+})_A[\text{Co}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_B\text{O}_4^{2-}$, que apresenta moderada magnetização de saturação [cerca de $4 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ (ZHANG, YANG, YIN, LIU, FEI, XIONG, SHI e YAN, 2010)], excelente estabilidade química e elevada dureza, sendo um ótimo material para mídias de gravação e outras aplicações tecnológicas (XIAO, LUO e ZHANG, 2010).

A magnetização de saturação da ferrita de cobalto é máxima para a temperatura de 0 K e diminui gradualmente com o aumento da temperatura. Na temperatura de Curie (T_C), a magnetização de saturação cai abruptamente para zero; acima de T_C , que para a ferrita de cobalto é 793 K, o material passa a apresentar um comportamento paramagnético. Nesse material, a direção $\langle 100 \rangle$ é a direção de fácil magnetização, o que também é observado em ferritas mistas que contêm uma alta porcentagem de cobalto (CULLITY e GRAHAM, 2009).

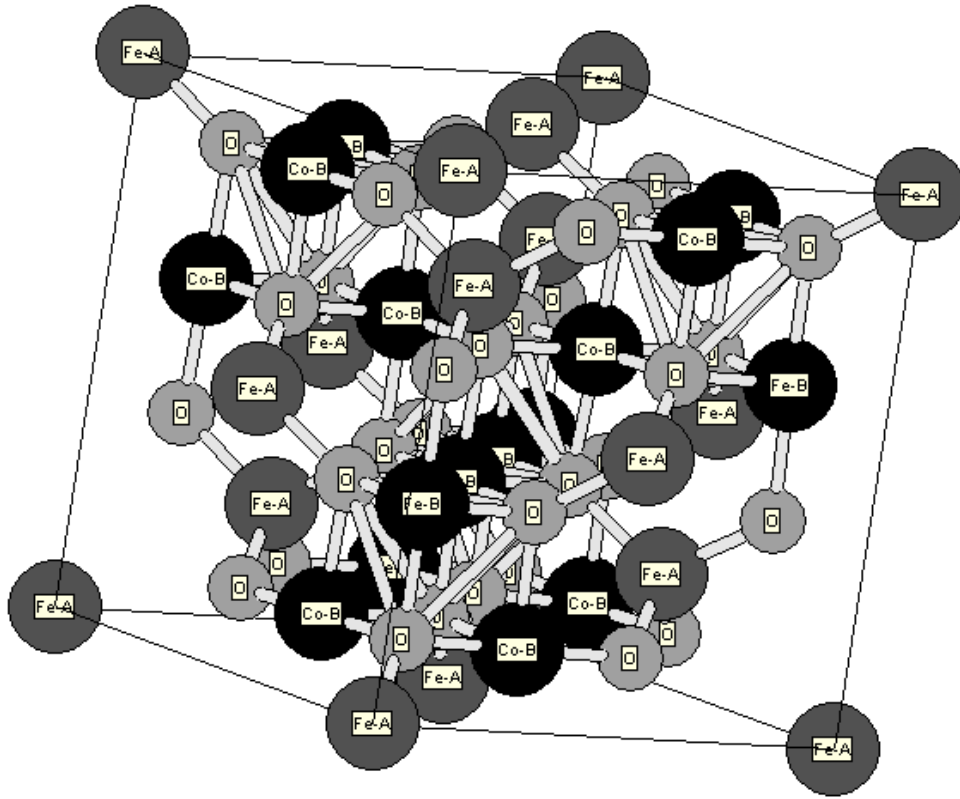


FIG. 2.4 Estrutura cristalina da ferrita de cobalto.

Uma característica marcante da ferrita de cobalto é que o material possui uma constante de anisotropia magnetocristalina de valor relativamente grande e positivo (MATHEW e JUANG, 2007); devido a essa propriedade, o cobalto é comumente usado como aditivo em outras ferritas para compensar a anisotropia pequena e negativa das mesmas quando puras, como pode ser visto na tabela a seguir (GOLDMAN, 2006).

TAB. 2.3 Constantes de anisotropia de algumas ferritas.

	Ferrita	Constante de Anisotropia (J/m ³)
Puras	MnFe ₂ O ₄	-28 × 10 ²
	Fe ₃ O ₄	-1,1 × 10 ²
Dopadas com cobalto	Co _{0,3} Mn _{0,4} Fe ₂ O ₄	+1,1 × 10 ⁵
	Co _{0,8} Fe _{0,2} Fe ₂ O ₄	+3,9 × 10 ⁵

Outra propriedade significativa da ferrita de cobalto é que o material é magneticamente duro, ou seja, apresenta grande resistência à magnetização e desmagnetização, enquanto todas as outras ferritas são magneticamente macias (CULLITY e GRAHAM, 2009). Isso significa que a ferrita de cobalto possui alta coercitividade e elevada remanência, bem como baixa permeabilidade inicial e grandes perdas de energia por histerese.

As propriedades das nanopartículas de CoFe_2O_4 são mais complicadas que no material comum e variam com o tamanho das partículas. Assim, por exemplo, a magnetização de saturação é menor e diminui com a diminuição do tamanho das partículas devido à desordem dos spins situados na superfície. O campo coercitivo atinge um valor máximo quando o tamanho dos cristalitos está próximo do tamanho crítico para a formação de um monodomínio (ZHANG, YANG, YIN, LIU, FEI, XIONG, SHI e YAN, 2010). Além disso, as nanopartículas de ferrita de cobalto podem apresentar um grau de inversão diferente do observado no material comum e que depende de vários fatores (CHAE, KIM, LEE J. e LEE Y, 2002).

2.4 A FERRITA DE ZINCO

A ferrita de zinco (ZnFe_2O_4) tem atraído muita atenção dos cientistas de materiais devido a suas propriedades magnéticas peculiares e possíveis aplicações em fotocatalise. As propriedades magnéticas são determinadas pela estrutura, que, por sua vez, é afetada pelas condições de síntese (PING, JUNXI e HUIYONG, 2009).

A ferrita de zinco é um óxido de estrutura cristalina do tipo espinélio normal (FIG. 2.5), de fórmula cristalográfica $(\text{Zn}^{2+})_A[\text{Fe}^{3+}]_B\text{O}_4^{2-}$; entretanto, em dimensões nanométricas, a ferrita de zinco apresenta uma estrutura parcialmente invertida (AKHTAR, NADEEM, JAVAID e ATIF, 2009).

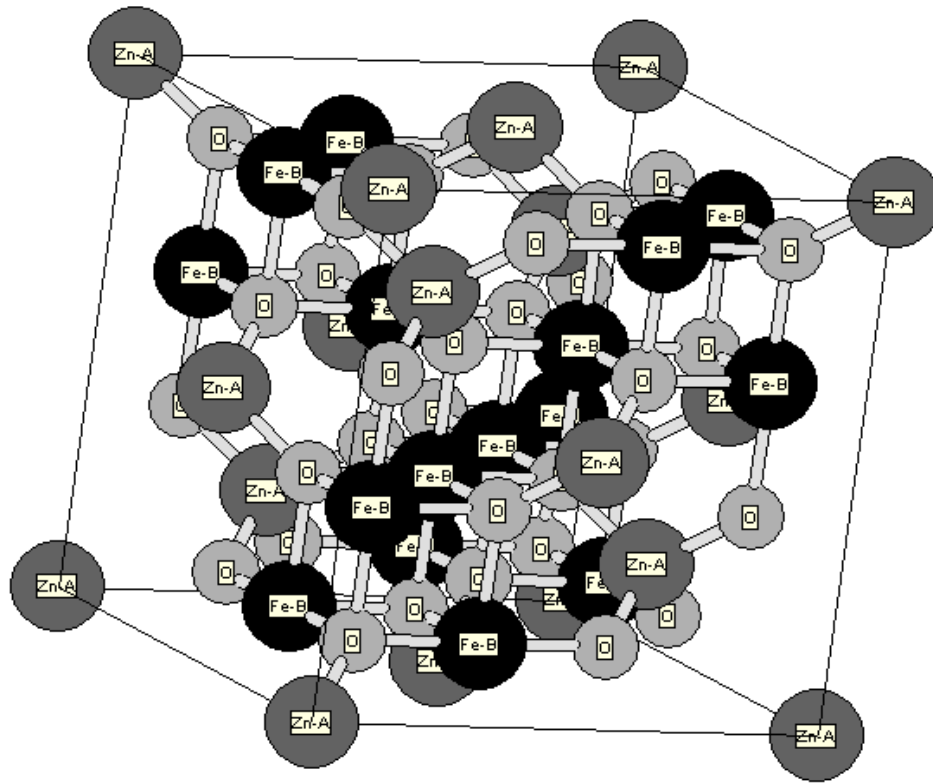


FIG. 2.5 Estrutura cristalina da ferrita de zinco.

Os momentos magnéticos de íons divalentes vizinhos da ferrita de zinco se ordenam antiferromagneticamente abaixo da temperatura de Néel (T_N), que para a ferrita de zinco é 10 K (MOZAFFARI, ARANI e AMIGHIAN, 2010).

Uma característica marcante da ferrita de zinco é que, embora seja antiferromagnética na forma macroscópica, partículas de dimensões nanométricas apresentam uma magnetização diferente de zero que aumenta com a diminuição do tamanho de partícula e é atribuída a um aumento progressivo do grau de inversão (MATHEW e JUANG, 2007).

2.5 FERRITAS MISTAS

O estudo de ferritas mistas contendo zinco é de grande interesse científico e tecnológico, pois a diluição com zinco permite diminuir a anisotropia magnética de

ferritas altamente anisotrópicas, como, por exemplo, a ferrita de cobalto. Outro efeito interessante é que a introdução do íon não magnético Zn^{2+} pode aumentar, dentro de certos limites, a magnetização de saturação de algumas ferritas (CULLITY e GRAHAM, 2009). Isso pode ser explicado pela preferência de Zn^{2+} por sítios tetraédricos, como pode ser visto através do seguinte exemplo. Suponha que 50% de um íon magnético divalente, como Co^{2+} , seja substituído por Zn^{2+} . Nesse caso, metade dos sítios A são ocupados por Zn^{2+} e a outra metade por Fe^{3+} e os íons de Fe^{3+} restantes ocupam sítios octaédricos juntamente com o outro íon magnético divalente (Co^{2+} , neste exemplo). Os momentos dos íons Fe^{3+} situados nos sítios A equilibram apenas 1/3 dos momentos dos Fe^{3+} situados nos sítios B e isso leva a um momento magnético líquido que se soma ao momento magnético do íon divalente substituído, aumentando a magnetização de saturação (GOLDMAN, 2006).

À primeira vista, poder-se-ia supor que, aumentando o percentual de substituição do zinco até 100%, a ferrita mista apresentasse uma magnetização de saturação cada vez maior. Isso não acontece porque, a partir de uma certa concentração de zinco, o momento do sítio A se torna tão fraco que a interação antiferromagnética entre os sítios A e B deixa de prevalecer e os momentos dos sítios A e B se desacoplam, o que leva a uma redução do momento magnético total (CULLITY e GRAHAM, 2009).

A FIG. 2.6 mostra a curva teórica (linha tracejada) e a curva experimental (linha cheia) da magnetização de saturação a 0 K de ferritas mistas de cobalto e zinco para várias concentrações de zinco em mol%, supondo que o acoplamento AB continue a ser dominante até uma concentração relativa de zinco próxima de 100%. Observando a figura, percebe-se que a curva experimental coincide com a curva teórica até cerca de 40 mol% de zinco.

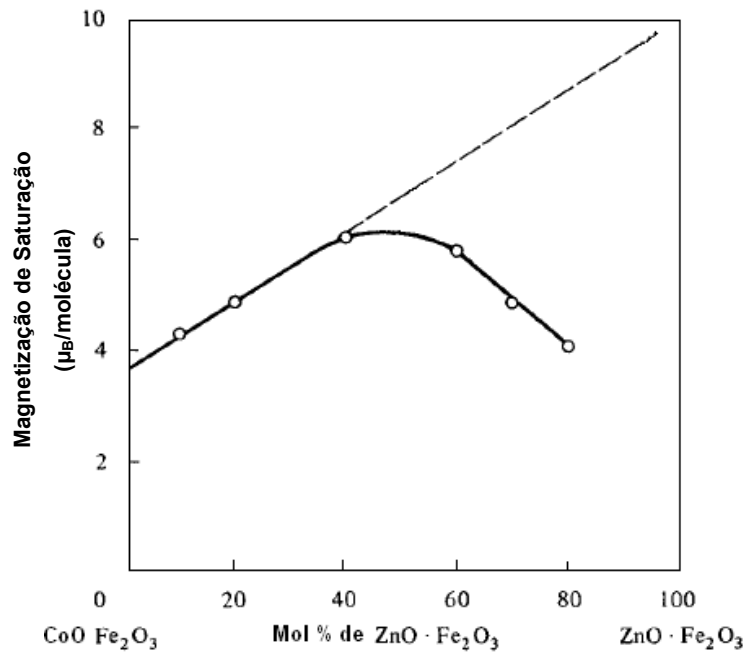


FIG. 2.6 Magnetização de saturação a 0 K de ferritas mistas de cobalto e zinco.

Em 2007, I.H. GUL, A.Z. ABBASI, F. AMIN, M. ANIS-UR-REHMAN e A. MAQSOOD fabricaram nanopartículas de $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ com x variando entre 0 e 0,6 pelo método de coprecipitação. As amostras foram tratadas a 600 °C por 2 horas e caracterizadas por difração de raios X (DRX), susceptibilidade magnética a baixo campo AC, resistividade elétrica DC e constante dielétrica. O tamanho médio dos cristalitos, calculado a partir das medidas de raios X, variou de 12 a 16 nm. As medidas de susceptibilidade magnética mostraram que a temperatura de Curie diminui com o aumento da concentração de zinco. A resistividade elétrica diminui com o aumento na temperatura das amostras e a constante dielétrica diminui com o aumento da frequência na região entre 100 Hz e 1 MHz para todas as amostras.

A sinterização de nanopartículas de $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ com x variando entre 0 e 1 pelo método de coprecipitação foi realizada por G. VAIDYANATHAN e S. SENDHILNATHAN em 2008. As amostras foram caracterizadas por ressonância paramagnética eletrônica (EPR), espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier (FTIR), magnetometria de amostra vibrante (VSM) e DRX. Em algumas amostras, as partículas precipitadas foram cobertas com ácido oléico, usado como surfactante. O tamanho médio dos cristalitos variou entre 6,92 e 12,02 nm quando a

substituição parcial de zinco diminuiu. Nesse trabalho, a ferrita de cobalto preparada por coprecipitação mostrou um laço de histerese estreito, sugerindo que não se trata de um material magnético muito duro.

S. S. JADHAV, S. E. SHIRSATH, B. G. TOKSHA, S. M. PATANGE, S. J. SHUKLA e K. M. JADHAV (2009) estudaram amostras de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, com x variando de 0 a 0,7, preparadas pela técnica de coprecipitação. As análises dos padrões de DRX revelaram a formação de uma única fase de estrutura espinélio. Os dados de DRX também foram usados para estudar parâmetros estruturais e determinar a distribuição catiônica. O tamanho de cristalito variou entre 27 e 51 nm e o parâmetro de rede aumentou com a dopagem de zinco. Resultados da distribuição catiônica indicaram que os íons Zn^{2+} ocupam os sítios tetraédricos enquanto os íons de Co^{2+} e Fe^{3+} ocupam tanto os sítios tetraédrico quanto os sítios octaédricos.

Em 2010, M. MOZAFFARI, S. MANOUCHEHRI, M. H. YOUSEFI, J. AMIGHIAN estudaram o efeito da temperatura da solução no tamanho dos cristalitos e nas propriedades magnéticas de nanopartículas de ferritas mistas de cobalto e zinco de composição $\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. As nanopartículas foram sintetizadas por coprecipitação. As amostras foram caracterizadas por DRX, VSM, FTIR e microscopia eletrônica de transmissão (MET). O tamanho dos cristalitos, calculado a partir dos difratogramas de DRX usando a equação de Scherrer, aumentou de 6 para 8 nm com o aumento da temperatura da solução. As micrografias de MET mostraram uma distribuição praticamente uniforme de partículas com forma aproximadamente esférica. Medidas de VSM mostraram que as partículas apresentam um comportamento superparamagnético e que a temperatura de bloqueio aumentou de 198 para 270 K com o aumento da temperatura da solução. Os espectros de FTIR das amostras foram analisados na região $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ e confirmaram a formação da fase ferrítica, concordando com os resultados obtidos por DRX.

De acordo com S. URCIA-ROMERO, O. PERALES-PÉREZ e G. GUTIÉRREZ (2010), a ferrita mista de cobalto e zinco é um candidato promissor para aplicações baseadas no efeito magnetocalórico, ou seja, na variação da temperatura do material ao ser submetido a um campo magnético. Por isso, estudaram ferritas de cobalto zinco puras, com estequiometria $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$, e dopadas com disprósio ($\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_{2-y}\text{Dy}_y\text{O}_4$), ambas sintetizadas por coprecipitação. As propriedades

magnéticas foram determinadas em função da estrutura, da concentração de dopante e tamanho dos cristalitos que variou entre 13 e 28 nanômetros. As técnicas de caracterização utilizadas foram espectroscopia Raman, DRX e MET. Os resultados confirmaram a viabilidade do material para a aplicação desejada.

Ferritas mistas de cobalto e zinco com concentrações de zinco de 0,5, 0,6 e 0,7, preparadas por coprecipitação e submetidas a tratamentos térmicos adicionais, foram estudadas por M. VEVERKA, P. VEVERKA, Z. JIRÁK, O. KAMAN, K. KNÍŽEK, M. MARYŠKO, E. POLLERT e K. ZÁVĚTA (2010). O tamanho de cristalito das amostras foi determinado por DRX e variou entre 3 e 23 nm. Estudos magnéticos revelaram uma transição gradual de comportamento ferrimagnético para superparamagnético e deste para paramagnético no intervalo de 4,5 a 550 K; essa mudança gradual, que depende da composição e do tamanho dos cristalitos, foi associada a uma larga distribuição de tamanhos. Os pesquisadores destacaram uma importância particular da composição contendo 0,6 de zinco, na qual foi observado que a temperatura de transição, entre 310 e 334 K, para o estado paramagnético, sugere a aplicabilidade deste material em hipertermia de fluido magnético em um regime autocontrolado.

O método de coprecipitação química é frequentemente utilizado, como constatado nos trabalhos citados anteriormente, pois algumas de suas vantagens consistem em ter custos relativamente baixos, fabricar partículas ultrafinas com alta homogeneidade, favorecer estreita distribuição de tamanhos e usar temperatura de sinterização relativamente baixa (RODRIGUES, 2008).

As desvantagens do método são que o mesmo exige muitos passos laboratoriais e rigor no controle das variáveis do processo, como pH, velocidade de agitação do meio reacional e separação do precipitado, considerando crítica a etapa de lavagem, sem contar ainda os mecanismos de aglomeração que ocorre durante o processo de desidratação e o produto final pode se tornar altamente higroscópico e instável.

Ferritas mistas de cobalto e zinco podem ser produzidas também por outros processos, como, entre outros, decomposição térmica, sol-gel, rota hidrotérmica e reações de combustão. Com exceção da rota hidrotérmica, que tem características semelhantes ao método de coprecipitação química e produz partículas pequenas, os outros métodos costumam produzir partículas com tamanhos relativamente grandes, como observado em alguns trabalhos citados a seguir.

WAFAA BAYOUMI (2007) produziu amostras policristalinas de $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ com proporção estequiométrica variando entre 0 e 1 pelo método de decomposição térmica dos respectivos oxalatos. As amostras foram tratadas a 1000 °C por 3 horas e caracterizadas por difração de raios X, termogravimetria e espectroscopia Mössbauer. O tamanho dos cristalitos foi muito grande, entre 100 e 130 nm. O estudo de distribuição de cátions por espectroscopia Mössbauer mostrou que, com a adição de zinco, o sistema varia de uma estrutura espinélio inverso para uma estrutura espinélio normal. Os valores do parâmetro de rede, densidade, fator de inversão e raio dos sítios tetraédricos e octaédricos foram calculados usando dados de difração de raios X.

Em 2008, WANG LI e LI FA-SHEN preparam nanopartículas de $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ com x variando de 0 a 1, utilizando o método sol-gel a partir de uma mistura de nitratos de cobalto, zinco e ferro em proporções adequadas. Para a formação do gel, foi adicionado PVA (álcool polivinil) e o precursor foi aquecido a 800 °C para obter partículas finas de ferrita de cobalto e zinco. A estrutura cristalina foi investigada por DRX. Medidas de magnetização foram feitas por VSM à temperatura ambiente e medidas em várias temperaturas foram realizadas por espectroscopia Mössbauer. O diâmetro dos cristalitos obtidos foi de aproximadamente 35 nm e as características deste material nanométrico foram comparadas com as do mesmo material na forma macroscópica e foi observado que o parâmetro de rede das ferritas nanométricas é maior que nas ferritas macroscópicas

Os pesquisadores F. GÖZÜAK, Y. KÖSEOĞLU, A. BAYKAL e H.KAVAS (2009) investigaram as propriedades de nanopartículas de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, com x variando entre 0 e 1, sintetizadas pela rota hidrotérmica assistida por polietileno glicol (PEG). DRX, FTIR, MET e VSM foram usados para a caracterização estrutural, morfológica e magnética das nanopartículas. O tamanho médio dos cristalitos foi medido por DRX e variou entre 5 e 12 nm, a distribuição de tamanhos foi obtida por MET e foi observado também que o parâmetro de rede para cada composição diminui com o aumento de cobalto e segue a lei de Vegard. Medidas de magnetização mostraram que, enquanto os materiais com alta concentração de zinco são superparamagnéticos à temperatura ambiente, os materiais com menos zinco são ferromagnéticos em temperaturas da ordem de 300 K.

Em 2009, Y. KÖSEOĞLU, A. BAYKAL, F. GÖZÜAK e H. KAVAS produziram nanopartículas de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ com x igual a 0,2, 0,4 e 0,8 usando o método de microondas-combustão a partir de nitratos de zinco, de cobalto e de ferro combinados com uréia. Neste método, a solução precursora foi colocada em um forno de microondas e após a ebulição alcançou o ponto de combustão espontânea que ao final de 5 minutos formou o material desejado. Análises de DRX e FTIR confirmaram a estrutura e a composição da ferrita e o tamanho médio dos cristalitos obtido por DRX ficou entre 35 e 39 nm. Micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelaram que as amostras tinham uma rede porosa com área superficial significativa que foi atribuído ao escapamento de gases durante a reação de combustão. Medidas de magnetização mostraram que amostras contendo menos cobalto apresentam comportamento superparamagnético a 300 K e a temperatura de bloqueio aumentou com o aumento da concentração de cobalto. Os cientistas concluíram que este método de preparação é uma rota rápida e reproduzível para a preparação de ferritas cristalinas do tipo espinélio.

Existe ainda o método sol-gel/combustão, que é comumente utilizado na obtenção de ferritas puras e foi escolhido para a produção de ferritas mistas de cobalto e zinco neste trabalho. Este método tem como principais vantagens uma rota extremamente simples, ser economicamente viável e eficiente na obtenção de pós monofásicos de dimensões nanométricas com boa cristalinidade e com baixo grau de aglomeração. A principal desvantagem está na impossibilidade de obtenção de cristalitos tão pequenos como os obtidos em coprecipitação.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 FABRICAÇÃO DAS AMOSTRAS

Neste trabalho foi utilizado o método sol-gel/combustão para a fabricação de nanopartículas de ferritas mistas de cobalto e zinco ($\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$) para vários valores de x entre 0 e 1, com passos de 0,2, seguindo o método proposto por HUANG, TANG, WANG e CHEN (2006). Este método envolve as seguintes etapas:

1. São preparadas soluções em água destilada dos precursores químicos $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em concentrações apropriadas.
2. É preparada uma solução de ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) em água destilada na concentração molar de 0,75 M.
3. As soluções dos itens 1 e 2 são combinadas para se obter uma solução homogênea.
4. A solução obtida no item 3 é colocada sobre uma placa quente a 60 °C e submetida a agitação contínua durante aproximadamente 4 horas, para a formação de um gel.
5. O gel é aquecido a 80 °C e mantido sob agitação até se tornar transparente.
6. A temperatura do gel transparente é aumentada para 200 °C, fazendo com que durante cerca de 20 minutos ocorra um processo de autocombustão da amostra.
7. O material obtido no item 6 é dividido em vários lotes. Um lote é deixado como fabricado e os outros são submetidos a tratamentos térmicos a 700 °C durante 30 minutos, 1 e 2 horas.

As fotografias exibidas a seguir mostram as etapas de produção de nanopartículas de $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ pelo método sol-gel/combustão. As FIGS. 3.1 (a), (b) e (c) mostram a etapa descrita no item 1. A fotografia (d) mostra a etapa descrita no item 3, enquanto a FIG. 3.1 (e) mostra a fase gel do processo com o início de sua transparência. Na FIG. 3.1 (f) é mostrado o aumento da transparência do gel com a passagem do tempo, ao passo que na FIG. 3.1 (g) pode-se ver a amostra durante a autocombustão e, finalmente, na FIG. 3.1 (h) vê-se a amostra depois de ser pulverizada e antes de ser submetida a tratamentos térmicos adicionais.



