



**UNICAMP**

Faculdade de Engenharia Química

Programa de Pós-Graduação

Doutorado

CDTN- 879

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

SÍNTESE, ESTRUTURA E MAGNETISMO DE  
NANOESTRUTURAS  
MAGNÉTICAS: FERRITA NiZn E FERRITA NiZn-SÍLICA

Adriana Silva de Albuquerque

Orientador: Edison Bittencourt

Co-orientador: Waldemar Augusto de Almeida Macedo

Outubro de 1998

Campinas - S.P.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**SÍNTESE, ESTRUTURA E MAGNETISMO DE  
NANOESTRUTURAS MAGNÉTICAS:  
FERRITA NiZn E FERRITA NiZn - SÍLICA**

Autor: Adriana Silva de Albuquerque

Orientador: Edison Bittencourt

Co-orientador: Waldemar Augusto de Almeida Macedo

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Outubro de 1998

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

AL15s

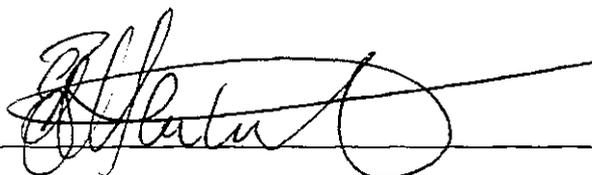
Albuquerque, Adriana Silva de  
Síntese, estrutura e magnetismo de nanoestruturas  
magnéticas: ferrita NiZn e ferrita NiZn-sílica. / Adriana  
Silva de Albuquerque.--Campinas, SP: [s.n.], 1998.

Orientadores: Edison Bittencourt, Waldemar Augusto  
de Almeida Macedo.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

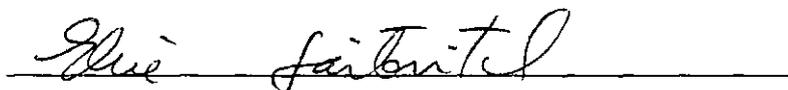
1. Magnetismo. 2. Ferrita. 3. Nanoestrutura. 4.  
Mossbauer, Espectroscopia de. I. Bittencourt, Edison. II.  
Macedo, Waldemar Augusto de Almeida. III.  
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de  
Engenharia Química. IV. Título.

Tese de Doutorado defendida e aprovada em 16 de outubro de 1998 pela banca  
examinadora constituída pelos professores doutores:



Prof. Dr. Edison Bittencourt

(Orientador)



Profa. Dra. Elisa Baggio Saitovitch



Profa. Dra. Nelcy Della Santana Mohallem



Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi



Prof. Dr. Wagner Santos Oliveira

**Trabalho realizado no Laboratório de Física Aplicada, da Supervisão de Física Aplicada e Técnicas Especiais do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, como parte das atividades do Projeto 04.02.02.04 - 95/ "Síntese e Caracterização de Nanoestruturas Magnéticas", do Programa de Materiais.**

*Ao Paulo e aos meus pais.*

## AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Waldemar Macedo e ao Prof. Dr. Edison Bittencourt pela orientação e grande incentivo;

ao José Domingos Ardisson (CDTN), pela colaboração nas medidas de VSM e importante participação nas discussões deste trabalho;

à Maria do Carmo M. Alves (LNLS), pela colaboração na caracterização por EXAFS;

ao Alexandre (IF/UFMG), Walter de Brito (CDTN), Andréa (EEUFMG) pelas medidas de DRX;

ao Renato Furtado (CDTN), pelas medidas de EDX;

ao Adilson Assis, Milton Franco e Marta Avelar (CDTN) pelas análises químicas;

ao Dr. Waldemar Monteiro, Nildemar, Celso (IPEN), Patrícia e Prof. Dagoberto (EEUFMG) pelas microscopias eletrônicas;

à Prof<sup>a</sup> Nelcy D. S. Mohallem (IQ/UFMG), pela colaboração no início da realização deste trabalho;

à Maria Teresa, Rosa, demais funcionários da FEQ (UNICAMP), Aparecida e Lenira (CDTN), pelo auxílio prestado durante todo o trabalho;

aos amigos da UNICAMP, pelo apoio, amizade e momentos felizes vividos em Campinas;

aos colegas da CT2 (CDTN), pelas “dicas” importantes, apoio técnico e principalmente pela convivência agradável;

ao pessoal da CT1 (CDTN), pela utilização do laboratório e por terem me ajudado tantas vezes;

aos diretores da ASSEC-MG (CDTN), pela compreensão e incentivo;

à Prof<sup>a</sup>. Solange Vaz Coelho, grande incentivadora desde a época da graduação;

à banca examinadora, pela avaliação deste trabalho;

à CAPES, pela bolsa concedida, FAPEMIG e PADCT pelos recursos financeiros fornecidos;

UNICAMP e CDTN, pela possibilidade de realização deste trabalho;

minha família e meus amigos de sempre.

## SUMÁRIO

<b>Resumo</b> .....	iii
<b>Abstract</b> .....	iv
<b>1- Introdução</b> .....	1
<b>PARTE I- Ferritas de Ni e Zn</b> .....	4
<b>2- Ferritas de Ni e Zn</b> .....	5
2.1- Ferritas.....	5
2.2. Estrutura das ferritas de Ni e Zn.....	6
2.3- Aplicações das ferritas de Ni e Zn.....	8
2.4- Técnicas de Obtenção de Ferritas.....	10
2.5- Coprecipitação .....	11
<b>3- Técnicas de caracterização empregadas</b> .....	13
3.1- EXAFS ( <i>Extended X-ray Absorption Fine Structure</i> ).....	13
3.1.1. Montagem experimental.....	14
3.1.2. Interpretação Física. ....	14
3.1.3- Tratamento de dados.....	16
3.2- Espectroscopia Mössbauer.....	18
3.2.1- Introdução .....	18
3.2.2- Absorção Ressonante .....	18
3.2.3- Efeito Mössbauer- Conceito básico.....	21
3.2.4- Montagem experimental.....	22
3.2.5- Interações Hiperfinas.....	23
3.3- Magnetometria de Amostra Vibrante.....	26
3.3.1- Montagem experimental.....	27
3.3.2- Parâmetros magnéticos.....	28

<b>4- Ferrita NiZn / Resultados e Discussão</b> .....	30
4.1 Obtenção das amostras de ferrita NiZn.....	30
4.2- Determinação de fases .....	33
4.3- Determinação do diâmetro médio das partículas.....	35
4.4- Estudo EXAFS da cristalização dos pós.....	38
4.5-Medidas Mössbauer.....	46
4.6- Medidas de magnetometria .....	51
4.7- Pastilhas de ferrita NiZn.....	59
4.7.1- Preparação e determinação de fases e diâmetro de partículas.....	59
4.7.2- Medidas Mössbauer.....	63
4.7.3- Medidas de magnetometria.....	64
<b>Parte II- Ferrita NiZn - SiO<sub>2</sub></b> .....	67
<b>5- Ferrita- SiO<sub>2</sub></b> .....	68
5.1- Sólidos magnéticos granulares.....	68
5.2- Processamento sol-gel.....	70
5.3- Obtenção de compósitos via sol-gel.....	73
<b>6-Ferrita NiZn - SiO<sub>2</sub> / Resultados e Discussão</b> .....	75
6.1- Processamento sol-gel de ferrita-SiO <sub>2</sub> .....	75
6.2- Determinação do teor de ferrita em sílica .....	78
6.3- Fases presentes e diâmetro das partículas de ferrita.....	79
6.4- Medidas Mössbauer.....	83
6.5- Medidas de magnetometria.....	88
6.6- Pastilhas de ferrita- SiO <sub>2</sub> .....	93
6.6.1- Determinação de fases e de diâmetro de partículas .....	93
6.6.2- Medidas Mössbauer .....	96
6.6.3- Medidas de magnetometria.....	97
<b>7- Conclusões</b> .....	100
<b>8- Referências Bibliográficas</b> .....	102

## RESUMO

Neste trabalho, foram investigadas rotas não convencionais para a síntese, de maneira controlada, de partículas nanométricas de ferrita NiZn estequiométrica ( $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ), pura e embebida em matriz de sílica  $(\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ . Difração e fluorescência de raios X, espectroscopia de absorção de raios X (EXAFS), espectroscopia Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  e magnetometria de amostra vibrante foram utilizadas no estudo das correlações entre as propriedades estruturais e magnéticas de tais materiais nanoestruturados. Pós ultrafinos de ferrita de NiZn de alta homogeneidade foram preparados pela coprecipitação de nitratos metálicos, promovida por NaOH, seguida de tratamento térmico entre 300 e 1350° C. As amostras obtidas apresentaram diâmetro médio de partículas (D) entre 5 e 150 nm. EXAFS foi particularmente empregada no acompanhamento da evolução da cristalinidade das amostras de ferrita NiZn após diferentes tratamentos térmicos. Os resultados de EXAFS para as bordas K de absorção do Ni, Zn e Fe indicaram que a ferrita NiZn apresenta estrutura bem ordenada para tratamentos térmicos do precipitado inicial a temperaturas a partir de 400° C. Os resultados de espectroscopia Mössbauer revelaram o comportamento superparamagnético da ferrita nanoestruturada, sendo que foram determinados os parâmetros hiperfinos para os diferentes tamanhos médios de partículas, tanto a temperatura ambiente como a 100 K. Foram obtidas magnetização de saturação entre 13 e 80 emu/g e valor máximo de coercividade igual a 87 Oe, para diâmetros médios em torno de 40 nm, indicando que nesta região ocorre a transição monodomínio/ multidomínio para o material em questão. Os sólidos granulares nanoestruturados  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4 - \text{SiO}_2$ , com fração volumétrica e diâmetro médio das partículas de ferrita variando entre 6 e 78% e 6 e 92 nm, respectivamente, foram obtidos por processamento sol-gel, a partir de nitratos metálicos e de alcóxido de silício, seguido de tratamentos térmicos entre 800 e 1100° C. Para teores de ferrita NiZn a partir de 41%, foi constatada a formação de pequena fração de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Resultados Mössbauer evidenciaram o comportamento superparamagnético das nanopartículas ferrimagnéticas de ferrita NiZn em sílica, sendo que os parâmetros hiperfinos medidos são bastante próximos aos apresentados pela ferrita NiZn pura. Foram determinados valores de magnetização de saturação entre 2 e 68 emu/g e coercividade de até 140 Oe, sendo tal valor de coercividade duas ordens de grandeza maior do que aquele apresentado pela ferrita NiZn, em volume.

## ABSTRACT

Non-conventional routes for the controlled synthesis of nanometric particles of stoichiometric NiZn-ferrite ( $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ), pure and embedded in silica-matrix  $(\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4)_x (\text{SiO}_2)_{1-x}$  have been investigated, and X-ray diffraction,  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy, EXAFS and vibrating sample magnetometry were applied to study the correlation between the structural and magnetic properties of the obtained nanostructured materials. Ultrafine, highly homogeneous NiZn-ferrite powders have been prepared by metallic nitrates coprecipitation, promoted by NaOH and followed by annealing at temperatures ranging from 300 to 1300° C. The obtained samples presented average particles diameter between 5 and 150 nm. EXAFS was mainly applied in the samples after the different heat treatments to follow the crystallinity of NiZn-ferrite. Results obtained from the Ni, Zn and Fe K-edge absorption spectra show that NiZn-ferrite has a well ordered structure after annealing starting from 400° C. Mössbauer results revealed superparamagnetic behaviour of nanostructured ferrite and allowed the determination of the hyperfine parameters, at room temperature and 100K, for the different average particles diameter. Our samples have show saturation magnetization ranging from 13 to 80 emu/g and maximal coercivity of 87 Oe for an average diameter near 40 nm, suggesting a transition from monodomain to multidomain behaviour close to these particles size. Nanosctructured granular  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ -  $\text{SiO}_2$  composite with ferrite nominal volumetric fraction and average particles diameter ranging from 6 to 78% and 6 to 92 nm, respectively, have been prepared by sol-gel processing, starting from metallic nitrates and TEOS, followed by annealing between 800 and 1100° C. Small amounts of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  were also observed starting from 41% NiZn-ferrite. Mossbauer results show the superparamagnetic behaviour of the ferrimagnetic ferrite nanoparticles in silica and the hyperfine parameters were found to be very close to that obtained for pure NiZn-ferrite. The composite samples presented saturation magnetization between 2 and 68 emu/g and coercivity as high as 140 Oe, two orders of magnitude higher than the bulk value.

## 1- Introdução

Nas duas últimas décadas, tem-se observado, na comunidade científica e na indústria de materiais avançados, uma variedade de termos técnicos que apresentam o prefixo “nano”, como por exemplo, nanoestruturado, nanocristalino e nanoescala [1]. Estes termos designam materiais com estruturas na faixa de 1 a 100 nm e cuja base de interesse no seu desenvolvimento e comercialização é o conjunto de propriedades elétricas, mecânicas, óticas e magnéticas extraordinárias e diferentes daquelas apresentadas pelos materiais convencionais.

Uma das indústrias que apresentam grande interesse no desenvolvimento de materiais nanoestruturados é a do setor eletro-eletrônico, marcado pela constante busca na obtenção de equipamentos de dimensões cada vez menores e com propriedades melhoradas [2,3]. Grande parte do esforço atual na área de dispositivos eletrônicos e eletromagnéticos, tanto na pesquisa básica como na pesquisa aplicada e no desenvolvimento de novas tecnologias, está dirigido ao estudo e desenvolvimento de materiais e dispositivos baseados em nanoestruturas magnéticas, formadas por multicamadas ou por sólidos granulares compostos de materiais magnéticos embebidos em matriz não magnética [4]. Tais sistemas têm despertado grande interesse principalmente devido às propriedades de magneto-transporte inusitadas que apresentam, como a magneto-resistência gigante, ou até mesmo colossal [5]. Estas são características importantes na tecnologia de memórias magnéticas, cujo mercado mundial é estimado em cerca de dezenas de bilhões de dólares por ano, e vem se expandindo a uma taxa anual próxima a 17 % [6].

Dentre os materiais magnéticos aplicados na indústria eletrônica estão as ferritas magneticamente moles, óxidos complexos que devido às suas propriedades de fácil magnetização e alta resistividade, são encontradas em aplicações como indutores, sensores, núcleos de transformadores, cabeçotes de gravação, dentre outras aplicações em dispositivos para sistemas de alta frequência. Tantas aplicações levam a uma estimativa de produção/aplicação mundial crescente desses materiais, prevendo-se, para o ano 2005, uma produção de milhares de toneladas /ano [7]. No Brasil, embora a indústria de materiais magnéticos seja voltada para a área de ímãs permanentes, utilizados principalmente nas indústrias de transformadores e de motores, as ferritas são também fabricadas, em média escala.

A ferrita de níquel e zinco, um dos materiais de estudo desta tese, é encontrada, juntamente com a ferrita de manganês e zinco, em mais de 70 % das aplicações citadas acima. Apesar de já serem utilizadas a mais de meio século, as ferritas de Ni e Zn ainda hoje são bastante investigadas, na busca do aperfeiçoamento de suas propriedades e de novas aplicações, na sua forma pura ou formando compósitos [8]. Tais compósitos são ainda relativamente pouco explorados na literatura.

A viabilidade do desenvolvimento e da aplicação das ferritas e de diversos novos materiais magnéticos nanoestruturados, sejam cerâmicos, metais, ligas ou compósitos, dependem crucialmente do método de obtenção empregado [7,9]. Métodos de preparação não convencionais, a partir de soluções químicas, como coprecipitação, hidrotermal e sol-gel, visam a manipulação e o controle das superfícies e interfaces durante os primeiros estágios de formação, em escalas de 50 a 1000 Å [10].

A coprecipitação e o sol-gel mostram-se efetivos na obtenção de materiais cerâmicos ou compósitos de qualidade superior aos obtidos pelo método convencional de mistura de óxidos [11,12]. Estes métodos permitem o processamento a partir de matérias primas selecionadas, que resultam em pós com estrutura controlada, ultrafinos, com alto grau de pureza e homogeneidade. A otimização dessas características proporciona a obtenção de um material policristalino denso, exibindo microestrutura uniforme e com o mínimo de imperfeições, através da sinterização dos pós em menor temperatura e menor tempo do que aqueles usados nos processos convencionais.

No Brasil, dispositivos de ferritas de Ni e Zn são geralmente obtidos por métodos convencionais. Diferentes empresas demonstram interesse na melhoria da qualidade e desenvolvimento de seus produtos através da utilização de métodos não convencionais de obtenção do pó. A viabilidade econômica desses métodos é uma resposta que somente poderá ser obtida através da colaboração entre empresas e centros de pesquisa/ universidades.

Apesar das diversas pesquisas na área de materiais magnéticos nanoestruturados, as correlações entre as propriedades estruturais e magnéticas destes sistemas não são suficientemente conhecidas. A completa compreensão destas correlações é um desafio atual e certamente contribuirá para avanços tecnológicos, como por exemplo, a possibilidade de se construir dispositivos de dimensões mínimas e com propriedades magnéticas pré estabelecidas.

Dentro do contexto acima colocado, o presente trabalho tem como objetivo geral a síntese, por rotas não convencionais, e o estudo das correlações entre as propriedades

estruturais e magnéticas de sistemas magnéticos nanométricos, com estrutura controlada, de ferrita de Ni e Zn. Especificamente, foram investigados os seguintes sistemas:

- I ) pós nanoestruturados de ferrita de Ni e Zn estequiométrica,  $\text{NiO}_{0,5}\text{ZnO}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_3$ , obtidos pelo processo de coprecipitação.
- II) pós nanoestruturados de ferrita de Ni e Zn embebidas em matriz de sílica,  $\text{NiO}_{0,5}\text{ZnO}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , obtidos pelo processo sol-gel.

# **Parte I**

## **Ferritas de Ni e Zn**

O objetivo desta primeira parte do trabalho, aqui descrito, foi estudar a síntese, por coprecipitação, de pó ultrafino nanoestruturado de ferrita de Ni e Zn estequiométrica,  $\text{NiO}_{0,5}\text{ZnO}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ou ferrita NiZn), e investigar a correlação entre as propriedades estruturais e magnéticas de tal material. Inicialmente, são abordadas as ferritas, alguns métodos de preparação e as principais técnicas de caracterização empregadas. A seguir são apresentados e discutidos os resultados obtidos.

## 2- Ferritas de Ni e Zn

### 2.1- Ferritas

Ferritas são cerâmicas magnéticas contendo o óxido férrico,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , como componente magnético básico. As ferritas magnéticas são classificadas de acordo com suas diferentes estruturas cristalinas. A primeira classe possui uma estrutura hexagonal, como a ferrita de bário  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ . A segunda classe possui uma estrutura dodecaédrica, conhecida como granada, e possui fórmula geral  $\text{M}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ . A terceira classe de ferritas tem uma estrutura de espinélio, que são óxidos de ferro e de metais divalentes, isolados ou combinados [8].

Esta última é a classe mais utilizada, sendo considerada, geralmente, sinônimo do termo ferrita. O nome espinélio é derivado do mineral não magnético  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (ou  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ). Nos espinélios magnéticos, o íon divalente  $\text{Mg}^{2+}$  pode ser substituído por íons divalentes ( $\text{M}^{2+}$ ) de Mn, Ni, Cu, Co, Fe, Zn, ou por combinação destes íons, sendo que o íon trivalente  $\text{Al}^{3+}$  é substituído por  $\text{Fe}^{3+}$ . Os espinélios magnéticos possuem então fórmula geral  $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  (ou  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ ). É possível obter-se uma enorme variedade de ferritas com comportamentos magnéticos diferentes, próprios para cada aplicação, pela substituição adequada dos íons metálicos, o que caracteriza a grande versatilidade destes materiais [13].

As ferritas cúbicas são materiais magnéticos moles, ou seja, são facilmente magnetizados sob ação de um campo magnético aplicado, e desmagnetizados quando o campo magnético é retirado. Esta característica torna as ferritas materiais de grande interesse em aplicações envolvendo variações de indução eletromagnética, como transformadores, motores, solenóides, relés de corrente alternada, etc., como citado na Introdução deste trabalho.

As ferritas magnéticas são conhecidas há mais de cinquenta anos. A primeira aplicação das ferritas moles foi como indutor em filtros de indutância/ capacitância [8,14]. Nos anos 50, a introdução em larga escala da televisão foi um fator de crescimento da indústria de ferritas, uma vez que os núcleos constituídos de tal material foram escolhidos para serem aplicados em transformadores de alta voltagem para aparelhos de TV. Nos anos 70, os núcleos de ferrita foram usados vastamente como filtros em equipamentos de telecomunicações e, desde o início da década de 80, estes núcleos têm sido utilizados em fontes de potência para alta frequência. As ferritas de Ni e Zn são hoje, juntamente com as ferritas de Mn e Zn, os espinélios magnéticos mais utilizados na indústria eletrônica.

## 2.2. Estrutura das ferritas de Ni e Zn

A estrutura cristalina das ferritas de Ni e Zn é baseada em uma rede cúbica de faces centradas de íons de oxigênio [13,15]. Cada célula contém oito unidades de fórmula do tipo  $(Zn_y Fe_{1-y}) [Ni_{1-y} Fe_{1+y}] O_4$ . Portanto, em cada célula unitária existem 32 íons de oxigênio, 16 cátions de  $Fe^{3+}$  e 8 cátions de  $Ni^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ , formando 64 sítios tetraédricos (A) e 32 sítios octaédricos [B], como mostrado na Figura 2.1. Estes sítios são assim chamados por possuírem coordenação com 4 ou 6 íons de oxigênio, respectivamente.

Esta distribuição dos íons Ni e Zn é devida aos raios iônicos dos mesmos e tamanho dos sítios, e também à configuração eletrônica de tais elementos. Geralmente, os íons divalentes são maiores do que os íons trivalentes, tendendo a ocupar os sítios octaédricos maiores. O Zn é uma das exceções, preferindo ocupar os sítios tetraédricos devido à tendência à formação de orbitais híbridos  $sp^3$  [13,16].

A interação entre os spins dos íons magnéticos que entram nos sítios A e B (interação A-B) é ferrimagnética, isto é, os spins nestas posições são antiparalelos (negativas). Na realidade, as interações A-A e B-B também tendem a ser negativas, mas não há como todas elas serem negativas simultaneamente. As interações A-B são mais fortes e antiparalelas, portanto, os momentos magnéticos de A são paralelos entre si, assim como os momentos magnéticos de B [16]. Tal ferrita apresenta temperatura de Curie em torno de  $500^\circ C$  e coercividade até poucas unidades de Oersted. A magnetização de saturação das ferritas de Ni e Zn pode ser explicada com base na distribuição dos cátions nos sítios A e B [13].

Na ferrita de Zn, os íons de zinco ocupam os sítios A e os íons de ferro ocupam os sítios B (espinélio normal), apresentando a configuração  $(Zn^{2+}) [Fe^{3+} Fe^{3+}] O_4$ , equivalente à seguinte ocupação eletrônica das camadas d:  $(d^{10}) [d^5 d^5]$ . Nesta configuração, os sítios A possuem momento magnético nulo, devido ao nível d completo deste elemento. Não havendo interação A-B, os momentos magnéticos dos íons  $Fe^{3+}$  dos sítios B (interações B-B) tendem a ser antiparalelos, resultando também em momento magnético nulo.

Na ferrita de Ni, os íons de níquel ocupam os sítios B e os íons de ferro são distribuídos entre os sítios A e B (espinélio inverso), apresentando a configuração  $(Fe^{3+}) [Ni^{2+} Fe^{3+}]$ , equivalente à ocupação  $(d^5) [d^8 d^5]$ . Nesta ferrita, os momentos dos sítios A e B relativos ao  $Fe^{3+}$  se cancelam, e o momento magnético líquido do sistema é resultante apenas dos íons de níquel.

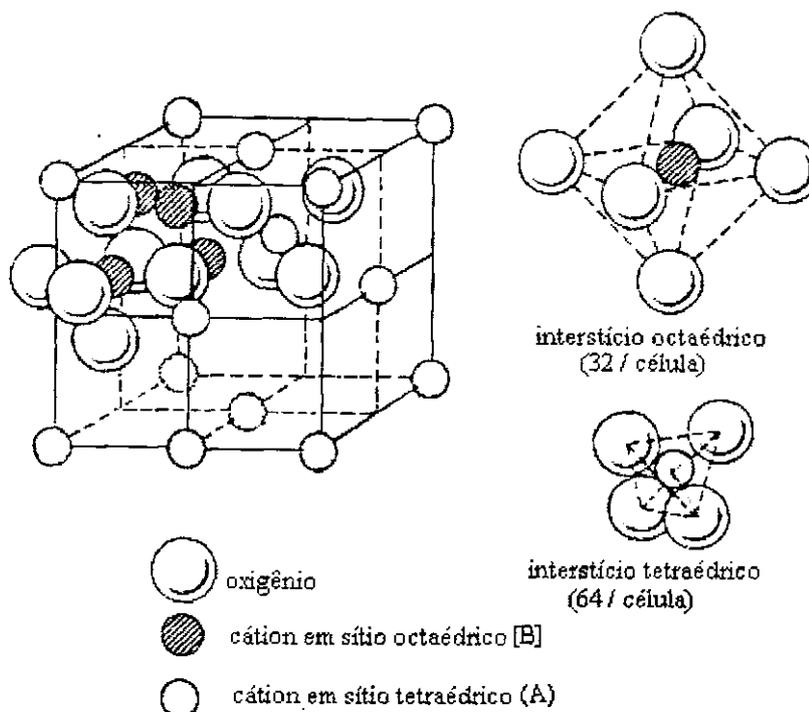


Figura 2.1 - Configuração da estrutura espinel das ferritas de Ni e Zn.

Na ferrita mista, ocorre uma distribuição dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  nos sítios A e B, que pode ser representada por  $(\text{Zn}^{2+}_y \text{Fe}^{3+}_{1-y}) [\text{Ni}^{2+}_{1-y} \text{Fe}^{3+}_{1+y}]$ , equivalente a  $(d^{10}_y d^5_{1-y}) [d^8_{1-y} d^5_{1+y}]$ . Desta forma, variando-se a relação Ni:Zn, é possível obter-se materiais com valores de magnetização de saturação diferentes. A ferrita de Ni e Zn que apresenta maior momento magnético líquido possui Ni e Zn numa relação 1:1 ( $y=0,5$ ) [13].

Trabalhos relacionados às ferritas de Ni e Zn são realizados desde aproximadamente 1947, com a intensificação dos estudos sobre ferritas não magnéticas de Zn incorporadas em ferritas magnéticas (Ni, Mg, Cu e Co) [14,17,18]. Nessa época, descobriu-se que a substituição parcial do metal divalente da ferrita magnética por zinco resultava na elevação da saturação magnética, como anteriormente colocado. A princípio, os trabalhos com ferrita de Ni e Zn eram concentrados em ferritas em volume, obtidas geralmente pelo processo convencional, a partir da mistura de óxidos metálicos. Esses trabalhos mostravam interesse na distribuição de cátions nos sítios A e B e no magnetismo em função da variação da relação Ni:Zn, como nas ricas análises por espectroscopia Mössbauer realizadas por Morrish et al. [19] e Daniels e Rosencwaig [15]. Brockman estudou diversos aspectos desses materiais, como a presença de aditivos, síntese e propriedades dielétricas [20-22].

Mais recentemente, observou-se uma preocupação maior com o estudo da influência da microestrutura, como porosidade e tamanho de grãos, nas propriedades magnéticas e

dielétricas das ferritas de Ni e Zn, como refletido nos trabalhos de Pyun [23] e Igarashi [24]. Atualmente, os estudos estão concentrados em ferritas de Ni e Zn nanoestruturadas. Muitas das propriedades estudadas anteriormente estão sendo novamente analisadas, levando-se em consideração a dimensão da estrutura [25-27] e o aperfeiçoamento e disponibilidade de novas técnicas de obtenção [10,28-30]. Também a evolução das técnicas de caracterização, como microscopia de força atômica e EXAFS [31,32], auxiliam no desenvolvimento das ferritas, visando o aperfeiçoamento de dispositivos eletrônicos já existentes ou a descoberta de novas propriedades e aplicações e ampliando a base de conhecimento.

Variações na microestrutura, seja pela adição de elementos como Sc [33], Cu [34] ou Na [35], ou através da dispersão da ferrita em um meio isolante [36,37], têm-se mostrado efetivas na melhoria das propriedades magnéticas e mecânicas desses materiais, como o aumento da permeabilidade magnética e da sinterabilidade.

### **2.3- Aplicações das ferritas de Ni e Zn**

Nas aplicações convencionais de materiais magnéticos moles, a ferrita de Ni e Zn se destaca das demais ferritas pela alta resistividade elétrica que possui [38,39]. Tal característica permite que este material seja aplicado em sistemas de alta frequência ( $> 1$  MHz), inclusive na faixa de microondas, em sistemas de telecomunicações e radar, uma vez que as perdas magnéticas por correntes parasitas são baixas. Estas perdas magnéticas são causadas pela defasagem (“time lag”) do vetor magnetização com relação ao vetor campo magnético alternado, e são responsáveis pelo aquecimento e perda de energia do sistema [40].

Uma das aplicações das ferritas de Ni e Zn é na área de gravação magnética, especialmente a de sinais digitais regraváveis, muito utilizada em computadores. A título de ilustração, o sistema de gravação e reprodução com fita magnética é descrito brevemente a seguir [41]. Em tais dispositivos, a fita magnética, feita de um material polimérico recoberto com uma fina camada de emulsão de partículas magnéticas, move-se com velocidade constante, mantendo contato com um cabeçote de gravação e um de leitura. Esses cabeçotes são constituídos por um núcleo de material magnético com um entreferro estreito, possuindo um enrolamento para o sinal de corrente elétrica, como mostrado na Figura 2.2.

No processo de gravação, uma corrente elétrica variável no tempo, correspondente ao sinal a ser gravado, produz um campo magnético variável na borda do entreferro do cabeçote

de gravação. Este campo cria uma magnetização que varia ao longo da fita, retratando o sinal de entrada. No processo de leitura, a magnetização da fita produz um fluxo magnético variável no cabeçote de leitura, que induz uma corrente elétrica no enrolamento, produzindo o sinal original da gravação. Na gravação digital, esse sinal é uma seqüência de pulsos com apenas dois valores correspondentes aos dígitos 0 e 1, que podem ser armazenados através da magnetização orientada em um dos dois sentidos de uma certa direção [41].

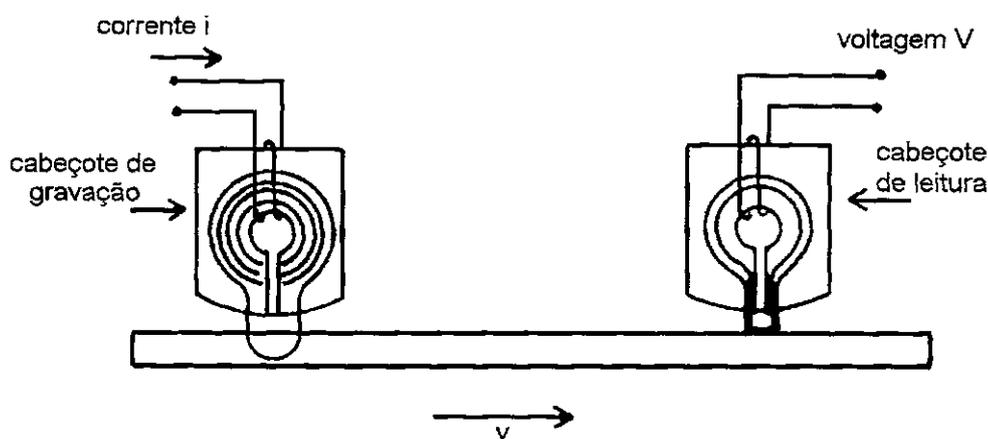


Figura 2.2- Elementos básicos de um sistema de gravação e reprodução com fita magnética [41].

Os materiais utilizados nos núcleos dos cabeçotes de gravação e leitura devem possuir um ciclo de histerese estreito e uma resposta rápida ao campo magnético (alta permeabilidade) [42]. Algumas ligas metálicas (NiFe, NiAl) possuem alta permeabilidade e altos valores de magnetização de saturação. No entanto, possuem baixa resistividade, o que leva a grandes perdas por correntes parasitas. As ferritas de Ni e Zn possuem menor magnetização de saturação, porém têm resistividade em torno de  $10^5$  vezes maior do que as ligas metálicas e, por esta razão, suas utilizações são mais apropriadas em sistemas de alta frequência ( $> 10\text{kHz}$ ), como o de gravação digital.

Observa-se que não é fácil encontrar as características ideais em um único material, o que leva à necessidade do aperfeiçoamento dos materiais já em uso e a busca de novos materiais.

## 2.4- Técnicas de Obtenção de Ferritas

Técnicas convencionais de preparação de ferritas envolvem basicamente duas etapas fundamentais: a mistura mecânica de partículas finas dos óxidos metálicos, em proporções adequadas para a composição do produto final, e o tratamento térmico. Na mistura, os óxidos passam por um processo de moagem com o objetivo de homogeneizar a granulometria e a composição do material. A seguir, durante o tratamento térmico (calcinação) em temperaturas da ordem de 1000° C, há a formação parcial ou completa da ferrita de interesse. Este processo de moagem/ calcinação é repetido algumas vezes, até se obter o pó com a qualidade desejada. O pó obtido é compactado e o corpo resultante é então aquecido a temperaturas altas (sinterização), em torno de 1200-1500° C, adquirindo a forma policristalina densa [41,43]. Métodos convencionais muitas vezes não são os mais adequados para produzir cerâmicas avançadas, devido à formação de microestruturas heterogêneas, com tamanho de partículas acima do requerido e à presença de impurezas provenientes das matérias primas ou adquiridas nos sucessivos processos de moagem.

Técnicas não convencionais de preparação de materiais cerâmicos buscam produzir materiais com propriedades superiores àquelas das cerâmicas convencionais, através de um controle mais rigoroso da estrutura, utilizando temperaturas de tratamento térmico relativamente mais baixas [44]. Exemplos de pós cerâmicos produzidos industrialmente por técnicas não convencionais são a alumina obtida pelo processo Bayer [45] e os carbetos ou óxidos para indústria eletrônica, como a zircônia [46], produzidos a partir de soluções.

No caso específico da obtenção de materiais cerâmicos magnéticos, a técnica de síntese ideal deve proporcionar controle sobre o tamanho de partículas, a distribuição do tamanho de partículas e ainda dos espaços entre elas, no caso de materiais dispersos em matriz [47]. A variedade de técnicas avançadas para a preparação de materiais magnéticos nanoestruturados é grande. Existem os métodos químicos como hidrotermal [12], decomposição evaporativa de solução, coprecipitação e sol-gel, e métodos físicos como o de moinho de bolas de alto impacto, que é um refinamento do método convencional. Métodos de deposição de filmes finos, como “sputtering” e crescimento por epitaxia são técnicas sofisticadas e caras que proporcionam a obtenção de materiais ultrapuros na forma de filmes finos e ultrafinos.

Os métodos químicos, partindo de soluções homogêneas em escala molecular são bastante adequados para a obtenção de pós magnéticos nanoestruturados, uma vez que oferecem as vantagens de fácil preparação, fácil dispersão de aditivos, obtenção de materiais de composição controlada, muito homogêneos e de alta pureza, com tamanho de partículas submicrométricas. Outro fator importante é que tais métodos oferecem a possibilidade de obtenção de grandes quantidades de produto final com as mesmas características [12,47].

## 2.5-Coprecipitação

A precipitação a partir de soluções é uma das técnicas não convencionais mais comuns de preparação de pós cerâmicos [44]. Pode ser realizada em equipamentos de laboratório simples, em pequena escala, podendo também ser usada em escala industrial. O conceito de precipitação envolve a preparação de uma solução contendo os cátions desejados para a formação do produto final e a mistura dessa solução com um agente precipitante, geralmente outra solução, de modo a exceder o produto de solubilidade das espécies de interesse da solução inicial.

A precipitação de sistemas multicomponentes, chamada *coprecipitação*, ocorre quando os cátions em solução têm tamanhos aproximados e são quimicamente similares, produzindo pós precipitados com alto grau de homogeneidade. Neste caso, uma solução contendo a razão de cátions requerida é preparada e todos os cátions precipitam simultaneamente, pelo excesso de produto de solubilidade de todos os componentes.

A coprecipitação envolve inicialmente a formação de núcleos primários (nucleação) pela dissociação eletrolítica das moléculas dos reagentes precursores devido à presença de um eletrólito, o precipitante [48]. A tensão superficial, favorecendo a aglomeração dos núcleos, e as forças eletrostáticas, agindo na repulsão dos mesmos, atuam na formação de cristais submicrométricos, que se precipitam. Na etapa seguinte, o precipitado é separado do líquido (geralmente por filtração) e lavado com água ou solvente orgânico, de modo a eliminar os subprodutos fracamente ligados à superfície dos pós. Alguns subprodutos podem ser eliminados também durante a secagem.

A etapa seguinte, a calcinação, proporciona, através de temperatura e tempo pré-estabelecidos, a eliminação de alguns subprodutos ainda presentes nos pós, a cristalização do material e a formação e/ou desaparecimento de fases [43]. Estas mudanças ocorrem através de

reações químicas de decomposição dos subprodutos da coprecipitação, e de processos de transferência de calor e massa (mais efetivo durante a sinterização) nas interfaces sólido-sólido, sólido- gás, proporcionando a migração e união (crescimento) das partículas. Nesta etapa, o material já adquire basicamente as propriedades cristalográficas, elétricas e magnéticas do produto desejado. O pó calcinado é então compactado, já na forma adequada do produto final, e sinterizado.

A sinterização é um processo termicamente ativado onde ocorre a densificação dos pós compactados, com a conseqüente variação da forma e do tamanho das partículas e dos poros, conferindo resistência mecânica ao material [43,49]. A força motriz do processo de sinterização é a diminuição da energia interfacial total do sistema, resultante da diminuição da interface sólido-vapor (partícula- poro), de maior energia, e o aumento da interface sólido-sólido (partícula- partícula), de menor energia. Nos pós ultrafinos, onde a área superficial é muito grande, a força motriz é, por conseqüência, grande o suficiente para sinterizar o material em temperaturas relativamente baixas [50]. Desse fato, verifica-se, então, que o controle da microestrutura, a partir dos estágios anteriores à sinterização, é um meio efetivo de otimizar a sinterabilidade do material.

Embora conceitualmente simples, variáveis como pH, concentração da solução inicial, concentração, natureza e modo de adição do agente precipitante, temperatura, taxa de agitação e tratamento térmico devem ser bem controladas para se obter resultados satisfatórios. Taxas de crescimento das partículas relativamente lentas em determinadas direções cristalográficas causarão anisotropia de forma das partículas. Um maior grau de supersaturação pode aumentar a taxa de nucleação e produzir partículas menores. Mas, se a produção é extremamente rápida, íons estranhos tendem a ser ocluídos nas partículas. A temperatura de mistura deve ser controlada para se obter um precipitado com a estrutura desejada, enquanto que o tratamento térmico influencia diretamente na estrutura e nas fases obtidas [48].

Este método tem sido utilizado para a produção de pós com morfologia e tamanho de partículas bem definidos e com alto grau de pureza e homogeneidade química, sendo comum no campo das ferritas [51]. Em pesquisa básica, é notável a utilização da coprecipitação como método de obtenção de materiais magnéticos nanoestruturados, como por exemplo, óxido de Ni em matriz de alumina [52] ferritas de Ni [53], ferritas de Zn [54], ferritas de Co e Zn [55] e ferritas de Ni e Zn dopadas com bismuto [37].

reações químicas de decomposição dos subprodutos da coprecipitação, e de processos de transferência de calor e massa (mais efetivo durante a sinterização) nas interfaces sólido-sólido, sólido- gás, proporcionando a migração e união (crescimento) das partículas. Nesta etapa, o material já adquire basicamente as propriedades cristalográficas, elétricas e magnéticas do produto desejado. O pó calcinado é então compactado, já na forma adequada do produto final, e sinterizado.

