

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

HERISSON FERREIRA DOS SANTOS

**PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE FERRITAS MISTAS DE NÍQUEL E
ALUMÍNIO**

**Rio de Janeiro
2016**

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

HERISSON FERREIRA DOS SANTOS

**PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE FERRITAS MISTAS DE NÍQUEL
E ALUMÍNIO**

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
2016

c2016

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 o 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 do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

620.1 B7481	Santos, Herisson Ferreira dos Propriedades magnéticas de ferritas mistas de níquel e alumínio / Herisson Ferreira dos Santos; orientado por Ronaldo Sergio de Biasi - Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2016. 134f. : il. Tese (doutorado) – Instituto Militar de Engenharia – Rio de Janeiro, 2016. 1. Ressonância Magnética. 2. Nanopartículas. 3. Ferritas 4. Paramagnetismo. I. Biasi, Ronaldo Sergio de. II. Título. III. Instituto Militar de Engenharia. CDD 620.1
----------------	---

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

HERISSON FERREIRA DOS SANTOS

**PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE FERRITAS MISTAS DE NÍQUEL
E ALUMÍNIO**

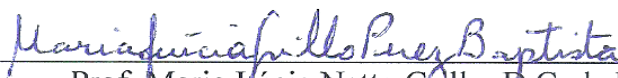
Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências em Ciência dos Materiais.

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

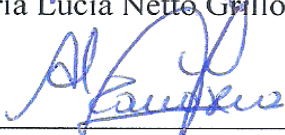
Aprovada em 23 de Maio de 2016 pela seguinte Banca Examinadora:



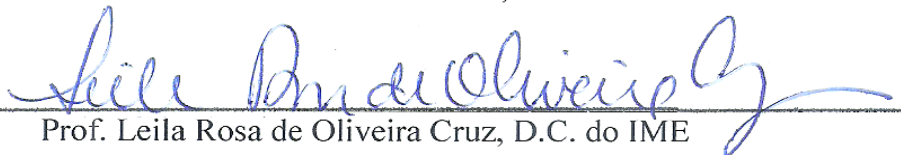
Prof. Ronaldo Sergio de Biasi, Ph.D. do IME – Presidente



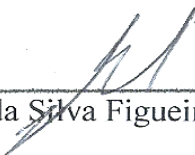
Prof. Maria Lúcia Netto Gillo, D.C. da UERJ



Prof. Mariella Alzamora Camarena, D.C. da UFRJ



Prof. Leila Rosa de Oliveira Cruz, D.C. do IME



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

Rio de Janeiro

2016

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por tudo que tem feito e por tudo que vai fazer.

Ao meu orientador Prof. Dr. Ronaldo Sergio de Biasi pela oportunidade, paciência, profissionalismo e pela orientação de altíssimo nível que me foi oferecida.

À Prof. Dra. Leila Rosa de Oliveira Cruz que foi quem me recebeu no IME e me encorajou a fazer a minha tese neste nobre instituto.

Ao Prof. Dr. Marcelo Henrique Prado da Silva que, antes de eu ter escolhido meu orientador, foi quem me passou todas as instruções e normas para que eu pudesse obter um bom rendimento no programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais.

Ao Prof. Dr. André Ben-Hur da Silva Figueiredo por todo o apoio oferecido durante a execução dos trabalhos.

À Prof. Dra. Mariella Alzamora Camarena pelo apoio dado nas caracterizações realizadas no CBPF.

A todos os colegas que fazem parte do Grupo de Ressonância Magnética do IME.

À CAPES pelo apoio financeiro.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente para que este trabalho fosse concretizado com sucesso.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	7
LISTA DE TABELA	9
RESUMO	10
1. INTRODUÇÃO.....	12
1.1 Escolha do Tema.....	13
1.2 Objetivos da Pesquisa.....	13
1.3 Originalidade.....	13
2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	15
2.1 Estrutura Cristalina das Ferritas	15
2.2 Propriedades Magnéticas das Ferritas	16
2.3 Anisotropia Magnetocristalina.....	17
2.4 Nanomagnetismo.....	21
2.5 Ferrita de Níquel (NiFe_2O_4).....	23
2.6 Ferritas Mistas de Níquel e Zinco ($\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$).....	23
2.7 Ferrita Mista de Níquel e Alumínio.....	25
3 MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1 Síntese de Nanopartículas de $\text{NiAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$	27
3.2 Caracterização das Nanopartículas.....	29
3.2.1 Tamanho Médio dos Cristalitos	30
3.2.2 Anisotropia Magnetocristalina	30
3.2.3 Distribuição Catiônica.....	30
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31

4.1	Difratogramas de Raios X	35
4.1.1	Tamanho dos Cristalitos.....	35
4.1.2	Parâmetro de Rede.....	37
4.2	Espectros de Ressonância.....	38
4.3	Distribuição Catiônica.....	43
5	CONCLUSÕES	56
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	57
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	58
8	APÊNDICES.....	62
8.1	Apêndice 1 - Cossenos Diretores	62
8.2	Apêndice 2 - Obtenção do Parâmetro de Rede da Amostra de NiFe ₂ O ₄	64

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG.2.1	Estrutura do espinélio, aluminato de magnésio.....	15
FIG 2.2	Momento magnético resultante da magnetita.....	17
FIG. 2.3	Eixos de fácil magnetização (111) e difícil magnetização (100) da magnetita. a área entre as curvas representa a energia magnetocristalina.....	18
FIG 2.4	Direções cristalográficas principais de um material de estrutura cristalina cúbica.....	19
FIG. 3.1	Precusores diluídos em água deionizada.....	27
FIG. 3.2	Solução final sendo aquecida na placa quente.....	28
FIG. 3.3	Completa formação do gel.....	28
FIG. 3.4	Processo de combustão do gel.....	29
FIG 4.1	Difratogramas do sistema $NiAl_xFe_{2-x}O_4$	31
FIG 4.2	Indexação dos picos presentes no difratograma da amostra $NiFe_2O_4$	32
FIG 4.3	Indexação dos picos presentes no difratograma da amostra $NiFe_1Al_1O_4$	32
FIG 4.4	Difratogramas do sistema $NiAl_xFe_{2-x}O_4$	33
FIG 4.5	Obtenção da largura a meia altura do pico mais intenso da amostra $NiFe_2O_4$	35
FIG 4.6	Tamanho dos cristalitos em função da concentração de Al.....	36
FIG 4.7	Variação do parâmetro de rede com a concentração de Al.....	38
FIG 4.8	Espectros de ressonância ferromagnética experimental e teórico da amostra de $NiFe_2O_4$	39
FIG 4.9	Espectros de ressonância ferromagnética experimental e teórico da amostra de $NiAl_{0,2}Fe_{1,8}O_4$	39
FIG 4.10	Espectros de ressonância ferromagnética experimental e teórico da amostra de $NiAl_{0,4}Fe_{1,6}O_4$	40
FIG 4.11	Espectros de ressonância ferromagnética experimental e teórico da amostra de $NiAl_{0,6}Fe_{1,4}O_4$	40
FIG 4.12	Espectros de ressonância ferromagnética experimental e teórico da amostra de $NiAl_{0,8}Fe_{1,2}O_4$	41
FIG 4.13	Espectros de ressonância ferromagnética experimental e teórico da	

	amostra de NiAlFeO ₄	41
FIG 4.14	Valor absoluto do campo de anisotropia em função da concentração de Alumínio.....	43
FIG 4.15	Fração de ocupação dos íons de Fe e Al nos sítios A e B.....	53
FIG. 4.16	Fração de ocupação dos íons de Fe e Al nos sítios A e B segundo Raghavender, Kulkarni e Jadhav (2008)	55

LISTA DE TABELAS

TAB. 2.1: Momentos magnéticos de algumas ferritas.....	17
TAB. 4.1 Informações acerca dos picos presentes nas amostras do sistema $\text{NiAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$...	34
TAB. 4.2 Diâmetro médio d dos cristalitos das amostras de $\text{NiAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$	36
TAB. 4.3 Parâmetros de rede das amostras de $\text{NiAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$	37
TAB. 4.4 Campos de anisotropia das amostras do sistema $\text{NiAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$	42
TAB. 4.5 Constantes de anisotropia dos íons Ni^{2+} e Fe^{3+} nos sítios A e B.....	45
TAB 4.6 Distribuição catiônica das ferritas $\text{NiAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$	46
TAB 4.7 Cálculo do número de magnétons de Bohr da amostra $\text{NiAl}_{0,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$	46
TAB 4.8 Cálculo do magnéton de Bohr da amostra $\text{NiAl}_{0,4}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_4$	47
TAB 4.9 Cálculo do magnéton de Bohr da amostra $\text{NiAl}_{0,6}\text{Fe}_{1,4}\text{O}_4$	48
TAB 4.10 Cálculo do magnéton de Bohr da amostra $\text{NiAl}_{0,8}\text{Fe}_{1,2}\text{O}_4$	50
TAB 4.11 Cálculo do magnéton de Bohr da amostra $\text{NiAl}_1\text{Fe}_1\text{O}_4$	51
TAB 4.12 Distribuição catiônica teórica do sistema $\text{NiAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$	52
TAB 4.13 Distribuição catiônica do sistema $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	54
TAB 4.14 Distribuição catiônica do sistema $\text{NiAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ segundo RAGHAVENDER et al. (2008).....	54

RESUMO

As nanopartículas magnéticas podem ser usadas em diversas aplicações nas áreas tecnológica, ambiental e biomédica por apresentarem propriedades especiais como, entre outras, superparamagnetismo e elevada relação entre área superficial e volume. Neste trabalho foram produzidas nanopartículas da ferrita mista $\text{NiAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, para valores de x compreendidos entre 0 e 1, pelo método sol-gel/combustão. As propriedades das nanopartículas foram investigadas por difração de raios X e ressonância magnética. Essas medidas permitiram determinar o tamanho médio dos cristalitos, a constante de rede e a anisotropia magnética para diferentes valores de x . O conhecimento das constantes de anisotropia dos íons Ni^{2+} e Fe^{3+} em sítios tetraédricos e octaédricos, determinadas em um trabalho anterior, foi usado para calcular a distribuição catiônica dos íons de Ni^{2+} , Fe^{3+} e Al^{3+} nas amostras. Os resultados estão de acordo com os que foram obtidos por outros pesquisadores usando o efeito Mössbauer.

ABSTRACT

Magnetic nanoparticles can be used in several applications in the technological, environmental and biomedical fields due to special properties such as, among others, superparamagnetism and a high surface area to volume ratio. In this work, nanoparticles of $\text{NiAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ were produced, for values of x between 0 and 1, by the sol-gel/combustion method. The properties of the nanoparticles were investigated by x ray diffraction and magnetic resonance. These measurements were used to determine the average crystallite size, the lattice constant and the magnetic anisotropy for different values of x . Knowledge of the anisotropy constants of Ni^{2+} and Fe^{3+} in tetrahedral and octahedral sites, determined in a previous work, were then used to find the cation distribution of Ni^{2+} , Fe^{3+} and Al^{3+} in the samples. The results agree with those obtained by other researchers using the Mössbauer effect.

1 INTRODUÇÃO

Os materiais ao longo de toda a história têm sido cruciais para a sobrevivência e o progresso dos seres humanos e estes o transformam consoante suas necessidades. Primeiramente os materiais eram utilizados da forma como eram encontrados na natureza. Com o passar dos anos, porém, passaram a ser modificados para que seu uso em aplicações específicas fosse mais eficaz. Assim, a incessante busca pelo controle da matéria colaborou para o desenvolvimento da nanotecnologia e da nanociência (KOCH, 2007; ZARBIN, 2007). Os pesquisadores de todo o mundo buscam compreender o mundo subatômico da matéria devido ao grande número de aplicações práticas dos materiais nanoestruturados. A nanociência está relacionada ao estudo da manipulação de sistemas físicos em dimensões que variam entre um e cem nanômetros. O primeiro a propor tal ideia foi o físico Richard Feynman na conferência “There is Plenty of Room at the Bottom” realizada na Califórnia no ano de 1959. Já a nanotecnologia é o processamento envolvendo manipulação de entes nanométricos.

Várias propriedades dos materiais (elétricas, óticas, magnéticas e catalíticas, entre outras) sofrem alterações ao ser atingido um determinado tamanho chamado crítico, abaixo do qual as leis da física clássica deixam ser válidas e devem ser substituídas pelas leis da física quântica (KOCH, 2007; ZARBIN, 2007)

Assim, de uma forma geral, nanomateriais podem ser entendidos como aqueles que possuem ao menos uma de suas dimensões abaixo do tamanho crítico capaz de alterar algumas de suas propriedades (KOCH, 2007; ZARBIN, 2007).

A nanotecnologia já está presente em diversos setores industriais e de serviços, como nas indústrias automobilística, eletrônica, de comunicações, farmacêutica e biotecnológica, entre outras (RIBOLDI, 2009). Sistemas nanoestruturados possuem também um alto potencial de aplicação no setor aeroespacial, pois apresentam propriedades de resistência, leveza e estabilidade térmica, equipando aeronaves, foguetes, estações espaciais e plataformas de exploração planetária ou solar, o que resulta em um grande número de inovações tecnológicas (ARAKI, 2007; RIBOLDI, 2009; ALEKSANDRE, 2007).

Ao longo dos anos, nanopartículas magnéticas, como as ferritas, têm sido estudadas com afincos pela comunidade científica mundial por apresentarem interessantes propriedades elétricas, óticas e catalíticas, que possibilitam seu uso em diferentes aplicações, tais como:

catalisadores, mídias magnéticas, sensores, fármacos, dispositivos magnéticos e optoeletrônicos, aparelhos de comunicação, componentes de micro-ondas e separadores imunológicos (KUAI; NAN, 2014; KARIMI et al., 2014).

Ferritas de níquel e ferritas mistas contendo níquel têm atraído a atenção de vários cientistas devido à gama de aplicações tecnológicas apresentadas por esses materiais. Eles têm sido amplamente utilizados em dispositivos eletrônicos devido à alta permeabilidade, alta resistividade elétrica, elevada resistência mecânica, elevada estabilidade química e uma razoável relação custo-benefício (GABAL; KOSA; ALMUTAIRI, 2014).

1.1 ESCOLHA DO TEMA

A substituição de íons não magnéticos pode induzir mudanças nas propriedades magnéticas do sistema, e ferritas de níquel tem sido aplicadas extensivamente em muitos dispositivos eletrônicos devido à sua grande permeabilidade, resistência elétrica, dureza mecânica, estabilidade química e uma boa relação custo benefício (GABAL; KOSA; ALMUTAIRI, 2014).

1.2 OBJETIVOS DA PESQUISA

Este trabalho tem como objetivo produzir nanopartículas de ferrita mista de níquel e alumínio com diferentes proporções de Ni e Al, utilizando o método sol gel/combustão, e estudar suas propriedades usando os métodos de difração de raios X e ressonância magnética.