(a)



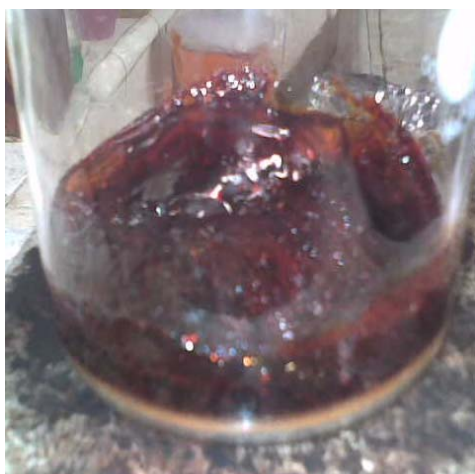
(b)



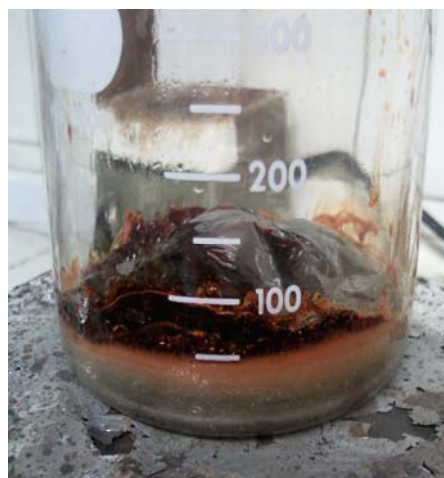
(c)



(d)



(e)



(f)



(g)

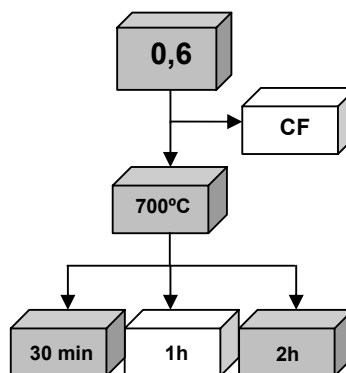
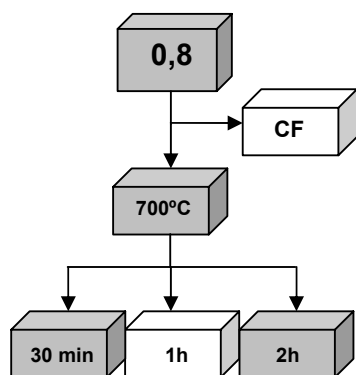
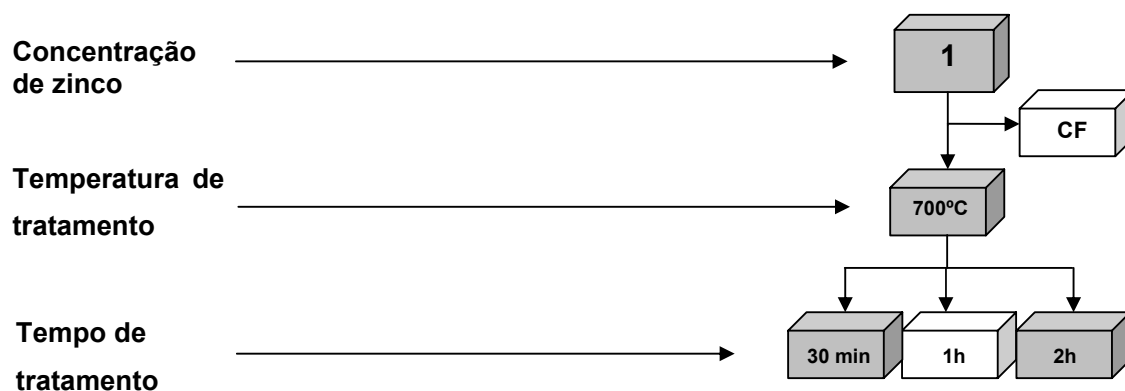


(h)

FIG. 3.1 Fabricação de nanopartículas de $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ pelo método sol-gel/combustão.

3.2 ESPAÇO AMOSTRAL

Foram preparadas seis séries de amostras de $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ seguindo as etapas descritas no item 3.1. A primeira série foi fabricada com $x = 0,8$, resultando em uma amostra de $\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ que foi dividida e submetida a tratamentos térmicos posteriores a $700\text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 minutos, 1 e 2 horas, deixando uma parte como fabricada (CF), ou seja, sem tratamento térmico adicional. As outras séries foram fabricadas com x variando de 0,2, resultando em amostras de ZnFe_2O_4 , $\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e CoFe_2O_4 . Todas as amostras foram divididas e submetidas a tratamentos térmicos em iguais condições da primeira amostra fabricada. O espaço amostral utilizado neste trabalho pode ser representado pelos diagramas de blocos a seguir.



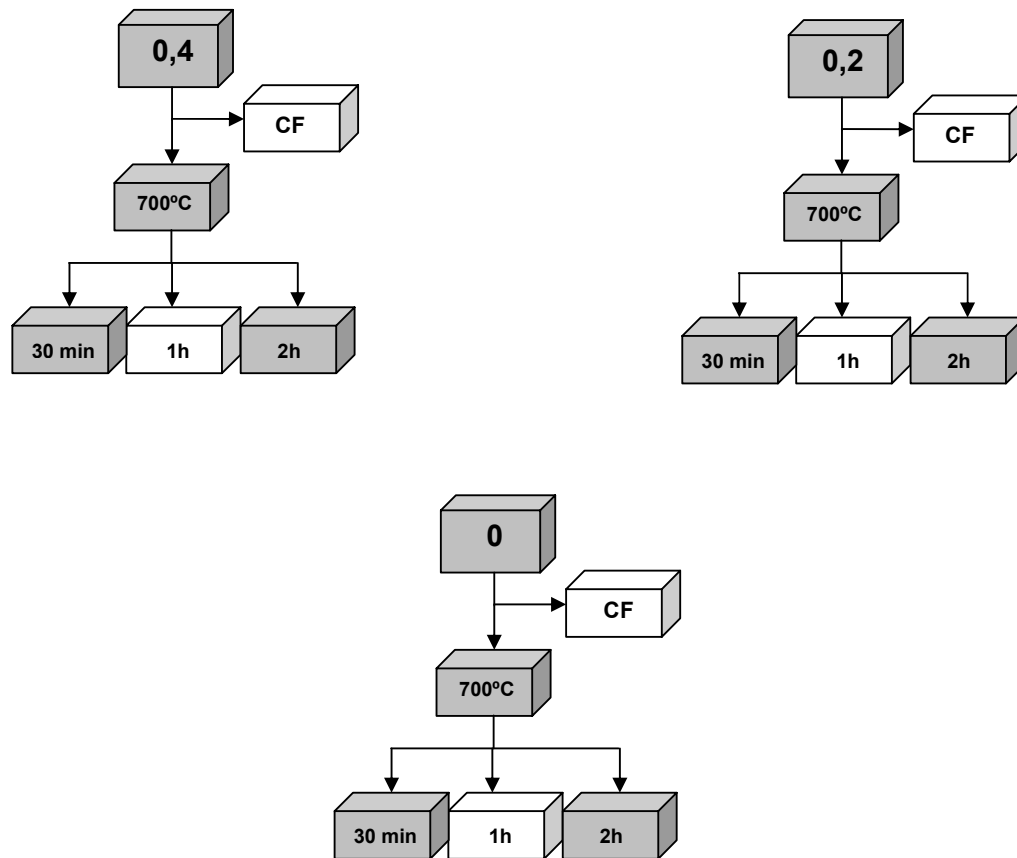


FIG. 3.2 Espaço amostral.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

3.3.1 TAMANHO MÉDIO DOS CRISTALITOS

Este parâmetro foi determinado por difração de raios X, a partir do ajuste de difratogramas obtidos em um difratômetro XPert Pro Panalitical com radiação de cobre do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas. O ajuste foi feito com o programa TOPAS, utilizando o método Rietveld de refinamento, que será descrito a seguir. Os difratogramas também foram utilizados para confirmar a formação de $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$.

3.3.1.1 MÉTODO DE RIETVELD

O método de Rietveld, desenvolvido originalmente para analisar padrões de difração de nêutrons, com o tempo passou a ser amplamente utilizado para análise de padrões de raios X, com ótimos resultados. O êxito do método se deve ao seu criador, Hugo Rietveld, que distribuiu essa ferramenta gratuitamente na comunidade científica. O refinamento de Rietveld é feito com o auxílio de programas computacionais. A versão do software desenvolvida pelo próprio Rietveld em 1969 foi extensamente modificada nos últimos tempos. Atualmente, vários programas que usam o método, estão disponíveis, como GSAS, TOPAS, RIETAN, XRS-82, FullProf, X-Fit e DBWS.

O método consiste em ajustar um modelo teórico a um padrão de difração experimental mediante o método dos mínimos quadrados, até que seja obtido o melhor ajuste. O padrão de difração calculado se baseia em um modelo onde estão incluídos aspectos estruturais, microestruturais e instrumentais (YOUNG, 1995).

A função a ser minimizada por mínimos quadrados se denomina resíduo (S_y) e é uma função completa que inclui todos os parâmetros que formam o padrão de difração, sendo calculada da seguinte forma:

$$S_y = \sum_i W_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2 \quad (3.1)$$

onde y_i^{obs} e y_i^{calc} são, respectivamente, as intensidades observada e calculada no i -ésimo passo na escala 2θ e $W_i = 1/y_i^{obs}$.

Para o cálculo da intensidade dos picos de difração de raios X devem-se levar em consideração as várias difrações de Bragg que contribuem para a intensidade observada (y_i^{obs}) em qualquer ponto (i) escolhido arbitrariamente no difratograma. Sendo assim, as intensidades calculadas (y_i^{calc}) são determinadas pela soma das contribuições das difrações de Bragg dentro de uma região específica, ou seja:

$$y_i^{calc} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (3.2)$$

onde s é o fator de escala, K representa os índices de Miller para uma reflexão de Bragg, L_K contem a contribuição dos fatores de polarização e multiplicidade de Lorentz, F_K é o fator de estrutura para a K -ésima reflexão de Bragg, $\phi(2\theta_i - 2\theta_K)$ é a função que descreve o perfil da reflexão centrado no ângulo de Bragg $2\theta_K$, P_K é a função de orientação preferencial, A é um fator de absorção que depende, entre outros fatores, da espessura da amostra e da geometria do instrumento e y_{bi} é a intensidade do background no i -ésimo passo, como será discutido posteriormente.

O fator de estrutura indica a capacidade de difração de uma célula unitária e está integrado ao fator de espalhamento dos átomos da fase e a posição dos átomos nessa célula unitária. No refinamento de Rietveld, o fator de estrutura é calculado através da seguinte equação:

$$F_K = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp[-M_j] \quad (3.3)$$

onde N_j é o número de ocupação do sítio por átomos do tipo j , f_j é o fator de espalhamento dos átomos do tipo j ; h, k, l são os índices de Miller, x_j, y_j, z_j são as coordenadas relativas das posições dos átomos na célula unitária e M_j é a função associada à média quadrática dos deslocamentos térmicos paralelos ao vetor difração do átomo de ordem j , dada pela equação

$$M_j = \frac{8\pi^2 u_s^2 \sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (3.4)$$

onde u_s^2 é o deslocamento médio quadrático do j -ésimo átomo provocado por vibrações térmicas.

A descrição exata da forma dos picos de difração é um processo crítico no refinamento de Rietveld, pois a forma dos picos observados, que é determinada pela amostra e pelo instrumento, varia em função de 2θ . Existem várias funções

utilizadas para ajustar os perfis dos picos de difração, tais como a gaussiana, lorenziana, voigt, pseudo voigt e pearson VII; entretanto no software TOPAS utilizado neste trabalho, os perfis são gerados por convolução de funções que incluem contribuições da amostra e do difratômetro, em uma abordagem denominada parâmetros fundamentais e o resultado é a obtenção da forma do perfil observado sem a necessidade de postular um perfil teórico.

Para ajustar a intensidade do background de um padrão de difração é necessário levar em conta as diferentes origens que o mesmo pode ter, como por exemplo, a presença de uma fase amorfa na amostra, a fluorescência ou ainda o sinal do suporte. O ajuste da intensidade do background [y_{bi} , parâmetro da EQ.(3.2)] pode ser realizado de três maneiras: gerando uma tabela com as intensidades do background durante cada passo, fazendo uma interpolação linear entre os pontos selecionados do difratograma ou utilizando uma função que ajuste o background. Tal função de ajuste é um polinômio cujo grau pode aumentar de acordo com a complexidade do background, o que também aumenta o número de variáveis a refinar. A função abaixo é um exemplo de um polinômio de quinta ordem muito utilizado no refinamento do background:

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_m \left[\left(\frac{2\theta_i}{BKPOS} \right) - 1 \right]^m \quad (3.5)$$

onde B_m é uma variável a refinar e $BKPOS$ é a origem que deve ser especificada pelo usuário.

Para completar o ajuste é necessária a determinação da função instrumental que se caracteriza pela largura a meia altura dos picos de difração, originado pelo difratômetro ao longo de um amplo intervalo angular. Sua determinação pode ser feita pelo método analítico ou pelo método experimental.

O método analítico se baseia no conhecimento dos parâmetros fundamentais da técnica, o que torna necessário conhecer as funções que representam as contribuições de todos os componentes da óptica incluídas no instrumento.

A qualidade do ajuste é avaliada por meio de indicadores estatísticos utilizados tanto durante os cálculos quanto no final do processo para verificar se o refinamento

está satisfatório, se o modelo proposto está correto ou se caiu em um falso mínimo. Os indicadores estatísticos mais comumente utilizados no processo de ajuste são os seguintes:

- *R*-perfil ponderado (R_{wp})

Este critério mostra o progresso do refinamento, já que o numerador contém a função resíduo que está sendo minimizada durante o refinamento Rietveld. O resíduo do perfil ponderado se calcula da seguinte maneira:

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i W_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2}{\sum_i W_i (y_i^{obs})^2} \right]^{1/2} \quad (3.6)$$

onde y_i^{obs} e y_i^{calc} são as intensidades observada e calculada no i -ésimo passo na escala 2θ , respectivamente e $W_i = 1/y_i^{obs}$.

- *R*-esperado (R_{exp})

Este critério reflete a qualidade dos dados obtidos na medição do padrão de difração. A equação do resíduo do valor esperado é:

$$R_{exp} = \left[\frac{(N - P)}{\sum_i W_i (y_i^{obs})^2} \right]^{1/2} \quad (3.7)$$

onde N é o número de dados observados e P é o número de parâmetros a refinar.

- *R*-Bragg (R_B)

O resíduo do fator de Bragg indica a qualidade do modelo em relação aos dados cristalográficos da célula unitária e é dado por:

$$R_B = \frac{\sum_k |y_k^{obs} - y_k^{calc}|}{\sum_k y_k^{obs}} \quad (3.8)$$

onde y_k^{obs} e y_k^{calc} são as intensidades observada e calculada da k-ésima reflexão.

- Goodness of fit (GOF)

O GOF é a medida do quão satisfatório é o modelo. O ajuste é considerado aceitável quando o valor do GOF está entre 1,0 e 1,7. Quando o valor do GOF é maior que 1,7, tem-se uma forte indicação de que foram usados parâmetros inadequados; quando o fator é menor que 1, significa que os dados foram obtidos com baixa qualidade. O GOF é calculado através da equação

$$GOF = \sqrt{\frac{R_{wp}}{R_{exp}}} \quad (3.9)$$

onde R_{wp} e R_{exp} são respectivamente os resíduos do perfil ponderado e do esperado.

Note que um baixo valor do GOF pode ser alcançado tanto por um alto valor de R_{exp} que pode ser obtido devido a um tempo de contagem insuficiente quanto por um baixo valor de R_{wp} , que pode ser obtido se o background for muito ruidoso.

Os indicadores estatísticos apresentados são úteis para a avaliação do refinamento, especialmente no caso de pequenas modificações no modelo, porém estes indicadores não substituem o julgamento científico. Existem critérios importantes para a avaliação de um ajuste satisfatório além desses indicadores. O primeiro é a observação gráfica das discrepâncias entre os padrões experimental e teórico para eliminar erros grosseiros como fases que não tenham sido incluídas no refinamento e calibração incorreta do instrumento. Para um ajuste perfeito, a linha

do padrão calculado deve superpor à linha do padrão experimental e a linha que representa a diferença entre os dois padrões deve equivaler a uma reta. O segundo critério é obviamente não perder o sentido físico dos resultados obtidos no refinamento e ainda, a estrutura cristalina deve ser consistente com outras técnicas complementares de caracterização.

3.3.2 DISTRIBUIÇÃO CATIONICA

A distribuição dos cátions de ferro, cobalto e zinco nos sítios tetraédricos e octaédricos foi determinada usando a espectroscopia Mössbauer, uma técnica extremamente sensível para amostras que contêm ferro, que será brevemente discutida a seguir. Os espectros Mössbauer foram obtidos no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) utilizando uma fonte de RhCo^{57} .

Um experimento Mössbauer é realizado a partir da exposição à radiação γ de uma amostra que contém núcleos absorvedores no estado fundamental enquanto, raios γ são emitidos por uma fonte que possui os mesmos núcleos que a amostra absorvedora, mas que se encontram inicialmente em um estado excitado (FUJITA, GONSER, GRANT, GUTLICH, HAFNER, JOHNSON, 1975). Para analisar os resultados, é necessário conhecer as interações relevantes do processo. São elas:

- Deslocamento isomérico

É um deslocamento do valor da energia para a qual ocorre a absorção ressonante. O deslocamento é causado por pequenas diferenças entre as energias dos estados dos núcleos emissor e absorvedor. A consequência desse deslocamento em um espectro Mössbauer é o deslocamento do ponto de mínimo do centróide espectral, como pode ser observado no singleto mostrado na figura a seguir (OVCHINNIKOV, 2006):

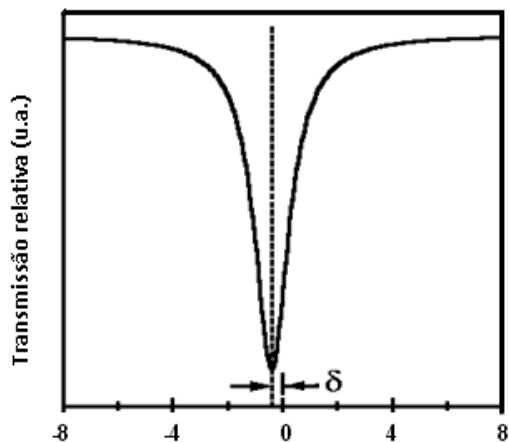


FIG. 3.3 Espectro mostrando um deslocamento isomérico.

- Efeito Zeeman

Se o núcleo atômico possui um spin diferente de zero, a interação do momento dipolar magnético do núcleo com o campo magnético produzido pelos spins eletrônicos remove a degeneração dos estados de energia nucleares; é o chamado efeito Zeeman nuclear. No caso do ^{57}Fe , o desdobramento do estado fundamental e do primeiro estado excitado faz com que existam seis transições nucleares permitidas, dando origem a um espectro Mössbauer de seis linhas.

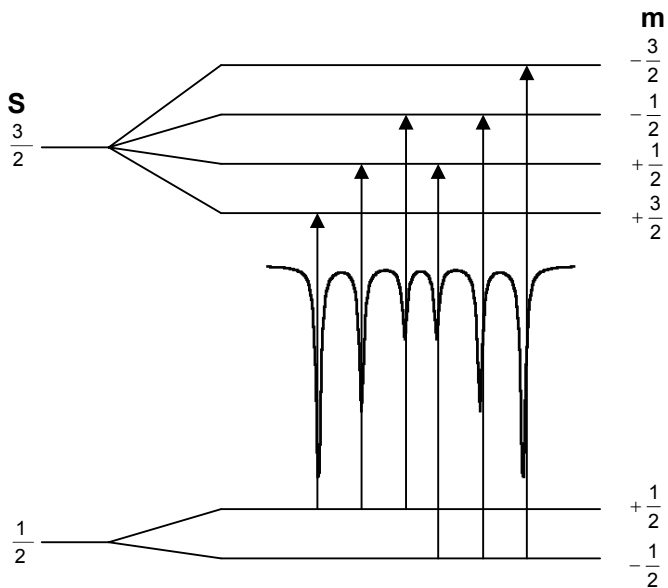


FIG. 3.4 Representação esquemática do sexteto associado ao efeito Zeeman nuclear.

- Desdobramento quadrupolar

No caso de estados excitados com spin maior que 1/2 do núcleo de ^{57}Fe , a distribuição de cargas é assimétrica, o que resulta em um gradiente de campo elétrico que interage com o momento de dipolo quadrupolar do núcleo. Essa interação não altera o nível fundamental do núcleo de ^{57}Fe , mas causa um desdobramento total ou parcial do primeiro estado excitado, que possui spin 3/2.

O efeito do desdobramento quadrupolar é a separação total ou parcial do centróide espectral em duas partes, formando um espectro denominado dubleto (FIG. 3.5).

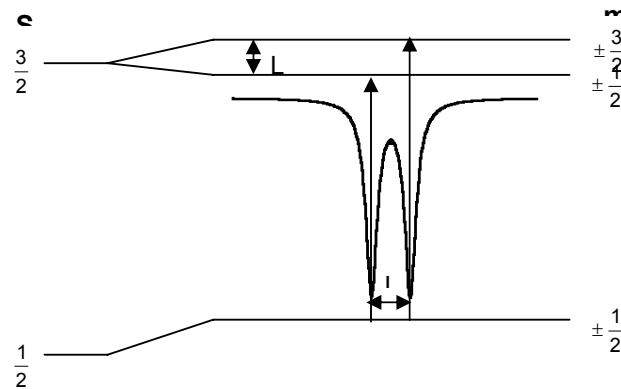


FIG. 3.5 Representação esquemática do dubleto associado ao desdobramento quadrupolar.

- Superparamagnetismo

O tamanho dos cristalitos contidos em uma amostra e a temperatura a que a mesma está submetida são os fatores preponderantes para o aparecimento do superparamagnetismo no sistema em estudo. O dubleto em um espectro Mössbauer de partículas nanométricas está relacionado ao superparamagnetismo; todavia, para o dubleto característico deste efeito ser observado, duas condições devem ser satisfeitas.

A primeira condição é que o tempo de relaxação spin-rede (τ) seja menor que a constante de tempo da amostra (τ_L), sendo esta igual ao inverso da frequência de precessão de Larmor, onde $\tau_L = 1/\omega_0 = 10^{-8}$ s para o ferro. O tempo de relaxação spin-rede e a constante de tempo estão relacionados pela seguinte equação (CAIZER e TURA, 2006):

$$\tau = \frac{\tau_L}{n} e^{\left(\frac{KV}{k_B T}\right)} \quad (3.10)$$

onde n é o número de direções de fácil magnetização das partículas, K é a constante de anisotropia, V é o volume da partícula, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura da amostra.

Na equação acima, o termo KV representa a barreira de energia para a mudança a direção de magnetização. Em uma dada temperatura, uma redução do volume da partícula tem como consequência uma redução do tempo de relaxação spin-rede, podendo fazer com que este seja menor que a constante de tempo da amostra ($\tau \leq \tau_L$); nesse caso, não é observado o sexteto magnético no espectro Mössbauer (LEE e KIM, 2006).

A segunda condição para a observação do desdobramento magnético na espectroscopia Mössbauer é que o tempo de relaxação spin-rede seja maior que o tempo de vida do estado nuclear excitado.

Os dados experimentais fornecidos pelos espectros Mössbauer podem ser analisados a partir de uma distribuição log-normal para os volumes das partículas definindo-se a fração de partículas superparamagnéticas presentes na amostra que está associada à temperatura de bloqueio, ou seja, o ponto de máximo da distribuição. A temperatura de bloqueio e a fração superparamagnética formam as bases quantitativas para correlacionar o tamanho das partículas presentes na amostra e o efeito Mössbauer.

Para determinar a distribuição catiônica, cada espectro Mössbauer experimental foi ajustado utilizando o software NORMOS, com dois subespectros correspondentes às coordenadas dos cátions de ferro da amostra em simetria tetraédrica e octaédrica. Quanto aos cátions de zinco e cobalto, é bem conhecido da

literatura que íons de zinco têm uma forte preferência pelo sítio A enquanto os íons de cobalto tendem a ocupar o sítio B. No caso de nanopartículas, porém, pode acontecer que uma fração de íons Zn^{2+} ocupe sítios octaédricos e uma fração de íons Co^{2+} ocupe sítios tetraédricos (AKHTAR, NADEEM, JAVAID e ATIF, 2009). Assim, foi feita uma estimativa da distribuição primeiramente a partir dos cátions de ferro distribuídos nos sítios A e B e depois preenchendo os respectivos sítios com os cátions de zinco e cobalto respeitando a preferência de ocupação de cada um deles. A distribuição catiônica correta foi confirmada utilizando como técnica complementar a difração de raios X, uma vez que as intensidades dos picos de difração estão relacionadas às posições atômicas.