A sinterização é um processo termicamente ativado onde ocorre a densificação dos pós compactados, com a conseqüente variação da forma e do tamanho das partículas e dos poros, conferindo resistência mecânica ao material [43,49]. A força motriz do processo de sinterização é a diminuição da energia interfacial total do sistema, resultante da diminuição da interface sólido-vapor (partícula- poro), de maior energia, e o aumento da interface sólido-sólido (partícula- partícula), de menor energia. Nos pós ultrafinos, onde a área superficial é muito grande, a força motriz é, por conseqüência, grande o suficiente para sinterizar o material em temperaturas relativamente baixas [50]. Desse fato, verifica-se, então, que o controle da microestrutura, a partir dos estágios anteriores à sinterização, é um meio efetivo de otimizar a sinterabilidade do material.

Embora conceitualmente simples, variáveis como pH, concentração da solução inicial, concentração, natureza e modo de adição do agente precipitante, temperatura, taxa de agitação e tratamento térmico devem ser bem controladas para se obter resultados satisfatórios. Taxas de crescimento das partículas relativamente lentas em determinadas direções cristalográficas causarão anisotropia de forma das partículas. Um maior grau de supersaturação pode aumentar a taxa de nucleação e produzir partículas menores. Mas, se a produção é extremamente rápida, íons estranhos tendem a ser ocluídos nas partículas. A temperatura de mistura deve ser controlada para se obter um precipitado com a estrutura desejada, enquanto que o tratamento térmico influencia diretamente na estrutura e nas fases obtidas [48].

Este método tem sido utilizado para a produção de pós com morfologia e tamanho de partículas bem definidos e com alto grau de pureza e homogeneidade química, sendo comum no campo das ferritas [51]. Em pesquisa básica, é notável a utilização da coprecipitação como método de obtenção de materiais magnéticos nanoestruturados, como por exemplo, óxido de Ni em matriz de alumina [52] ferritas de Ni [53], ferritas de Zn [54], ferritas de Co e Zn [55] e ferritas de Ni e Zn dopadas com bismuto [37].

### 3- Técnicas de caracterização empregadas

As principais técnicas experimentais utilizadas na caracterização dos materiais obtidos neste trabalho foram difração e fluorescência de raios X (DRX e EDX), espectroscopia Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$ , espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios X (EXAFS) e magnetometria de amostra vibrante.

Difração e fluorescência de raios X são técnicas amplamente dominadas e não serão aqui abordadas. As demais técnicas serão tratadas brevemente abaixo, principalmente EXAFS, ferramenta só agora disponível no país, com o início de operação do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

#### 3.1- EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*)

EXAFS permite investigar a ordem local em materiais desordenados ou fracamente ordenados, em geral difícil de serem caracterizadas por difração de raios X. É uma técnica de espectroscopia de absorção que necessita de uma fonte de raios X de energia variável e contínua em um amplo espectro, que permita a medida da absorção na amostra em função da energia dos fótons incidentes na mesma [56].

As fontes de raios X clássicas produzem fótons com uma intensidade razoável apenas para algumas energias bem definidas, correspondentes às emissões características das linhas mais intensas dos tubos comumente utilizados (K- $\alpha$ , L- $\alpha$ , etc.), e por esta razão não são adequadas em EXAFS. As fontes de radiação síncrotron possuem um espectro de emissão contínuo e fornecem um feixe incidente monocromático sintonizável mediante o uso de monocromadores, que permitem fazer varreduras contínuas em amplas faixas de energia do feixe incidente. Assim, a técnica de EXAFS pode ser utilizada em pesquisas de materiais, desordenados ou não, contendo praticamente qualquer tipo de elemento atômico (com algumas exceções, por exemplo, H e Li) [57].

### 3.1.1. Montagem experimental

A Figura 3.1 mostra um esquema simplificado de uma estação EXAFS. Para a execução desta técnica, é necessário basicamente de uma fonte contínua de raios X (anel síncrotron), um monocromador para possibilitar a varredura em energia, e detectores para determinação da corrente antes ( $I_0$ ) e depois ( $I$ ) da absorção pela amostra.

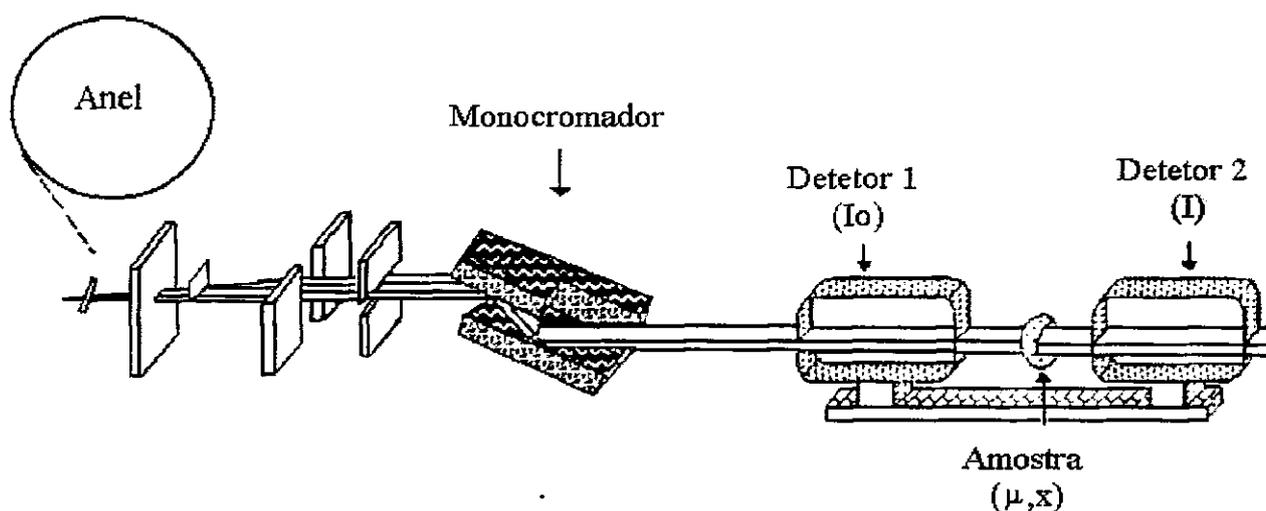


Figura 3.1- Diagrama esquemático de uma estação EXAFS

### 3.1.2. Interpretação Física

A absorção de raios X por uma amostra pode ser determinada a partir de uma medida da atenuação de um feixe de raios X na sua passagem através do material [58]. Em um experimento de transmissão, como acima ilustrado, o coeficiente de absorção,  $\mu$ , é dado pela lei de Beer- Lambert:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (3.1),$$

onde  $x$  é a espessura da amostra;  $I$  e  $I_0$  são as intensidades dos feixes incidente e transmitidos, respectivamente.

Quando um determinado elemento absorve raios X ocorre a ejeção de elétrons (fotoelétrons) de seus níveis mais internos de energia, criando um “vazio” na camada mais profunda do átomo absorvedor. Os fotoelétrons são ejetados do átomo absorvedor com um

valor de energia cinética ( $E_c$ ) igual à diferença da energia dos fótons incidentes ( $h\nu$ ) e a energia de ligação do elétron no átomo ( $E_0$ ):

$$E_c = h\nu - E_0 \quad (3.2),$$

onde  $\nu$  é a frequência e  $h$  = constante de Plank.

Este fenômeno de absorção de raios X, que ocorre quando a energia destes é exatamente igual à energia de ligação de um elétron em uma determinada camada do átomo (K, L, etc.), leva a um aumento abrupto do coeficiente de absorção ( $\mu$ ), conhecido como borda de absorção.

Para átomos isolados, o coeficiente de absorção diminui monotonicamente em função da energia. Para átomos em um sólido, ocorrem oscilações na absorção  $\mu$ , conhecidas como oscilações EXAFS, decorrentes do arranjo de átomos na rede, na vizinhança do átomo absorvedor [59,60]. A diferença entre as duas situações são ilustradas na Figura 3.2.

A estrutura fina, isto é, as oscilações do coeficiente de absorção (oscilação EXAFS), se estendem até aproximadamente 1 keV acima da borda de absorção, refletindo o arranjo

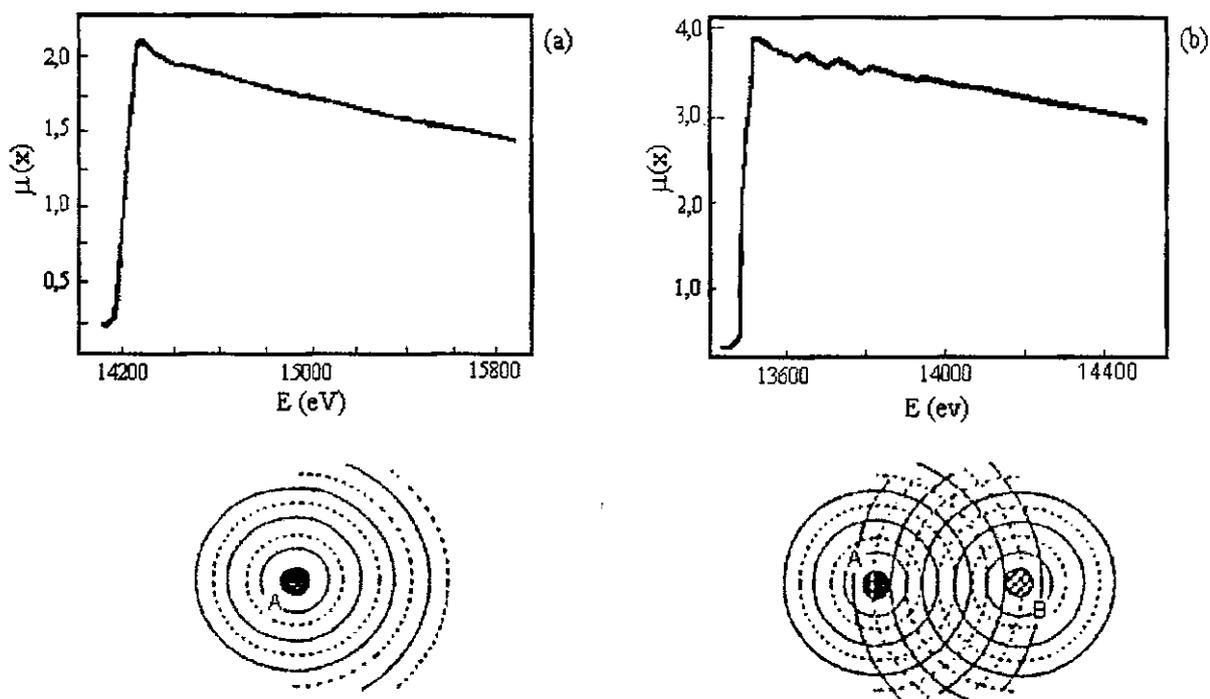


Figura 3.2- Espectros de energia versus absorção (a) para um átomo isolado e (b) para um átomo em um sólido, mostrando a interferência de átomos vizinhos.

atômico do sólido. Embora esta estrutura fina tenha sido observada inicialmente em 1931 por Kronig [61], somente em 1974 pode ser resolvida por tratamento matemático [62]. Tal tratamento é baseado na relação entre as oscilações de  $\mu$  acima da borda de absorção, resultante das oscilações devido à influência dos átomos vizinhos sob o átomo absorvedor, em comparação com  $\mu_0$ , a chamada parte atômica da absorção, resultante da borda de absorção do mesmo átomo absorvedor na ausência de vizinhos.

A função de oscilações de EXAFS,  $\chi(E)$ , pode ser representada por:

$$\chi(E) = (\mu - \mu_0) / \mu_0 \quad (3.3).$$

Para relacionar  $\chi(E)$  aos parâmetros estruturais, como número de vizinhos, distância interatômica, cristalinidade, etc., é necessário converter a energia  $E$  em vetor de onda  $k$ , conversão que leva à equação [63]:

$$\chi(k) = \sum N_j F_j(\pi, k) \exp(-2\sigma_j^2 k^2) \exp(-2R/\lambda) \sin(2kR + \phi_{ij}(k)) / kR_j^2 \quad (3.4),$$

onde:

o índice  $i$  está relacionado ao átomo absorvedor e  $j$  aos átomos vizinhos,

$N_j$  é o número de vizinhos situados a uma distância  $R_j$  do absorvedor;

$k$  é o vetor de onda do fotoelétron;

$F_j(\pi)$   $\phi_{ij}(k)$  são as amplitudes e defasagem de retroespalhamento, respectivamente;

$\sigma_j$  é o termo de Debye Waller relacionado à desordem térmica /estrutural;

$\lambda$  é o termo associado ao livre caminho médio do fotoelétron.

Estes dois últimos são fatores de amortecimento do sinal.

### 3.1.3- Tratamento de dados

O tratamento de dados de EXAFS passa por uma série de etapas, incluindo remoção da absorção antes da borda, determinação da borda de absorção e normalização, simulação da absorção atômica, extração das oscilações EXAFS e transformada de Fourier [60]. A Figura 3.3 ilustra brevemente as etapas de tratamento dos dados de uma medida EXAFS.

A transformada de Fourier de uma medida EXAFS apresenta a função de distribuição radial parcial, onde os diferentes picos são associados aos vizinhos do átomo absorvedor em suas respectivas distâncias. Para a análise de tal função, é necessário se ter compostos modelo,

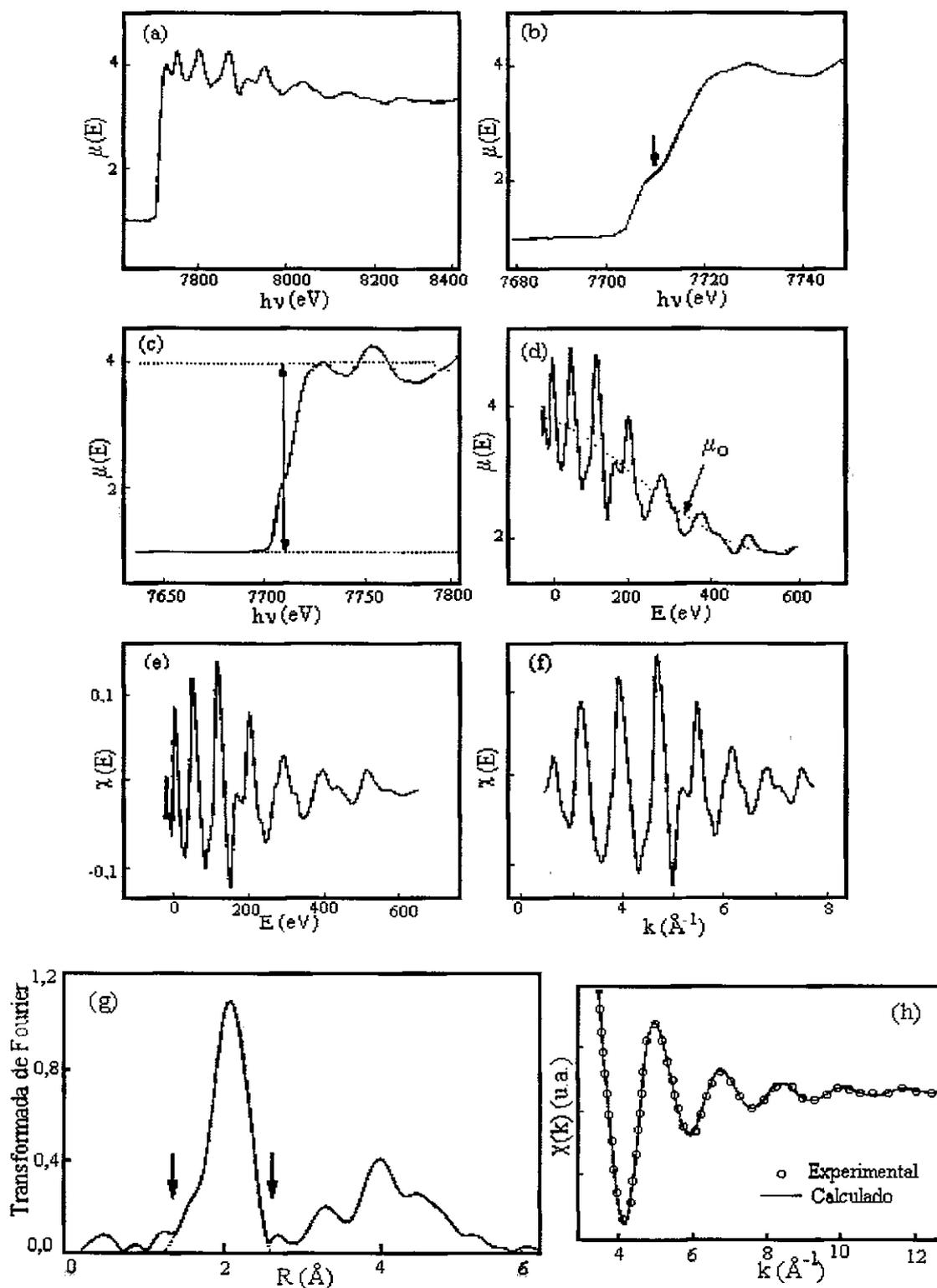


Figura 3.3- Etapas do tratamento de dados de EXAFS: (a) Espectro experimental, (b) determinação da borda de absorção, (c) normalização, (d) cálculo do coeficiente de absorção atômica  $\mu_0$ , (e) extração do sinal EXAFS, (f) conversão do sinal EXAFS para unidades do vetor de onda  $k$ , (g) transformada de Fourier do sinal visto em (f) e (h) transformada inversa e ajuste do sinal EXAFS referente ao pico delimitado em (f).

que servem como referência. A análise quantitativa de um espectro, para a obtenção do número de vizinhos ( $N$ ), da distância interatômica ( $R$ ) e do termo de Debye Waller ( $\sigma$ ) se dá através da extração do sinal referente à cada esfera de coordenação do material, fazendo-se a transformada inversa de Fourier e o ajuste dos dados experimentais a uma curva teórica. Tal curva é construída a partir da amplitude de retroespalhamento, obtida de um composto padrão, de  $N$  e de  $R$ .

## 3.2- Espectroscopia Mössbauer

### 3.2.1- Introdução

Em 1958, Rudolf Mössbauer publicou os resultados de seus estudos de doutorado sobre a absorção ressonante de radiação  $\gamma$  (129 keV) por núcleos de irídio metálico  $^{191}\text{Ir}$  [64]. Ele observou que a absorção ressonante, ao contrário do que se esperava, aumentava quando a temperatura diminuía no intervalo de 300 K a 88 K. Além disso, observou também que nestas condições a absorção ressonante era completamente destruída se a fonte fosse movimentada em relação ao absorvedor com uma determinada velocidade. A solução proposta para estes fatos é a base do que ficou conhecido como Efeito Mössbauer e lhe rendeu o prêmio Nobel de Física em 1961. Mössbauer mostrou que, sob certas condições, existe uma probabilidade não nula do núcleo emitir ou absorver radiação  $\gamma$  sem perda de energia devido ao recuo. Isto é o Efeito Mössbauer.

Atualmente, o efeito Mössbauer é observado em quase 100 transições nucleares, de aproximadamente 80 nuclídeos, em mais de 43 elementos químicos. No entanto, apenas algumas transições nucleares são apropriadas para a técnica Mössbauer. De maior interesse, o núcleo Mössbauer mais utilizado é o de  $\text{Fe}^{57}$ , devido à grande ocorrência deste elemento na crosta terrestre, às funções biológicas em que se envolve e às inúmeras aplicações tecnológicas de materiais contendo Fe [65].

### 3.2.2- Absorção Ressonante

Considerando um núcleo no estado excitado de energia  $E_0$ , após um tempo finito, o núcleo decai para o estado fundamental emitindo radiação  $\gamma$  de energia  $E$ , dada por  $E = h\nu$ ,

onde  $\nu$  é a frequência associada aos fótons e  $h$  é a constante de Planck. Um núcleo do mesmo tipo (um isótopo) absorve este fóton, sendo excitado a um estado idêntico àquele do emissor, como mostrado esquematicamente na Figura 3.4, processo esse denominado absorção ressonante. Posteriormente, o absorvedor decai ao estado fundamental, pela reemissão de raios  $\gamma$ , com energia  $E_\gamma$  [65,66].

O processo de absorção ressonante de fótons emitidos por transições nucleares só pode ser observado sob certas condições, pois no caso nuclear devemos levar em consideração a existência de alguns fatores que não são muito relevantes no caso atômico, como a largura natural de linha e a energia de recuo do átomo.

O Princípio da Incerteza de Heisenberg estabelece que não é possível conhecer simultaneamente e com precisão absoluta, a energia e o tempo de vida de um estado excitado [65]. A incerteza em energia, caracterizada pela largura natural de linha  $\Gamma$ , e a incerteza em tempo, caracterizada pela vida média  $\tau_{1/2}$  estão relacionadas através desse princípio por  $\Gamma\tau_{1/2} = h/2\pi$ .

Como consequência direta deste fato, a probabilidade de excitação (ou decaimento) de um nível em função da energia do fóton incidente (ou emitido) apresenta uma distribuição de forma Lorentziana, com largura  $\Gamma$  a meia altura, em torno da energia  $E_0$  que é o valor mais provável de energia para a transição (energia de ressonância), como mostrado na Figura 3.5-a.

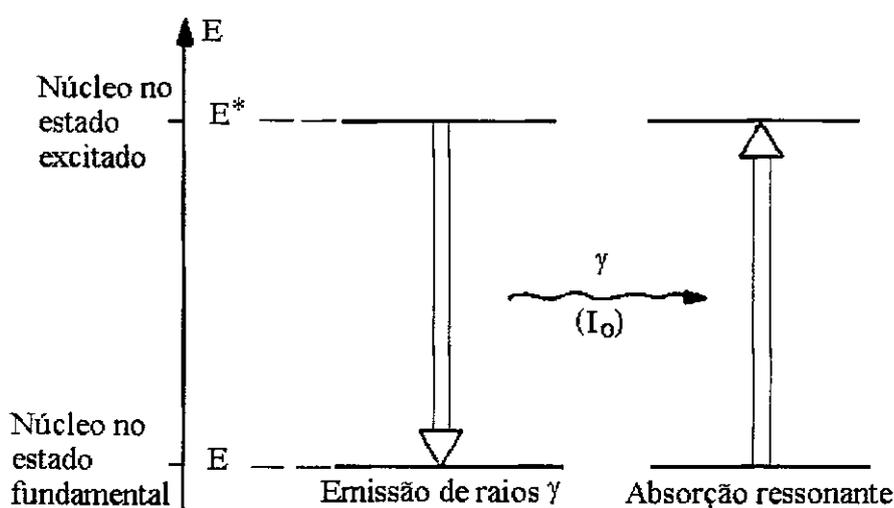


Figura 3.4 - Representação esquemática de absorção ressonante nuclear de raios  $\gamma$ .

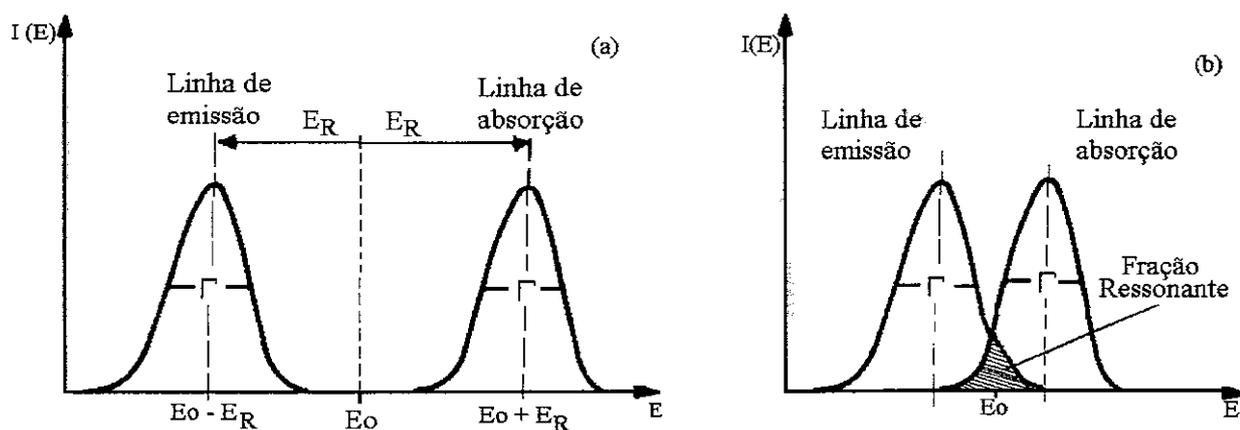


Figura 3.5- Linhas de emissão e absorção, considerando o efeito de recuo em transições nucleares para núcleos de átomos livres, mostrando em (a) a situação onde não há absorção ressonante e em (b) a superposição das linhas com a fração ressonante resultante.

Segundo as leis de conservação de momento e energia, quando um fóton  $\gamma$  com momento  $p_\gamma$  é emitido de um núcleo, tal núcleo adquire um momento ( $p_n$ ) de mesma magnitude, porém em sentido oposto,  $p_n = -p_\gamma = -E_\gamma / c$ , onde  $E_\gamma$  é a energia do fóton e  $c$  é a velocidade da luz. O núcleo adquire, então, uma energia cinética (energia de recuo  $E_R$ ) dada por:

$$E_R = E_\gamma^2 / 2Mc^2 \approx E_0^2 / 2Mc^2 \quad (3.5),$$

sendo  $M$  a massa do átomo. Desta forma, a energia do raio  $\gamma$  emitido não será igual à energia de transição ( $E_0$ ), mas sim ( $E_0 - E_R$ ). Por outro lado, para observar a absorção ressonante de um raio  $\gamma$ , é necessário que a energia deste seja igual a ( $E_0 + E_R$ ), pois parte desta energia será usada no recuo do átomo. Deste modo, as linhas de emissão e absorção são separadas por uma distância  $2E_R$ , como pode ser visto na Figura 3.5-a. O fenômeno de ressonância só ocorrerá se houver sobreposição entre as linhas de emissão e absorção, ou seja, se houver valores de energia comuns a estes dois processos, como ilustrado na Figura 3.5-b [66].

Desde que a energia de recuo é proporcional ao quadrado da energia de ressonância, como visto na eq. 3.5, o recuo tem um efeito consideravelmente pequeno para fótons de baixa energia, como nas transições atômicas, permitindo a absorção ressonante relativamente intensa. Porém, nas transições nucleares (altas energias)  $E_R$  é muito alto quando comparada à largura de linha, o que torna impossível a ressonância nuclear para núcleos de átomos livres.

Um outro fator que afeta a diferença de energia antes e depois da absorção pelo núcleo é o efeito Doppler, resultante do movimento do núcleo com relação à fonte. Se a emissão de raios  $\gamma$  ocorre enquanto o núcleo (ou átomo) está se movendo com velocidade  $v$ , na direção de propagação dos raios  $\gamma$ , a energia é acrescida de  $\Delta E = (v/c) E_0$ . Esta variação de energia leva ao alargamento Doppler das linhas ressonantes de emissão e absorção. Se a fonte for deslocada no sentido contrário, a energia dos raios  $\gamma$  diminuirá ( $E_D$  negativo). Portanto, a partir da conservação de energia, a energia dos raios  $\gamma$  emitidos é dada pela seguinte expressão geral:

$$E_\gamma = E_0 - E_R + E_D \quad (3.6).$$

Na Tabela 3.1 são mostrados exemplos de valores característicos de energias envolvidas nas transições atômicas e nucleares.

Tabela 3.1- Comparação de energia de transição ( $E_0$ ), energia de recuo ( $E_R$ ), largura de linha ( $\Gamma$ ) e energia Doppler ( $E_D$ ) para transições atômica (sódio) e nuclear (ferro 57)

Energia (ev)	$E_0$	$E_R$	$E_D$	$\Gamma$
Trans. Atômica (Na)	2,1	$10^{-10}$	$3,3 \times 10^{-6}$	$4,4 \times 10^{-8}$
Trans. Nuclear ( $\text{Fe}^{57}$ )	$14,4 \times 10^3$	$1,95 \times 10^{-3}$	$\sim 10^{-2}$	$4,55 \times 10^{-9}$

### 3.2.3- Efeito Mössbauer- Conceito Básico

Rudolf Mössbauer publicou resultados demonstrando que, em certas condições, a absorção ressonante pode ser observada, como no caso em que os átomos emissores e absorvedores se encontram ligados dentro de um corpo sólido. Se a energia de recuo não é grande o suficiente para removê-los da rede e se ela for comparável com, ou menor, do que a energia de excitação de fônons (vibração da rede), existe uma probabilidade de haver emissão ou absorção sem recuo e, desta forma, o estado de vibração do núcleo não se altera durante a emissão do fóton  $\gamma$ . Substituindo a massa do núcleo pela massa do sólido na eq. 3.5, verifica-se que a energia de recuo é desprezível. Como não há recuo do núcleo emissor, a energia do fóton  $\gamma$  emitido é exatamente igual à energia de ressonância e a largura de linha é igual à

largura natural (ausência de efeito Doppler). O mesmo fenômeno pode acontecer no núcleo absorvedor, resultando numa absorção ressonante [64].

Do número total de emissões, a fração de emissões sem recuo é chamada de fator Lamb-Mössbauer, ou fator  $f$ , dado por

$$f = \exp\{-k^2 \langle x^2 \rangle\} \quad (3.7)$$

onde  $k$  é o módulo do vetor de onda do fóton  $\gamma$  e  $\langle x^2 \rangle$  é a amplitude quadrática média de vibração do núcleo na direção da emissão da radiação [67]. Portanto, verifica-se através da eq. 3.6 que, se os átomos cujos núcleos emitem raios  $\gamma$  estão rigidamente ligados ao sólido, um grande número desses raios  $\gamma$  serão emitidos sem recuo, permitindo a ressonância. Esta é a base do Efeito Mössbauer.

### 3.2.4- Montagem experimental

Para o caso do Fe, um espectro Mössbauer é obtido pelo movimento de uma fonte radioativa de  $\text{Co}^{57}$ , que decai para  $\text{Fe}^{57}$  excitado através de captura de elétrons, produzindo raios  $\gamma$  de  $14,4 (\pm \Delta E)$  keV, ao passar para seu estado fundamental [67]. Tal radiação pode, então, ser absorvida e reemitida pelos núcleos de  $\text{Fe}^{57}$  presentes na amostra. A intensidade desse processo de absorção ressonante é registrada em função da energia da fonte (que é proporcional à velocidade da fonte) por uma cadeia de detecção nuclear de maneira sincronizada com o movimento da fonte de excitação, como mostrado no esquema abaixo, da Figura 3.6, para uma geometria de transmissão.

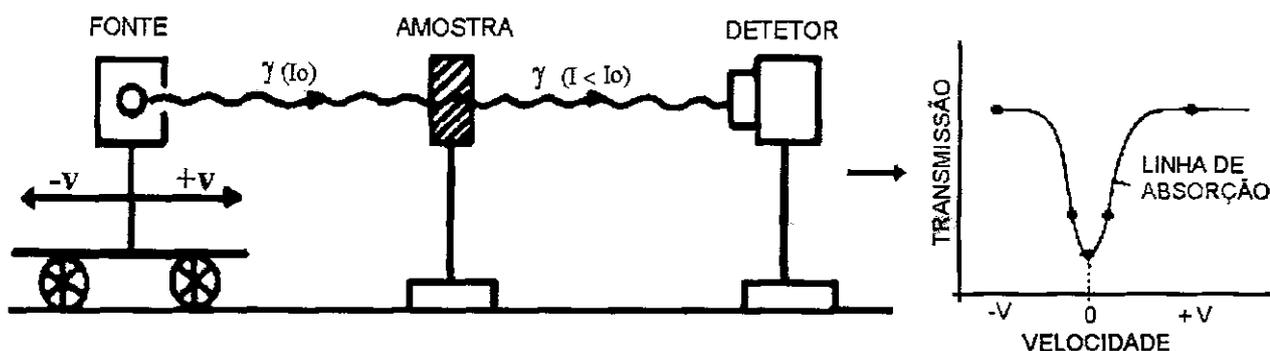


Figura 3.6- Esquema simplificado da obtenção de um espectro Mössbauer.

Dessa forma, são determinadas as condições de ressonância entre a fonte e a amostra, isto é, o espectro Mössbauer da amostra em questão.

### 3.2.5- Interações Hiperfinas

O núcleo Mössbauer pode ser utilizado como uma sonda que reage à ação dos campos elétricos e magnéticos dos átomos vizinhos. Esta capacidade é devida à existência de interações entre os momentos elétricos e magnéticos do núcleo e aqueles originados pelos elétrons e/ou cargas vizinhos. Tais interações alteram os níveis de energia nucleares da ordem de  $10^{-4}$  eV, e portanto, são chamadas interações hiperfinas [68,69].

Da análise da estrutura hiperfina dos níveis de energia do núcleo obtém-se os parâmetros hiperfinos (ou parâmetros Mössbauer) desvio isomérico, desdobramento quadrupolar e campo magnético hiperfino, que adicionados ao fator  $f$ , caracterizam a substância da qual este núcleo faz parte, isto é, o seu espectro Mössbauer. Da análise destes dados podem ser obtidas informações sobre o ambiente físico e químico em que se encontra o núcleo em estudo.

#### (i) Desvio isomérico (IS)

O desvio isomérico resulta das interações eletrostáticas entre a carga nuclear, distribuída em um volume finito, e a densidade eletrônica na região nuclear. Os elétrons  $s$  são capazes de penetrar e permanecer por um determinado tempo no núcleo, o que implica em uma interação eletrostática intensa, que resulta em um deslocamento dos níveis de energia nuclear. Tal deslocamento é diferente para o nível excitado e fundamental (efeitos de forma e volume) e para fonte e absorvedor (diferentes densidades de elétrons  $s$ ). O resultado é uma energia de transição diferente para fonte e absorvedor, sendo o deslocamento total  $IS = IS_{\text{absorvedor}} - IS_{\text{fonte}}$ . Considerando-se um núcleo uniformemente carregado e esférico de raio  $R$ , e com uma densidade de elétrons  $s$  constante no núcleo, pode-se mostrar que

$$IS = (2/5) \pi Z_e^2 \{ |\psi(0)|_a^2 - |\psi(0)|_f^2 \} (R_e^2 - R_g^2) c/E_\gamma \quad (3.8),$$

onde  $Z_e$  é a carga nuclear,  $|\psi(0)|_a^2$  e  $|\psi(0)|_f^2$  são as densidades de elétrons  $s$  no absorvedor e na fonte, respectivamente, e  $R_e$  e  $R_g$  são os raios do núcleo atômico no estado excitado e fundamental. O multiplicador  $(c/E_\gamma)$  foi introduzido para obter  $IS$  em mm/s.

Embora apenas as variações na densidade dos elétrons s afetam o desvio isomérico, observa-se que a adição (ou remoção) de elétrons p e d causam variações em IS. Isto ocorre devido ao efeito de blindagem que esses elétrons exercem sobre os elétrons s. Portanto, o deslocamento será diferente para diversos compostos químicos e, por esta razão, é geralmente conhecido como deslocamento químico. Alguns fatores que podem afetar o deslocamento dos níveis nucleares são: configuração eletrônica, estado de oxidação e eletronegatividade dos ligantes.

(ii) O desdobramento quadrupolar ( $\Delta Q$ )

$\Delta Q$  resulta de interações hiperfinas elétricas que desdobram os níveis de energia nuclear e são proporcionais ao desvio da simetria esférica da distribuição da carga nuclear.

Quando um átomo em um sólido se encontra cercado por vizinhos que observam uma simetria cúbica, a distribuição de carga eletrônica deste átomo é esférica e a interação total do momento de quadrupolo nuclear com os elétrons que rodeiam o núcleo deste átomo será nula. Entretanto, se a simetria dos vizinhos difere da cúbica, existirá um gradiente de campo elétrico (GCE) agindo no sítio atômico em que o átomo em análise se encontra, que resultará num desdobramento quadrupolar não nulo. O resultado desta interação é o desdobramento dos níveis nucleares, levantando parcialmente suas degenerescências de ordem  $2I + 1$ , onde  $I$  é o spin nuclear.

No caso do  $^{57}\text{Fe}$ , o estado fundamental ( $I=1/2$ ) não é afetado, mas o primeiro estado excitado ( $I=3/2$ ) é desdobrado em dois níveis,  $m_I = \pm 1/2$ , e  $m_I = \pm 3/2$ , onde  $m_I$  é o número quântico magnético nuclear.

(ii) Campo magnético hiperfino ( $B_{\text{HF}}$ )

O campo magnético hiperfino é resultado das interações hiperfinas entre o momento magnético nuclear e o campo magnético gerado pelos elétrons que compõem o átomo. Os níveis nucleares (caracterizados pelos números quânticos de spin nuclear  $I$ ) em presença de um campo magnético, que pode ser externo ou interno (proveniente de elétrons desemparelhados nas proximidades do núcleo), desdobram-se em  $2I + 1$  subníveis. Tais subníveis correspondem às distintas orientações do spin nuclear em relação ao campo magnético, ou seja, aos diferentes valores de  $m_I$  (número quântico magnético). Estas interações causam o desdobramento dos

níveis de energia dos estados excitado e fundamental do núcleo Mössbauer, fenômeno este conhecido como efeito Zeeman nuclear.

As transições entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado do  $^{57}\text{Fe}$  são regidas pela regra de seleção quântica  $\Delta m = 0, \pm 1$ , resultando em seis transições permitidas, como mostradas na Figura 3.7.

Os valores de energia dos subníveis referentes ao número quântico magnético  $m_l$  ( $E_m$ ) são determinados pela expressão

$$E_m = -g_N \beta_N B_{\text{HF}} m_l \quad (3.9),$$

onde  $g_N$  é o fator de Landé e  $\beta_N$  é o magneton Borh nuclear.

Os parâmetros Mössbauer  $IS$ ,  $\Delta Q$  e  $B_{\text{HF}}$  fornecem diversas informações sobre o material analisado, como a presença de diferentes fases, estados químicos ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ), a distribuição quantitativa de átomos de ferro em diferentes sítios cristalográficos e especialmente as características magnéticas do material, como para-, antiferro-, ferro-, ferri- ou superparamagnetismo.

Exemplos das relações entre as interações hiperfinas que podem estar presentes num dado material (núcleo de  $\text{Fe}^{57}$ ) e os espectros Mössbauer resultantes estão indicados na Figura 3.7. No espectro Mössbauer, o desvio isomérico se manifesta como um deslocamento do pico de absorção em relação ao zero da velocidade, o desdobramento quadrupolar se apresenta como dois picos afastados de  $\Delta Q$  e o campo magnético hiperfino resulta no aparecimento de seis picos de diferentes alturas, sendo as linhas 1, 3, 4 e 6 simetricamente dispostas em relação ao centro do mesmo.

Para espectroscopia Mössbauer, o material radioativo do qual é feita a fonte deve ser incorporado em uma matriz de material cúbico e não ordenado magneticamente, a fim de que os níveis de energia dos núcleos emissores não sejam desdobrados pelas interações quadrupolar e magnética. No espectro, a separação entre as linhas de absorção depende do campo interno que atua sobre o núcleo do absorvedor. As intensidades relativas das linhas de absorção dependem de diversos fatores, como por exemplo, a polarização dos raios  $\gamma$  incidentes e a isotropia de spins do absorvente. No caso em que o absorvente é o ferro

metálico, a relação de intensidades entre as linhas de absorção é 3:2:1:1:2:3, para uma amostra policristalina, sem textura.

A análise de espectros Mössbauer é feita através de programas de ajustes específicos.