1.3 ORIGINALIDADE

A originalidade desta pesquisa consiste na determinação da fração de ocupação dos íons de Fe e Ni nos sítios octaédricos e tetraédricos de ferritas mistas de níquel/alumínio a partir das constantes de anisotropia dos íons de Fe e do Ni obtidas em ferritas mistas de níquel e zinco. Tais constantes poderão ser utilizadas no sistema $NiAl_xFe_{2-x}O_4$, pois os íons de Al são

não magnéticos e assim eles não influenciarão nas constantes de anisotropia do Fe e do Al. Os resultados obtidos poderão contribuir significativamente para o desenvolvimento de novos materiais nanométricos para diversas aplicações nas áreas da engenharia e da medicina.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ESTRUTURA CRISTALINA DAS FERRITAS

As ferritas são uma classe de materiais, quase sempre magnéticos, formados por átomos de ferro trivalentes e um íon metálico do tipo M^{2+} , dentro de uma estrutura cristalina cúbica ou hexagonal de átomos de oxigênio. As ferritas cúbicas são, em geral, magneticamente macias e podem apresentar estruturas do tipo espinélio normal, espinélio inverso ou espinélio misto, se comparadas com a distribuição catiônica do mineral espinélio ($MgAl_2O_4$), cuja estrutura aparece na FIG. 2.1.

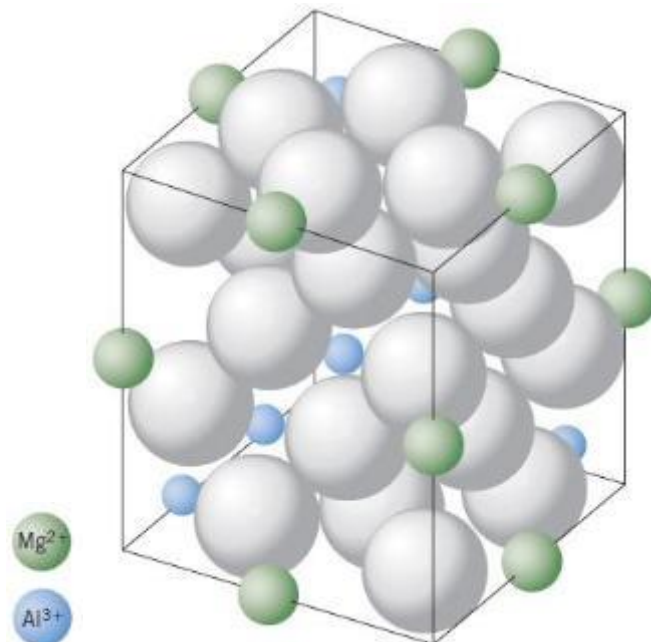


FIG. 2.1: Estrutura do espinélio, aluminato de magnésio

Na estrutura em questão, os íons de O^{2-} ocupam faces e vértices da rede cristalina, enquanto o Al^{3+} e Mg^{2+} estão situados em interstícios octaédricos e tetraédricos, respectivamente, formando uma célula unitária com 32 oxigênios, em um empacotamento cúbico compacto, dando origem a 64 sítios de simetria tetraédrica (sítios A) e 32 sítios de simetria octaédrica (sítios B). Nos sítios A, o cátion está no centro de um tetraedro formado por átomos de oxigênio (ânions); nos sítios B, o cátion ocupa a posição central de um octaedro formado pelos oxigênios circundantes. De todos os sítos tetraédricos, apenas 8 são preenchidos, enquanto metade dos sítios B (octaédricos) são ocupados (CULLITY e GRAHAM, 2009).

Nas ferritas do tipo espinélio normal, os íons metálicos divalentes ocupam os sítios A e os ferros trivalentes ocupam os sítios B. Nas ferritas do tipo espinélio inverso, metade dos íons Fe^{3+} preenchem os sítios A e a outra metade, junto aos íons M^{2+} , ocupam os sítios B. As ferritas mistas apresentam uma estrutura intermediária entre as duas formas apresentadas anteriormente.

2.2 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DAS FERRITAS

As propriedades magnéticas de uma substância estão diretamente relacionadas a sua estrutura eletrônica. Os materiais em que o ordenamento magnético ocorre por meio de uma interação de longo alcance entre os momentos magnéticos dos átomos, levando a um alinhamento espontâneo, são classificados como ferromagnéticos, ferrimagnéticos ou antiferromagnéticos. Nesse caso, os elétrons desemparelhados se acoplam abaixo de certa temperatura crítica T_c . Para valores de temperatura maiores que T_c , as flutuações térmicas quebram a ordem de longo alcance, fazendo com que o material se torne paramagnético.

Uma substância que possui alinhamento espontâneo e acoplamento paralelo dos spins é chamada de *ferromagnética* e apresenta uma magnetização permanente diferente de zero. Uma substância que possui alinhamento espontâneo e acoplamento antiparalelo dos spins é chamada de *antiferromagnética* e apresenta uma magnetização resultante igual a zero. Quando os momentos vizinhos são antiparalelos e formam domínios com valores diferentes de magnetização, a magnetização resultante é diferente de zero e a substância é chamada de *ferrimagnética*. Esse é o caso de quase todas as ferritas cúbicas.

Um exemplo clássico de ferrita cúbica do tipo espinélio inverso é a magnetita, cujos sítios tetraédricos e octaédrico contêm números iguais de íons de ferro trivalente e os íons desses sítios estão acoplados antiferromagneticamente, e por isso, se cancelam mutuamente. Sendo assim, o momento magnético total da magnetita é igual ao momento magnético dos íons divalentes. A orientação dos spins nos sítios da magnetita é esquematizado na FIG. 2.2.

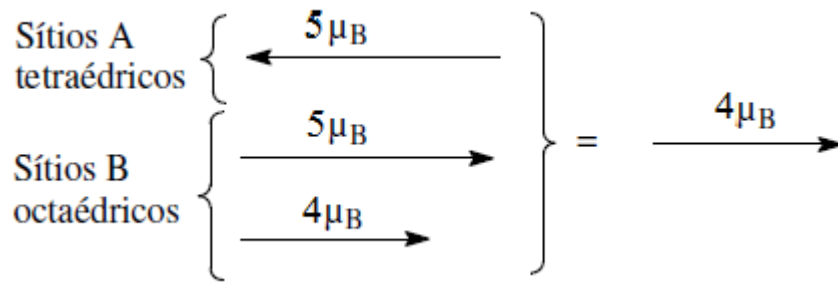


FIG 2.2: Momento magnético total da magnetita

Os valores teóricos e experimentais dos momentos magnéticos de algumas ferritas são apresentados na TAB 2.1. Observa-se nesses dados uma discrepância entre os valores experimentais e os teóricos, pois as ferritas, em sua maioria, não são perfeitamente normais ou inversas. Essas propriedades geralmente sofrem influências de fatores como o método de preparação, a rota de síntese adotada e da estequiometria utilizadas dentre outros.

TAB. 2.1: Momentos magnéticos de algumas ferritas (CRAIK, 1971).

Ferrita	μ_B (Calculado)	μ_B (Experimental)
MnFe ₂ O ₄	5	4,5
FeFe ₂ O ₄	4	4,1
CoFe ₂ O ₄	3	3,9
NiFe ₂ O ₄	2	2,3
CuFe ₂ O ₄	1	1,3
ZnFe ₂ O ₄	0	0

2.3 ANISOTROPIA MAGNETOCRISTALINA

A interação de troca entre os spins de átomos vizinhos é influenciada pela simetria da rede cristalina. Os orbitais eletrônicos fazem parte da estrutura da rede do material e a

interação dos mesmos com os spins cria direções preferenciais em alguns eixos cristalográficos, dando origem a uma anisotropia magnetocristalina. As ferritas estudadas neste trabalho apresentam anisotropia cúbica (GETZLAFF,2008).

A energia de anisotropia magnetocristalina está relacionada às direções de alinhamento preferenciais. Quando o campo magnético externo é aplicado em certas direções, a magnetização de saturação é atingida para menores valores do campo. Essas direções são chamadas de direções de fácil magnetização. Por outro lado, existem direções em que a magnetização de saturação é atingida para maiores valores do campo. Essas direções são chamadas de direções de difícil magnetização.

A FIG. 2.3 mostra as curvas de magnetização de uma ferrita cúbica, a magnetita, ao longo do eixo (111), que é a direção de fácil magnetização, e ao longo do eixo (100), que é a direção de difícil magnetização do monocristal (GORIUNOV et. al. 1994).

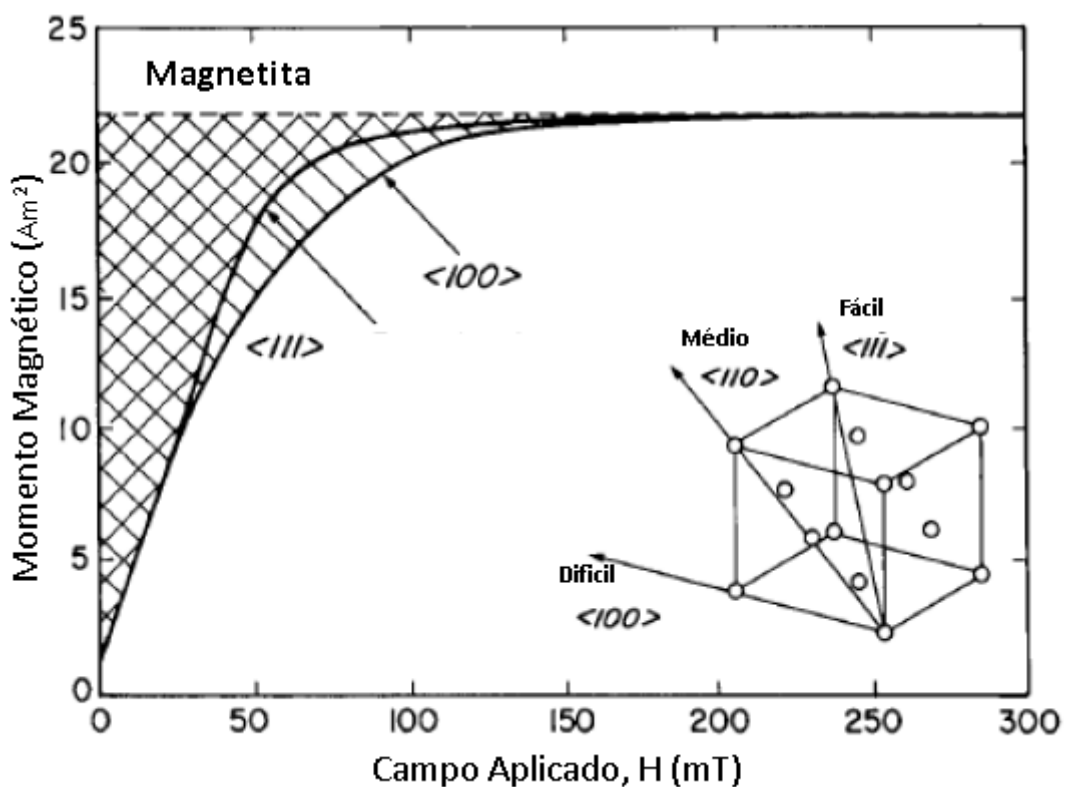


FIG. 2.3: Eixos de fácil magnetização (111) e difícil magnetização (100) da magnetita. A área entre as curvas representa a energia magnetocristalina (CULLITY e GRAHAM,2009).

No caso da simetria cúbica, a energia de anisotropia por unidade de volume E_C é dada por:

$$E_C = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_1^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_2^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + \dots \quad (2.1)$$

onde K_0 , K_1 e K_2 são constantes e α_1 , α_2 e α_3 são cossenos diretores relacionados às direções de fácil e difícil magnetização (ver apêndice A).

Foi verificado experimentalmente que $K_1 \gg K_2$ (MENDES,2009) e K_0 não varia com o ângulo. Assim, a Eq. (2.1) pode ser reescrita como

$$E_C = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_1^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_2^2) \quad (2.2)$$

Utilizando a equação (2.2) podemos encontrar as energias para as direções especificadas na FIG. 2.4 :

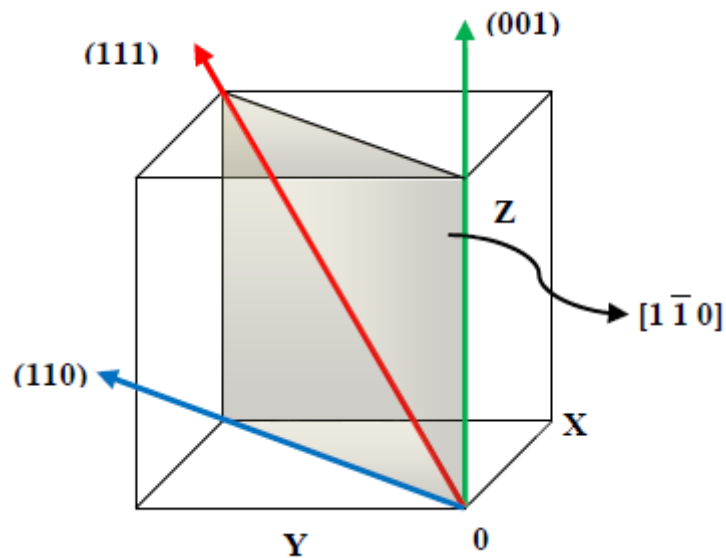


FIG.2.4: Direções cristalográficas principais de um material de estrutura cristalina cúbica.

Para encontrar a energia associada à direção (001) substituímos as relações dos cossenos diretores na equação (2.2), obtemos:

$$E_{C_{(001)}} = \frac{1}{4} K_1 (\text{sen}^4 \theta \text{sen}^2 2\phi + \text{sen}^2 2\theta) \quad (2.3)$$

Para obter a energia referente a direção preferencial (110), uma rotação de 45° em torno do eixo z se faz necessária. No novo sistema de coordenadas, a equação (2.13) pode ser reescrita em termos dos novos cossenos diretores $\alpha'_1, \alpha'_2, \alpha'_3$ (SOUZA, 2007), resultando em:

$$E_{C_{(110)}} = K_1 \left[\frac{1}{4} (\alpha_1'^2 - \alpha_2'^2)^2 + \alpha_1'^2 \alpha_3'^2 + \alpha_2'^2 \alpha_3'^2 \right] \quad (2.4)$$

Reescrevendo a equação (2.4) em coordenadas esféricas para a direção (110), temos:

$$E_{C_{(110)}} = \frac{1}{4} K_1 [\text{sen}^4 \theta + \text{sen}^2 2\theta'] \quad (2.5)$$

em que os valores mínimos ocorrem para $\theta' = 0^\circ$ e 180° .

A energia da direção (111) deve ser obtida em um novo sistema de coordenadas (SOUZA, 2007). Substituindo os cossenos diretores $\alpha''_1, \alpha''_2, \alpha''_3$ referentes a tal direção na equação (2.5), temos:

$$E_{C_{(111)}} = K_1 \left\{ \left[\left(\frac{\alpha_2''}{\sqrt{3}} - \left(\frac{\alpha_3''}{\sqrt{6}} \right) \right) - \frac{\alpha_1''}{2} \right]^2 + 2 \left(\frac{\alpha_2''}{\sqrt{3}} - \left(\frac{\alpha_3''}{\sqrt{6}} \right) \right)^2 \left[\frac{\alpha_2''}{\sqrt{3}} - \left(\frac{\alpha_3''}{\sqrt{6}} \right) \frac{\alpha_1''}{2} \right] \right\} \quad (2.6)$$

Considerando a magnetização no plano do material [111], ou seja, $\theta'' = 0$ e $\alpha_2'' = 0$, a energia de anisotropia é dada por

$$E_{C_{(111)}} = \frac{1}{4} K_1 \left[\cos^4 \theta'' + \text{sen}^4 \theta'' + \frac{1}{2} \text{sen}^2 2\theta'' \right] \quad (2.7)$$

ou, simplesmente,

$$E_{C_{(111)}} = \frac{1}{4} K_1 \quad (2.8)$$

Tal resultado nos mostra que a energia no plano [111] não varia com a direção de magnetização, ou seja, todas as direções apresentam o mesmo valor de energia de anisotropia.