3.3.3 ANISOTROPIA MAGNÉTICA

A influência da concentração relativa de zinco sobre a anisotropia magnética foi estudada medindo o campo de anisotropia a partir de espectros experimentais de ressonância magnética obtidos no Laboratório de Ressonância Magnética do Instituto Militar de Engenharia, utilizando um espectrômetro de ressonância magnética eletrônica Varian, modelo E-12, que opera na banda X, a uma frequência de aproximadamente 9,5 GHz, usando uma frequência de modulação de 100 kHz. Para isso, os espectros experimentais foram comparados com espectros simulados em computador para vários valores do campo de anisotropia magnética, cujos valores foram escolhidos visando a melhor concordância entre os espectros simulados e experimentais.

O ponto principal da simulação computacional é satisfazer a condição de ressonância que no caso das ferritas é

$$H(\theta, \phi) = \frac{h\nu}{g\beta} - H_a [1 - 5(\cos^2 \theta \cdot \text{sen}^2 \theta + \text{sen}^4 \theta \cdot \text{sen}^2 \phi \cos^2 \phi)] \quad (3.11)$$

onde h é a constante de Planck, ν é a frequência de microondas, g é o fator de desdobramento espectroscópico, que para o ferro é aproximadamente 2,1, β é o

magnéton de Bohr e H_a é o campo de anisotropia dado por:

$$H_a = \frac{2K}{4\pi.M_S} \quad (3.12)$$

onde K é a constante de anisotropia magnetocristalina e M_S é a magnetização de saturação.

O programa de computador utilizado para a simulação dos espectros foi escrito em FORTRAN 77, com base em um algoritmo desenvolvido por TAYLOR e BRAY (1970) para espectros de ressonância paramagnética e adaptado por GRISCOM (1984) para espectros de ressonância ferromagnética e ferrimagnética. O programa calcula a soma dos espectros de ressonância para todas as orientações possíveis das partículas de um pó, usando como parâmetros o fator g , o campo de anisotropia e a largura de linha intrínseca.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DISTRIBUIÇÃO CATIÔNICA

Espectros Mössbauer à temperatura ambiente foram usados para estudar a variação da distribuição de cátions com a concentração de zinco. As medidas foram executadas em amostras de $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ com diferentes valores de x entre 0 e 1, tratadas a 700 °C por 30 minutos. Os espectros Mössbauer foram ajustados utilizando o software NORMOS com um ajuste tipo SITE, que não inclui os efeitos magnéticos de relaxação. As amostras tratadas por 30 minutos foram escolhidas para esse tipo de análise devido à necessidade de homogeneizar o material após a combustão sem que houvesse um crescimento excessivo dos cristalitos.

Os espectros Mössbauer das amostras aparecem na FIG. 4.1. Todos os espectros foram ajustados com dois subespectros, correspondentes aos sítios tetraédrico (linha azul) e octaédrico (linha vermelha). Nas amostras com alta concentração de zinco ($x = 0,8$ e $1,0$), foram observados dois dubletos, atribuídos a partículas desbloqueadas (superparamagnéticas), sendo que na amostra com $x = 1,0$ foi observado também um sexteto de baixa intensidade (linha cinza) que provavelmente se deve a uma pequena concentração de hematita.

Para a amostra com $x = 0,6$, o espectro mostra uma superposição de um dubleto com uma linha larga que é atribuída a partículas que se encontram na transição de desbloqueadas para bloqueadas (RANCOURT D. G. e DANIELS J. M., 1984). Nas amostras com $x = 0,4$, $x = 0,2$ e $x = 0,0$ são observados dois sextetos, o que indica que as partículas estão bloqueadas.

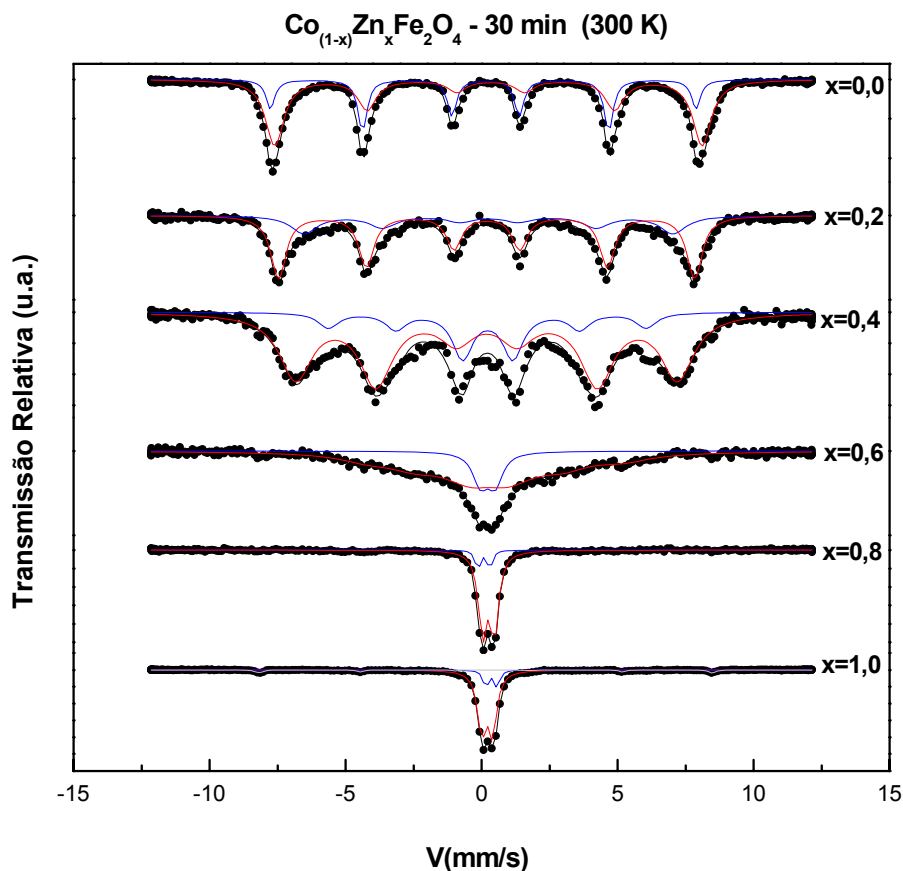


FIG. 4.1 Espectros Mössbauer à temperatura ambiente de amostras tratadas por 30 min.

A tabela 4.1 mostra os parâmetros hiperfinos obtidos a partir dos espectros, onde ISO é o deslocamento isomérico, QUA é o desdobramento quadrupolar, WID é a largura de linha, B_{hf} é o campo magnético hiperfino, ÁREA é a intensidade relativa dos subespectros e χ^2 representa a qualidade do ajuste; quanto mais próximo de 1 o valor de χ^2 , melhor o ajuste.

O gráfico da FIG. 4.2 mostra a variação da intensidade relativa dos subespectros com a concentração de zinco. De acordo com o gráfico, até $x = 0,8$, a concentração de cátions de ferro no sítio A diminui e a concentração de cátions no sítio B aumenta com o aumento da concentração de zinco, o que é esperado, uma vez que o zinco tende a ocupar preferencialmente o sítio A, expulsando o ferro para o sítio B. As retas servem apenas para guiar os olhos.

TAB 4.1 Parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer à temperatura ambiente de amostras tratadas a 700 °C por 30 minutos.

Concentração de zinco (x)	Sítio	Subespectro	ISO (mm/s)	QUA (mm/s)	WID (mm/s)	B _{hf} (T)	Área (%)	χ^2
0	A	Sexteto	0,10	-0,09	0,40	48,49	34,91	5,88
	B	Sexteto	0,29	-0,09	0,81	48,72	65,09	
0,2	A	Sexteto	0,27	-0,03	1,17	42,07	29,33	2,10
	B	Sexteto	0,19	-0,01	0,68	47,42	70,67	
0,4	A	Sexteto	0,22	-0,02	0,91	36,20	22,88	3,10
	B	Sexteto	0,18	0,00	1,46	43,51	77,12	
0,6	A	Dubleto	0,23	0,54	0,67	---	17,58	1,27
	B	Sexteto	0,40	0,25	2,43	29,13	82,42	
0,8	A	Dubleto	0,08	0,44	0,21	---	12,43	1,28
	B	Dubleto	0,25	0,43	0,37	---	87,57	
1	A	Dubleto	0,36	0,41	0,22	---	14,38	1,81
	B	Dubleto	0,20	0,40	0,38	---	78,97	
	--	Sexteto	0,25	-0,21	0,31	51,60	6,64	

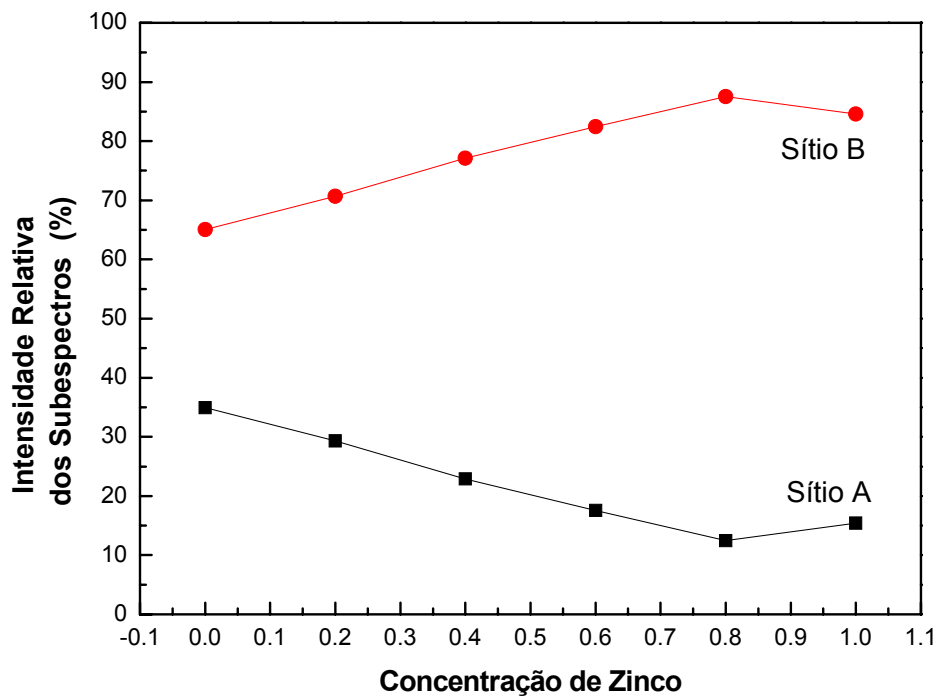


FIG. 4.2 Variação da intensidade relativa dos subespectros com a concentração de zinco.

A figura abaixo mostra a variação do campo hiperfino com a concentração de zinco nos sítios A e B. Os dois campos hiperfinos diminuem com o aumento da concentração de zinco, o que já era esperado, pois a substituição do ferro por um átomo não magnético como o zinco causa uma redução do campo magnético hiperfino. Observa-se também que o campo hiperfino do sítio B diminui mais abruptamente que o campo hiperfino do sítio A.

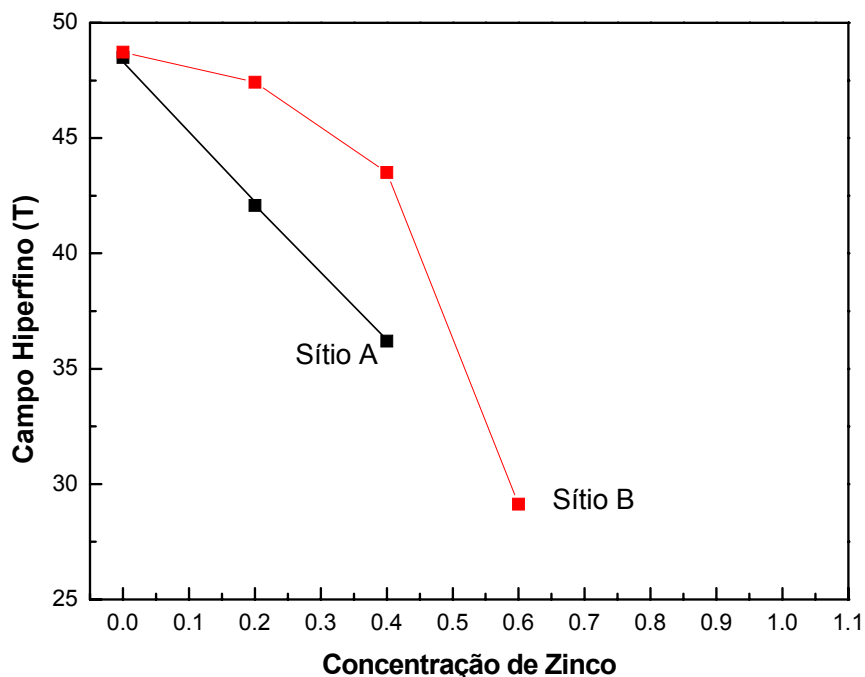


FIG. 4.3 Variação do campo hiperfino com a concentração de zinco.

A distribuição dos íons de cobalto, zinco e ferro nos sítios tetraédricos e octaédricos foi estimada usando a área dos subespectros Mössbauer para determinar a fração de íons de ferro nos sítios A e B e completando a ocupação dos sítios com íons zinco e cobalto, levando em conta o fato de que os íons de zinco ocupam preferencialmente os sítios A e os íons de cobalto ocupam preferencialmente os sítios B. Os resultados são mostrados na tabela 4.2.

TAB 4.2 Distribuição dos íons de Co, Zn e Fe nos sítios A e B em amostras de $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, estimada utilizando espectroscopia Mössbauer.

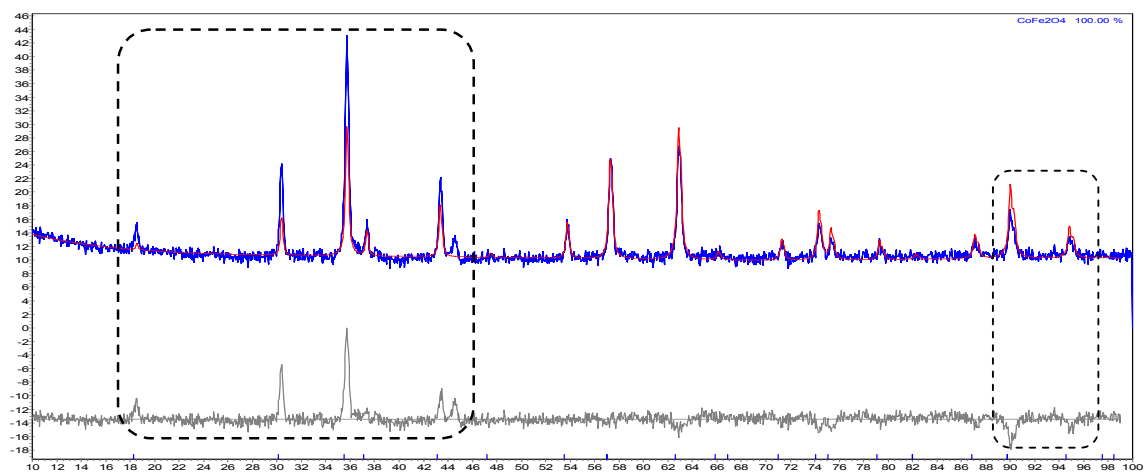
Concentração de zinco (x)	Sítio A	Sítio B
0,0	$\text{Co}_{0,30}\text{Fe}_{0,70}$	$\text{Co}_{0,70}\text{Fe}_{1,30}$
0,2	$\text{Co}_{0,21}\text{Zn}_{0,20}\text{Fe}_{0,59}$	$\text{Co}_{0,59}\text{Fe}_{1,41}$
0,4	$\text{Co}_{0,14}\text{Zn}_{0,40}\text{Fe}_{0,46}$	$\text{Co}_{0,46}\text{Fe}_{1,54}$
0,6	$\text{Co}_{0,08}\text{Zn}_{0,57}\text{Fe}_{0,35}$	$\text{Co}_{0,32}\text{Zn}_{0,03}\text{Fe}_{1,65}$
0,8	$\text{Co}_{0,04}\text{Zn}_{0,71}\text{Fe}_{0,25}$	$\text{Co}_{0,16}\text{Zn}_{0,09}\text{Fe}_{1,75}$
1,0	$\text{Zn}_{0,69}\text{Fe}_{0,31}$	$\text{Zn}_{0,31}\text{Fe}_{1,69}$

Para confirmar se a distribuição catiônica das amostras estimada por espectroscopia Mössbauer estava correta, foi utilizada a difração de raios X, pois é sabido que a intensidade dos picos de difração depende da distribuição catiônica.

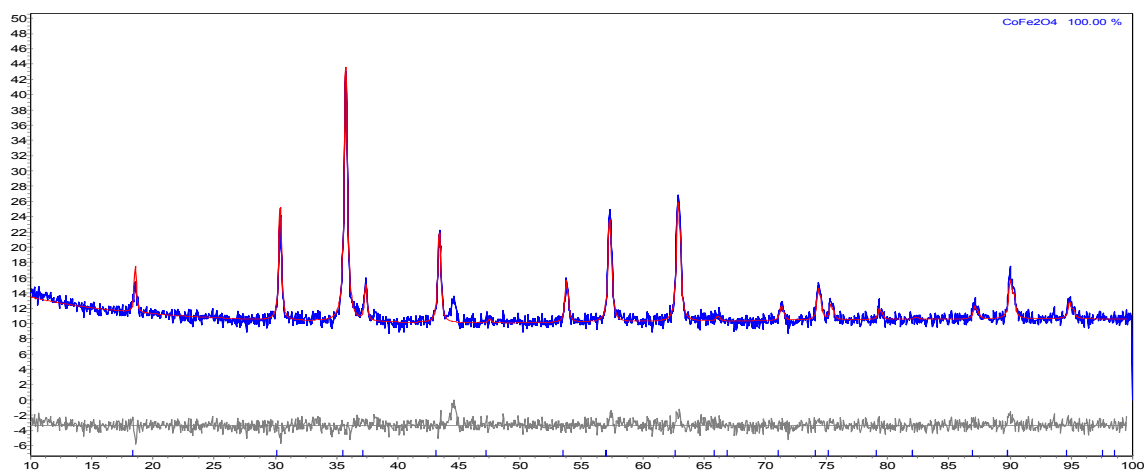
Os difratogramas de raios X foram analisados usando o programa TOPAS, a partir do método de Rietveld de refinamento. Abaixo de cada difratograma é mostrado uma linha cinza que representa a diferença entre o espectro experimental (curva azul) e o espectro simulado (curva vermelha). A qualidade do ajuste foi avaliada usando o parâmetro *goodness of fit* (GOF) lembrando que para que este parâmetro seja considerado satisfatório, o valor do GOF deve estar entre 1 e 1,7.

Os difratogramas (a) e (b) da FIG. 4.4 se referem a uma amostra de CoFe_2O_4 tratada a 700 °C por 30 minutos. Na FIG. 4.4, (a) o difratograma ajustado foi calculado para uma distribuição de cátions muito diferente da real: $\text{Co}_{0,19}\text{Fe}_{0,81}$ para o sítio A e $\text{Co}_{0,41}\text{Fe}_{0,59}$ para o sítio B. Na FIG. 4.4 (b), o difratograma ajustado foi calculado para distribuição de cátions obtida a partir do espectro Mössbauer, mostrada na tabela 4.2. Comparando os dois ajustes, nota-se que em (a) o ajuste é pobre e as intensidades dos picos dos difratogramas experimental e ajustado são muito diferentes, principalmente em baixos e em altos ângulos, ou seja, nas regiões assinaladas por retângulos tracejados. Em consequência, o valor do GOF é elevado. Em (b), o difratograma ajustado está muito próximo do difratograma experimental, o

que sugere que a distribuição catiônica utilizada está correta. Nesse caso, o valor do GOF está dentro do limite estabelecido para um ajuste satisfatório. O pico não ajustado próximo de 45° corresponde ao material do porta-amostra (alumínio).



(a)



(b)

FIG. 4.4 Ajustes do difratograma de raios X de uma amostra de CoFe_2O_4 tratada a 700°C por 30 min. (a) ajuste não satisfatório, com GOF igual a 2,05; (b) ajuste satisfatório, com GOF igual a 1,18.

As FIGS. 4.5, 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9 mostram os espectros experimentais e teóricos de amostras de $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ com $x = 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$ e $1,0$ tratadas a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos. As distribuições catiônicas usadas nas simulações foram as obtidas a partir dos espectros Mössbauer. Todos os ajustes se mostraram satisfatórios uma vez que o GOF está dentro da faixa esperada, confirmando que todas as distribuições catiônicas calculadas a partir dos espectros Mössbauer estão corretas.

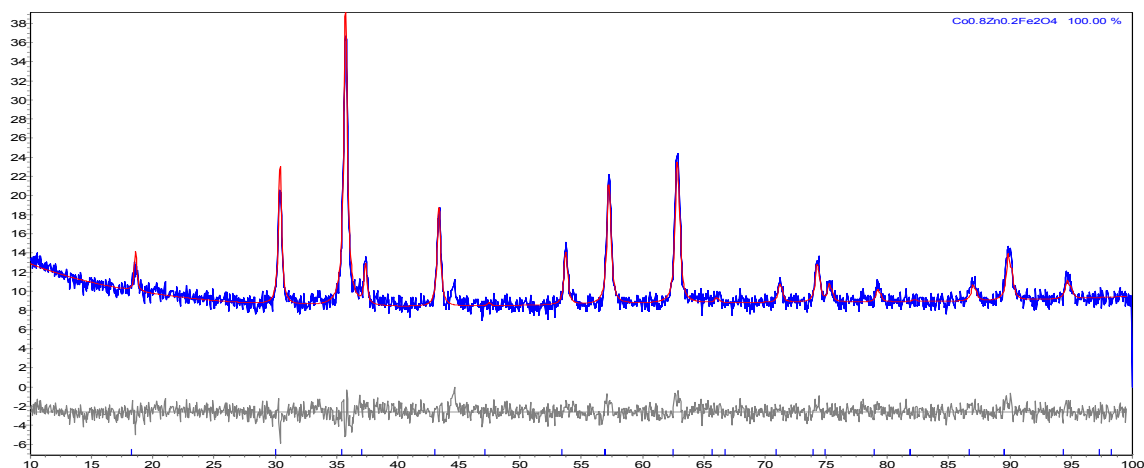


FIG. 4.5 Ajuste do difratograma de raios X de uma amostra de $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tratada a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min com GOF igual a 1,21.

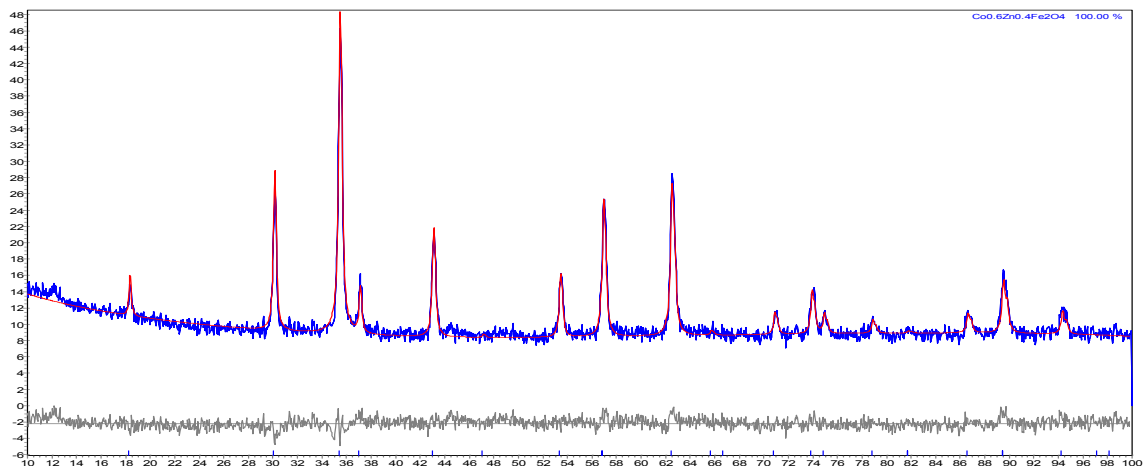


FIG. 4.6 Ajuste do difratograma de raios X de uma amostra de $\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tratada a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min com GOF igual a 1,25.