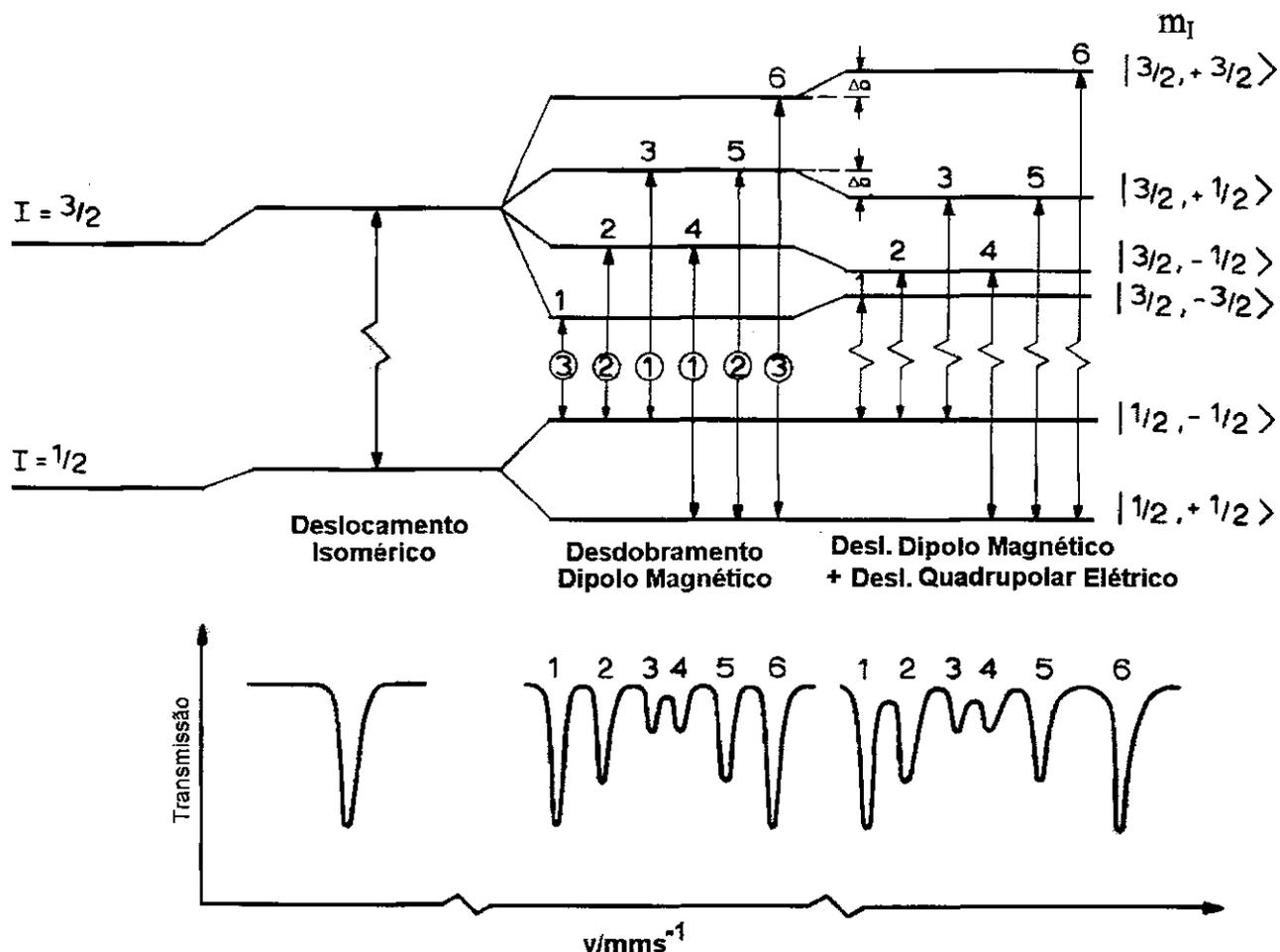


Figura 3.7- Interações hiperfinas, desvio isomérico, desdobramento quadrupolar e campo magnético hiperfino, e os espectros Mössbauer resultantes.

### 3.3- Magnetometria de Amostra Vibrante

A magnetometria de amostra vibrante (VSM), desenvolvida por Foner, em 1959, é uma técnica baseada na variação de fluxo magnético em uma bobina quando uma amostra magnética vibra em seu interior. Este método envolve baixo custo, simplicidade de

funcionamento e alta sensibilidade, podendo ser aplicado a substâncias fraca e fortemente magnéticas [16].

### 3.3.1- Montagem experimental

A Figura 3.8 mostra um desenho esquemático de um magnetômetro de amostra vibrante. A amostra que se pretende analisar, usualmente um disco ou pó (dezenas de mg), é fixada na extremidade inferior de uma haste posicionada entre as peças polares de um eletroímã, que gera um campo magnético. A haste é fixada à membrana de um alto-falante que produz uma vibração mecânica longitudinal da mesma. Nessas condições, a amostra magnética induz uma voltagem alternada (V) no par de bobinas sensoras, também localizado entre as peças polares do eletroímã [70].

A voltagem observada é, então, proporcional ao momento magnético da amostra e é dada por:

$$V = \sigma G A 2\pi f \cos(2\pi f t_i) \quad (3.10),$$

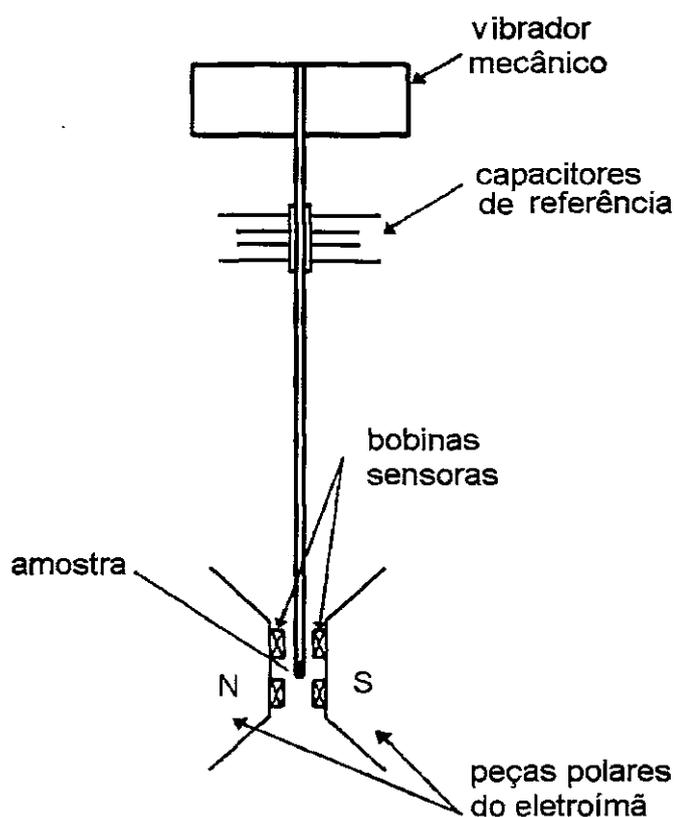


Figura 3.8 Desenho esquemático de um magnetômetro de amostra vibrante .

onde:

$\sigma$  é o momento magnético da amostra,

$G$  é função da geometria das bobinas de detecção,

$A$  e  $f$  são, respectivamente, a amplitude e a frequência de vibração da amostra, e

$\tau_i$  = tempo de medida (ou “janela”).

Esse sistema é calibrado com uma amostra padrão, cujo momento magnético e a massa são conhecidos. Medindo-se com precisão a massa da amostra em estudo, sua magnetização específica pode ser calculada como a razão entre o sinal fornecido pelo magnetômetro e o valor da massa. Num magnetômetro de amostra vibrante, propriedades magnéticas estáticas podem ser medidas em função do campo aplicado, do tempo e da temperatura. Tal equipamento possui uma sensibilidade em torno de  $10^{-5}$  emu.

### 3.3.2- Parâmetros magnéticos

Como resposta de medidas de VSM obtém-se uma curva de magnetização versus campo aplicado (ou curva de histerese), como a ilustrada esquematicamente na Figura 3.9 [16]. O valor máximo e constante de magnetização alcançado com o campo aplicado é chamado magnetização de saturação,  $M_{sat}$ . Se após a saturação o campo aplicado for reduzido, a magnetização total decresce e um momento magnético residual permanece quando o campo aplicado for igual a zero. O valor da magnetização em campo zero é chamado magnetização remanente,  $M_r$ . O campo coercivo (ou coercividade)  $H_c$  é a magnitude do campo magnético que deve ser aplicado no sentido inverso ao inicial para levar a magnetização do material de volta a zero (magnetização reversa), ou seja, é a capacidade de um material orientado resistir à sua desmagnetização.

$M_{sat}$ ,  $H_c$  e  $M_r$  são grandezas macroscópicas importantes no estudo de materiais magnéticos, isto é, a curva de histerese para um dado material fornece uma imagem clara do comportamento do mesmo sob a ação de um campo magnético [13]. Se um pequeno campo aplicado é suficiente para produzir uma magnetização de saturação, o material é dito magneticamente mole. Esses materiais apresentam curva de histerese estreita e, devido à facilidade de magnetização/ desmagnetização, são usados para criar um alto fluxo magnético a partir de uma corrente elétrica, podendo ser utilizados em motores e transformadores, por

exemplo. Por outro lado, um material que precisa de um campo aplicado alto para alcançar o máximo da saturação é considerado magneticamente duro e apresenta um ciclo de histerese retangular, sendo utilizado na fabricação de ímãs permanentes [13,41].

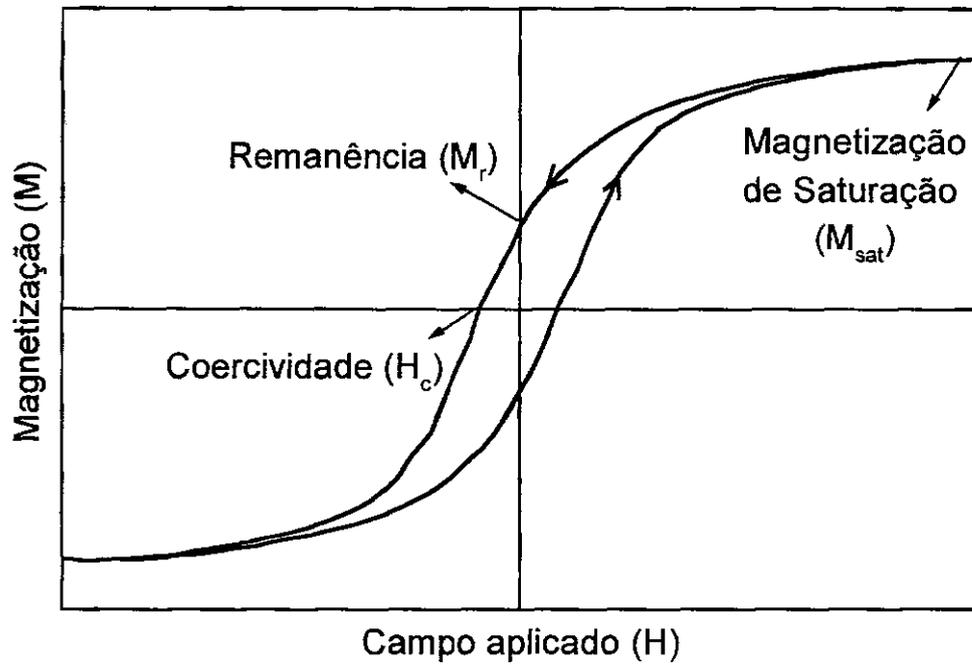


Figura 3.9- Parâmetros magnéticos importantes,  $M_{sat}$ ,  $M_r$ ,  $H_c$ , obtidos a partir da curva de histerese.

## 4- Ferrita NiZn / Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados da obtenção e caracterização dos pós de ferrita de Ni e Zn estequiométrica ( $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , daqui por diante chamada de ferrita NiZn) sintetizados pelo processo de coprecipitação e também de algumas amostras obtidas pela compactação e tratamento térmico desses pós, aqui referidas como pastilhas de ferrita. Foi dada ênfase à análise das propriedades estruturais, como a evolução da cristalinidade com a temperatura de tratamento térmico, à determinação do tamanho médio de partículas e ao ajuste e interpretação dos espectros Mössbauer obtidos.

### 4.1 Obtenção das amostras de ferrita NiZn

As amostras de ferrita NiZn foram preparadas pelo método de coprecipitação, utilizando-se como agentes precursores os nitratos de ferro, níquel e zinco,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (MERCK). Inicialmente, os nitratos foram diluídos em água deionizada, sob agitação constante, em proporções molares de Fe:Ni:Zn iguais a 2:0,5:0,5, necessárias para a obtenção da ferrita NiZn estequiométrica  $(\text{NiO})_{0,5}(\text{ZnO})_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Após 1 hora de agitação mecânica, adicionou-se à solução precursora o agente precipitante, mantendo-se a agitação por mais 10 minutos. O sobrenadante foi então separado por filtração e o precipitado lavado com água deionizada, até a solução sobrenadante apresentar pH neutro. Em seguida, fez-se uma última lavagem do precipitado com álcool etílico, para a retirada de subprodutos e impurezas e para evitar a formação de aglomerados duros. Por último, o precipitado foi secado em estufa a 70° C, por 20 horas e, posteriormente, calcinado ao ar, em um forno tipo mufla (Lavoisier-402D), em temperaturas entre 300 e 1350° C, a uma taxa de aquecimento igual a 10° C/ min.

Foram realizados estudos preliminares para a escolha do agente precipitante a ser utilizado na preparação das amostras, hidróxido de amônio  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Quimex) ou hidróxido de sódio  $\text{NaOH}$  (MERCK). A utilização de hidróxido de amônio resultou na perda de Ni e de Zn, por complexação destes elementos com a amônia [71], não sendo obtida, nas condições empregadas, a ferrita NiZn estequiométrica. A perda significativa de Ni e de Zn nas diversas

amostras utilizando  $\text{NH}_4\text{OH}$  foi verificada pela cor azulada da solução sobrenadante, pela análise da mesma por espectrometria de absorção atômica (Perkin-Elmer- Mod. 5000/ CDTN) e através da análise do pó por difração e fluorescência de raios X. As medidas de fluorescência de raios X foram obtidos com tubo de  $\text{Cu-K}\alpha$ , em um difratômetro RIGAKU-mod. 3134 (CDTN), calibrado utilizando-se padrões preparados com óxidos de Fe, Ni e Zn (MERCK). Os difratogramas de raios X foram feitos em um difratograma RIGAKU-mod. Geigeflex-2037, radiação  $\text{Cu-K}\alpha$  (Instituto de Física da UFMG).

Os testes com NaOH levaram à obtenção da ferrita  $\text{NiZn}$  estequiométrica. Constatou-se que a etapa de lavagem é crítica para a retirada completa do  $\text{NaNO}_3$  formado durante a reação, contaminando o produto final. Embora seja possível a obtenção de ferrita  $\text{NiZn}$  estequiométrica utilizando-se o hidróxido de amônio, como demonstrado por outros autores [51,72], o uso desse reagente exige condições de preparação mais rigorosas do que no caso do NaOH, de forma que optou-se pelo uso do NaOH como precipitante.

Através de um planejamento fatorial fracionário [73] envolvendo uma série de oito experimentos investigou-se a influência das variáveis relação de nitratos/água (C), relação nitratos/ precipitante (Y), tempo de calcinação (t) e temperatura de calcinação ( $T_{\text{cal}}$ ) no tamanho médio (D) das partículas de ferrita  $\text{NiZn}$ . A Tabela 4.1 mostra os valores utilizados nos experimentos e a resposta obtida, D, determinada por difração de raios X, usando metodologia descrita mais adiante. Os resultados obtidos indicaram um efeito positivo das variáveis C, T e t no tamanho de partícula, ou seja, o aumento dos valores dessas variáveis leva a um aumento do diâmetro médio de partículas (D), enquanto que a relação nitratos/ precipitante apresenta efeito contrário. A temperatura de calcinação apresentou um efeito individual aproximadamente cinco vezes maior do que os efeitos individuais das demais variáveis, nos intervalos analisados.

Além do efeito mais pronunciado da temperatura na variação de D, observou-se também, nos testes preliminares, que os parâmetros C e Y são bastante críticos no sentido de se obter a ferrita estequiométrica. Variações nas relações nitratos/ água e nitratos/ precipitante podem dificultar a obtenção de ferritas estequiométricas, especialmente pela ocorrência da perda de Zn no sobrenadante. No entanto, os resultados obtidos mostram que a variação da temperatura e/ou do tempo de calcinação, nos intervalos estudados, não causaram a perda da estequiometria desejada.

A partir destes estudos preliminares, foram fixados, os valores apropriados de C, Y e t, sendo  $T_{cal}$  escolhida como variável de processo. As condições experimentais estabelecidas são relacionadas abaixo. Foram preparadas dez amostras, sendo que uma amostra não foi tratada termicamente e as nove outras foram calcinadas a temperaturas variando entre 300° C e 1350° C.

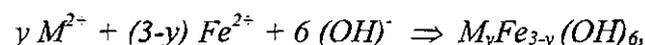
Condições experimentais estabelecidas:

- Agente precipitante: NaOH (2,5 M)
- Solução de nitratos/ H<sub>2</sub>O: 300 g/l
- Nitratos / agente precipitante: 0,5 (g/l)
- Tempo de calcinação: 2 horas

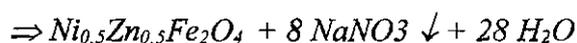
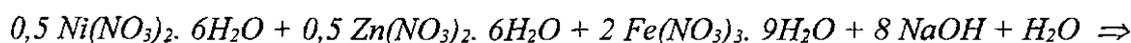
Tabela 4.1- Valores das variáveis C, Y,  $T_{cal}$  e t utilizados no planejamento fatorial fracionário, bem como o diâmetro médio de partículas D ( $\pm 5$  nm), determinado por difração de raios X.

Experimento	1	2	3	4	5	6	7	8
C (g/l)	0,1	0,3	0,1	0,3	0,1	0,3	0,1	0,3
Y	0,7	0,7	2,0	2,0	0,7	0,7	2,0	2,0
$T_{cal}$ (°C)	300	300	300	300	700	700	700	700
t (h)	2	4	4	2	4	2	2	4
D (nm)	9	10	6	7	41	37	24	41

Segundo Tsuji [74], as reações químicas que ocorrem durante coprecipitação de ferritas em soluções aquosas podem ser generalizadas pelas seguintes equações:



No presente trabalho, a equação química (omitindo os estados de oxidação) que representa a reação desse processo é indicada abaixo:



## 4.2- Determinação de fases

A Figura 4.1 mostra os difratogramas de raios X das amostras de ferrita NiZn não calcinada e calcinadas em temperaturas entre 300 e 1350° C, obtidas por coprecipitação. A amostra não calcinada é geralmente indicada nas tabelas e nas figuras como  $T_{\text{cal}} = 0$ , para simplificação da apresentação dos resultados. Observa-se o aparecimento e a variação na amplitude e largura de linhas de difração com a temperatura de calcinação, indicando a evolução da cristalinidade das amostras de ferrita NiZn. As amostras não calcinada e calcinada a 300° C apresentam linhas de difração pouco definidas, devido ao caráter pouco cristalino destes pós. A partir de  $T_{\text{cal}} = 400^\circ \text{C}$ , os difratogramas mostraram a existência de uma única fase cristalina, a ferrita NiZn [75], com cristalinidade crescente.

O parâmetro de rede ( $a_o$ ) das amostras de ferrita NiZn foi calculado a partir da construção do gráfico de  $a_o$  versus  $[(\cos^2\theta/\theta) + (\cos^2\theta/\text{sen } \theta)]$  e extrapolação da curva para  $\cos\theta = 0$  [76,77].  $a_o$  foi calculado a partir da relação  $a_o = \lambda(h^2+k^2+l^2)^{1/2} / 2\text{sen}\theta$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X ( $= 1,5406 \text{ \AA}$ ) e h, k e l são os índices de Miller. As linhas de difração utilizadas foram (220), (311), (400), (333) e (440). Para as amostras calcinadas em  $T_{\text{cal}} \geq 500^\circ \text{C}$ , os parâmetros de rede  $a_o$  encontrados variam de 8,38 Å à 8,40 Å, valores muito próximos ao  $a_o$  teórico da ferrita  $(\text{Ni,Zn})_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , igual a 8,399 Å [75]. As amostras calcinadas em  $T_{\text{cal}} \leq 400^\circ \text{C}$  apresentaram  $a_o$  entre a 8,45 Å e 8,59 Å, resultados que podem ser entendidos como devidos ao caráter pouco cristalino das amostras tratadas em temperaturas menores.

A análise quantitativa por fluorescência de raios X indicou que as porcentagens de óxidos de Fe, Zn e Ni encontradas são adequadas para formação da ferrita  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , ou seja, valores próximos a 17% de ZnO, 16% de NiO e 67% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (em massa) 7%. Para o pó não tratado termicamente, a soma das porcentagens dos óxidos de Fe, Ni e Zn é igual a 85%, devido à presença de material volátil nessa amostra, enquanto que para as demais amostras este valor é acima de 97%. Os resultados obtidos, em proporções molares, são encontrados na Tabela 4.2. Esta técnica revelou também a ausência de impurezas acima de 0,5 % em todas as amostras analisadas.

Para verificação dos resultados da fluorescência de raios X, duas amostras foram analisadas por técnicas de via úmida de volumetria e gravimetria (CDTN). As porcentagens

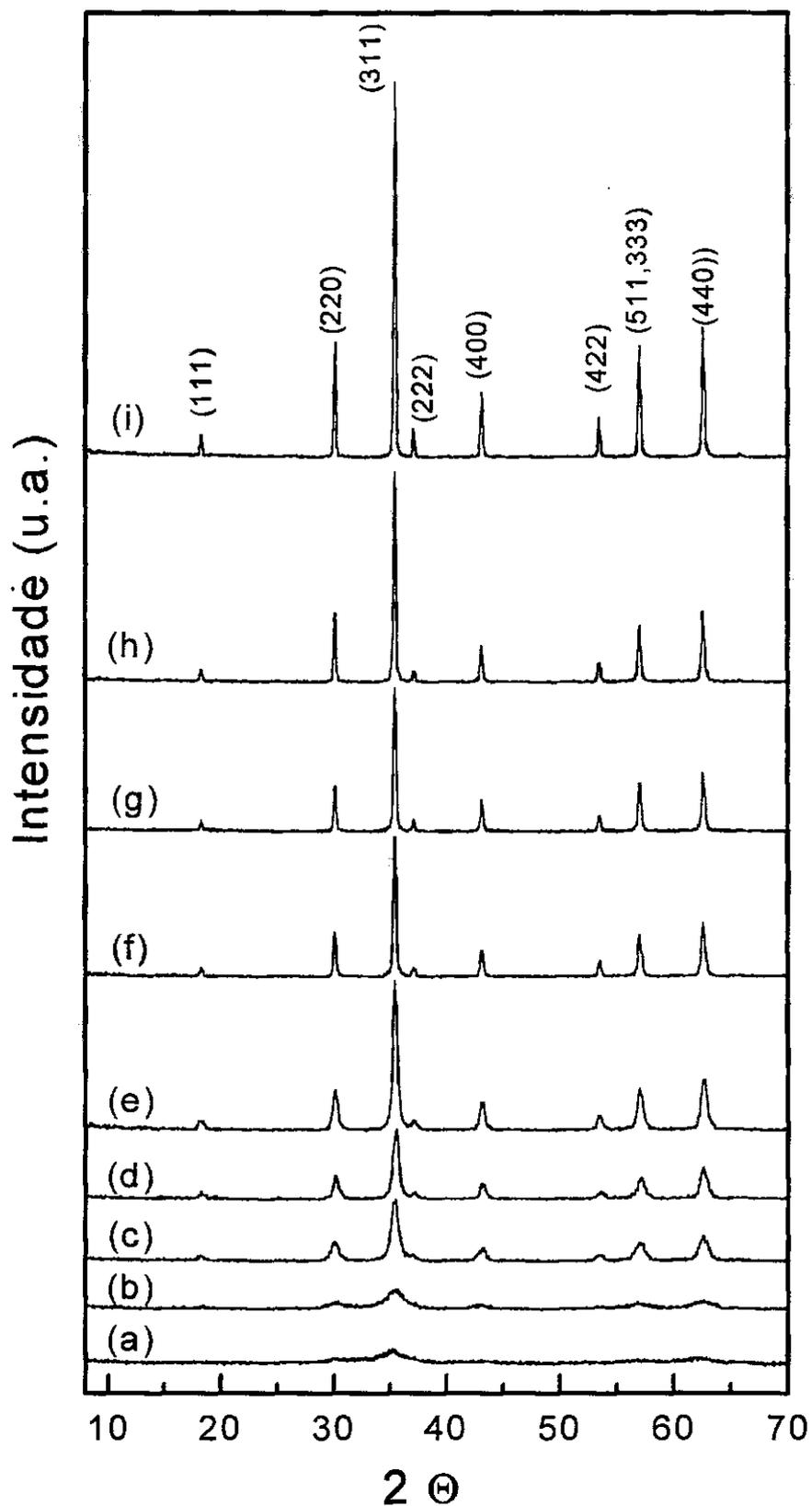


Figura 4.1- Difratoogramas de raios X (a) do pó não calcinado e das amostras de ferrita NiZn obtidas após calcinação a diferentes temperaturas: (b) 300° C, (c) 400° C, (d) 500° C, (e) 600° C, (f) 700° C, (g) 800° C, (h) 900° C e (i) 1000° C.

em massa encontradas foram 48 (1) de Fe, 12,5 (5) de Ni e 12,5 (5) de Zn para a amostra calcinada a 600° C, e 50 (1) de Fe, 12,6 (5) de Ni e 10,5 (5) de Zn para a amostra calcinada a 800° C, confirmando a formação da ferrita  $Ni_{0,5}ZnO_{0,5}Fe_2O_4$ . Também a análise por absorção atômica da solução sobrenadante resultante do processo de coprecipitação mostrou a presença apenas de traços de Fe, Ni e Zn, indicando que não houve perda significativa destes elementos durante a coprecipitação, em coerência com os resultados acima colocados.

Esses resultados mostram que o método aqui empregado apresenta vantagens sobre o método convencional de preparação de ferritas, a partir da mistura de óxidos, onde é necessário o tratamento térmico em altas temperaturas (acima de 700° C) para a obtenção da fase de espinélio pura. A título de ilustração, cita-se o recente trabalho realizado por Byeon e outros [78], de obtenção de ferrita de Ni-Zn-Cu pelo método convencional, onde resultados satisfatórios só puderam ser obtidos para calcinações acima de 850° C.

Tabela 4.2- Proporções molares ( $\pm 7\%$ ) de NiO, ZnO e  $Fe_2O_3$  presentes nas amostras de ferrita NiZn calcinadas à temperatura  $T_{cal}$  determinadas por fluorescência de raios X.

$T_{cal}$ (°C)	0	300	400	500	600	700	800	900	1000	1350
NiO	0,47	0,46	0,51	0,48	0,51	0,51	0,50	0,49	0,51	0,50
ZnO	0,43	0,45	0,50	0,49	0,49	0,49	0,50	0,45	0,50	0,48
$Fe_2O_3$	1,10	1,05	0,99	1,03	1,00	1,00	1,00	1,06	0,99	1,02

### 4.3- Determinação do diâmetro médio das partículas

O cálculo do diâmetro médio  $D$  das partículas de ferrita NiZn, como apresentado na Tabela 4.3, foi estimado a partir das difrações de raios X, empregando-se a equação de Scherrer [77]:

$$D = 0,9.\lambda / B.\cos\theta \quad (4.1),$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X,  $\theta$  é o ângulo de difração e  $B$  a largura, à meia altura, do pico de difração mais intenso.

O cálculo de B leva em consideração o alargamento do pico de difração devido ao equipamento utilizado, aqui obtido pela medida da largura do pico de um padrão de quartzo. Para o cálculo de B, a relação usada foi:

$$B^2 = (B_m)^2 - (B_q)^2 \quad (4.2),$$

onde  $B_m$  refere-se ao alargamento medido diretamente do difratograma e  $B_q$  é aquele medido para o quartzo.

Para verificar a confiabilidade dos valores de D obtidos através do método acima descrito, para algumas amostras dois outros métodos foram empregados: o método BET (Brunauer, Emmettel & Teller)/ picnometria de hélio [79], e microscopia eletrônica de transmissão.

As medidas de BET (equipamento Quantachrome-NOVA1000) e de picnometria de hélio (Multipycnometer MVP.1- Quantachrome Corporation/ Escola de Engenharia da UFMG) forneceram os valores de área superficial (S) e de massa específica ( $\rho$ ) dos pós, respectivamente, para as amostras calcinadas a 400, 600 e 800° C. Através da relação

$$D = F/ S.\rho \quad (4.3),$$

onde F é o fator de forma (igual a 6 para partículas esféricas), foram obtidos os resultados apresentados na Tabela 4.4.

A microscopia eletrônica de transmissão de uma amostra típica (amostra calcinada a 400° C), realizada em um equipamento ZEISS-CEM902 (Instituto de Química-UNICAMP), é mostrada na Figura 4.2. A análise quantitativa de tal micrografia, processada digitalmente com o auxílio do Analisador de Imagens Quantikov [80], forneceu a distribuição de tamanhos abaixo mostrada, e um diâmetro médio de  $20 \pm 3$  nm para as partículas da amostra em questão.

Tabela 4.3- Diâmetro médio de partículas, D ( $\pm 5$  nm), para as amostras de ferrita NiZn calcinadas à temperatura  $T_{cal}$ , obtido a partir de DRX.

$T_{cal}$ (°C)	0	300	400	500	600	700	800	900	1000	1350
D (nm)	< 6	9	20	25	30	39	90	120	150	>150

Tabela 4.4- Valores de área superficial (S) e de massa específica ( $\rho$ ) obtidos por BET e picnometria de hélio, respectivamente, dos pós de ferrita NiZn, e os valores de diâmetro médio de partículas ( $D \pm 3$  nm) resultantes.

$T_{cal}$ ( $^{\circ}C$ )	S ( $m^2/g$ )	$\rho$ ( $g/cm^3$ )	D (nm)
400	56,1	4,8	22
600	37,9	4,8	33
800	12,7	5,1	93

A comparação dos resultados obtidos a partir dos diferentes métodos mostraram uma boa concordância (variação de  $\pm 3$  nm) com os valores de diâmetro médio de partículas obtidos a partir das medidas de difração de raios X, pela equação de Scherrer. Portanto, as medidas por DRX foram mantidas como referências para o diâmetro médio das nanopartículas de ferrita NiZn aqui investigadas.

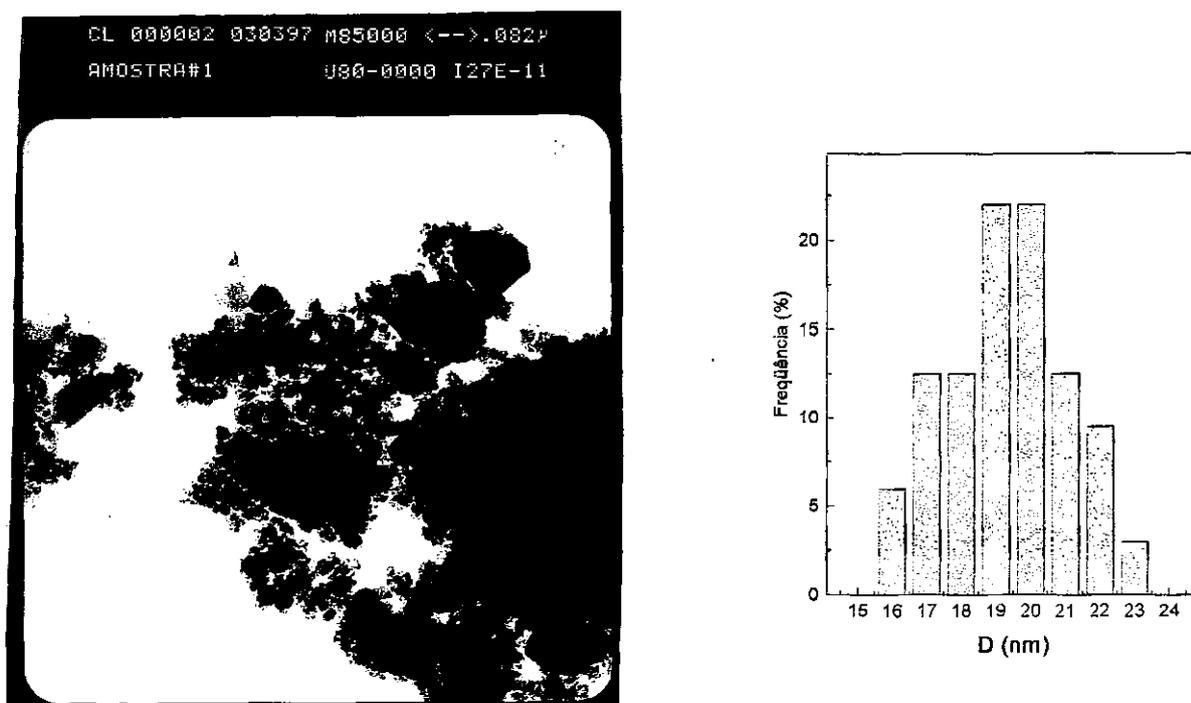


Figura 4.2- Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de ferrita NiZn calcinada a 400 $^{\circ}$  C e a respectiva distribuição de diâmetro de partículas.

#### 4.4- Estudo EXAFS da cristalização dos pós

Uma vez que os precipitados de partida para a preparação das ferritas apresentaram caráter pouco cristalino, como já colocado, decidiu-se pela utilização da técnica de EXAFS para investigar a evolução estrutural da ferrita NiZn, especialmente em amostras tratadas termicamente a temperaturas mais baixas, em complementação aos estudos por difração de raios X [56].

Após a aprovação de um projeto específico submetido ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Campinas), as medidas de EXAFS foram realizadas por nós na estação XAS ("X-Ray absorption spectroscopy) do referido laboratório, em colaboração com M. C. M. Alves. Os espectros obtidos no modo de transmissão foram realizados à temperatura ambiente, nas bordas K do Fe (7111 eV), do Ni (8333 eV) e do Zn (9569 eV), com 80 mA de corrente utilizando radiação síncrotron. Para selecionar a energia do feixe incidente utilizou-se um monocromador de duplo cristal de Si (111) do tipo *Channel-cut*. Os espectros registrados com variação de energia de 2 eV foram coletados até aproximadamente 1000 eV acima das bordas de absorção. A preparação das amostras foi feita espalhando-se uma fina camada de pó homogeneamente sobre uma fita adesiva do polímero Kapton. Os espectros foram analisados usando-se o conjunto de programas WINXAS de ajuste de dados, seguindo-se o procedimento padrão, mencionado no item 3.1.3 [81].

Foram preparadas e analisadas amostras não calcinada e calcinadas a 300, 400, 600, 700 e 1350° C, por tempos variando de 5' a 120'. Também foram medidos padrões de ferrita de Ni, ferrita de Zn, e dos óxidos NiO, ZnO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, referentes às bordas K do ferro, do níquel e do zinco. São apresentados, a seguir os resultados mais representativos, referentes às amostras calcinadas por 120 minutos.

Os espectros de absorção medidos para a borda K do Fe, Ni e Zn das amostras acima citadas, bem como dos padrões, são mostrados na Figura 4.3. Tais resultados foram tratados conforme metodologia já detalhada no item 3.1.3, e são discutidos a seguir. As Transformadas de Fourier (TF's) desses espectros EXAFS são mostradas na Figura 4.4.

Para as bordas K do Fe, Ni e Zn, as TF's apresentadas referem-se à coordenação destes elementos com o oxigênio e com os cátions dos sítios A e B. Foram analisados aqui os três primeiros picos de cada conjunto de TF's. Os picos que aparecem em distâncias mais altas geralmente não são analisados, devido às complicações decorrentes de efeitos de espalhamento

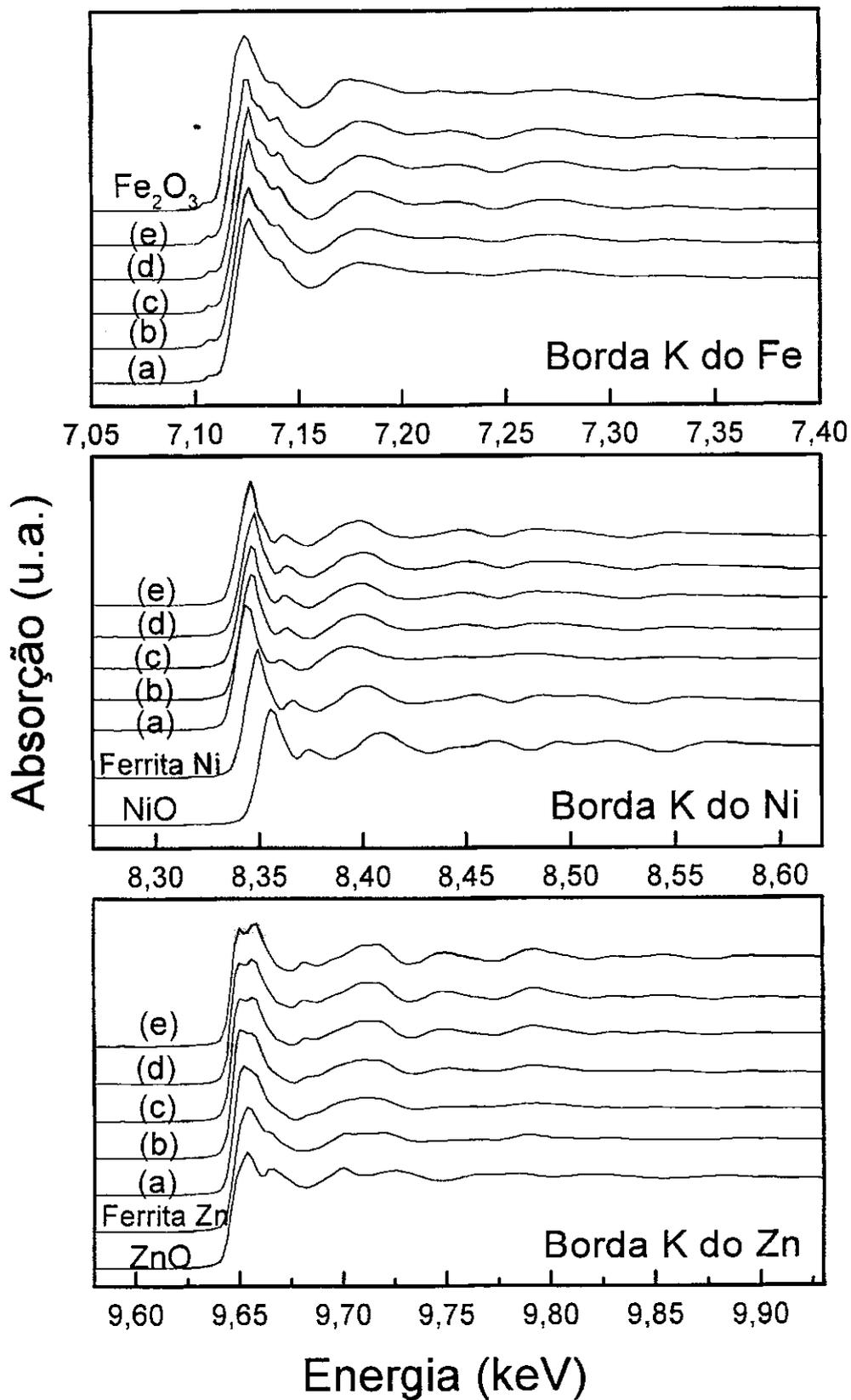


Figura 4.3- Espectros de absorção em função da energia das amostras de ferrita NiZn (a) não calcinada e calcinadas a (b) 300° C, (c) 400° C, (d) 700° C e (e) 1350° C e dos padrões  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ferrita de Ni, ferrita de Zn, NiO e ZnO, para as bordas de absorção K do Fe, do Ni e do Zn.

múltiplo. A Tabela 4.5 resume as correlações entre os átomos que contribuem para o ambiente dos sítios A e B, com os respectivos parâmetros N (número de coordenação) e R (distância entre os átomos) obtidos da literatura [82,83]. Na notação utilizada para designar as ligações, M(A) e M[B] referem-se aos íons metálicos que ocupam os sítios tetraédricos (Fe, Zn) e octaédricos (Fe, Ni), respectivamente.

Nas TF's das bordas K do Ni e do Zn, observa-se que na primeira esfera de coordenação as alturas dos picos sofrem menor influência do tratamento térmico. As demais esferas de coordenação apresentam um aumento na intensidade dos picos, devido ao maior ordenamento destas esferas com o aumento da temperatura de calcinação.

