



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS

ANDRÉ DE OLIVEIRA GIRÃO MAIA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS SUPERPARAMAGNÉTICAS DE CoFe_2O_4 E NiFe_2O_4 VIA MÉTODO SOL-GEL PROTÉICO E COM O USO DE UM FORNO DE LÂMPADAS HALÓGENAS

FORTALEZA

2022

ANDRÉ DE OLIVEIRA GIRÃO MAIA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS SUPERPARAMAGNÉTICAS
DE CoFe_2O_4 E NiFe_2O_4 VIA MÉTODO SOL-GEL PROTÉICO E COM O USO DE UM
FORNO DE LÂMPADAS HALÓGENAS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. José Marcos Sasaki

FORTALEZA

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- M184s Maia, André de Oliveira Girão.
Síntese e caracterização de nanopartículas superparamagnéticas de CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 via método sol-gel protéico e com o uso de um forno de lâmpadas halógenas / André de Oliveira Girão Maia. – 2022.
159 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2022.
Orientação: Prof. Dr. José Marcos Sasaki.
1. nanopartículas. 2. ferritas. 3. sol-gel. 4. gelatina. 5. superparamagnetismo. I. Título.

CDD 620.11

ANDRÉ DE OLIVEIRA GIRÃO MAIA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS SUPERPARAMAGNÉTICAS
DE CoFe_2O_4 E NiFe_2O_4 UTILIZANDO UM FORNO DE LÂMPADAS HALÓGENAS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. José Marcos Sasaki

Aprovada em: **12 / 08 / 2022**

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Marcos Sasaki (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Igor Frota de Vasconcelos
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. João Maria Soares
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN)

Prof. Dr. Cristiano Teles de Meneses
Universidade Federal de Sergipe (UFS)

Dedico este trabalho a Deus, a minha esposa
Gilcelli, aos meus filhos Alícia e Samuel e aos
meus pais, Ésia e Stélio (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por ter permitido que eu chegasse até aqui.

Ao Prof. Dr. José Marcos Sasaki pela orientação e valiosos ensinamentos.

A CAPES e ao CNPq pelos apoios financeiros ao nosso laboratório e grupo de pesquisa. *“O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.”*

Ao IFRN-Mossoró por ter permitido o afastamento remunerado das minhas atividades laborais como professor de física.

Aos professores participantes da banca examinadora: Prof. Dr. Igor Frota de Vasconcelos, Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola, Prof. Dr. João Maria Soares e o Prof. Dr. Cristiano Teles de Meneses, pelas valiosas sugestões e colaborações.

Ao Laboratório de Materiais Avançados da UFC pelas medidas de Mössbauer.

Ao Laboratório de Medidas Magnéticas e Ópticas da UERN (LAMOp) pelas medidas magnéticas.

Ao Laboratório de Microscopia da UFG (LabMic) pelas medidas de MET.

Aos colegas dos laboratórios LRX e LScNANO; Carlos Henrique, Thiago, Yosdan, Cíntia, Matheus, Édipo, Edilan, Nelcione, Diego e César, pela amizade e todo o conhecimento compartilhado.

Aos amigos e colegas Edwalder, Erandir, Gilvane e Carlos Henrique pela amizade e enorme ajuda no projeto e execução do forno, nas medidas de Mössbauer e magnetização.

A todos os colegas e professores da pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da UFC pela amizade, troca de conhecimentos e ensinamentos.

A todos os meus amigos e colegas do IFRN-Mossoró pelo incentivo e apoio.

A todos os meus demais amigos pelos momentos de descontração e palavras de bom ânimo.

Aos meus sogros, Ana Maria e João Bosco, minha cunhada Fernanda e seu filho João Vicente por todo o carinho e por todas as alegrias compartilhadas.

A minha mãe Ésia e aos meus irmãos Alex e Ronaldo por estarem sempre do meu lado, incentivando, acreditando em mim e me amando. Amo vocês!

E por último, e mais importante, a minha esposa Gilcelli e aos meus filhos Alícia, Samuel e Cisco(🐶), por todo o amor que eles dedicam a mim diariamente. Só consegui finalizar esse desafio porque eles sempre estiveram ao meu lado e me apoiaram. Amo vocês!

“Bem-aventurado o homem que acha sabedoria e o homem que adquire conhecimento.”

Provérbios 3:13

“Temos que continuar aprendendo. Temos que estar abertos. E temos que estar prontos para espalhar nosso conhecimento a fim de chegar a uma compreensão mais elevada da realidade.”

Thich Nhat Hanh

“Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina.”

Cora Coralina

RESUMO

Este trabalho trata da síntese de nanopartículas superparamagnéticas de ferrita de cobalto e ferrita de níquel, através do método sol-gel protéico, que utiliza gelatina como precursor orgânico, e um forno de processamento térmico rápido que utiliza lâmpadas halógenas como fonte de calor. Foram realizadas medidas de DRX, MET, $M \times H$, FC, ZFC e Espectroscopia Mössbauer, para caracterização das amostras. Nanopartículas com tamanho médio de 5-10 nm e microdeformação da ordem de 10^{-4} - 10^{-3} foram obtidas para a ferrita de cobalto e para a ferrita de níquel o tamanho médio foi de 6-12 nm e a microdeformação da ordem de 10^{-4} - 10^{-2} . O aumento da coercividade e da remanência foi observado com o aumento do tamanho das nanopartículas para os dois materiais. A magnetização de saturação diminuiu com a redução do tamanho da partícula devido à formação de uma camada desordenada na superfície. A espectroscopia Mössbauer mostrou um aumento na quantidade de nanopartículas superparamagnéticas para amostras com nanopartículas menores e com menor dispersão.

Palavras Chaves: nanopartículas, ferritas, sol-gel, gelatina, superparamagnetismo, forno RTP, lâmpadas halógenas

ABSTRACT

This work deals with the synthesis of superparamagnetic nanoparticles of cobalt ferrite and nickel ferrite, through the protein sol-gel method, which uses gelatin as an organic precursor, and a rapid thermal processing furnace that uses halogen lamps as a heat source. XRD, TEM, $M \times H$, FC, ZFC and Mössbauer Spectroscopy measurements were performed to characterize the samples. Nanoparticles with an average size of 5-10 nm and microstrain of the order of 10^{-4} - 10^{-3} were obtained for cobalt ferrite and for nickel ferrite the average size was 6-12 nm and the microstrain of the order of 10^{-4} - 10^{-2} . The increase in coercivity and remanence was observed with increasing nanoparticle size for both materials. Saturation magnetization decreased with particle size reduction due to the formation of a disordered layer on the surface. Mössbauer spectroscopy showed an increase in the amount of superparamagnetic nanoparticles for samples with smaller nanoparticles and with less dispersion.

Keywords: nanoparticles, ferrites, sol-gel, gelatin, superparamagnetism, RTP furnace, halogen lamps

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	– Cella unitária de uma estrutura espinélio e os sítios A e B	27
Figura 4.1	– Desenho do forno tubular rotativo utilizado nas calcinações e suas dimensões	31
Figura 4.2	– (a) Fotografia do forno em funcionamento e com a tampa aberta e (b) lâmpada halógena	31
Figura 6.1	– Geometria da Lei de Bragg	42
Figura 6.2	– (a) Difratoograma de uma amostra cristalina e (b) Ângulo 2θ	43
Figura 6.3	– Partícula e seus cristalitos	51
Figura 6.4	– Efeitos que as deformações na rede provocam nos picos de difração	53
Figura 7.1	– Representação clássica do μ_L e do μ_S	63
Figura 7.2	– Distribuição dos momentos magnéticos em uma estrutura espinélio	65
Figura 7.3	– Distribuição dos momentos magnéticos em um espinélio inverso	66
Figura 7.4	– Dipolos magnéticos em um material diamagnético	68
Figura 7.5	– Dipolos magnéticos em um material paramagnético	69
Figura 7.6	– Domínios Magnéticos e Paredes de Domínios de Bloch	70
Figura 7.7	– Parede de Domínio de Néel	71
Figura 7.8	– Paramagnetismo, Ferromagnetismo, Ferrimagnetismo e Antiferromagnetismo	72
Figura 7.9	– Nanopartícula e sua camada desordenada	83
Figura 8.1	– Aparato experimental de um espectrômetro Mössbauer	87
Figura 8.2	– Transições entre o primeiro estado excitado ($I = 3/2$) e o estado fundamental ($I = 1/2$), para o núcleo de ^{57}Fe	90
Figura 9.1	– Interação do feixe de elétrons com a amostra em um microscópio eletrônico	92
Figura 9.2	– Estrutura de um microscópio eletrônico de transmissão	93
Figura 10.1	– Organograma de preparação das amostras	100
Figura 10.2	– (a) Geometria $\theta:\theta$ do difratômetro Panalytical, (b) H - vetor de difração	103

Figura 10.3 – Esquema de funcionamento de um MAV.....	105
Figura 11.1 – Imagens de MET das amostras de FCO. (a) 400C-30, (b) 400C-60, (c)400C-90 e (d) 400C-120	114
Figura 11.2 – <i>Zoom</i> em partículas de FCO. (a) 400C-30 e (b) 400C-120.....	116
Figura 11.3 – Imagens de MET das amostras de FN. (a) 350C-30, (b) 400C-30, (c) 450C-30 e (d) 500C-30	131
Figura 11.4 – <i>Zoom</i> em partículas de FN. (a) 450C-30 e (b) 500C-30	133

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 4.1	– Curva de aquecimento e resfriamento do forno	33
Gráfico 6.1	– (a) Espectro Contínuo e (b) Espectro Característico	41
Gráfico 6.2	– (a) Pico de difração e sua largura a meia altura	45
Gráfico 7.1	– Curvas de magnetização dos materiais Diamagnéticos, Paramagnéticos e Antiferromagnéticos	73
Gráfico 7.2	– Curva de histerese de materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos	74
Gráfico 7.3	– Curva de histerese de materiais ferro(i)magnéticos <i>hard</i> e <i>soft</i>	75
Gráfico 7.4	– Curva inicial de magnetização de materiais ferro(i)magnéticos e a redução dos domínios magnéticos até alcançar a saturação	75
Gráfico 7.5	– Gráfico H_C versus D para partículas magnéticas	77
Gráfico 7.6	– Curva de magnetização teórica de um material superparamagnético	77
Gráfico 7.7	– Curva E_a versus θ	78
Gráfico 7.8	– Exemplo de aplicação da Lei da Aproximação da Saturação	82
Gráfico 8.1	– Representação dos parâmetros hiperfinos	90
Gráfico 10.1	– Medidas de TG (preto) e DTG (azul). (a) CoFe_2O_4 e (b) NiFe_2O_4	101
Gráfico 11.1	– DRX da amostra 400C-30 de FCO	108
Gráfico 11.2	– DRX da amostra 400C-60 de FCO	109
Gráfico 11.3	– DRX da amostra 400C-90 de FCO	109
Gráfico 11.4	– DRX da amostra 400C-120 de FCO	110
Gráfico 11.5	– DRX de todas as amostras de FCO superpostas	110
Gráfico 11.6	– Ajustes Lineares dos Modelos (a) WHP, (b) SSP, (c) HWP, (d) UDSM e (e) UDEDM das amostras de FCO	113
Gráfico 11.7	– Histogramas das distribuições de tamanhos das amostras de FCO. (a) 400C-30, (b) 400C-60, (c) 400C-90 e (d) 400C-120	115

Gráfico 11.8	– Medidas de magnetização das amostras de FCO. (a) 400C-120, (b) 400C-90, (c) 400C-60 e (d) 400C-30	118
Gráfico 11.9	– Curvas de magnetização superpostas das amostras de FCO	119
Gráfico 11.10	– Lei da Aproximação da Saturação das amostras de FCO	120
Gráfico 11.11	– Ajuste linear para determinação da espessura da camada desordenada - FCO	121
Gráfico 11.12	– (a) M_S versus $\langle D \rangle$ e M_R versus $\langle D \rangle$, (b) H_C versus $\langle D \rangle$ e K_a versus $\langle D \rangle$ - FCO ...	121
Gráfico 11.13	– Curvas de FC e ZFC da amostra 400C-30 / FCO	122
Gráfico 11.14	– Espectros Mössbauer das amostras de FCO onde (a) 400C-120, (b) 400C-90, (c) 400C-60 e (d) 400C-30	123
Gráfico 11.15	– DRX da amostra 350C-30 de FN	125
Gráfico 11.16	– DRX da amostra 400C-30 de FN	126
Gráfico 11.17	– DRX da amostra 450C-30 de FN	126
Gráfico 11.18	– DRX da amostra 500C-30 de FN	127
Gráfico 11.19	– DRX de todas as amostras superpostas de FN	127
Gráfico 11.20	– Ajustes Lineares dos Modelos (a) WHP, (b) SSP, (c) HWP, (d) UDSM e (e) UDEDM das amostras de FN	130
Gráfico 11.21	– Histogramas das distribuições de tamanhos das amostras de FN. (a) 350C-30, (b) 400C-30, (c) 450C-30 e (d) 500C-30	132
Gráfico 11.22	– Medidas de magnetização das amostras de FN onde (a) 500C-30, (b) 450C-30, (c) 400C-30 e (d) 350C-30	135
Gráfico 11.23	– Curvas de magnetização superpostas das amostras de FN	136
Gráfico 11.24	– Lei da Aproximação da Saturação das amostras de FN	136
Gráfico 11.25	– Ajuste linear para determinação da espessura da camada desordenada - FN	137
Gráfico 11.26	– (a) M_S versus $\langle D \rangle$ e M_R versus $\langle D \rangle$, (b) H_C versus $\langle D \rangle$ e K_a versus $\langle D \rangle$, (c) M_S versus ϵ_{WHP} e M_R versus ϵ_{WHP} e (d) H_C versus ϵ_{WHP} e K_a versus ϵ_{WHP} - FN	138
Gráfico 11.27	– Curvas de FC e ZFC da amostra 400C-30 / FN	139
Gráfico 11.28	– Espectros Mössbauer das amostras de FN onde (a) 500C-30, (b) 450C-30, (c) 400C-30 e (d) 350C-30	140

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	– Estruturas Espinélios	27
Tabela 7.1	– Momentos Magnéticos teóricos de íons (unidade: μ_B - magnéton de Bohr)	66
Tabela 9.1	– Comprimento de onda do elétron em função da voltagem de aceleração	95
Tabela 10.1	– Massa dos reagentes para a produção da ferrita de cobalto	97
Tabela 10.2	– Massa dos reagentes para a produção da ferrita de níquel	99
Tabela 11.1	– Parâmetro de rede e densidade das amostras de FCO	111
Tabela 11.2	– Tamanho de Cristalito (nm) - FCO	111
Tabela 11.3	– Microdeformação (modelos isotrópicos) - FCO	111
Tabela 11.4	– Microdeformação (modelos anisotrópicos) - FCO	112
Tabela 11.5	– Resumo estatístico das distribuições de tamanho das amostras de FCO	116
Tabela 11.6	– Resumo das medidas magnéticas das amostras de FCO	117
Tabela 11.7	– Parâmetros Mössbauer das amostras de FCO	124
Tabela 11.8	– Parâmetro de rede e densidade das amostras de FN	128
Tabela 11.9	– Tamanho de Cristalito (nm) - FN	128
Tabela 11.10	– Microdeformação (modelos isotrópicos) - FN	128
Tabela 11.11	– Microdeformação (modelos anisotrópicos) - FN	129
Tabela 11.12	– Resumo estatístico das distribuições de tamanho das amostras de FN	132
Tabela 11.13	– Resumo das medidas magnéticas das amostras de FN	134
Tabela 11.14	– Parâmetros Mössbauer das amostras de FN	140