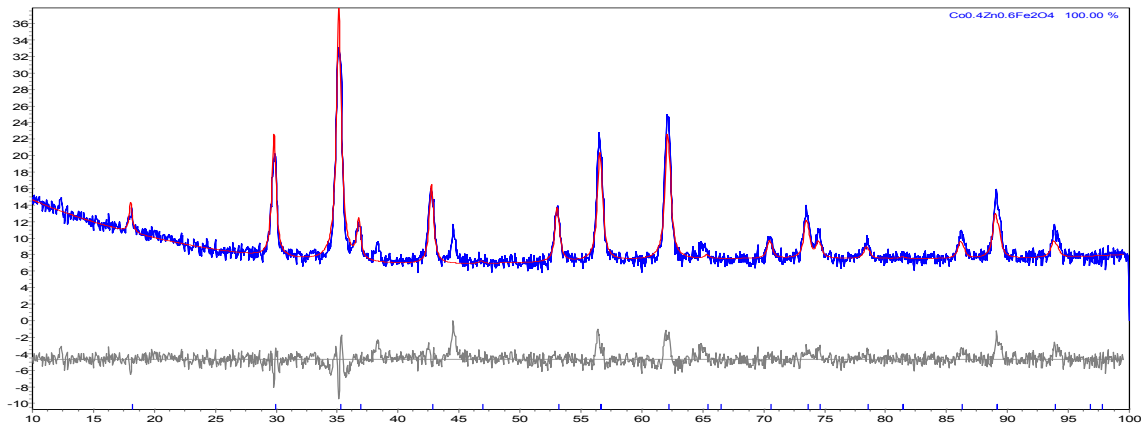


FIG. 4.7 Ajuste do difratograma de raios X de uma amostra de $\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tratada a 700 °C por 30 min com GOF igual a 1,48.

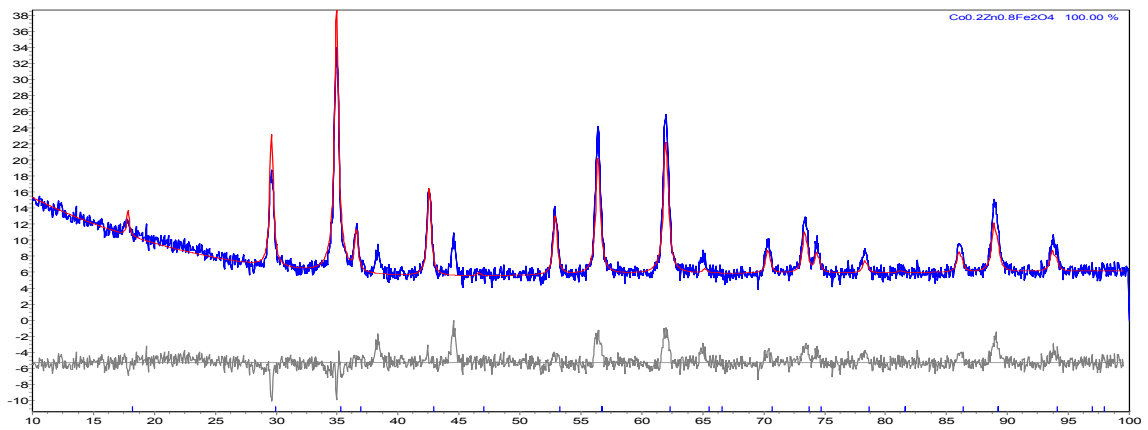


FIG. 4.8 Ajuste do difratograma de raios X de uma amostra de $\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tratada a 700 °C por 30 min com GOF igual a 1,65.

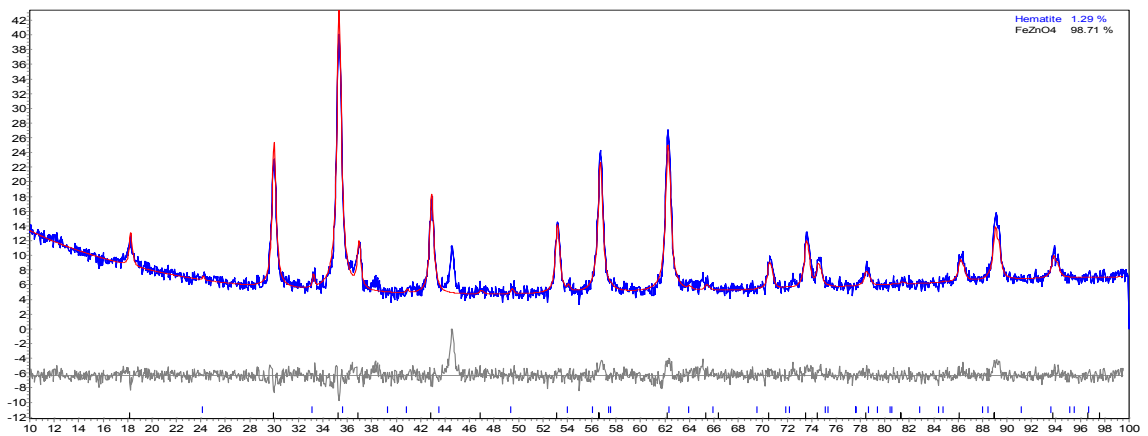


FIG. 4.9 Ajuste do difratograma de raios X de uma amostra de ZnFe_2O_4 tratada a 700 °C por 30 min com GOF igual a 1,38.

Depois de determinadas as distribuições catiônicas das amostras tratadas a 30 minutos, foram simulados os espectros de amostras como fabricadas e tratadas por 1 e 2 horas usando as mesmas distribuições catiônicas.

As FIGS. 4.10 a 4.15 mostram os difratogramas de amostras como fabricadas com $x = 0,0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$ e $1,0$. Os ajustes também se mostraram satisfatórios, uma vez que o GOF está dentro da faixa esperada.

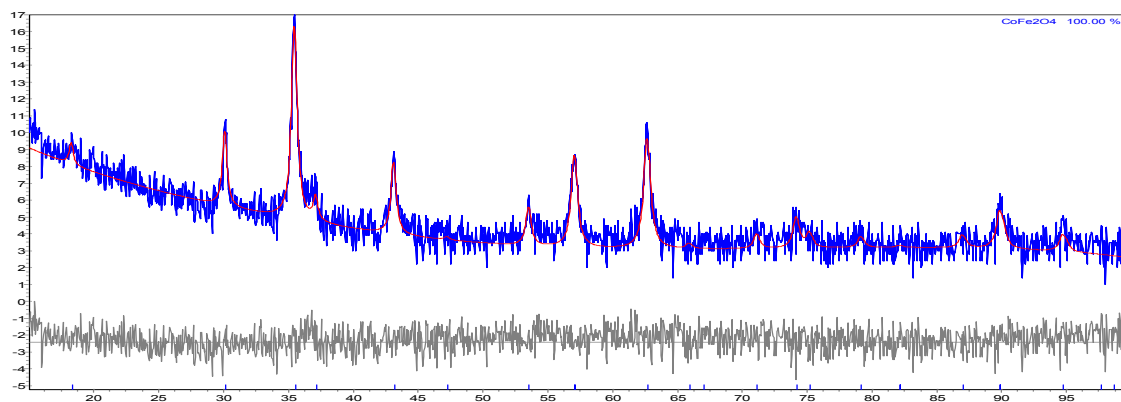


FIG. 4.10 Ajuste do difratograma de raios X de uma amostra de CoFe_2O_4 como fabricada com GOF igual a 1,39.

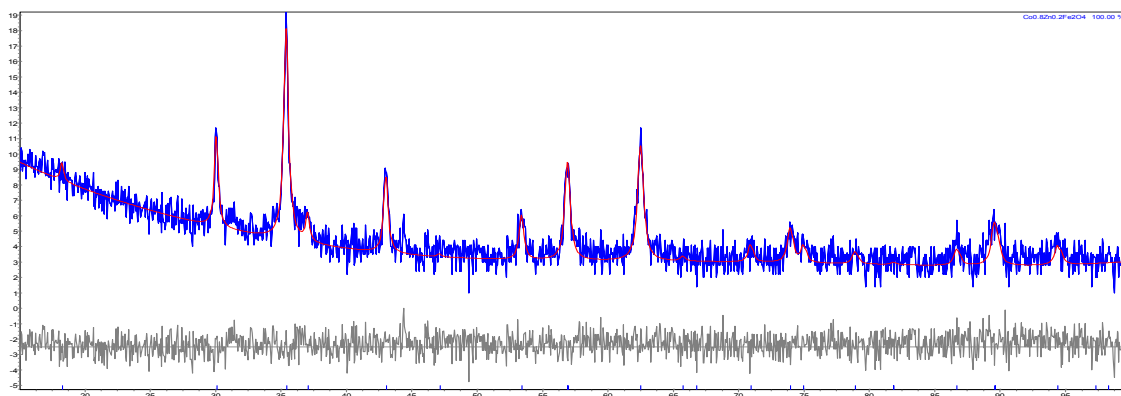


FIG. 4.11 Ajuste do difratograma de raios X de uma amostra de $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ como fabricada com GOF igual a 1,35.

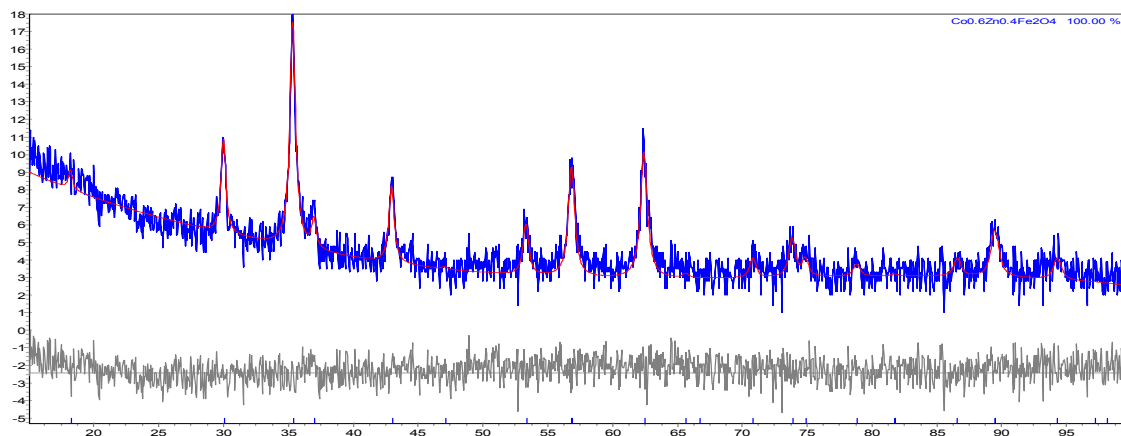


FIG. 4.12 Ajuste do difratograma de raios X de uma amostra de $\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ como fabricada com GOF igual a 1,39.

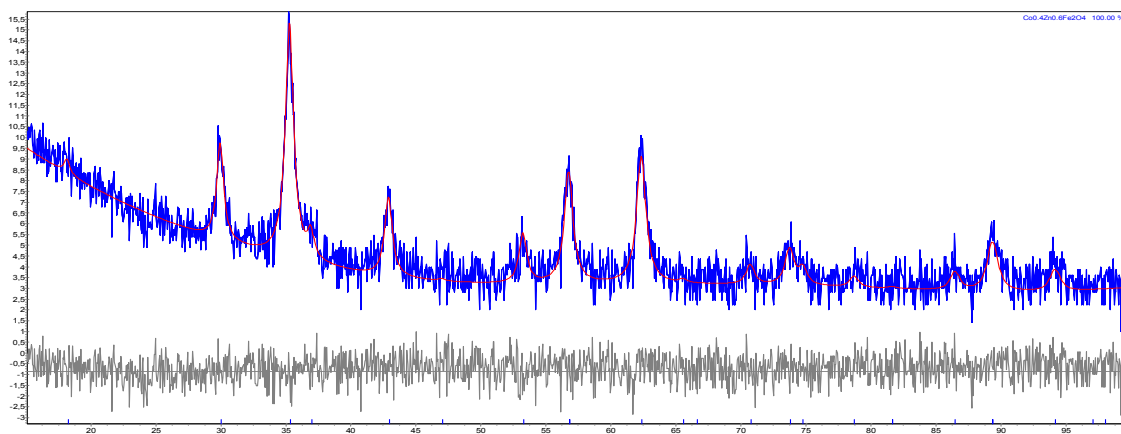


FIG. 4.13 Ajuste do difratograma de raios X de uma amostra de $\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ como fabricada com GOF igual a 1,29.

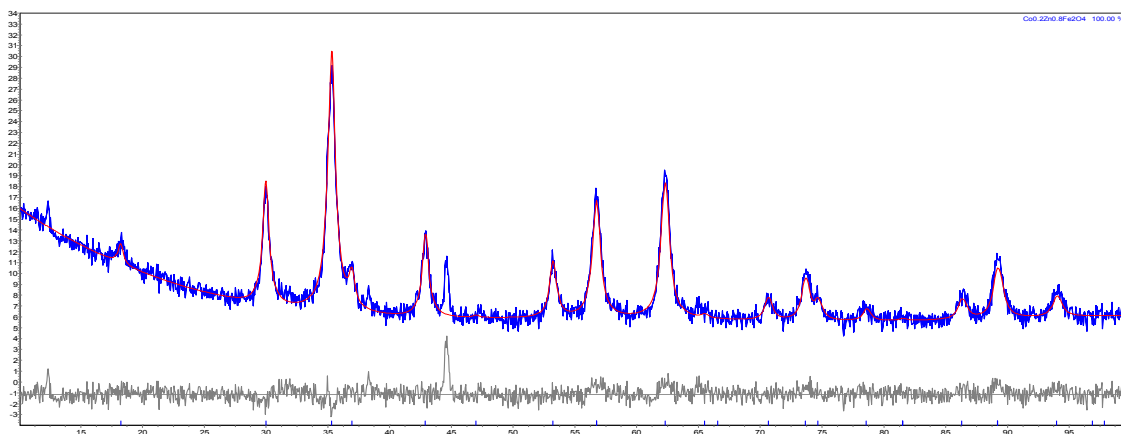


FIG. 4.14 Ajuste do difratograma de raios X de uma amostra de $\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ como fabricada com GOF igual a 1,24.

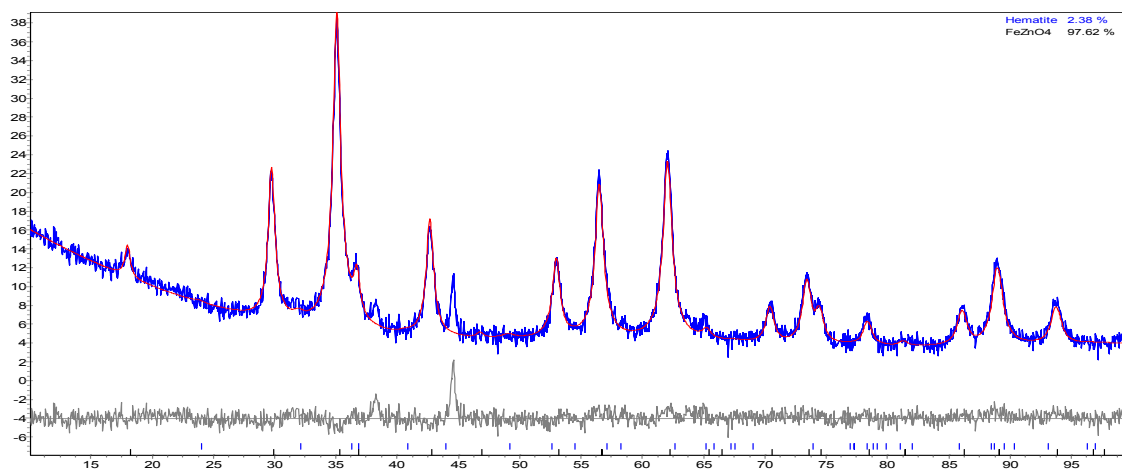


FIG. 4.15 Ajuste do difratograma de raios X de uma amostra de ZnFe₂O₄ como fabricada com GOF igual a 1,32.

As FIGS. 4.16 a 4.21 mostram os difratogramas de raios X de amostras tratadas a 700 °C por 1 h com $x = 0,0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$ e $1,0$. Os ajustes se mostraram satisfatórios, uma vez que o GOF está dentro da faixa esperada.

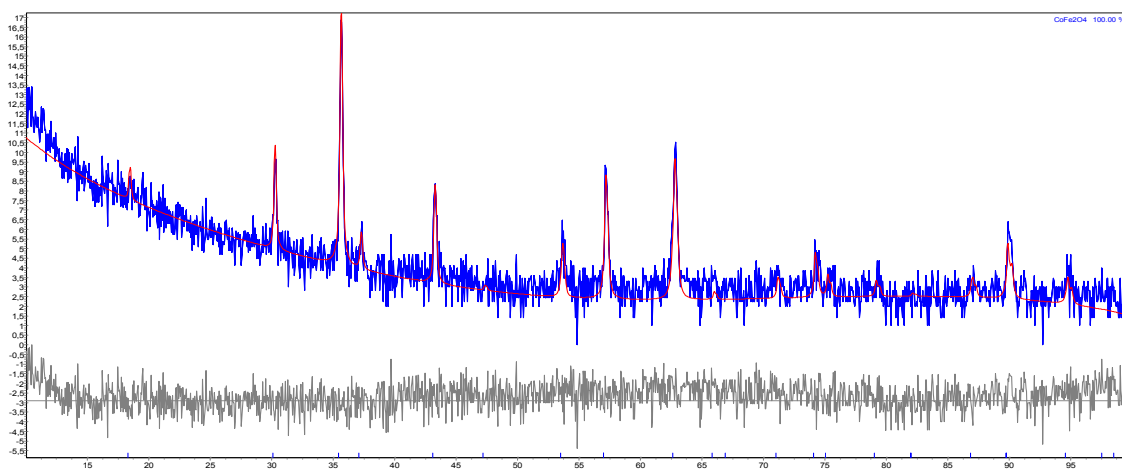


FIG. 4.16 Ajuste do difratograma de raios X de uma amostra de CoFe₂O₄ tratada a 700 °C por 1 h com GOF igual a 1,46.

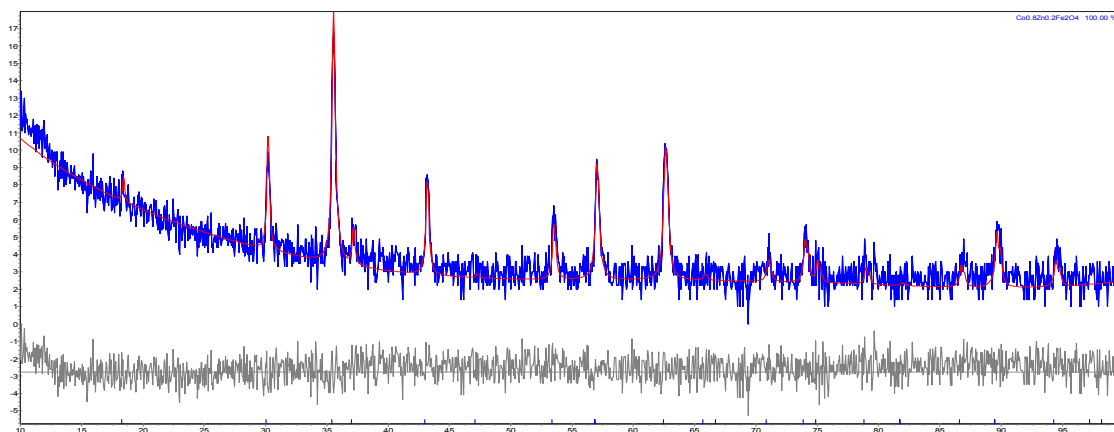


FIG. 4.17 Ajuste do difratograma de raios X de uma amostra de $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tratada a 700°C por 1 h com GOF igual a 1,40.

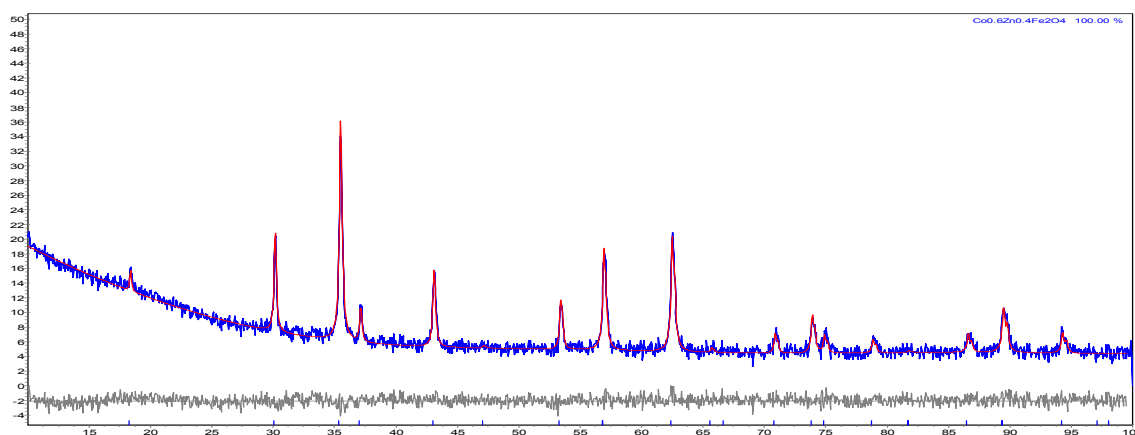


FIG. 4.18 Ajuste do difratograma de raios X de uma amostra de $\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tratada a 700°C por 1 h com GOF igual a 1,19.

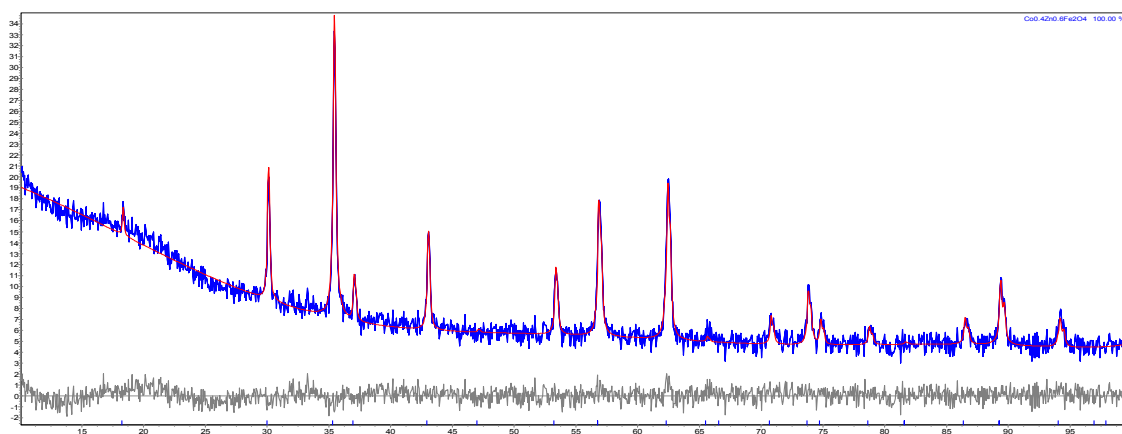


FIG. 4.19 Ajuste do difratograma de raios X de uma amostra de $\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tratada a 700°C por 1 h com GOF igual a 1,26.

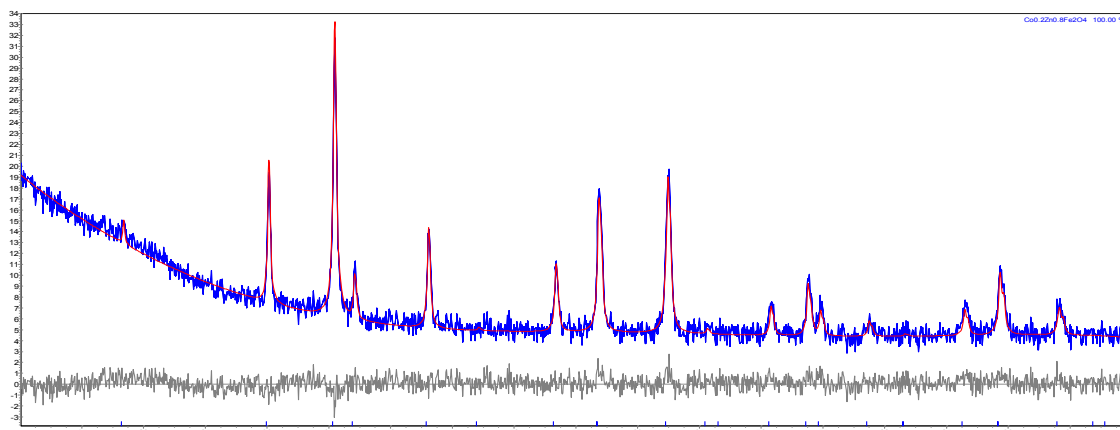


FIG. 4.20 Ajuste do difratograma de raios X de uma amostra de $\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tratada a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h com GOF igual a 1,26.

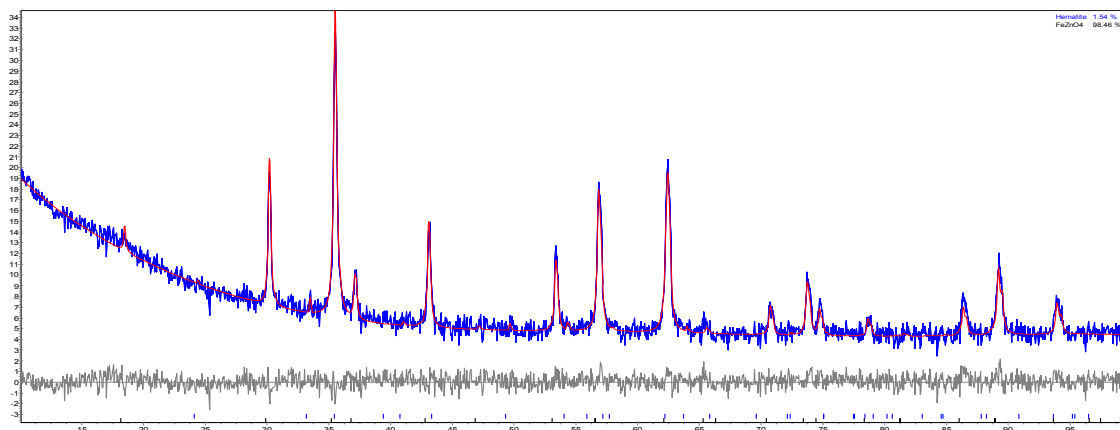


FIG. 4.21 Ajuste do difratograma de raios X de uma amostra de ZnFe_2O_4 tratada a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h com GOF igual a 1,20.