2.4 NANOMAGNETISMO

Ao longo dos últimos anos, vários cientistas vêm se dedicando ao estudo do magnetismo em materiais nanoestruturados (nanomagnetismo), uma vez que muitos desses materiais possuem propriedades diferentes daquelas apresentadas por amostras de maiores dimensões.

O nanomagnetismo se torna cada vez mais importante para a ciência e para a indústria, pois há uma grande apreço tecnológico por equipamentos menores e com maior capacidade para armazenar dados ou realizar certas atividades (SALEM; SEARSON; LEONG, 2003).

Um assunto muito abordado no estudo das propriedades magnéticas de sistemas nanométricos é o superparamagnetismo presente em algumas partículas que são compostas de pequenos grãos magnéticos. Materiais que apresentam tal propriedade devem ser muito bem compreendidos antes de serem utilizados em aplicações tecnológicas.

A compreensão dos fenômenos apresentados por um sistema de nanopartículas magnéticas pode ser muito mais complexa do que o estudo de uma única partícula, pois no primeiro caso devem ser levadas em conta as interações das partículas.

Desde a década de 30 os pesquisadores tentam obter dispersões de nanopartículas magnéticas em matrizes isolantes ou metálicas. Em 1946 Kittel propôs o primeiro modelo físico acerca do comportamento magnético de partículas nanoscópicas, porém, só em 1949 Néel sugeriu uma descrição física aceitável para o estado superparamagnético, que em 1959 foi aperfeiçoada por Bean e Linvigston. Ele supôs que cada nanopartícula possuía um spin magnético resultante e que as partículas não interagiam magneticamente. Ademais, Néel concluiu que existe um tamanho crítico para que um material ferromagnético possa apresentar um estado de monodomínios magnéticos, ou seja, neste caso, a energia para que os multidomínios magnéticos sejam estabelecidos será maior do que aquela necessária para manter um único domínio magnético (KITTEL, 1968).

O fenômeno do superparamagnetismo ocorre em escala nanométrica e é semelhante ao paramagnetismo, no qual as partículas possuem uma pequena susceptibilidade magnética positiva. (O' HANDLEY, 2000)

No modelo do superparamagnetismo não é considerada a interação entre as nanopartículas e os momentos magnéticos individuais de cada átomo no interior do material são coerentemente direcionados. Assim, o somatório de vários momentos individuais resulta em um único momento magnético, sendo o momento total $\vec{\mu}$ de uma partícula dado por:

$$\vec{\mu} = N \vec{\mu}_{at} \quad (2.9)$$

onde $\vec{\mu}_{at}$ é o momento magnético atômico e N é o número de átomos presentes na nanopartícula.

Quando são consideradas as interações entre as nanopartículas, o estudo das propriedades magnéticas torna-se muito mais complexo, pois as técnicas utilizadas para caracterizar o material possuem tempos de medida diferentes, podendo ser os resultados conflitantes (ALLIA et al.,1995).

Há vários trabalhos na literatura que reportam resultados experimentais (KODAMA, 1999; HILO et. al., 2004; NUNES et al., 2006) segundo os quais a aglomeração das nanopartículas pode afetar as propriedades macroscópicas do material. Embora os pesquisadores já tenham avançado bastante na busca de modelos concretos para nanopartículas magnéticas, um dos maiores desafios tem sido a compreensão e o papel das interações entre as partículas.

De uma maneira geral, relacionar modelos teóricos aos resultados experimentais é extremamente difícil para nanopartículas magnéticas, pois é necessário conhecer suas formas, as distribuições de tamanho, concentração, composição química e os eixos preferenciais de anisotropia, bem como os efeitos das interações entre elas (GARAMIM; KACHKACHI, 2003)

2.5 FERRITA DE NÍQUEL (NiFe₂O₄)

A ferrita de níquel é do tipo espinélio inverso, com os íons de Ni^{2+} ocupando os sítios octaédricos [B] e os íons de Fe^{3+} divididos igualmente entre os sítios tetraédricos [A] e octaédricos [B] (SIVAKUMAR et al., 2011). O comportamento ferrimagnético desta estrutura deve-se aos momentos magnéticos dos íons de níquel e ferro distribuídos nos sítios tetraédricos e octaédricos (KAVAS et al., 2009).

Esta classe de materiais vem ganhando a atenção de pesquisadores de todo o mundo devido a sua elevada resistência mecânica, boa estabilidade química e alta coercividade (NASIR et al., 2011)

2.6 FERRITAS MISTAS DE NIQUEL

Ferritas mistas apresentam propriedades diferentes das ferritas puras e tais propriedades podem ser ajustadas fazendo-se variar as proporções relativas dos íons que as compõem. Um exemplo é a ferrita mista de Ni-Zn, na qual há dois íons divalentes. A estrutura deste composto pode ser descrita pela expressão geral $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

As ferritas mistas de níquel e zinco são materiais que apresentam características favoráveis para aplicações em altas frequências, já que são magneticamente macias, além de possuírem alta permeabilidade magnética e elevada resistência elétrica, o que reduz as perdas por correntes de Foucault. A introdução do Zn no material melhora as propriedades elétricas e magnéticas da ferrita de níquel (VERMA, JOY, KURIAN, 2011)

Ferritas mistas de níquel-zinco foram sintetizadas por Nandapure, Kondawar, Sawadh (2012) pelo método de refluxo, e foram caracterizadas por difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão e espectrometria Mössbauer. O tamanho médio dos cristalitos foram medidos e apresentaram tamanhos entre 14 e 16 nm. As imagens de microscopia mostraram partículas nanométricas e os resultados de Mössbauer mostraram um desvio isométrico do dubleto relacionado à introdução de Zn^{2+} na ferrita de níquel. Houve um aumento na magnetização de saturação do material bem como uma diminuição da condutividade elétrica à temperatura ambiente.

Nanopartículas de $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ foram produzidas pelo método de combustão por PRIYADHARSINI, PRADEEP e CHANDRASEKARAN (2009), com x variando em passos de 0,2 (x=0 a x=1). As nanoestruturas foram caracterizadas pelas técnicas experimentais de

difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e magnetometria. Os tamanhos dos cristalitos foram calculados e apresentaram tamanhos da ordem de 10 a 20 nm.

Kambale et al. (2010) produziram nanopartículas de $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, com x variando de 0,1 a 0,5, com passos de 0,1 utilizando o método de autocombustão. O material obtido foi caracterizado por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de infravermelho. Neste trabalho, verificou-se que o parâmetro de rede diminuiu com a adição de níquel, houve um aumento na densidade e uma diminuição na magnetização de saturação do material.

Mohit et al. (2012) produziram nanopartículas de $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ com x variando de 0 a 1 por meio do método de autocombustão, com o intuito de estudar as propriedades ópticas, dielétricas e estruturais das mesmas. Os difratogramas de raios X mostraram que o parâmetro de rede encontrava-se na faixa de 0,8372 nm a 0,8429 nm, aumentando consoante o aumento da concentração de Zn, e com cristalitos da ordem de 18 a 23 nm.

Bahttcharjee et al. (2011) estudaram as propriedades térmicas de ferritas mistas de níquel e zinco preparadas pelo método de autocombustão utilizando ácido cítrico e etilenodiamina. As amostras foram tratadas termicamente a 200° C, 600° C e 800° C. O tamanho dos cristalitos medidos foram de 15 a 20 nm.

Nasir et al. (2011) sintetizaram nanopartículas de ferritas mistas preparadas pelo método sol-gel, cuja estrutura foi estudada pelo método de difração de raios X. O comportamento dielétrico foi estudado bem como algumas propriedades dielétricas do material.

Ferritas de $\text{NiFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ($x = 0,0 - 1,0$) nanoestruturadas foram preparadas usando o método de quitosana por Gabal, Kosa e Amultairi (2014). Medidas de análise térmica diferencial revelaram a combustão do gel precursor em 220 °C e os difratogramas de raios X revelaram a presença de uma fase secundária no material. Medidas de magnetometria mostraram que a introdução do Cr na ferrita causou uma diminuição na magnetização de saturação enquanto o campo coercitivo aumentou. Além do mais, a distribuição catiônica do material foi estudada para se obter uma melhor compreensão das propriedades magnéticas.

Nanopartículas de ferrita Ni-Zn preparadas pelo método sol-gel combustão foram estudadas por De Biasi e Carvalho (2014), que desenvolveram um modelo para o estudo da anisotropia magnetocristalina deste sistema que permite obter as constantes de anisotropia do ferro e do níquel em sítios tetraédricos e octaédricos.

2.7 FERRITA MISTA DE NÍQUEL E ALUMÍNIO ($\text{NiAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$)

Ferritas mistas de níquel (Ni) e alumínio (Al) podem ser obtidas substituindo os íons de ferro (Fe^{3+}) por íons de alumínio (Al^{3+}). Quando o Al^{3+} substitui o Fe^{3+} , ele inibe o crescimento dos grãos, aumenta a resistência mecânica da ferrita, bem como a sua resistividade elétrica, e diminui a coercividade. Isso faz da ferrita mista de Ni-Al um material em potencial para ser aplicado em vários dispositivos de micro-ondas e de alta frequência (FERRE et al., 2003; MOZAFFARI, AMIGHIN, 2003; RACHONLEL, SHARMA, 2005; MAGHSOUDI et al., 2013).

Nanopartículas de $\text{NiAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ são tecnologicamente importantes e têm sido discutidas e investigadas em muitos trabalhos teóricos e experimentais. O estudo da distribuição catiônica desses materiais é fundamental para o conhecimento de suas propriedades (química, física, estruturais) e também para suas aplicações tecnológicas. (BHOROLE; CHOUGULE, 2005)

Bouhadouza et. al. (2015) estudaram a estrutura de ferritas do tipo $\text{NiAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ sintetizadas pela técnica de reação no estado sólido utilizando as técnicas de raios X e espectroscopia no infravermelho. O parâmetro de rede, tamanho de cristalito e a densidade do material foram determinados e, concluíram-se que houve a troca de íons de Al^{3+} por Fe^{3+} nas estruturas octaédricas e tetraédricas do material.

Ferritas do tipo $\text{NiAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ nanoestruturadas foram preparadas pelo método de coprecipitação por Patange et. al., (2011). As amostras foram caracterizadas por difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão, e susceptibilidade AC. O parâmetro de rede, densidade, tamanho de partículas, o número de magnétons, bem como a distribuição catiônica do material, foram obtidos por meio de tais técnicas de caracterização. Os resultados mostraram a diminuição do tamanho das nanopartículas e do tamanho dos cristalitos, em virtude da substituição dos íons de Al^{3+} por íons de Fe^{3+} , levando a uma diminuição na porosidade e na densidade da amostra. Um decréscimo na magnetização de saturação foi observado com o aumento da concentração de alumínio, devido ao fato de ser este um íon não magnético. Houve também a mudança de um único domínio para multidomínios, com uma diminuição na temperatura de Curie.

Raghavender, Kulkarni e Jadhav (2008) obtiveram a distribuição catiônica de ferritas mistas do tipo $\text{NiAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ com o auxílio das técnicas de difração de raios X e espectroscopia Mössbauer. Além do mais, o tamanho das nanopartículas foi determinado e verificou-se uma diminuição do diâmetro das mesmas com o aumento da concentração de Al^{3+} , uma vez que este íon possui um menor raio iônico se comparado com os íons de Fe^{3+} , os quais são substituídos pelo primeiro nesta classe de ferritas. Tais pesquisadores observaram, também, que a diminuição no tamanho das nanopartículas favorece o estado superparamagnético das ferritas de Ni-Al. Verificou-se também uma diminuição na temperatura de Curie com o aumento da concentração de Al.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE $\text{NiAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$

As nanopartículas de ferrita de níquel dopada com alumínio foram obtidas por meio da técnica de sol-gel/combustão, proposta por Huang et. al. (2006). O material foi preparado a partir dos compostos $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, os quais foram diluídos em água deionizada, em recipientes diferentes, de acordo com relação estequiométrica $\text{NiAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; \text{ e } 1,0$). A combinação dessas substâncias forma uma solução final que é aquecida em uma placa quente a $60\text{ }^\circ\text{C}$, sob agitação magnética, até que seja iniciada a formação de um gel.

Em seguida, a temperatura é elevada de 60 para $80\text{ }^\circ\text{C}$ para que haja a completa formação do gel. Quando todo material está na forma de gel, eleva-se a temperatura para $200\text{ }^\circ\text{C}$ para iniciar a combustão. Após o processo de queima, uma espécie de cinza é observada, e, após o processo de maceração, assume a forma de pó.

Sendo assim, foram produzidas seis amostras, as quais foram caracterizadas assumindo as composições em função da composição das misturas citada anteriormente.

O processo de síntese descrito acima pode ser observado nas FIG 3.1, FIG. 3.2, FIG.3.3, e FIG. 3.4.

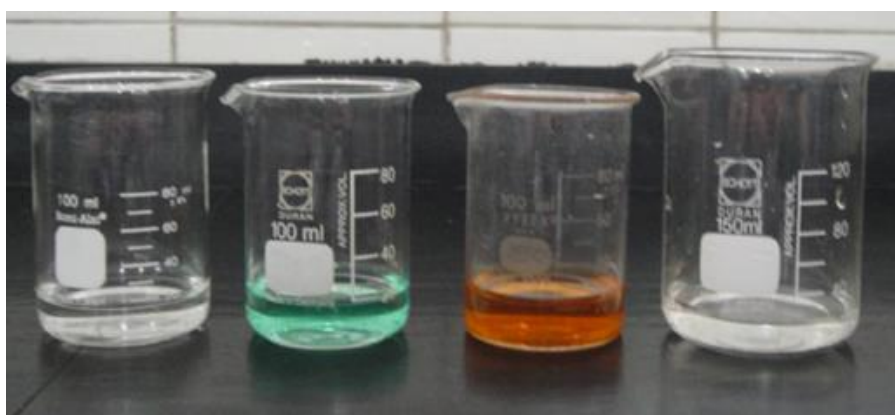


FIG. 3.1 : Precursores diluídos em água deionizada(CARVALHO, 2012).



FIG. 3.2: Solução final sendo aquecida na placa quente (CARVALHO, 2012).



FIG. 3.3: Completa formação do gel (CARVALHO, 2012).



FIG. 3.4: Processo de combustão do gel (CARVALHO, 2012).

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

3.2.1 TAMANHO MÉDIO DOS CRISTALITOS

As medidas de raios X foram realizadas em um difratômetro XPERT PRO PANALYTICAL, do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), com radiação de cobre. As condições de difração adotadas foram θ - 2θ acoplado (Bragg-Brentano), com tempo de coleta (scan step) de 51,16 s e passo (step size) de 0,05. A partir dos difratogramas foi possível confirmar a formação da fase ferrita e determinar o tamanho dos cristalitos utilizando o método de Debye-Scherrer (eq. 3.1).

$$d = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta} \quad (3.1)$$

Onde B é a largura a meia altura do pico mais intenso após subtrair a largura de linha do instrumento, θ é o ângulo de Bragg e λ o comprimento de onda da radiação utilizada.

3.2.2 ANISOTROPIA MAGNETOCRISTALINA

O campo de anisotropia das ferritas mistas de níquel e alumínio foi medida a partir dos espectros experimentais de ressonância magnética das amostras.