LISTA DE ABREVIATURAS

CFC	Cúbica de Face Centrada
DRX	Difração de Raios-X
EDO	Equação Diferencial Ordinária
FC	Field Cooling
FCO	Ferrita de Cobalto
FN	Ferrita de Níquel
GoF	Goodness of Fit
FWHM	Full Width at Half Maximum
HWP	Halder-Wagner Plot
LH	Lâmpadas Halógenas
MAV	Magnetômetro de Amostra Vibrante
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MD	Monodomínio
RTA	Rapid Thermal Annealing
RTP	Rapid Thermal Processing
R-P	R - padrão
R-WP	R - peso padrão
SSP	Size-Strain Plot
SPM	Superparamagnetismo ou Superparamagnético(a)
UDEDM	Uniform Deformation Energy Density Model
UDM	Uniform Deformation Model
UDSM	Uniform Deformation Stress Model
VSM	Vibrating Sample Magnetometer
WHP	Williamson-Hall Plot
ZFC	Zero Field Cooling

LISTA DE SÍMBOLOS

D	Diâmetro da partícula
ρ	Densidade
V	Volume
m	Massa
M_m	Massa molar
a	Parâmetro de rede de uma cela unitária cúbica
N_A	Número de Avogadro ($N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
δ	Parâmetro de inversão de uma ferrita
T	Temperatura
θ	Ângulo de Bragg
λ	Comprimento de onda
d	Distância interplanar
d^*	Distância interplanar no espaço recíproco
hkl	Índices de Miller
s	Fator de escala
L_K	Junção do fator de Lorentz, polarização e multiplicidade
Φ	Função perfil
F_K	Fator de Estrutura
P_K	Função de correção da orientação preferencial
A	Fator de absorção
f	Fator de espalhamento atômico
β	Largura a meia altura de um pico de difração
β^*	Largura a meia altura no espaço recíproco
Γ_L	Largura da lorentziana
Γ_G	Largura da gaussiana
k	Constante de Scherrer ou fator de forma ou ainda fator de geométrico
ε	Microdeformação
σ	Microtensão e Desvio padrão
u	Densidade de energia de deformação
E	Módulo de Young
s_{ij}	Constantes elásticas

c_{ij}	Constantes de rigidez elástica
μ	Momento magnético
μ_B	Magnéton de Bohr ($\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2$)
e	Carga elementar ($e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)
h	Constante de Planck ($h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$)
g	Fator g
S	Número de elétrons desemparelhados
L	Número quântico orbital
B	Campo de indução magnética
H	Campo magnético externo
χ	Susceptibilidade magnética
M	Magnetização
M_S	Magnetização de saturação
M_R	Magnetização remanente
H_C	Campo coercivo
E_a	Energia de anisotropia
K_a	Constante de anisotropia
k_B	Constante de Boltzman ($k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$)
$L(x)$	Função de Langevin
t	Espessura da camada desordenada
Δ	Desdobramento quadrupolar (QS - <i>Quadrupole Splitting</i>)
δ	Desvio isomérico (IS - <i>Isomer Shift</i>)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	OBJETIVOS	24
2.1	Objetivo Geral	24
2.2	Objetivo Específico	24
3	FERRITAS	25
3.1	A Ferrita de Cobalto e a Ferrita de Níquel	29
4	O FORNO	30
5	MÉTODO DE SÍNTESE	36
5.1	Método Sol-Gel	36
5.2	Método Sol-Gel Protéico	37
5.3	Outros Métodos	39
6	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	40
6.1	Produção de Raios-X	40
6.2	Difração de Raios-X e a Lei de Bragg	41
6.3	Método Rietveld	43
6.4	Alargamento dos Picos de Difração	48
6.5	Tamanho de Cristalito e a Fórmula de Scherrer	49
6.6	Microdeformação e a Fórmula de Stokes-Wilson	51
6.7	Microdeformação Anisotrópica - Simetria Cúbica	53
6.8	Método Gráfico de Williamson-Hall	56
6.8.1	<i>Modelo Isotrópico (UDM)</i>	56
6.8.2	<i>Primeiro Modelo Anisotrópico (UDSM)</i>	57
6.8.3	<i>Segundo Modelo Anisotrópico (UDEM)</i>	58
6.9	Método Gráfico <i>Size-Strain</i>	59
6.10	Método Gráfico de Halder-Wagner	60

7	MAGNETISMO E MATERIAIS MAGNÉTICOS	62
7.1	Introdução	62
7.2	Momento Magnético	62
7.3	Momento Magnético Total da Cella Unitária de uma Ferrita	65
7.4	Magnetismo em Sólidos	67
7.5	Materiais Magnéticos	68
7.6	Curva de Magnetização	72
7.7	Superparamagnetismo	75
7.8	Anisotropia Magnetocristalina	77
7.9	Fórmula de Langevin	80
7.10	Lei da Aproximação da Saturação	81
7.11	Camada Desordenada	82
8	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	84
8.1	Introdução	84
8.2	Absorção Nuclear Ressonante	84
8.3	Lei do Decaimento e Princípio da Incerteza	85
8.4	Fração Mössbauer	86
8.5	Espectro Mössbauer	87
8.6	Interações Hiperfinas	88
8.7	Parâmetro de Inversão das Ferritas	91
9	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	92
9.1	Comprimento de Onda do Feixe de Elétrons	94
9.2	Distribuição de Tamanho das Partículas	95
10	EXPERIMENTAL	96
10.1	Preparação das Amostras de Ferrita de Cobalto	96
10.2	Preparação das Amostras de Ferrita de Níquel	98
10.3	Temperatura de Calcinação	100
10.4	Difração de Raios-X (DRX)	102
10.5	Medidas de Magnetização (VSM, ZFC e FC)	104
10.6	Espectroscopia Mösbauer	105
10.7	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	106

11	RESULTADOS E DISCUSSÕES	107
11.1	Ferrita de Cobalto (CoFe₂O₄)	107
11.2	Difração de Raios-X (DRX) - FCO	107
11.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) - FCO	114
11.4	Medidas de Magnetização - FCO	117
11.5	Espectroscopia Mösbauer - FCO	124
11.6	Ferrita de Níquel (NiFe₂O₄)	124
11.7	Difração de Raios-X (DRX) - FN	124
11.8	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) - FN	131
11.9	Medidas de Magnetização - FN	133
11.10	Espectroscopia Mössbauer - FN	139
	CONCLUSÃO	141
	REFERÊNCIAS	144
	ANEXO A - ARTIGO PUBLICADO	155

1 INTRODUÇÃO

Uma área que vem crescendo bastante dentro da ciência de materiais é o estudo dos nanomateriais. O interesse nessa área deve-se ao fato de que os nanomateriais possuem propriedades físicas e químicas diferentes quando comparados as suas macroestruturas, chamadas de amostras *bulk* do material (CHAUDHURI, 2011). Estas novas propriedades estão associadas ao tamanho nanométrico ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) dos cristais que compõem a amostra. Dentre a grande diversidade de nanomateriais existentes, os que possuem propriedades magnéticas relevantes têm ganhado uma atenção especial, principalmente os materiais nanoparticulados que apresentam o superparamagnetismo, que surge do fato dessas nanopartículas possuírem uma pequena quantidade de átomos em seu interior e pela elevada razão A/V (área-volume) (LU, 2007). Esses nanomateriais apresentam várias aplicações nas engenharias, em biomedicina, em indústrias farmacêuticas e etc. Como exemplos de aplicações desses materiais temos a separação magnética de materiais biológicos (CHEN, 2015), biossensores (LI, 2011), agentes de contraste em ressonância magnética (AZRIA, 2017), carreadores de drogas (*drug delivery*) (VEISEH, 2010), tratamentos de câncer por hipertermia (ESTEVANATO, 2012), ferrofluidos (ESMAEILNEZHAD, 2018), gravação magnética (DAI, 2010), etc. Um fato importante é que a maioria dos materiais magnéticos originam-se dos metais de transição Ferro, Cobalto e Níquel. Estes elementos são conhecidos por serem ferromagnéticos em estado *bulk* e a temperatura ambiente, ou seja, se magnetizam muito facilmente na presença de um campo magnético externo e não perdem completamente essa magnetização quando esse campo externo é anulado, necessitando de um campo externo em sentido oposto para desmagnetizá-los completamente (VALENZUELA, 1994). Mas há também o magnetismo devido às terras raras e aos materiais que são produzidos a partir delas. No caso dos metais de transição, o magnetismo é devido aos elétrons desemparelhados na camada d e nas terras raras e devido aos elétrons desemparelhados na camada f (SPALDIN, 2010) (COEY, 2010). Diante da grande diversidade de nanopartículas magnéticas, há o grupo das ferritas com estrutura espinélio, que apresentam baixo custo de produção, baixa toxicidade e boa estabilidade química (SAJJIA, 2010). Como exemplo dessas ferritas temos a ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) e a ferrita de níquel (NiFe_2O_4). As ferritas são materiais cerâmicos que em geral são duros, frágeis, apresentam uma alta resistividade elétrica e uma boa resistência à compressão (VALENZUELA, 1994). Com relação a suas propriedades magnéticas, elas apresentam baixa coercividade e magnetização de saturação moderada. Se a ferrita for superparamagnética ela terá coercivida-

de e remanência nulas (NASERI, 2012). Os fatores que determinam as propriedades magnéticas de nanopartículas são o seu tamanho e a sua forma. Quanto menor e mais esférica elas forem e quanto mais uniforme for a distribuição de tamanhos, maior será a eficiência das aplicações (VEISEH, 2010). Então é muito importante o controle do tamanho, o controle da dispersão da distribuição do tamanho e o controle da coalescência dessas nanopartículas durante a síntese do material (LU, 2007) (VALENZUELA, 1994). O método de síntese utilizado tem grande influência nesse controle, então a escolha de um método adequado é muito importante. Há vários métodos para a síntese de nanopartículas magnéticas, são eles: método sol-gel, método sol-gel protéico, co-precipitação, método dos precursores, síntese de combustão, entre outros (VALENZUELA, 1994).

É muito comum encontrarmos resultados discrepantes na literatura com respeito às propriedades magnéticas de nanopartículas. Isso se deve ao fato de que estas propriedades estão diretamente associadas às características morfológicas, estruturais e estequiométricas do sistema. Estas características, por sua vez, estão fortemente correlacionadas com o método de síntese utilizado e com a história térmica da amostra (LU, 2007). Conforme foi mencionado a pouco, escolher um método de síntese adequado é importante, mas também é necessário controlar o fornecimento de calor para a amostra durante a síntese. O excesso de energia provoca coalescência e um crescimento extra das nanopartículas, o que não é desejado, já que influencia negativamente as propriedades magnéticas do material (VALENZUELA, 1994). No caso dos métodos de reação de estado sólido que necessitam de uma etapa de calcinação em fornos, se faz necessário um bom controle da temperatura interna do forno. Os fornos de processamento térmico rápido (fornos RTP) se apresentam como uma solução para esse problema (JIN, 2006). Como exemplo de forno RTP há aqueles que utilizam lâmpadas halógenas como fonte de calor. Uma pequena porção da amostra é colocada dentro do forno e a mesma recebe calor diretamente dessas lâmpadas, com uma alta taxa de aquecimento, e durante um reduzido intervalo de tempo. Tempo esse suficiente para formar a estrutura cristalina do material, não deixar as nanopartículas crescerem demais e provocar pouca coalescência (YANO, 2008).

Este trabalho procurou dar sua contribuição para a produção e caracterização magnética de nanopartículas superparamagnéticas de ferrita de cobalto e ferrita de níquel, utilizando o método sol-gel protéico para a produção das amostras e utilizando um forno de lâmpadas halógenas para as calcinações, com alta taxa de aquecimento e resfriamento. No Capítulo 1 temos a Introdução, onde é feito comentários sobre as aplicações das nanopartícu-

las magnéticas, a importância delas no cenário atual de crescimento tecnológico. No Capítulo 2 temos os objetivos gerais e específicos deste trabalho. No Capítulo 3 temos um capítulo dedicado apenas às ferritas, em especial as ferritas espinélio. No Capítulo 4 será mostrada a importância de se trabalhar com um forno de processamento térmico rápido (RTP) e também será mostrado e detalhado o forno utilizado para a produção das amostras deste trabalho. No Capítulo 5 serão apresentados alguns métodos de síntese para produção de nanopartículas magnéticas, em especial as ferritas. Será dada mais ênfase no método de síntese deste trabalho, que é o método sol-gel protéico que utiliza gelatina como precursor orgânico. No Capítulo 6 temos um capítulo dedicado a alguns tópicos sobre a Difração de Raios-X e sobre o Método Rietveld. No Capítulo 7 serão apresentados alguns tópicos sobre Magnetismo e Materiais Magnéticos. No Capítulo 8 serão apresentados tópicos sobre a Espectroscopia Mössbauer. No Capítulo 9 serão apresentados tópicos sobre a Microscopia Eletrônica de Transmissão. No Capítulo 10 serão apresentados a preparação das amostras, as informações técnicas das amostras e dos aparelhos, e as condições das medidas. No Capítulo 11 serão apresentados os resultados experimentais e as discussões destes resultados. E no Capítulo 12 será apresentada a conclusão deste trabalho juntamente com sugestões para trabalhos futuros. Temos em seguida as Referências Bibliográficas e por último o artigo publicado com dados retirados desta tese.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Produzir e caracterizar nanopartículas superparamagnéticas de CoFe_2O_4 e de $\text{Ni-Fe}_2\text{O}_4$ pelo método sol-gel protéico, utilizando um forno com lâmpadas halógenas para as calcinações.

2.2 Objetivos Específicos

Produzir nanopartículas SPM de ferrita de cobalto e ferrita de níquel.

Utilizar a Fórmula de Scherrer, o Método de Williamson-Hall, o Método SSP, o Método de Halder-Wagner e dois métodos anisotrópicos (UDSM e UDEDM) para o cálculo do tamanho de cristalito, microdeformação, microtensão e densidade de energia de deformação.

Caracterizar magneticamente esses materiais utilizando medidas de magnetização em função do campo externo e da temperatura ($M \times H$, FC e ZFC) e espectroscopia Mössbauer, bem como imagens de microscopia eletrônica de transmissão MET.

Estimar a espessura da camada desordenada que se forma na superfície das nanopartículas e verificar a sua influência nas propriedades magnéticas das amostras.

Determinar tendências de crescimento ou decréscimo entre o tamanho de partícula e os parâmetros magnéticos e entre a microdeformação e os parâmetros magnéticos.