Na análise das TF's da borda do ferro, verificou-se que tanto na amostra não tratada termicamente como na amostra calcinada a 300° C, os picos da segunda e da terceira esferas de coordenação não são bem definidos, indicando que os sítios A e B estão pouco ordenados, não sendo possível separar as contribuições de (A) e de [B]. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico estes picos se definem.

A análise qualitativa das TF's dos padrões e das amostras de ferrita NiZn, levando-se em consideração a intensidade, a distância e a coincidência dos picos, levou à escolha da ferrita NiZn tratada termicamente a 1350° C como padrão para a análise quantitativa das amostras referentes às bordas K do Ni e do Zn. Esta amostra apresenta-se bastante cristalina e sua estrutura é bem caracterizada através de difração e fluorescência de raios X.

Para a borda K do ferro, verificou-se que a amostra padrão Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresenta TF semelhante à da ferrita padrão. Na primeira esfera de coordenação, observou-se que os padrões apresentaram picos menos intensos que as amostras de ferrita NiZn. Isto ocorreu não devido às diferenças de cristalinidade, mas sim porque, neste caso, tem-se, no primeiro pico, contribuições Fe-O provenientes de dois sítios diferentes, envolvendo, portanto, duas distâncias atômicas. Este fato tornou a análise quantitativa desta série de medidas bastante complexa.

### **Análise quantitativa**

Os parâmetros estruturais das três primeiras esferas de coordenação para as bordas K de absorção do Ni e do Zn foram analisados quantitativamente a partir da TF inversa dos picos correspondentes, utilizando-se fase e amplitude extraídos da ferrita NiZn calcinada a 1350° C.

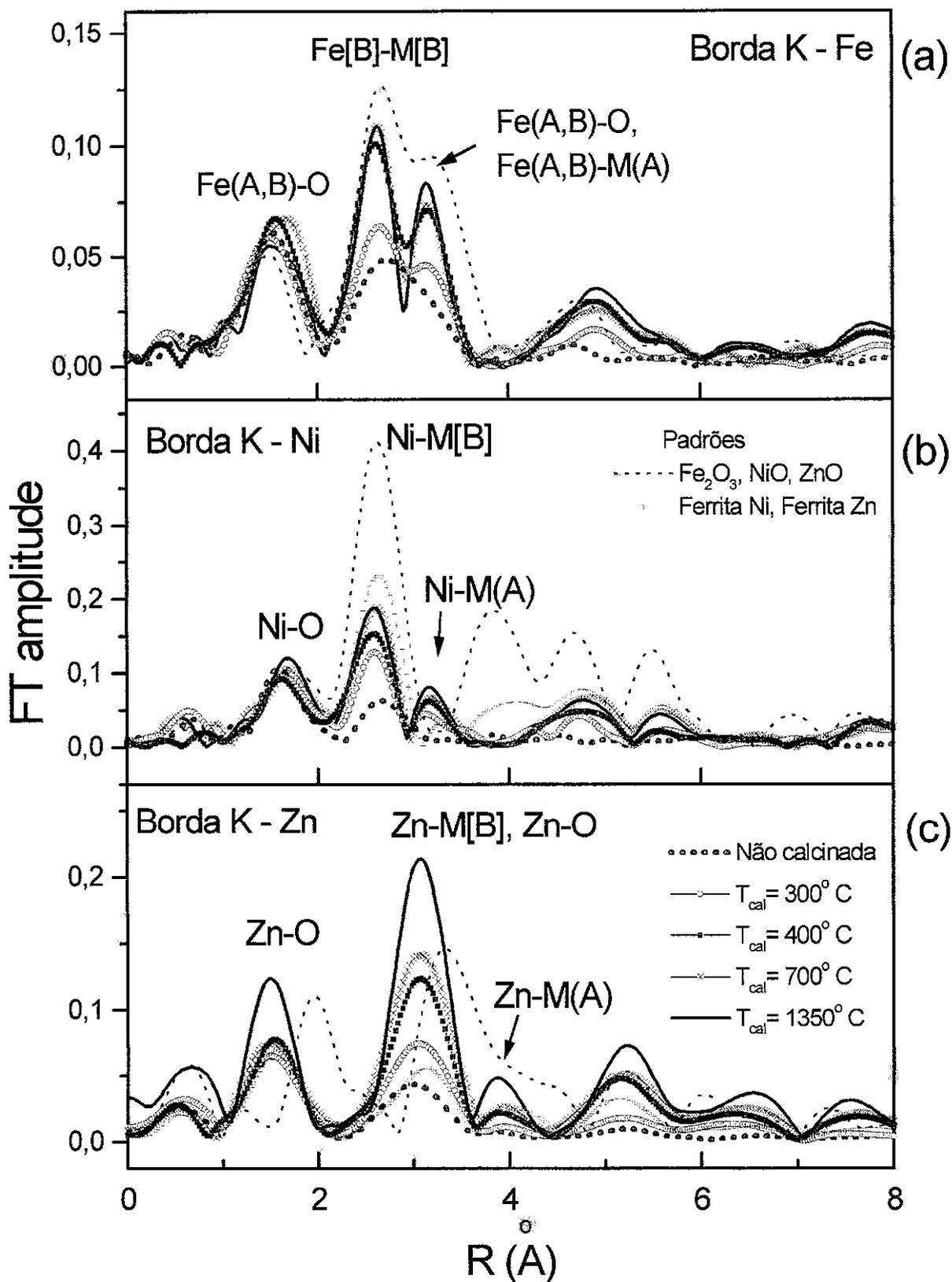


Figura 4.4 - Transformadas de Fourier dos espectros EXAFS das bordas K (a) do Fe, (b) do Ni e (c) do Zn, adquiridos das amostras de ferrita NiZn e dos padrões ferrita de Ni, ferrita de Zn, NiO, ZnO e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Tabela 4.5- Correlações entre os pares de átomos relativos aos sítios tetraédricos e octaédricos das ferritas cúbicas do tipo espinélio.

Sítios tetraédricos			Sítios octaédricos		
Ligação	N	R (Å)	Ligação	N	R (Å)
M(A) - O	4	1,875	M[B] - O	6	2,065
M(A) - M[B]	12	3,478	M[B] - M[ B]	6	2,966
M(A) - O	12	3,490	M[B]- M(A)	6	3,478
M(A) - M(A)	4	3,633	M[B] - O	2	3,575
M(A) - O	12	4,533	M[B] - O	6	3,653
M(A) - O	12	5,404	M[B] - O	12	4,676
M(A) - M(A)	12	5,450	M[B] - O	12	4,735
			M[B] - M[B]	12	5,138
			M[B] - M(A)	8	5,450

M(A): íons que ocupam os sítios tetraédricos; M[B]: íons que ocupam os sítios octaédricos.

Com o auxílio da Tabela 4.5 determinou-se as ligações referentes aos picos das TF's. Observa-se que os valores de R resultantes dos ajustes apresentam um desvio em relação aos valores teóricos.

A Figura 4.5 ilustra um excelente exemplo de ajuste da transformada inversa de Fourier, referente à segunda esfera de coordenação, na borda K do Ni, para o espectro de absorção da amostra de ferrita NiZn calcinada a 400° C. Os valores do número de vizinhos N, da distância atômica R (Å), do fator de Debye Waller ( $\sigma^2$ ) e da qualidade do ajuste ( $\chi^2$ ) são mostrados na Tabela 4.6, para a borda K do Ni, e na Tabela 4.7, para a borda K do Zn. A precisão das medidas é igual a 0,02 Å para R e 10 -15 % para N.

Os resultados da Tabela 4.6 indicam que a coordenação octaédrica pelo oxigênio referente ao Ni (primeira esfera), é praticamente a mesma para todas as amostras. Nas segunda e terceira esferas de coordenação, referentes às ligações Ni-M[B] e Ni-M(A), respectivamente (ver Tabela 4.5), a amostra não tratada termicamente apresenta parâmetros estruturais distantes do padrão, não sendo possível, inclusive, um bom ajuste dos picos correspondentes. Para  $T_{\text{cat}} = 300^\circ \text{C}$ , percebe-se a formação da ferrita NiZn ainda com certo grau de desordem, que diminui com o aumento da temperatura de calcinação. A diminuição da desordem dos cátions dos sítios A e B é verificada pelo decréscimo do valor do fator de Debye- Waller.

Tabela 4.6- Parâmetros estruturais obtidos na borda K do Ni para as amostras de ferrita NiZn.

	T <sub>cal</sub> (°C)	0	300	400	700	1350
1ª esfera	N	5,7	5,7	5,7	6,3	6,0
	R (Å)	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1
	$\sigma^2$	0,0014	0,0012	0,0013	0,0012	0
	$\chi^2$	0,42	0,06	0,21	0,04	—
2ª esfera	N	2,8	5,6	5,8	6,0	6,0
	R (Å)	3,01	2,97	2,96	2,96	2,96
	$\sigma^2$	0,0045	0,0024	0,0006	0,0002	0
	$\chi^2$	9,12	0,78	0,02	0,40	—
3ª esfera	N	5,1	5,0	5,4	5,80	6,0
	R (Å)	2,8	3,21	3,21	3,20	3,20
	$\sigma^2$	0,0027	0,0020	0,0011	0,0001	0
	$\chi^2$	12,6	1,50	0,27	0,91	—

Tabela 4.7- Parâmetros estruturais obtidos na borda K do Zn para as amostras de ferrita NiZn.

	T <sub>cal</sub> (°C)	0	300	400	700	1350
1ª esfera	N	3,6	3,7	3,8	4,0	4,0
	R (Å)	1,89	1,88	1,89	1,89	1,90
	$\sigma^2$	0,0007	0,0005	0,0004	0,0001	0
	$\chi^2$	3,60	1,60	0,30	1,60	—
2ª esfera	N	6,7	9,5	11,0	11,5	12,0
	R (Å)	3,49	3,49	3,49	3,49	3,50
	$\sigma^2$	0,0158	0,0105	0,0043	0,0013	0
	$\chi^2$	0,65	1,10	1,04	1,02	—
3ª esfera	N	1,4	2,7	4,0	4,0	4,0
	R (Å)	3,85	3,83	3,82	3,81	3,80
	$\sigma^2$	0,0087	0,0073	0,0045	0,0002	0
	$\chi^2$	1,60	0,18	0,20	0,21	—

Os resultados da Tabela 4.7 indicam que o Zn encontra-se em um sítio tetraédrico ( $N=4$ ), rodeado de íons de oxigênio (primeiro pico), ocorrendo um melhor ordenamento cristalino com aumento da temperatura de tratamento térmico, como esperado. Os parâmetros estruturais da segunda (ligações Zn-M[B] e Zn-O) e da terceira esferas de coordenação (ligações Zn-M(A)) demonstram que o arranjo do Zn na ferrita NiZn ocorreu mesmo sem o tratamento térmico, porém com grau de desordem elevado, o qual diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

Um fator que dificulta a análise quantitativa das segunda e da terceira esferas de coordenação é o fato de que nestas esferas tem-se a presença de dois cátions diferentes, com configurações Ni/ Fe e Zn/ Fe, que possuem amplitudes de retroespalhamento que não são idênticas, devido à diferença em seus tamanhos atômicos. Estes picos são corretamente tratados utilizando-se análises mais sofisticadas envolvendo simulação, ultrapassando o escopo deste trabalho. Portanto, o tratamento aqui realizado não pode ser tido como uma análise rigorosa, e sim uma boa aproximação, uma vez que considerou-se as contribuições do Fe e Ni e do Fe e Zn idênticas, o que não é verdade. Entretanto, tais resultados são considerados bastante significativos, totalmente compatíveis com trabalhos similares encontrados na literatura [82,84].

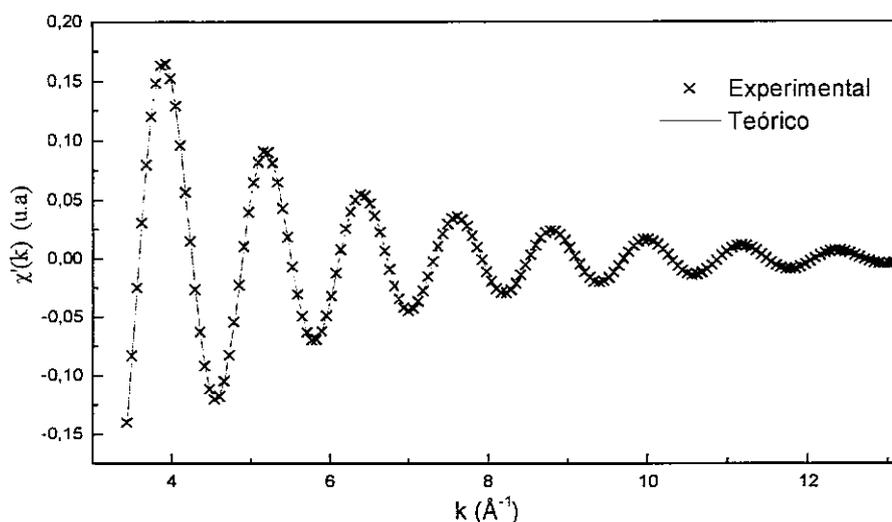


Figura 4.5- Funções EXAFS experimental e teórica obtidas através dos ajustes associados à 2ª camada de coordenação na borda K do Ni, para a amostra ferrita NiZn calcinada a 400° C. Deve ser notada a excelente qualidade do ajuste.

Com relação à borda K do Fe, a análise quantitativa não pode ser realizada utilizando-se fase e amplitude experimentais, uma vez que o Fe está presente em ambos os sítios, como mencionado anteriormente. Portanto, foi necessária a utilização do programa FEFF [85], de simulação, do qual se extraiu fase e amplitude teóricos, a partir de dados cristalográficos do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [86]. Para o primeiro pico das TF's (Fe(A)-O e Fe[B]-O), a realização das simulações foi feita utilizando-se as contribuições de duas distâncias Fe-O ( $R_1$  e  $R_2$ ), sendo que os parâmetros obtidos estão indicados na Tabela 4.8. Dos resultados, verificou-se que  $R_1$  e  $R_2$  apresentam uma diferença em torno de 0.18 Å e que número de vizinhos oxigênio ( $N_1 + N_2$ ) varia entre quatro e cinco.

Diante da complexidade das simulações, a análise do segundo e do terceiro picos das TF's referentes à borda K do Fe foi feita através de comparação de nossos resultados com os resultados de EXAFS de Harris et al [82,84]. Tais autores analisaram as ferritas de Ni e Zn variando as relações Ni:Zn:Fe e utilizaram o programa FEFF para simulações dos ajustes dos dados experimentais. Os resultados de tal trabalho indicaram que o 2º e o 3º picos são parcialmente superpostos, sendo aquele centrado em 2,6 Å correspondente às ligações F[B]-M[B] e aquele centrado em 3,2 Å referente às ligações Fe(A)-M(A), Fe(A)-O, Fe[B]-M(A) e Fe[B]-O, além de contribuições de espalhamentos múltiplos.

Em resumo, os resultados obtidos através da técnica de EXAFS, foram:

Tabela 4.8- Parâmetros estruturais obtidos na borda K do Fe para as amostras de ferrita NiZn e para o padrão  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , a partir de simulação.

$T_{\text{cal}}$ (°C)	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0	300	400	700	1350
$N_1$	3,0	3,0	3,1	3,7	3,4	3,5
$R_1$ (Å)	1,96	1,94	1,95	1,96	1,97	1,97
$\sigma^2_1$	0,0097	0,0062	0,0064	0,0062	0,0067	0,0080
$N_2$	3,0	1,1	1,1	1,2	0,8	0,6
$R_2$ (Å)	2,08	2,11	2,11	2,13	2,14	2,15
$\sigma^2_2$	0,022	0,0034	0,0032	0,0026	0,0026	0,0020
$\chi^2$	0,27	2,3	2,3	1,3	2,4	0,94

- mesmo na amostra não calcinada, que apresenta picos com intensidade muito baixa devido ao seu caráter pouco cristalino, pode-se verificar a ligeira ordenação destes picos, indicando o início da formação da ferrita NiZn.
- em  $T_{\text{cal}} = 300^{\circ}\text{C}$  verifica-se o início da definição dos picos referentes à ferrita NiZn para as três bordas avaliadas;
- a análise qualitativa e quantitativa das amostras e dos padrões indicou que o material calcinado a partir de  $400^{\circ}\text{C}$  já corresponde à ferrita NiZn estequiométrica com ordenação evidente.

#### 4.5-Medidas Mössbauer

As medidas Mössbauer aqui apresentadas foram obtidas em geometria de transmissão utilizando-se uma fonte de  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$  e transdutor Wissel. Os desvios isoméricos referem-se sempre ao Fe natural, à temperatura ambiente. Nas figuras de espectros Mössbauer, os pontos indicam os dados experimentais, a linha contínua representa o ajuste teórico e as linhas tracejadas (vermelhas) e pontilhadas (azuis) referem-se aos subespectros dos sítios (A) e [B], respectivamente.

Os espectros Mössbauer à temperatura ambiente (RT) da amostra não calcinada e das amostras calcinadas entre  $300$  e  $1350^{\circ}\text{C}$  são mostrados na Figura 4.6 (representados em relação à fonte de Rh), juntamente com as distribuições de campos magnéticos hiperfinos resultantes dos ajustes teóricos. Da figura, é evidente o colapso do campo magnético hiperfino devido ao comportamento superparamagnético de amostras com tamanhos menores das partículas ferrimagnéticas da ferrita NiZn (subespectros (a)-(c)), decorrente dos diferentes tratamentos térmicos empregados (vide Tabela 4.3). Tal aspecto será discutido detalhadamente mais adiante.

Para as amostras não calcinada e calcinada a  $300^{\circ}\text{C}$ , os espectros foram ajustados a uma única distribuição de campos magnéticos hiperfinos ( $B_{\text{HF}}$ ), apenas para permitir uma visualização da evolução desses parâmetros, uma vez que esses ajustes não têm significado físico. No espectro da amostra calcinada a  $400^{\circ}\text{C}$  inicia-se a formação de um sexteto, sendo este ainda ajustado a uma única distribuição de  $B_{\text{HF}}$ , enquanto que nas amostras calcinadas em temperaturas a partir de  $500^{\circ}\text{C}$  ( $D > 25\text{ nm}$ , Tabela 4.3), os sextetos ferrimagnéticos são mais

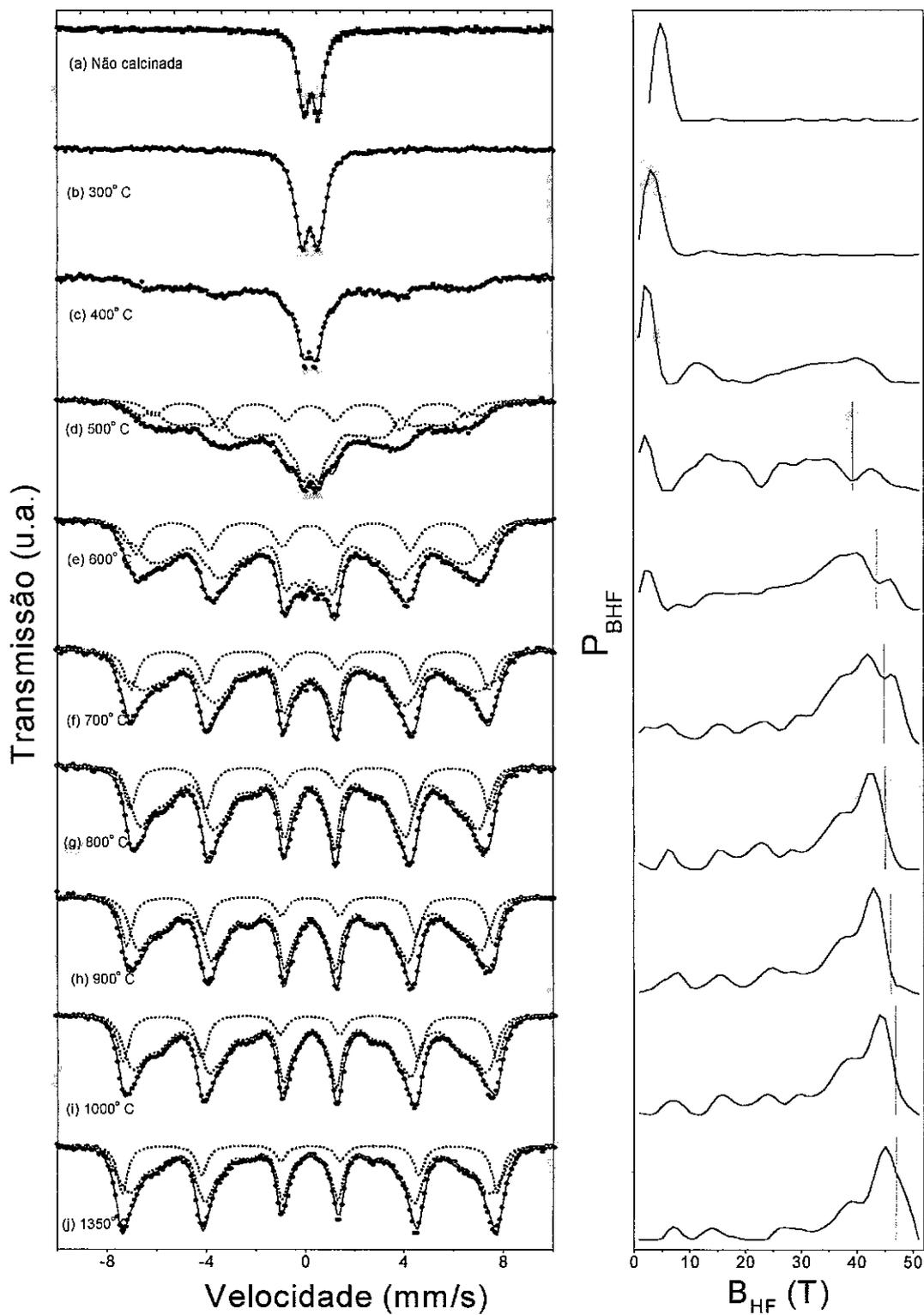


Figura 4.6 - Espectros Mössbauer, obtidos à temperatura ambiente, das amostras de ferrita NiZn, e suas respectivas distribuições de campo magnético hiperfino,  $P_{BHF}$ . As barras vermelhas indicam o valor de  $B_{HF}(A)$ .

evidentes e os espectros foram ajustados utilizando-se um sexteto referente aos íons de  $\text{Fe}^{3+}$  nos sítios tetraédricos, Fe(A), e uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos referente aos íons de  $\text{Fe}^{3+}$  nos sítios octaédricos, Fe[B] [15].

Os espectros magnéticos das ferritas NiZn poderiam ainda ter sido ajustados usando-se dois sextetos magnéticos com linhas largas ( $\Gamma_B > \Gamma_A$ ), como proposto por Morrish et al. [19], Daniels e Rosencwaig [15] e Chatterjee et al. [36]. Dolling e Cook [87,88] ajustaram espectros de ferrita NiZn utilizando duas distribuições de  $B_{\text{HF}}$ , uma para cada um dos sítios A e B, resultando em uma distribuição correspondente ao sítio A simétrica e estreita, enquanto que a distribuição correspondente ao sítio B resultou bastante larga. No trabalho de Arshed e co-autores [25], observa-se o ajuste a um sexteto, referente ao sítio tetraédrico, e a 5 sextetos referentes aos sítios octaédricos, para as ferritas  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Apesar das diferentes abordagens, o importante é observar que, em todos os casos, os átomos de Fe(A) apresentam  $B_{\text{HF}}(\text{A})$  bastante regular, ao contrário do que ocorre nos sítios B. Este fato decorre da diferença dos ambientes magnéticos experimentados pelos íons de Fe dos sítios tetraédricos (ocupados por  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ) e octaédricos (ocupados por  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ). As interações de troca entre os íons Fe(A) e Fe[B], A-B, dominam aquelas interações entre os íons de Fe do mesmo sítio (A-A, B-B), como visto no item 2.2. Então, a presença de Fe (magnético) e de Zn (não magnético) distribuídos aleatoriamente nos sítios tetraédricos, resulta em sítios B com diferentes números de vizinhos Fe(A), e conseqüentemente em diferentes valores de  $B_{\text{HF}}[\text{B}]$  [87].

Os sítios A, por outro lado, apresentam apenas vizinhos magnéticos em [B], de modo que a variação do ambiente vizinho ao Fe(A) é menor. A largura de linha utilizada para ajustar os subspectros referentes aos sítios tetraédricos variou de 0,55 mm/s (para partículas maiores) a 0,80 mm/s (para partículas menores). Estes valores, considerados altos para ajustes de espectros Mössbauer de materiais cristalinos, além do efeito térmico, são devido à existência de uma certa variação no ambiente vizinho aos íons de ferro dos sítios A, pela presença de Zn no próprio sítio (interação A-A).

Os espectros (RT) das amostras não calcinada e calcinadas a 300 e 400° C apresentaram os seguintes parâmetros Mössbauer: desvio isomérico (IS) igual a 0,36 ( $\pm 0,02$ ) mm/s e campos magnéticos hiperfinos médios  $B_{\text{HF}}$  igual a 3,4, 3,7 e 19,1 ( $\pm 0,4$ ) T, respectivamente. Para as outras amostras (subspectros (d) a (j)), os ajustes realizados conforme acima descrito, resultaram em IS (A) igual a 0,34 ( $\pm 0,03$ ) mm/s, IS (B) igual a 0,38

( $\pm 0,03$ ) mm/s,  $\Delta Q$  próximo de zero para os dois sítios, que são valores característicos da ferrita Ni e Zn [15]. Os campos magnéticos hiperfinos (de pico e médio), listados na Tabela 4.9, estão de acordo com resultados publicados anteriormente para as ferritas NiZn nanométricas [89]. A relação entre as áreas dos sítios B e A aqui encontrada foi da ordem de 3. Este valor indica que a distribuição de íons de  $Fe^{3+}$  nos sítios A e B é coerente com a distribuição de cátions  $(Zn_yFe_{1-y})[Ni_{1-y}Fe_{1+y}]O_4$  para  $y$  igual a 0,5 [19].

A Figura 4.7 mostra os espectros Mössbauer das amostras não calcinada e calcinadas a 300, 400 e 1350° C, obtidos à 100 K. Para as duas primeiras amostras há apenas uma pequena variação dos espectros com relação às medidas à temperatura ambiente. Para os pós com tamanho médio de partículas maior ou igual a 20 nm ( $T_{cal} \geq 400^\circ C$ , Tabela 4.3), já a 100 K a relaxação superparamagnética é muito reduzida, embora não sejam atingidos os valores de volume [19]. Os valores de  $B_{HF}$  para estas amostras estão indicados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9- Valores dos campos magnéticos hiperfinos  $B_{HF}(A)$ ,  $B_{HF}[B]_{médio}$  e  $B_{HF}[B]_{pico}$  ( $\pm 0,3$  T), resultantes dos ajustes dos espectros Mössbauer das amostras de ferrita NiZn apresentados nas Figura 4.6 (RT) e 4.7 (100 K).

$T_{cal}$ (°C)	$B_{HF}$ (T) (RT)			$B_{HF}$ (T) (100 K)		
	$B_{HF}(A)$	$B_{HF}[B]_{pico}$	$B_{HF}[B]_{médio}$	$B_{HF}(A)$	$B_{HF}[B]_{pico}$	$B_{HF}[B]_{médio}$
0	3,4*			3,8*		
300	3,7*			4,6*		
400	19,1*			48,9	47,0	45,1
500	39,2		22,6	NM		
600	43,5	40,0	33,6	NM		
700	44,8	42,0	37,7	NM		
800	45,0	43,0	37,4	NM		
900	46,0	43,5	37,3	NM		
1000	46,8	44,0	39,1	NM		
1350	46,9	45,0	43,0	49,5	49,0	48,0
<i>Bulk**</i>	48,0	49,0				

NM = não medido

\* medida ajustada por um único subspectro

\*\* Ref. [15,92]

A evolução dos valores médios dos campos magnéticos hiperfinos relativos aos átomos de Fe nos sítios A e B,  $B_{\text{HF}}(\text{A})$  e  $B_{\text{HF}}[\text{B}]_{\text{médio}}$ , em função da temperatura de calcinação, pode ser observada na Figura 4.8. Verifica-se que os íons de ferro nos sítios A e B apresentam diferente comportamento da relaxação superparamagnética, como esperado. Os subspectros ferrimagnéticos correspondentes aos sítios tetraédricos resolvem-se mais rapidamente com o aumento da temperatura de calcinação do que aqueles correspondentes aos sítios octaédricos, em acordo com os resultados de Uen e Tseng [90]. Os valores de campo magnético hiperfino aqui atingidos são próximos aos valores de *bulk* para os sítios A (48 T), e mais distantes para os sítios B (49 T) [15,91].

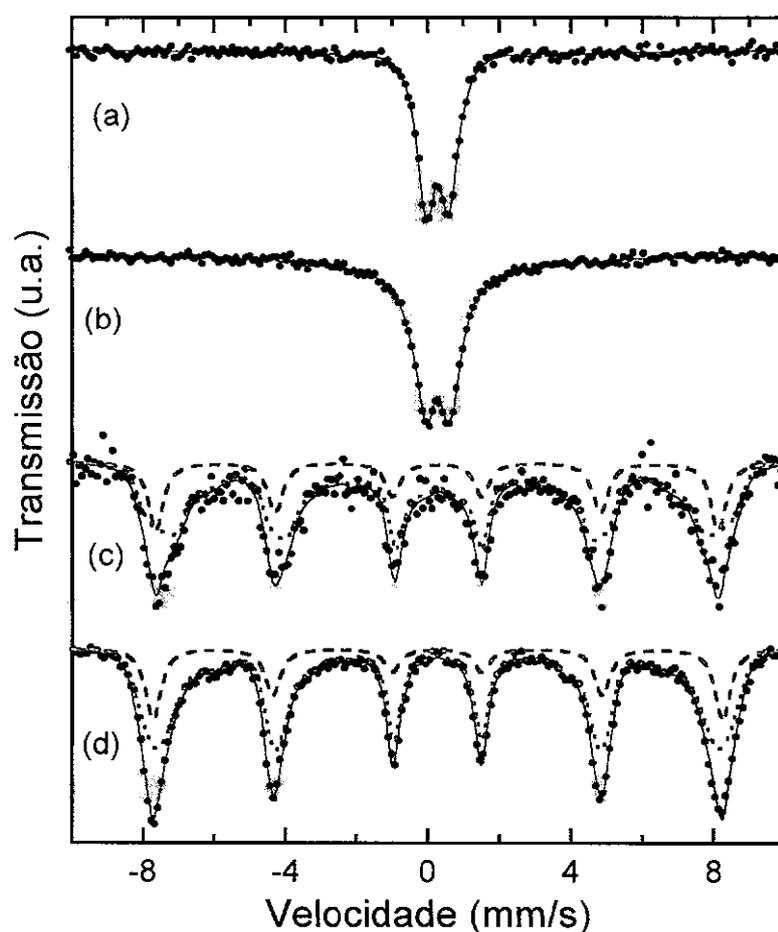


Figura 4.7- Espectros Mössbauer, à 100 K, das amostras de ferrita de Ni e Zn (a) não calcinada, e calcinadas a (b) 300° C, (c) 400° C e (d) 1350° C.

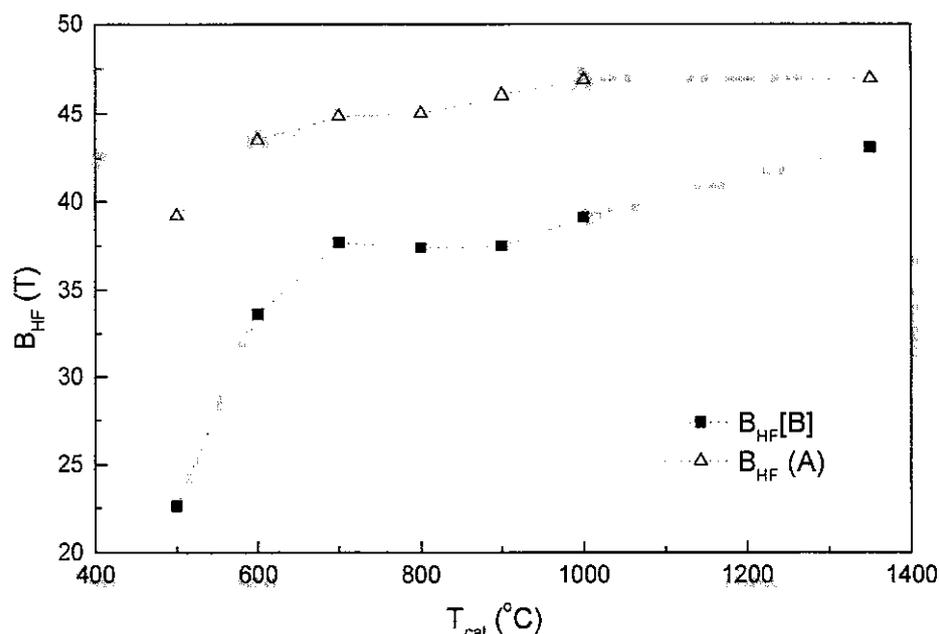


Figura 4.8- Variação dos campos magnéticos hiperfinos médios  $B_{HF}$  (A) e  $B_{HF}$  [B], em função da temperatura de calcinação das amostras de ferrita NiZn, obtidos à temperatura ambiente

Resumindo, a espectroscopia Mössbauer mostrou o superparamagnetismo do material estudado a temperatura ambiente, especialmente daquelas amostras com diâmetro de partículas abaixo de 40 nm. A 100 K, as amostras com  $D \geq 20$  nm apresentaram espectros ferrimagnéticos. Os parâmetros Mössbauer encontrados são característicos da ferrita  $NiZnFe_2O_4$ .

#### 4.6- Medidas de magnetometria

As medidas de magnetometria de amostra vibrante (VSM) foram realizadas à 300 K, 80 K e 4,2 K sob um campo aplicado de até 10 kOe, em um magnetômetro de amostra vibrante EG&C Princeton (Instituto de Física da UFMG). Os parâmetros magnéticos obtidos foram coercividade ( $H_c$ ), magnetização de saturação ( $M_{sat}$ ) e remanência ( $M_r$ ). No entanto, apenas os resultados referentes à  $M_{sat}$  e à  $H_c$  são apresentados aqui, uma vez que estes são os parâmetros básicos que identificam os materiais magnéticos [13]. Além disso, a remanência não apresenta uma dependência direta com o tamanho de partículas do material, como já observado em trabalhos anteriores [24].

A Figura 4.9 mostra as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado, obtidas à 300 K, para as amostras calcinadas a 400, 600, 800 e 900° C. Estas são curvas de histerese típicas de materiais magnéticos moles, com baixas coercividade e remanência e que são magnetizados sob a ação de baixos campos magnéticos.

Os valores de coercividade e de magnetização de saturação medidos são mostrados na Tabela 4.10 e representados graficamente em função do tamanho médio de partículas na Figura 4.10. Na Fig. 4.10-a verifica-se claramente o aumento da magnetização de saturação em função do aumento do tamanho médio de partículas (ou temperatura de calcinação).

Na literatura básica sobre magnetismo [16], considera-se que a magnetização de saturação é um parâmetro magnético intrínseco, não dependendo, portanto, do tamanho de partículas do material. No entanto, em trabalhos realizados por Morrish e Haneda [92-95] sobre sistemas de óxidos magnéticos como  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , foi constatado que a

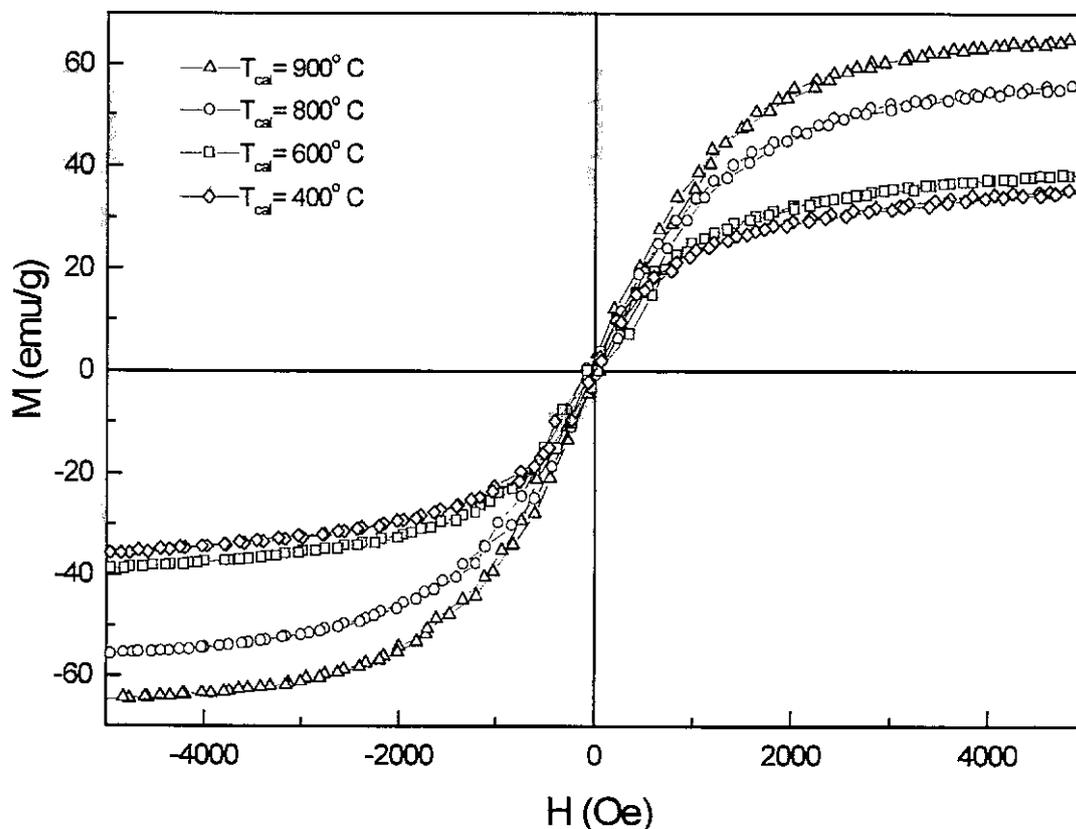


Figura 4.9- Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado, obtidas à 300 K, para amostras de ferrita NiZn calcinadas à 400, 600, 800 e 1000° C.

magnetização de saturação decresce em materiais constituídos de partículas ultrafinas. Segundo estes autores, tal fato ocorre devido à estrutura magnética não colinear de materiais magnéticos na superfície das partículas, ou seja, nessa região os momentos magnéticos não permanecem totalmente alinhados na direção do campo magnético externo. Sendo assim, quanto maior a relação área superficial:volume da partícula, maior a contribuição da não colinearidade e menor a magnetização de saturação do material. Em temperaturas maiores, além deste primeiro fator, existe também o efeito térmico influenciando o comportamento dos momentos magnéticos, diminuindo a magnetização das partículas mais finas.

A coercividade é o parâmetro magnético mais sensível às variações da microestrutura [16]. Na Figura 4.10-b, verifica-se que a 4,2 K o efeito térmico é muito pequeno e abaixo de  $D = 40$  nm não ocorre variação significativa da coercividade. Comportamento semelhante ocorre nos pós com diâmetro médio de partículas maior do que 90 nm, para as três temperaturas de medida. Observa-se que, a 300 e a 100 K, com a redução do tamanho das partículas,  $H_c$  aumenta, passa por um máximo em torno de  $D = 40$  nm, e tende a zero. Este

Tabela 4.10- Valores de coercividade  $H_c$  ( $\pm 3$  Oe) e de magnetização de saturação  $M_{sat}$  ( $\pm 2$  emu/g) obtidos pelas medidas de VSM à 300 K, 100 K e 4,2 K, para as amostras de ferrita NiZn.