Os espectros foram obtidos no Laboratório de Ressonância Magnética do Instituto Militar de Engenharia (IME), por meio do espectrômetro de ressonância magnética eletrônica Varian, modelo E-12, operando na banda X, com frequência de 9,5 GHz e frequência de modulação de 100 kHz.

Espectros foram simulados e comparados com aqueles obtidos experimentalmente. As simulações foram feitas usando um programa de computador escrito na linguagem FORTRAN 77 que tem como base os algoritmos desenvolvidos para ressonância paramagnética por Taylon e Bray (1970) e adaptados para a ressonância ferromagnética e ferrimagnética por Griscom (1984). O programa calcula a soma dos espectros de ressonância em todas as prováveis orientações de uma partícula do pó, usando como parâmetros o fator g , o campo de anisotropia e a largura de linha intrínseca.

3.2.3 DISTRIBUIÇÃO CATIONICA

A distribuição dos cátions de níquel, alumínio e ferro nos sítios tetraédricos [A] e octaédricos [B] foi determinada a partir dos resultados de ressonância magnética e das constantes de anisotropia obtidas por de Biasi e Carvalho (2014). Por não serem magnéticos, os íons de alumínio não devem afetar o comportamento das constantes de anisotropia do níquel e do ferro.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X

As amostras de $\text{NiAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ foram analisadas pela técnica de difração de raios X com o objetivo de confirmar a formação da fase ferrita e estimar o tamanho médio dos cristalitos bem como o parâmetro de rede de cada a mostra, o qual será utilizado na fórmula da magnetização de saturação a 0K no intuito de se obter as frações de ocupação dos íons de Fe e Al nos sítios A e B.

A FIG 4.1 mostra, no mesmo gráfico, os difratogramas das 6 amostras estudadas nesta tese.

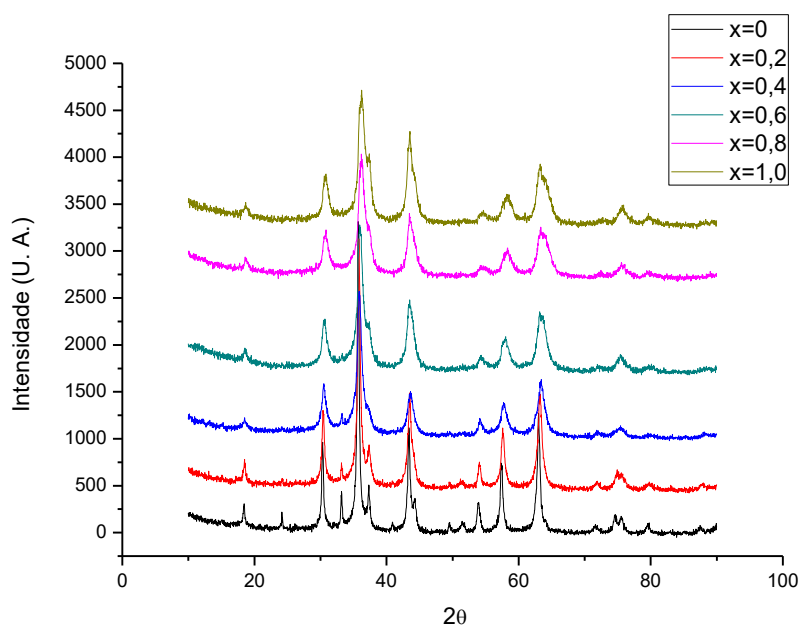


FIG 4.1 Difratogramas do sistema $\text{NiAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$

Os difratogramas são semelhantes entre si e todos possuem os picos característicos da ferrita de nickel. Contudo, além destes picos, as amostras NiFe_2O_4 e $\text{NiFe}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_4$ ($x=0,2$) possuem também picos relativos às fases Fe_2O_3 (hematita) e FeO (óxido de ferro II). Para indexação dos picos, foram utilizados os difratogramas das amostras NiFe_2O_4 e $\text{NiFe}_1\text{Al}_1\text{O}_4$

,o programa X' Highscore Plus v3.0e, bem como as fichas do NiFe_2O_4 , 00-054-0964, (que chamaremos de ficha A), do Fe_2O_3 , 01-089-0599, (ficha B) e a ficha do FeO , 00-049-1447 (ficha C) todas obtidas da base de dados PDF2+COD Janeiro 2012.Os picos indexados com os planos cristalográficos das referidas amostras podem ser vistos nas FIG. 4.2 e FIG.4.3

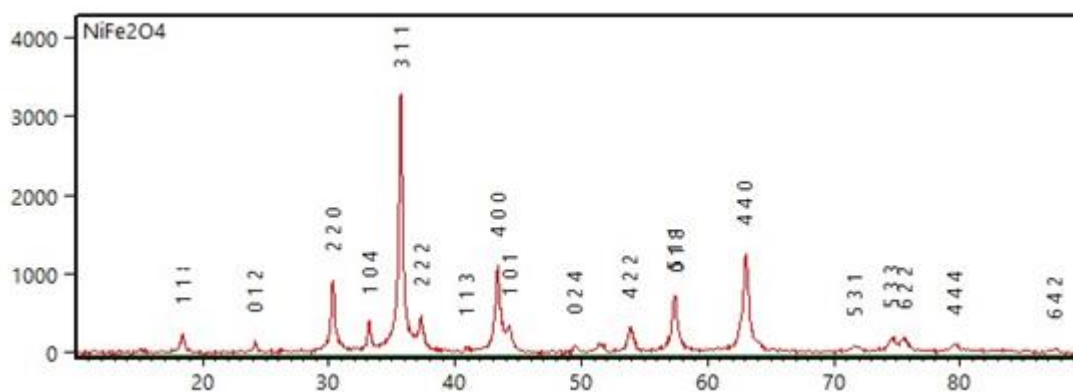


FIG 4.2. Indexação dos picos presentes no difratograma da amostra NiFe_2O_4 .

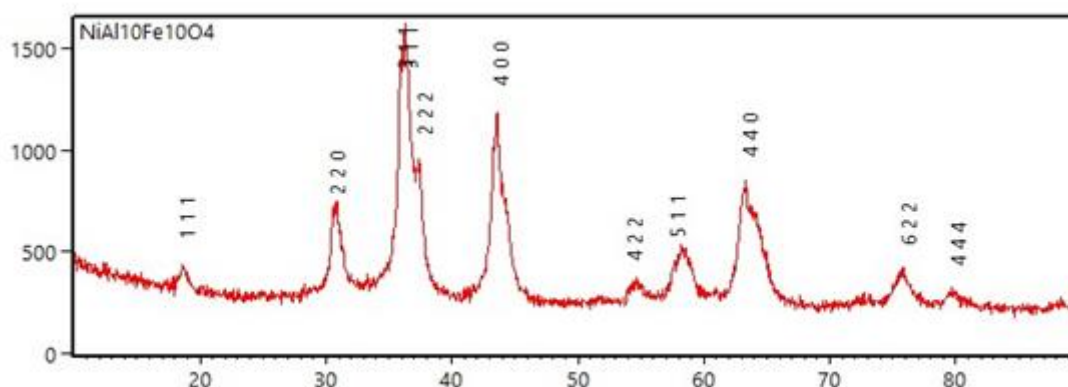


FIG 4.3 Indexação dos picos presentes no difratograma da amostra $\text{NiFe}_1\text{Al}_{10}\text{O}_4$.

Para uma melhor compreensão, os picos dos difratogramas da FIG. 4.1 foram marcados com linhas tracejadas e numerados da esquerda para a direita, de 1 a 19, fig. 4.4. A TAB.4.1 informa as seguintes características de cada pico: amostras em que ele está presente, ficha utilizada para indexá-lo, fase a qual ele está relacionado e o plano cristalográfico correspondente.

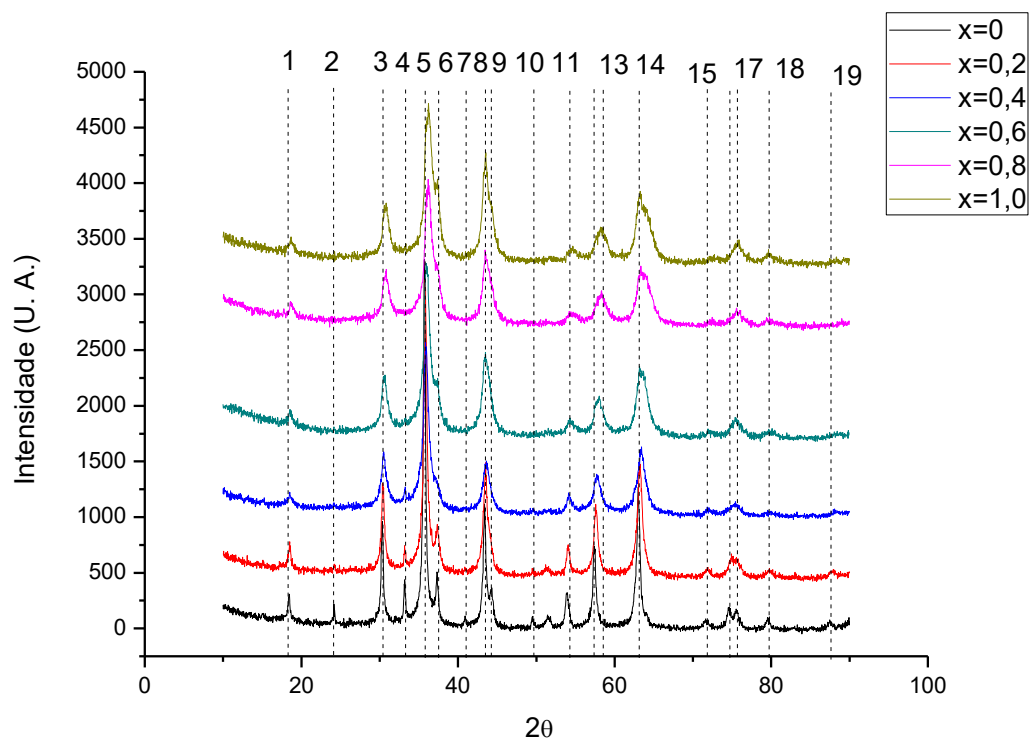


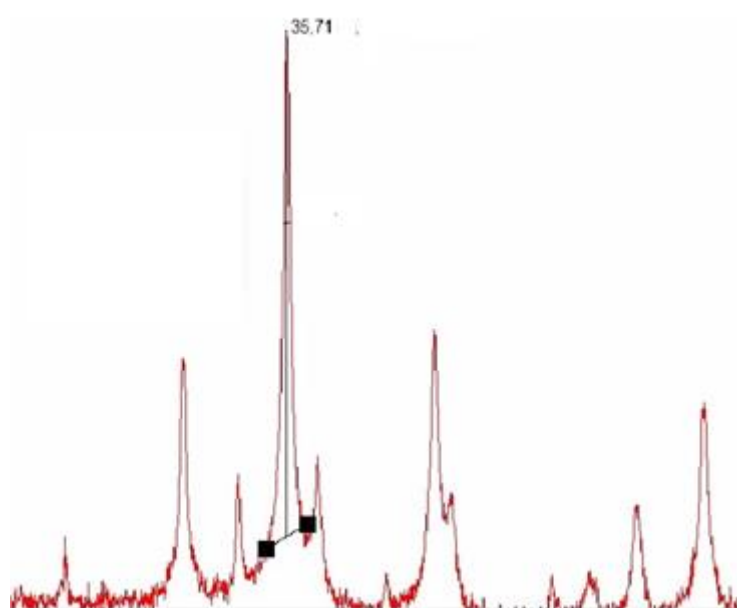
FIG 4.4: Difratomogramas do sistema $\text{NiAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$.

TAB 4.1 Informações acerca dos picos presentes nas amostras do sistema $\text{NiAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$

Pico	Presente na(s) amostra(s)	Ficha utilizada	Fase correspondente	Plano (hkl)
1	Todas	A	NiFe_2O_4	(111)
2	NiFe_2O_4 e $\text{NiFe}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_4$	B	Fe_2O_3	(012)
3	Todas	A	NiFe_2O_4	(220)
4	NiFe_2O_4 e $\text{NiFe}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_4$	B	Fe_2O_3	(104)
5	Todas	A	NiFe_2O_4	(311)
6	Todas	A	NiFe_2O_4	(222)
7	NiFe_2O_4 e $\text{NiFe}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_4$	B	Fe_2O_3	(113)
8	Todas	A	NiFe_2O_4	(400)
9	NiFe_2O_4 e $\text{NiFe}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_4$	C	FeO	(101)
10	NiFe_2O_4 e $\text{NiFe}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_4$	B	Fe_2O_3	(024)
11	NiFe_2O_4 e $\text{NiFe}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_4$	A	NiFe_2O_4	(422)
12	Todas	A	NiFe_2O_4	(511)
13	Todas	B	Fe_2O_3	(018)
14	Todas	A	NiFe_2O_4	(440)
15	NiFe_2O_4 e $\text{NiFe}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_4$	B	Fe_2O_3	(531)
16	NiFe_2O_4 e $\text{NiFe}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_4$	A	NiFe_2O_4	(533)
17	Todas	A	NiFe_2O_4	(622)
18	Todas	A	NiFe_2O_4	(444)
19	NiFe_2O_4 e $\text{NiFe}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_4$	A	NiFe_2O_4	(642)

4.1.1 TAMANHO MEDIO DOS CRISTALITOS

O tamanho médio dos cristaltos foi estimado pelo método de Debye-Scherrer, EQ. (3.1), a partir do pico (311), mais intenso, da fase ferrita. O parâmetro B foi obtido com o auxílio do programa X' Pert HighScore Plus v3.0e. A FIG. 4.5. Mostra a obtenção da largura a meia altura do pico mais intenso da amostra NiFe_2O_4



”””

FIG 4.5: Obtenção da largura a meia altura do pico mais intenso da amostra NiFe_2O_4 .

TAB. 4.2 Diâmetro médio d dos cristalitos das amostras de $\text{NiAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$.

x	d (nm)
0,0	25
0,2	19
0,4	12
0,6	11
0,8	10
1,0	9

A FIG 4.6 mostra o tamanho dos cristalitos em função da concentração de alumínio.

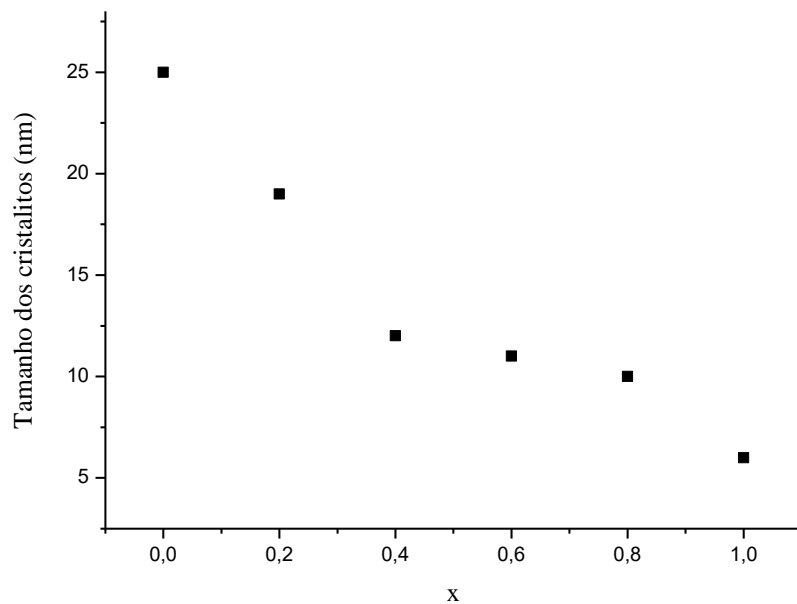


FIG 4.6 Tamanho dos cristalitos em função da concentração de Al.