3 FERRITAS

Nos últimos anos as ferritas nanoparticuladas têm recebido uma atenção especial por parte dos pesquisadores de ciência de materiais por apresentarem propriedades físicas diferenciadas quando comparadas a ferritas *bulk*. Elas são classificadas em quatro grupos, que se diferenciam devido as suas simetrias estruturais. Esses grupos são: granada (ex: $Y_3Fe_5O_{12}$), hexagonal (ex: $BaFe_{12}O_{19}$), perovskita (ex: YFe_2O_3) e espinélio (exs: $CoFe_2O_4$ e $NiFe_2O_4$) (YITZHAK, 2012) (GOLDMAN, 2005) (VALENZUELA, 1994).

As ferritas espinélios, estudadas inicialmente e de maneira independentes por Bragg (BRAGG, 1915) e Nishikawa (NISHIKAWA, 1914), são obtidas a partir de óxidos ferrimagnéticos e possuem fórmula química MFe_2O_4 ou $(MO)Fe_2O_3$, onde o ferro é um cátion trivalente (Fe^{+3}), o oxigênio é um ânion divalente (O^{-2}) e M é um cátion metálico divalente (M^{+2}) que pode assumir os seguintes elementos químicos: *Co, Ni, Zn, Mn, Cu e Fe*. Já. Essas ferritas possuem a mesma estrutura cúbica de face centrada (CFC) do mineral $MgAl_2O_4$, chamado de espinélio. Por conta do desenvolvimento e criação de nanomateriais, essas ferritas vêm sendo bastante estudadas e devido as suas propriedades elétricas, magnéticas e ópticas diferenciadas elas apresentam aplicações em catálise, sensores de gás, gravação magnética, diagnóstico médicos, etc (YITZHAK, 2012) (GOLDMAN, 2005) (VALENZUELA, 1994).

As ferritas espinélios possuem uma estrutura complexa onde há um total de 56 íons por cela unitária, ou seja, há 8 fórmulas químicas (ou conjuntos de átomos) MFe_2O_4 por cela unitária. São 8 íons M^{+2} , 16 íons Fe^{+3} e 32 íons O^{-2} . Os 32 íons de oxigênio formam 96 sítios (ou interstícios), sendo 64 sítios tetraédricos, também conhecidos por sítios A, e 32 sítios octaédricos, também conhecidos por sítios B, onde somente 8 sítios A e 16 sítios B são ocupados por cátions, os demais sítios ficam vazios. Os íons de oxigênio são os maiores ($r \approx 0,14$ nm) e são empacotados num arranjo cúbico denso CFC, estando os íons metálicos M^{+2} ($r \approx 0,07$ nm) e Fe^{+3} ($r \approx 0,06$ nm) no centro dos sítios A e B. Os íons oxigênio ocupam os vértices e os centros das faces da cela unitária e também os vértices de todos os sítios. Cada cátion metálico divalente em um sítio A é coordenado por 4 íons de oxigênio enquanto que no sítio B eles são coordenados por 6 íons de oxigênio. Cada aresta de um sítio B é compartilhada por outro sítio B e cada vértice de um sítio A é compartilhado com um sítio B (YITZHAK, 2012) (GOLDMAN, 2005) (VALENZUELA, 1994). A Figura 3.1 representa a cela unitária de uma estrutura espinélio (DE GRAEF, 2007). A distribuição dos cátions segundo os sítios está liga-

da a muitos fatores. Os parâmetros que determinam a preferência são afetados pelo tipo de cátions presentes e pelas interações decorrentes dessas combinações. Em princípio, o tamanho do sítio disponível é um dos fatores que define o tipo de cátion que irá ocupá-lo. Cátions com raios iônicos menores geralmente ocupam sítios com menor volume, ou seja, os sítios tetraédricos. Já os cátions com raios iônicos maiores tendem a ocupar sítios de maior volume, ou seja, os sítios octaédricos. Contudo esse comportamento pode não ocorrer. Cátions com maior valência devem estar coordenados por um maior número de ânions em sítios octaédricos, e cátions com menor valência devem ser mais estáveis em sítios tetraédricos. A estabilidade dos cátions nesses arranjos também resulta da distribuição do campo elétrico estabelecido pelos ânions em coordenação, onde a geometria e o arranjo dos orbitais d nos cátions dependem da repulsão eletrostática estabelecida na interação com os ânions, mediante a energia de estabilização do campo cristalino. A combinação desses fatores define o tipo de sítio que será ocupado pelos cátions. O resultado desse processo configura diferentes modos de ocupação, fazendo com que cada tipo de cristal sob essa estrutura assumam características próprias (GOLDMAN, 2005).

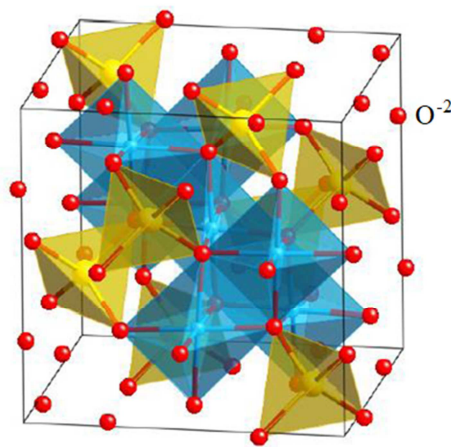
É possível calcular a densidade de uma ferrita cúbica em função do parâmetro de rede a da cela unitária, do número de Avogadro $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ e da massa molar M_m da ferrita. Sabendo que cada cela unitária possui $N = 8$ moléculas de ferrita, conforme mencionado no parágrafo anterior, que o volume de uma cela unitária cúbica é $V = a^3$, que a massa da cela unitária é $m = M_m N / N_A$ e que a densidade é $\rho = m/V$, chega-se a equação (3.1). Rafferty (RAFFERTY, 2008) utilizou a equação (3.1) e encontrou os valores 5,24 e 5,30 g/cm^3 para a densidade das suas amostras de ferrita de cobalto. Nabyouni (NABIYOUNI, 2010) também utilizando a equação (3.1) encontrou valores no intervalo 5,35-5,38 g/cm^3 para a densidade da ferrita de níquel.

$$\rho = \frac{8M_m}{a^3 N_A} \quad (3.1)$$

A estrutura espinélio pode se apresentar de três maneiras diferentes: espinélio normal (exs: ferrita de manganês e ferrita de zinco), espinélio inverso (exs: ferrita de cobalto e ferrita de níquel) ou espinélio misto (ferritas nanoparticuladas em geral). Na estrutura espinélio normal temos 8 cátions divalentes M^{+2} ocupando 8 sítios A e 16 cátions trivalentes Fe^{+3}

ocupando 16 sítios B. Na estrutura espinélio inverso temos 8 cátions trivalentes Fe^{+3} ocupando 8 sítios A, e os 16 sítios B sendo ocupados por 8 cátions divalentes M^{+2} e 8 cátions trivalentes Fe^{+3} . No caso da estrutura espinélio misto não há uma preferência dos cátions divalentes ocuparem sítios A ou B, ou seja, temos uma estrutura intermediária entre a normal e a inversa. A Tabela 3.1 resume todas as informações sobre as três estruturas espinélio. Como já foi comentado, a ferrita de cobalto e a ferrita de níquel possuem estruturas espinélio inverso na forma *bulk*, já na forma nanoparticulada, elas apresentam a estrutura de um espinélio misto (YITZHAK, 2012) (GOLDMAN, 2005) (VALENZUELA, 1994).

Figura 3.1 - Cella unitária de uma estrutura espinélio e os sítios A e B.



Legenda: sítios tetraédricos (amarelo) - sítios A e sítios octaédricos (azul) - sítios B
Fonte: adaptada de De Graef (DE GRAEF, 2007)

Tabela 3.1 - Estruturas Espinélios

Espinélio	Estrutura Iônica	8 Sítios A ()	16 Sítios B []	δ
Normal	$(M^{+2})[Fe_2^{+3}]O_4^{-2}$	$8M^{+2}$	$16Fe^{+3}$	0
Inverso	$(Fe^{+3})[M^{+2}Fe^{+3}]O_4^{-2}$	$8Fe^{+3}$	$8M^{+2} + 8Fe^{+3}$	1
Misto	$(M_{1-\delta}^{+2}Fe_{\delta}^{+3})[M_{\delta}^{+2}Fe_{2-\delta}^{+3}]O_4^{-2}$	depende de δ	depende de δ	$0 < \delta < 1$

Legenda: δ - parâmetro de inversão ($0 \leq \delta \leq 1$). Fonte: o próprio autor

Na Tabela 3.1 é possível observar que no caso do espinélio misto aparece o parâmetro δ na fórmula da estrutura iônica. Esse parâmetro é chamado de parâmetro de inversão e vale $\delta = 0$ para espinélios normais, $\delta = 1$ para espinélios inversos e $0 < \delta < 1$ para espinélios mistos. Esse grau de inversão é atribuído à alta eletronegatividade do oxigênio em relação aos íons metálicos, e isso favorece ligações de caráter iônico forte do O^{-2} com os cátions M^{+2} e Fe^{+3} . Considere como um exemplo a situação de um espinélio misto em que $\delta = 0,7$. A es-

trutura iônica ficaria então $(M_{0,3}^{+2}Fe_{0,7}^{+3})[M_{0,7}^{+2}Fe_{1,3}^{+3}]O_4^{-2}$, ou seja, 30% dos cátions divalentes M^{+2} estariam em sítios tetraédricos e 70% estariam em sítios octaédricos. Na prática é muito difícil obtermos uma ferrita espinélio normal ou espinélio inversa, sempre há algum grau de inversão. O que pode ocorrer são casos onde $\delta \approx 0$ ou $\delta \approx 1$. Vale ressaltar que o valor de δ varia com o método de síntese e com o tratamento térmico. Variando o método e os parâmetros da síntese, é possível modificar a distribuição de cátions nos sítios (YITZHAK, 2012) (GOLDMAN, 2005) (VALENZUELA, 1994).

Na forma *bulk* as ferritas são materiais *ferrimagnéticos* a temperatura ambiente, ou seja, elas se magnetizam na mesma direção do campo magnético externo, mas essa magnetização é menor do que nos materiais *ferromagnéticos*. Nestes últimos todos os cátions se magnetizam na mesma direção do campo externo. Já nos materiais *ferrimagnéticos*, alguns cátions podem se magnetizar no sentido oposto dos demais cátions e provocar assim uma redução na magnetização total, diferente dos materiais *antiferromagnéticos* onde a magnetização total é zero, pois os íons magnetizados num sentido anulam totalmente a magnetização dos íons magnetizados em sentido oposto. Podemos então afirmar que materiais *ferrimagnéticos* se magnetizam de maneira intermediária entre os materiais *ferromagnéticos* e os *antiferromagnéticos*. Quando na forma de nanopartículas monodomínios e com diâmetro menor do que um valor crítico superparamagnético ($D < D_{SPM}$), as ferritas são materiais *superparamagnéticos*, ou seja, se magnetizam fortemente na presença de um campo externo, mas perdem completamente sua magnetização quando esse campo externo é anulado. Sendo assim, materiais *superparamagnéticos* possuem coercividade e remanência nulas. Então, podemos também afirmar, grosso modo, que os materiais *superparamagnéticos* têm um comportamento intermediário entre os *ferromagnéticos* e os *paramagnéticos*. (YITZHAK, 2012) (GOLDMAN, 2005) (VALENZUELA, 1994). No capítulo sobre materiais magnéticos será dado mais detalhes sobre essas informações.

O diâmetro *superparamagnético* D_{SPM} , comentado no parágrafo anterior, é cerca de 8-10 nm, já o diâmetro crítico de monodomínio é cerca de dezenas de nanômetros e varia de um material para outro (MACHADO, 2017) (MOONEY, 2004) (RAJENDRAN, 2001) (LIU, 2000).

3.1. A Ferrita de Cobalto e a Ferrita de Níquel

A ferrita de cobalto tem cela unitária cúbica CFC, pertence ao grupo espacial $Fd-3m$ e possui parâmetro de rede $a = 0,8396$ nm (ICSD – 41257) (RIERA, 1993). A ferrita de níquel tem cela unitária cúbica CFC, pertence ao grupo espacial $Fd-3m$ e possui parâmetro de rede $a = 0,8355$ nm (ICSD – 84101) (TSUKIMURA, 1997).

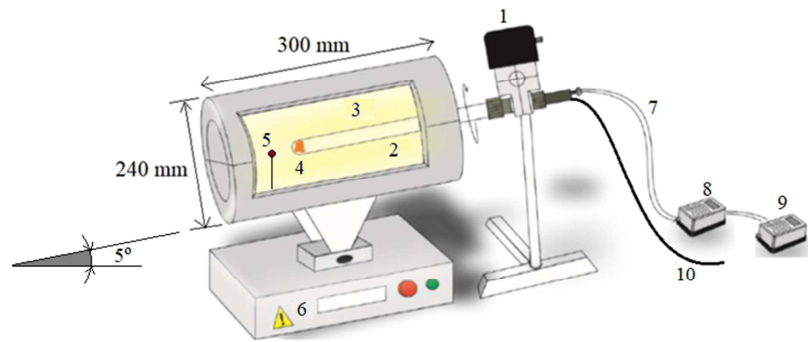
A ferrita de cobalto *bulk* e a ferrita de níquel *bulk* possuem aplicações em fluidos magnéticos, dispositivos de microondas, armazenamento de informações de alta densidade entre muitas outras aplicações. A ferrita de cobalto *bulk* apresenta coercividade próxima de 900 Oe, magnetização de saturação de 80-90 emu/g, temperatura de Curie em torno de 790 K e anisotropia magnetocristalina cúbica de $+2,6 \cdot 10^6$ erg/cm³. Já a ferrita de níquel *bulk* apresenta coercividade entre 100-150 Oe, magnetização de saturação em torno de 50-60 emu/g, temperatura de Curie de 580 K e anisotropia magnetocristalina de $-0,7 \cdot 10^5$ erg/cm³ (MAAZ, 2009) (KALE, 2004) (O’HANDLEY, 2000). Quando a constante de anisotropia magnetocristalina é negativa, como na ferrita de níquel, significa que a direção de mais fácil magnetização é um plano e não um dos eixos cristalográficos, como é o caso da ferrita de cobalto. Com relação às ferritas nanocristalinas, elas apresentam resultados bem diferentes das formas *bulk*. Vale lembrar que o método de síntese e a temperatura de calcinação têm grande influência nesses resultados. Essas características, e também o fato de que as propriedades magnéticas das nanopartículas dependem fortemente do seu tamanho e forma, justificam o esforço para produzir essas nanopartículas esféricas, com o menor tamanho possível e com baixa dispersão.