$T_{cat}$ ( $^{\circ}$ C)	300 K		100 K		4,2 K	
	$H_c$ (Oe)	$M_{sat}$ (emu/g)	$H_c$ (Oe)	$M_{sat}$ (emu/g)	$H_c$ (Oe)	$M_{sat}$ (emu/g)
300	2	13	-	-	-	-
400	13	40	140	54	386	63
500	20	41	-	-	-	-
600	40	43	235	59	391	65
700	87	55	280	72	390	71
800	67	63	100	78	128	80
900	60	67		-	-	-
1000	40	80	72	92	70	99

(Obs.:  $1 \text{ Oe} = (10^3/4\pi) \text{ A/m}$ ,  $1 \text{ emu/g} = 1 \text{ A.m}^2/\text{Kg}$ ).

comportamento ocorre porque o mecanismo pelo qual a magnetização do material varia é diferente de uma faixa de tamanho para outra, como mostrado na curva teórica da Figura 4.11 e explicado a seguir [16,96].

Em escalas submicrométricas, a principal variação na magnetização do material ocorre na estrutura de domínios e paredes de domínios [97]. Os domínios são pequenas

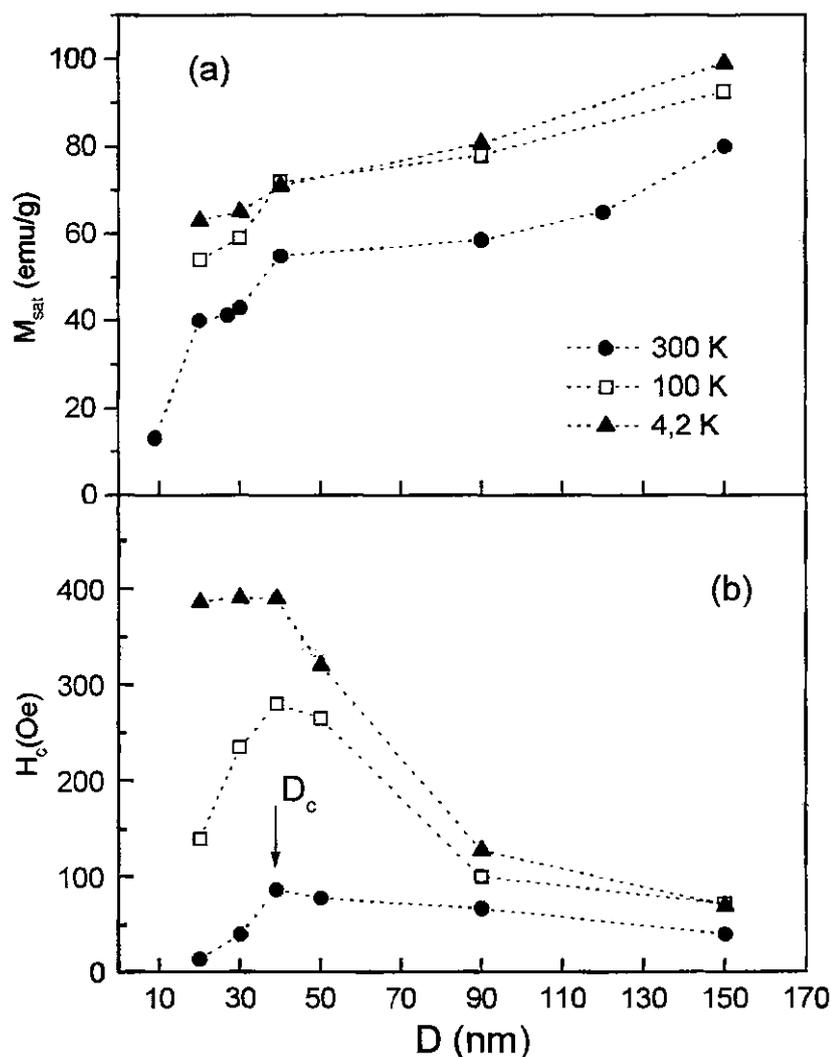


Figura 4.10- Coercividade ( $H_c$ ) e magnetização de saturação ( $M_{sat}$ ) em função do diâmetro médio ( $D$ ) das partículas de ferrita NiZn, obtidas a 300 K, 100K e a 4,2 K. A seta indica o diâmetro crítico  $D_c$ , como discutido no texto. (Obs.: a amostra com  $D = 50$  nm não faz parte desta série de experimentos, tendo sido obtida nos estudos preliminares, e foi apresentada nesta figura para fins de confirmação do ponto máximo).

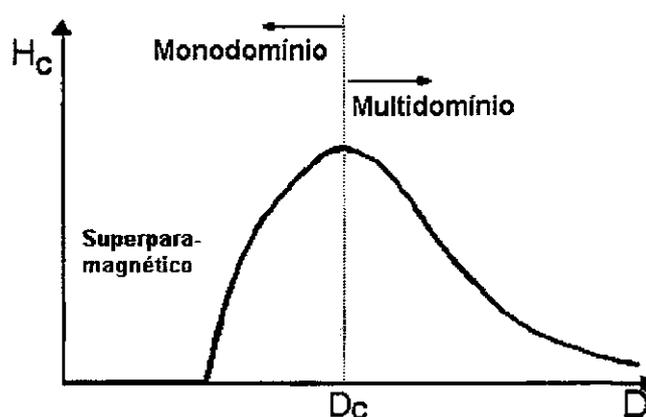


Figura 4.11- Curva teórica de  $H_c$  versus  $D$ , indicando as regiões de monodomínio e multidomínio de sistemas magnéticos.

regiões no interior das quais os momentos magnéticos são alinhados na mesma direção, e que formam-se espontaneamente de modo a diminuir a energia total do sistema. Na fronteira entre dois domínios, a energia é minimizada com a formação de uma camada, denominada parede de domínio [13,16].

Em partículas maiores (multidomínios) a formação de paredes de domínio é favorável energeticamente e a magnetização reversa ocorre pelo movimento de paredes de domínios. Com o aumento de  $D$  a coercividade diminui, devido à redução da força que fixa as paredes de domínio à superfície das partículas quando a relação área superficial/ volume diminui [23]. Diminuindo-se o tamanho de partículas até um determinado tamanho crítico  $D_c$ , a formação de paredes de domínio torna-se energeticamente desfavorável e as partículas passam a ter um único domínio, sendo denominadas *monodomínios*. Em monodomínios, todos os momentos magnéticos estão alinhados e giram ao mesmo tempo sob um campo aplicado, como um momento “gigante” [4]. A magnetização das partículas com tamanho menor ou igual a  $D_c$  varia pela rotação de spins, que requer alta energia, resultando em alta coercividade. Abaixo de  $D_c$ , com a diminuição do tamanho de partícula, os spins são fortemente afetados pelas flutuações térmicas, os sistemas tornam-se superparamagnéticos, e  $H_c$  tende a zero.

A variação da temperatura de medida de VSM resulta na modificação expressiva dos parâmetros magnéticos, como evidenciado na Figura 4.12 pelas curvas de histerese da amostra calcinada a  $400^\circ\text{C}$ . A forte dependência das propriedades magnéticas com a temperatura é devido ao efeito da energia térmica atuando na agitação dos momentos magnéticos, como já

mencionado. Para amostras com partículas de maiores dimensões, a variação das curvas de histerese em função da temperatura é menos acentuada.

Na Figura 4.13, observar-se a superposição das curvas de magnetização versus campo aplicado/ temperatura de medida, obtidas a 100 K e a 300 K, para a amostra calcinada a 400° C. Esta superposição indica que a amostra nestas duas temperaturas são superparamagnéticas [16,98]. A 4,2 K tal fato não ocorre mais, mostrando que a amostra é ferrimagnética nessa temperatura.

Comparando-se este resultado com aquele obtido na espectroscopia Mössbauer, onde a 100 K a amostra calcinada a 400° C não é mais superparamagnética, verifica-se que os resultados não são concordantes. Esta diferença ocorreu porque os tempos de medida (“janela”),  $\tau_i$ , das duas técnicas são diferentes.

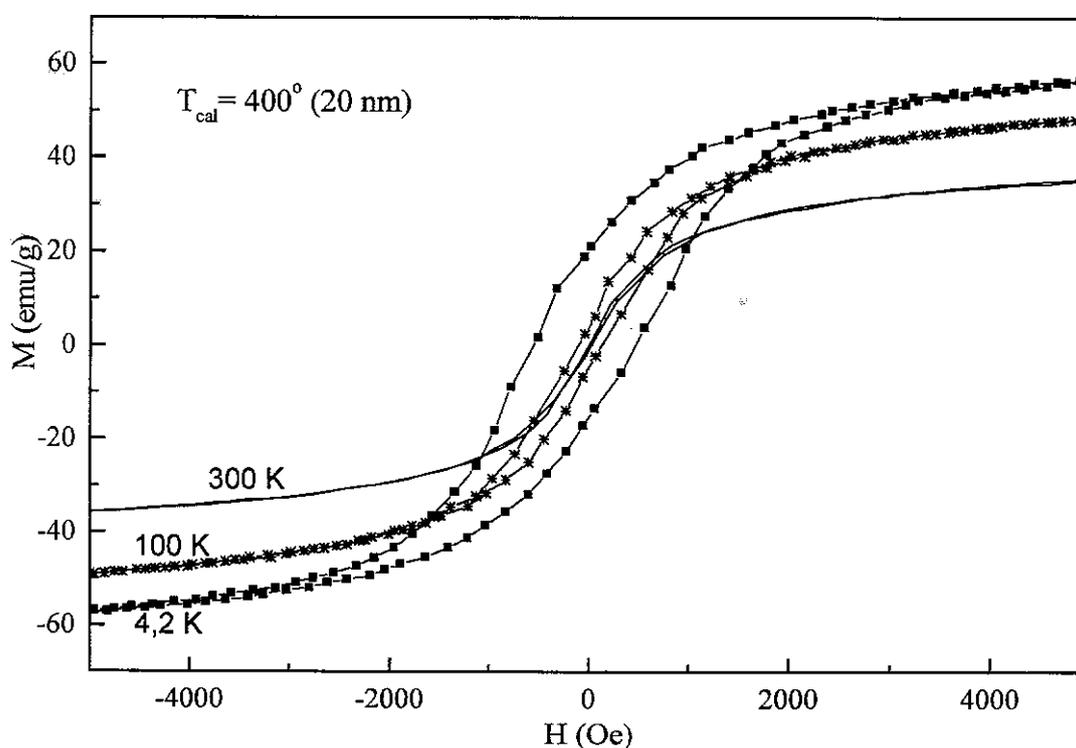


Figura 4.12- Curvas de magnetização versus campo magnético aplicado, medidas a 300, 100 e 4,2 K, para a amostra de ferrita NiZn calcinada a 400° C (D= 20 nm).

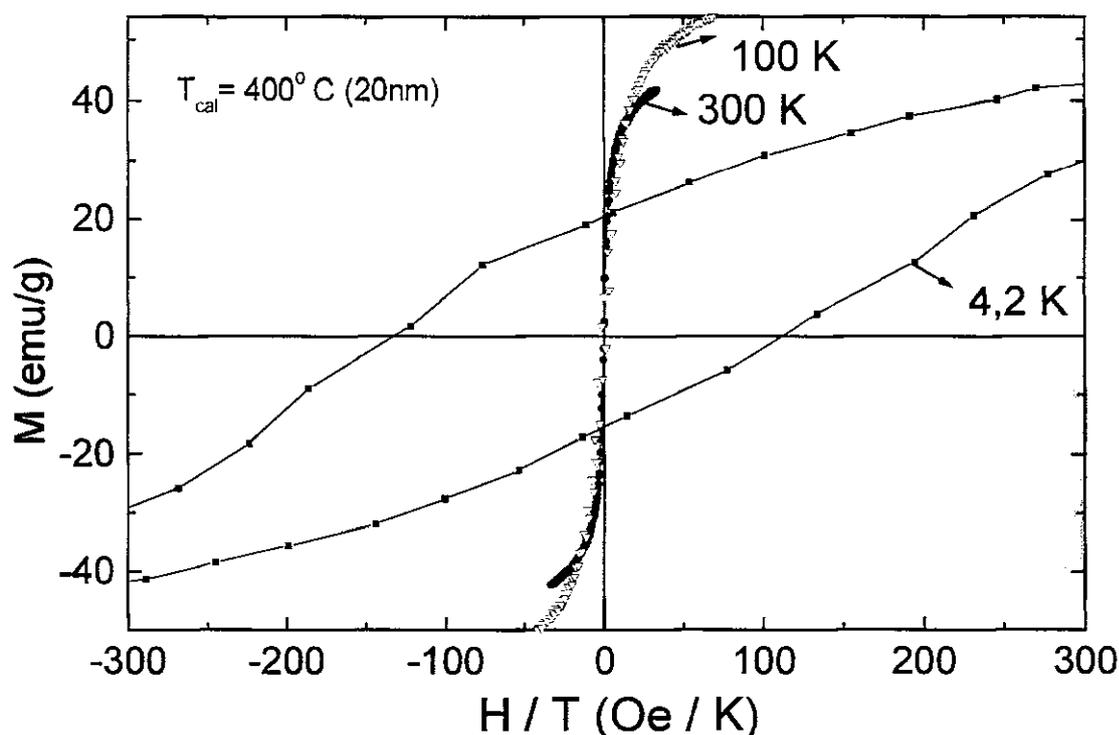


Figura 4.13- Magnetização ( $M$ ) versus campo magnético aplicado/ temperatura de medida ( $H/T$ ), para a amostra de ferrita NiZn calcinada a  $400^\circ\text{C}$  ( $D=20\text{nm}$ ), obtidas a  $4,2\text{ K}$ ,  $100\text{ K}$  e  $300\text{ K}$ .

Para o conjunto de experimentos visto até agora, o fenômeno do superparamagnetismo foi observado sob três aspectos: variação de tamanho de partículas, variação da temperatura de medida e variação da técnica de medida. É pertinente, então, uma discussão mais detalhada sobre este fenômeno [4,99], como a seguir.

Considerando um conjunto de partículas monodomínios, a energia ( $\Delta E$ ) necessária para que a para magnetização reversa ocorra é dada por

$$\Delta E = KV \quad (4.4),$$

sendo  $K$  a constante de anisotropia magnética e  $V$  é o volume de cada partícula. O termo anisotropia magnética significa que as propriedades magnéticas dependem da direção em que foi aplicado o campo magnetizante, em relação aos eixos cristalinos do material. Nos materiais nanoestruturados, o tipo mais comuns de anisotropia é a magnetocristalina, que favorece energeticamente o alinhamento da magnetização através de uma direção cristalográfica

específica, chamada eixo fácil [13]. Em um material, flutuações devido à energia térmica ocorrem continuamente em escala microscópica. Se partículas de monodomínio são pequenas o suficiente para que  $KV$  seja superado pela energia térmica, na ausência de um campo aplicado ocorre espontaneamente uma desmagnetização do material, em um determinado tempo  $\tau$ . O comportamento de desalinhamento dos momentos magnéticos devido ao efeito térmico é chamado superparamagnetismo ou relaxação superparamagnética, como dito anteriormente.

O tempo de relaxação superparamagnética ( $\tau$ ) é geralmente descrito pela relação de Arrhenius, considerando que as interações entre as partículas sejam negligenciáveis, dada por:

$$\tau = \tau_0 \exp(KV/k_B T) \quad (4.5)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzman e  $T$  é a temperatura da amostra.  $\tau_0$  depende do campo aplicado, do volume da partícula e da magnitude de  $K$ , mas geralmente pode ser considerado como uma constante ( $\tau_0 \cong 10^{-9}$  s), uma vez que o comportamento de  $\tau$  é determinado pelo exponencial [47].

Observa-se que, como a temperatura e o volume estão no termo exponencial, o valor de  $\tau$  é fortemente dependente destes parâmetros, e estes são inversamente proporcionais entre si. Assim, o superparamagnetismo desaparecerá se partículas de um certo tamanho forem resfriadas a uma determinada  $T$ , ou quando o tamanho de partículas, em uma temperatura fixa, aumentar a um certo  $D$ .

Outro fator a se considerar é o tempo de medida do instrumento [4]. Uma mesma amostra apresenta diferentes efeitos de relaxação superparamagnética quando analisados por instrumentos com diferentes tempos de medida  $\tau_i$ . Para cada instrumento, existe uma temperatura de bloqueio,  $T_B$ , acima da qual as características ferri- ou ferromagnéticas desaparecem, dada por:

$$T_B = KV / k_B \ln(\tau_i/\tau_0) \quad (4.6).$$

Os tempos de medida são  $\tau_{EM} \cong 10^{-8}$  s e  $\tau_{VSM} \cong 10$  s, explicando as diferenças entre os resultados de espectroscopia Mössbauer e VSM, já citadas.

## 4.7- Pastilhas de ferrita NiZn

Como já mencionado no início do Capítulo 4, além do até aqui apresentado, foram estudadas ainda algumas amostras de ferrita NiZn compactadas e tratadas a 900° C por 2 h. As pastilhas foram preparadas com o objetivo de se obter o material de estudo na forma final próxima à de uma possível aplicação. A utilização de tratamento térmico a temperaturas mais baixas é condizente com um objetivo atual e compatível com métodos não convencionais de obtenção de materiais cerâmicos avançados. A temperatura empregada foi escolhida com base na literatura [78,100,101]. A seguir, são apresentados os resultados referentes às pastilhas de ferrita NiZn, assim como a comparação dos mesmos com aqueles relativos às amostras na forma de pó.

### 4.7.1- Preparação e determinação de fases e diâmetro de partículas

As pastilhas de ferritas NiZn foram preparadas misturando-se aos pós, produzidos por coprecipitação, 2,5 % de álcool polivinílico dissolvido (PVA), usado com a função de ligante. A compactação das pastilhas foi realizada em uma prensa automática utilizando uma pressão de 5.000 Kg/cm<sup>2</sup>, por 5 s. As dimensões finais dos corpos cerâmicos prensados foram de aproximadamente 11 mm de diâmetro por 3 mm de espessura. O tratamento térmico a 900° C foi realizado em um forno tipo mufla (Lavoisier -402D), a uma taxa de aquecimento de 6° C/min.

As pastilhas preparadas foram caracterizadas de forma semelhante à dos pós. DRX das amostras tratadas a 900° C identificou ferrita NiZn como a única fase presente, como ilustrado na Figura 4.14, para uma pastilha preparada a partir do pó calcinado a 300° C. O diâmetro médio de partícula das amostras, como calculados a partir de DRX, é mostrado na Tabela 4.11.

Através do tratamento térmico, ocorreram variações significativas na estrutura do material, como pode ser observado nas curvas de densidade (a) e variação de massa e de volume (b), apresentadas em função da temperatura de calcinação do material de partida (Figura 4.15). Os valores de densidade observados são comparáveis aos encontrados por Kumar et al., para ferrita NiZn sinterizada em condições semelhantes [102].

O tratamento térmico do material calcinado em temperaturas menores resultou em perdas de massa e contrações mais altas, como esperado. A densidade das pastilhas, como determinadas por picnometria de mercúrio, diminuiu com o aumento do tamanho de partículas, como apresentado na Figura 4.15-a, exceto no caso da amostra não calcinada inicialmente, que possuía ainda em sua estrutura subprodutos voláteis, advindos do processo de coprecipitação. Qualitativamente, as amostras calcinadas acima de 700° C não apresentaram boa compactação. Fica evidente, então, a importância do tratamento térmico antes da sinterização para que haja um controle maior sobre a contração do produto final, que é um problema presente no processo de fabricação de peças a partir de métodos de coprecipitação.

Para aplicações destes materiais, é necessário a combinação de alta densidade e baixa contração, devendo-se fazer um estudo do valor ideal destas duas variáveis em função das propriedades mecânicas requeridas.

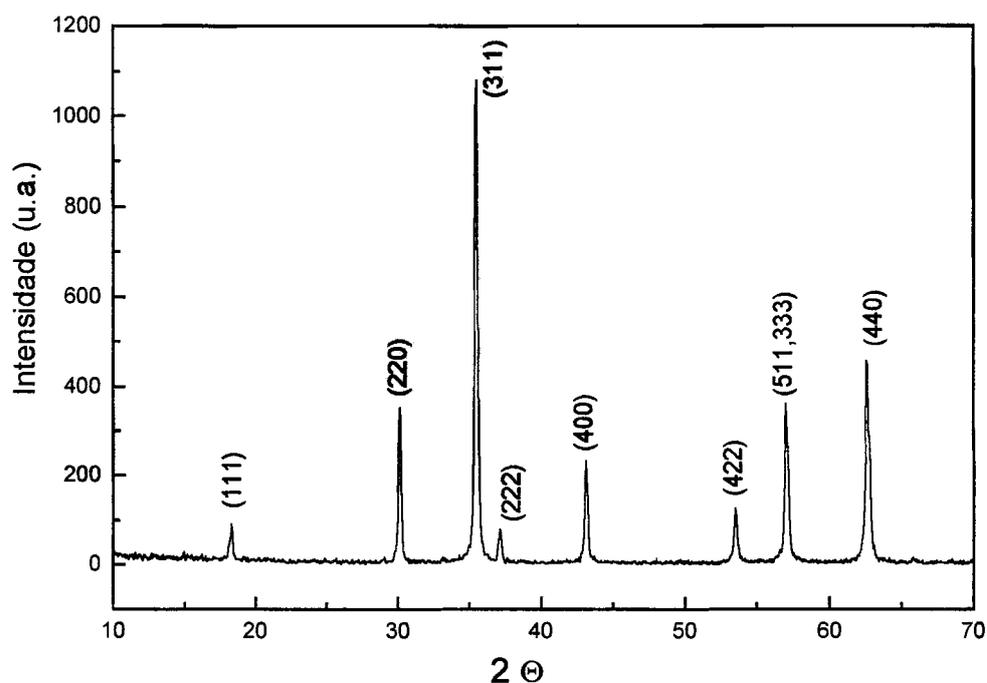


Figura 4.14- Difratograma de raios X da pastilha de ferrita NiZn tratada a 900° C, preparada a partir do pó calcinado a 300° C.

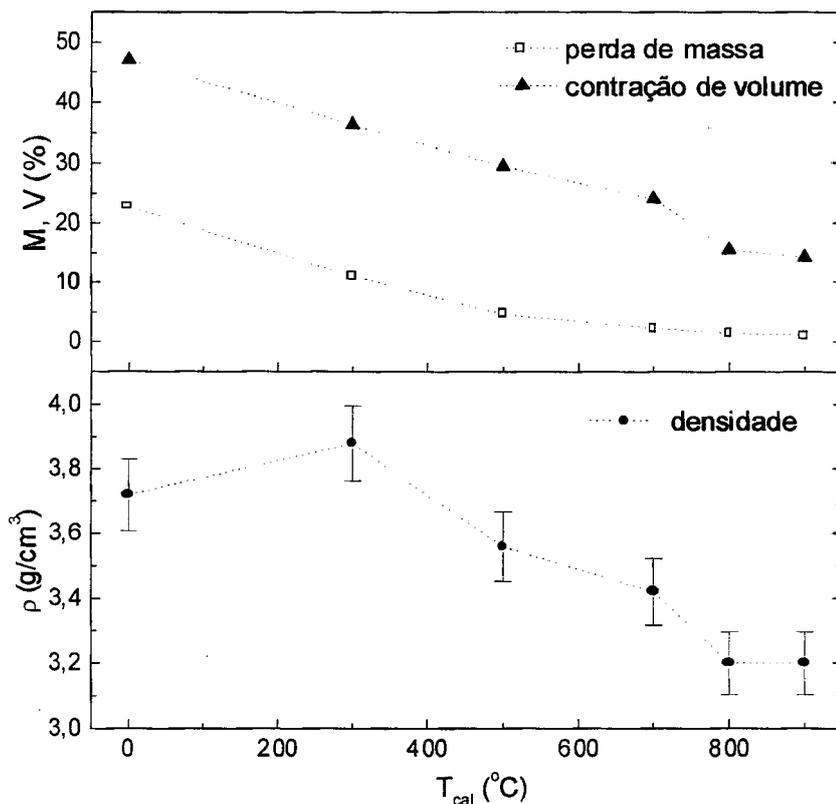
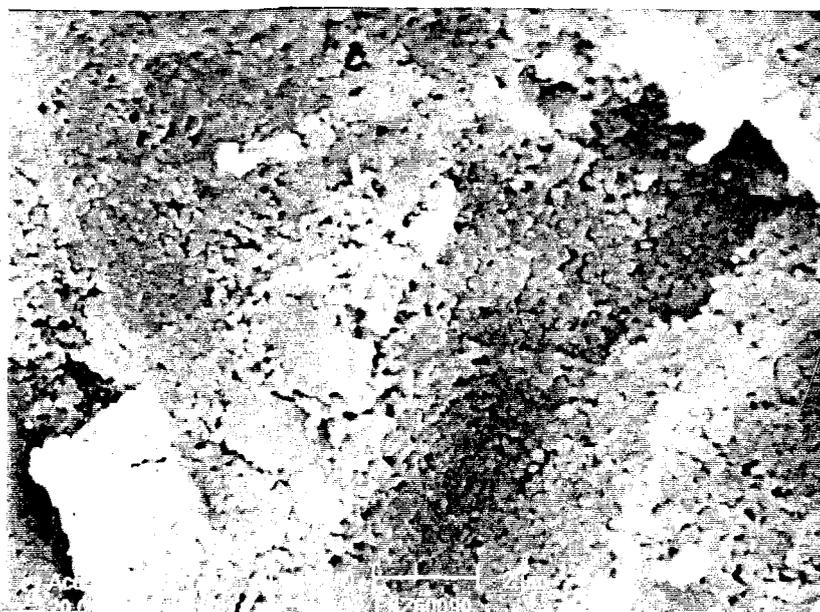


Figura 4.15- Variação (a) de massa ( $\Delta M/M$ ) e de volume ( $\Delta V/V$ ) e (b) massa específica ( $\rho$ ) em função da temperatura de calcinação ( $T_{cal}$ ), das pastilhas de ferrita NiZn tratadas a 900° C, preparadas a partir de pós calcinados a diferentes temperaturas.

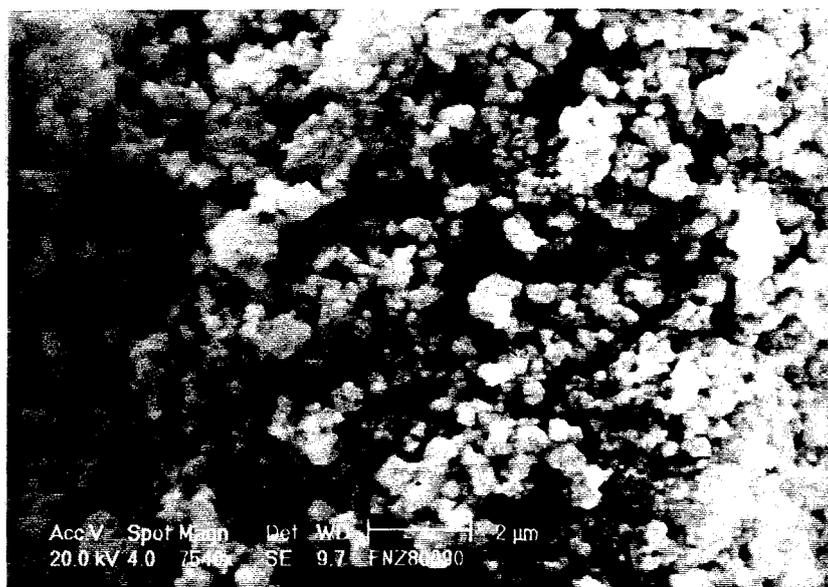
Tabela 4.11- Valores de diâmetro médio de partículas ( $D \pm 5$  nm), de variação do volume ( $\Delta V/V$ ) e da massa ( $\Delta M/M$ ), antes e depois do tratamento térmico a 900° C, e massa específica ( $\rho \pm 0,1$  g/cm<sup>3</sup>) das pastilhas de ferrita NiZn preparadas a partir dos pós calcinados a diferentes temperaturas ( $T_{cal}$ ).

$T_{cal}$ (°C)	0	300	400	500	600	700	800	900
D (nm)	87	99	110	111	108	117	118	127
$\Delta V/V$ (%)	47,0	36,4	-	29,4	-	24,0	-	14,2
$\Delta M/M$ (%)	22,8	11,1	-	4,6	-	2,3	-	1,1
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	3,7	3,9	-	3,6	-	3,4	-	3,2

As diferenças microestruturais de amostras com tamanho inicial de partículas diferentes são ilustradas nas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) apresentadas na Figura 4.16.



(a)



(b)

Figura 4.16- MEV das pastilhas tratadas a 900° C, preparadas a partir dos pós calcinados a (a) 500° C e (b) 800° C.

#### 4.7.2- Medidas Mössbauer

Medidas de espectroscopia Mössbauer (RT) das pastilhas de ferrita NiZn resultaram em espectros magnéticos, ajustados com um sexteto, referentes aos íons  $\text{Fe}^{3+}$ (A), com largura de linha entre 0,5 e 0,6 mm/s, e uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos referentes aos íons  $\text{Fe}^{3+}$ (B). Os espectros das pastilhas preparadas a partir dos pós calcinados a 300 e a 700° C são mostrados na Figura 4.17. Esta série de amostras apresentou valores de desvio isomérico e desdobramento quadrupolar semelhantes aos dos pós. Os valores de  $B_{\text{HF}}$  dos sítios A e B são mostrados na Tabela 4.12, onde verifica-se a pequena variação desse parâmetro, em coerência com a variação de tamanho de partículas apresentada.

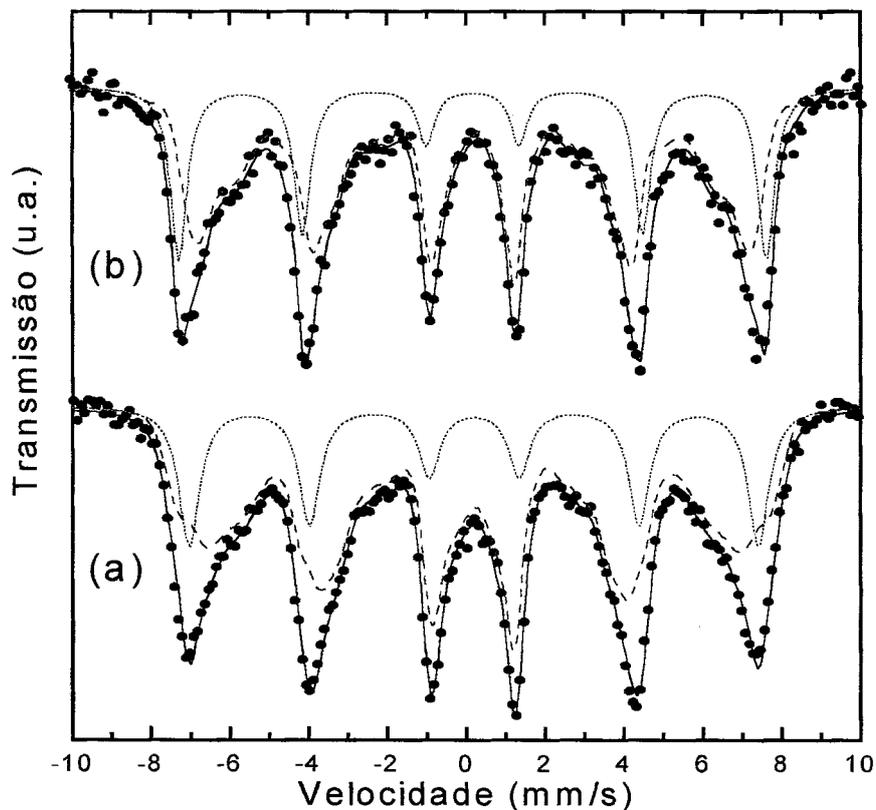


Figura 4.17- Espectros Mössbauer, obtidos à temperatura ambiente, das pastilhas tratadas a 900° C, preparadas a partir dos pós calcinados (a) a 300° C e (b) a 700° C.

Tabela 4.12- Campos magnéticos hiperfinos  $B_{HF}(A)$ ,  $B_{HF}[B]_{pico}$  e  $B_{HF}[B]_{médio}$  ( $\pm 0,3$  T), obtidos à temperatura ambiente, das pastilhas de ferrita NiZn tratadas a  $900^\circ$  C, preparadas a partir dos pós calcinados a diferentes temperaturas ( $T_{cal}$ ).

$T_{cal}$ ( $^\circ$ C)	$B_{HF}(A)$ (T)	$B_{HF}[B]_{pico}$ (T)	$B_{HF}[B]_{médio}$ (T)
0	45,3	43,6	37,3
300	46,2	44,0	39,0
500	46,2	43,7	38,6
700	46,3	44,2	40,0
900	46,4	44,2	40,0

#### 4.7.3- Medidas de magnetometria

Os parâmetros  $M_{sat}$  e  $H_c$  das pastilhas de ferrita NiZn, obtidos à 300 K, estão indicados na Tabela 4.13 e representados graficamente em função da temperatura de calcinação do pó na Figura 4.18. Nesta figura, estão representados também  $M_{sat}$  e  $H_c$  dos pós, mostrando a evolução destes parâmetros com a o tratamento térmico final. Observa-se que a magnetização de saturação é praticamente constante para as pastilhas preparadas a partir dos pós calcinados a  $T_{cal} \geq 400^\circ$  C (Figura 4.18-a), e que os valores alcançados são comparáveis aos da literatura para amostras obtidas pelo processo convencional e tratadas em temperaturas acima de  $1200^\circ$  C, por 15 h [103]. Este resultado indica que os efeitos térmicos e a não colinearidade dos momentos magnéticos na superfície das partículas não afetam significativamente a magnetização de saturação das amostras com  $D \geq 110$  nm (vide Tabela 4.11).

Tabela 4.13- Magnetização de saturação  $M_{sat}$  ( $\pm 2$  emu/g), e coercividade  $H_c$  ( $\pm 3$  Oe), a 300 K, das pastilhas de ferrita NiZn tratadas a  $900^\circ$  C, preparadas a partir dos pós calcinados a diferentes temperaturas ( $T_{cal}$ ).

$T_{cal}$ ( $^\circ$ C)	300	400	500	600	700	800	900
$M_{sat}$ (emu/g)	59	71	71	70	70	71	71
$H_c$ (Oe)	58	59	61	62	67	65	47

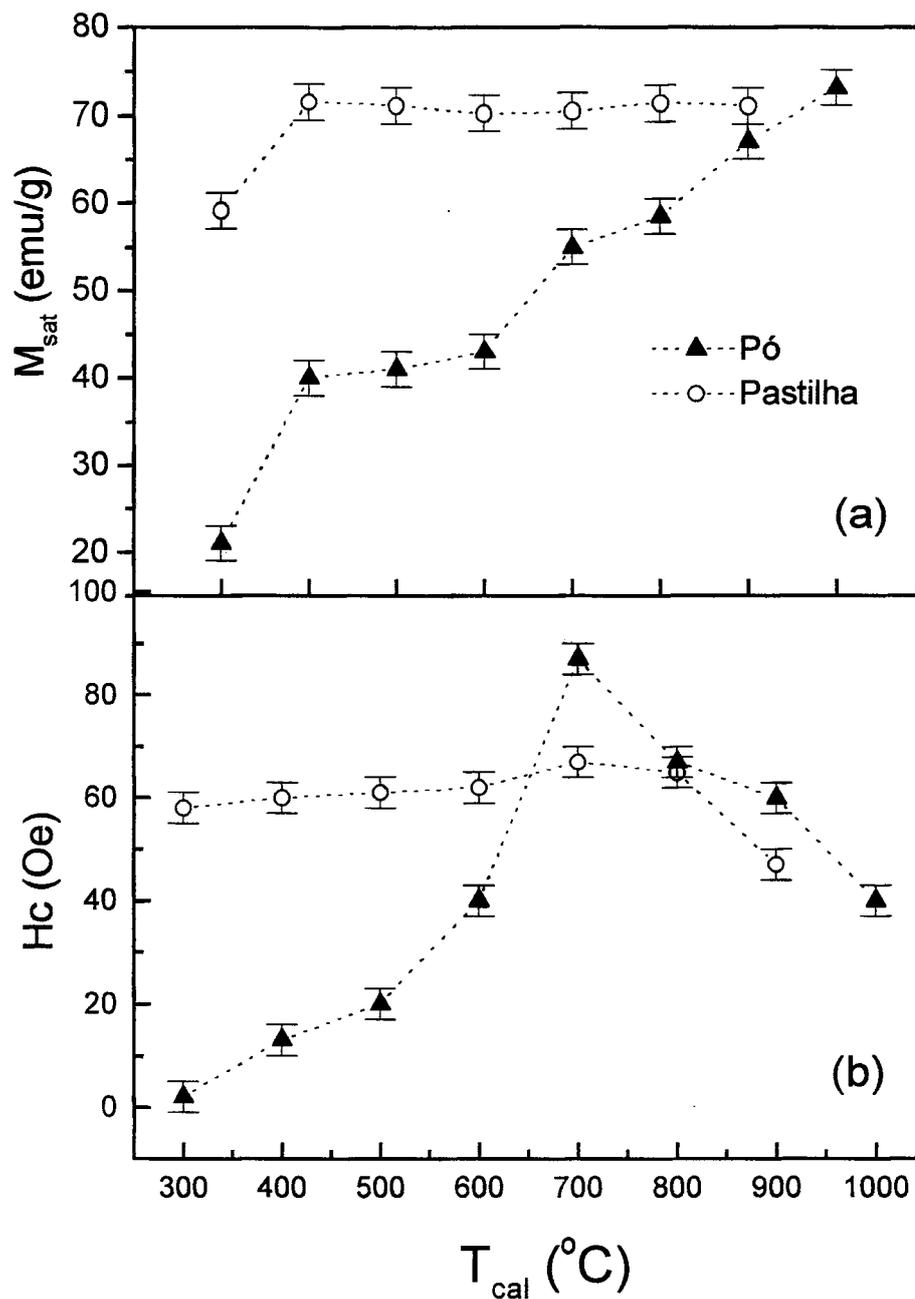


Figura 4.18- Magnetização de saturação  $M_{sat}$  (a) e coercividade  $H_c$  (b), a 300 K, em função da temperatura de calcinação dos pós, dos pós calcinados a diferentes temperaturas e das pastilhas de ferrita NiZn tratadas a 900° C.

Através da Figura 4.18-b, nota-se que o valor de coercividade máximo obtido das pastilhas é menor do que o  $H_c$  máximo dos pós. Este resultado é devido, ao aumento do tamanho de partículas durante o tratamento térmico das pastilhas, observando-se que estas possuem valores de  $D$  que encontram-se na região de multidomínios.

Para as pastilhas, verifica-se a diminuição da coercividade daquelas preparadas a partir dos pós calcinados acima de 700° C, como esperado. Abaixo deste valor de calcinação, as mesmas apresentam  $H_c$  praticamente constante. Neste caso, além da influência do tamanho de partículas, é possível que ocorra a influência da densidade do material. Bogdanovich [104] constatou uma grande dependência entre a coercividade e a porosidade de materiais altamente porosos, de modo que  $H_c$  decresce com a densificação do material. Um melhor entendimento da coercividade apresentada pelas pastilhas de ferrita NiZn exigiria uma caracterização precisa da microestrutura (porosidade e crescimento de grãos), o que está fora do escopo deste trabalho.

## Parte II

### Sólido granular: Ferrita NiZn – SiO<sub>2</sub>

A segunda parte deste trabalho teve como objetivo a investigação da síntese, por processamento sol-gel, e da correlação entre as propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas ferrimagnéticas de ferrita NiZn embebidas em matriz não magnética de sílica, (NiO)<sub>0,5</sub>(ZnO)<sub>0,5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, sistema a partir daqui referido como ferrita-sílica. Foi dada ênfase ao estudo da variação da fração volumétrica de ferrita na matriz de sílica, e também à variação do tamanho médio das nanopartículas de ferrita. Além disso, foi investigada a influência do tratamento térmico nas propriedades de amostras compactadas de ferrita-SiO<sub>2</sub>, com fração volumétrica nominal de ferrita igual a 52%. Antes da apresentação dos resultados aqui obtidos, são discutidos brevemente sólidos granulares e processamento sol-gel. As principais técnicas de caracterização aqui utilizadas foram difração e fluorescência de raios X, espectroscopia Mössbauer e magnetometria de amostra vibrante, já mencionadas na Parte I.