É possível observar a diminuição do tamanho dos cristalitos de 25 nm para 9 nm com o aumento da concentração de alumínio, que ocorre devido ao fato de os íons de Al^{3+} possuírem um menor raio iônico que os íons de Fe^{3+} . Este resultado é semelhante ao encontrado por Raghavender, Kulkarni e Jadhav (2008).

4.1.2 PARÂMETRO DE REDE

O parâmetro de rede para todas as amostras foi obtido utilizando o procedimento experimental proposto por Suryanarayana e Norton (1998), e os respectivos valores são apresentados na TAB. 4.3. A título de esclarecimento, o apêndice B mostra com detalhes a obtenção do parâmetro de rede da amostra NiFe_2O_4 .

TAB. 4.3 Parâmetros de rede das amostras de $\text{NiAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$.

x	a (nm)	Erro
0,0	0,83	0,02
0,2	0,83	0,02
0,4	0,83	0,02
0,6	0,83	0,02
0,8	0,82	0,02
1,0	0,82	0,02

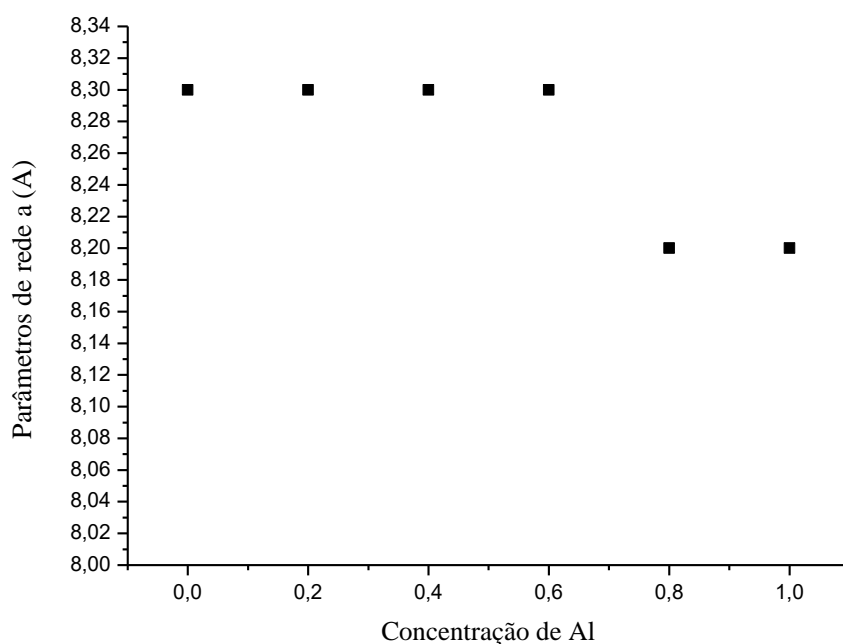


FIG 4.7: Variação do parâmetro de rede com a concentração de Al.

Como pode ser observado na FIG. 4.7, o parâmetro de rede diminui de tamanho para as concentrações de Al ($x=0,8$ e $x=1,0$). Este comportamento é atribuído ao fato de os íons de Al^{3+} possuírem menor raio iônico que os íons de Fe^{3+} (BHOSALE; CHOUGULE, 2005).

4.2 ESPECTROS DE RESSONÂNCIA

As FIG. 4.8 a FIG. 4.13 mostram os espectros de ressonância ferromagnética das amostras de $\text{NiAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ com $x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ e $1,0$, respectivamente. As curvas vermelhas apresentam os espectros de ressonância obtidos por simulação, em linguagem FORTRAN 77, dos espectros experimentais representados pelas curvas pretas. Tal simulação é necessária para se obter os valores dos campos de anisotropia para cada amostra.

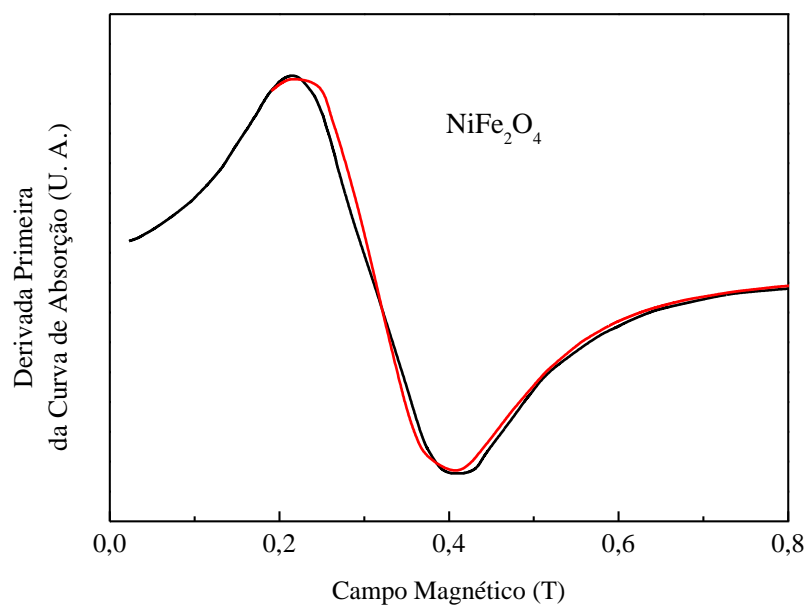


FIG 4.8 Espectros de ressonância ferromagnética experimental e teórico da amostra de **NiFe₂O₄**.

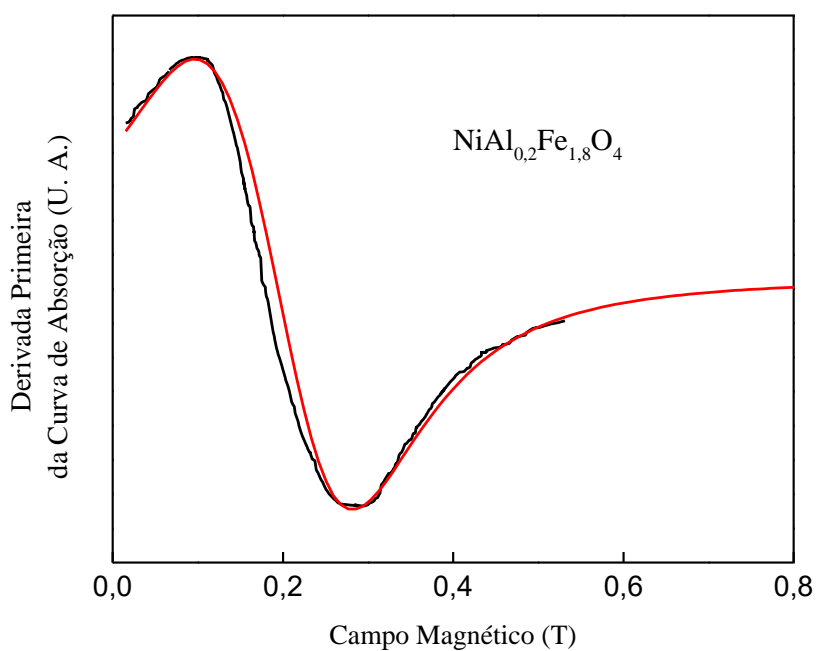


FIG 4.9 Espectros de ressonância ferromagnética experimental e teórico da amostra de **NiAl_{0,2}Fe_{1,8}O₄**.

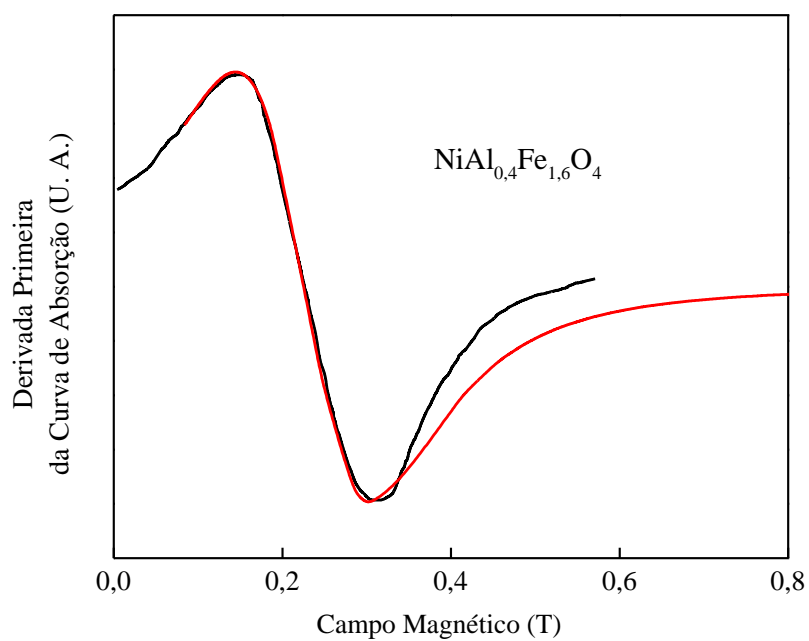


FIG 4.10 Espectros de ressonância ferromagnética experimental e teórico da amostra de $\text{NiAl}_{0,4}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_4$.

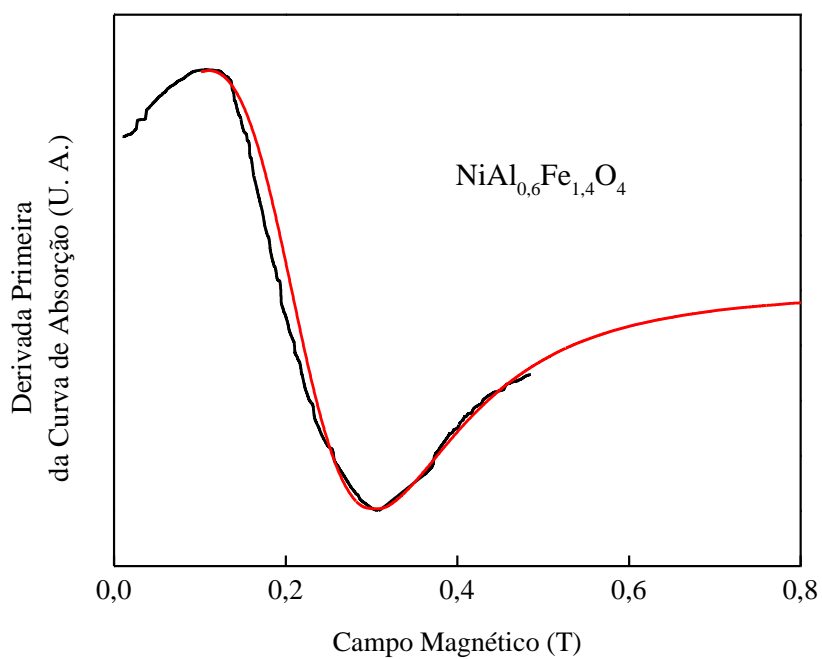


FIG 4.11 Espectros de ressonância ferromagnética experimental e teórico da amostra de $\text{NiAl}_{0,6}\text{Fe}_{1,4}\text{O}_4$.

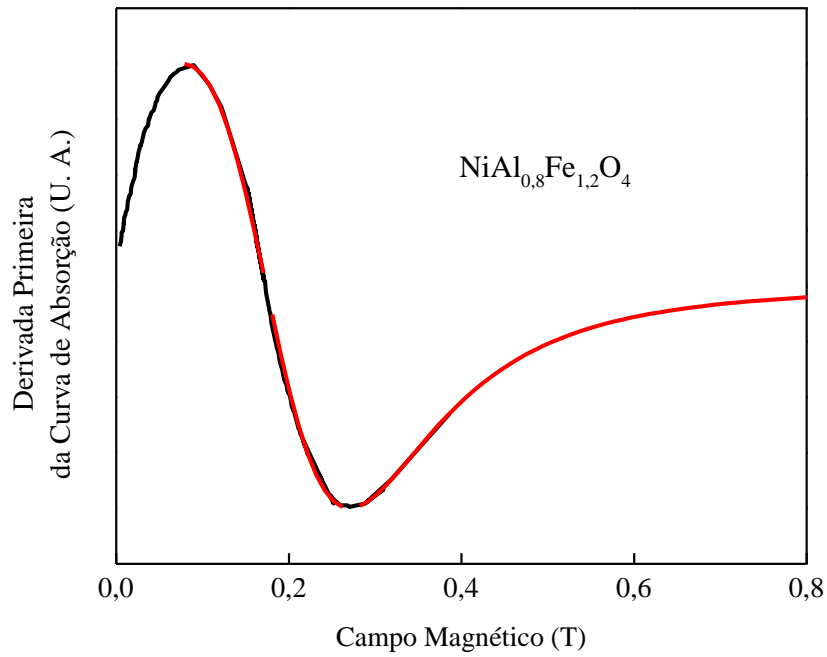


FIG 4.12 Espectros de ressonância ferromagnética experimental e teórico da amostra de **NiAl_{0,8}Fe_{1,2}O₄**.

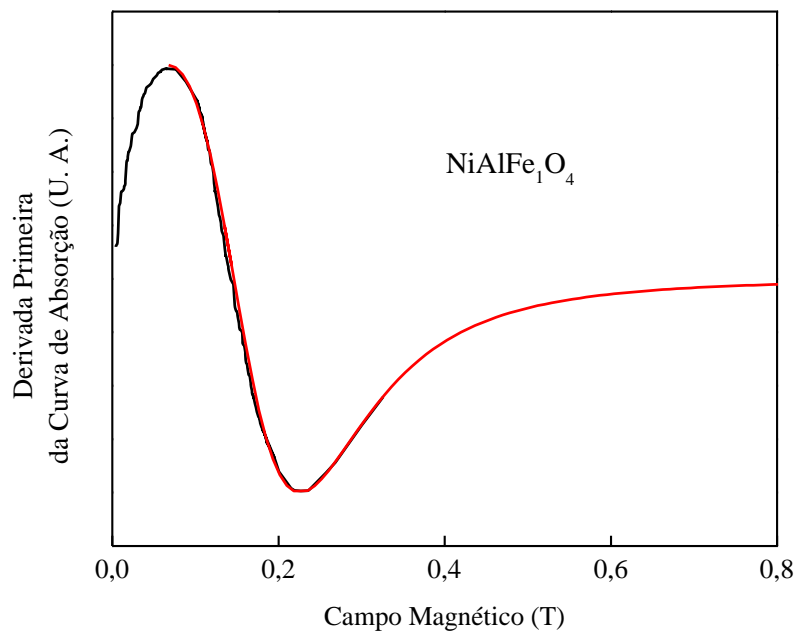


FIG 4.13 Espectros de ressonância ferromagnética experimental e teórico da amostra de **NiAl₁Fe₁O₄**.

A TAB. 4.3 exhibe os valores dos campos de anisotropia, H_a , obtidos para cada amostra via simulação computacional. Um gráfico do valor absoluto do campo de anisotropia em função da concentração de alumínio é mostrado na FIG. 4.14.