4 O FORNO

Como já foi comentado em capítulos anteriores, os tratamentos térmicos influenciam bastante na morfologia e nas propriedades das nanopartículas. A partir do controle do fornecimento de calor para a amostra é possível controlar o tamanho, a forma e a distribuição de tamanho das nanopartículas. Como esses fatores estão diretamente relacionados com as propriedades físicas e químicas do material, a escolha adequada do forno pode trazer resultados surpreendentes. Fornecer calor em excesso causará um crescimento extra às nanopartículas, bem como aumentará a coalescência das mesmas e modificará o formato esférico tão desejado. Para nanopartículas superparamagnéticas é desejável um tamanho médio de poucos nanômetros, forma esférica, baixa coalescência e distribuição de tamanho com pequeno desvio padrão (JIN, 2006).

Baseado nisso foi construído em nosso laboratório um forno com uma alta taxa de aquecimento ($100^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Esse forno tem um formato tubular bipartido (Figura 4.1) onde o calor é gerado por seis lâmpadas halógenas, cada uma com comprimento de 254 mm e potência de 1000W. Essas lâmpadas foram distribuídas de tal modo que três lâmpadas em paralelo se localizavam na metade superior do forno e as outras três lâmpadas, também ligadas em paralelo, se localizavam na metade inferior do forno. O conjunto de lâmpadas da parte superior foi ligado em série com o conjunto de lâmpadas da parte inferior. Na Figura 4.2 temos uma fotografia do forno em funcionamento e com a tampa aberta bem como a fotografia de uma lâmpada halógena. A partir da Figura 4.2 é possível observarmos os dois conjuntos de lâmpadas nas duas metades do forno. Carvalho (CARVALHO, 2011) também utilizou um forno de lâmpadas halógenas para produzir nanopartículas de óxido de níquel e ferrita de níquel via método sol-gel protéico e os resultados obtidos para o tamanho médio de cristalito foram 10 nm e 11 nm, respectivamente. Um dos objetivos desta tese foi o melhoramento deste forno para que ele fosse capaz de produzir nanopartículas menores e com menor dispersão.

Figura 4.1 - Desenho do forno tubular rotativo utilizado nas calcinações e suas dimensões



Legenda: 1 - controle de rotação do tubo de alumina, 2 - tubo rotativo de alumina, 3 - câmara quente, 4 - amostra em pó, 5 - termopar, 6 - controlador de temperatura, 7 - tubo para inserção de gás, 8 - controlador de vazão ou fluxímetro, 9 - bomba de injeção de ar e 10 - tubo exaustor. Fonte: adaptada de Lima (LIMA, 2019)

Um controlador de temperatura foi ligado ao sistema para controlar a corrente elétrica nas lâmpadas e conseqüentemente controlar a temperatura interna do forno. Por conta de fatores de segurança o sistema foi projetado para que as lâmpadas funcionassem apenas com 50% da potência total. Fazer as lâmpadas trabalharem com potência máxima aumentaria a taxa de aquecimento durante a calcinação e reduziria assim o tempo de calcinação. Apesar de ser algo desejável, preferimos não arriscar, pois a rede elétrica do laboratório poderia não suportar.

Figura 4.2 - (a) Fotografia do forno em funcionamento e com a tampa aberta e (b) lâmpada halógena



Fonte: elaborada pelo autor

As lâmpadas halógenas estavam dispostas dentro do forno de tal modo que elas ficavam bem próximas ao tubo de alumina. Camadas de lã de vidro foram colocadas para reduzir o espaço interno e para isolar termicamente o interior do forno. Com isso o forno alcançava uma taxa de aquecimento de $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$, como já foi mencionado. Para homogeneizar a distribuição do calor na amostra durante a calcinação, o tubo de alumina era rotacionado a 20 rpm. No trabalho de Carvalho (CARVALHO, 2011), é mostrado que rotacionar a amostra durante a calcinação produz melhores resultados (nanopartículas menores e baixa dispersão nos tamanhos). As dimensões externas do forno são 300 mm de comprimento por 240 mm de diâmetro. A câmara interna, onde ficam as lâmpadas, tem dimensões de 200 mm de comprimento por 170 mm de diâmetro e é toda revestida com lã de vidro. Foi dada ao forno uma inclinação de 5° com a horizontal para garantir que, por gravidade, a amostra em pó ficasse no fundo do tubo de alumina. Não ultrapassar essa inclinação é uma recomendação do fabricante das lâmpadas para que a vida útil delas não seja drasticamente reduzida. Uma bomba de ar, conectada a um controlador de vazão (ou fluxímetro), injetava ar atmosférico dentro do tubo de alumina para aumentar a disponibilidade de oxigênio para a formação das ferritas. Os gases produzidos durante a calcinação eram eliminados através de um tubo de exaustão. Veja as Figuras 4.1 e 4.2.

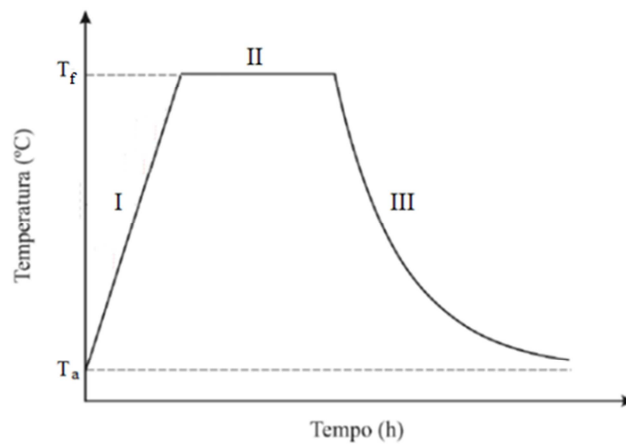
Foi instalado no forno um sistema de refrigeração que era acionado assim que o tempo programado para a calcinação chegava ao fim e as lâmpadas eram desligadas. Trata-se de água refrigerada (aproximadamente 15°C) circulando por uma tubulação metálica, fina e retorcida, como uma serpentina, entre a lã de vidro e a carcaça metálica do forno. Esse aparato fazia com que o forno alcançasse a temperatura ambiente em cerca de 1-2h após as lâmpadas serem desligadas, sendo que nos primeiros minutos a taxa de resfriamento era bem elevada e à medida que o tempo transcorria essa taxa diminuía exponencialmente, conforme indica a lei do resfriamento de Newton, equação (4.1). Durante o resfriamento, quanto mais à temperatura do forno se aproximava da temperatura ambiente mais lenta ficava a perda de calor. Veja o Gráfico 4.1. A lei do resfriamento de Newton afirma que a taxa de resfriamento dT/dt é diretamente proporcional à diferença de temperatura entre o objeto e o ambiente ($T - T_a$). O sinal negativo indica que a temperatura diminui com o decorrer do tempo t , até o objeto entrar em equilíbrio térmico com o ambiente ($T = T_a$), e k é uma constante de proporcionalidade característica do objeto. Resolvendo a EDO, equação (4.1), encontra-se a equação (4.2), onde T_o é a

temperatura inicial do objeto no momento em que se inicia o resfriamento. Durante o resfriamento temos que $T_a \leq T \leq T_o$ (LIENHARD IV, 2006).

$$\frac{dT}{dt} = -k(T - T_a) \quad (4.1)$$

$$T(t) = T_a + (T_o - T_a)e^{-kt} \quad (4.2)$$

Gráfico 4.1 - Curva de aquecimento e resfriamento do forno



Legenda: T_a - temperatura ambiente, T_f - temperatura final de calcinação, I - rampa linear de aquecimento (100°C/min), II - patamar de calcinação, III - curva exponencial de resfriamento. Obs: $T_f = T_o$.

Fonte: adaptada de Lima (LIMA, 2019)

O sistema de refrigeração era composto por um tanque com água que era refrigerada até alcançar a temperatura de 15°C, utilizando um compressor de ar condicionado. Uma bomba de água fazia a água refrigerada passar por dentro da serpentina no interior do forno. Depois que a água circulava no interior do forno, uma tubulação jogava essa água dentro do tanque para que ela fosse resfriada novamente e todo esse ciclo se repetisse. Um termopar foi colocado para monitorar a temperatura interna do forno.

Fornos baseados em lâmpadas halógenas são chamados de fornos RTP (Rapid Thermal Processing) ou fornos RTA (Rapid Thermal Annealing) e são bastante utilizados para produção de materiais semicondutores e materiais magnéticos cujas propriedades magnéticas se deseja melhorar. As vantagens em se utilizar fornos RTP de lâmpadas halógenas são o

baixo custo das lâmpadas e a facilidade em manuseá-las e operá-las. Além de que elas oferecem um bom controle de temperatura, promovem uma economia de energia por reduzir o tempo de calcinação e geram um aquecimento uniforme (JIN, 2006).

Jin (JIN, 2006) afirma em seu trabalho que a técnica RTP apresenta controle dinâmico de temperatura, o que permite altas taxas de aquecimento e resfriamento que não podem ser alcançadas em fornos convencionais, além de promover a nucleação, a produção de partículas menores e mais uniformes e uma consequente melhoria das propriedades magnéticas. Jin afirma que sistemas RTP têm sido cada vez mais aplicados ao processamento de materiais semicondutores e materiais magnéticos especialmente para o processamento de materiais nanoestruturados. Jin também afirma que sistemas RTP têm sido usados para controlar a cristalização de fases amorfas, controlar transições de fase, reduzir tensões e deformações na rede cristalina e controlar a morfologia das partículas (tamanho, isolamento da partícula, formato e textura cristalográfica). Jin menciona o fato de que filmes magnéticos duros com maior coercividade, maior remanência e pequeno tamanho de partícula já foram produzidos pelas técnicas RTP e que esses sistemas são adequados para materiais de baixa dimensão, como filmes finos e nanopartículas. Sistemas RTP não são indicados para amostras grandes, tipo *bulk*, pois não podem ser aquecidas homoganeamente em pouco tempo. Há outras virtudes associadas aos sistemas RTP: baixo gasto térmico, contaminação reduzida e alto rendimento. Jin também comenta sobre a existência de outros sistemas RTP: lâmpadas de plasma de arco voltaico, aquecedor planar de grafite, sistemas de aquecimento por laser e feixe de elétrons, processamento por pulso térmico e a técnica de aquecimento Joule.

Corbiere (CORBIERE, 2013) produziu nanopartículas de nitreto de vanádio utilizando um dispositivo com quatro lâmpadas halógenas que focalizava a energia radiante das lâmpadas diretamente na amostra. As taxas de aquecimento utilizadas foram de 50, 100 e 150 K/min. A taxa de resfriamento diminuía exponencialmente tendo um valor inicial médio de 450 K/min nos primeiros 3 minutos. Corbiere chegou à conclusão que uma maior taxa de aquecimento, combinado com uma menor concentração de reagentes, resultou em taxas maiores de nucleação e consequentemente produziu partículas menores.

Yano (YANO, 2008) produziu nanopartículas FePt utilizando um sistema RTA, composto por 20 lâmpadas halógenas, onde o tempo de recozimento era de poucos segundos, devido a altíssima taxa de aquecimento (150 K/s). Yano afirmou que os tratamentos térmicos

tendem a causar aglomeração das partículas e inevitavelmente tende a destruir a monodispersão dos tamanhos. Para Yano, essa alteração indesejada é um problema grave para muitas aplicações que exigem um controle da morfologia dos materiais nanoestruturados. Controlar o tempo de recozimento foi a opção escolhida por Yano para reduzir a aglomeração das nanopartículas, diminuindo a interdifusão entre elas. Yano chegou à conclusão de que o tamanho médio de partícula das amostras tratadas pelo sistema RTA é substancialmente menor que o das amostras tratadas em fornos convencionais. Yano também concluiu que as amostras tratadas em sistemas RTA apresentaram um maior ordenamento químico e um endurecimento magnético, ou seja, aumentou a coercividade do material e a área da curva de histerese.

Zeng (ZENG, 2003) produziu nanopartículas FePt utilizando um sistema RTA composto por 21 lâmpadas halógenas cuja taxa de aquecimento era de 200 K/s. Zeng chegou a conclusão que o ordenamento químico das nanopartículas de FePt foi melhorado utilizando altas taxas de aquecimento, temperaturas mais elevadas e tempo de recozimento reduzido. Ele observou que a coercividade do material era significativamente maior em amostras recozidas em sistemas RTA.

Chu (CHU, 2005) produziu nanocompósitos a base de Nd-Fe-B utilizando um sistema RTA composto por 20 lâmpadas halógenas que fornecia uma taxa de aquecimento de 200 K/s e uma taxa de resfriamento de 150 K/s. Chu concluiu que as altas taxas de aquecimento do sistema RTA provocaram um endurecimento magnético, e produziram partículas menores e mais uniformes quando comparados com amostras recozidas em fornos convencionais.

Macken (MACKEN, 2000) produziu filmes de liga Sendust, que é um material magneticamente suave (*soft*), utilizando um sistema RTP com taxa de aquecimento de 150 K/min e com tempo de recozimento variando de 15 a 120 segundos. Macken observou uma redução na coercividade da liga produzida por um sistema RTP (fase ordenada) em comparação com o filme não recozido (fase desordenada). Macken concluiu que o sistema RTP induziu mais fortemente a mudança da fase desordenada para a fase ordenada, aumentou significativamente a permeabilidade magnética do filme e produziu uma componente de magnetização fora do plano do filme.

5 MÉTODO DE SÍNTESE

Como já foi comentado anteriormente, a escolha do método de síntese para a produção de nanopartículas é algo muito importante, porque ele, juntamente com os tratamentos térmicos, influenciam no tamanho final das nanopartículas, bem como no formato delas, no desvio padrão da distribuição de tamanhos e no grau de coalescência. Portanto, a escolha do método de síntese pode afetar diretamente as propriedades físicas e químicas do material (MASTAI, 2012) (GOLDMAN, 2005) (O'HANDLEY, 2000) (VALENZUELA, 1994). Para as ferritas nanoparticuladas e superparamagnéticas é desejável nanopartículas esféricas, com diâmetro menor que o diâmetro crítico superparamagnético (D_{SPM}) e com baixa dispersão. Toda nanopartícula magnética possui dois diâmetros críticos, o primeiro é o D_{MD} , chamado de diâmetro crítico de monodomínio e o segundo é o D_{SPM} ou diâmetro crítico superparamagnético. O primeiro diâmetro crítico (D_{MD}), que vale algumas dezenas de nanômetros e varia com o material, indica o limite de tamanho da nanopartícula para que ela possua apenas um único domínio magnético. Já o segundo diâmetro crítico (D_{SPM}), que em geral está abaixo de 10 nm, indica o limite onde a nanopartícula passa a ter um comportamento superparamagnético, ou seja, cada nanopartícula é um ferromagneto quando na presença de um campo externo, mas perde toda a magnetização quando esse campo é anulado. Isso significa que um material nanoparticulado e superparamagnético possui coercividade e remanência nula, ou seja, não apresenta histerese (MASTAI, 2012) (GOLDMAN, 2005) (O'HANDLEY, 2000) (VALENZUELA, 1994). Pensando em tudo isso, foi escolhido para esse trabalho o método sol-gel protéico (variante do método sol-gel convencional) que usa gelatina como precursor orgânico e sais de metais de transição como precursores inorgânicos. Este método além de rápido, barato e de fácil manipulação, costuma produzir nanopartículas com tamanhos bem reduzidos.