## 5- Ferrita- SiO<sub>2</sub>

### 5.1- Sólidos magnéticos granulares

Na primeira parte deste trabalho, foram investigadas as propriedades magnéticas das ferritas puras, onde as partículas magnéticas estão em contato direto umas com as outras. Verificou-se naquele caso a variação das propriedades em decorrência dos diferentes diâmetros de partículas. No entanto, além das variações devido ao tamanho, as interações entre as partículas magnéticas também interferem nas propriedades do sistema. Pelecky e Rieke [47] apresentaram uma classificação das nanopartículas magnéticas, com base nas morfologias nanoestruturadas, de modo a enfatizar os mecanismos físicos responsáveis pelo comportamento magnético.

Como mostrado esquematicamente na Figura 5.1, em um extremo estão os sistemas de partículas isoladas, com diâmetros em nanoescala (*Tipo A*), e no outro extremo estão os materiais em volume, *tipo D*, em que uma fração significativa (> 50%) do mesmo volume é composto por contornos de grãos e interfaces. Um exemplo do *tipo A* são os ferrofluidos, no qual moléculas de surfactante promovem a separação das partículas. Um material como a ferrita pura estudada na Parte I deste trabalho é um exemplo do *tipo D*.

Formas intermediárias incluem partículas ultrafinas, com uma morfologia “caroço-casca” (*core-shell*) (*Tipo B*), ou um nanocompósito, em que dois materiais quimicamente diferente são combinados, o *tipo C*. Nesse último tipo, estão incluídos os chamados sólidos magnéticos granulares, do qual faz parte o sistema estudado nesta etapa do trabalho.

Os sólidos magnéticos granulares (SMG) são sistemas constituídos de nanopartículas magnéticas embebidas e uniformemente dispersas em um meio isolante ou metálico imiscível

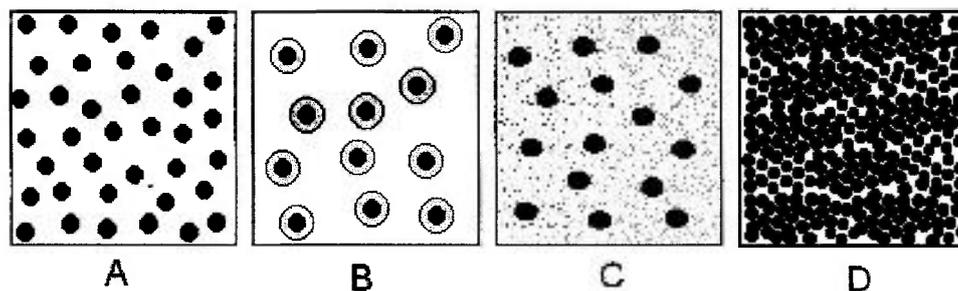


Figura 5.1- Representação esquemática dos diferentes tipos de nanoestruturas magnéticas.

[4,97]. Nesse tipo de material, além das variações nas propriedades magnéticas, a matriz confere maior estabilidade química e resistência ao desgaste das partículas magnéticas. As características magnéticas dos SMG são determinadas por dois parâmetros principais: a fração volumétrica ( $x$ ) e o diâmetro médio ( $D$ ) das partículas magnéticas.

A Figura 5.2 representa, esquematicamente, a variação da fração volumétrica em um SMG. Em sistemas com baixos valores de  $x$  as partículas magnéticas são isoladas e, neste caso, observa-se o comportamento magnético típico de monodomínios e o fenômeno associado de superparamagnetismo [4]. Acima de determinado valor de  $x$ , geralmente próximo a 50%, denominado fração de percolação  $x_p$ , inicia-se a conectividade entre as partículas magnéticas. Para altos valores de  $x$  há, então, a formação de uma rede contínua de partículas conectadas e as propriedades magnéticas de volume são recuperadas.

A partir dos valores de  $x$  e de  $D$  outras características estruturais dos sólidos granulares, relevantes nas propriedades magnéticas e de magnetotransportes, podem ser relacionadas. Considerando a situação ideal, onde as partículas são esféricas, monodispersas e uniformemente distribuídas no meio isolante, pode-se calcular o número de partículas magnéticas por volume ( $n$ ), pela relação:  $n = 0,25 x / (D/2)^3$ . A distância ( $d$ ) partícula-partícula (de centro a centro) é obtida por:  $d = (16/x)^{1/3} (D/2)$ .

Para um SGM, através do controle desses dois parâmetros ( $x$  e  $D$ ) é possível obter-se uma grande variação na forma da curva de histerese do material, como mostrado por Estournes et al. [98] para o sistema Ni-SiO<sub>2</sub>, e Liou e Chien [105] para Fe-SiO<sub>2</sub>. Essa característica dos SMG é importante tecnologicamente para aplicações em sistemas de gravação magnética. Materiais utilizados como meio de gravação magnética (como exemplificado no item 2.3) possuem um ciclo de histerese intermediário entre os magnetos moles (curva de histerese estreita) e duros (curva de histerese retangular), apresentando coercividade e remanência suficientemente grandes para reter a informação contida no campo de gravação, porém menores do que nos ímãs permanentes, para permitir que a informação seja apagada [41].

Na literatura, existe um grande número de trabalhos envolvendo ferro metálico e compostos de ferro em matriz de sílica [106-111], devido à sua utilidade como meio de gravação magnética, e um número razoável de trabalhos em SMG envolvendo níquel ou óxido de níquel [52,98,112], utilizados como catalisadores. A obtenção, caracterização e aplicações de sólidos granulares compostos por ferritas são relativamente pouco exploradas, destacando-se nesta área os resultados de Chacravorty et al [36,37]. Estes autores analisaram os sistemas

ferrita NiZn/SiO<sub>2</sub> e ferrita NiZn/ B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obtidos por sol-gel, utilizando variações de temperatura de tratamento térmico, aplicadas a um único valor de fração volumétrica (~33%).

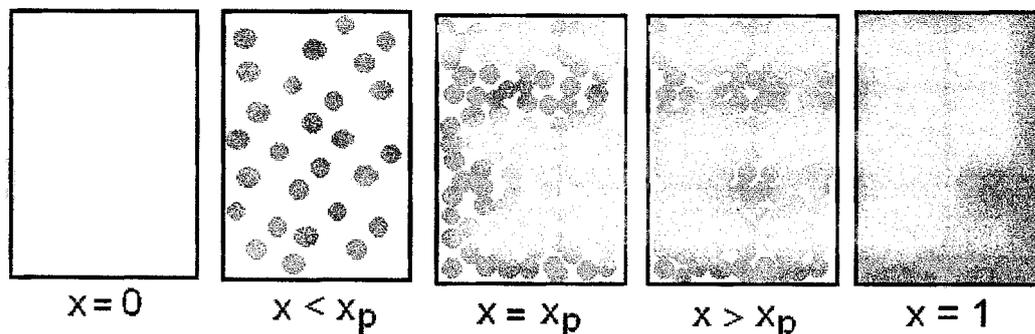


Figura 5.2- Representação esquemática da variação da fração volumétrica  $x$ , passando pela fração de percolação  $x_p$  [4].

## 5.2- Processamento sol-gel

Diferentes processos podem ser utilizados na obtenção de sólidos magnéticos granulares. Tais materiais são preparados principalmente por deposição (por evaporação ou *sputtering*) e tratamento térmico de multicamadas, moagem de alto impacto, evaporação em atmosfera inerte e processamento sol-gel. Utilizamos aqui o método sol-gel para a obtenção dos nanocompósitos ferrita-SiO<sub>2</sub>.

O método sol-gel, por definição, envolve a preparação de um sol, gelificação (ou gelação) do sol e remoção do solvente [113]. Neste método, partículas coloidais (1-100 nm de diâmetro) são inicialmente formadas em solução, pela hidrólise de um composto organometálico ou um sal inorgânico. Este sistema constitui um sol, que pode ser definido como uma dispersão de partículas sólidas num meio líquido. Em concentrações adequadas, estas partículas se ligam em cadeias formando redes tridimensionais rígidas e de estrutura porosa, preenchidas com a fase líquida. Esta rede é denominada gel. As várias etapas de um processamento sol-gel [10,114,115] são abordadas a seguir.

### (a) Produção do sol

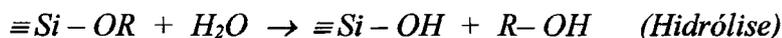
O sol é obtido pela mistura de um precursor, de um solvente e de um catalisador. Os precursores para a preparação do sol consistem de um elemento metálico rodeado por vários ligantes, que podem ser sais inorgânicos, como nitratos, cloretos e sulfatos, ou alcóxidos

metálicos, mais comumente utilizados neste processo. Os alcóxidos são compostos de composição geral  $M(OR)_n$ , onde M é metal de valência n e R é um radical alquil ( $C_nH_{n+2}$ ). O solvente, geralmente a água ou um álcool, é de extrema importância para as reações que ocorrem durante a gelificação. A adição de um ácido ou uma base tem como função acelerar as reações da gelificação e de influenciar a morfologia e tamanho médio dos poros, uma vez que a distribuição das cargas superficiais nos colóides são alteradas pela sua presença [116,117].

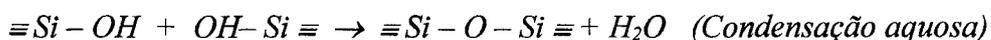
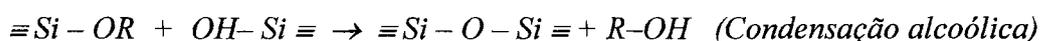
Esta etapa determina a viabilidade técnica do processo, pois é determinante no custo do processo. Obviamente, um reagente de partida caro resultará num produto caro.

### (b) Formação do gel

A formação do gel a partir de um precursor alcóxido ocorre pelas reações de hidrólise e condensação. Na utilização de alcóxidos de silício, como  $Si(OR)_4$ , onde R pode ser  $CH_3$ ,  $C_2H_5$  ou  $C_3H_7$ , em presença de água inicia-se a gelificação através da seguinte equação [113]:



A reação de hidrólise ocorre sucessivamente até a substituição completa de (OR) por (OH). As reações de condensação, que muitas vezes se iniciam antes da hidrólise completa do alcóxido, levam à formação de ligações (Si - O - Si) e de moléculas de água e de álcool, segundo as equações abaixo:



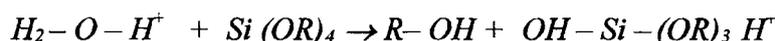
Os diversos grupos ( $\equiv Si - O - Si \equiv$ ) formados interagem em reações de policondensação, resultando em uma rede de interconectada de  $SiO_2$ . As moléculas de água e de álcool formadas durante a gelação permanecem nos poros da rede. Esta etapa é caracterizada pelo aumento da viscosidade do meio [115].

A transição sol-gel, (a) para (b), é crítica quanto à forma e tamanho de partícula e homogeneidade do produto final. A razão  $H_2O/Si(OR)_4$ , assim como a temperatura da síntese alteram as taxas de reação de hidrólise e condensação. O catalisador, no entanto, é determinante na cinética destas reações. Uma concentração maior de catalisador aumenta a velocidade de hidrólise e de condensação. E para uma mesma concentração, a velocidade de

hidrólise é maior para os meios ácidos do que para os meios básicos, ao contrário do que ocorre com a taxa de condensação.

Essas variações da relação taxa de hidrólise/ taxa de condensação ( $k_h/k_c$ ) resultam em produtos com propriedades estruturais muito diferentes, devido à formação de cadeias ramificadas ( $k_h/k_c$  pequeno, meio básico) ou grande número de partículas de pequenas dimensões, formando cadeias lineares ( $k_h/k_c$  grande, meio ácido).

Sob condições ácidas, utilizadas neste trabalho, a hidrólise ocorre através de um mecanismo eletrofílico, seguindo a equação mostrada abaixo [115]:



Neste caso, o grupo de ataque ( $H^+$ ) é carregado positivamente, atraindo um monômero que possui mais grupos OR (carregados negativamente). Dessa forma, o monômero  $Si(OR)_4$  é mais rapidamente hidrolisado do que aqueles já parcialmente substituídos, sendo a reação dos grupos OR restantes progressivamente mais lenta. Isso significa que as reações de condensação provavelmente ocorrerão antes da hidrólise completa do monômero, formando um polímero de baixa densidade, com poucas ligações cruzadas.

As reações de policondensação continuam ocorrendo durante horas ou dias, na etapa denominada envelhecimento, aumentando a rede interconectada e diminuindo a porosidade do gel.

### (c) Tratamento térmico

Após a formação do gel, deve-se remover os subprodutos das reações e obter um produto estável química e mecanicamente. Isto é feito geralmente através da elevação da temperatura, nas etapas de secagem, estabilização (calcinação) e densificação (sinterização).

Durante a secagem do gel, ocorre a remoção do líquido contido nos poros, resultando na contração do material. Geralmente o gel é considerado seco quando não ocorre perda de massa com o aumento do tempo de exposição sob determinada temperatura de secagem.

A calcinação promove a remoção dos grupos orgânicos e de água adsorvida química ou fisicamente. A área superficial aumenta quando os orgânicos são evaporados, abrindo novos microporos.

A sinterização promove a densificação do produto final através da variação da forma e do tamanho dos poros e das partículas, como mencionado, no item 2.5, sobre o processo de

coprecipitação. A estrutura altamente porosa do gel, com área superficial muito grande, favorece a sinterização em temperaturas relativamente baixas.

Nestas etapas de tratamento térmico, as taxas de aquecimento e de resfriamento são críticas quanto à formação de trincas, à quantidade e ao tamanho de poros presentes e à contração do material, influenciando diretamente na resistência mecânica e em outras características do produto [118], como propriedades óticas e mecânicas por exemplo. Este controle é particularmente importante no caso de obtenção de monolitos.

O método sol-gel mostra-se efetivo na produção de cerâmicas com aplicações diversas como biomateriais, catalisadores, dispositivos eletrônicos e cerâmicas nucleares. Permite a obtenção de materiais na forma de filmes, fibras, pós ultrafinos e monolitos, puros ou em combinação com outros materiais, formando compósitos, o que aumenta a versatilidade de aplicações deste método [119,120].

Entretanto, deve ser notado que algumas desvantagens deste método, como alto custo, toxidez dos alcóxidos, contração do material durante o processamento e tempo longo de processamento, limitam ainda a utilização do método sol-gel em escala industrial [113].

### **5.3- Obtenção de compósitos via sol-gel**

Os compósitos obtidos via sol-gel podem ser formados a partir de alcóxidos, como no caso da sílica/ alumina [117], de soluções de sais inorgânicos, como na obtenção de liga ferro/ cobre [121], ou ainda utilizando-se solução de sal e alcóxido como na formação de  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  [122].

Na área das cerâmicas magnéticas nanoestruturadas, este método é extremamente útil na pesquisa de sólidos granulares constituídos de partículas magnéticas (óxidos ou metais) em matrizes não magnéticas, como os óxidos de ferro ou ferro metálico em sílica estudados por Silva [123] e Ping [110] e os compósitos ferrita/ sílica estudados por Chacravorty [36,37] como citados no item 5.3. Nos compósitos magnéticos, as matrizes mais comumente utilizadas são a sílica e a alumina, devido às propriedades tecnologicamente importantes ( por exemplo na indústria eletrônica e em catálise), como alta dureza, resistência aos meios quimicamente agressivos e área superficial elevada.

As matrizes empregadas são freqüentemente consideradas como material inerte, tendo simplesmente o papel de dispersar o material magnético. No entanto, podem ocorrer interações

partículas/ matriz durante a síntese do compósito. Essas interações são exemplificadas no trabalho de J.-Ping e H. Le acima citado, onde, durante a obtenção do compósito Fe-SiO<sub>2</sub>, constatou-se, sob determinadas condições de síntese, a formação de uma segunda fase contendo ferro, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> [110]. Também na obtenção de magnetita em matrizes de sílica e de alumina, a partir de sais e de óxidos, estudada por Rangel e Galembeck [124], verificou-se que a presença da sílica dificultou a hidrólise do sal de ferro, impedindo a formação da magnetita. Entretanto, no sistema magnetita-alumina não foi observada qualquer interação entre a matriz Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e as partículas magnéticas.

## 6-Ferrita NiZn - SiO<sub>2</sub> / Resultados e Discussão

### 6.1- Processamento sol-gel de ferrita-SiO<sub>2</sub>

O primeiro passo para a obtenção do SMG de ferrita NiZn foi a escolha da matriz, sílica ou alumina que, como mencionado, são as matrizes mais utilizadas nestes compósitos. Portanto, antes da descrição dos experimentos utilizando a matriz de sílica, será apresentada resumidamente a investigação realizada na tentativa de obtenção do compósito ferrita-alumina.

O procedimento de obtenção do compósito ferrita NiZn-matriz ocorreu mediante as seguintes etapas: preparação da solução precursora para a obtenção da ferrita NiZn, preparação do sol para a obtenção da matriz, mistura das duas soluções, gelação, secagem e tratamento térmico.

A solução precursora da ferrita NiZn foi obtida a partir da mistura das soluções aquosas de nitratos de Fe, Ni e Zn (os mesmos empregados na obtenção da ferrita NiZn pura, item 4.1) nas proporções de Fe:Ni:Zn iguais a 2:0,5:0,5. A mistura foi feita à temperatura ambiente, sob agitação constante por 0,5 h. A relação nitratos/ água foi mantida constante e igual a 500 g/l.

#### a) Matriz de alumina

A preparação do sol precursor da alumina iniciou-se com a dissolução em água deionizada do alcóxido isopropóxido de alumínio (MERCK), C<sub>9</sub>H<sub>21</sub>AlO<sub>3</sub> (pó), e a adição do catalisador ácido nítrico (MERCK, 68%). Foram testadas diversas condições de preparação do sol, baseadas nos trabalhos extensivos de Yoldas [119,125] e Oréfice [117], variando-se as proporções molares ácido/ alcóxido (entre 0,03/1 e 0,1/1) e água/ alcóxido (entre 50/1 e 100/1), e a temperatura de mistura (RT e 80° C).

Após 30 minutos de agitação, adicionou-se ao sol a solução de nitratos, na proporção adequada para formar a ferrita-alumina com fração volumétrica de ferrita igual a 35%, mantendo-se a agitação por mais 30 min. A gelação, observada pelo aumento da viscosidade do meio, iniciou-se à temperatura ambiente entre 10 e 48 h e foi completada através da secagem a 60° C, por 24 horas, ao ar. Após a secagem, o material resultante foi

calcinado em temperaturas entre 600 e 1000° C, por duas horas, sendo que o material em pó foi obtido através de moagem em gral.

A difração de raios X das diversas amostras mostrou que não houve a formação do produto desejado, nas condições testadas. Este resultado é ilustrado na Figura 6.1, que mostra o difratograma de uma amostra representativa deste conjunto de experimentos, calcinada a 1000° C. Tal difratograma pode ser comparado ao da amostra de ferrita NiZn obtido por coprecipitação, calcinado a 1000° C (vide item 4.2). Observa-se o deslocamento dos picos de difração do compósito com relação ao da ferrita pura. Este resultado e o parâmetro de rede obtido,  $a_0 = 8,37 \text{ \AA}$ , indicam que houve interação entre a matriz e a ferrita durante a reação, ocorrendo a formação da ferrita NiZnAl [126] e de outros óxidos dispersos em alumina.

Resultado semelhante ao anterior foi obtido utilizando-se nitrato de alumínio,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , como precursor da alumina, e hidróxido de sódio para promover a reação.

#### **b) Matriz de sílica**

A determinação das condições de obtenção do compósito ferrita NiZn-sílica teve como base os estudos extensivos apresentados por Hench e Wang [118] e por Brinker [113], sobre e a síntese de sílica pelo método sol-gel, e os resultados apresentados por Chatterjee e Chacravorty, envolvendo a obtenção, por este método, de compósitos de ferrita em sílica [36,37].

A preparação do sol precursor da sílica foi feita pela adição do alcóxido tetraetilortosilicato (TEOS- MERCK),  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (líquido), à solução aquosa de nitratos previamente preparada. Após 10 min de agitação, adicionou-se o catalisador ácido nítrico à mistura, mantendo-se a agitação constante por 45 minutos, em temperatura ambiente. Nos testes iniciais, a relação entre nitratos e TEOS foi fixada na proporção adequada para formar o compósito com 33% de ferrita.

Através da variação da proporção molar de ácido/ TEOS entre 0,01/1 e 0,1/1, ocorreram variações significativas no tempo de gelação do sol, que apresentou-se bastante elevado. Em alguns casos, passaram-se dias sem que houvesse variação aparente da viscosidade do meio. Para acelerar o processo, optou-se pela secagem do material em estufa a 60° C, por 24 h, após permanecer aproximadamente 8 h em repouso, à temperatura ambiente. O gel seco foi, então, calcinado a temperatura entre 600 e 1000° C, por duas horas, em atmosfera ambiente. O compósito em pó, foi obtido pela moagem do produto em gral.

Através dos resultados de difração de raios X, foi constatada a obtenção da ferrita NiZn na matriz de sílica amorfa. Na Figura 6.1, observa-se a coincidência das linhas de difração do composto ferrita-sílica (calcinado à 1000° C) e da ferrita pura. A partir dos resultados positivos obtidos com o TEOS, os experimentos foram concentrados no sistema ferrita-sílica.

Na preparação das amostras, as proporções nitratos/ H<sub>2</sub>O (500 g/l), ácido nítrico/ TEOS (0,07/1, em volume) e o tempo de calcinação (2 h) foram mantidos constantes. A relação nitratos/ TEOS variou de modo a se obter fração volumétrica de ferrita (nominal), entre 5% e 80%. Nestas condições, o pH das soluções foi mantido em torno de 1,5.

Na análise da influência das condições de calcinação no material obtido, constatou-se que abaixo de  $T_{cal} = 800^{\circ} C$  as amostras apresentaram-se pouco cristalinas, sendo que sua utilização, de certa forma, acarretaria em perda de informações de interesse nesta etapa do trabalho. A partir desse resultado, foram escolhidas temperaturas de calcinação iguais a 800° C, 1000° C e 1100° C. As amostras foram calcinadas a uma taxa de 10° C/min.

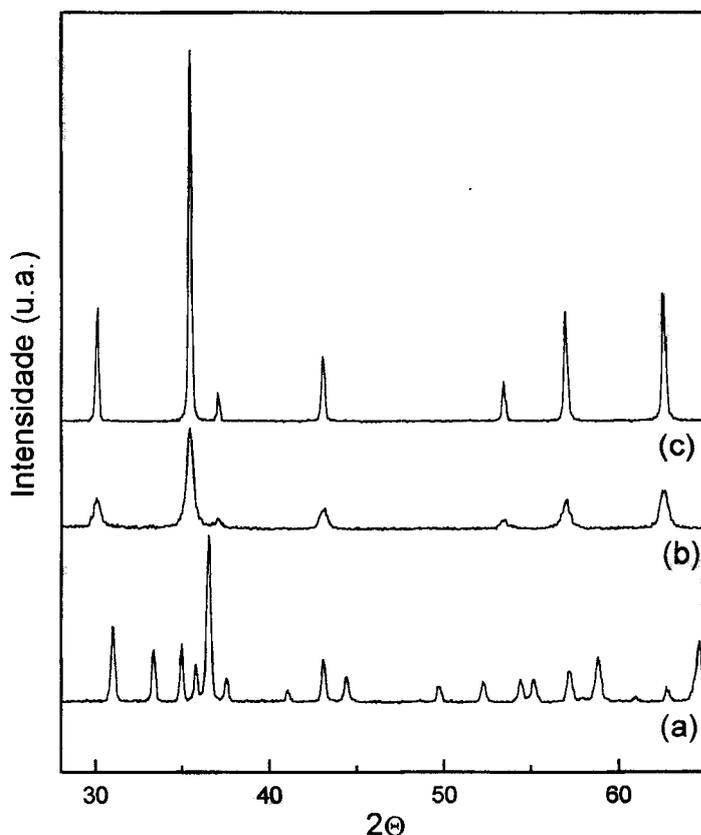


Figura 6.1- Difratomogramas de raios X das amostras preparadas por sol-gel a partir do alcóxido de alumínio (a), do TEOS (b) e da amostra de ferrita NiZn pura (c), calcinadas a 1000° C.

Nesses compósitos, a formação da sílica ocorreu segundo as reações de hidrólise e policondensação, mencionadas no item anterior (5.2). A ferrita NiZn foi obtida pela coprecipitação dos óxidos metálicos. Porém, ao contrário da coprecipitação da ferrita em meio básico (Parte I), onde observou-se o início da formação da ferrita NiZn mesmo sem o tratamento térmico, a formação da ferrita em sílica ocorreu em meio ácido. Nesse caso, a formação da ferrita ocorreu a partir dos hidróxidos formados mediante a elevação da temperatura. A hidrólise das soluções aquosas de nitratos de Ni, Zn e Fe (M), seguiu a reação geral [12]:



As partículas magnéticas provavelmente são localizadas nos poros da matriz, como determinado por Estournes [98], para o sistema NiO-SiO<sub>2</sub> obtido por processamento sol-gel.

## 6.2- Determinação do teor de ferrita em sílica

As proporções dos óxidos que compõem a ferrita e a relação entre a ferrita e a sílica foram obtidas através da fluorescência de raios X. As medidas indicaram valores adequados para a formação da ferrita Ni<sub>0,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, com variação de até 0,02 nas proporções molares do Fe, Ni e Zn. Em média, a relação ferrita-sílica apresentou um desvio de 5 % do valor nominal para amostras calcinadas a 800° C e, para aquelas calcinadas à 1000 e 1100° C não observou-se variação significativa na relação ferrita:sílica decorrente do tratamento térmico diferenciado, como pode ser visto na Tabela 6.1. No presente texto, os valores da fração volumétrica considerados são aqueles determinados para as amostras tratadas a 800° C.

Tabela 6.1- Valores de fração volumétrica de ferrita nominais e determinados por fluorescência de raios X, para as amostras calcinadas a 800, 1000 e 1100° C.

x (%)									
Nominal	5	11	17	25	33	43	53	62	81
determinado /T <sub>cal</sub> =800° C	6	12	16	25	34	41	52	63	78
T <sub>cal</sub> =1000° C	-	13	-	24	34	-	53	-	78
T <sub>cal</sub> =1100° C	-	12	-	25	32	-	53	-	79

### 6.3- Fases presentes e diâmetro das partículas de ferrita

Difratogramas de raios X das amostras de ferrita-sílica são mostrados na Figura 6.2. Para  $x = 6\%$ , verifica-se a presença da sílica amorfa (em  $2\theta \cong 20-23^\circ$ ), sem evidência de material cristalino presente [75]. Para  $12\% \leq x \leq 34\%$ , foram detectadas apenas ferrita NiZn e SiO<sub>2</sub>. Amostras com  $x \geq 41\%$  resultaram em pequena quantidade de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, além da ferrita NiZn, evidenciada pela presença do pico de DRX em  $2\theta$  igual a  $33,5^\circ$  [75], como indicado pela seta na Fig. 6.2. A variação na intensidade dos picos de difração reflete o aumento do teor de ferrita na matriz.

Resultados semelhantes foram obtidos para as amostras calcinadas à 1000 e 1100° C, sendo que, com a variação da temperatura de calcinação foi observada apenas a evolução da cristalinidade dos materiais, sem a variação das fases obtidas, como exemplificado nos difratogramas da amostra com  $x = 34\%$  (Figura 6.3).

As amostras de ferrita-sílica com  $x \geq 25\%$  e  $T_{cal} = 800^\circ \text{ C}$ ,  $x \geq 12\%$  e  $T_{cal} = 1000^\circ \text{ C}$ , e todas as amostras calcinadas a 1100° C, apresentaram parâmetro de rede calculado para a ferrita NiZn (vide item 4.2) entre 8,38 Å e 8,40 Å, próximos ao valor tabelado ( $a_o = 8,399 \text{ Å}$ ). As demais amostras, devido ao caráter pouco cristalino, apresentaram  $a_o$  distante do teórico.

A Figura 6.4 ilustra uma micrografia da amostra com 33% de ferrita, calcinada a 800° C, obtida por microscopia eletrônica de transmissão. É possível observar apenas o aglomerado de sílica envolvendo a ferrita, não havendo, portanto, condições de extrair resultados sobre o tamanho de partículas a partir desta micrografia. As técnicas de BET e de picnometria de He também não são apropriadas para analisar este tipo de amostra, uma vez que neste método não há distinção entre a ferrita e a sílica na determinação da área superficial e da densidade. Portanto, o método mais adequado é o cálculo a partir de DRX.

Os diâmetros médios das partículas de ferrita, como obtidos por DRX (vide item 4.3) estão indicados na Tabela 6.2. Observa-se o aumento de D não só com a elevação da temperatura de calcinação, como esperado, mas também com o aumento do teor de ferrita na matriz (Figura 6.5). Neste último caso, a maior proximidade entre as partículas magnéticas, que ocorre quando  $x$  é maior, diminui o caminho de migração para que ocorra o contato entre elas e o conseqüente crescimento de partícula.

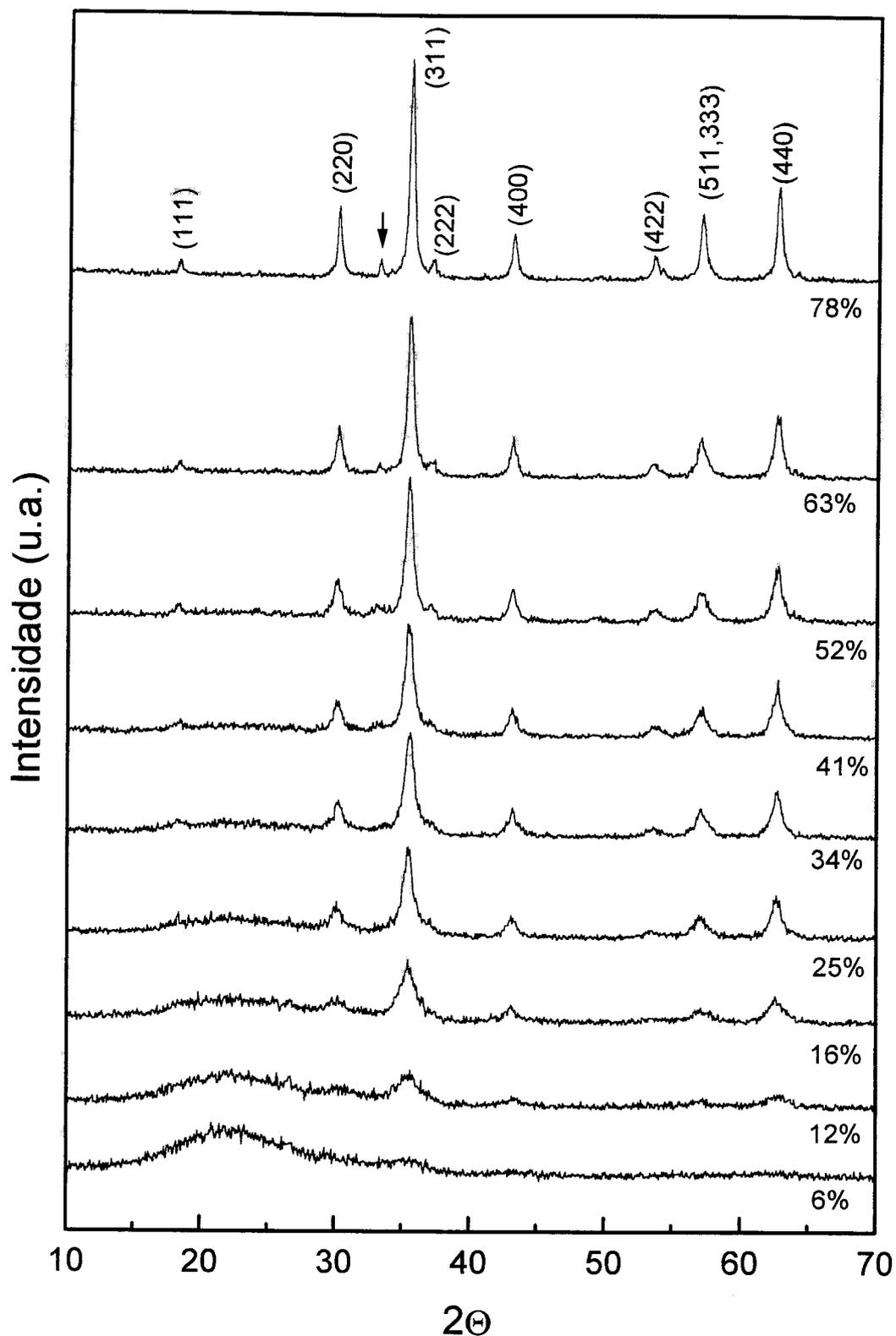


Figura 6.2- Difratoogramas de raios X das amostras de ferrita- sílica, com fração volumétrica de ferrita NiZn entre 6% e 78%, calcinadas a 800° C. Os picos referentes à ferrita NiZn são identificados pelos índices de Miller e a seta indica um pico referente ao  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . A saliência em  $2\theta \cong 23^\circ$  é referente à sílica amorfa.

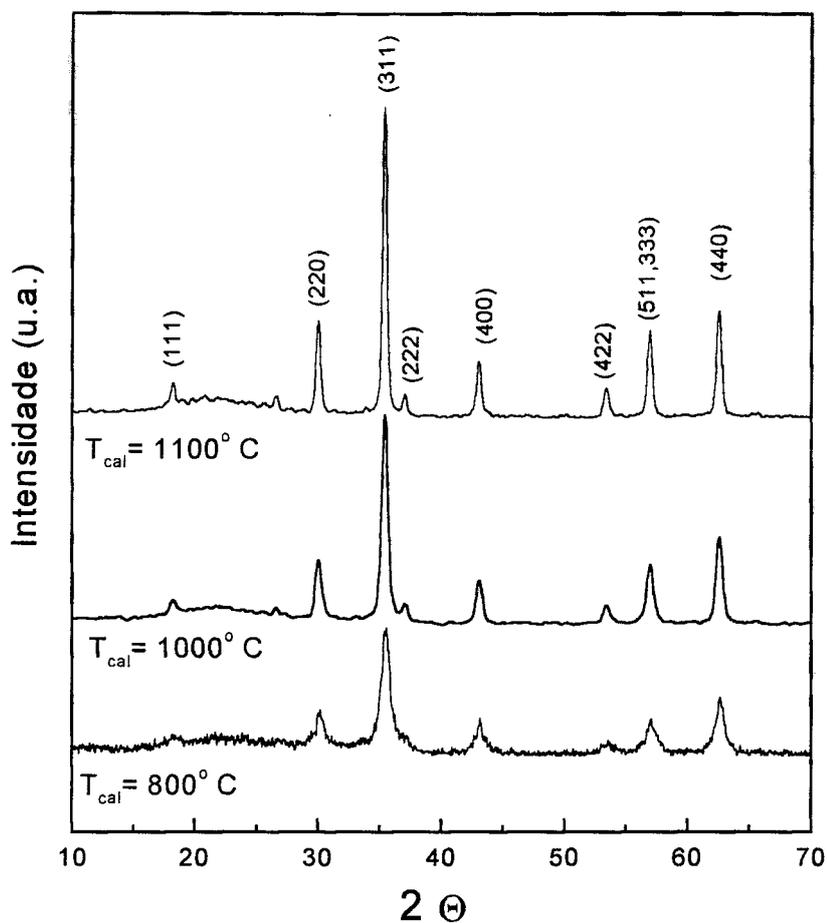


Figura 6.3- Difrátogramas de raios X das amostras de ferrita-silica com  $x=34\%$ , calcinadas a 800, 1000 e 1100° C.

Tabela 6.2- Diâmetro médio das partículas de ferrita em sílica ( $D \pm 5$  nm), com fração volumétrica de ferrita ( $x$ ), para as diferentes temperaturas de calcinação ( $T_{cal}$ ), determinado por DRX.

x (%)	D (nm)								
	6	12	16	25	34	41	52	63	78
800° C	< 6	8	9	18	19	23	27	32	40
1000° C	< 10	30	40	43	42	54	56	64	70
1100° C	15	36	55	60	62	79	85	87	92

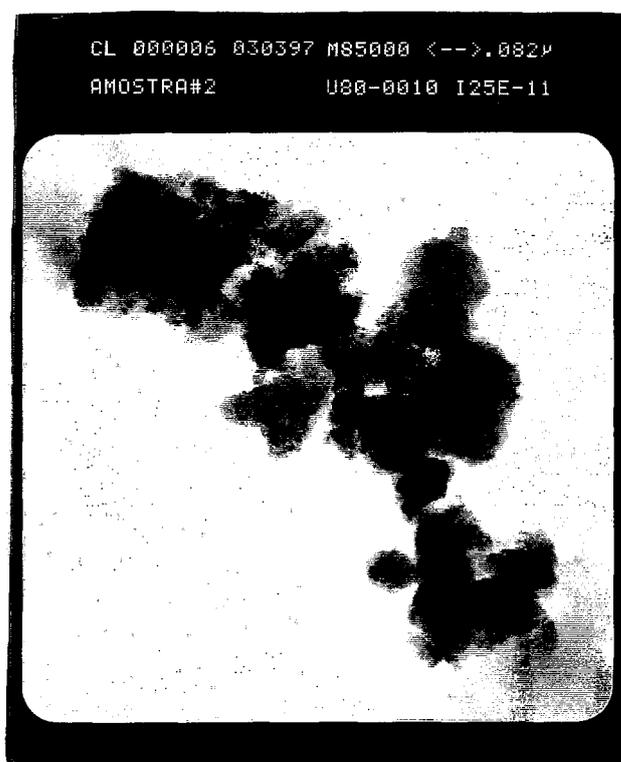


Figura 6.4- MET da amostra de ferrita- sílica com 34 % de ferrita NiZn, calcinada a 800° C.

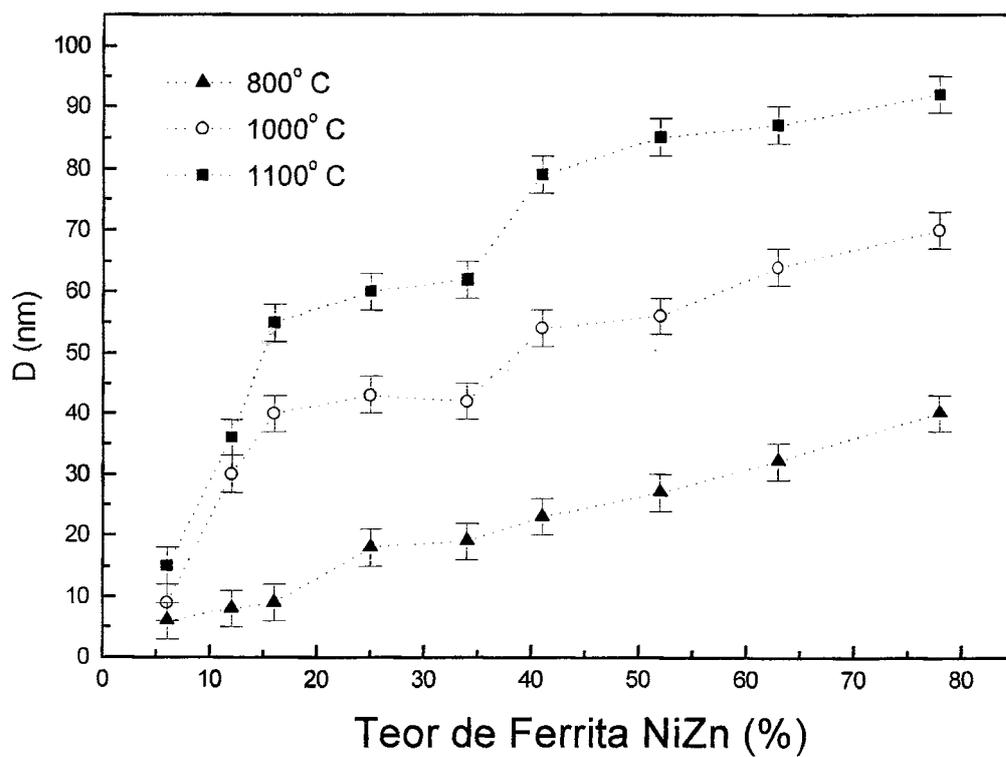


Figura 6.5- Diâmetro médio das partículas de ferrita NiZn versus fração volumétrica de ferrita na matriz de sílica, para as diferentes temperaturas de calcinação.