TAB. 4.4 Campos de anisotropia das amostras do sistema $\text{NiAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$.

x	H_a (T)
0,0	-0,0850
0,2	-0,0866
0,4	-0,0650
0,6	-0,0300
0,8	-0,0245
1,0	-0,0200

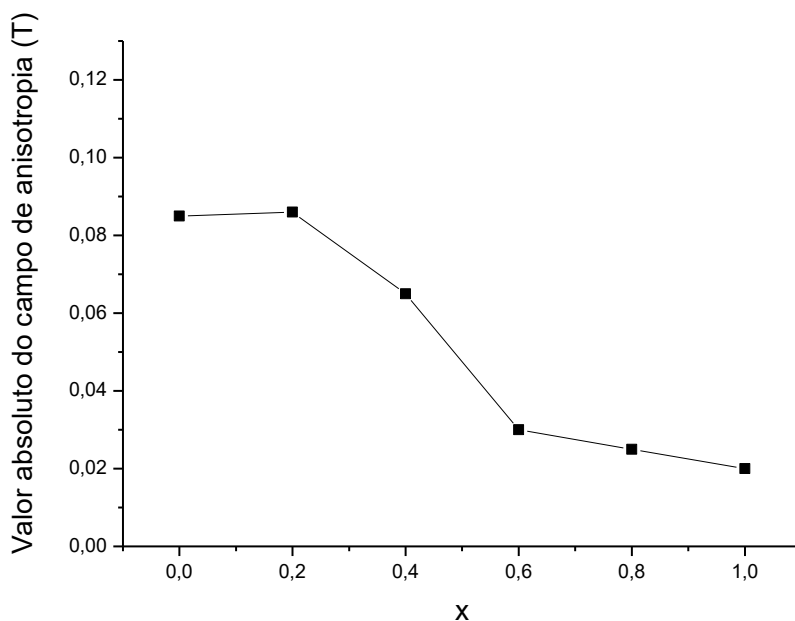


FIG 4.14: Valor absoluto do campo de anisotropia em função da concentração de alumínio.

Observa-se que, para uma pequena concentração de alumínio ($x = 0,2$), há um aumento (em valor absoluto) do campo de anisotropia. Isto ocorre devido à redistribuição dos íons de ferro nos sítios A e B causada pela substituição parcial do ferro por alumínio (RAGHAVENDER; KULKARNI; JADHAV, 2008). Para maiores teores de alumínio, há uma diminuição do campo de anisotropia, pois, neste caso, o efeito da substituição de íons de Fe^{3+} (magnéticos) por íons de Al^{3+} (não magnéticos) se torna mais importante que a redistribuição dos íons de Fe^{3+} , levando a uma diminuição da anisotropia magnética do material.

4.3 DISTRIBUIÇÃO CATIÔNICA

A distribuição catiônica nas ferritas mistas de níquel-alumínio foi calculada a partir da Eq. 4.1 (GRISCOM, 1984):

$$H_a = \frac{2K}{4\pi M_s} \quad (4.1)$$

Onde K é a anisotropia magnética, H_a o campo de anisotropia e M_s a magnetização de saturação

Para isso, as constantes de anisotropia dos íons de ferro e níquel nos sítios tetraédricos e octaédricos, determinadas por De Biasi e Carvalho (2014) para a ferrita mista de níquel e zinco e mostradas na Tabela 4.5, foram usadas para determinar uma distribuição catiônica que levasse a valores de K e M_s tais que o valor calculado para H_a usando a EQ. 4.1 fosse igual ao valor medido experimentalmente. .

TAB. 4.5 Constantes de anisotropia dos íons Ni^{2+} e Fe^{3+} nos sítios A e B.

Sítio	Íon	Valor da constante em J/m^3
A	Ni^{2+}	$K_{Ni^{2+}}^A = 1,72 \times 10^5$
A	Fe^{3+}	$K_{Fe^{3+}}^A = 3,45 \times 10^5$
B	Ni^{2+}	$K_{Ni^{2+}}^B = -1,47 \times 10^5$
B	Fe^{3+}	$K_{Fe^{3+}}^B = -3,20 \times 10^5$

Para obter as frações de ocupação dos íons nas amostras, foram adotados os seguintes passos:

- 1) Calcular o número de magnétons de Bohr, em função das frações de ocupação dos íons nos sítios A e B, para cada amostra.
- 2) Calcular a magnetização de saturação a 0 K para cada amostra utilizando a equação

$$M_s(0) = \frac{8n_B\mu_B}{a^3} \quad (4.2)$$

onde a é o parâmetro de rede, n_B é o número de magnétons de Bohr e $\mu_B = 9,27 \times 10^{-24} \text{ A}\cdot\text{m}^2$.

- 3) Calcular a magnetização de saturação a 300 K usando a relação (MAXWELL e PICKART, 1953)

$$M_s(300) = 0,92M_s(0) \quad (4.3)$$

4) Substituir os valores conhecidos na equação 4.1 e calcular as frações de ocupação dos íons de Fe^{3+} e Al^{3+} nos sítios A e B.

Seguindo o raciocínio exposto anteriormente, foram realizados os cálculos para cada amostra da ferrita mista $\text{NiAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$. Como neste material o Ni^{2+} possui preferência pelo sítio B e os íons de Al^{3+} substituem os íons de Fe^{3+} , temos a distribuição catiônica mostrada na TAB 4.6.

TAB 4.6: Distribuição catiônica das ferritas $\text{NiAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$

Concentração de Al (x)	Sítio A		Sítio B		
	0,0	Fe_1^{3+}	Al_0^{3+}	Ni^{2+}	Al_0^{3+}
0,2	$\text{Fe}_{C_1}^{3+}$	$\text{Al}_{(1-c_1)}^{3+}$	Ni^{2+}	$\text{Al}_{[1-(1,8-c_1)]}^{3+}$	$\text{Fe}_{(1,8-c_1)}^{3+}$
0,4	$\text{Fe}_{C_2}^{3+}$	$\text{Al}_{(1-c_2)}^{3+}$	Ni^{2+}	$\text{Al}_{[1-(1,6-c_2)]}^{3+}$	$\text{Fe}_{(1,6-c_2)}^{3+}$
0,6	$\text{Fe}_{C_3}^{3+}$	$\text{Al}_{(1-c_3)}^{3+}$	Ni^{2+}	$\text{Al}_{[1-(1,4-c_3)]}^{3+}$	$\text{Fe}_{(1,4-c_3)}^{3+}$
0,8	$\text{Fe}_{C_4}^{3+}$	$\text{Al}_{(1-c_4)}^{3+}$	Ni^{2+}	$\text{Al}_{[1-(1,2-c_4)]}^{3+}$	$\text{Fe}_{(1,2-c_4)}^{3+}$
1,0	$\text{Fe}_{C_5}^{3+}$	$\text{Al}_{(1-c_5)}^{3+}$	Ni^{2+}	$\text{Al}_{[1-(1-c_5)]}^{3+}$	$\text{Fe}_{(1-c_5)}^{3+}$

Como o objetivo é a obtenção das frações de ocupação dos sítios A e B pelos íons Fe^{3+} e Al^{3+} , vamos chamar a fração de ocupação do sítio A pelo íon Fe^{3+} de C_i (com $i = 1, 2, 3, 4$ e 5). Quando esses coeficientes forem determinados, todas as demais frações de ocupação serão conhecidas, visto que podem ser expressas em função de C_i .

Para a amostra de $\text{NiAl}_{0,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$, temos:

TAB 4.7: Cálculo do número de magnétons de Bohr da amostra $\text{NiAl}_{0,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$

Concentração de Al	Sítio A		Sítio B		
$x = 0,2$	$\text{Fe}_{C_1}^{3+} \text{Al}_{1-C_1}^{3+}$		$\text{Ni}^{2+} \text{Al}_{[1-(1,8-C_1)]}^{3+} \text{Fe}_{(1,8-C_1)}^{3+}$		
Número de magnétons de Bohr para cada íon	$5 \times C_1$	$0 \times (1-C_1)$	2	$0 \times 1-(1,8-C_1)$	$5 \times (1,8-C_1)$
Número de magnétons de Bohr em cada sítio	$5 \times C_1$		$2+ 5 (1,8-C_1)$		
Número total de magnétons de Bohr	$11-10C_1$				

O número total de magnétons de Bohr é dado pela diferença entre o número de magnetos de Bohr presente nos sítios A e B, uma vez que estes se encontram posicionados de maneira antiparalela.

Substituindo o número total de magnétons de Bohr na equação 4.2, temos:

$$M_{s,0,2}(0) = \frac{8(11-10C_1)9,27 \times 10^{-24}}{(8,3 \times 10^{-10})^3} = (1,4 - 1,3C_1) \times 10^6 \text{ A/m} \quad (4.4)$$

De acordo com a Eq. 4.3,

$$M_{s,0,2}(300 \text{ K}) = 0,92M_{s,0,2}(0 \text{ K}) = (1,3 - 1,2C_1) \times 10^6 \text{ A/m} \quad (4.5)$$

Explicitando K na equação 4.1 e substituindo os valores conhecidos, temos:

$$K_{0,2} = -\frac{4\pi[(1,3 - 1,2C_1) \times 10^6](0,0866)}{2} = -(0,71 - 0,65C_1) \times 10^6 \text{ J/m}^3 \quad (4.6)$$

Temos também

$$K_{0,2} = C_1 K_{\text{Fe}^{3+}}^A + K_{\text{Ni}^{2+}}^B + (1,8 - C_1) K_{\text{Fe}^{3+}}^B \text{ J/m}^3 \quad (4.7)$$

Substituindo os valores das constantes de anisotropia dos íons na eq. (4.7) e igualando as equações, (4.6) e (4.7), temos:

$$[C_1(3,45) + 1(-1,47) + (1,8 - C_1)(-3,2)]x10^5 = -(0,71 - 0,65C_1)x10^6 \quad (4.8)$$

Resolvendo a equação (4.8), obtemos $C_1 = \frac{0,13}{0,15} = 0,87$.

Para a amostra de $\text{NiAl}_{0,4}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_4$, temos:

TAB 4.8: Cálculo do magnéton de Bohr da amostra $\text{NiAl}_{0,4}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_4$

Concentração de Al	Sítio A		Sítio B		
$x = 0,4$	$\text{Fe}_{C_2}^{3+} \text{Al}_0^{3+}$		$\text{Ni}^{2+} \text{Al}_{[1-(1,6-c_2)]}^{3+} \text{Fe}_{(1,6-c_2)}^{3+}$		
Número de magnétons de Bohr para cada íon	$5 \times C_2$	$0 \times (1-C_2)$	2	$0 \times 1-(1,6-C_2)$	$5 \times (1,6-C_2)$
Número de magnétons de Bohr em cada sítio	$5 \times C_2$		$2 + 5 (1,6-C_2)$		
Número total de magnétons de Bohr	$10-10C_2$				

$$M_{s,0,4}(0) = \frac{8(10 - 10C_2)9,27x10^{-24}}{(8,3x10^{-10})^3} = (1,3 - 1,3C_2)x10^6 \text{ A/m} \quad (4.9)$$

De acordo com a Eq.4.3,

$$M_{s,0,4}(300K) = (1,2 - 1,2C_2)x10^6 \text{ A/m} \quad (4.10)$$

Explicitando K na equação 4.1 e substituindo os valores conhecidos, temos:

$$K_{0,4} = -\frac{4\pi[(1,21 - 1,21C_2) \times 10^6](0,0650)}{2} = -(0,49 - 0,49C_2) \times 10^6 \text{ J/m}^3 \quad (4.11)$$

Temos também

$$K_{0,4} = C_2 K_{\text{Fe}^{3+}}^A + K_{\text{Ni}^{2+}}^B + (1,6 - C_2) K_{\text{Fe}^{3+}}^B \text{ J/m}^3 \quad (4.12)$$

Substituindo os valores das constantes para cada íon na eq. (4.12), e igualando com (4.11), temos:

$$[C_2(3,45) + 1(-1,47) + (1,6 - C_2)(-3,2)] \times 10^5 = -(0,49 - 0,49C_2) \times 10^6 \quad (4.13)$$

Resolvendo a Eq. (4.13), encontramos $C_2 = \frac{1,7}{1,8} = 0,94$

Para a amostra de $\text{NiAl}_{0,6}\text{Fe}_{1,4}\text{O}_4$, temos:

TAB 4.9: Cálculo do magnéton de Bohr da amostra $\text{NiAl}_{0,6}\text{Fe}_{1,4}\text{O}_4$

Concentração de Al	Sítio A		Sítio B		
$x = 0,6$	$\text{Fe}_{C_3}^{3+} \text{Al}_{(1-c_3)}^{3+}$		$\text{Ni}^{2+} \text{Al}_{[1-(1,4-c_3)]}^{3+} \text{Fe}_{(1,4-c_3)}^{3+}$		
Número de magnétons de Bohr para cada íon	$5 \times C_3$	$0 \times (1-C_3)$	2	$0 \times 1-(1,4-C_3)$	$5 (1,4-C_3)$
Número de magnétons de Bohr em cada sítio	$5 \times C_3$		$2+ 5 (1,4-C_3)$		
Número total de magnétons de Bohr	$9-10C_3$				

$$M_{s_{0,6}}(0) = \frac{8(9-10C_3)9,27 \times 10^{-24}}{(8,3 \times 10^{-10})^3} = (1,2 - 1,3C_3) \times 10^6 \text{ A/m} \quad (4.14)$$

De acordo com a Eq.4.3,

$$M_{s_{0,6}}(300K) = (1,1 - 1,2C_3) \times 10^6 \text{ A/m} \quad (4.15)$$

Explicitando K na equação 4.1 e substituindo os valores conhecidos, temos:

$$K_{0,6} = -\frac{4\pi[(1,1 - 1,2C_3) \times 10^6](0,0300)}{2} = -(0,21 - 0,23C_3) \times 10^6 \text{ J/m}^3 \quad (4.16)$$

Temos também

$$K_{0,6} = C_3 K_{\text{Fe}^{3+}}^A + K_{\text{Ni}^{2+}}^B + (1,4 - C_3) K_{\text{Fe}^{3+}}^B \text{ J/m}^3 \quad (4.17)$$

Substituindo os valores das constantes para cada íon na eq. (4.17), e igualando com (4.16), temos:

$$[C_3(3,45) + 1(-1,47) + (1,4 - C_3)(-3,2)] \times 10^5 = -(0,21 - 0,23C_3) \times 10^6 \quad (4.18)$$

Resolvendo a equação (4.18), encontramos $C_3 = \frac{3,8}{4,4} = 0,86$

Para a amostra de $\text{NiAl}_{0,8}\text{Fe}_{1,2}\text{O}_4$, temos:

TAB 4.10 Cálculo do magnéton de Bohr da amostra NiAl_{0,8}Fe_{1,2}O₄

Concentração de Al	Sítio A		Sítio B		
$x = 0,8$	$\text{Fe}_{C_4}^{3+} \text{Al}_{(1-c_4)}^{3+}$		$\text{Ni}^{2+} \text{Al}_{[1-(1,2-c_4)]}^{3+} \text{Fe}_{(1,2-c_4)}^{3+}$		
Número de magnétons de Bohr para cada íon	$5 \times C_4$	$0 \times (1-C_4)$	2	$0 \times 1-(1,2-C_4)$	$5 \times (1,2-C_4)$
Número de magnétons de Bohr em cada sítio	$5 \times C_4$		$2 + 5 (1,2-C_4)$		
Número total de magnétons de Bohr	$8 - 10C_4$				

$$M_{s,0,8}(0) = \frac{8(8 - 10C_4)9,27 \times 10^{-24}}{(8,2 \times 10^{-10})^3} = (1,1 - 1,3C_4) \times 10^6 \text{ A/m} \quad (4.19)$$