As FIGS. 4.22 a 4.27 mostram os difratogramas de amostras tratadas a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h com $x = 0,0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$ e $1,0$. Os ajustes mais uma vez se mostraram satisfatórios, uma vez que o GOF está dentro da faixa esperada.

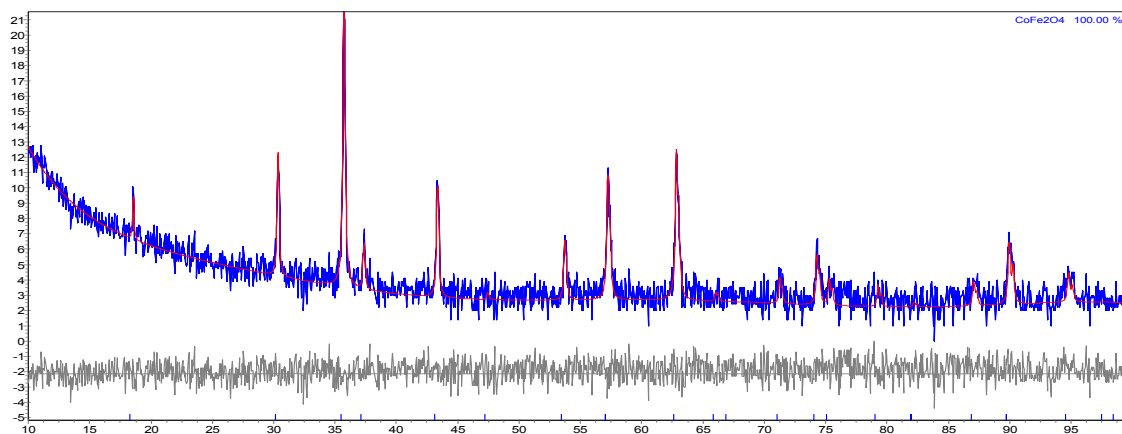


FIG. 4.22 Ajuste do difratograma de raios X de uma amostra de CoFe_2O_4 tratada a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h com GOF igual a 1,35.

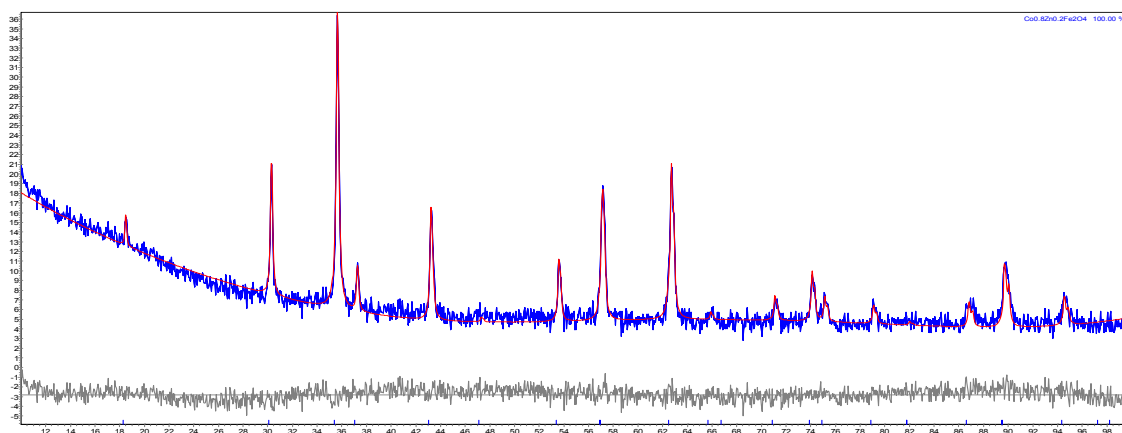


FIG. 4.23 Ajuste do difratograma de raios X de uma amostra de $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tratada a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h com GOF igual a 1,35.

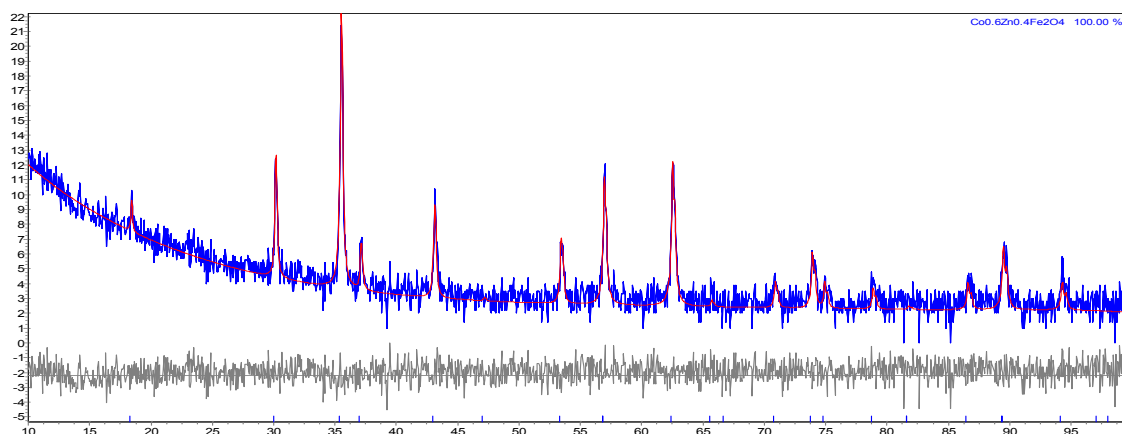


FIG. 4.24 Ajuste do difratograma de raios X de uma amostra de $\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tratada a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h com GOF igual a 1,37.

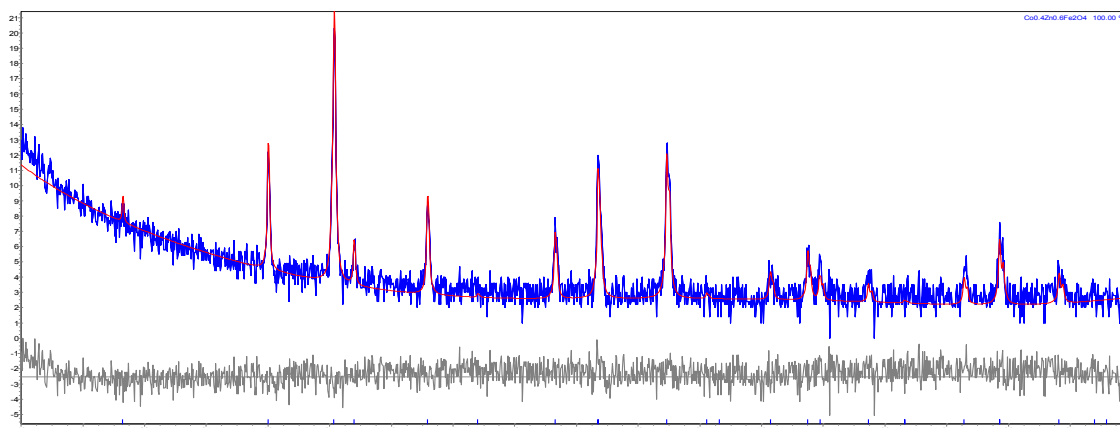


FIG. 4.25 Ajuste do difratograma de raios X de uma amostra de $\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tratada a 700°C por 2 h com GOF igual a 1,40.

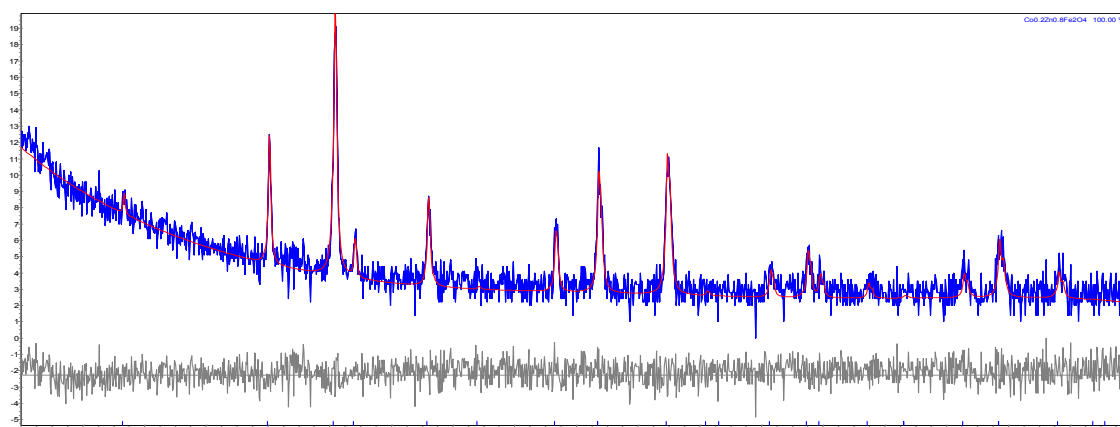


FIG. 4.26 Ajuste do difratograma de raios X de uma amostra de $\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tratada a 700°C por 2 h com GOF igual a 1,36.

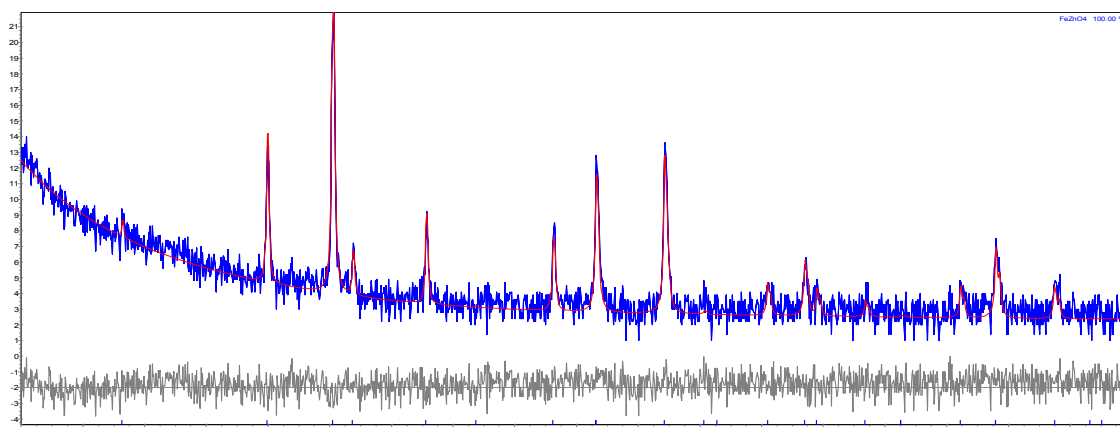


FIG. 4.27 Ajuste do difratograma de raios X de uma amostra de ZnFe_2O_4 tratada a 700°C por 2 h com GOF igual a 1,39.

Os resultados mostram que os tratamentos térmicos não influenciaram a distribuição catiônica, pois os ajustes dos difratogramas de raios X das amostras como fabricadas e tratadas a 700 °C por 1 e 2 horas se mostraram aceitáveis quando foram usadas as mesmas distribuições catiônicas das amostras tratadas a 30 minutos.

A distribuição catiônica da ferrita de zinco pura foi $(\text{Zn}_{0,69}\text{Fe}_{0,31})[\text{Zn}_{0,31}\text{Fe}_{1,69}]\text{O}_4$ e pode ser comparada com a distribuição apresentada pelos pesquisadores GOMES, AZEVEDO, DEPEYROT, MESTNIK-FILHO, DA SILVA, TOURINHO e PERZYNSKI, (2011) que foi $(\text{Zn}_{0,67}\text{Fe}_{0,33})[\text{Zn}_{0,33}\text{Fe}_{1,67}]\text{O}_4$. A distribuição da ferrita de cobalto pura foi $(\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_{0,7})[\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_{1,3}]\text{O}_4$ e pode ser comparada com a distribuição apresentada pelos pesquisadores JADHAV, SHIRSATH, TOKSHA, PATANGE, SHUKLA e JADHAV (2009) que foi $(\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8})[\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{1,2}]\text{O}_4$.

As FIGS. 4.28 a 4.30 mostram, respectivamente, a fração de ocupação dos sítios A e B com íons de Co, Fe e Zn em função da concentração de zinco e o grau de inversão dos íons Co e Zn de acordo com as distribuições catiônicas da tabela 4.2. Analisando os gráficos, nota-se que a fração de ocupação do cobalto no sítio A diminui enquanto a fração de ocupação do zinco no sítio B cresce com o aumento da concentração de zinco; porém, o aumento da concentração de zinco no sítio B é mais rápido que a redução da concentração de cobalto no sítio A. Isso justifica o comportamento do campo hiperfino mostrado na FIG. 4.3. As retas são apenas para guiar os olhos.

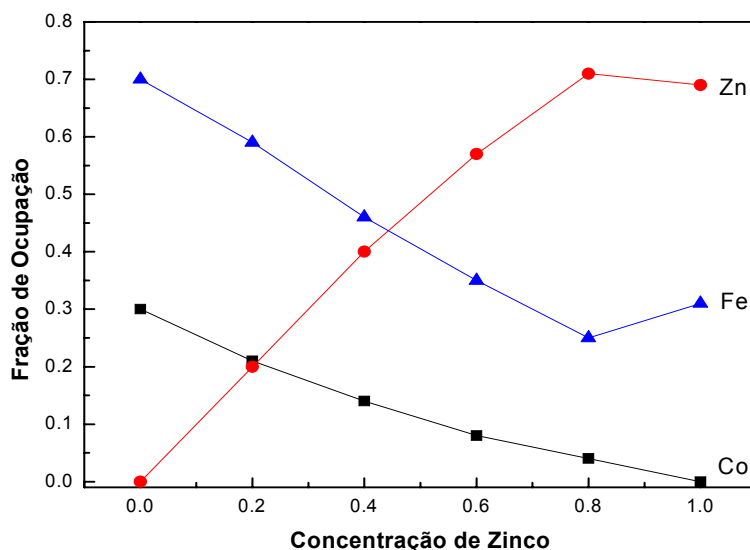


FIG. 4.28 Fração de ocupação dos íons de cobalto, ferro e zinco no sítio A.

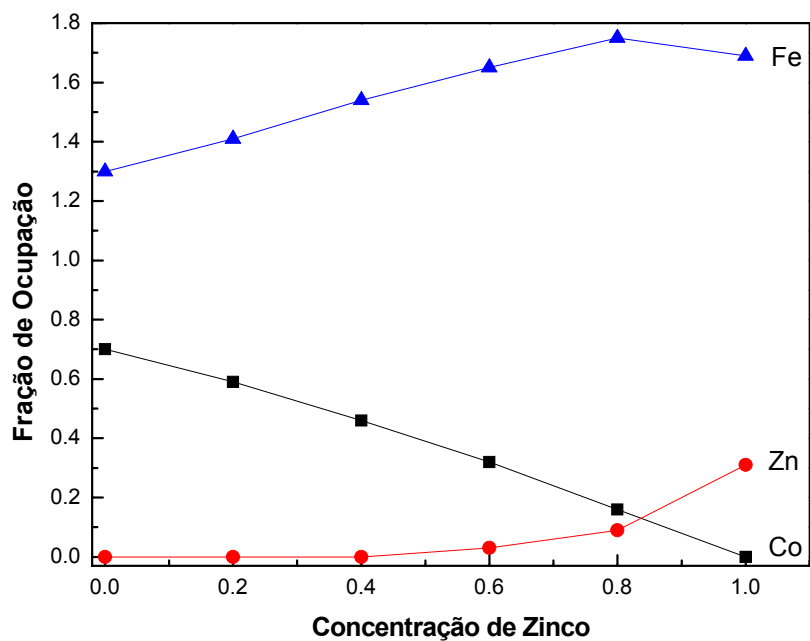


FIG. 4.29 Fração de ocupação dos íons de cobalto, ferro e zinco no sítio B.

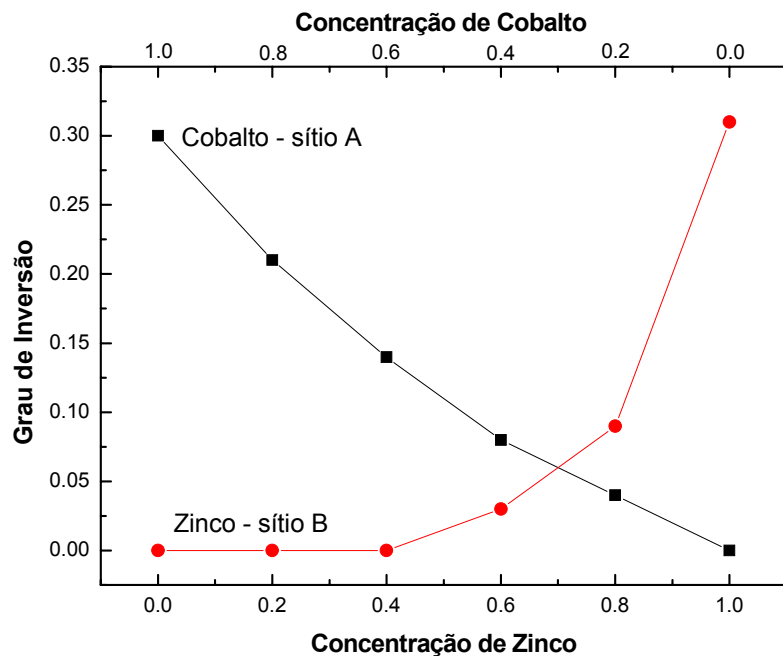


FIG. 4.30 Grau de inversão dos íons de cobalto e zinco.

4.2 TAMANHO MÉDIO DOS CRISTALITOS

Além de serem usados para confirmar as distribuições catiônicas determinadas a partir de espectros Mössbauer, os difratogramas de raios X também foram utilizados para determinar o tamanho médio dos cristalitos. Todos os picos de difração dos espectros correspondem a uma estrutura cúbica que pertence ao grupo espacial $Fd-3M$.

A FIG. 4.31 mostra uma comparação dos difratogramas de raios X da ferrita de cobalto pura como fabricada e tratada a 700 °C por 30 min, 1 h e 2 h. Por ser uma ferrita pura, os difratogramas foram diretamente comparados com a ficha ICSD #39131 do composto CoFe_2O_4 . Os resultados mostram que, com o aumento do tempo de tratamento térmico, a largura dos picos diminui, o que indica um aumento do tamanho dos cristalitos.

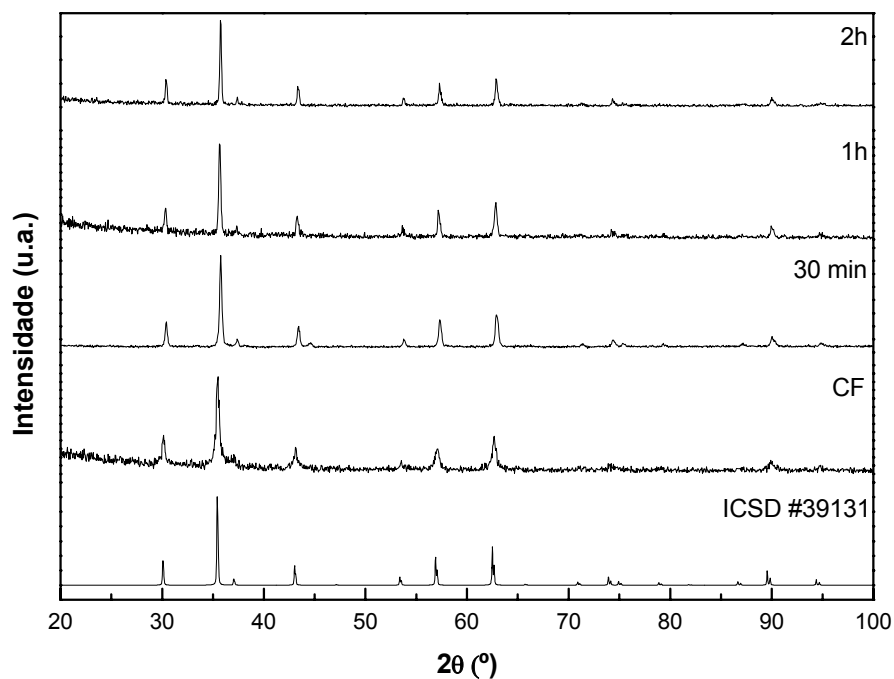


FIG. 4.31 Difratogramas de raios X de amostras de CoFe_2O_4 .

A tabela 4.3 mostra as informações quantitativas obtidas a partir do ajuste dos difratogramas de raios X da ferrita de cobalto. Os resultados mostram que a amostra tratada a 700 °C por 2 h não pode ser considerada nanométrica, uma vez que o tamanho médio dos cristalitos é maior que 100 nm. O parâmetro de rede e a massa específica são praticamente as mesmas para todas as amostras.

TAB 4.3 Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos difratogramas de raios X de amostras CoFe_2O_4 tratadas por diferentes tempos a 700 °C.

Tempo de tratamento térmico (h)	Diâmetro médio dos cristalitos (nm)	Parâmetro de rede (Å)	Massa específica (g/cm^3)
0,0	27,38	8,37	5,31
0,5	62,79	8,38	5,29
1,0	81,84	8,39	5,28
2,0	125,22	8,39	5,28

A FIG. 4.32 mostra a variação do diâmetro médio dos cristalitos com o tempo de tratamento térmico a 700 °C. As retas servem apenas para guiar os olhos.

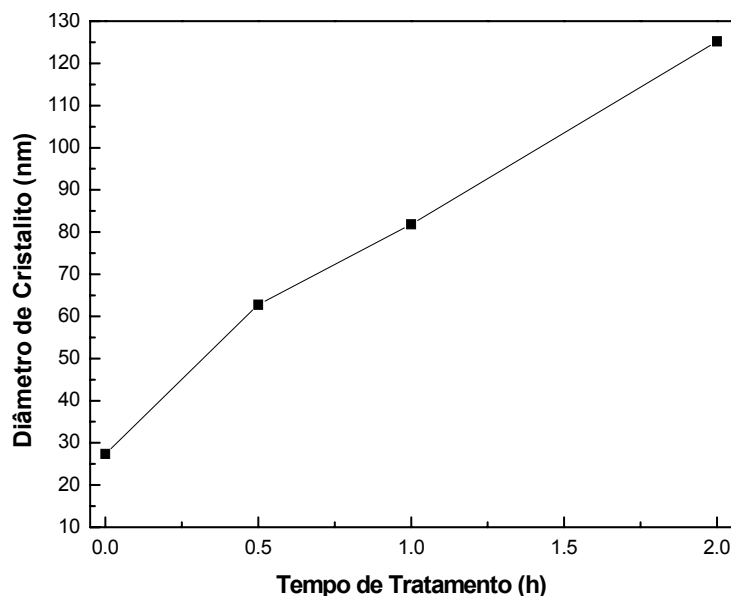


FIG. 4.32 Variação do diâmetro médio dos cristalitos com o tempo de tratamento térmico para a amostra de CoFe_2O_4 .

As FIGS. 4.33 a 4.36 mostram difratogramas de raios X de amostras de $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ com $x = 0,2, 0,4, 0,6$ e $0,8$, respectivamente, para as amostras como fabricadas e para vários tempos de tratamento térmico a $700\text{ }^\circ\text{C}$. Por não serem ferritas puras, os difratogramas não puderam ser diretamente comparados com uma ficha específica, porém os picos dos difratogramas correspondem a uma estrutura cúbica ferrítica.

A FIG. 4.37 mostra os difratogramas de raios X da ferrita de zinco pura como fabricada e tratada a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min, 1 h e 2 h. Por ser uma ferrita pura, os espectros puderam ser diretamente comparados com a ficha ICSD #24496 do composto ZnFe_2O_4 . Os resultados mostram que, com o aumento do tempo de tratamento térmico, a largura dos picos diminui, o que indica um aumento do tamanho dos cristalitos.