## 6.4- Medidas Mössbauer

Os espectros Mössbauer à temperatura ambiente das amostras de ferrita- sílica calcinadas a 800° C e com x variando entre 6% e 78% são mostrados na Figura 6.6. Para as amostras com fração volumétrica entre 6% e 16% não há resolução da estrutura hiperfina, devido à relaxação superparamagnética. A diminuição de tal comportamento com o teor de ferrita ocorreu devido ao aumento de D e, provavelmente, à maior interação magnética entre as partículas de ferrita, sendo que não é possível aqui separar as duas contribuições. O ajuste dos espectros foi feito utilizando-se um sexteto magnético, com largura de linhas entre 0,65 e 0,85 mm/s, referente ao  $Fe^{3+}$  (A) e uma distribuição de campos hiperfinos para  $Fe^{3+}$  [B], como já discutido no item 4.5 para os pós ultrafinos de ferrita NiZn.

A presença de  $Fe_2O_3$  em amostras com  $x \geq 41\%$ , detectada nos difratogramas de raios X, tornou-se mais evidente nos espectros Mössbauer, como pode ser observado na Figura 6.6 (f)–(i), indicada pela existência de um sexteto (linha tracejada verde) com os seguintes parâmetros hiperfinos:  $IS = 0,39 (0,02)$  mm/s,  $\Delta Q = 0,20 (\pm 0,03)$  mm/s e  $B_{HF} = 51,0 (\pm 0,8)$  T. A relação entre as áreas dos subespectros indicam que, nas amostras com x variando entre 41% e 78%, a porcentagem de  $Fe_2O_3$  é em torno de 9-10 %.

Os espectros das amostras calcinadas à 1000 e 1100° C apresentaram o mesmo comportamento descrito acima, porém com a evolução das características magnéticas ocorrendo mais rapidamente devido ao maior tamanho das partículas do material. Este resultado é exemplificado na Figura 6.7 que mostra os espectros Mössbauer, à temperatura ambiente, das amostras com  $x = 34\%$  e  $x = 52\%$ , calcinadas a 800, 1000 e 1100° C.

Os valores de campo magnético hiperfino referentes aos sítios A e B da ferrita,  $B_{HF}(A)$  e  $B_{HF}(B)$  (médio e de pico), para as amostras calcinadas à 800, 1000 e 1100° C estão indicados na Tabela 6.3. O parâmetros IS e  $\Delta Q$  obtidos dos ajustes confirmam a predominância das ferritas NiZn, como fase contendo os íons de ferro, em todas as amostras.

Na tentativa de resolver melhor os espectros Mössbauer, foram realizadas medidas a 100 K, como ilustrado na Figura 6.8. Dos resultados obtidos (Tabela 6.4), observa-se que mesmo a 100 K as partículas de ferrita aqui preparadas apresentam relaxação superparamagnética.

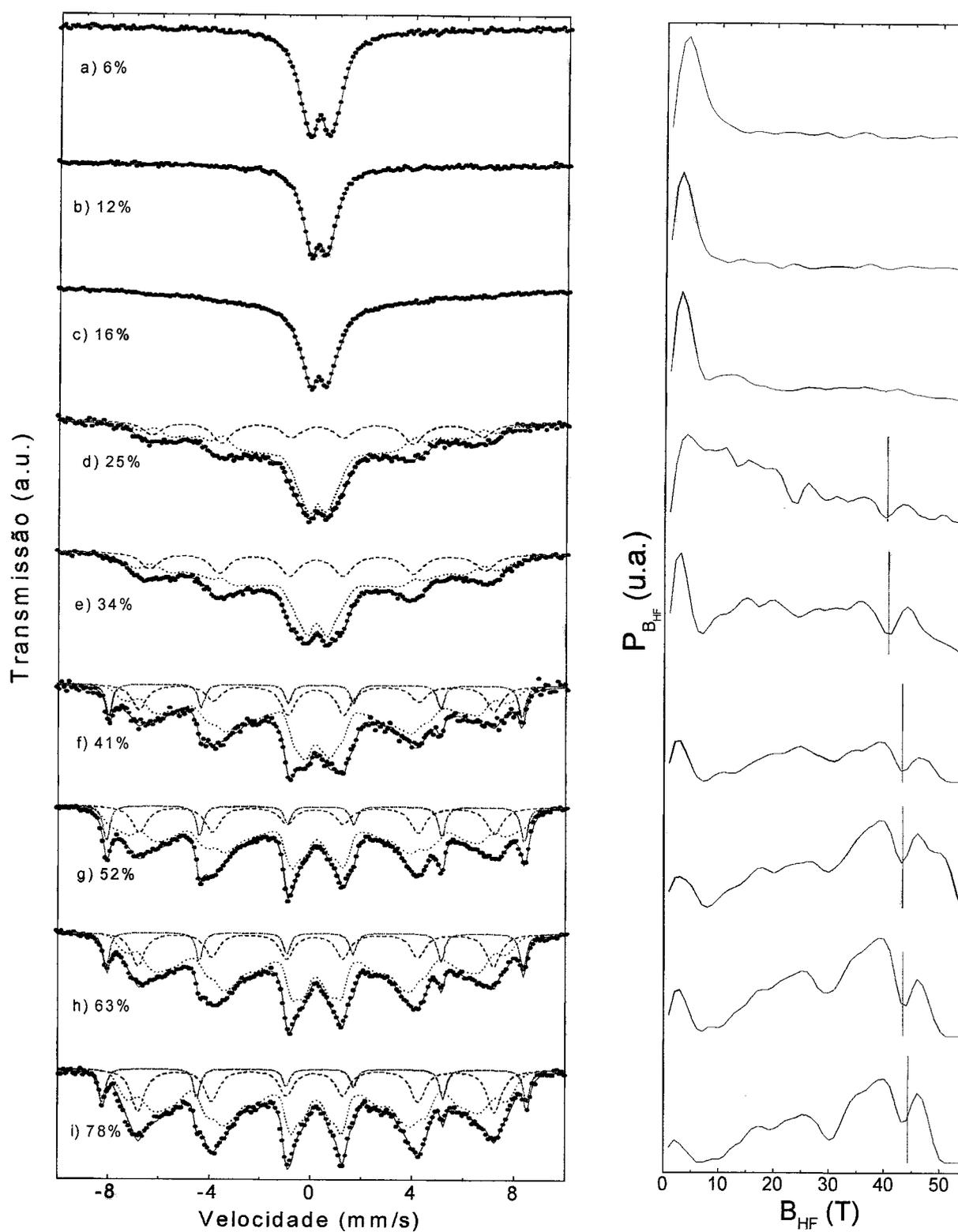


Figura 6.6- Espectros Mössbauer, à temperatura ambiente, das amostras de ferrita-sílica calcinadas a  $800^{\circ}\text{C}$ , com fração volumétrica de ferrita ( $x$ ) variando entre 6% e 78%, e as respectivas distribuições de campo magnético hiperfino ( $P_{B_{HF}}$ ). As barras vermelhas indicam o valor de  $B_{HF}(A)$ .

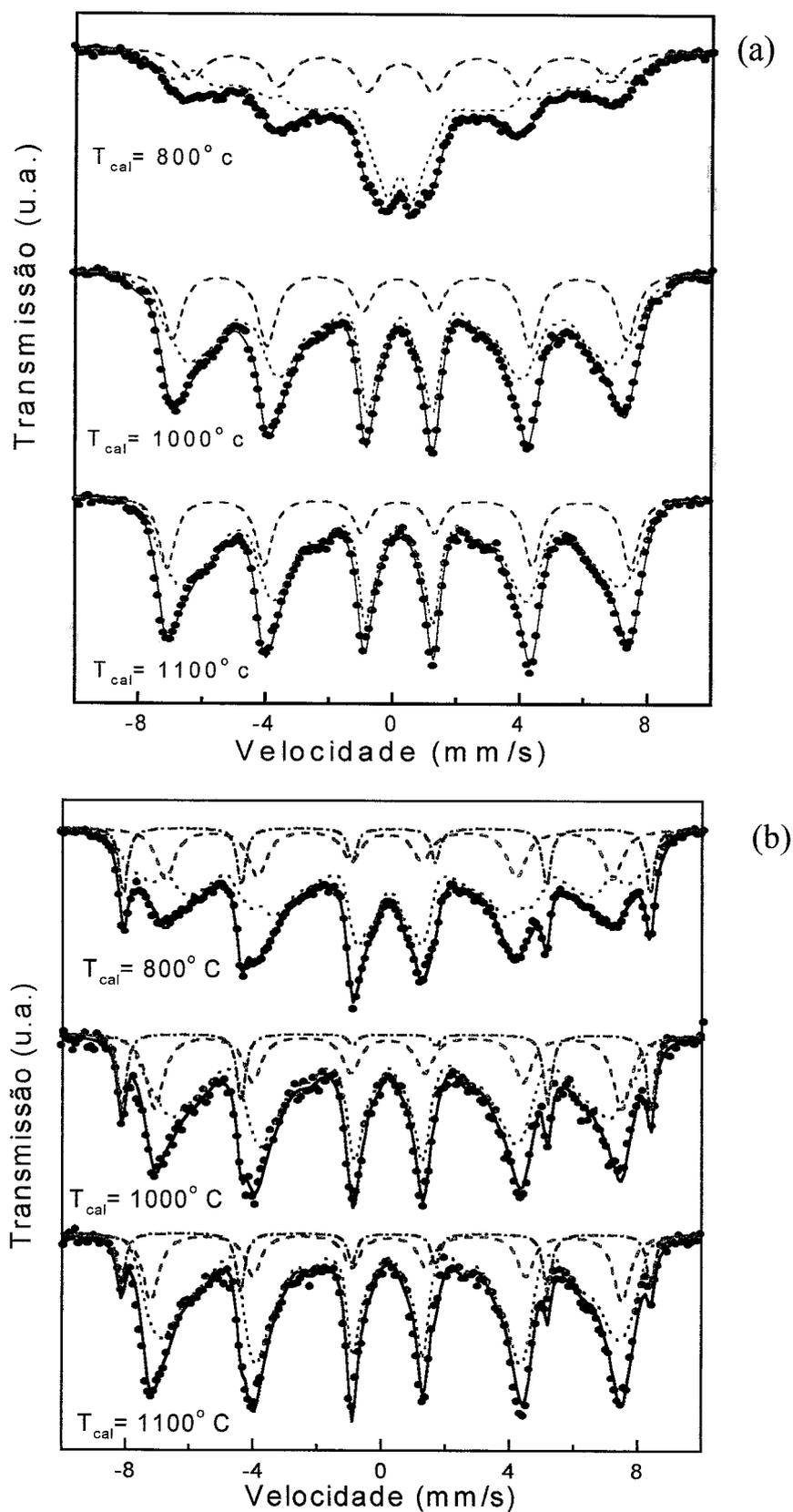


Figura 6.7- Espectros Mössbauer, à temperatura ambiente, das amostras de ferrita-sílica calcinadas a 800, 1000 e 1100° C, com fração volumétrica de ferrita igual a (a) 34% e (b) 52%.

A Figura 6.9 mostra as variações de  $B_{HF}(A)$  e  $B_{HF}(B)$  médio em função do teor de ferrita das amostras de ferrita-sílica calcinadas à 800, 1000 e 1100° C, obtidos à temperatura ambiente. Para  $T_{cal} = 800^\circ C$ , verificou-se que a evolução dos sextetos magnéticos é diferente para os dois sítios com a variação de  $x$ , como para a ferrita NiZn com diferentes valores de  $D$  (item 4.5), ocorrendo a diminuição abrupta do campo hiperfino nos sítios B abaixo de  $x = 52\%$ . Para as amostras calcinadas a 1000 e 1100° C a variação de  $B_{HF}$  é pequena, especialmente para os íons de ferro dos sítios A.

Tabela 6.3- Campos hiperfinos  $B_{HF}(A)$ ,  $B_{HF}[B]_{pico}$  e  $B_{HF}[B]_{médio}$  ( $\pm 0,3 T$ ) das amostras de ferrita- sílica com fração volumétrica de ferrita  $x$ , calcinadas a 800, 1000 e 1100° C, obtidos à temperatura ambiente. (\* medidas ajustadas por um único subespectro).

x (%)	$T_{cal} = 800^\circ C$			$T_{cal} = 1000^\circ C$			$T_{cal} = 1100^\circ C$		
	$B_{HF} (T)$			$B_{HF} (T)$			$B_{HF} (T)$		
	(A)	$[B]_{pico}$	$[B]_{médio}$	(A)	$[B]_{pico}$	$[B]_{médio}$	(A)	$[B]_{pico}$	$[B]_{médio}$
6	5,2 *			10,9 *			11,1 *		
12	5,2 *			-	-	-	-	-	-
16	7,6 *			43,8	41,0	35,4	43,9	41,0	36,2
25	40,3	4,0	14,4	-	-	-	-	-	-
34	40,6	4,0	22,6	44,3	42,0	37,0	45,2	43,0	38,8
41	43,2	39,0	28,2	-	-	-	-	-	-
52	43,3	39,0	35,0	45,2	42,3	38,6	45,6	43,8	41,0
63	43,4	39,3	34,5	-	-	-	-	-	-
78	44,3	41,0	34,9	45,2	42,3	38,7	46,2	44,0	40,5

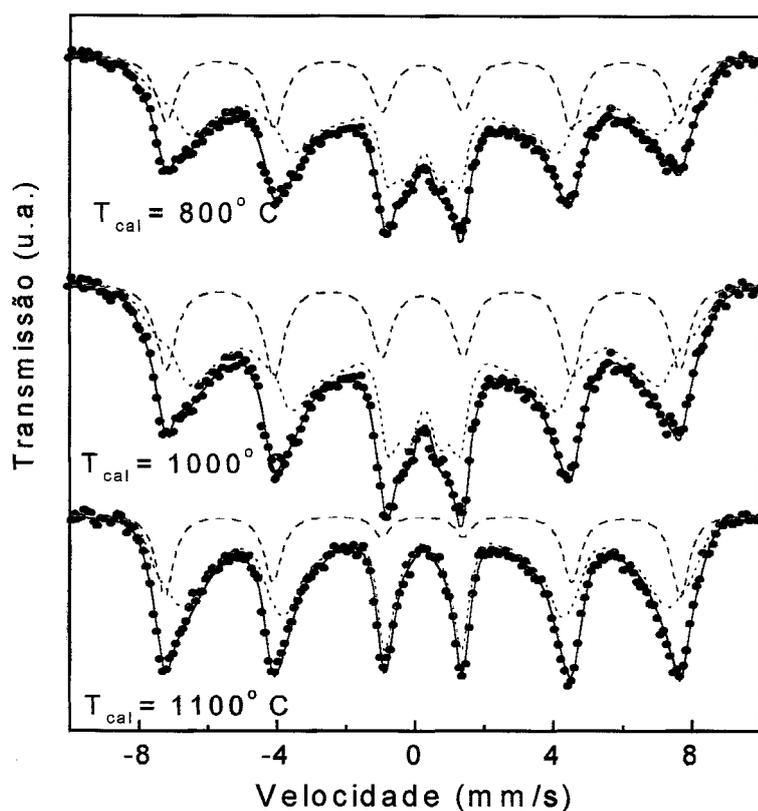


Figura 6.8- Espectros Mössbauer, à 100 K, das amostras de ferrita-sílica com fração volumétrica de ferrita igual a 34%, calcinadas a 800, 1000 e 1100° C.

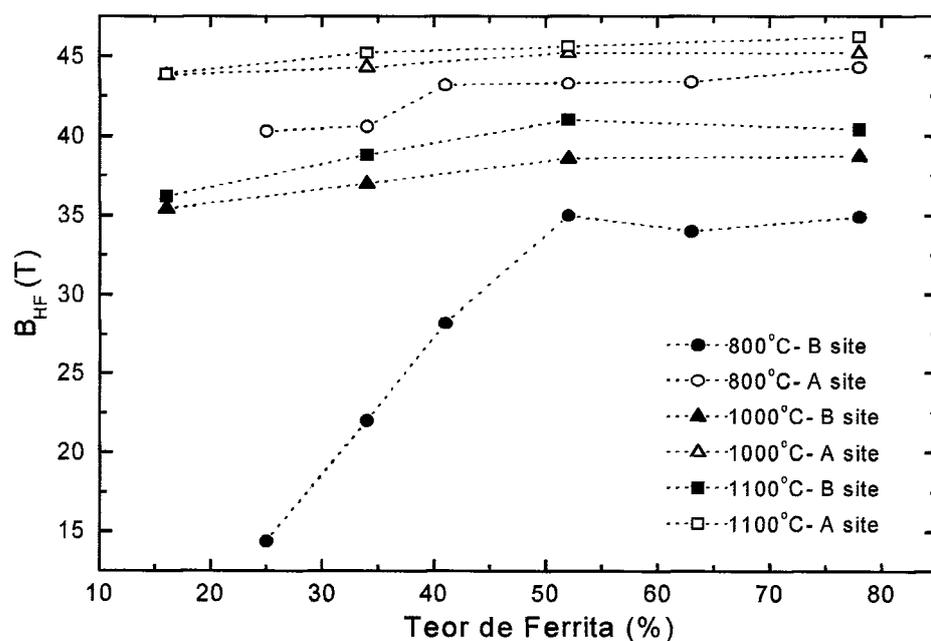


Figura 6.9- Curvas de campos magnéticos hiperfinos  $B_{HF}(A)$  e  $B_{HF}[B]_{médio}$  versus fração volumétrica de ferrita (x) dos sítios A e B, para as amostras de ferrita-sílica calcinadas a 800, 1000 e 1100° C.

Tabela 6.4- Valores de campo magnético hiperfino  $B_{HF}(A)$ ,  $B_{HF}[B]_{pico}$  e  $B_{HF}[B]_{médio}$  ( $\pm 0,3$  T) das amostras de ferrita-sílica com fração volumétrica de ferrita  $x$ , calcinadas a  $T_{cal}$ , obtidos à 100 K. (\* medida ajustada por um único subspectro).

$x$ (%) / $T_{cal}$ (°C)	$B_{HF}(A)$ (T)	$B_{HF}[B]_{pico}$ (T)	$B_{HF}[B]_{médio}$ (T)
6 / 800	5,2 *		
16 / 800	41,1	4,0	14,5
34 / 800	46,3	43,0	30,4
52 / 800	47,0	44,5	41,8
78 / 800	47,3	46,0	42,7
34 / 1000	47,0	45,0	40,9
34 / 1100	48,3	48,0	45,4

## 6.5- Medidas de magnetometria

Curvas de histerese magnética dos pós de ferrita- sílica foram medidas por VSM a 300, 100 e 4,2 K, como já mencionado anteriormente, sendo que os resultados típicos são mostrados na Figura 6.10, referentes às amostras com teor de ferrita igual a 6% e a 78% (limites de concentração aqui utilizados) tratadas termicamente a 800° C.

A magnetização de saturação e a coercividade, obtidas a 300 K, das amostras calcinadas a 800, 1000 e 1100° C, estão indicadas na Tabela 6.5, bem como representados graficamente na Figura 6.11, onde a evolução de  $M_{sat}$  é mostrada tanto em função da massa total do material (massa de ferrita + massa de sílica) como em função da massa (nominal) de ferrita (Fig. 6.11-a). Neste último caso, as amostras de partículas maiores alcançam valores de  $M_{sat}$  próximos aos da ferrita NiZn (Parte I), como esperado.

Na Figura 6.11-b, o máximo da coercividade observado em  $x = 52\%$  para as três temperaturas de calcinação evidencia o limite entre o comportamento monodomínio/multidomínio para o sistema em questão, sendo este um indicativo de que em torno de 52% de ferrita em sílica há percolação entre as partículas magnéticas do compósito.

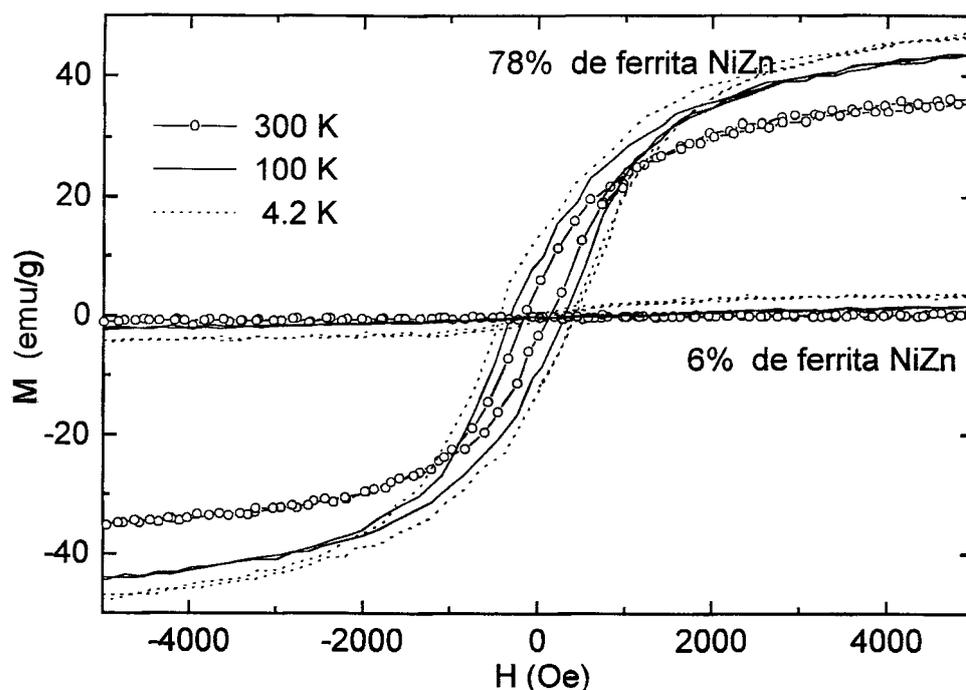


Figura 6.10- Curvas de histerese, obtidas a 300, 100 e 4,2 K, para as amostras calcinadas à 800° C, com fração volumétrica de ferrita (x) igual a 6% e a 78%.

A coercividade, para uma mesma fração volumétrica de ferrita em sílica, é mais afetada pela temperatura de tratamento térmico para os pós com  $x < 52$ , do que para aqueles com valores de  $x$  maiores. Tal fato indica que o efeito do tamanho de partículas é mais pronunciado quando as partículas magnéticas estão isoladas umas das outras do que quando estão em contato, como determinado por Chien, para SMG de partículas metálicas em um meio isolante [4].

Os sólidos granulares aqui estudados apresentaram, a 300 K, coercividade máxima ( $H_c = 122$  Oe) acima daquela alcançada pelas partículas de ferrita NiZn pura ( $H_c = 87$  Oe) e até duas ordens de grandeza maior do que a ferrita NiZn *bulk* [127], sendo que para baixas temperaturas esta diferença é ainda maior. Resultados semelhantes foram analisados para alguns sistemas, como por exemplo Fe-SiO<sub>2</sub> [106], porém, considerações sobre este aumento de coercividade em SMG não são ainda bem estabelecidas na literatura [4].

Os parâmetros magnetização de saturação e coercividade em função da temperatura de medida estão indicados na Tabela 6.6 e representados graficamente na Figura 6.12. A diminuição de  $H_c$  e  $M_{sat}$  para uma mesma amostra, com o aumento da temperatura de medida ocorreu devido ao efeito térmico desalinhando os momentos magnéticos, como discutido no

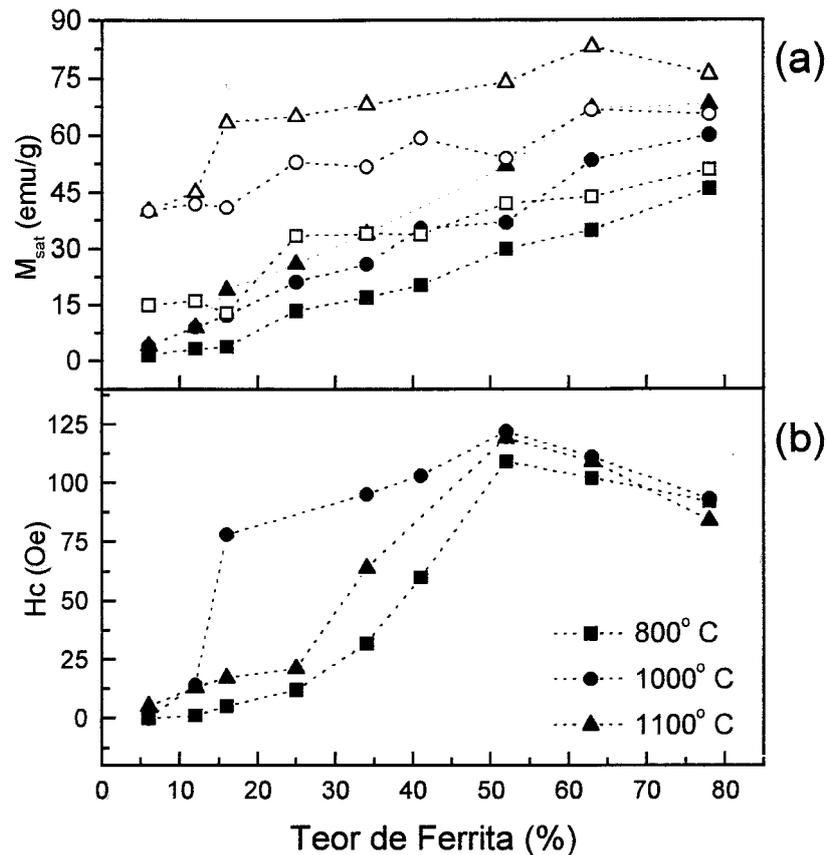


Figura 6.11 - Parâmetros de magnetização, (a)  $M_{sat}$  (b)  $H_c$ , em função da fração volumétrica de ferrita ( $x$ ), para amostras calcinadas a 800, 1000 e 1100° C, obtidos à 300 K. Em (a) as curvas com símbolos pretos (cheios) indicam  $M_{sat}$  por massa total (ferrita + sílica), e as curvas com símbolos verdes (vazios) indicam  $M_{sat}$  por massa nominal de ferrita.

item 4.6 para a ferrita NiZn. Neste caso, além do fator superparamagnetismo a 100 e a 300 K, ainda existe o fator de interação entre as partículas magnéticas. Para amostras com pequena quantidade de ferrita ( $x < 16\%$ ), as curvas de magnetização versus campo aplicado são semelhantes às de um material paramagnético, com baixos valores de  $H_c$  e  $M_{sat}$ , mesmo a baixas temperaturas de medida.

Para  $x < 16\%$ ,  $D$  é muito pequeno ( $< 9$  nm), de modo que as influências do efeito térmico e de baixo teor de ferrita atuam no sentido de diminuir  $H_c$  com o abaixamento de  $x$ . Acima de  $x = 52\%$ , a coercividade tende a diminuir com o aumento de  $x$  (e  $D$ ), comportamento típico de região de multidomínios, independente da temperatura, como esperado.

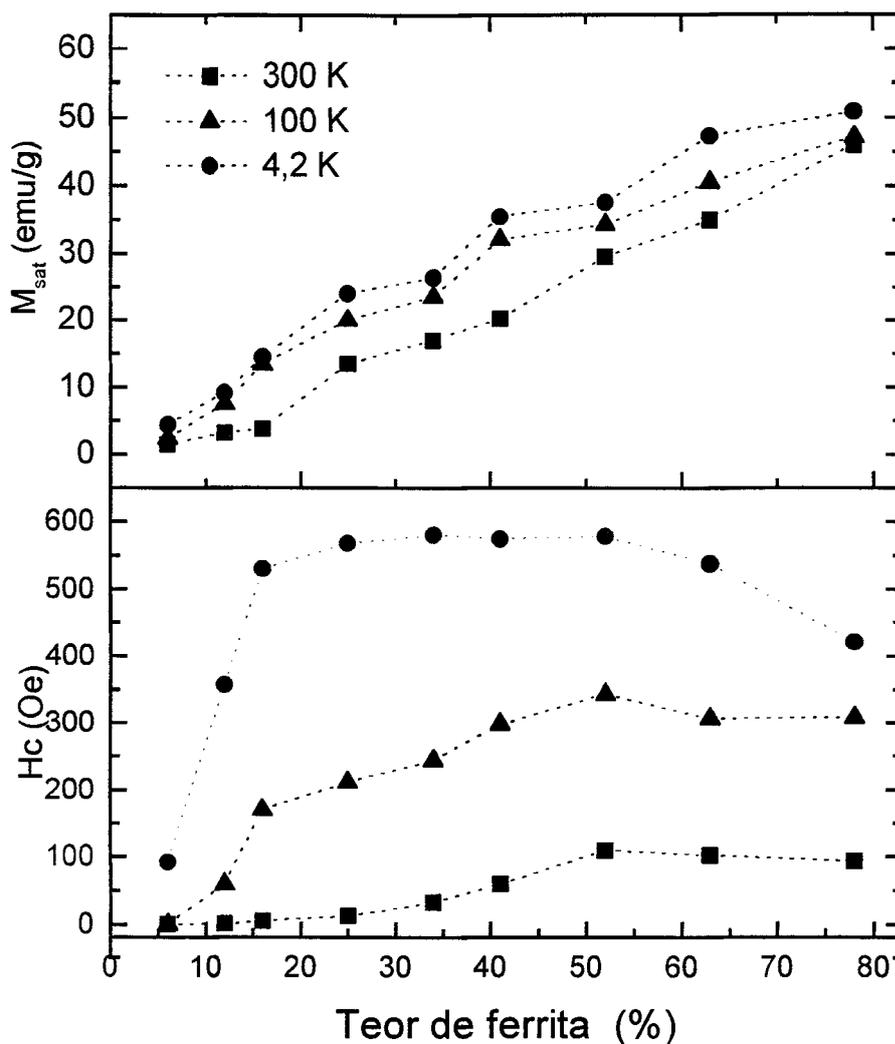


Figura 6.12- Parâmetros de magnetização,  $H_c$  e  $M_{sat}$ , em função da fração volumétrica de ferrita ( $x$ ), para amostras calcinadas a  $800^\circ\text{C}$ , obtidos à 300 K, 100 K e 4,2 K.

Em amostras com fração volumétrica de ferrita entre 16% e 52% ( $9 \leq D \leq 27$  nm) as curvas de  $H_c$  versus  $x$  apresentaram comportamentos diferenciados em decorrência da temperatura de medida. Para estas amostras, a 300 e a 100 K, observa-se a diminuição de  $H_c$  com o teor de ferrita, provocada pelo efeito térmico nas partículas menores. A 4,2 K, neste intervalo de  $x$ , as amostras apresentaram coercividade aproximadamente constante. Nesse último caso, o efeito térmico é muito pequeno, não havendo, portanto, contribuição devido aos diferentes tamanhos de partículas de ferrita. O valor constante de  $H_c$  indica que a variação de  $x$  provavelmente não causa variações de coercividade, nesse intervalo.

Tabela 6.5- Parâmetros de magnetização,  $H_c$  ( $\pm 3$  Oe) e  $M_{sat}$  ( $\pm 2$  emu/g) em função da fração volumétrica de ferrita (x), para amostras de ferrita- sílica calcinada a 800, 1000 e 1100° C, obtidos à 300 K.

T <sub>cal</sub> (°C)	H <sub>c</sub> (Oe)			M <sub>sat</sub> (emu/g)		
	800	1000	1100	800	1000	1100
x (%)						
6	0	0	5	2	4	4
12	1	14	13	3	8	9
16	5	78	17	4	12	19
25	12	-	21	13	21	26
34	32	95	64	17	26	34
41	60	103	-	20	36	-
52	109	122	119	30	37	52
63	102	111	109	35	53	67
78	92	93	84	46	60	68

Tabela 6.6- Parâmetros de magnetização,  $H_c$  ( $\pm 3$  Oe) e  $M_{sat}$  ( $\pm 2$  emu/g), em função da fração volumétrica de ferrita (x), para amostras calcinadas a 800° C, obtidos à 100 K e 4,2 K.

T <sub>medida</sub>	H <sub>c</sub> (Oe)		M <sub>sat</sub> (emu/g)	
	100 K	4,2 K	100 K	4,2 K
x (%)				
6	0	92	2	4
12	60	357	7	9
16	170	530	13	14
25	212	568	21	24
34	244	580	24	26
41	298	575	33	36
52	342	578	34	38
63	306	537	41	47
78	308	421	47	51

## 6.6- Pastilhas de ferrita– SiO<sub>2</sub>

Foram investigadas também amostras de ferrita- sílica após compactação e tratamento térmico das pastilhas. Para a realização destes experimentos foi escolhido o compósito calcinado a 800° C, com x igual a 52%, a fração volumétrica de ferrita que apresentou maior coercividade. O tratamento térmico das pastilhas foi feito a 900 , 1000 e 1100° C, por 4,5 horas, em atmosfera ambiente. A utilização destas temperaturas não resulta na perda de Zn e de Ni, como visto dos resultados de fluorescência de raios X, apresentados no item 6.2.

As pastilhas dos compósitos foram preparados da mesma maneira do que os corpos cerâmicos da ferrita pura, ou seja, misturando-se ao pó o álcool polivinílico dissolvido, compactando (5000 Kg/cm<sup>3</sup>) e tratando termicamente (ver item 4.7).

### 6.6.1 - Determinação de fases e de diâmetro de partículas

A evolução da cristalinidade das pastilhas de ferrita-sílica em função da temperatura de tratamento térmico foi caracterizada por DRX, como ilustrado na Figura 6.13. Em todas as amostras verificou-se a predominância da fase cristalina ferrita NiZn. A pastilha tratada a 900° C, por 4,5 h, apresentou um pico de difração em  $\theta = 33,5^\circ$ , referente à hematita.

Os diâmetros médios de partículas de ferrita, como calculados pela equação de Scherrer, são indicados na Tabela 6.7 juntamente com a densidade das pastilhas. Comparando-se esses valores com os diâmetros obtidos para a ferrita pura, verifica-se que as partículas das amostras de ferrita- sílica apresentaram crescimento muito menor, devido à presença da sílica, mesmo em tratamento térmico a temperaturas mais altas e mais prolongados. Observou-se um

Tabela 6.7- Diâmetro médio de partículas ( $D \pm 5$  nm) e massa específica ( $\rho \pm 0,1$  g/cm<sup>3</sup>) das pastilhas de ferrita-sílica tratadas a temperatura T, preparadas a partir do pó com x= 52% e T<sub>cal</sub>= 800° C.

T (°C)	900	1000	1100
D (nm)	37	60	99
$\rho$ (g/cm)	2,2	2,4	3,0

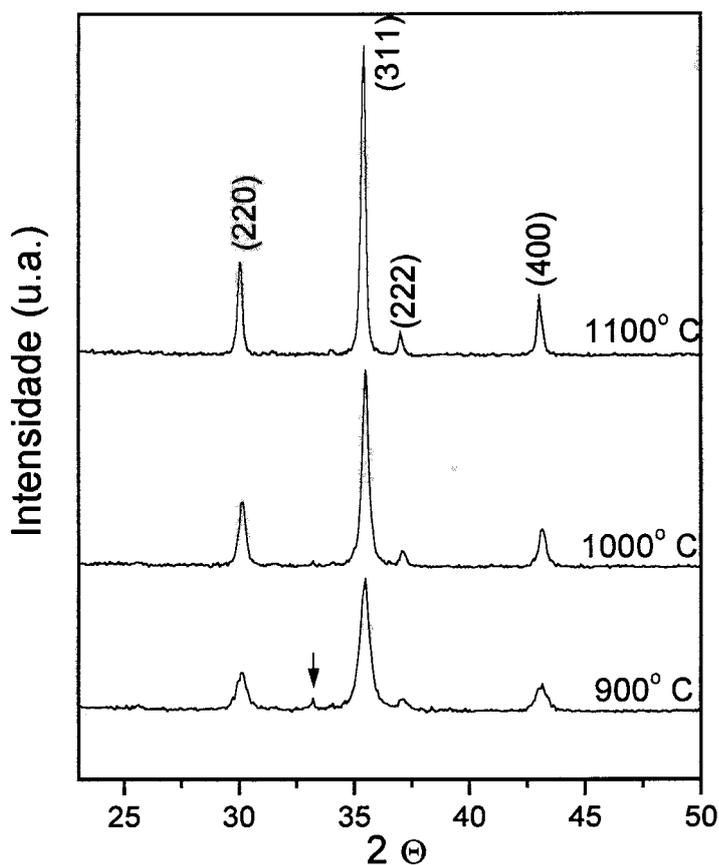


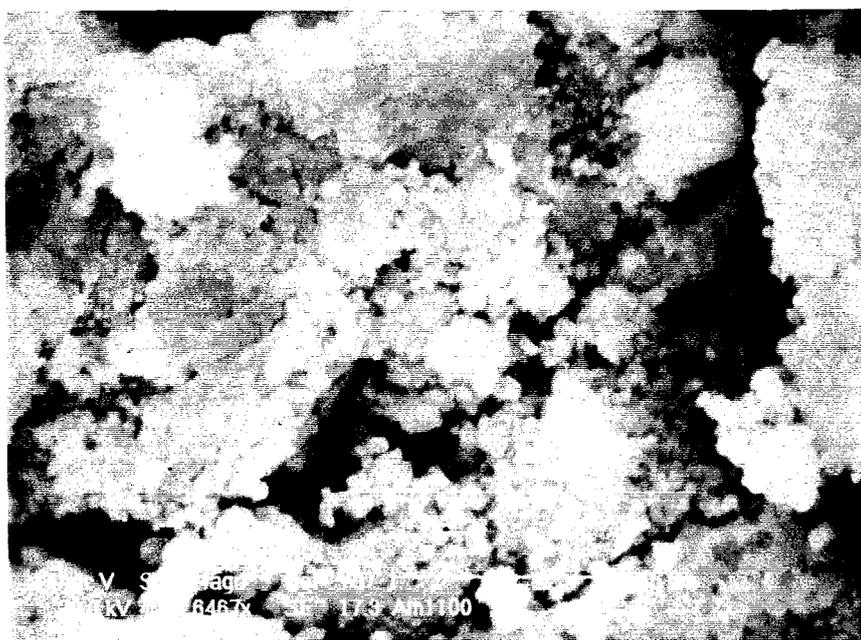
Figura 6.13- Difratoogramas de raios X das pastilhas de ferrita-silica tratadas a 900, 1000 e 1100° C, preparadas a partir do pó com fração volumétrica de ferrita  $x = 52\%$ , calcinado a 800° C.

aumento significativo da densidade das pastilhas neste intervalo de temperatura de tratamento térmico, sendo que o valor máximo alcançado representa aproximadamente 75% da densidade teórica. As diferenças estruturais dessas amostras podem ser vistas nas fotografias de MEV da Figura 6.14.

No item 5.2, sobre o processo sol-gel, foi mencionado que pós obtidos por esse método apresentam boa sinterabilidade em baixas temperaturas. No presente caso, porém, não ocorreu uma boa sinterização, mesmo a 1100° C, devido à existência de dois tipos de material prejudicando o processo. Para se obter a densidade requerida do produto final (acima de 95 % da densidade teórica), é necessário o emprego de maior temperatura, tempo e/ou a utilização de aditivos que auxiliem a sinterização.



(a)



(b)

Figura 6.14- MEV das pastilhas de ferrita-silica tratadas (a) a 900° C e (b) a 1100° C, preparadas a partir do pó com fração volumétrica de ferrita  $x = 52\%$ , calcinado a 800° C.

### 6.6.2- Medidas Mössbauer

Para as pastilhas de ferrita- sílica, a espectroscopia Mössbauer à temperatura ambiente mostrou comportamento semelhante àquele encontrado até agora para os demais experimentos, com diminuição da relaxação superparamagnética devido ao aumento da temperatura de tratamento térmico, como visto na Figura 6.15. A presença de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , detectada por DRX, tornou-se mais evidente nos espectros Mössbauer.