De acordo com a Eq.4.3,

$$M_{s,0,8}(300K) = (1,0 - 1,2C_4) \times 10^6 \text{ A/m} \quad (4.20)$$

Explicitando K na equação 4.1 e substituindo os valores conhecidos, temos:

$$K_{0,8} = -\frac{4\pi[(1,0 - 1,2C_4) \times 10^6](0,0245)}{2} = -(0,15 - 0,18C_4) \times 10^6 \text{ J/m}^3 \quad (4.21)$$

Temos também

$$K_{0,8} = C_4 K_{\text{Fe}^{3+}}^A + K_{\text{Ni}^{2+}}^B + (1,2 - C_4) K_{\text{Fe}^{3+}}^B \text{ J/m}^3 \quad (4.22)$$

Substituindo os valores das constantes para cada íon na eq. (4.22), e igualando com (4.21), temos:

$$[C_4(3,45) + 1(-1,47) + (1,2 - C_4)(-3,2)]x10^5 = -(0,15 - 0,18C_4)x10^6 \quad (4.23)$$

Resolvendo a equação (4.23), encontramos $C_4 = \frac{3,8}{4,8} = 0,79$

Para a amostra de NiAl₁Fe₁O₄, temos:

TAB 4.11: Cálculo do magnéton de Bohr da amostra NiAl₁Fe₁O₄

Concentração de Al	Sítio A		Sítio B		
$x = 1,0$	$Fe_{c_5}^{3+} Al_{(1-c_5)}^{3+}$		$Ni^{2+} Al_{[1-(1-c_5)]}^{3+} Fe_{(1-c_5)}^{3+}$		
Número de magnétons de Bohr para cada íon	$5 \times C_5$	$0 \times (1-C_5)$	2	$0 \times 1-(1-C_5)$	$5 \times (1-C_5)$
Número de magnétons de Bohr em cada sítio	$5.C_5$		$2.1+ 5 (1,2-C_5)$		
Número total de magnétons de Bohr	$7-10C_5$				

$$M_{s,1,0}(0) = \frac{8(7 - 10C_5)9,27x10^{-24}}{(8,2x10^{-10})^3} = (0,94 - 1,4C_5)x10^6 \text{ A/m} \quad (4.24)$$

De acordo com a Eq.4.3,

$$M_{s,1,0}(300K) = (0,86 - 1,3C_5)x10^6 \text{ A/m} \quad (4.25)$$

Explicitando K na equação 4.1 e substituindo os valores conhecidos, temos:

$$K_{1,0} = -\frac{4\pi[(0,84 - 1,3C_5)x10^6](0,0200)}{2} = -(0,11 - 0,16C_5)x10^6 \text{ J/m}^3 \quad (4.26)$$

Temos também

$$K_{1,0} = C_5 K_{\text{Fe}^{3+}}^A + K_{\text{Ni}^{2+}}^B + (1 - C_5) K_{\text{Fe}^{3+}}^B \text{ J/m}^3 \quad (4.27)$$

Substituindo os valores das constantes para cada íon na eq. (4.27), e igualando com (4.26), temos:

$$[C_5(3,45) + 1(-1,47) + (1,0 - C_5)(-3,2)] \times 10^5 = -(0,11 - 0,16C_5) \times 10^6 \quad (4.28)$$

Resolvendo a equação (4.28), encontramos $C_5 = \frac{3,6}{5,0} = 0,72$

Substituindo os valores de C_1 , C_2 , C_3 , C_4 e C_5 na TAB 4.5, é possível obter a distribuição catiônica teórica para o sistema $\text{NiAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$.

TAB 4.12: Distribuição catiônica do sistema $\text{NiAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$

Concentração de Alumínio	Sítio A		Sítio B		
0,0	$\text{Fe}_{1,0}^{3+}$	$\text{Al}_{0,0}^{3+}$	$\text{Ni}_{1,0}^{2+}$	$\text{Al}_{0,0}^{3+}$	$\text{Fe}_{1,0}^{3+}$
0,2	$\text{Fe}_{0,87}^{3+}$	$\text{Al}_{0,13}^{3+}$	$\text{Ni}_{1,0}^{2+}$	$\text{Al}_{0,07}^{3+}$	$\text{Fe}_{0,93}^{3+}$
0,4	$\text{Fe}_{0,94}^{3+}$	$\text{Al}_{0,06}^{3+}$	$\text{Ni}_{1,0}^{2+}$	$\text{Al}_{0,34}^{3+}$	$\text{Fe}_{0,66}^{3+}$
0,6	$\text{Fe}_{0,86}^{3+}$	$\text{Al}_{0,14}^{3+}$	$\text{Ni}_{1,0}^{2+}$	$\text{Al}_{0,46}^{3+}$	$\text{Fe}_{0,54}^{3+}$
0,8	$\text{Fe}_{0,79}^{3+}$	$\text{Al}_{0,21}^{3+}$	$\text{Ni}_{1,0}^{2+}$	$\text{Al}_{0,59}^{3+}$	$\text{Fe}_{0,41}^{3+}$
1,0	$\text{Fe}_{0,72}^{3+}$	$\text{Al}_{0,28}^{3+}$	$\text{Ni}_{1,0}^{2+}$	$\text{Al}_{0,72}^{3+}$	$\text{Fe}_{0,28}^{3+}$

A ferrita de níquel possui uma estrutura do tipo espinélio inversa em que os íons de ferro ocupam os sítios A e B, enquanto os íons de níquel ocupam os sítios B. No caso da ferrita mista de níquel e alumínio, podemos observar por meio dos resultados obtidos que os cátions de Al^{3+} trocam os cátions de Fe^{3+} nos sítios A e B sem mudar as posições dos íons de Ni^{2+} . Este resultado é muito importante, pois ele nos mostra como se dá a dinâmica de ocupação dos sítios no material estudado. Um resultado semelhante foi reportado por Raghavender, Kulkarni e Jadhav (2008).

A FIG. 4.23 mostra a fração de ocupação dos íons de Al e Fe nos sítios A e B.

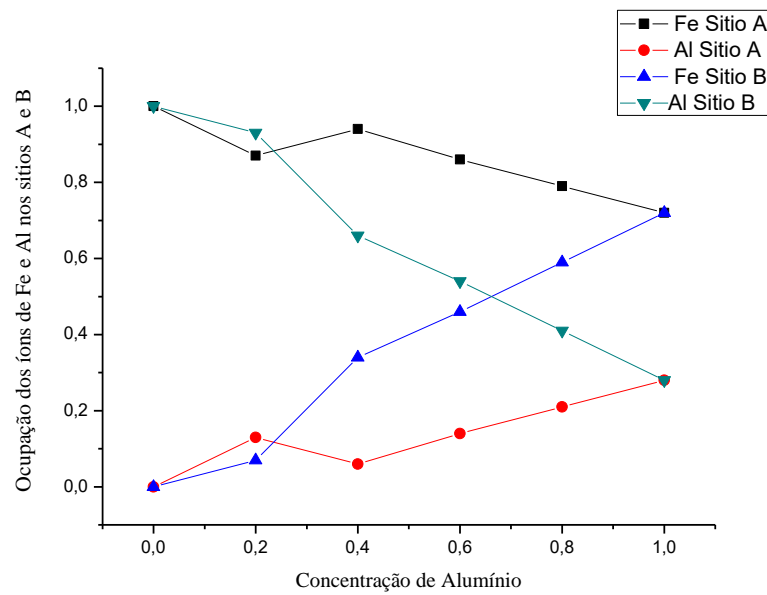


FIG. 4.15 Fração de ocupação dos íons de Fe e Al nos sítios A e B.

Comparando a distribuição catiônica dos sistemas $\text{NiAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ apresentadas nas TAB. 4.11 e TAB. 4.12, respectivamente, observa-se que em ambas o ferro ocupa os sítios A e B. Na ferrita Ni-Al, os íons de níquel ocupam somente os sítios B, não migrando para os sítios A. Já no sistema Ni-Zn, o zinco possui preferência pelos sítios B e substitui parte dos íons de Ni, fazendo com que parte desses íons migre para os sítios A.

TAB 4.13: Distribuição catiônica do sistema Ni_{1-x}Zn_xFe₂O₄

Concentração de zinco	Sítio A		Sítio B		
0,0	Fe _{1,0} ³⁺	Ni _{0,0} ²⁺	Ni _{1,0} ²⁺	Zn _{0,0} ²⁺	Fe _{1,0} ³⁺
0,2	Fe _{0,90} ³⁺	Ni _{0,20} ²⁺	Ni _{0,80} ²⁺	Zn _{0,10} ²⁺	Fe _{1,10} ³⁺
0,4	Fe _{0,74} ³⁺	Ni _{0,26} ²⁺	Ni _{0,34} ²⁺	Zn _{0,40} ²⁺	Fe _{1,26} ³⁺
0,6	Fe _{0,80} ³⁺	Ni _{0,20} ²⁺	Ni _{0,20} ²⁺	Zn _{0,60} ²⁺	Fe _{1,20} ³⁺
0,8	Fe _{0,92} ³⁺	Ni _{0,08} ²⁺	Ni _{0,12} ²⁺	Zn _{0,8} ²⁺	Fe _{1,08} ³⁺
1,0	Fe _{0,98} ³⁺	Ni ₀ ²⁺	Ni ₀ ²⁺	Zn _{1,0} ²⁺	Fe _{1,02} ³⁺

A TAB. 4.14 mostra a distribuição catiônica do sistema NiAl_xFe_{2-x}O₄ obtida utilizando as equações das frações de ocupação propostas por Raghavender, Kulkarni e Jadhav (2008), com base em medidas de difração de raios X, magnetização e espectroscopia Mossbuer.

TAB 4.14: Distribuição catiônica do sistema NiAl_xFe_{2-x}O₄, segundo Raghavender, Kulkarni e Jadhav (2008).

Concentração de Alumínio	Sítio A		Sítio B		
0,0	Fe _{1,0} ³⁺	Al _{0,0} ³⁺	Ni _{1,0} ²⁺	Al _{0,0} ³⁺	Fe _{1,0} ³⁺
0,2	Fe _{0,87} ³⁺	Al _{0,12} ³⁺	Ni _{1,0} ²⁺	Al _{0,08} ³⁺	Fe _{0,93} ³⁺
0,4	Fe _{0,75} ³⁺	Al _{0,25} ³⁺	Ni _{1,0} ²⁺	Al _{0,15} ³⁺	Fe _{0,85} ³⁺
0,6	Fe _{0,7} ³⁺	Al _{0,3} ³⁺	Ni _{1,0} ²⁺	Al _{0,3} ³⁺	Fe _{0,7} ³⁺
0,8	Fe _{0,65} ³⁺	Al _{0,35} ³⁺	Ni _{1,0} ²⁺	Al _{0,45} ³⁺	Fe _{0,55} ³⁺
1,0	Fe _{0,6} ³⁺	Al _{0,4} ³⁺	Ni _{1,0} ²⁺	Al _{0,6} ³⁺	Fe _{0,4} ³⁺

Comparando os resultados apresentados nas TAB. 4.12 e Tab. 4.14, observamos um comportamento semelhante da distribuição catiônica em função da concentração de Al, o que confirma a validade do método proposto para determinar a distribuição catiônica.

O comportamento das frações de ocupação dos íons de Fe e Al nos sítios A e B obtidos por Raghavender, Kulkarni e Jadhav (2008) é apresentada na FIG 4.16.

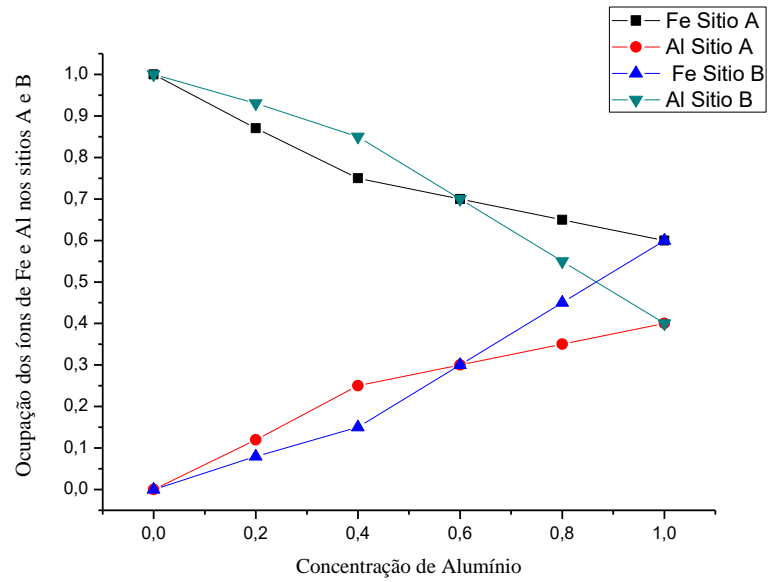


FIG. 4.16 Fração de ocupação dos íons de Fe e Al nos sítios A e B segundo Raghavender, Kulkarni e Jadhav (2008) .

5 CONCLUSÕES

- À medida que a concentração de alumínio aumenta, o tamanho das nanopartículas diminui, devido ao fato de que o raio iônico do alumínio é menor que o do ferro.
- Há o aumento da anisotropia magnética para a amostra $x = 0,2$.
- Para todas as concentrações (exceto $x = 0,2$) o valor absoluto do campo de anisotropia diminui, devido ao fato de que o íon de alumínio é não magnético.
- As frações de ocupação dos sítios A e B pelos íons de Ni^{2+} , Fe^{3+} e Al^{3+} foram determinadas a partir dos resultados de ressonância ferromagnética.
- A validade do método utilizado para obtenção da distribuição catiônica proposto neste trabalho foi confirmada.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Determinar a distribuição catiônica de outras famílias de ferritas mistas utilizando o método proposto neste trabalho.
- Aplicar o método proposto neste trabalho a outros materiais ferrimagnéticos, como, por exemplo, algumas granadas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALEKSANDRE, V. E., **Mechanical properties of carbon nanostructures and related materials**, Physics-Uspekhi, v. 50, p. 225 - 230, 2007.
- ALLIA P.; COISSON M.; KNOBEL M.; TIBERTO P. e VINAI F. **Magnetic hysteresis based on dipolar interactions in granular magnetic systems**. Physical Review B, v. 60. n. 17, p. 2207-2218, 1999.
- ARAKI, K. **Estratégia supramolecular para a nanotecnologia**, Química Nova, v.30, p.1484-1490, 2007.
- BHATTACHARJEE K.; GHOSH C. K.; MITRA M. K.; DAS G. C.; MUKHERJEE S.; CHATTOPADHYAY K. K. **Novel Synthesis Of $NixZn_{1-x}Fe_2O_4$ ($0 < X < 1$) Nanoparticles and their dielectric properties**, Journal Of Nanoparticles Research, v. 13, nº 2, p. 739-750, 2011.
- BOUHADOUZA N.; RAIS.; KAOUA S., MOREAU.; TAIBI K.; ADDOU A. **Structural and a vibrational studies of $NiAl_xFe_{2-x}O_4$ ferrites ($(0 \leq x \leq 1)$)**, Ceramics International, v. 41, p. 11687 – 11692, 2015.
- BHOUSALE, A. G; CHOUGULE, B. K. **X – ray, infrared and magnetic studies of Al-substituted Ni ferrites**, Materials Chemistry and Physics, v.97, p. 273 – 276, 2006.
- CARVALHO, D. G. Nanopartículas e $N_{1-x}Z_xFe_2O_4$ sintetizada pelo método Sol-Gel/ combustão. Dissertação de mestrado, p.36, 2012.
- CRAIK, D. J., **In Structure and properties of magnetic materials**; Goldsmid, H.J., ed.; J.W. Arrowsmith Limited: Bristol, p. 106, 1971.
- CULLITY, B. D. ; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**, 2nd edition. New Jersey: Wiley ISBN: 0471477419, p. 550, 2009.
- DE BIASI, R. S. ; CARVALHO, D. G. **Magnetocrystalline anisotropy of $NiZnFe_2O_4$** , Ceramics International, v. 40, p. 10099-10102, 2014.
- FERRE J.; LEMERLE S.; MATHET V. CHOPPERT C. **Magnetic anisotropy and magnetization reversal processes**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. v.260, 234 - 243, 2003.
- GABAL,M. A.; KOSA A.; ALMULTARE, T. S., **Cr – substitution effect on the structural and magnetic properties of nanosized $NiFe_2O_4$ prepared via novel chitosan route**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 356, p. 37-41, 2014.
- GARANIN D. A; KACHKACHI H, **Surface Contribution to the Anisotropy of Magnetic Nanoparticles**. Physical. Review. Letters. v.90, p. 065504, 2003.