5.1. Método Sol-Gel

É baseado na transição de um sistema coloidal para um sistema em gelificação devido a reações de poli-condensação de um precursor molecular em fase líquida. A fase *sol* é uma suspensão estável de íons metálicos ou alcóxidos metálicos em um solvente. A fase *gel* é caracterizada pela formação de uma rede tridimensional contínua que imobiliza a fase líquida em seus interstícios, formada devido à união dos íons ou partículas em uma estrutura rígida,

ou devido ao estabelecimento de cadeias poliméricas, quando o solvente que constitui o *gel* começa a evaporar (GUPTA, 2017). Este é um processo simples de baixo custo que resulta em pós muito finos e homogêneos.

Ben Ali (BEN ALI, 2016) estudou a introdução de íons divalentes de zinco na estrutura da ferrita de cobalto utilizando o método sol-gel. A estrutura cristalina do material obtida permaneceu inalterada, no entanto o tamanho médio das nanopartículas variou de 11-28 nm. Mudanças nos parâmetros de rede também foram observadas e estão relacionadas a alterações no grau de inversão do material devido à redistribuição dos íons trivalentes de ferro nos sítios, provocada pela introdução dos íons de zinco na rede. Isso provocou uma redução na coercividade de 2000 Oe para 170 Oe. Também foi observado um aumento na magnetização de saturação.

Sajjia (SAJJIA, 2014) produziu ferrita de cobalto pelo método sol-gel, utilizando tratamentos térmicos cuja temperatura variou de 200°C até 600°C com tempos que variaram de 2h até 10h. O tamanho médio das nanopartículas obtidas foi de 13 nm, distribuídas num intervalo entre 6-27 nm. O material apresentou histerese em temperatura ambiente e a sua melhor amostra apresentou magnetização de saturação de 62 emu/g, remanência de 23 emu/g e coercividade 1250 Oe.

5.2. Método Sol-Gel Protéico

A diferença desse método em comparação com o sol-gel convencional é que ele utiliza algum material orgânico como uma rede tridimensional rígida de cadeias poliméricas. No caso deste trabalho, o material orgânico utilizado foi a gelatina, rica em colágeno, o qual serviu como rede polimérica. Também há casos na literatura de trabalhos realizadas com a água de côco e também com gelatina de peixe. Os sais utilizados neste trabalho foram o nitrato de ferro, o nitrato de cobalto e o nitrato de níquel. Em geral esses métodos não fazem uso da homogeneização da amostra durante a calcinação, mas este procedimento foi feito em todas as amostras deste trabalho, o que proporcionou um material final de maior qualidade, cujas fases indesejadas possuíam concentrações bem reduzidas. A homogeneização consistiu em deixar a amostra rotacionando durante todo o processo de calcinação. Carvalho (CARVA-

LHO, 2011) mostrou que homogeneizar a amostra durante a calcinação produziu resultados bem mais satisfatórios: nanopartículas menores e fases indesejadas com menor concentração.

Menezes (MENEZES, 2005) utilizou o método sol-gel protéico com água de côco para produzir filmes finos de LiMn_2O_4 . Os filmes apresentaram superfície rugosa e com partículas relativamente grandes. O diâmetro das partículas variou de 600 nm até 3 μm , determinado por imagens de microscopia de força atômica.

Maia (MAIA, 2006) utilizou o método sol-gel protéico com uso de gelatina para produzir nanopartículas de óxido de níquel (NiO). As amostras foram submetidas a tratamentos térmicos que variaram de 400°C até 700°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min. O tamanho dos cristalitos foi determinado a partir das medidas de DRX e os valores variaram no intervalo de 15-80 nm. A microdeformação da rede cristalina variou de 0,0006 até 0,0010.

Paiva (PAIVA, 2009) utilizou o método sol-gel protéico com água de côco para produzir nanopartículas de ferrita de níquel. As amostras receberam tratamentos térmicos com temperaturas que variaram de 400°C até 1200°C. Foram produzidas nanopartículas com tamanho de cristalito variando de 5 nm até 67 nm. As amostras com os menores tamanhos de partícula apresentaram a fase superparamagnética nas medidas de espectroscopia Mössbauer.

Sampaio (SAMPAIO, 2009) utilizou o método sol-gel protéico com água de côco para produzir nanopartículas de BaTiO_3 . As amostras foram submetidas a tratamentos térmicos com a temperatura variando de 600°C a 1200°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min. As amostras com as menores nanopartículas apresentaram tamanho médio de cristalito de 30 nm, determinado a partir das medidas de DRX e uso da fórmula de Scherrer.

Gonçalves (GONÇALVES, 2012) utilizou o método sol-gel protéico com uso de gelatina para produzir nanopartículas de NiO. A amostra foi calcinada a 350°C por 3 h, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Através de medidas de DRX, o tamanho de cristalito foi determinado em torno de 15 nm, tendo a rede cristalina uma microdeformação de 0,0020.

Gao (GAO, 2014) utilizou o método sol-gel protéico com uso de gelatina para produzir o nanocompósito LiFePO_4/C para serem aplicadas em baterias de íons de lítio. Foi utilizado tratamentos térmicos com temperaturas que variaram de 350°C até 650°C, com taxa

de aquecimento de 3°C/min. O tamanho médio das nanopartículas produzidas foi de 180 nm e foi determinado a partir de medidas de MEV.

5.3. Outros Métodos

Como já foi comentado, há também outros métodos de síntese para a produção de nanopartículas magnéticas, como o método de coprecipitação e o método solvotermal. O método de coprecipitação para obtenção de ferritas é baseado na mistura de duas soluções aquosas de sais metálicos em proporção molar de 1:2, com adição de uma base para provocar a precipitação das fases de interesse, estando envolvidos processos de nucleação, crescimento e aglomeração. A reação pode ser parcialmente controlada para melhoria das características do material, dependendo do modo como os parâmetros envolvidos na preparação das amostras são conduzidos, existindo muitas pesquisas voltadas a analisar a influência dessas condições (temperatura de precipitação, velocidade de agitação, tipo de base utilizada, velocidade de adição da base, uso de processos de calcinação, etc). Contudo, o método tem algumas demandas em aberto, relacionadas a polidispersividade e ao controle de morfologia, o que tem feito com que uma atenção especial venha sendo dada ao controle do tamanho, morfologia e nível de dispersão dos tamanhos (LIMA, 2019). Utilizando o método de coprecipitação, Khurshid (KHURSHID, 2019) produziu nanopartículas de ferrita de zinco. As amostras foram calcinadas a 400°C por 4h. O tamanho médio de cristalito ficou em torno de 5 nm.

O método de síntese solvotermal (ou hidrotermal quando o solvente utilizado é a água) envolve a dissolução de sais dos elementos de interesse em proporção molar adequada, normalmente na forma de nitratos, sulfatos e cloretos, em um solvente sob constante agitação, com o pH do meio ajustado para um valor entre 7 e 12, conforme o sal utilizado. As condições aquosas variam quanto ao tipo de solvente usado, podendo estar presente desde um único solvente, ou uma mistura de solventes, até sistemas multicomponentes, além da inclusão de surfactantes (PACAKOVA, 2017). A solução obtida é aquecida em uma autoclave durante certo tempo, sob alta pressão. Os materiais obtidos nesse processo são centrifugados ou filtrados e o soluto é lavado e seco. Wu (WU, 2011) utilizando a síntese solvothermal produziu aglomerados de nanopartículas de ferrita de cobalto com tamanho médio variando entre 50-150 nm.

6 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

6.1. Produção de Raios-X

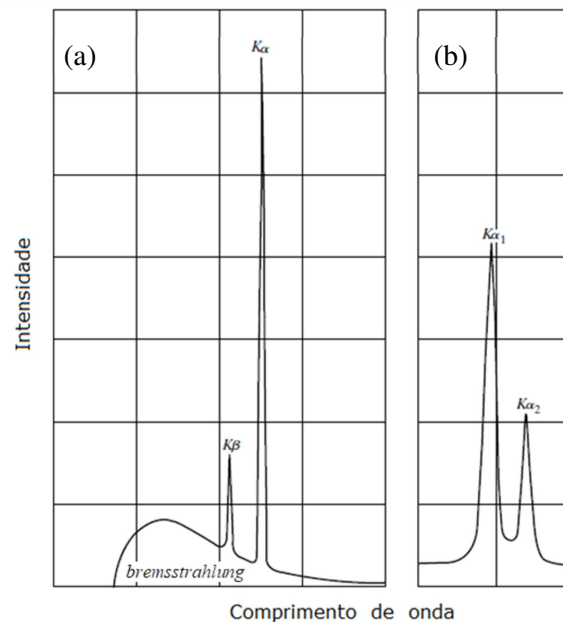
Os raios-X são produzidos em laboratórios basicamente de duas maneiras: a primeira é utilizando um tubo de raios-X e a segunda em aceleradores síncrotrons. Nos tubos de raios-X, elétrons altamente energéticos provenientes de um filamento (cátodo) são acelerados por uma diferença de potencial e colide com um alvo metálico (ânodo). A maior parte desses elétrons é desacelerada à medida que atravessa o ânodo, produzindo assim um espectro contínuo de raios-X chamado de radiação de frenamento ou *bremsstrahlung*. Ocorre também que um elétron proveniente do cátodo pode atingir um elétron no estado fundamental (camada K) do alvo metálico, ejetando-o. Com a formação de uma vacância na camada K, um elétron de uma camada superior (camada L, por exemplo) dará um “salto quântico” e ocupará o lugar do elétron ejetado, liberando um fóton de raios-X. Nesse caso serão produzidos raios-X característicos do material de que é feito o alvo (CULLITY, 2014). Já se os raios-X forem produzidos em um acelerador síncrotron, têm-se elétrons sendo acelerados a velocidades próximas à da luz por campos magnéticos, e que ao serem desacelerados, produzem radiação em vários comprimentos de onda (radiação síncrotron), inclusive raios-X. Todos os raios-X utilizados neste trabalho foram produzidos por tubos de raios-X.

Os tubos convencionais de raios-X produzem uma diferença de potencial entre o ânodo e o cátodo de algumas dezenas de kV (quilovolts). O cátodo geralmente é um filamento de tungstênio que é aquecido por efeito Joule, devido a uma corrente elétrica de algumas dezenas de mA (miliampéres) e que por efeito termiônico, ele produz elétrons livres que são atraídos para o ânodo. A região entre o cátodo e o ânodo possui uma atmosfera bem rarefeita e o alvo metálico (ânodo) é constantemente resfriado para não fundir, pois a maior parte da energia cinética dos elétrons que o atingem é transformada em calor (CULLITY, 2014).

Existem várias linhas de emissão de raios-X que são produzidas pelas diferentes transições eletrônicas. Quando um elétron da camada K é ejetado, outro elétron de uma camada mais externa (L, M, N, ...) poderá ocupar essa vacância produzindo uma série de linhas de emissão de raios-X designadas por K_{α} , K_{β} , K_{γ} , ..., que são denominados de espectros característicos. Como é mais provável que ocorra a transição de um elétron da camada L, a radiação

mais intensa emitida será a da linha K ($K\alpha_1$ e $K\alpha_2$). Se a transição for da camada L_{III} para a camada K, teremos a radiação $K\alpha_1$ e se a transição for da camada L_{II} para a camada K, teremos a radiação $K\alpha_2$. No Gráfico 6.1 temos I versus λ do espectro contínuo [Gráfico 6.1(a)] e do espectro característico [Gráfico 6.1(b)] produzido por um tubo de raios-X. A radiação $K\alpha_1$ é a mais importante numa medida de difração de raios-X por ser mais intensa do que a $K\alpha_2$. Em muitos difratômetros é colocado um filtro para que apenas a radiação $K\alpha_1$ chegue até a amostra. Para alvos de cobre e cobalto, temos que os comprimentos de onda $K\alpha_1$ são 0,1541 nm e 0,1789 nm, respectivamente (CULLITY, 2014).

Gráfico 6.1 - (a) Espectro Contínuo e (b) Espectro Característico



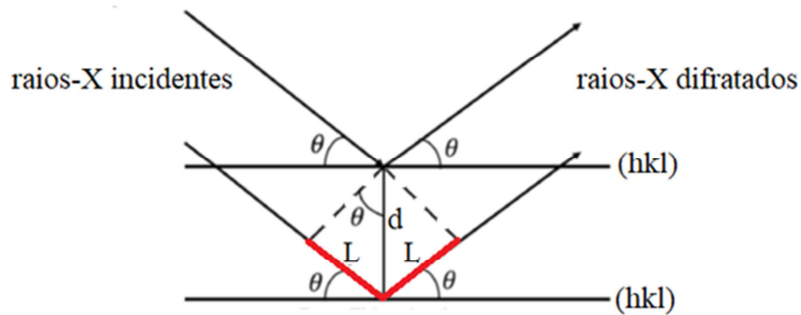
Fonte: adaptada de Cullity (CULLITY, 2014)

6.2. Difração de Raios-X e a Lei de Bragg

Ao incidirmos um feixe de raios-X sobre uma amostra, com comprimento de onda da ordem da distância interplanar, esse feixe será difratado por planos cristalográficos e logo em seguida sofrerá uma série de interferências devido à diferença de caminhos do feixe (CULLITY, 2014). Sabe-se que o ângulo que o feixe de raios-X incidente forma com um plano cristalográfico é igual ao ângulo que o feixe difratado forma com esse mesmo plano e que a condição para uma interferência construtiva (ou máximo de interferência) é que a diferença

de caminhos seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda. Veja a Figura 6.1. Essa constatação foi feita por W. L. Bragg (BRAGG, 1913), é conhecida atualmente por Lei de Bragg e é expressa pela equação (6.1).

Figura 6.1 - Geometria da Lei de Bragg



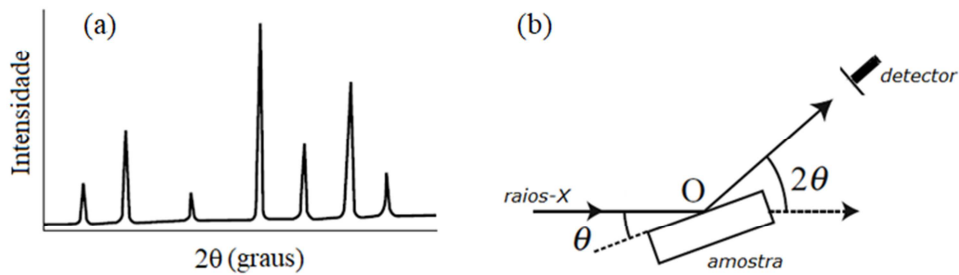
Legenda: d - distância interplanar, θ - ângulo de Bragg, L - metade da diferença de caminhos entre os feixes de raios-X e (hkl) - índices de Miller do plano envolvido nessa difração. Fonte: elaborada pelo autor

Baseado na constatação de Bragg e também na Figura 6.1, podemos concluir que $2L = n\lambda$ e também que $2L = 2d \cdot \sin\theta$. É considerado apenas o caso $n = 1$, ou seja, o primeiro máximo de interferência ou a primeira ordem de reflexão. Temos então:

$$2d \cdot \sin\theta = \lambda. \quad (6.1)$$

O detector do difratômetro capta a intensidade do feixe difratado e um gráfico de pontos da intensidade I em função do ângulo 2θ é plotado. Esse gráfico é chamado de difratograma da amostra. O ângulo 2θ é o ângulo entre a direção do feixe incidente e a direção do feixe difratado. Veja a Figura 6.2(b). Para amostras cristalinas, um difratograma é um gráfico formado por um *background* (ou linha de base) e por picos com posições, intensidades e larguras próprias. Veja a Figura 6.2(a). Um perfil teórico é ajustado aos picos desse difratograma e outro perfil é ajustado ao *background*. A partir desses ajustes podem ser tiradas conclusões sobre as fases presentes na amostra, o percentual de cada fase, os parâmetros de rede, a densidade do material, o tamanho dos cristais, os defeitos na rede cristalina, e etc (CULLITY, 2014).