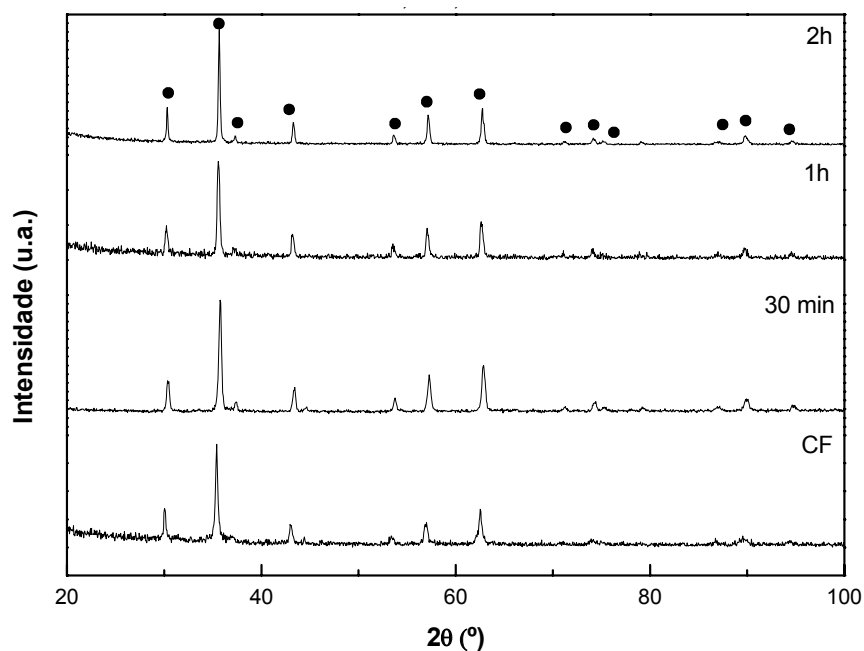


FIG. 4.33 Difratogramas de raios X de amostras de $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tratadas por diferentes tempos a $700\text{ }^\circ\text{C}$.

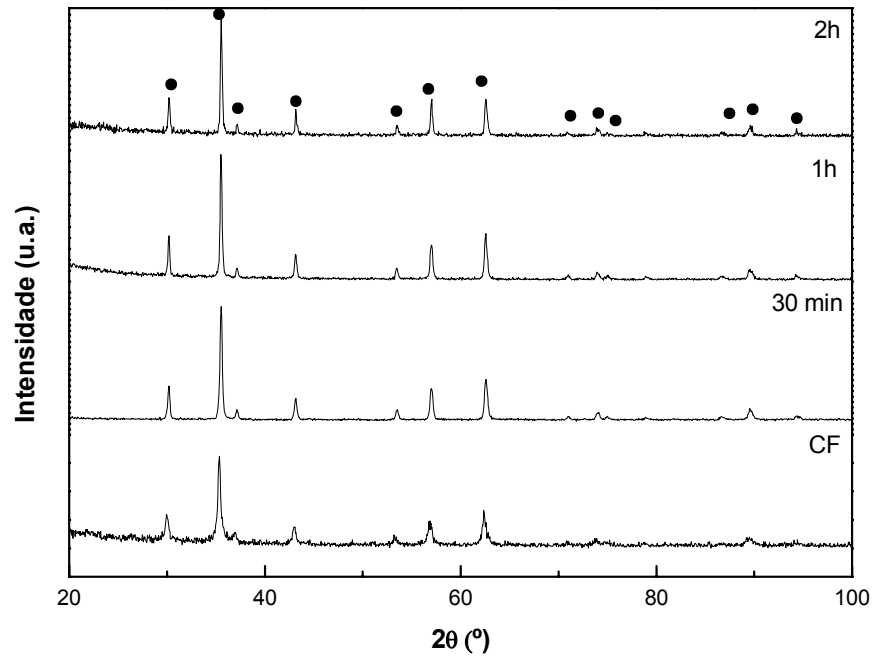


FIG. 4.34 Difratomogramas de raios X de amostras de $\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tratadas por diferentes tempos a 700°C .

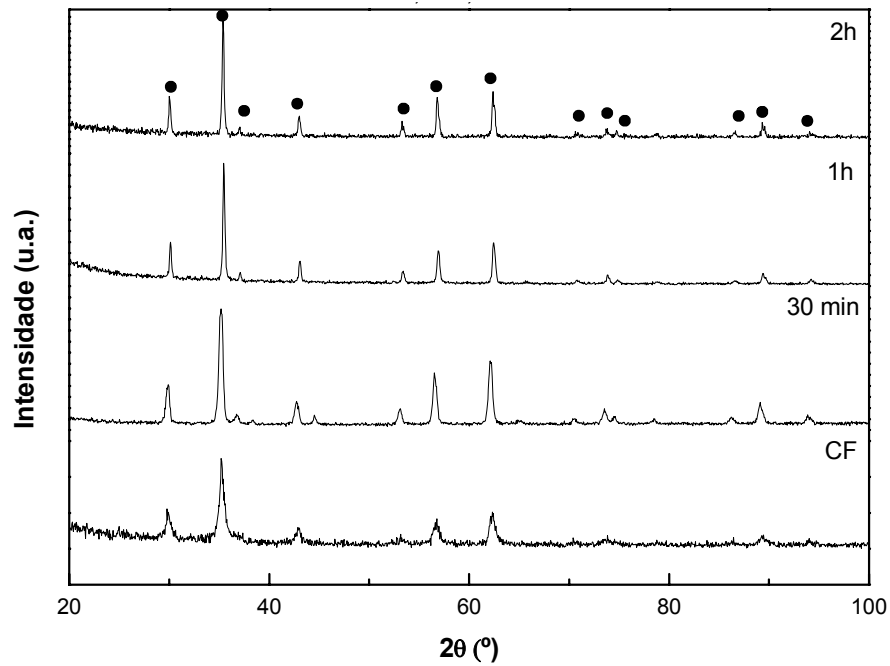


FIG. 4.35 Difratomogramas de raios X de amostras de $\text{Co}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tratadas por diferentes tempos a 700°C .

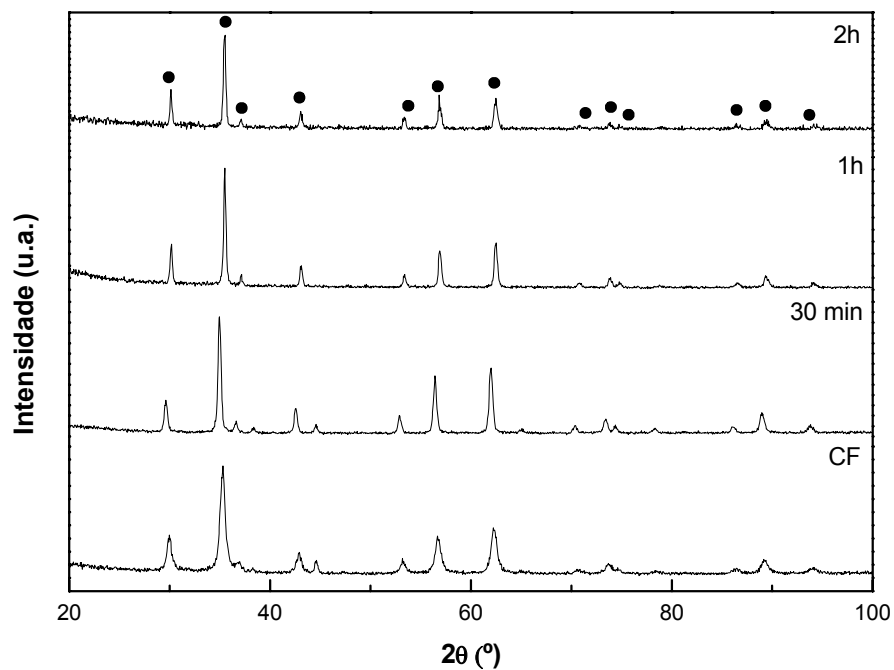


FIG. 4.36 Difractogramas de raios X de amostras de $\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tratadas por diferentes tempos a 700°C .

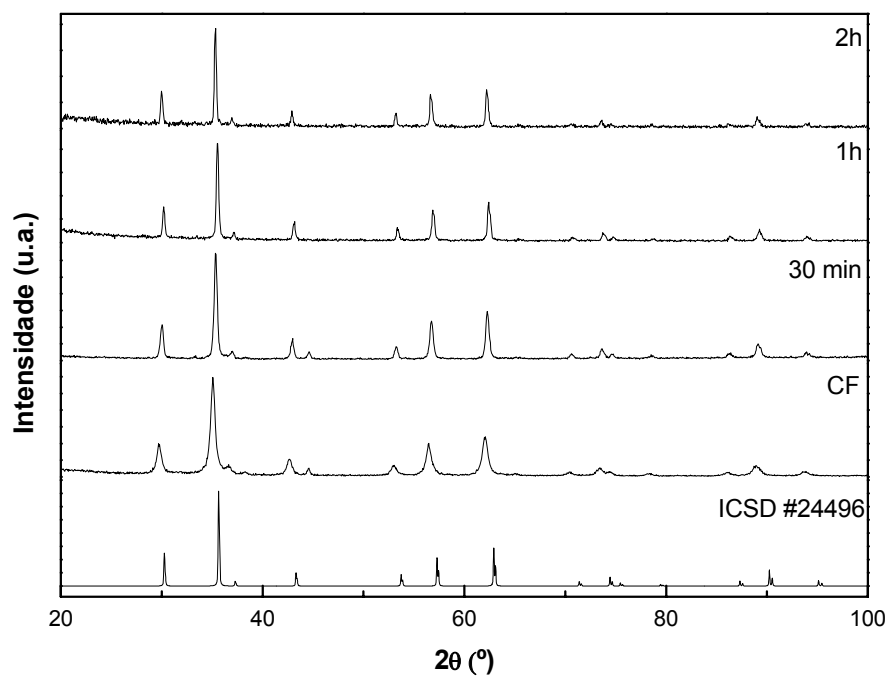


FIG. 4.37 Difractogramas de raios X de amostras de ZnFe_2O_4 tratadas por diferentes tempos a 700°C .

As tabelas 4.4 a 4.8 mostram as informações quantitativas obtidas a partir dos ajustes dos difratogramas de raios X mostrados nas FIGS. 4.33 a 4.37. Os resultados mostram que nenhuma amostra deixou de ser nanométrica e que o menor diâmetro de cristalito foi 17,54 nm, para a amostra $\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ como fabricada. O método sol-gel/combustão, apesar de ser uma rota de fácil manuseio e relativamente econômica, não permite alcançar diâmetros de cristalitos muito pequenos devido à falta de controle da temperatura na etapa da combustão. O parâmetro de rede das amostras variou entre 8,40 e 8,43 Å, enquanto a densidade observada variou entre 5,28 e 5,34 g/cm^3 .

TAB 4.4 Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos difratogramas de raios X de amostras de $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Tempo de tratamento térmico (h)	Diâmetro médio dos cristalitos (nm)	Parâmetro de rede (Å)	Massa específica (g/cm^3)
0,0	35,02	8,40	5,29
0,5	47,23	8,40	5,29
1,0	56,69	8,41	5,28
2,0	84,52	8,40	5,28

TAB 4.5 Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos difratogramas de raios X de amostras de $\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Tempo de tratamento térmico (h)	Diâmetro médio dos cristalitos (nm)	Parâmetro de rede (Å)	Massa específica (g/cm^3)
0,0	28,17	8,41	5,31
0,5	58,47	8,41	5,30
1,0	71,35	8,41	5,29
2,0	80,22	8,42	5,28

TAB 4.6 Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos difratogramas de raios X de amostras de $\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Tempo de tratamento térmico (h)	Diâmetro médio dos cristalitos (nm)	Parâmetro de rede (Å)	Massa específica (g/cm^3)
0,0	17,54	8,41	5,32
0,5	34,04	8,43	5,29
1,0	74,98	8,42	5,30
2,0	83,17	8,42	5,31

TAB 4.7 Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos difratogramas de raios X de amostras de $\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Tempo de tratamento térmico (h)	Diâmetro médio dos cristalitos (nm)	Parâmetro de rede (Å)	Massa específica (g/cm^3)
0,0	18,88	8,43	5,33
0,5	42,46	8,42	5,34
1,0	57,17	8,43	5,32
2,0	58,83	8,43	5,32

TAB 4.8 Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos difratogramas de raios X de amostras de ZnFe_2O_4 .

Tempo de tratamento térmico (h)	Diâmetro médio dos cristalitos (nm)	Parâmetro de rede (Å)	Massa específica (g/cm^3)
0,0	19,47	8,43	5,24
0,5	44,25	8,44	5,28
1,0	69,53	8,45	5,24
2,0	86,78	8,44	5,47

As FIGS. 4.38 a 4.42 mostram a variação do diâmetro médio dos cristalitos com o tempo de tratamento térmico a 700°C para concentrações de zinco iguais a 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 e 1 respectivamente. As retas servem apenas para guiar os olhos.

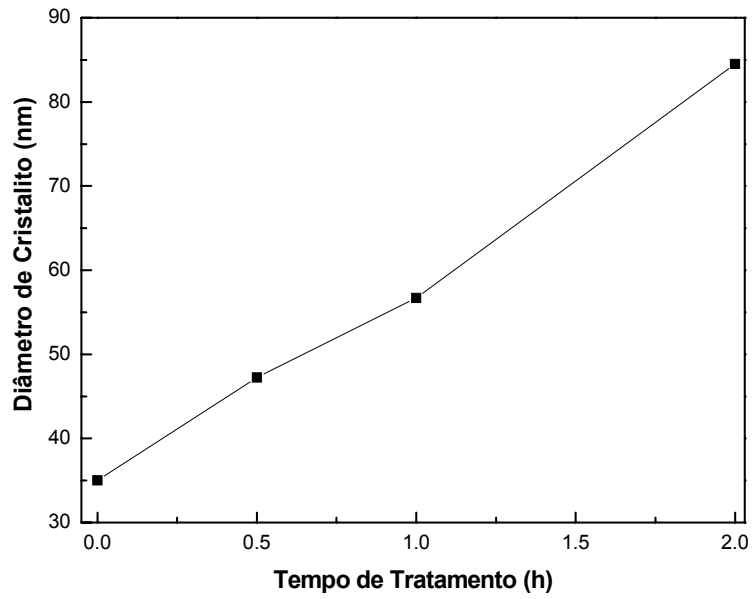


FIG. 4.38 Variação do diâmetro médio dos cristalitos de uma amostra de $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ com o tempo de tratamento.

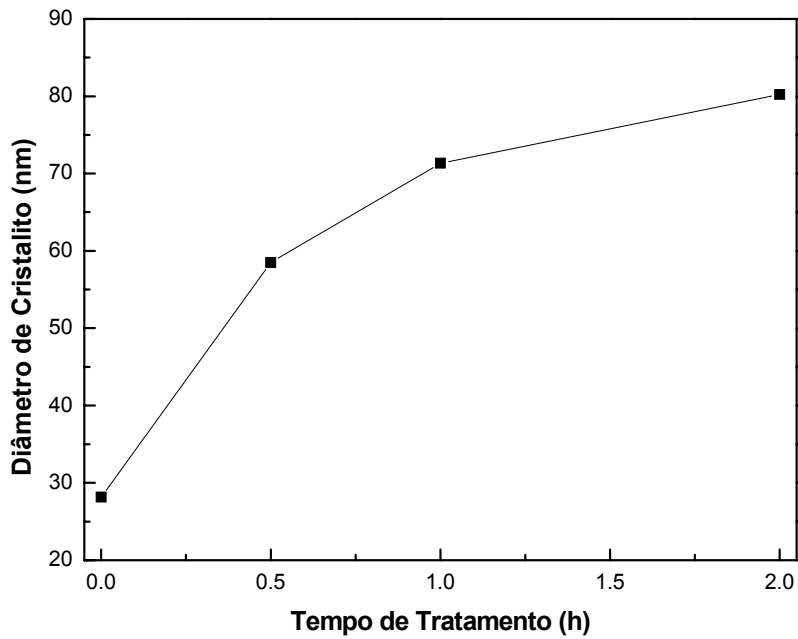


FIG. 4.39 Variação do diâmetro médio dos cristalitos de uma amostra de $\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ com o tempo de tratamento.

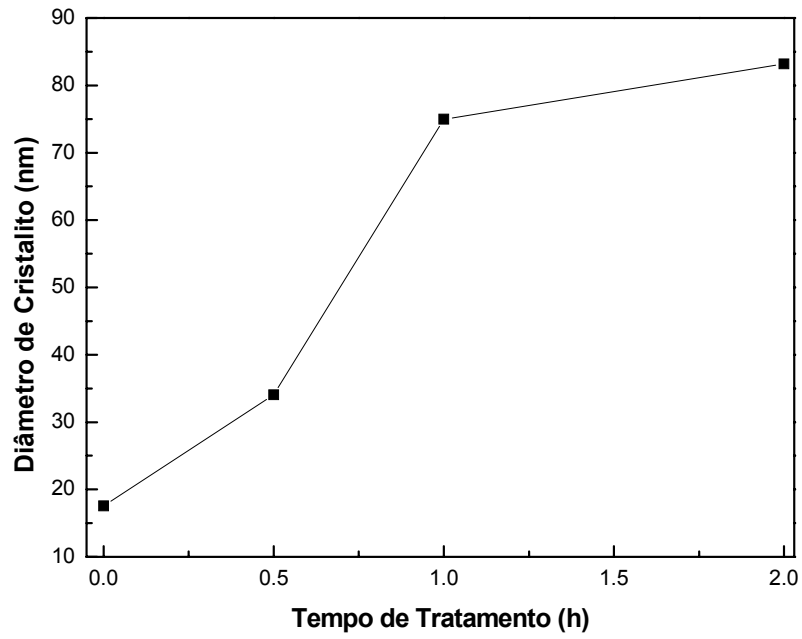


FIG. 4.40 Variação do diâmetro médio dos cristalitos de uma amostra de $\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ com o tempo de tratamento.

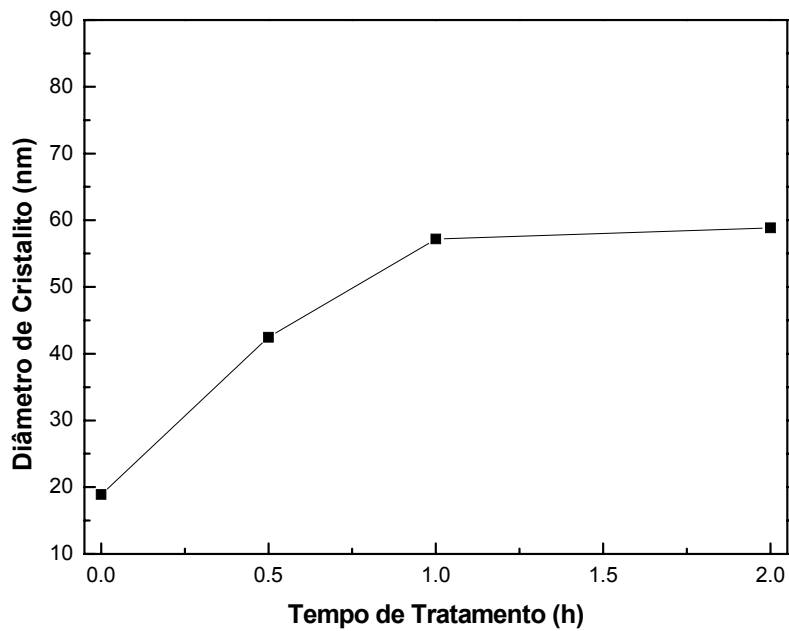


FIG. 4.41 Variação do diâmetro médio dos cristalitos de uma amostra de $\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ com o tempo de tratamento.

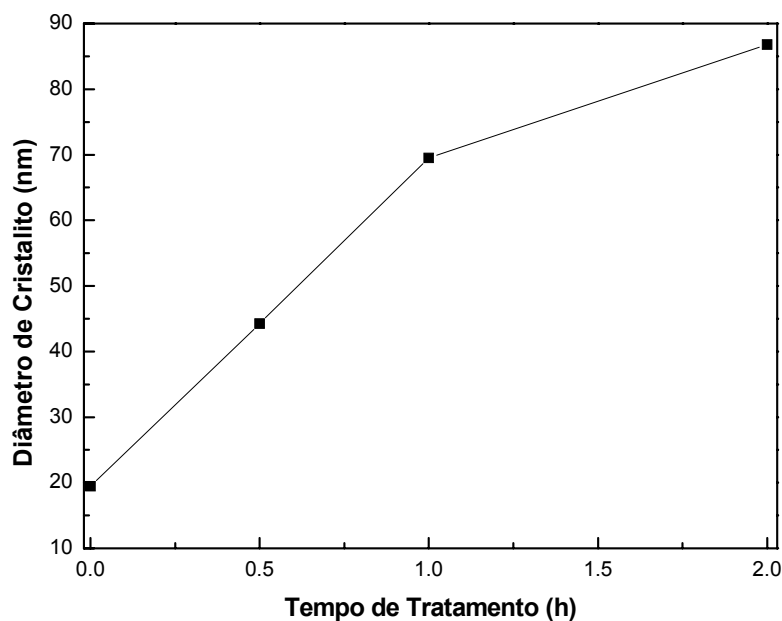


FIG. 4.42 Variação do diâmetro médio dos cristalitos de uma amostra de ZnFe_2O_4 com o tempo de tratamento.

4.3 ANISOTROPIA MAGNÉTICA

4.3.1 CAMPO DE ANISOTROPIA

As FIGS. 4.43 a 4.47 mostram os espectros de ressonância ferromagnética de amostras tratadas a 700 °C por 30 min de $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ com $x = 0,2, 0,4, 0,6$ e $0,8$ e $1,0$. Para $x = 0,0$, ou seja, para a ferrita de cobalto pura, não foi possível a realização da medida, pois o espectro se revelou extremamente largo, devido às contribuições tanto da anisotropia quanto do tamanho de cristalito, ultrapassando os limites do aparelho.

Os resultados mostram que a largura de linha pico-a-pico diminui com o aumento da concentração de zinco, o que sugere que o aumento da fração de zinco diminui a anisotropia magnética do material. A tabela 4.9 mostra os valores da largura de linha pico-a-pico (ΔH) nas amostras de $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ cujos espectros aparecem nas FIGS 4.43 a 4.47.

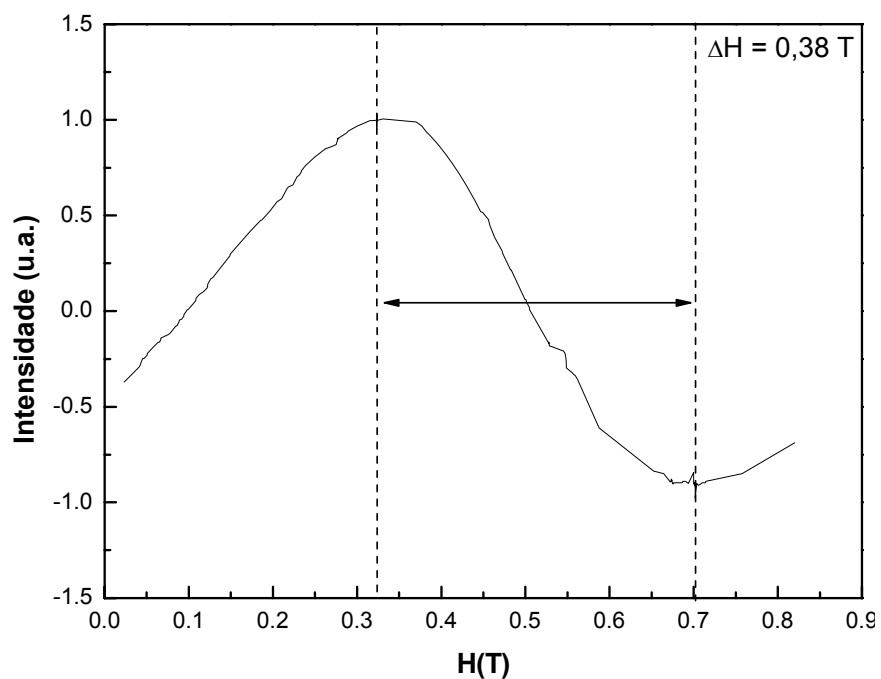


FIG. 4.43 Espectro de ressonância magnética da amostra de $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tratada a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min.

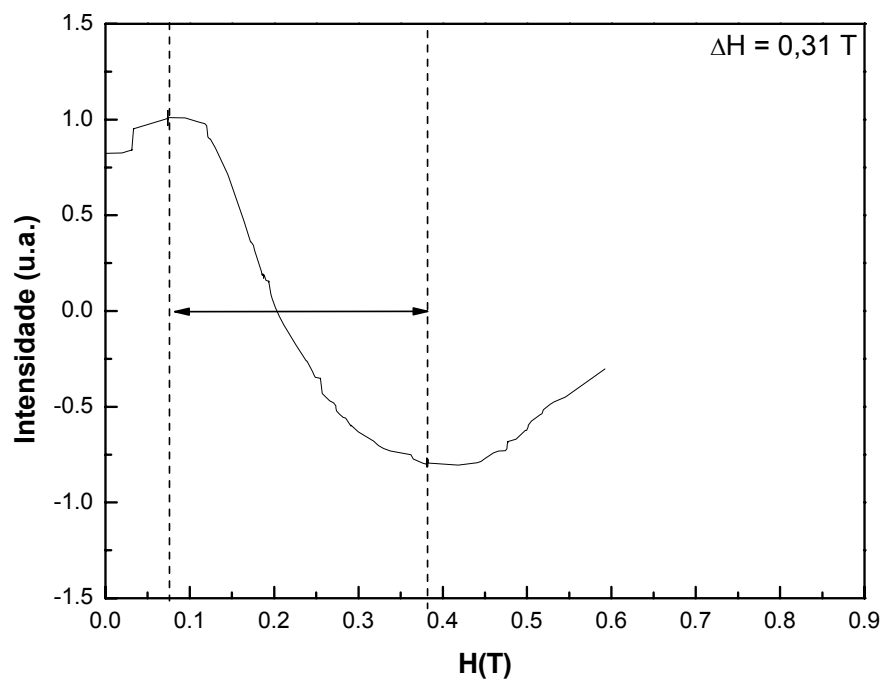


FIG. 4.44 Espectro de ressonância magnética de uma amostra de $\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tratada a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min.