- GETZLAFF, **Fundamentals of Magnetism**. Springer, Berlin, ISBN: 978-3-540-31152-2, p.370, 2008.
- GORIUNO V. V.; KHALIULLIN G. G.; GARIFULLIN, TAGIROV L. R.; SCHREIBER F.; BODEKAR P.; BROHL K.; MORAWE C.; MUHGE T.; ZABEL H. **FMR studies of magnetic properties of Co and Fe thin films on Al₂O₃ and MgO substrates** Journal of Applied Physics v.76, p. 6096, 1994.
- GRISCOM, D. L. **Ferromagnetic resonance of precipitated phases in natural glasses**. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 67, p. 81-118, 1984.
- GUIMARÃES A. P, **Principles of Nanomagnetism Nanoscience and Tecnology**, Springer,p. 221, 2009.
- HILO, BSOULI.; ROUSAN A.; HUDEISH A. **Factors influencing the remanent properties of hard magnetic barium ferrites: Impurity phases and grain sizes**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials , v. 327, p. 272–276, 2004.
- HUANG Y.; TANG Y.; WANG J. e CHEN Q. **Synthesis Of MgFe₂O₄ Nanocrystallites Under Mild Conditions**, Materials Chemistry And Physics, v. 97, p. 394-397, 2006.
- KAMBALE R. C., ADHATE N. R., CHOUGULE B. K., KOLEKAR Y. D. **Magnetic And Dielectric Properties Of Mixed Spinel Ni-Zn Ferrites Synthesized By Citrate –Nitrate Combustion Method**, Journal of Alloys and Compounds, v. 491, p. 372–377, 2010.
- KARIMI, Z.; MAHAMMADIFAR, Y., SHOKROLLAHI, H.; KHAMENE, S., YOUSSEFI, G.; KARIMI, L. **Magnetic and structural properties of nano sized By-doped cobalt ferrite synththesized by co-precipitation**, Journal of nanomagnetism and Magnetic Materials, v. 361, p. 150 – 156. 2014.
- KAVAS, H. .; BAYKAL, N.; KÖSEOĞLU, Y. **Characterization Of NiFe₂O₄ Nanoparticles Synthesized By Various Methods**, Chemical Papers, v. 63,n. 4, p. 450–455, 2009.
- KITTEL C., **Introduction to Solid State Physics**, 7th edition, John Wiley & Sons, 8th edition, ISBN: 978-0471415268, p.446, 1996.
- KOCH, C. **Structural nanocrystalline materials: “an overview”**, Journal of Materials Science, v.42, p. 1403-1414, 2007.
- KODAMA, R. H. **Magnetic nanoparticles in condensad matter**. Journal of Magnetism and. Magnetic Materirals. v. 200, 359 - 362, 1999.
- KUAI, S.,ZHAODENG, N. **Formation mechanism of monodisperse Ce³⁺ substituted ZnFe₂O₄ nanoparticles**, Journal of Alloys and Compounds, v.602, p.228-234, 2014.

- MAXWELL L. R.; PICKART, S. J. **Magnetization in nickel-ferrite-aluminates and nickel-ferrite gallates**, Physical Review, v. 92, p. 1120-1126, 1953.
- MENDES J. B. S. **Investigação de relaxação e anisotropias magnéticas em filmes obliquamente depositados**, Dissertação de Mestrado, Departamento de física teórica – UFPE, 2007.
- MOHIT K.; ROUT S. K.; PARIDA S.; SINGH G. P.; SHARMA S. K.; PRADHAN S. K.; KIM I. W. **Structural, Optical And Dielectric Studies Of NixZn1-XFe2O4 Prepared By Auto Combustion Route**, Physica B, nº407, p. 935 – 942 , 2012
- MOZAFFARI M., ABOOALIZADEH Z., AMIGHIAN J. **Investigation Of Magnetic Properties Of Al Substituted Nickel Ferrite Nanopowders, Synthesized By The Sol–Gel Method** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v.323, p. 2997–3000, 2011.
- NASIR S., ASGHAR G., MALIK M. A., ANIS-UR-REHMAN M. **Structural, Dielectric And Electrical Properties Of Zinc Doped Nickel Nanoferrites Prepared By Simplified Sol–Gel Method**, Journal of Sol-Gel Science and Technology, v 59, nº 1, p. 111 - 116, 2011.
- NUNES W.C., FOLLY W.S.D., SINNECKER J.P. e NOVAK M.A., **Temperature dependence of the coercive field in single-domain particle systems**, Physical Review. B v. 70, p. 014419 – 014430, 2004.
- O’HANDLY R. C., **Modern Magnetic Materials Principles and Applications**, John wiley e sons inc, ISBN: 978-0-471-15566-9, p.740, 2000.
- PATANGE S. M.; SHIRSATH S. E.; JANGAM, G. S.; LOHAR K. S.; JADHAV S.S.; JADHAV K.M. **Rietveld structure refinement, cation distribution and magnetic properties of Al³⁺ Substituted NiFe₂O₄ nanoparticles**, Journal of Applied Physics, v. 109, p. 539091-0539099, 2011.
- PRIYADHARSINI, P.; PRADEEP, A. ;CHANDRASEKARAN, G. **Novel Combustion Route Of Synthesis And Characterization Of Nanocrystalline Mixed Ferrites Of Ni-Zn**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 321, p. 1898 – 1903, 2009.
- RAGHAVENDER, A. T.; KULKARNI, R. G; JADHAV, K. M. **Magnetic Properties of Nanocrystalline Al Doped Nickel Ferrite Synthesized by the Sol-Gel Method**, Chinese Journal of Physics, v. 46, p. 366-375, 2008.
- RIBOLDI, B. M., **Nanotecnologia: fundamentos e aplicações**, UNESP, p.110, 2009.
- SALEM, A. K.; SEARSON P.C.; LEONG K.W. **Multifunctional nanorods for gene delivery**. Nature Materials, v.2,p. 668–671, 2003.
- SIVAKUMAR, P.; RAMESH R.; RAMANAND A.; PONNUSAMY S.; MUTHAMIZHCHELVAN C. **Synthesis And Characterization Of Nickel Ferrite** Materials Research Bulletin, v. 46, p. 2208 –2211, 2011.

SOUZA T. F., **Crescimento de filmes nanométricos monocristalinos de Fe/MgO (100) por “Sputtering” DC**, Dissertação de Mestrado, Departamento de física teórica e experimental – UFRN, p.36, 2007.

SURYANARAYANA, C.; NORTON, M. G., **X-Ray Diffraction - A Practical Approach**, Plenum Press, New York, 1998.

VERMA S.; JOY, P. O.; KURIANC S. **Structural Magnetic and Mossbauer Spectral Studies of Nanocrystalline Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ Ferrite Powders**, Journal of Alloys and Compounds, v. 509, p. 8999– 9004, 2012.

ZARBIN, A. J. G., **Química de (nano)materiais**, Química Nova, v. 30, p. 1469-1479, 2007.

8. APÊNDICES

APÊNDICE 1 – COSSENOS DIRETORES

Determinando a magnetização em sistemas de eixos coordenados:

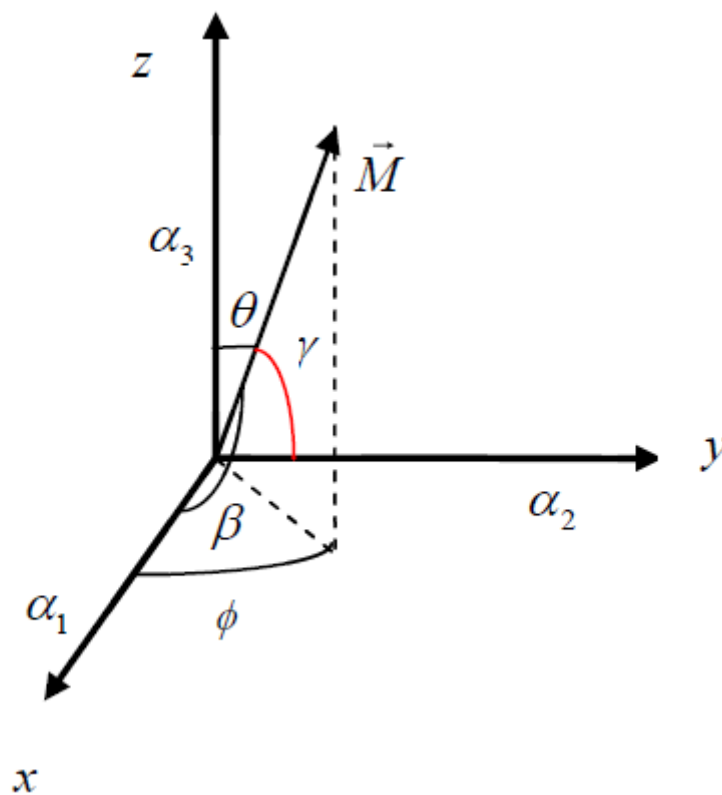


FIG. A1: Sistema de eixos em coordenadas esféricas para definir os cossenos diretores.

Com base na FIG. A1 acima é possível calcular os cossenos diretores usando as seguintes relações trigonométricas:

$$\operatorname{sen} \theta = \frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \quad (1)$$

$$\operatorname{sen} \varphi = \frac{y}{\sqrt{x^2 + y^2}} \quad (2)$$

$$\operatorname{cos} \theta = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \quad (3)$$

$$\operatorname{cos} \varphi = \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2}} \quad (4)$$

Assim, temos os seguintes cossenos diretores:

$$\alpha_1 = \operatorname{cos} \beta = \operatorname{sen} \theta \operatorname{cos} \varphi \quad (5)$$

$$\alpha_2 = \operatorname{cos} \gamma = \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \varphi \quad (6)$$

$$\alpha_2 = \operatorname{cos} \gamma = \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \varphi \quad (7)$$

APÊNDICE 2 - OBTENÇÃO DO PARÂMETRO DE REDE

O parâmetro de rede com precisão foi obtido seguindo o procedimento proposto por Suryanarayana e Norton (1998). O cálculo para a amostra de NiFe_2O_4 está descrito abaixo, onde foram utilizados os 5 picos de maiores ângulos da fase ferrita.

Sabe-se que o valor de $\text{sen}^2\theta$ para qualquer difração é dado por:

$$\text{sen}^2\theta_{\text{verdadeiro}} = \frac{\lambda^2}{4a_0^2}(h^2 + k^2 + l^2)$$

onde a_0 é o verdadeiro valor do parâmetro de rede.

Sabe-se também que $\Delta\text{sen}^2\theta = D\text{sen}^22\theta$, onde D é uma constante. Por outro lado, $\Delta\text{sen}^2\theta$ é definido como:

$$\text{sen}^2\theta_{\text{observado}} - \text{sen}^2\theta_{\text{verdadeiro}} = \Delta\text{sen}^2\theta$$

Logo:

$$\text{sen}^2\theta_{\text{observado}} - \frac{\lambda^2}{4a_0^2}(h^2 + k^2 + l^2) = D\text{sen}^22\theta$$

Ou ainda:

$$\text{sen}^2\theta_{\text{observado}} = C\alpha + A\delta$$

onde $A = \lambda^2/4a_0^2$, $\alpha = (h^2 + k^2 + l^2)$, $C = D/10$ e $\delta = 10\text{sen}^22\theta$. Esta equação pode ser escrita para cada reflexão e os valores de A e C podem ser obtidos resolvendo-se um sistema de equações. A partir do valor de A , obtém-se um valor mais preciso do parâmetro de rede (a_0).

Entretanto, para minimizar os erros randômicos e obter o valor de A mais preciso, o seguinte sistema de equações é proposto:

$$\begin{aligned}\sum \alpha \text{sen}^2\theta &= A \sum \alpha^2 + C \sum \alpha\delta \\ \sum \delta \text{sen}^2\theta &= A \sum \alpha\delta + C \sum \delta^2\end{aligned}$$

Para resolver o sistema, são utilizadas as TABS. 1A e 2A. Os dados da TAB. 1A foram obtidos com o auxílio do programa X' Pert HighScore Plus v3.0e e as informações da TAB.2A foram obtidas a partir da TAB. 1A.

TAB. 1A Valores de $\theta_{\text{observado}}$ para obtenção do parâmetro de rede da amostra NiFe_2O_4 .

Picos	Θ	$\text{sen}^2\Theta$	$\text{sen}^2\Theta$ ajustado para $k\alpha l$	h	k	l
1	31,51	0,27316	0,27316	4	4	0
2	37,27	0,366717	0,364965	5	3	3
3	37,77	0,375148	0,375148	6	2	2
4	39,87	0,410942	0,408967	4	4	4
5	43,77	0,478539	0,478539	6	4	2

TAB. 2A Informações experimentais para obtenção do parâmetro de rede da amostra NiFe_2O_4 .

Picos	α	δ	α^2	$\alpha\delta$	δ^2	$\alpha\text{sen}^2\Theta$	$\delta\text{sen}^2\Theta$
1	32	7,94175	1024	254,136	63,07139	8,741129	2,16937
2	43	9,289428	1849	399,4454	86,29347	15,69349	3,390314
3	44	9,376479	1936	412,5651	87,91836	16,50651	3,517567
4	48	9,682749	2304	464,772	93,75564	19,63039	3,959921
5	56	9,981577	3136	558,9683	99,63188	26,79819	4,776574
Somatórios:			10249	2089,887	430,6707	87,36971	17,81375

Substituindo os valores da TAB. 2A no sistema de equações, tem-se que:

$$A \cdot 10249 + C \cdot 2089,887 = 87,36971$$

$$A \cdot 2089,887 + C \cdot 430,6707 = 17,81375$$

Resolvendo o sistema, obtém-se $A = 0,0086$ e $C = -0,0004$.

A partir do valor de A, obtém-se o parâmetro de rede com precisão:

$$a = \frac{\lambda}{2\sqrt{A}} = \frac{0,1541874}{2\sqrt{0,0086}} = 0,83nm$$

Logo, $a = (0,83 \pm 0,02)$ nm. Tal erro foi obtido a partir do desvio padrão de várias medidas do parâmetro de rede de uma mesma amostra.