Figura 6.2 - (a) Difratoograma de uma amostra cristalina e (b) Ângulo 2θ



Fonte: adaptada de Cullity (CULLITY, 2014) e de Waseda (WASEDA, 2011)

A distância interplanar d pode ser calculada a partir dos parâmetros de rede da célula unitária e dos índices de Miller da família de planos $\{hkl\}$ que participa da difração. A equação (6.2) mostra a fórmula para uma célula unitária cúbica, cujo parâmetro de rede vale a (CULLITY, 2014) (WASEDA, 2011).

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (6.2)$$

6.3. Método Rietveld

O Método Rietveld, criado por H. Rietveld em 1967 (RIETVELD, 1967) (RIETVELD, 1969), inicialmente foi desenvolvido para a difração de nêutrons e posteriormente adaptado para a difração de raios-X por Wiles e Young em 1981 (YOUNG, 2002) (WILES, 1981). Esse método tem como objetivo produzir o ajuste dos parâmetros de uma estrutura cristalina a partir de dados obtidos pela difratometria da amostra. Os parâmetros estruturais são refinados até se obter a melhor concordância possível do padrão de difração teórico com o experimental. Apenas na década de 60 é que foi possível utilizar esse método de maneira rápida e acurada, por conta do desenvolvimento dos computadores e algoritmos. Assim foi possível dar mais rapidez e confiabilidade a enorme quantidade de cálculos. As primeiras publicações só apareceram em meados da década de 70 (MACKIE, 1975). Até o ano de 1977, 172 estruturas haviam sido resolvidas utilizando a difração de nêutrons (RIETVELD, 1988) (CHEETHAM, 1977). Na década de 80 muitos pesquisadores passaram a

utilizar o método, tanto para análises de difração de nêutrons como de difração de raios-X (ALBINATI, 1982) (HILL, 1987).

O refinamento dos parâmetros estruturais e instrumentais é obtido a partir da minimização da soma dos quadrados das diferenças entre as intensidades observadas e calculadas para cada ponto do padrão de difração da amostra. Esse método precisa previamente da estrutura cristalina para todas as fases envolvidas. A quantidade a ser minimizada é mostrada na equação (6.3) (YOUNG, 2002) (WILES, 1981).

$$S = \sum_i w_i (Y_{(obs)_i} - Y_{(calc)_i})^2, \quad (6.3)$$

onde $Y_{(obs)_i}$ e $Y_{(calc)_i}$ são, respectivamente, as intensidades observada (ou experimental) e a calculada para cada ponto i da medida, e w_i é o peso para cada ponto i , sendo $w_i = 1/Y_{(obs)_i}$.

A intensidade calculada $Y_{(calc)_i}$ é dada pela equação (6.4) (WILES, 1981) (YOUNG, 2002).

$$Y_{(calc)_i} = s \sum_K L_K \cdot |F_K|^2 \cdot \Phi(2\theta_i - 2\theta_K) \cdot P_K \cdot A + Y_{(back)_i}, \quad (6.4)$$

onde s é o fator de escala, K representa os índices de Miller hkl para cada reflexão de Bragg, L_K é a junção do Fator de Lorentz com o Fator de Polarização e com o fator de multiplicidade, F_K é o fator de estrutura, $\Phi(2\theta_i - 2\theta_K)$ é a função perfil, P_K é a função que corrige a orientação preferencial, A é o fator de absorção e $Y_{(back)_i}$ é a intensidade do i -ésimo ponto do *background*.

O fator de escala s corresponde à correção da proporcionalidade entre o padrão calculado e o observado. O fator de estrutura F_K (ou F_{hkl}) representa o espalhamento de átomos ou elétrons distribuídos no plano (hkl) de uma única cela unitária. Waseda (WASEDA, 2011) afirma que o fator de estrutura representa tanto a amplitude quanto a fase da onda espalhada obtida da soma de todos os átomos na célula unitária. O fator de estrutura é definido pela equação (6.5), onde f_j é o fator de espalhamento atômico do j -ésimo átomo (YOUNG, 2002) (WILES, 1981).

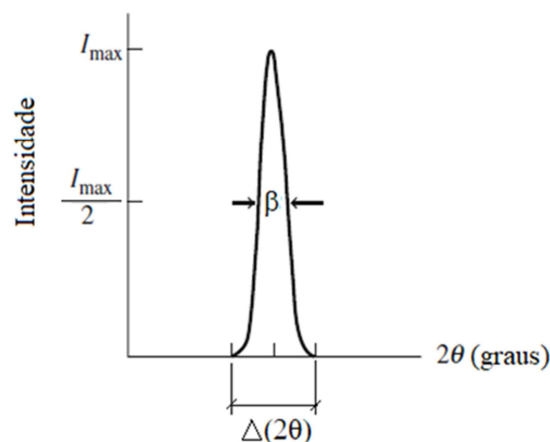
$$F_K = F_{hkl} = \sum_j N_j f_j \cdot e^{2\pi i(h \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j)} e^{-M_j} \quad (6.5)$$

O fator de espalhamento atômico f_j é a razão entre a intensidade do campo elétrico espalhado por todos os elétrons de um átomo e pela intensidade do campo elétrico espalhado por um único elétron livre (WASEDA, 2011). Para o caso de todos os elétrons espalharem em fase, o fator de espalhamento atômico será numericamente igual ao número atômico do átomo (WASEDA, 2011). Há também os efeitos térmicos que induzem vibrações nos átomos. Essas vibrações provocam um deslocamento ao longo do vetor de difração e isso afeta diretamente a intensidade dos raios-X difratados. O fator de temperatura e^{-M_j} possui o termo M_j definido pela equação (6.6), onde u_j é o valor *rms* (*root mean square*) do deslocamento térmico do j -ésimo átomo na direção paralela ao vetor de difração e N_j é o fator de ocupação do j -ésimo átomo (YOUNG, 2002) (WILES, 1981).

$$M_j = \frac{8\pi^2 u_j^2 \sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (6.6)$$

A intensidade dos raios-X difratados é máxima exatamente no ângulo de difração que satisfaz a Lei de Bragg. No entanto, a intensidade dos raios-X difratados não é desprezível em ângulos que se desviam ligeiramente do ângulo de Bragg, de modo que os picos de difração possuem certa largura β . A intensidade do feixe de raios-X difratado está ligado a intensidade integrada (área sob o pico) e que está contido num intervalo $\Delta(2\theta)$ (WASEDA, 2011) (YOUNG, 2002) (WILES, 1981). Veja o Gráfico 6.2.

Gráfico 6.2 - Pico de difração e sua largura a meia altura



Legenda: β - largura a meia altura, $\Delta(2\theta)$ - largura máxima do pico, 2θ - ângulo entre a direção do feixe incidente e a direção do feixe difratado. Fonte: adaptada de Waseda (WASEDA, 2011)

Sabe-se que o intervalo atribuído à intensidade integrada depende do ângulo de difração, portanto, isso deve ser levado em consideração ao comparar as intensidades difratadas de diferentes planos cristalinos. Tais efeitos são representados pelo Fator de Lorentz. O Fator de Lorentz para amostras policristalinas é dado pela equação (6.7) em função do ângulo θ de Bragg (WASEDA, 2011).

$$[\text{Fator de Lorentz}] = \frac{1}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \quad (6.7)$$

O feixe de raios-X produzido no tubo é não polarizado, ou seja, ele tem vários planos de vibração, mas ao interagir com os átomos da amostra, o campo elétrico espalhado passa a ser polarizado, conforme a Teoria do Espalhamento de J. J. Thomson. O Fator de Polarização leva em conta esse efeito e é definido pela equação (6.8) (WASEDA, 2011).

$$[\text{Fator de Polarização}] = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (6.8)$$

O fator L_K representa o produto do Fator de Lorentz com o Fator de Polarização e com o fator de multiplicidade p . Ele é então definido pela equação (6.9). O fator de multiplicidade p representa o número de planos cristalinos no material que possuem os mesmos espaçamentos, mas orientações diferentes (WASEDA, 2011). É bom ressaltar que o fator L_K é específico para amostras na forma de pó e também está associado a goniometria utilizada.

$$L_K = \left(\frac{1}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \right) \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) p \quad (6.9)$$

Para amostras policristalinas não é desejável que os cristais tenham uma orientação preferencial de seus planos cristalográficos, pois elas causam distorções nas intensidades relativas dos picos. Os planos cristalinos devem estar distribuídos aleatoriamente na amostra. Uma maneira de se produzir orientação preferencial em uma amostra em pó é pressionar essa amostra contra o porta amostra. Nesse caso, a orientação preferencial fica paralela ao plano do porta amostra. A equação (6.10) mostra a expressão de P_K , que é a função que corrige esse efeito. Nessa equação, α_K representa o ângulo entre o vetor de difração \vec{H}_{hkl} ($H_{hkl} = 1/d$, onde

d é a distância interplanar no espaço real) no espaço recíproco e a direção preferencial, e G_I é um parâmetro refinável (YOUNG, 2002). Uma maneira de se evitar direção preferencial em amostras em pó não homogêneas é fazer com que a amostra rotacione durante a medida. Isso é possível com a utilização de um dispositivo chamado *spinner* (CULLITY, 2014).

$$P_K = \left(G_I^2 \cos^2 \alpha_K + \sin^2 \alpha_K / G_I \right)^{-3/2} \quad (6.10)$$

O fator de absorção A está relacionado com a fração dos raios-X que são absorvidos pela amostra e é definido pela equação (6.11), onde μ é o coeficiente de absorção linear e t é a espessura do material. Normalmente é considerado que t é um valor infinito e A é uma constante que não depende do ângulo de Bragg (WASEDA, 2011).

$$A = \frac{1}{2\mu} \left[1 - \exp\left(-\frac{2\mu t}{\sin \theta}\right) \right] \approx \frac{1}{2\mu} \quad (6.11)$$

No Método Rietveld há várias funções perfis Φ que podem ser utilizadas durante o refinamento. Neste trabalho foi utilizada a função Thompson-Cox-Hastings *TCHZ* (THOMPSON, 1987) (YOUNG, 2002), que é a convolução de uma função lorentziana L com uma função gaussiana G ($TCHZ = \eta L + (1 - \eta)G$). A função *TCHZ* também é conhecida como uma função pseudo-Voigt modificada. O parâmetro η é escrito em função de Γ_L e Γ_G , que são as larguras das componentes lorentziana e gaussiana, respectivamente. Por sua vez, essas larguras são funções de parâmetros refináveis (X , Y , U , V , W e Z), conforme é mostrado nas equações (6.12) e (6.13). Para o *background* foi ajustado uma função polinomial (YOUNG, 2002) (WILES, 1981). Nas equações 6.12 e 6.13, U e X são parâmetros relacionados à microdeformação, Y e Z são parâmetros relacionados ao tamanho contidos dentro das larguras das funções lorentzianas e gaussianas, respectivamente, e W e V são parâmetros relacionados a largura instrumental (YOUNG, 2002) (WILES, 1981).

$$\Gamma_L = \frac{X}{\cos \theta} + Y \tan \theta \quad (6.12)$$

$$\Gamma_G = \left(U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{Z}{\cos^2 \theta} \right)^{1/2} \quad (6.13)$$

Durante o processo de refinamento, os parâmetros envolvidos na equação da intensidade são ajustados até que o erro residual seja minimizado. Os critérios quantitativos para avaliar um bom ajuste podem ser feitos pelo acompanhamento dos R's fatores (TOBY, 2006) (YOUNG, 2002). Neste trabalho utilizamos apenas três, considerados os mais significativos, que são o $R-WP$, o $R-P$ e o χ^2 , definidos pelas equações (6.14), (6.15) e (6.16), respectivamente, onde N é o número de pontos experimentais e P é o número de parâmetros ajustados. De acordo com Gomes (GOMES, 2005) o $R-WP$ e o $R-P$ devem ser o mais próximo possível ou menor que 10% e o χ^2 deve tender a 1. Já Young (YOUNG, 2002) considera que um bom valor para o χ^2 é $1,3^2 = 1,69$ ou menor. Vale ressaltar que muitos pesquisadores utilizam como critério para um bom refinamento um fator de confiança chamado GoF (*Goodness-of-Fit*), que é definido como sendo $GoF = \sqrt{\chi^2}$. Segundo Young (YOUNG, 2002), o valor do GoF deve ser menor ou igual a 1,3.

$$R - WP = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (Y_{(obs)_i} - Y_{(calc)_i})^2}{\sum_i w_i Y_{(obs)_i}^2}} \quad (6.14)$$

$$R - P = \frac{\sum_i |Y_{(obs)_i} - Y_{(calc)_i}|}{\sum_i Y_{(obs)_i}} \quad (6.15)$$

$$(GoF)^2 = \chi^2 = \frac{\sum_i w_i (Y_{(obs)_i} - Y_{(calc)_i})^2}{N - P} \quad (6.16)$$

6.4. Alargamento dos Picos de Difração

O alargamento dos picos em uma medida de difração se deve basicamente a três fatores. Dois fatores correspondem à microestrutura do material, que são o tamanho de cristalito e a microdeformação, e o último fator, indesejado, corresponde aos efeitos instrumentais, ligados a geometria do difratômetro e ao feixe de raios-X (GONÇALVES, 2012). Baseado nisso, se faz necessário retirarmos da largura total a contribuição dos efeitos instrumentais. Sabe-se que toda partícula de material policristalino é formada por cristalitos e de acordo com P. Scherrer (SCHERRER, 1918) o tamanho de cristalito é inversamente proporcional à largu-

ra dos picos e segundo Stokes & Wilson (STOKES, 1943), a microdeformação é diretamente proporcional à largura dos picos. Posto isso, se utilizarmos como amostra padrão um material que possua cristalitas grandes (centenas de nanômetros) e microdeformação desprezível, poderemos considerar que a largura dos picos, dessa amostra padrão, se deve basicamente aos efeitos instrumentais (MUNIZ, 2016). Tendo em mãos essa “largura instrumental”, esse valor deverá ser descontado nas larguras de cada pico do difratograma do material em estudo. Para esse trabalho foi utilizado como amostra padrão o Hexaborreto de Lantânio - LaB₆ (SRM 660b). Essa amostra foi comprada do laboratório NIST (National Institute of Standard Technology) do Departamento de Comércio dos Estados Unidos (<https://www.nist.gov/>, acessado em 20/06/2022). Esse material possui uma estrutura cristalina bem definida, com pouquíssimos defeitos e partículas com cristalitas da ordem de micrômetros. Outros materiais podem ser utilizados como amostra padrão. Batista (BATISTA, 2018) mostrou que o óxido de cério (CeO₂) policristalino, sintetizado pelo método de co-precipitação, é uma ótima opção de amostra padrão, pois satisfaz as condições de partícula grande e com poucos defeitos na rede cristalina, além de ser um material de fácil produção e de baixo custo. A equação (6.17) mostra como é feita a correção na largura total, a partir da largura experimental e da largura instrumental (NATH, 2020) (GONÇALVES, 2012). A partir de agora β vai representar a largura a meia altura (FWHM - *full width at half maximum*) dos picos.