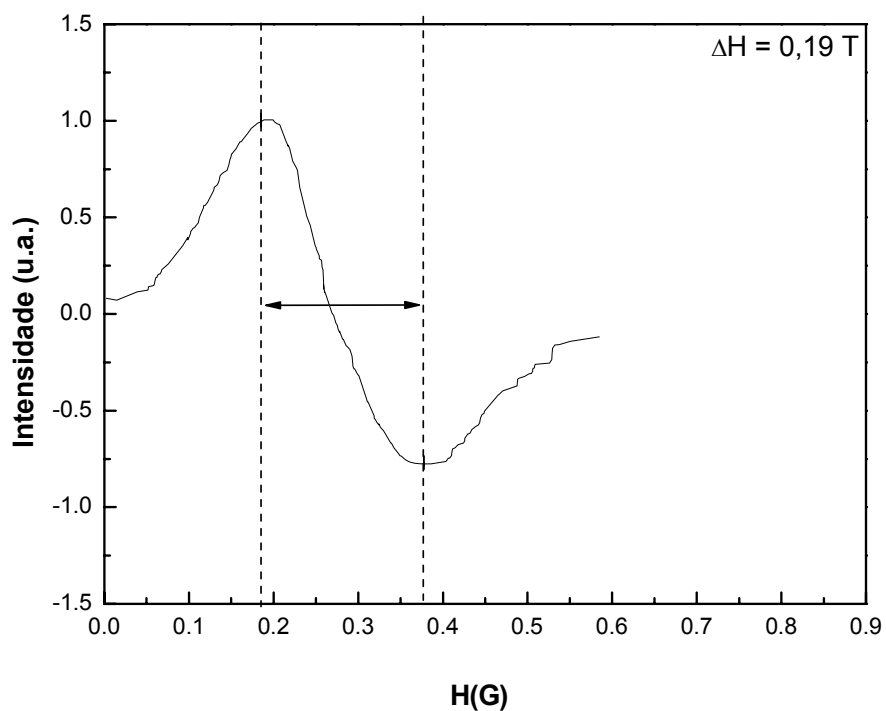


FIG. 4.45 Espectro de ressonância magnética de uma amostra de $\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tratada a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min.

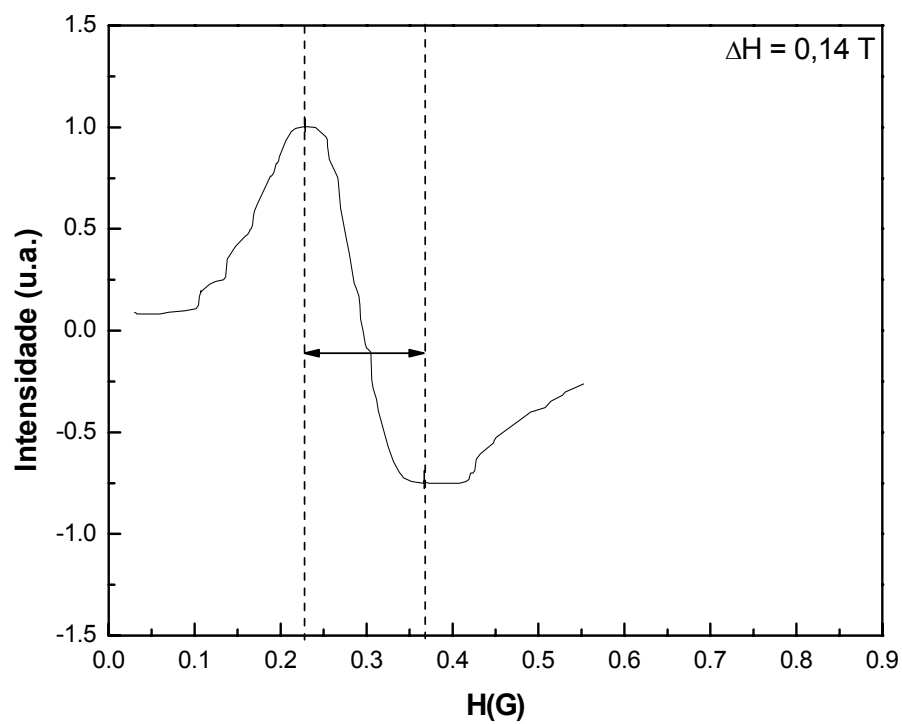


FIG. 4.46 Espectro de ressonância magnética de uma amostra de $\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tratada a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min.

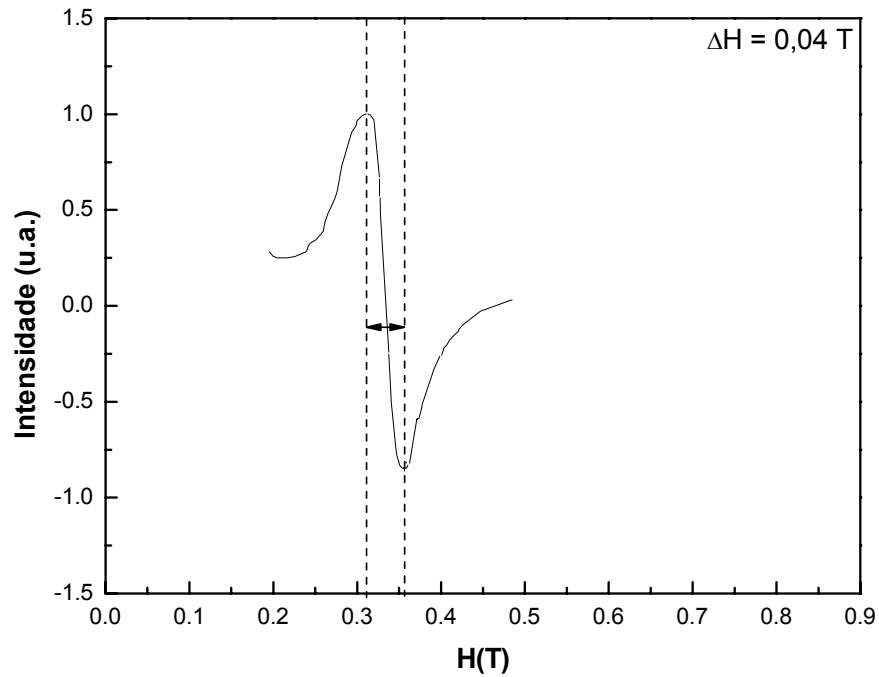


FIG. 4.47 Espectro de ressonância magnética de uma amostra de ZnFe_2O_4 tratada a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min.

TAB 4.9 Largura de linha pico-a-pico (ΔH) de amostras de $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ com $x = 0,2, 0,4, 0,6$ e $0,8$ e $1,0$.

Concentração de zinco (x)	Largura de linha pico-a-pico (mT)
0,2	381,02
0,4	308,02
0,6	193,34
0,8	138,54
1,0	44,58

As FIGS. 4.48 a 4.52 mostram as simulações em computador dos espectros mostrados nas FIGS. 4.43 a 4.47. Nas figuras, a linha escura é o espectro experimental e a linha vermelha é o espectro simulado. Os parâmetros utilizados na simulação, ou seja, o fator g , o campo de anisotropia magnética e a largura de linha intrínseca aparecem na tabela 4.10.

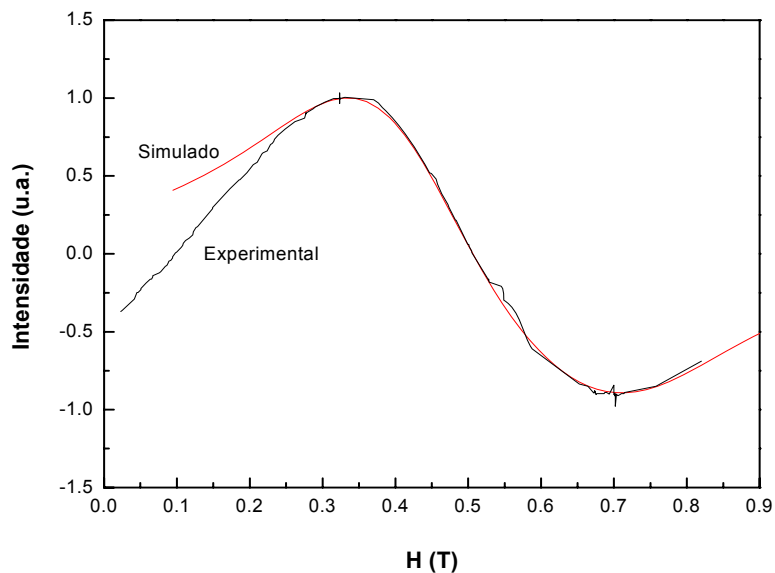


FIG. 4.48 Simulação do espectro de ressonância ferromagnética de uma amostra de $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tratada a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min.

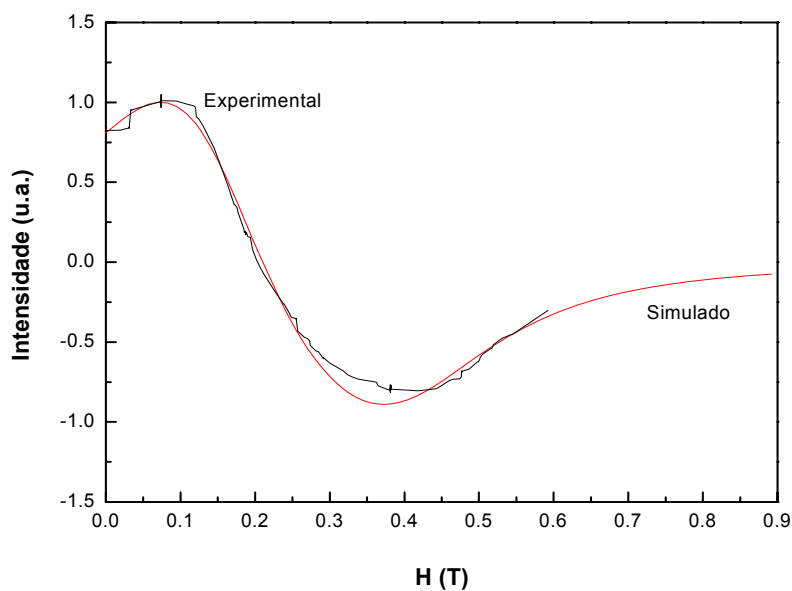


FIG. 4.49 Simulação do espectro de ressonância ferromagnética de uma amostra de $\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tratada a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos.

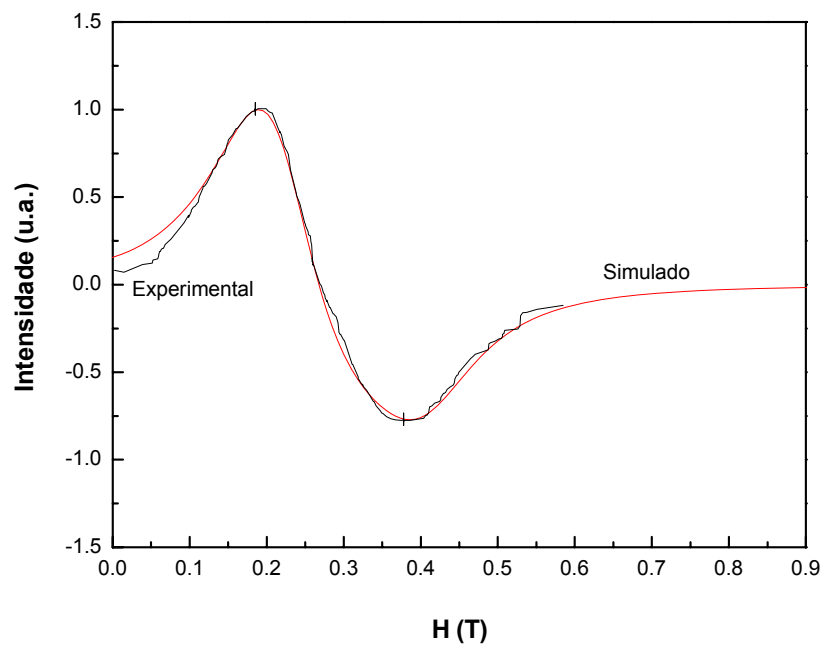


FIG. 4.50 Simulação do espectro de ressonância ferromagnética de uma amostra de $\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tratada a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min.

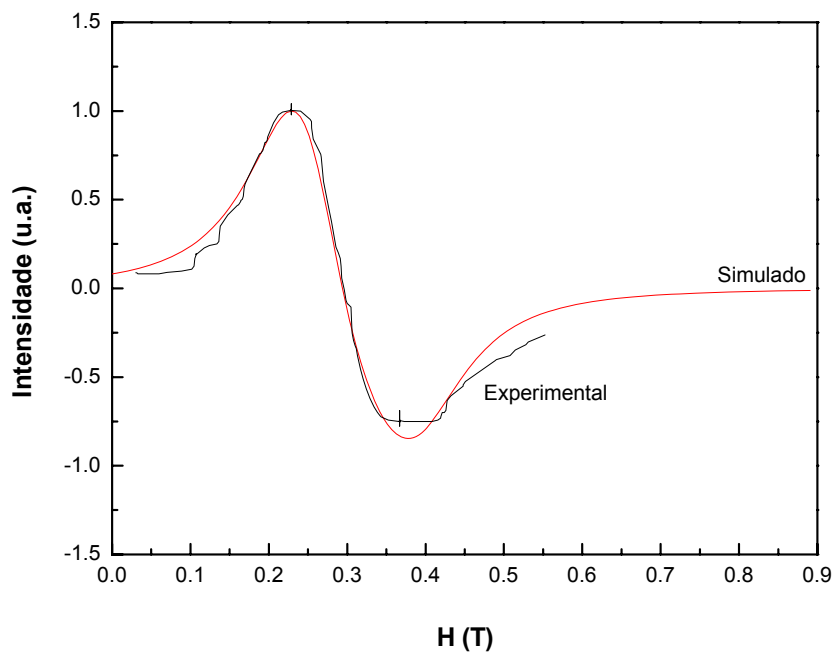


FIG. 4.51 Simulação do espectro de ressonância ferromagnética de uma amostra de $\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tratada a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min.

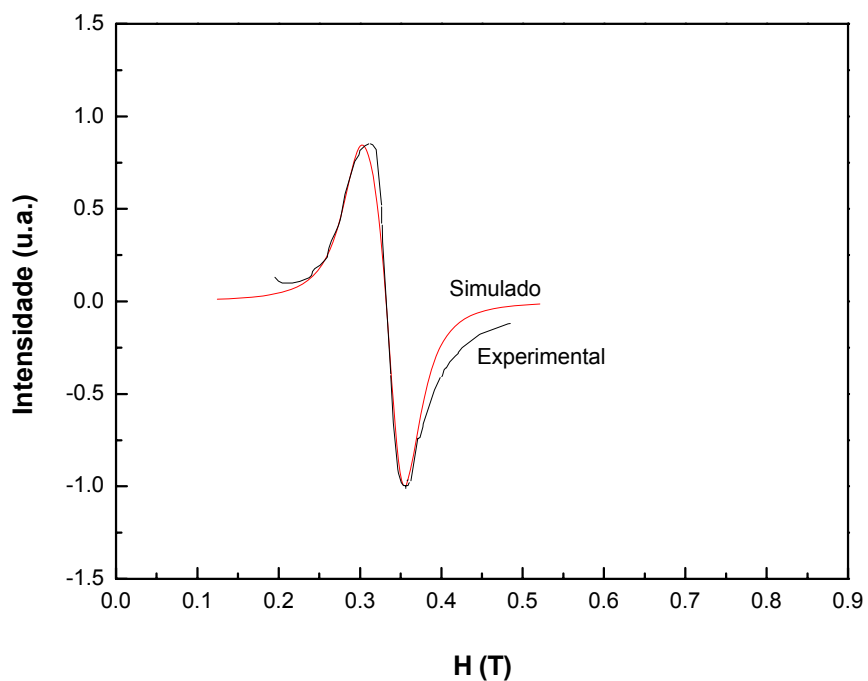


FIG. 4.52 Simulação do espectro de ressonância ferromagnética de uma amostra de ZnFe_2O_4 tratada a 700 °C por 30 min.

TAB 4.10 Parâmetros de simulação das amostras de $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ com $x = 0,2, 0,4, 0,6$ e $0,8$ e $1,0$.

Concentração de zinco (x)	Fator g	Campo de Anisotropia (mT)	Largura de Linha Intrínseca (mT)
0,2	2,10	99,9	283,1
0,4	2,10	80,1	224,7
0,6	2,10	59,7	116,3
0,8	2,10	42,5	99,5
1,0	2,10	- 15,0	35,5

A FIG. 4.53 mostra a variação do campo de anisotropia com a concentração de zinco. Nota-se que o campo de anisotropia de todas as amostras que contêm cobalto é positivo e que o valor absoluto do campo de anisotropia diminui com o aumento da concentração de zinco. Esse comportamento é esperado, pois a ferrita de cobalto apresenta uma anisotropia positiva de valor elevado.

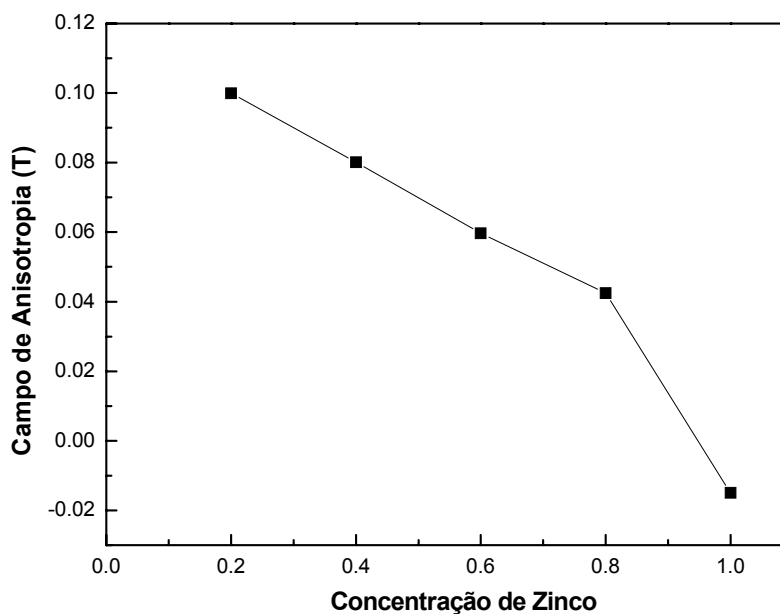


FIG. 4.53 Variação do campo de anisotropia determinado pela simulação com a concentração de zinco.

4.3.2 CÁLCULO DA CONSTANTE DE ANISOTROPIA

A constante de anisotropia magnetocristalina das amostras tratadas a 700 °C por 30 min foi determinada a partir do campo de anisotropia com o auxílio da EQ. (3.12). Para isso, foi necessário determinar a magnetização de saturação à temperatura ambiente. Este parâmetro foi calculado a partir da magnetização de saturação a 0 K, que é possível determinar a partir do momento magnético dos cátions envolvidos, da distribuição dos cátions entre os sítios A e B e do fato de que a interação de troca entre os sítios A e B é negativa (CULLITY e GRAHAM, 2009).

Na verdade, todas as interações de troca, ou seja, AB, AA e BB, são negativas, mas a interação AB é usualmente a mais forte, fazendo com que todos os momentos magnéticos no sítio A sejam paralelos entre si e antiparalelos aos momentos magnéticos do sítio B. De acordo com as regras de mecânica quântica, os momentos magnéticos dos cátions Fe^{3+} , Co^{2+} , Zn^{2+} são, respectivamente, $5\mu_B$, $3\mu_B$ e $0\mu_B$, onde $\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ A/m}^2$ é o magnéton de Bohr. O momento magnético por célula unitária para as amostras de $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ foi calculado da seguinte forma:

1. Multiplica-se a ocupação de cada íon pelo seu momento magnético em magnétons de Bohr de acordo com a distribuição catiônica mostrada na tabela 4.2.
2. Somam-se os magnétons de Bohr em cada sítio.
3. Calcula-se o momento magnético líquido fazendo diferença dos magnétons de Bohr entre os sítios B e A devido à interação de troca negativa entre os sítios.

A tabela 4.11 mostra detalhadamente o cálculo do momento magnético líquido para a amostra $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tratada a 700°C por 30 min.

TAB 4.11 Cálculo do momento magnético líquido para a amostra $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tratada a 700°C por 30 min.

Interação	A			B	
Distribuição	$\text{Co}_{0,21}\text{Zn}_{0,20}\text{Fe}_{0,59}$			$\text{Co}_{0,59}\text{Fe}_{1,41}$	
Magnétons de Bohr por íon	Co^{2+} -↓ $0,21 \times 3\mu_B$	Zn^{2+} -↓ $0,20 \times 0\mu_B$	Fe^{3+} -↓ $0,59 \times 5\mu_B$	Co^{2+} +↑ $0,59 \times 3\mu_B$	Fe^{3+} +↑ $1,41 \times 5\mu_B$
Soma dos magnétons de Bohr em cada sítio	$\text{Co}^{2+} + \text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ -↓ $3,58 \mu_B$			$\text{Co}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ +↑ $8,82 \mu_B$	
Momento magnético líquido (μ_B)	$8,82 \mu_B - 3,58 \mu_B = 5,24 \mu_B$				

Com o momento magnético líquido calculado na forma de número de magnétons de Bohr (n_B), pode-se usar a seguinte equação para o cálculo da magnetização de saturação a 0 K:

$$M_s(0) = \frac{8n_B\mu_B}{a^3} \quad (4.1)$$

onde a é o parâmetro de rede, que foi determinado por raios X.

Substituindo o número de magnétons de Bohr calculado, μ_B e o parâmetro de rede da amostra exibido na tabela 4.4 tem-se:

$$M_s(0) = \frac{8n_B\mu_B}{a^3} = \frac{8 \times 5,24 \times 9,27 \cdot 10^{-24}}{(8,40 \cdot 10^{-10})^3} = 6,56 \cdot 10^5 \text{ A/m}$$

Isolando a constante de anisotropia na EQ. (3.12) tem-se:

$$K = \frac{4\pi \cdot M_s H_a}{2} \quad (4.2)$$

A magnetização de saturação (M_s) a 300 K foi calculada a partir da magnetização de saturação a 0 K usando o resultado experimental de ZHANG, LIU, FEI, YANG, LU, XIONG, YIN e SHI (2010) de que magnetização de saturação da ferrita de cobalto a 300 K é 83% da magnetização de saturação a 0 K. Assim:

$$M_s(300) = 6,56 \cdot 10^5 \times 0,83 = 5,44 \cdot 10^5 \text{ A/m} \quad (4.3)$$

Substituindo na EQ. (4.2) o valor da magnetização dado pela EQ. (4.3) e o campo de anisotropia dado na tabela 4.10, tem-se, finalmente, a constante de anisotropia para a amostra $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tratada a 700 °C por 30 min:

$$K_{0,2} = \frac{4\pi \times 5,44 \cdot 10^5 \times 0,1}{2} = 3,42 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$$

Usando o mesmo raciocínio, a constante de anisotropia foi determinada para as outras amostras. Os valores estão mostrados na tabela a seguir.

TAB 4.12 Parâmetros usados no cálculo da constante de anisotropia de amostras de $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$.

x	Momento Magnético Líquido (μ_B)	Parâmetro de Rede (Å)	Magnetização de Saturação a 0 K (A/m)	Magnetização de Saturação a 300 K (A/m)	Campo de Anisotropia (T)	Constante de Anisotropia a 300 K (J/m^3)
0,2	5,24	8,40	$6,56 \cdot 10^5$	$5,44 \cdot 10^5$	0,10	$3,42 \cdot 10^5$
0,4	6,37	8,41	$7,94 \cdot 10^5$	$6,59 \cdot 10^5$	0,08	$3,32 \cdot 10^5$
0,6	7,24	8,43	$8,96 \cdot 10^5$	$7,44 \cdot 10^5$	0,06	$2,79 \cdot 10^5$
0,8	7,87	8,42	$9,77 \cdot 10^5$	$8,11 \cdot 10^5$	0,04	$2,17 \cdot 10^5$
1,0	6,92	8,44	$8,54 \cdot 10^5$	$7,08 \cdot 10^5$	-0,02	$-6,68 \cdot 10^4$

A FIG. 4.54 mostra a variação da magnetização de saturação com a concentração de zinco. Pode-se observar que essa variação é um pouco diferente da observada experimentalmente em amostras não nanométricas de ferritas mistas de cobalto e zinco (FIG. 2.6), o que é atribuído a diferenças nas distribuições dos cátions de Co, Zn e Fe nos dois casos.