A relação entre as áreas dos subespectros indicou a formação de aproximadamente 9% dos átomos de Fe como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  no pó compactado tratado a  $900^\circ\text{C}$ . Em tratamento térmico a  $1000^\circ\text{C}$  esta porcentagem decaiu para aproximadamente 6 % e, a  $1100^\circ\text{C}$ , apenas traços dessa fase foram detectados pela espectroscopia Mössbauer ( $< 1\%$ ). Os valores de  $B_{\text{HF}}(\text{A})$  e  $B_{\text{HF}}(\text{B})$  (de pico e médio) estão indicados na Tabela 6.8.

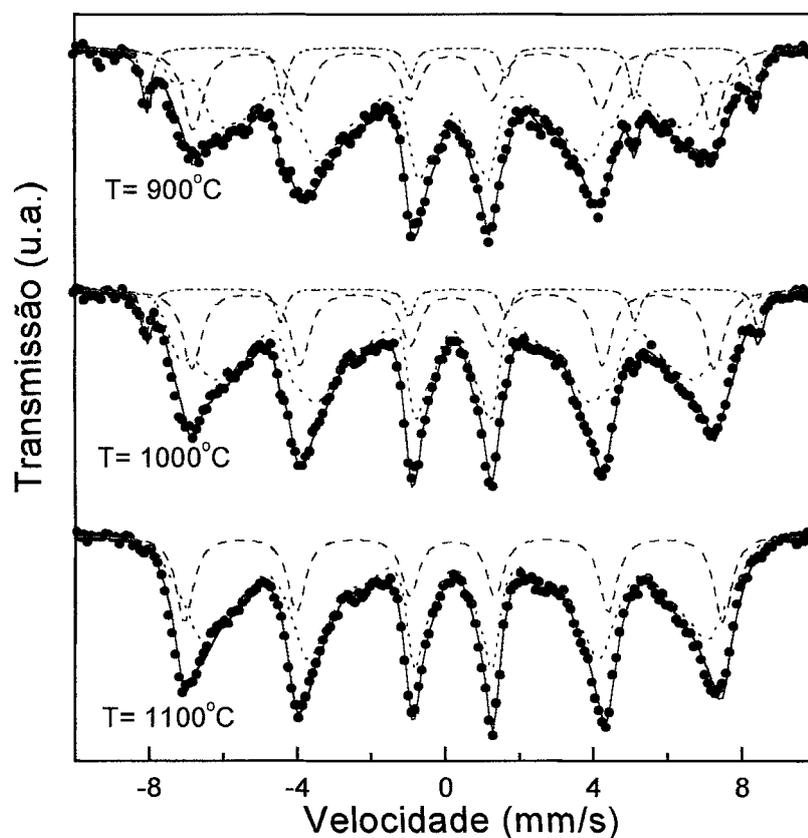


Figura 6.15- Espectros Mössbauer, à temperatura ambiente, das pastilhas de ferrita-sílica tratadas a  $900$ ,  $1000$  e  $1100^\circ\text{C}$ , preparadas a partir do pó com fração volumétrica de ferrita  $x = 52\%$ , calcinado a  $800^\circ\text{C}$ .

Tabela 6.8 - Campos hiperfinos  $B_{HF}(A)$ ,  $B_{HF}[B]_{pico}$  e  $B_{HF}[B]_{medio}$  ( $\pm 0,3$  T) das pastilhas de ferrita-silica tratadas a temperatura T, preparadas a partir do pó com  $x=52\%$  e  $T_{cal}=800^\circ$  C.

T ( $^\circ$ C)	$B_{HF}(A)$ (T)	$B_{HF}[B]_{pico}$ (T)	$B_{HF}[B]_{medio}$ (T)
900	44,3	40,5	33,8
1000	45,2	42,3	36,4
1100	45,5	43,3	38,3

Os resultados até aqui obtidos indicam que a formação da hematita em algumas amostras ocorreu devido às variações, de uma amostra para outra, nas proporções TEOS/ HNO<sub>3</sub>/ nitratos/ água, uma vez que a taxa da reação de hidrólise depende das condições do meio (ácido/ básico), como citado no item 6.1, e também da temperatura. Sob determinadas condições estudadas, é possível que a reação de hidrólise da solução de nitrato de ferro tenha ocorrido anteriormente à da hidrólise das soluções de nitratos de Ni e de Zn, resultando inicialmente em excesso de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e também na formação de óxidos segregados. Em tais amostras, com o tratamento térmico posterior em temperatura e tempo mais altos, ocorreu a total remoção da água presente e os óxidos de Ni e Zn, misturados em nível molecular ao Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, levaram à formação completa da ferrita desejada.

### 6.6.3- Medidas de magnetometria

Para as pastilhas de ferrita- sílica, tratadas a 900, 1000 e 1100° C por 4,5 h, medidas de VSM a 300 K resultaram nas curvas de histerese da Figura 6.16, indicando a variação das propriedades magnéticas macroscópicas que ocorre através do tratamento térmico do pó compactado. Os valores dos parâmetros magnéticos obtidos das curvas de histerese são indicados na Tabela 6.9.

A representação gráfica dos parâmetros magnéticos das pastilhas em função do tamanho médio de partículas é mostrada na Figura 6.17, juntamente com os parâmetros obtidos para as amostras com  $x = 52\%$  calcinadas à 800, 1000 e 1100° C. Verifica-se o aumento de  $M_{sat}$  com o tamanho médio de partículas. A coercividade apresenta um máximo na pastilha tratada a 900° C, maior do que o valor máximo de  $H_c$  dos pós. Dessa figura, observa-

se que para a coercividade o diâmetro crítico ocorre em torno de 40 nm, em acordo com o valor apresentado pela ferrita pura (vide item 4.6).

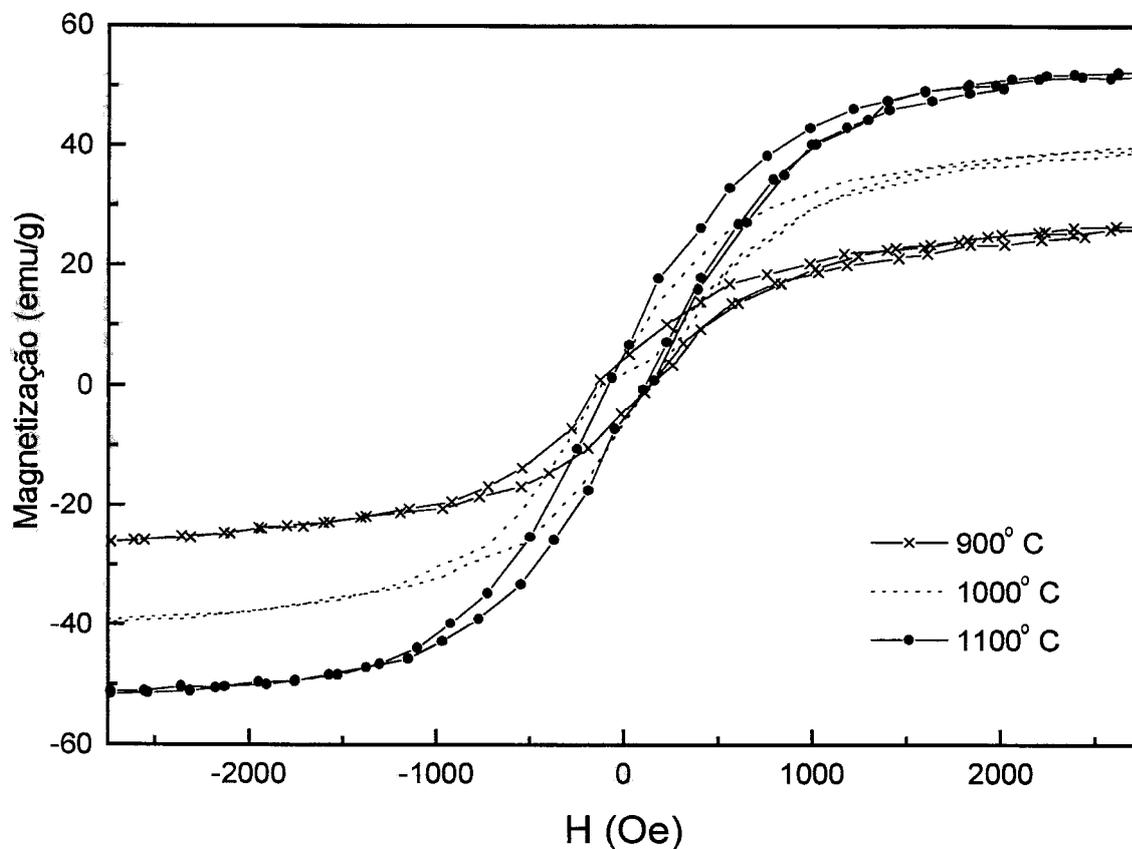


Figura 6.16- Curvas de magnetização ( $M$ ) versus campo aplicado ( $H$ ), obtidas a 300 K, das pastilhas de ferrita-sílica tratadas a 900, 1000 e 1100° C, preparadas a partir do pó com fração volumétrica de ferrita  $x = 52\%$ , calcinado a 800° C.

Tabela 6.9- Parâmetros magnéticos  $H_c$  e  $M_{sat}$  ( a 300 K), das pastilhas de ferrita- sílica tratadas a temperatura  $T$ , preparadas a partir do pó com  $x= 52\%$  e  $T_{cal}= 800^\circ$  C.

$T$ (°C)	900	1000	1100
$H_c$ ( $\pm 3$ ) (Oe)	140	125	100
$M_{sat}$ ( $\pm 2$ ) (emu/g)	34	44	53

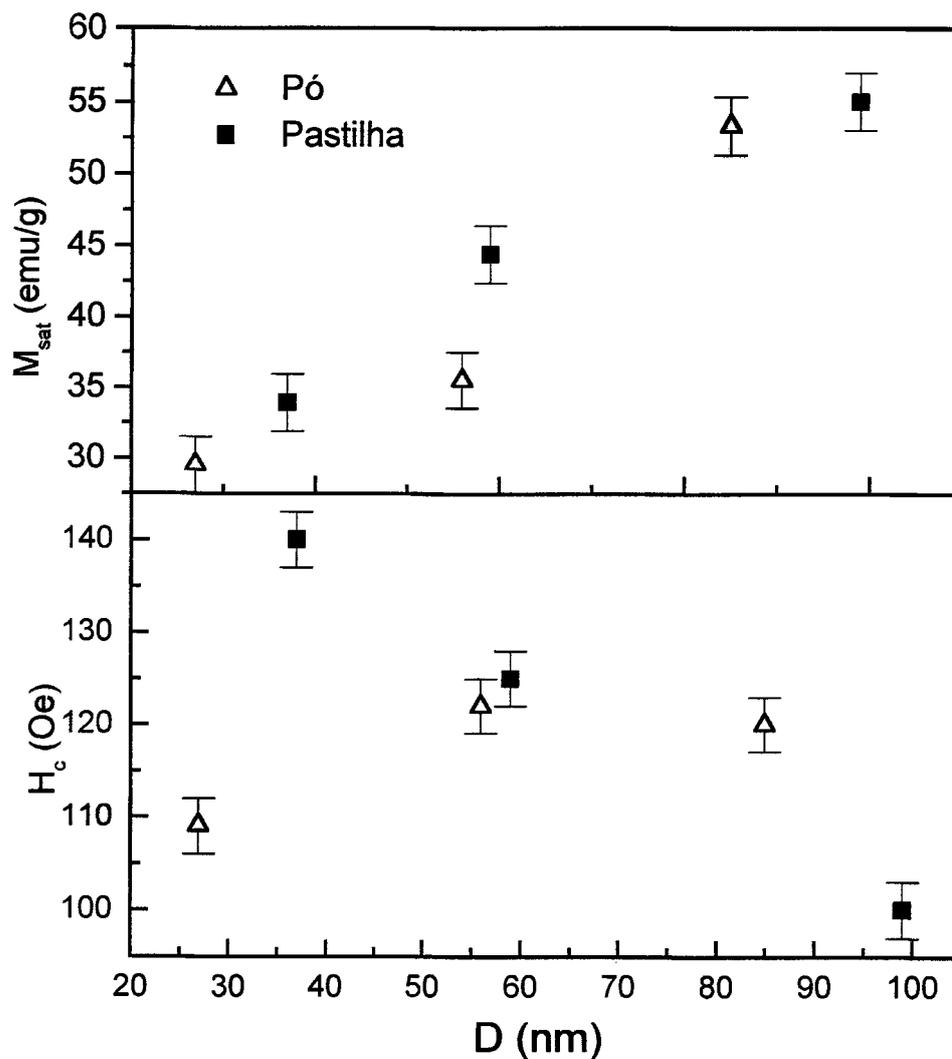


Figura 6.17- Magnetização de saturação (a)  $M_{sat}$  e coercividade (b)  $H_c$  em função do diâmetro médio de partículas ( $D$ ), a 300 K, dos pós de ferrita-sílica com fração volumétrica de ferrita  $x=52\%$ , calcinados a 800, 1000 e 1100° C e das pastilhas de ferrita-sílica tratadas a 900, 1000 e 1100° C, preparadas a partir do pó com  $x=52\%$  calcinado a 800° C.

## 7- Conclusões

O método de coprecipitação foi empregado com sucesso na síntese do sistema ferrita NiZn com estrutura controlada, apresentando crescimento de partículas com o tratamento térmico entre 300 e 1350° C variando de poucos nanômetros à 150 nm, como determinado por DRX. Através de tratamento térmico a partir de 400<sup>o</sup> C, foi possível a obtenção da ferrita NiZn estequiométrica com estrutura ordenada, como verificado por EDX, DRX, EXAFS e espectroscopia Mössbauer, o que constitui uma vantagem sobre o método convencional de mistura de óxidos que necessita de temperaturas mais altas para a obtenção de resultados satisfatórios.

Na faixa de diâmetro médio de partículas entre aproximadamente 5 e 150 nm ocorreram variações significativas das propriedades magnéticas, locais e macroscópicas, verificadas por espectroscopia Mössbauer e VSM, como:

- o aumento do campo hiperfino com o aumento do diâmetro médio das partículas. Os valores alcançados à temperatura ambiente, são menores do que os valores da literatura, para a ferrita NiZn em volume, indicando a relaxação superparamagnética presente nesse sistema. Em amostras com diâmetro médio de partículas abaixo de 40 nm constatou-se, o visível aumento da relaxação superparamagnética;
- magnetização de saturação crescente com o aumento do tamanho médio de partículas, alcançando valores próximos ao da ferrita NiZn em volume;
- em amostras com diâmetro de partículas próximo a 40 nm, ocorreram mudanças significativas nos valores de coercividade, indicando a região limite de diâmetro de partículas monodomínios/ multidomínios.

Nas condições testadas neste trabalho, não foi possível obter-se SMG de ferrita NiZn- alumina, sendo obtidas principalmente ferritas de NiZnAl- alumina, como verificado por DRX.

Através do método sol-gel, foi possível obter-se o sistema ferrita NiZn- sílica com fração volumétrica de ferrita (x) variando entre 6% e 78%, porém foi detectada a formação de pequena quantidade de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> além da ferrita NiZn, para amostras com  $x \geq 41\%$ . Através de

tratamento térmico adequado obteve-se a ferrita NiZn estequiométrica como única fase cristalina do sistema, mesmo em teores mais altos de ferrita.

As partículas de ferrita NiZn embebidas em matriz de sílica, apresentaram diâmetro médio variando de poucos nanômetros até aproximadamente 100 nm, através da variação da fração volumétrica de ferrita ( $6 \leq x \leq 78\%$ ) a temperatura de tratamento térmico entre 800 e 1100° C. Comparando-se os dois sistemas, verifica-se que a presença da matriz possibilita um maior controle do tamanho de partículas magnéticas, sendo possível a obtenção de materiais na região de monodomínios magnéticos, mesmo para tratamento térmico em temperaturas mais altas e/ou por maior tempo.

As amostras de ferrita-sílica apresentaram, parâmetros Mössbauer referentes à ferrita semelhantes ao obtidos para a ferrita NiZn obtida por coprecipitação, com relaxação superparamagnética evidente mesmo em temperaturas mais baixas (100 K).

A dispersão da ferrita em sílica resultou em grandes variações nas propriedades magnéticas macroscópicas do material, magnetização de saturação e coercividade, em função do teor de ferrita e também do tratamento térmico, como verificado por VSM.

As amostras de ferrita-sílica com fração volumétrica de ferrita (x) igual a 52 %, apresentaram as variações mais significativas de coercividade, sendo obtidos, a 300 K, valores aproximadamente duas vezes maior do que os apresentados pelas nanopartículas de ferrita NiZn pura, e duas ordens de grandeza maior do que aquela apresentada pela ferrita NiZn (volume). Provavelmente, a fração de percolação desse sistema ocorre próxima a este valor de x. Para amostras de ferrita-sílica com  $x= 52\%$ , verificou-se a coercividade máxima em torno de 40 nm.

O conhecimento adquirido com a realização deste trabalho contribuiu significativamente para a compreensão das correlações entre as nanoestruturas e as propriedades magnéticas dos SMG envolvendo ferritas, ainda relativamente pouco explorados, e que podem ser estendidos a outros sistemas magnéticos nanoestruturados, atingindo o objetivo geral desta tese.

## 8- Referências bibliográficas

- [1] M. N. Rittner e T. Abraham, “The nanostructured materials industry”, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **76**, 51 (1997)
- [2] T. Abraham, “Economics of electronic ceramics”, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **75**, 47 (1996).
- [3] M. Zenger, “New developments in the field of soft magnetic ferrites”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **112**, 372 (1992).
- [4] C. L. Chien, “Magnetism and giant magneto-transport properties in granular solids”, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **25**, 129 (1995).
- [5] J. A. Brug, L. Trag, M. Bhattacharyya, J. H. Nickel, T. C. Anthony e A. Jander, “Impact of new magnetoresistive materials on magnetic recording heads”, *J. Appl. Phys.*, **79**, 4491 (1996).
- [6] S. M. Rezende, “Magnetismo e Materiais Magnéticos no Brasil”, em: Escola Brasileira de Magnetismo, EBM’98, Universidade de São Paulo, 09-16 de fevereiro (1998).
- [7] M. J. Ruthner, “More uniform ferrite powders through precise ceramic processing”, *J. Phys. IV France* **7**, C1-53 (1997).
- [8] T. Abraham, “Economics of ceramic magnets”, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **73**, 62 (1994).
- [9] V. Verlotski, M. Schaus e M. Pohl, “Generation of nano-metal-ceramix”, *J. Mater. Sci. Lett.*, **17** (1998) 169.
- [10] L. L. Hench, em “Ultrastructure Processing of Ceramics, Glass and Composites”, Ed. L. L. Hench e R. Ulrich, John Wiley & Sons, New York (1992).
- [11] P. Ravindranathan e K. C. Patil, “A low temperature path to the preparation of ultrafine ferrites”, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**, 688 (1987).
- [12] D. Segal, em: “Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials”, Cambridge University Press, Cambridge (1989).
- [13] C. W. Chen, “Magnetism and Metallurgy of Soft Magnetic Materials”, Dover Public., Inc. New York (1986).
- [14] F. G. Brockman, “Development of ferrites and others ferromagnetic oxide ceramics”, *Ceram. Bull.*, **56**, 216 (1977).
- [15] J. M. Daniels e A. Rosencwaig, “Mössbauer study of the Ni-Zn ferrite system”, *Canadian J. Phys.*, **48**, 381 (1970).

- [16] B. D. Cullity, "Introduction to Magnetic Material", Adison-Wesley Publ. Company, London (1972).
- [17] J. L. Snoek, "New Developments in Ferromagnetic Materials", Elsevier Publishing Co., Inc. New York (1947).
- [18] L. Néel, "Magnetic properties of the ferrites: ferrimagnetism and antiferromagnetism", *Ann. Phys.*, **12**, 137 (1948).
- [19] L. K. Leung e B. J. Evans e A. H. Morrish, "Low- Temperature Mössbauer Study of a Nickel- Zinc Ferrite:  $Zn_x Ni_{1-x} Fe_2O_4$ ", *Phys. Rev. B* **8**, 29 (1973).
- [20] F. G. Brockman e K. E. Matteson, "Nickel-zinc ferrites: II, preparation and properties of stoichiometric 32NiO/ 68ZnO ferrite", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **54**, 180 (1971).
- [21] F. G. Brockman, P. Withe, "Nickel-zinc ferrites: III, dielectric properties of stoichiometric nickel- zinc ferrites", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **54** 183 (1971).
- [22] F. G. Brockman, "Nickel-zinc ferrites: IV, Zero anisotropy in stoichiometric 50NiO/50ZnO Ferrite Containing 0.5 Mol% CoO- relation between 60- Hz and 2.5- Mhz magnetic Losses", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **55**, 28 (1972).
- [23] S. I. Pyun e J. T. Baek, "Microstructural dependence of permeability and permeability spectra in Ni-Zn ferrites", *Ceram. Soc. Bull.*, **64**, 602 (1985).
- [24] H. Igarashi e K. Okazaki, "Effects of Porosity and Grain Size in the Magnetic Properties of NiZn Ferrite", *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**, 51 (1977).
- [25] M. Arshed, M. Siddique, M Anwar-ul-Islan, N. M. Butt, T. Abbas e M. Ahmed, "Site occupancy dependence of magnetism in Ni-Zn ferrites by the Mössbauer effect", *Solid State Commun.*, **93**, 599 (1995).
- [26] X. Batlle, M. G. del Muro, A. Labarta e P. Görnert, "Magnetic relaxation and superparamagnetism in nanocrystalline ferrites", *J. Magn. Magn. Mater.*, **157/158**, 191 (1996).
- [27] D. Stoppels, "Development in soft magnetic power ferrites", *J. Magn. Magn. Mater.*, **160**, 323 (1996).
- [28] P. B. Avakyan, M. D. Nersesyan e A. G. Merzhanov, *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **75**, 51 (1996).
- [29] A. Dias, R. L Moreira e N. D. S. Mohallem, "Sintering studies of hydrothermal NiZn ferrites", *J. Phys. Chem. Solids*, **58**, 543 (1997).
- [30] T. Kiyomura e M. Gomi, "Room-temperature epitaxial growth of Ni-Zn ferrite thin films

- by pulsed laser deposition in high vacuum”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, L1000 (1997).
- [31] V. G. Harris, C. M. Williams, M. Abe e Q. Zhang, “Multiple-scattering extended X-ray absorption fine structure analysis of spinel ferrites: cation site distribution in NiZn ferrite films”, *J. Phys. IV France* **7**, C1-216 (1997).
- [32] G. Thomas e A. Hütten, “Magnetization of nanomagnetic structures”, *Nanostr. Mater.*, **9**, 271 (1997).
- [33] B. P. Rao e K. H. Rao, “Initial permeability dependence on the microstructural and compositional changes in Ni-Zn-Sc ferrites”, *J. Phys. IV France* **7**, C1-239 (1997).
- [34] T. Tsutaoka, T. Nakamura e K. Hatakeyama, “Magnetic field effect on the complex permeability spectra in a Ni-Zn ferrite”, *J. Appl. Phys.*, **82**, 3068 (1997).
- [35] E. Rezlescu, N. Rezlescu, C. Pasnicu e M. L. Craus, “Densification by nonmagnetic additives of high frequency lithium-zinc and nickel-zinc ferrites”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **157/158**, 487 (1996).
- [36] A. Chatterjee, D. Das, S. K. Padhan e D. Chakravorty, “Synthesis of nanocrystalline NiZn ferrite by sol-gel method”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **127**, 214 (1993).
- [37] M. Pal, P. Brahma, D. Chakravorty, D. Bhattacharyya e H. S. Maiti, “Nanocrystalline nickel-zinc ferrite prepared by the glass-ceramic route”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **164**, 256 (1996).
- [38] M. El-Shabasy, “DC electrical properties of Ni-Zn ferrites”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **172**, 188 (1997).
- [39] J. T. S. Irvine, A. Huanosta, R. Valenzuela e A. R. West, “Electrical Properties of Polycrystalline Nickel Zinc Ferrites”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 729 (1990).
- [40] K. Ishino e Y. Narumiya, “Development of magnetic ferrites: control and application of losses”, *Ceram. Bull.*, **66**, 1469 (1987).
- [41] S. M. Rezende, “*A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos*”, Ed. Universidade Federal de Pernambuco, Recife (1996).
- [42] T. Ohiai, “Current status of soft ferrite in Japan”, *J. Phys. IV France* **7**, C1-27 (1997).
- [43] W.D. Kingery, H. K. Bowen e D. R. Uhlmann, “Introduction to Ceramics”, 2<sup>a</sup> Ed., John Wiley & Sons, New York (1975).
- [44] D. W. Johson Jr., “Nonconventional powder preparation techniques”, *Ceram. Bull.*, **60**, 221 (1981).
- [45] K. A. Evans e N. Brown, “Spec. Inorganic Aluminium Compounds”, em: Speciality

- Inorganic Chemicals, Ed. R. Thompson. p.164, London: Royal Soc.Chemistry (1985).
- [46] D. J. Clough, "ZrO<sub>2</sub> powders for advanced and engineered ceramics", *Ceramic Engineering and Science Proceeding*, **6**, 1244 (1985).
- [47] D. L. L Pelecky e R. D. Rieke, "Magnetic properties of nanostructured materials", *Chem. Mater.* **8**, 1770 (1996).
- [48] J. S. Reed, "Principles of Ceramics Processing", John Wiley & Sons, Inc. New York, 2<sup>a</sup> Ed. (1995)
- [49] F. S. Shiau, T. T. Fang e T. H. Leu, "Effect of particle-size distribution on the microstructural evolution in the intermediate stage of sintering", *J. Am. Cer. Soc.*, **80**, 286 (1997).
- [50] J. A. Pask, C. E. Hogue e W. B. Wong, em: Ceramic Microstructures'76, Ed. R. M. Fulrath e J. A. Pask, Westview Press, Boulder (1977).
- [51] T. Y. Tseng e J. C. Lin, "Preparation of fine- grained Ni- Zn ferrites", *J. Mat. Sci. Letter*, **8**, 261 (1989).
- [52] A. Kidron, R. J. De Angelis e P. J. Reucroft, "Particle size distribution of NiO in coprecipitated NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders", *J. Appl. Phys.*, **48**, 5296 (1977).
- [53] G. B. McGarvey e D. G. Owen, "Control of the morphology and surface properties of nickel ferrite", *J. Mater. Sci.*, **33**, 35 (1998).
- [54] M. Yokayama, E. Ohta, T. Sato e T. Komaba, "Size dependent magnetic properties of zinc ferrite fine particles", *J. Phys. IV France* **7**, C1-521 (1997).
- [55] S. G. Lee e S. J. Kwon, "Saturation magnetizations and Curie temperatures of Co-Zn Y-type ferrites", *J. Magn. Magn. Mater.*, **153**, 279 (1996).
- [56] D. E. Sayers, E.A Stern e F. N. Lytle, "New technique for investigating nanocrystalline structures Fourier analysis of extended X-Rays absorption fine structure", *Phys. Rev. Lett.*, **27**, 1204 (1971).
- [57] A. Freund, em: "Neutron and Synchrotron Radiation for Concensed Matter studies", v. 1, Ed. J. Baruchel, J. L. Hodeau, M. S. Lehmann, J. R. Regnard e C. Sclenker, Les Ed. de Physique, Cap. III, p. 73. (1986)
- [58] H. J. Ache, *Angew. Chem. Intern.*, Edit., **11**, 179 (1972).
- [59] H. Magnan, Tese de Doutorado: Etude par EXAFS de l'ordre local dans des films minces metaestables de fer et de cobalt, Universite de Paris- Sud Centre D'Orsay, 249 (1990).
- [60] J. Stohr, em "X-Ray Absorption: Principle, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS

and XANES”- cap.10- Ed. D. C. Konings Berger, R. Prins, John Willey & Sons, New York (1988).

- [61] R. D. Kronig, Theory of fine structure in X-ray absorption spectra”, *Z. Physik.* **70**, 317 (1931).
- [62] C. A. Ashley e S. Doniach, “Theory of extended X-ray absorption edge fine structure (EXAFS) in crystalline solids”, *Phys. Rev. B* **11**, 1279 (1975).
- [63] P. A. Lee e J. Pendry, “Theory of extended X-ray absorption fine structure”, *Phys. Rev. B* **11**, 2795 (1975).
- [64]. R. L. Mössbauer, “Nuclear resonance fluorescence in Ir<sup>191</sup> for gamma rays”, *Z. Physik*, **151**, 124 (1958).
- [65]. P.Gutlich, R. Link e A. Trawtwein, “Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry”, Springer-Verlag, Berlim (1980).
- [66]. G. M. Bancroft, “Mössbauer Spectroscopy: An Introduction for Inorganic Chemistry and Geochemistry”, John Wiley & Sons, NewYork (1973).
- [67] L. May, “An Introduction to Mössbauer Spectroscopy”, Adam Hilger, London (1971).
- [68]. A.Weissberger e B. Rossiter, “Physical Methods of Chemistry”, Wiley- Intersc. New York (1972).
- [69] V. I. Goldanskii e R.H. Herber, “Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy”, Academic Press, New York (1968).
- [70] S. Foner, “The vibrating sample magnetometer: experiences of a volunteer”, *J. Appl. Phys.*, **79**, 4740 (1996).
- [71] A. Voguel, “Química Analítica Quantitativa”, Guanabara 2 , Rio de Janeiro (1981).
- [72] A.C. Passos, A.C. L. Silva, G. C. Valente e N. D. S. Mohallem, “Estudo das fases cerâmicas presentes em pós de ferrita obtidos por coprecipitação”, Anais do 39º Congresso Brasileiro de Cerâmicas, p. 744-777, Águas de Lindóia, SP 10-13 de junho (1995).
- [73] B.B. Neto, I.S. Scarminio e R.E. Bruns , “Planejamento e Otimização de Experimentos”, Ed. UNICAMP, Campinas (1995).
- [74] T. Tsuji, “Ferrite-thecnology applications and there expansion from electronics to civil engineering fields”, *Adv. in Ceram.*, **15**, 573 (1986).
- [75] Powder Diffraction Data- Search Manual (Hanawalt) (1987).
- [76] H.P. Klug e L.E.Alexander, “X-Ray Diffaction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials”, 2ª Ed. , Wiley-interscience, New York (1974).

- [77] B. D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction", Adison-Wesley Publ. Company, London, (1967).
- [78] S. C. Byeon, H. J. Je e K. S. Hong, "Microstructural optimization of low-temperature-fired Ni-Zn-Cu ferrites using calcination", *Jpn. J. Appl. Phys*, **36**, 5103 (1997).
- [79] M. J. Bannister, *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**, 619 (1967).
- [80] L. C. M. Pinto, Tese de Doutorado em Tecnologia Nuclear: Quantikov: An Image Analyzer for the Window Environment.. Universidade de São Paulo, São Paulo, junho (1996).
- [81] WINXAS97, © copyright Thorsten Reeler, Institute of Physical Chemistry, University of Hamburg (1997).
- [82] V. G. Harris, N. C. Koon, C. M. Williams, Q. Zhang e M. Abe, J. P. Kirkland e D. A. McKeeown, "Direct measurement of octahedral and tetrahedral site environments in Ni-Zn ferrites", *IEEE Trans. Magn.*, **31** 3473 (1995).
- [83] A.Chasen, "The Scattering Power of Oxygen and Iron for X-Rays", *Proc. Ohys. Soc.* v.38, p. 482 (1925-1926)
- [84] V. G. Harris, N. C. Koon, C. M. Williams, Q. Zhang e M. Abe, "Cation distribution in NiZn-ferrite filmes determined using x-ray absorption fine structure", *J. Appl. Phys.* **79**, 4561 (1996).
- [85] J. J. Rehr, R. C. Albers e S. S. Zabinsky, "High-order multiple-scattering calculations of X-ray absorption fine structure", *Phys. Rev. Letter*, **69**, 3397 (1992).
- [86] L. O. Ben-Dor e E. Fischbein, "Concerning the beta phase of iron (III) oxide", *J. Acta Crystallographica B*, **24**, 1968 (1982).
- [87] T. A. Dooling e D. C. Cook, "Magnetic- field distributions in zinc- nckel ferrite", *J. Appl. Phys.*, **69**, 5352 (1991).
- [88] T. A. Dooling e D. C. Cook, "Phase chanches in plasma- sprayed zinc- nickel ferrite", *J.Appl. Phys.*, **69**, 5355 (1991).
- [89] M. De Marco, X. W. Wang, R. L. Snyder, J. Simmis, S. Bayya, M. Withe e J. Naughton, "Mössbauer and magnetization studies of nickel ferrites", *J. Appl. Phys.*, **73**, 6287 (1993).
- [90] T. M. Uen e P. K. Tseng, "Mössbauer-effect studies on the magnetic properties of the Ni-Zn- ferrite system", *Phys. Review B* **25**, 1848 (1982).
- [91] D. C. Kant, R. C. Srivastava e A. R. Das, "Mössbauer and magnetic studies of Sn<sup>4+</sup>-substituted Ni-Zn ferrites", *J. Phys.: Condens. Matter*, **4**, 1379 (1992).

- [92] A. H. Morrish e K. Haneda, "Magnetic structure of small  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ", *J. Appl. Phys.*, **52**, 2496 (1981).
- [93] K. Haneda, "Recent advances in the magnetism of fine particles", *Can. J. Phys.*, **68**, 1233 (1987).
- [94] K. Haneda e A. H. Morrish, "Phase changes in plasma-sprayed zinc-nickel ferrite", *J. Appl. Phys.*, **68**, 4258 (1988).
- [95] A. Morrish, H. Kojima, K. Wakai e K. Haneda, "Magnetic structure of small  $\text{CrO}_2$  particles", *J. Magn. Magn. Mater.*, **35**, 105 (1983).
- [96] S. A. Majetich, J. H. Scott, E. M. K. Patrick, K. Choedary, K. Gallagher e M. E. McHenry, "Magnetic nanoparticles and magnetocrystalline anisotropy", *Nanostr. Mater.*, **9**, 291 (1997).
- [97] J. L. Dormann, "Magnetic properties of granular compounds and other nanostructured materials", *Mater. Sci. Eng.*, **A168**, 217 (1993).
- [98] C. Estournes, T. Lutz, J. Happich, T. Quaranta, P. Wissler e J. L. Guille, "Nickel nanoparticles in silica gel: preparation and magnetic properties", *J. Magn. Magn. Mater.*, **173**, 83 (1997).
- [99] S. Morup, "Superferromagnetic nanostructures", *Hyp. Int.*, **90**, 171 (1994).
- [100] T. Nakamura e Y. Okano, "Low temperature sintered Ni-Zn-Cu ferrite", *J. Phys. IV France* **7**, C1-91 (1997)
- [101] B. P. Rao, P. S. V. S. Rao e K. H. Rao, "Densification, grain growth and microstructure of Ni-Zn ferrites", *J. Phys. IV France* **7**, C1-241 (1997).
- [102] P. S. A. Kumar, J. J. Shrotri, C. E. Deshpande e S. K. Date, "Systematic study of magnetic parameters of Ni-Zn ferrite synthesized by soft chemical approaches", *J. Appl. Phys.*, **81**, 4788 (1997).
- [103] S. V. Kakatkar, S. S. Kakatkar, R. S. Patil, A. M. Sankpal, S. S. Suryavanshi, D. N. Bhosale e S. R. Sawant, "X-ray and bulk magnetic properties of the Ni-Zn ferrite systems", *Phys. Stat. Sol.*, **198**, 853 (1996).
- [104] M. P. Bogdanovick, "Relationship between the compositional ordering of solid solutions based on lithium ferrite and the presence energy of cation for octahedral sites", *Sov. Phys. Sol. State* **33**, 1952 (1991).
- [105] S. H. Liou e C. L. Chien, "Granular metal films as recording media", *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 512 (1988).

- [106] G. Xiao e C. L. Chien, "Giant magnetic coercivity and percolation effects in granular Fe-(SiO<sub>2</sub>) solids", *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1280 (1987).
- [107] G. Xiao, S. H. Liou, A. Levy, J. N. Taylor e C. L. Chien, "Magnetic relaxation in Fe-(SiO<sub>2</sub>) granular films", *Phys. Rev. B* **34**, 7573 (1986).
- [108] R. D. Shull, J. J. Ritter e L. J. Swartzendruber, "Change in magnetic state of Fe-silica gel nano composites due low temperature treatment in amonia", *J. Appl. Phys.*, **69**, 5144 (1991).
- [109] R. D. Shull, J. J. Ritter, A. J. Shapiro, L. J. Swartzendruber e L. H. Bennet, "Iron magnetic moments in iron/silica gel nanocomposites", *J. Appl. Phys.*, **67**, 4490 (1990).
- [110] W. J. Ping e L. He-Lie, Preparation of pure nanocomposite Fe-SiO<sub>2</sub> using the sol-gel method, *J. Magn. Magn. Mater.*, **131**, 54 (1994).
- [111] L. Zhang, G. C. Papaefthymiou, R. F Ziolo e J. Y. Ying, "Novel  $\gamma$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> magnetic nanocomposites via sol-gel matrix- mediated synthesis", *Nanostr. Mater.*, **9**, 185 (1997).
- [112] B. Breitscheidel, J. Zilder e U. Schubert, *Chem. Mater.*, **3**, 559 (1991).
- [113] C. J. Brinker e G. W. Sherer, "Sol-Gel Science", Academic Press, San Diego (1990).
- [114] G. Wilson e R. Heathcote, "Role of sol-gel powders in thermal-spraying processes", *Ceramic Bulletin*, **69**, 1137 (1990).
- [115] L. L. Hench e J.K. West, "The sol-gel process", *Chem. Rev.* **90**, 33 (1990).
- [116]. L. Pavlovic e M. Tomic, "Ceramic composites made by sol-gel method", *Interceram*, **46**, 25 (1997).
- [117] R. L. Oréfice e W. L. Vasconcelos, "Preparation and characterization of xerogels obtained from aluminium isopropoxide", *SPIE*, **2288**, *Sol-Gel Optics III*, 733 (1994).
- [118] L. L. Hench e S. H. Wang, "The sol-gel glass transformation of silica", *Phase Transitions*, **24-26**, 785 (1990).
- [119] B. E. Yoldas, "Preparation of glasses and ceramics from metal-organic compounds", *J. Mater. Sci.*, **12**, 1203 (1977).
- [120] J. Zarzycki, "Past and present of sol-gel science and technology", *J. Sol-Gel Sci. And Techn.*, **8**, 17 (1997).
- [121] A. Chatterjee, A. Datta, A. K. Giri, D. Das e D. Chakravorty, "Iron naonoparticles in copper matrix prepared by sol- gel route", *J. Appl. Phys.*, **72**, 3832 (1992).
- [122] T. K. Kundu, M. Mukherjee, D. Chakravorty e T. P. Sinha, "Growth of nano- $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in titania matrix by the sol-gel route", *J. Mater. Sci.*, **33**, 1759 (1998).

- [123] M. G .F. Silva, J. C. Waerenborgh, J. M. F. Navarro e J. M. P. Cabral, “Fe Mössbauer effect in sol-gel silicate glasses”, *J. Non-Cryst. Solids*, **147-148**, 146 (1992).
- [124] M. C. Rangel e F. Galembeck, “Magnetite formation on silica and alumina”, *J. Catalysis*, **145**, 364 (1994).
- [125] B. E. Yoldas, “Alumina gels that form porous transparent  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ”, *J. Mater. Sci.*, **10**, 1856 (1975).
- [126] S. V. Kakatkar, S. S. Kakatkar, R. S. Patil e A. M. Sankpal, S. S. Suryavanshi, N. D. Chaudhari, S. R. Sawant, “X-ray and bulk magnetic properties of aluminium substituted ferrites”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **159**, 361 (1996).
- [127] J. Smite e H. P. J. Wijn, “Ferrites”, Wiley, New York, , p. 302 (1959).