$$\beta_{\text{corrigida}} = \left(\beta_{\text{experimental}}^2 - \beta_{\text{instrumental}}^2 \right)^{1/2} \quad (6.17)$$

6.5. Tamanho de Cristalito e a Fórmula de Scherrer

Como já foi comentado anteriormente, P. Scherrer (SCHERRER, 1918) mostrou que os cristalitas que formam uma partícula ou grão, têm seu tamanho D (*diâmetro*) em relação inversa com a largura dos picos de difração, e essa relação é mostrada na equação (6.18), onde k é chamado de constante de Scherrer, ou fator de forma ou ainda fator geométrico. Scherrer encontrou para k o valor $\sqrt{(\ln 16)/\pi} \approx 0,9394$. Langford & Wilson (LANGFORD, 1978) encontraram o valor $k = (4/3)\sqrt[3]{\pi/6} \approx 1,0747$ para partículas esféricas, e esse é o mesmo valor encontrado no livro de R.W. James (JAMES, 1962). Atualmente sabe-se que k depende do formato das partículas e que $0,9 \leq k \leq 1,1$ são valores aceitos para partículas esféricas

(NATH, 2020) (BATISTA, 2018) (SARKAR, 2012). Neste trabalho, como as partículas são aproximadamente esféricas, decidimos utilizar o valor $k = 1$. Tanto o trabalho de Langford & Wilson como o livro de R. W. James trazem um compêndio com os valores de k para vários formatos de partículas e até mesmo k variando com a direção cristalográfica $[hkl]$, mas no caso de partículas esféricas, ambas as referências afirmam que o valor de k é constante. Na equação (6.18) temos ainda que λ é o comprimento de onda dos raios-X, β_D é a largura a meia altura do pico devido apenas ao tamanho de cristalito e θ é o ângulo de Bragg.

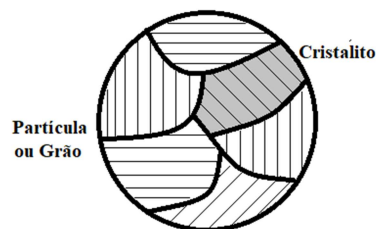
$$D = \frac{k\lambda}{\beta_D \cos \theta} \quad (6.18)$$

Considera-se que o perfil do pico de difração é a convolução de duas funções de distribuição, por exemplo, uma função gaussiana com uma função lorentziana, onde β_D e β_ϵ representam a largura devido ao tamanho de cristalito e a largura devido a microdeformação, respectivamente. Já β será a largura total, ou seja, $\beta > \beta_D$ e $\beta > \beta_\epsilon$ (MANIAMMAL, 2017). É muito comum encontrarmos trabalhos onde o autor considera $\beta = \beta_D$, ou seja, o autor desprezou os efeitos da microdeformação na largura total do pico. Quando isso é feito se encontra um tamanho de cristalito menor do que o tamanho real, já que valores maiores de β_D proporcionam valores menores de D . Caso o autor já saiba de antemão que seu material tem microdeformação desprezível ou que ele só precise de um valor aproximado para D , a consideração inicial de que $\beta = \beta_D$ é aceita. Mais adiante veremos como β , β_D e β_ϵ podem se relacionar matematicamente.

Cullity (CULLITY, 2014) e Zachariasen (ZACHARIASEN, 1945) afirmam que a fórmula de Scherrer tem um limite de validade e que ela só é válida para cristais imperfeitos e pequenos. Cullity afirma que ela é válida apenas para partículas com tamanho de cristalito máximo de 200 nm. Para cristais espessos será necessário usar uma teoria de difração mais robusta, que leve em consideração fenômenos que a teoria cinemática despreza, como o índice de refração do cristal, reflexões múltiplas, extinção primária, e absorção. Considere como cristal espesso aquele que possui espessura maior que a profundidade de penetração capaz de produzir mudanças significativas nos raios-X (DIAS, 2020) (MIRANDA, 2018) (MUNIZ, 2016). Todas as nanopartículas produzidas neste trabalho estão dentro do limite de validade da fórmula de Scherrer.

É importante comentar também a diferença entre cristalito e partícula (ou grão). Veja a Figura 6.3. Segundo Waseda (WASEDA, 2011), o termo “tamanho de partícula” ou “tamanho de grão” é usado quando o tamanho de cristais individuais é inferior à 100 nm. Ele também afirma que uma partícula de uma amostra policristalina geralmente é formada por muitas unidades chamadas de “cristalitos”, que podem ser consideradas como um único cristal. Waseda sugere não confundir o tamanho da partícula com o tamanho dos cristalitos. Embora o tamanho dos cristalitos possa ser o mesmo que o tamanho da partícula em alguns casos, elas são essencialmente quantidades físicas diferentes. Ao dizer “o tamanho de um cristal”, geralmente o interlocutor está se referindo ao “tamanho dos cristalitos”. Waseda também afirma que em cada cristalito há uma distribuição uniforme nos arranjos atômicos e que se o tamanho dos cristalitos se tornar menor que 100 nm, é observado um alargamento nos picos de difração. Claramente Waseda está indicando o tamanho limite para que o tamanho de cristalito tenha uma relação inversa com a largura dos picos, conforme mostra a fórmula de Scherrer. Podemos inferir que Waseda estipulou, grosso modo, que o limite de validade da fórmula de Scherrer é cerca de 100 nm.

Figura 6.3 - Partícula e seus cristalitos



Fonte: elaborada pelo autor

Para a demonstração da Fórmula de Scherrer indico as referências (WASEDA, 2011), (CULLITY, 2014) e (ZACHARIASEN, 1945).

6.6. Microdeformação e a Fórmula de Stokes-Wilson

Com relação às deformações sofridas pela rede cristalina, temos duas possibilidades: as macrodeformações e as microdeformações. Se as tensões são uniformes e se distribuem por toda a rede, provocam macrodeformações que geram mudanças nos parâmetros de

rede da cela unitária, gerando assim um deslocamento $\Delta(2\theta)$ nos picos de difração. Já as microdeformações são causadas por tensões em pontos localizados na rede, que podem variar com a direção cristalográfica, logo não são tensões uniformes, e provocam um alargamento nos picos de difração. As microdeformações são causadas por uma distribuição de forças que podem ser de tração ou compressão. Veja a Figura 6.4.

Stokes & Wilson (STOKES, 1943) mostraram que a microdeformação ε é diretamente proporcional a β_ε e também é dependente do ângulo θ de Bragg, logo ε está associada a uma direção cristalográfica $[hkl]$. A equação (6.19) é conhecida como Fórmula de Stokes-Wilson (SEN, 2020) (SARKAR, 2019) (MANIAMMAL, 2017).

$$\varepsilon = \frac{\beta_\varepsilon}{4 \tan \theta} \quad (6.19)$$

A demonstração dessa equação pode ser feita diretamente da Lei de Bragg ($2d \cdot \sin \theta = \lambda$). Diferenciando ambos os lados da Lei de Bragg, encontraremos a equação (6.20).

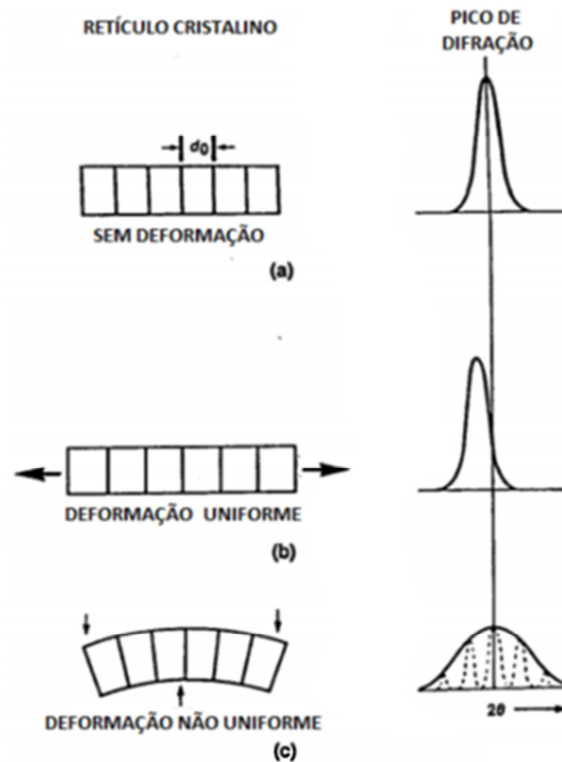
$$2\delta d \cdot \sin \theta + 2d \cdot \cos \theta \cdot \delta \theta = 0 \quad (6.20)$$

Isolando $\delta \theta$, temos que:

$$\delta \theta = -\frac{\delta d}{d} \tan \theta. \quad (6.21)$$

Segundo Burton (BURTON, 2009) $2\varepsilon = \left| \frac{\delta d}{d} \right|$ e $\delta(2\theta) = 2\delta \theta = \beta_\varepsilon$. Substituindo essas considerações na equação (6.21), chegaremos ao resultado final, que é a equação (6.19).

Figura 6.4 - Efeitos que as deformações na rede cristalina provocam nos picos de difração.



Fonte: adaptada de Waseda (WASEDA, 2011)

6.7. Microdeformação Anisotrópica - Simetria Cúbica

Como já foi comentado anteriormente, a microdeformação varia com a direção cristalográfica $[hkl]$. De acordo com a Lei de Hooke, a tensão σ se relaciona com a deformação ε de acordo com as equações (6.22) ou (6.23), onde E é o Módulo de Young do material e $S=1/E$. Vamos trabalhar com a equação (6.23) (SNOKE, 2020) (HAUSSÜHL, 2007) (NYE, 2006).

$$\sigma = E\varepsilon \quad (6.22)$$

$$\varepsilon = S\sigma \quad (6.23)$$

Na notação tensorial de Voight, ε será a microdeformação e σ será a microtensão. Ambos são tensores representados por uma matriz coluna 6×1 . Já a matriz S será um tensor representado por uma matriz quadrada 6×6 . Veja a equação (6.24). Vale ressaltar que a matriz S é simétrica, logo os elementos dispostos simetricamente em relação a diagonal principal

são iguais ($s_{ij} = s_{ji}$). Isso é verdade, pois a energia potencial do sistema é quadrática (SNOKE, 2020) (HAUSSÜHL, 2007) (NYE, 2006). As bolinhas • representam os mesmos valores que se encontram dispostos simetricamente acima da diagonal principal. Os elementos da matriz S são chamados de constantes de rigidez elástica.

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & s_{14} & s_{15} & s_{16} \\ \bullet & s_{22} & s_{23} & s_{24} & s_{25} & s_{26} \\ \bullet & \bullet & s_{33} & s_{34} & s_{35} & s_{36} \\ \bullet & \bullet & \bullet & s_{44} & s_{45} & s_{46} \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & s_{55} & s_{56} \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & s_{66} \end{pmatrix}}_S \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} \quad (6.24)$$

Para um sistema cúbico, as condições de simetria determinam que $s_{11} = s_{22} = s_{33}$, que $s_{44} = s_{55} = s_{66}$, que $s_{12} = s_{13} = s_{23}$ e que $s_{14} = s_{15} = s_{16} = s_{24} = s_{25} = s_{26} = s_{34} = s_{35} = s_{36} = s_{45} = s_{46} = s_{56} = 0$ (ZHANG, 2007) (HAUSSÜHL, 2007) (NYE, 2006). Sendo assim a matriz S fica conforme a expressão (6.25). Observe que ela possui apenas três constantes de rigidez elástica, s_{11} , s_{12} e s_{44} . A partir destas constantes é possível determinar o Módulo de Young E para a simetria cúbica, e ele é apresentado na equação (6.26) (LUAN, 2018). Na equação (6.26) os α_i são os cossenos diretores de um vetor $[hkl]$ da rede recíproca, que são definidos pelas equações (6.27). Com isso, a equação (6.26) se transforma na equação (6.28) (ZHANG, 2007) (HAUSSÜHL, 2007) (NYE, 2006).

$$S_{ij} = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{12} & s_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} \end{pmatrix} \quad (6.25)$$

$$\frac{1}{E} = s_{11} - 2 \left(s_{11} - s_{12} - \frac{s_{44}}{2} \right) (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2) \quad (6.26)$$

$$\alpha_1 = \frac{h}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad \alpha_2 = \frac{k}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad \alpha_3 = \frac{l}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (6.27)$$

$$\frac{1}{E_{hkl}} = s_{11} - 2 \left(s_{11} - s_{12} - \frac{s_{44}}{2} \right) \left[\frac{h^2 k^2 + h^2 l^2 + k^2 l^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2} \right] \quad (6.28)$$

As constantes de rigidez elástica s_{ij} já foram determinadas para vários materiais. Em Landolt-Bornstein (LANDOLT, 1992) encontramos uma lista bem extensa de materiais e suas respectivas constantes. É muito comum encontrarmos trabalhos e tabelas que fornecem os valores de c_{ij} , constantes elásticas, e não das constantes de rigidez elástica s_{ij} . As constantes c_{ij} são os elementos da matriz simétrica C , onde $S = C^{-1}$. Veja a equação (6.29). A matriz C vem da equação matricial $\sigma = C\varepsilon$, enquanto que a matriz S vem da equação matricial $\varepsilon = S\sigma$, ambas as equações são as formas tensoriais da Lei de Hooke.

$$\begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{12} & s_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{pmatrix}^{-1} \quad (6.29)$$

Resolvendo a equação matricial (6.29), encontraremos as equações (6.30).

$$s_{11} = \frac{c_{11} + c_{12}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}, \quad s_{12} = \frac{-c_{12}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}, \quad s_{44} = \frac{1}{c_{44}} \quad (6.30)$$

Se o material for isotrópico, ou seja, cujo Módulo de Young não depende da direção cristalográfica, a equação (6.28) se transformará na equação (6.31) e será válida a equação (6.32).

$$E_{hkl} = E = 1/s_{11} \quad (6.31)$$

$$s_{44} = 2(s_{11} - s_{12}) \quad (6.32)$$

Para o caso de um material isotrópico, o inverso da constante elástica s_{44} é igual ao Módulo de Cisalhamento do material ($G = 1/s_{44}$), e a razão s_{12}/s_{11} é o simétrico da Razão de Poisson ($\gamma = -s_{12}/s_{11}$). É válido também que $E = 2G(1 + \gamma)$ (NYE, 2006).