De acordo com LEMINE, BOUOUDINA, SAJIEDDINE, AL-SAIE, SHAFI, KHATAB, AL-HILALI e HENINI (2011), a magnetização de saturação em amostras nanométricas de ferrita de zinco pode variar de $6,36 \cdot 10^4$ A/m a $4,66 \cdot 10^5$ A/m, dependendo do processo de fabricação e dos tratamentos térmicos utilizados. Neste trabalho, a magnetização de saturação foi um pouco maior ($7,08 \cdot 10^5$ A/m), o que pode ser justificado pelo alto grau de inversão obtido usando o método de sol-gel combustão.

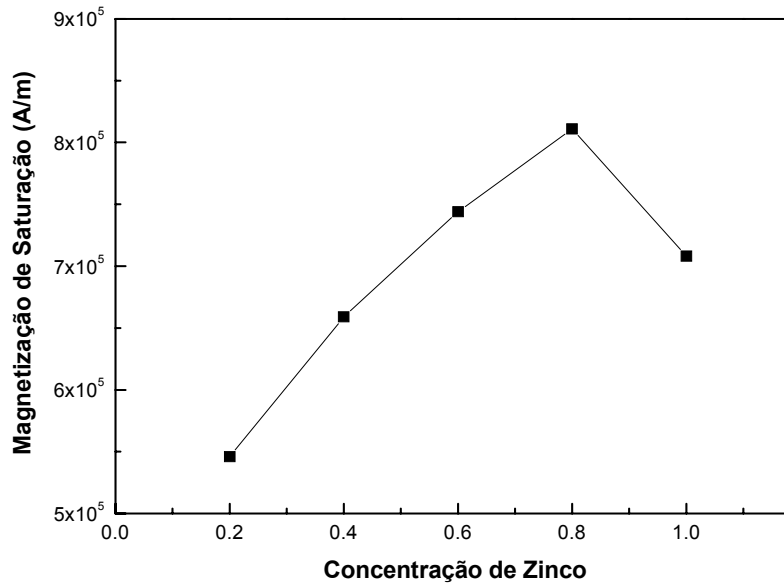


FIG. 4.54 Variação da magnetização de saturação a 300 K com a concentração de zinco.

4.3.3 CÁLCULO DAS CONSTANTES DE ANISOTROPIA DOS ÍONS DE FERRO E COBALTO NOS SÍTIOS A E B

Com o objetivo de determinar as constantes de anisotropia magnetocristalina nos sítios A e B dos íons de ferro e de cobalto, assumiu-se que o valor experimental da constante de anisotropia para uma dada concentração de zinco é uma combinação linear das constantes de anisotropia dos íons de ferro e de cobalto nos sítios A e B, levando em conta as ocupações relativas dos sítios por esses íons. A contribuição dos íons de zinco para a anisotropia é nula, já que se trata de um íon não magnético. Assim, são obtidas as seguintes equações:

$$K_{0,2} = 0,21 K_{Co}^A + 0,59 K_{Fe}^A + 0,59 K_{Co}^B + 1,41 K_{Fe}^B = 3,42 \cdot 10^5 \quad (4.4)$$

$$K_{0,4} = 0,14 K_{Co}^A + 0,46 K_{Fe}^A + 0,46 K_{Co}^B + 1,54 K_{Fe}^B = 3,32 \cdot 10^5 \quad (4.5)$$

$$K_{0,6} = 0,08 K_{Co}^A + 0,35 K_{Fe}^A + 0,32 K_{Co}^B + 1,65 K_{Fe}^B = 2,79 \cdot 10^5 \quad (4.6)$$

$$K_{0,8} = 0,04 K_{Co}^A + 0,25 K_{Fe}^A + 0,16 K_{Co}^B + 1,75 K_{Fe}^B = 2,17.10^5 \quad (4.7)$$

$$K_{1,0} = 0,31 K_{Fe}^A + 1,69 K_{Fe}^B = - 6,68.10^4 \quad (4.8)$$

onde K_{Co}^A , K_{Fe}^A , K_{Co}^B e K_{Fe}^B são as constantes de anisotropia magnetocristalina do cobalto e do ferro nos sítios A e B.

Ajustando os parâmetros das EQS. (4.4) a (4.8), pelo método de regressão múltipla linear com o programa *Análise de Regressão Múltipla BER*, desenvolvido pelo departamento de engenharia de produção e sistemas da Universidade Federal de Santa Catarina (SAMOHYL, CORVALÃO e ROCHA, 2003), foram obtidos os seguintes valores:

$$K_{Co}^A = 7,66. 10^5 \text{ J/m}^3$$

$$K_{Fe}^A = - 1,18. 10^6 \text{ J/m}^3$$

$$K_{Co}^B = 1,07. 10^6 \text{ J/m}^3$$

$$K_{Fe}^B = 1,78. 10^5 \text{ J/m}^3$$

Uma vez conhecidas as constantes de anisotropia dos íons de cobalto e ferro em cada sítio, é possível calcular a constante de anisotropia da ferrita de cobalto sem diluição de zinco através de uma equação análoga às EQS. (4.4) a (4.8):

$$K_{0,0} = 0,3 K_{Co}^A + 0,7 K_{Fe}^A + 0,7 K_{Co}^B + 1,3 K_{Fe}^B \quad (4.9)$$

Substituindo os valores das constantes de anisotropia para cada íon, obtém-se:

$$K_{0,0} = 3,84 . 10^5 \text{ J/m}^3$$

Esse valor é próximo do valor medido para a ferrita de cobalto não-nanométrica (SHENKER, 1957), $3,53.10^5 \text{ J/m}^3$. O fato de que o valor obtido está próximo do valor experimental para a ferrita de cobalto sem diluição comprova que o modelo usado

para calcular a anisotropia efetiva está basicamente correto.

A FIG. 4.55 mostra uma comparação entre os valores experimentais da anisotropia (quadrados) com os valores teóricos calculados a partir dos resultados do ajuste dos parâmetros por regressão múltipla (círculos). As retas são apenas para guiar os olhos.

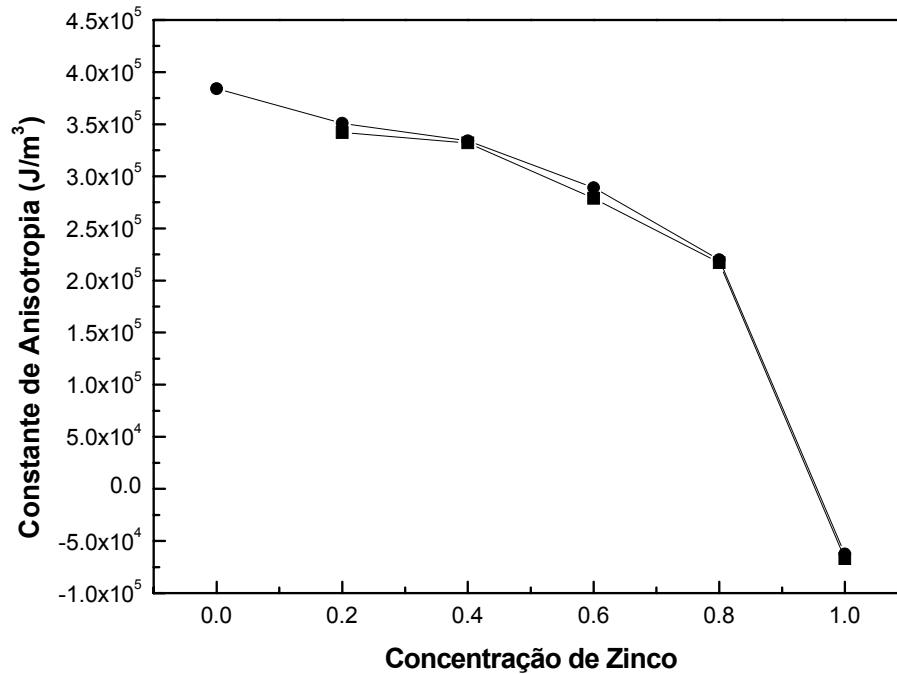


FIG. 4.55 Variação da constante de anisotropia magnetocristalina com a concentração de zinco.

5 CONCLUSÕES

Nanopartículas de ferritas mistas de cobalto e zinco ($\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$) com concentrações de zinco (x) iguais a 0,0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 e 1,0 foram fabricadas pelo método sol-gel/combustão a partir de nitratos metálicos e ácido cítrico. Depois da fabricação, as amostras sofreram tratamento térmico a 700 °C por 30 minutos, 1 e 2 horas.

Medidas de difração de raios X confirmaram a formação do material desejado e, com exceção da ferrita de cobalto pura tratada a 700 °C por 2 horas, todas as amostras apresentaram tamanhos de cristalito de dimensões nanométricas. Foi observado que, como era de esperar, quanto maior o tempo de tratamento, maior o tamanho médio dos cristalitos.

Medidas de espectroscopia Mössbauer das amostras tratadas a 700 °C por 30 minutos mostraram comportamento superparamagnético nas amostras com maior concentração de zinco, ou seja, $x = 0,8$ e 1,0.

A distribuição catiônica das ferritas foi determinada por espectroscopia Mössbauer e confirmada por difração de raios X. De acordo com os resultados obtidos, o tratamento térmico a 700 °C em diferentes tempos não afeta a distribuição catiônica. Foi observado também que o campo hiperfino do sítio B diminui mais abruptamente que o campo hiperfino do sítio A.

Os resultados de ressonância magnética mostraram que a largura de linha pico-a-pico diminui com o aumento da concentração de zinco e isso é atribuído ao fato de que o aumento da fração de zinco diminui a anisotropia magnética do material, como foi confirmado com a determinação das constantes de anisotropia das amostras.

Além das constantes de anisotropia das ferritas, foram calculadas as constantes de anisotropia individuais dos íons magnéticos de cobalto e ferro em cada sítio tetraédrico e octaédrico. Essas constantes foram usadas para estimar a constante de anisotropia da ferrita de cobalto sem adição de zinco. O valor obtido está bem próximo do valor experimental para a ferrita de cobalto não-nanométrica.

A inserção do íon não magnético zinco na ferrita de cobalto faz com que a magnetização de saturação aumente até um máximo, que neste trabalho foi

alcançado com a concentração de 0,8, e diminua para a ferrita de zinco pura devido ao enfraquecimento da interação AB. A ferrita de zinco pura em sua forma macroscópica não é magnética, pois sua estrutura é a de um espinélio normal, mas quando o material se apresenta em escala nanométrica, passa a ter uma estrutura parcialmente invertida, cujo grau de inversão neste trabalho foi de 0,31, o que está de acordo com um resultado obtido por outros pesquisadores (GOMES, AZEVEDO, DEPEYROT, MESTNIK-FILHO, DA SILVA, TOURINHO e PERZYNSKI, 2011) e faz com que este material se torne magnético. Devido ao grau de inversão relativamente alto encontrado neste trabalho, a magnetização de saturação calculada para a ferrita pura de zinco foi $7,08 \cdot 10^5$ A/m, um valor maior que o de ferritas com uma concentração de zinco menor que 0,6.

6 SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS

Para prosseguimento da pesquisa relatada neste trabalho, pode ser feita uma investigação mais completa da influência da temperatura de preparação sobre as propriedades do material. Como foi descrito na seção 3.1, a preparação das amostras pelo método sol-gel/combustão envolve três temperaturas diferentes e seria interessante realizar um estudo mais sistemático da influência individual dessas três temperaturas sobre o tamanho médio dos cristalitos e sobre a distribuição catiônica das amostras.

Medidas de espectroscopia Mössbauer em várias temperaturas para todas as amostras podem ser feitas com o objetivo de calcular a distribuição de tamanhos de cristalitos para várias concentrações de zinco. Seria também de grande valia medir a magnetização de saturação das amostras e comparar os valores experimentais com os valores calculados.

Outros métodos de caracterização também podem ser usados, como por exemplo, a microscopia eletrônica de transmissão para observar a morfologia das partículas e medir diretamente o tamanho médio e a distribuição de tamanho dos cristalitos, a espectroscopia infravermelha para determinar as transformações químicas ocorridas na reação e a termogravimetria para medir a variação de massa em função da temperatura e assim estudar a cinética de formação das ferritas mistas.

Finalmente, os métodos de preparação e caracterização utilizados neste trabalho podem ser usados para estudar a influência da diluição com zinco em outras ferritas magnéticas nanométricas, como, por exemplo, a ferrita de níquel.

7 REFERÊNCIAS

- AKHTAR M. J., NADEEM M., JAVAID S. e ATIF M., Cation distribution in nanocrystalline $ZnFe_2O_4$ investigated using x-ray absorption fine structure spectroscopy. **J. Phys.: Condens. Mater.** v. 21, 9 p., 2009.
- BAYOUMI W. Structural and electrical properties of zinc-substituted cobalt ferrite. **J Mater. Sci.**, v. 42, p. 8254–8261, 2007.
- CAIZER C. e TURA V. Magnetic Relaxation/Stability of Co Ferrite Nanoparticles Embedded in Amorphous Silica Particles. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 301, p. 513, 2006.
- CHAE K. P., KIM W. K., LEE J. G. e LEE Y. B., Magnetic Properties of Ti-Doped Ultrafine $CoFe_2O_4$ Powder Grown by the Sol Gel Method. **Hyperfine Interactions.** v. 136, p. 65–72, 2002.
- CULLITY B. D. e GRAHAM C. D. **Introduction to Magnetic Materials.** 2nd edition. Wiley, New Jersey, 2009, 550p. il. ISBN 978-0-471-47741-9.
- EL-OKR M.M., SALEM M.A., SALIM M.S., EL-OKR R.M., ASHOUSH M., TALAAT H.M. Synthesis of Cobalt Ferrite Nano-Particles and their Magnetic Characterization. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 323, p. 920–926, 2011.
- FUJITA F.E, GONSER U., GRANT R. W., GÜTLICH P, HAFNER S.S. e JOHNSON C.E., **Mössbauer Spectroscopy**, ed. U. Gonser, Heidelberg, New York (1975).
- GOLDMAN A. **Modern Ferrite Technology**, 2nd edition. Springer, Pittsburgh, 2006, 445p. il. ISBN 10: 0-387-28151-7.
- GOMES J.A., AZEVEDO G.M, DEPEYROT J., MESTNIK-FILHO J., DA SILVA G.J., TOURINHO F.A. e PERZYNSKI R. $ZnFe_2O_4$ nanoparticles for ferrofluids: A combined XANES and XRD study. **J. Magn. Magn. Mater.** v. 323, p. 1203–1206, 2011.
- GÖZÜAK F., KÖSEOĞLU Y., BAYKAL A. e KAVAS H., Synthesis and characterization of $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ magnetic nanoparticles via a PEG-assisted route. **J. Magn. Magn. Mater.** v. 321, p. 2170–2177, 2009.
- GRISCOM D. L., Ferromagnetic resonance Spectra of Lunar Fines: Some Implications of Line Shape Analysis. **Geo. Cosm. Acta.** v. 38, p. 1509-1519, 1974.

- GRISCOM D. L., Ferromagnetic resonance of precipitated phases in natural glasses. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 67, p. 81-118, 1984.
- GUBIN S., DZHARDIMALIEVA G., EREMENKO I., FILINOVA E., GREBENSHCHIKOV Y., KISKIN M., KHOMUTOV G. e KLIAVA J. **Magnetic Nanoparticles**. Wiley, Moscow, 2009, 483p. il. ISBN: 978-3- 527-40790-3.
- GUL I.H., ABBASI A.Z., AMIN F., ANIS-UR-REHMAN M., MAQSOOD A. Structural, magnetic and electrical properties of $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ synthesized by co-precipitation method. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 311, p. 494–499, 2007.
- HUANG Y, TANG Y, WANG J e CHEN Q. Synthesis of MgFe_2O_4 nanocrystallites under mild conditions. **Mater. Chem. Phys.** v. 97, p. 394, 2006.
- JADHAV S. S., SHIRSATH S. E., TOKSHA B. G., PATANGE S. M., SHUKLA S. J e JADHAV K. M. Structural Properties and Cation Distribution of Co-Zn Nanoferrites. **Int. J. Modern Phys. B**. v. 23, n°. 30, p. 5629-5638, 2009.
- KOSEOĞLU Y., BAYKAL A., GÖZÜAK F. e KAVAS H. Structural and magnetic properties of $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanocrystals synthesized by microwave method. **Polyhedron**. v. 28, p. 2887–2892, 2009.
- LEE S. W. e KIM C. S. Mössbauer Studies on the Superparamagnetic Behavior of CoFe_2O_4 with a Few Nanometers. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 303, p. e315, 2006.
- LEMINE O.M., BOUJODINA M., SAJIEDDINE M., AL-SAIE A.M., SHAFI M., KHATAB A., AL-HILALI M., HENINI M. Synthesis, structural, magnetic and optical properties of nanocrystalline ZnFe_2O_4 . **Phys. B**, doi: 10.1016 / j.physb.2011.02.072, 2011.
- MATHEW D. S. e JUANG R-S., An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. **Chem. Eng. J.** v. 129 p. 51–65, Review, 2007.
- MOZAFFARI M., EGHBALIARANI M. e AMIGHIAN J., The effect of cation distribution on magnetization of ZnFe_2O_4 nanoparticles. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 322, p. 3240–3244, 2010.
- MOZAFFARI M., MANOUCHEHRI S., YOUSEFI M. H. e AMIGHIAN J. The effect of solution temperature on crystallite size and magnetic properties of Zn substituted Co ferrite nanoparticles. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 322 , p. 383–388, 2010.
- NÉEL L, Influence des fluctuations thermiques sur l'aimantation des grais ferromagnetiques très fins, **C.R. Heb. Seance Acad. Sci.** v. 228, p. 664-666, 1949.
- NEWNHAM R. **Properties Of Materials - Anisotropy, Symmetry, Structure**. 1st edition. Oxford University Press, New York, 2005, 391p. il. ISBN 0-19-852075-1

- O'HANDLEY R. C. **Modern Magnetic Materials: Principles and Applications**. Wiley, 1999. 768p. il. ISBN: 978-0-471-15566-9
- OVCHINNIKOV V. V. **Mössbauer Analysis of the Atomic and Magnetic Structure of Alloys**. Cambridge International Science Publishing, UK, 2006, 269p. il. ISBN: 13: 978-1-904602-13-2
- PING R., JUNXI Z., HUIYONG D., Preparation and Microstructure of Spinel Zinc Ferrite $ZnFe_2O_4$ by Co-precipitation Method. **J. Wuhan Univ. Tech. - Mater. Sci.** v. 24, nº 6, p. 927-930, 2009.
- RANCOURT D. G. e DANIELS J. M., Influence of unequal magnetization direction probabilities on the Mössbauer spectra of superparamagnetic particles. **Phys. Rev. B.** v. 29, n 5, p. 2410-2414, 1984.
- RODRIGUES, D. C. S. **Síntese de nanopartículas de magnesioferrita por coprecipitação de íons metálicos**. 2008. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais)-Instituto Militar de Engenharia, 2008.
- ROMERO S. U., PÉREZ O. P. e GUTIÉRREZ G. Effect of Dy-doping on the structural and magnetic properties of Co–Zn ferrite nanocrystals for magnetocaloric applications. **J. App. Phys.** v. 107, 09A508, 2010.
- SAMOHYL R. W., CORVALÃO E. D. e ROCHA R. **Aplicativo de Regressão Múltipla BER**. Software. Universidade Federal de Santa Catarina. 2003.
Disponível em: <http://www.qualimetria.ufsc.br/ber.htm>.
Acessado em: 28/03/2011.
- SHENKER H. Magnetic Anisotropy of Cobalt Ferrite ($Co_{1.01}Fe_{2.00}O_{3.62}$) and Nickel Cobalt Ferrite ($Ni_{0.72}Fe_{0.20}Co_{0.08}Fe_2O_4$). **Phys. Rev.** v. 107, nº 5, p. 1246-1249, 1957.
- TAYLOR P.C. e BRAY P. J. Computer Simulations of Magnetic Resonance Spectra Observed in Polycrystalline and Glassy Samples. **J. Magn. Res.**, v. 2, p. 305-331, 1970.
- VAIDYANATHAN G. e SENDHILNATHAN S. Characterization of $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ Nanoparticles Synthesized by Co-Precipitation Method. **Physica B.**, v. 403, p. 2157–2167, 2008.
- VEVERKA M., VEVERKA P., JIRÁK Z., KAMAN O., KNÍŽEK K., MARYŠKO M., POLLERT E. e ZÁVĚTA K. Synthesis and magnetic properties of $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_{4+y}$ nanoparticles as materials for magnetic fluid hyperthermia. **J. Magn. Mater.**, v. 322, p. 2386–2389, 2010.
- WANG L. e FA-SHEN L. Structural and magnetic properties of $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ nanoparticles. **Chin. Phys, B**, v. 17, p. 1858-1862, 2008.

XIAOA S. H., LUOB K. e ZHANGA L., The structural and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles formed in situ in silica matrix. **Mater. Chem. Phys.** v. 123, p. 385–389, 2010.

YOUNG, R.A. **The Rietveld Method**. Oxford University Press, 1995. 309p. il. ISBN: 0-19-855912-7.

ZHANG Y., YANG Z., YIN D., LIU Y., FEI C. L., XIONG R., SHI J. e YAN G. L., Composition and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles prepared by the co-precipitation method. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 322, p. 3470–3475, 2010.

ZHANG Y., LIU Y., FEI C., YANG Z., LU Z., XIONG R., YIN D., e SHI J. The Temperature Dependence of Magnetic Properties for Cobalt Ferrite Nanoparticles by the Hydrothermal Method. **J. App. Phys.**, v. 108, p. 084312/1-6, 2010.

8 APÊNDICE

O programa a seguir corresponde ao arquivo *.JOB* empregado para ajustar os espectros Mössbauer no software NORMOS, usando o arquivo orientado *site.exe*. O exemplo é do ajuste realizado para a amostra CoFe_2O_4 tratada a 700 °C por 30 minutos como mostrado no primeiro espectro da FIG. 4.1.

```
# Chamando o arquivo de dados (.MOS), criando o arquivo de
resultado(.RES) e o arquivo gráfico com o ajuste (.PLT)
```

```
CoFe2O4.MOS
CoFe2O4.JOB
CoFe2O4.RES
CoFe2O4.PLT
```

```
# Parâmetros correspondentes ao equipamento
```

```
&DATA
```

```
TRIANG=.F.,
EMSPEC=.F.,
FIT=.T.,
FOLD=.T.,
SIMULT=.F.,
PLTDAT=.T.,
LISTPR=.F.,
ND=1024,
NLTEXT=0,
NADD=2,
MXCFUN=500,
ZROFIT=.F.,
VMAX=-12.17,
```

```
&END
```

```
***** C11-D *****
```

```
# Parâmetros referentes ao 1° sexteto
```

```
&PARAM
```

```
NSUB=2
```

```
NLINE(1)=6,
WID(1)=0.4,          WIDFIT(1)=.f.,
ARE(1)=0.944760E-01, AREFIT(1)=.f.,
ISO(1)=0.102462,    ISOFIT(1)=.f.,
QUA(1)=-0.887930E-01, QUAFIT(1)=.t.,
BHF(1)=48.4885,     BHFFIT(1)=.f.,
```

```
A13(1)=0.791765,      A13FIT(1)=.f.,  
A23(1)=1.40995,      A23FIT(1)=.f.,
```

```
# Parâmetros referentes ao 2º sexteto
```

```
NLINE(2)=6,  
WID(2)=0.815429,      WIDFIT(2)=.f.,  
ARE(2)=0.176144,      AREFIT(2)=.f.,  
ISO(2)=0.293041,      ISOFIT(2)=.f.,  
QUA(2)=-0.880748E-01, QUAFIT(2)=.t.,  
BHF(2)=48.7165,      BHFFIT(2)=.f.,  
A13(2)=5.40144,      A13FIT(2)=.t.,  
A23(2)=2.4406,      A23FIT(2)=.t.,
```

```
&END
```

O programa a seguir corresponde ao arquivo .PSS empregado para simular os espectros de ressonância magnética usando FORTRAN. O exemplo é do ajuste realizado para a amostra ZnFe_2O_4 tratada a 700 °C por 30 minutos ambiente como mostrado na FIG. 4.53. O primeiro valor em negrito corresponde ao campo de anisotropia em gauss e o segundo valor em negrito corresponde a 5/3 da largura intrínseca.

```
#Nome da amostra
```

```
ZnFe2O4 30 min
```

```
# Tipo de Função
```

```
THE CONVOLUTION FUNCTION USED HERE IS LORENTZIAN
```

```
# Parâmetros de ajuste
```

```
                JBNKNAME01  
2.10002.10002.1000+150.000000.0000000.000000.0009.5200E0900.0000  
E0000.0000E00  
0012800128+.00000E+0+.00000E+011+1+1010101  
3.0000000001.0590.000000.0000000.0000  
070200-01  
0.12000E020.50000E012
```

Fluxograma do aplicativo de regressão múltipla