6.8. Método Gráfico de Williamson-Hall

6.8.1. Modelo Isotrópico (UDM)

Já foram comentados anteriormente os três fatores que influenciam no alargamento dos picos de difração: efeitos instrumentais, tamanho de cristalito e microdeformação. Já vimos como retirar a contribuição dos efeitos instrumentais: utilizando uma amostra padrão com cristalito da ordem de micrômetros e com baixíssima microdeformação. Veremos agora como separar β_D e β_ε . Williamson & Hall (WILLIAMSON, 1953) assumiram que o perfil dos picos de difração é do tipo lorentziano, com isso a largura total β seria a convolução lorentziana entre a largura devido ao tamanho de partícula β_D com a largura devido a microdeformação β_ε . A equação (6.33) representa o resultado teórico da largura total β de uma convolução de duas funções lorentzianas tendo larguras β_D e β_ε .

$$\beta = \beta_D + \beta_\varepsilon \quad (6.33)$$

Substituindo a Fórmula de Scherrer, equação (6.18), e a Fórmula de Stokes-Wilson, equação (6.19), na equação (6.33), teremos a equação (6.34). Consideremos primeiramente o caso mais simples, chamado de modelo isotrópico UDM (*Uniform Deformation Model*), que é o caso onde a microdeformação ε é considerada a mesma para todas as direções cristalográficas.

$$\beta = \frac{k\lambda}{D \cos \theta} + 4\varepsilon \tan \theta \quad (6.34)$$

Multiplicando a equação (6.34) por $\cos \theta / \lambda$, encontraremos a equação (6.35) que é conhecida como equação de Williamson-Hall (SARKAR, 2019) (MANIAMMAL, 2017) (WILLIAMSON, 1953).

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{k}{D} + \varepsilon \frac{4 \sin \theta}{\lambda} \quad (6.35)$$

Para calcular os valores de D e ε , deve-se ter os valores de β e 2θ de cada pico do difratograma da amostra. A partir desses dados, determinam-se os pares ordenados (x, y) para cada pico, onde $x = 4\sin\theta/\lambda$ e $y = \beta\cos\theta/\lambda$. Faz-se um ajuste linear com esse conjunto de pontos e assume-se que k/D é o coeficiente linear (ou *intercept*) e ε é o coeficiente angular (ou *slope*) (SARKAR, 2019) (MANIAMMAL, 2017).

6.8.2. Primeiro Modelo Anisotrópico (UDSM)

Este modelo utiliza a equação de Williamson-Hall, com a diferença de que agora a microdeformação ε terá um valor para cada direção cristalográfica, ou seja, para cada pico do difratograma. Esse modelo é, portanto, um modelo anisotrópico e é chamado de UDSM (*Uniform Deformation Stress Model*). Neste modelo, a microtensão na rede σ é considerada constante e é calculada pela Lei de Hooke, equação (6.22). O que vai variar com a direção cristalográfica será o módulo de Young E_{hkl} , que será dado pela equação (6.28), já que neste trabalho os dois materiais têm cela unitária cúbica. Isolando ε na equação (6.22) e substituindo na equação (6.35), teremos a equação (6.36), que é a equação do modelo UDSM (SARKAR, 2019) (MANIAMMAL, 2017).

$$\frac{\beta\cos\theta}{\lambda} = \frac{k}{D} + \sigma \frac{4\sin\theta}{\lambda E_{hkl}} \quad (6.36)$$

Para calcular os valores de D , σ e ε_{hkl} , deve-se ter os valores de β , 2θ , h , k e l de cada pico do difratograma da amostra. A partir desses dados, determinam-se os pares ordenados (x, y) para cada pico, onde $x = 4\sin\theta/(\lambda E_{hkl})$ e $y = \beta\cos\theta/\lambda$. Faz-se um ajuste linear com esse conjunto de pontos e assume-se que k/D é o coeficiente linear (ou *intercept*) e σ é o coeficiente angular (ou *slope*). Para calcular a microdeformação em cada direção cristalográfica, basta fazer $\varepsilon_{hkl} = \sigma/E_{hkl}$, que é a Lei de Hooke, equação (6.22). Quando os valores de ε_{hkl} são próximos, é comum se fazer uma média aritmética desses valores para termos um valor médio $\langle\varepsilon\rangle$ e podermos comparar com os resultados dos modelos isotrópicos (SARKAR, 2019) (MANIAMMAL, 2017). Para o cálculo de E_{hkl} é necessário saber as constantes elásticas do material.

6.8.3. Segundo Modelo Anisotrópico (UDEM)

Este modelo também utiliza a equação de Williamson-Hall. A microdeformação ε também assumirá um valor para cada direção cristalográfica, logo esse modelo também é anisotrópico e é chamado de UDEM (*Uniform Deformation Energy Density Model*). Neste modelo, a densidade de energia de deformação u será dada pela equação (6.37), onde E é o Módulo de Young (SARKAR, 2019) (MANIAMMAL, 2017). A equação (6.37) vem da definição $u = \int \sigma d\varepsilon$ onde $\sigma = E\varepsilon$.

$$u = \frac{E\varepsilon^2}{2} \quad (6.37)$$

O que vai variar com a direção cristalográfica também será o módulo de Young E_{hkl} , que será dado pela equação (6.28), já que neste trabalho os dois materiais têm cela unitária cúbica. Isolando ε na equação (6.37) e substituindo na equação (6.35), teremos a equação (6.38), que é a equação do modelo UDEM (SARKAR, 2019) (MANIAMMAL, 2017).

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{k}{D} + \sqrt{u} \frac{4\sqrt{2} \sin \theta}{\lambda \sqrt{E_{hkl}}} \quad (6.38)$$

Para calcular os valores de D e ε_{hkl} , deve-se ter os valores de β , 2θ , h , k e l de cada pico do difratograma da amostra. A partir desses dados, determinam-se os pares ordenados (x, y) para cada pico, onde $x = 4\sqrt{2} \sin \theta / (\lambda \sqrt{E_{hkl}})$ e $y = \beta \cos \theta / \lambda$. Faz-se um ajuste linear com esse conjunto de pontos e assume-se que k/D é o coeficiente linear (ou *intercept*) e \sqrt{u} é o coeficiente angular (ou *slope*). Para calcular a microdeformação em cada direção cristalográfica, basta fazer $\varepsilon_{hkl} = \sqrt{2u/E_{hkl}}$, que é a equação (6.37). Quando os valores de ε_{hkl} são próximos, é comum se fazer uma média aritmética desses valores para termos um valor médio $\langle \varepsilon \rangle$ e podermos comparar com os resultados dos modelos isotrópicos (SARKAR, 2019) (MANIAMMAL, 2017). Para o cálculo de E_{hkl} é necessário saber as constantes elásticas do material.

6.9. Método Gráfico *Size-Strain*

Diferentemente do método gráfico de Williamson-Hall, o método gráfico do *Size-Strain* assume que o perfil dos picos de difração é a convolução de duas funções gaussianas tendo larguras β_D e β_ε . A equação (6.39) representa o resultado teórico da largura total β dessa convolução (SARKAR, 2019) (MANIAMMAL, 2017).

$$\beta^2 = \beta_D^2 + \beta_\varepsilon^2 \quad (6.39)$$

Substituindo a Fórmula de Scherrer, equação (6.18), e a Fórmula de Stokes-Wilson, equação (6.19), na equação (6.39), encontra-se a equação (6.40). No método *Size-Strain*, não se calcula a microdeformação para cada direção cristalográfica, no lugar disso calcula-se uma microdeformação *rms*, baseado no valor médio *rms* de uma função gaussiana (SARKAR, 2019) (MANIAMMAL, 2017).

$$\beta^2 = \left(\frac{k\lambda}{D \cos \theta} \right)^2 + (4\varepsilon \tan \theta)^2 \quad (6.40)$$

Multiplicando a equação (6.40) por $d^2 \cos^2 \theta / \lambda^2$, onde d é a distância interplanar, encontraremos a equação (6.41).

$$\frac{d^2 \beta^2 \cos^2 \theta}{\lambda^2} = \left(\frac{k}{D} \right)^2 d^2 + \frac{16\varepsilon^2 \sin^2 \theta}{\lambda^2} d^2 \quad (6.41)$$

Isolando o valor de d na Lei de Bragg, equação (6.1), e substituindo apenas no último termo da equação (6.41), encontraremos a equação (6.42).

$$\frac{d^2 \beta^2 \cos^2 \theta}{\lambda^2} = \left(\frac{k}{D} \right)^2 d^2 + 4\varepsilon^2 \quad (6.42)$$

Na equação (6.42), ε é definida a partir da Fórmula de Stokes-Wilson, equação (6.19), logo ε terá um valor diferente para cada valor de θ . Stokes & Wilson (STOKES, 1943) afirmam que o valor médio *rms* da microdeformação, baseado num perfil gaussiano, é dado pela equação (6.43) (SEN, 2020) (SARKAR, 2019).

$$\langle \varepsilon \rangle_{rms} = \varepsilon \sqrt{\frac{2}{\pi}} \quad (6.43)$$

Isolando o valor de ε na equação (6.43) e substituindo na equação (6.42), encontraremos a equação (6.44), que é a equação do *Size-Strain* (SARKAR, 2019) (MANIAMMAL, 2017).

$$\frac{d^2 \beta^2 \cos^2 \theta}{\lambda^2} = \left(\frac{k}{D} \right)^2 d^2 + 2\pi \langle \varepsilon \rangle_{rms}^2 \quad (6.44)$$

Para calcular os valores de D e $\langle \varepsilon \rangle_{rms}$, deve-se ter os valores de β e 2θ , de cada pico do difratograma da amostra. A partir desses dados, determinam-se os pares ordenados (x , y) para cada pico, onde $x = d^2$ e $y = d^2 \beta^2 \cos^2 \theta / \lambda^2$. Faz-se um ajuste linear com esse conjunto de pontos e assume-se que $(k/D)^2$ é o coeficiente angular (ou *slope*) e $2\pi \langle \varepsilon \rangle_{rms}^2$ é o coeficiente linear (ou *intercept*) (SARKAR, 2019) (MANIAMMAL, 2017).

6.10. Método Gráfico de Halder-Wagner

Segundo Halder e Wagner (HALDER, 1966) não é correto assumir que o perfil de um pico de difração é puramente lorentziano, como afirma Williamson-Hall, e nem puramente gaussiano, como afirma o método *Size-Strain*. Isso porque a função gaussiana não se ajusta bem a região das caudas e a função lorentziana não se ajusta bem aos picos. Para contornar esses problemas, eles propuseram um perfil Voight Simétrico, que é uma convolução de uma função de Lorentz com uma função de Gauss. Assim a largura total será dada pela equação (6.45). A largura devido ao tamanho de cristalito (β_D) representará a componente lorentziana e a largura devido à microdeformação (β_ε) representará a componente gaussiana.

$$\beta^2 = \beta_D \beta + \beta_\varepsilon^2 \quad (6.45)$$

Substituindo a Fórmula de Scherrer, equação (6.18), e a Fórmula de Stokes-Wilson, equação (6.19), na equação (6.45), encontraremos a equação (6.46).

$$\beta^2 = \frac{k\lambda}{D \cos \theta} \beta + (4\varepsilon \tan \theta)^2 \quad (6.46)$$

Multiplicando a equação (6.46) por $\cos^2 \theta / (4 \sin^2 \theta)$, encontraremos a equação (6.47).

$$\frac{\beta^2 \cos^2 \theta}{4 \sin^2 \theta} = \frac{k\lambda}{D} \frac{\beta \cos \theta}{4 \sin^2 \theta} + 4\varepsilon^2 \quad (6.47)$$

Dividindo o numerador e o denominador do primeiro e do segundo termo da equação (6.47) por λ^2 , encontraremos a equação (6.48).

$$\left(\frac{\beta \cos \theta / \lambda}{2 \sin \theta / \lambda} \right)^2 = \frac{k}{D} \frac{\beta \cos \theta / \lambda}{(2 \sin \theta / \lambda)^2} + 4\varepsilon^2 \quad (6.48)$$

No espaço recíproco, a distância inteplanar d^* e a largura a meia altura β^* são dadas pela equação (6.49) e (6.50), respectivamente (SEN, 2020).

$$d^* = \frac{1}{d} = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad (6.49)$$

$$\beta^* = \frac{\beta \cos \theta}{\lambda} \quad (6.50)$$

Substituindo as equações (6.49) e (6.50) na equação (6.48), encontraremos a equação (6.51), que é a equação de Halder-Wagner (SEN, 2020).

$$\left(\frac{\beta^*}{d^*} \right)^2 = \frac{k}{D} \frac{\beta^*}{(d^*)^2} + 4\varepsilon^2 \quad (6.51)$$

Para calcular os valores de D e ε , deve-se ter os valores de β e 2θ de cada pico do difratograma da amostra. A partir desses dados, determinam-se os pares ordenados (x, y) para cada pico, onde $x = \beta^* / (d^*)^2$ e $y = (\beta^* / d^*)^2$. Faz-se um ajuste linear com esse conjunto de pontos e assume-se que k/D é o coeficiente angular (ou *slope*) e $4\varepsilon^2$ é o coeficiente linear (ou *intercept*) (SEN, 2020).

7 MAGNETISMO E MATERIAIS MAGNÉTICOS

7.1. Introdução

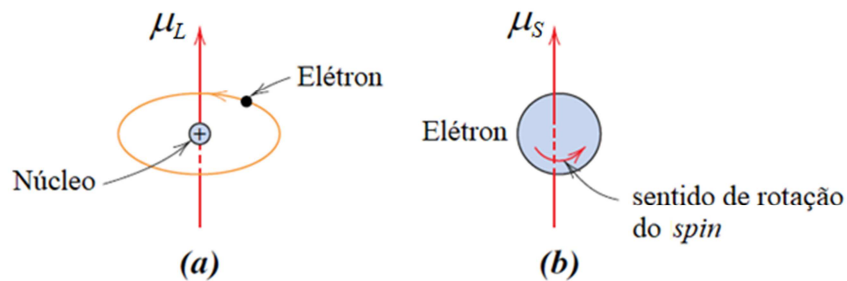
A história do magnetismo começa com um mineral chamado magnetita (Fe_3O_4), o primeiro material magnético conhecido pelo homem. A capacidade desse mineral de atrair ferro é conhecida há cerca de 2500 anos. No mundo antigo as maiores jazidas de magnetita se encontrava numa região da Grécia Antiga chamada de Magnésia, região que hoje pertence a Turquia. É fácil perceber que o nome desse local serviu de inspiração para a expressão *magnetismo*. Outra constatação dessa época é que ao colocar um pedaço de magnetita sobre a água, de modo que ela flutuasse, ela sempre apontava para o mesmo local, que hoje conhecemos como Norte Geográfico. Os antigos também descobriram que ao atritar um pedaço de magnetita em um pedaço de ferro, este último adquiria as mesmas propriedades da magnetita. Em 1785, na França, Charles Coulomb descobriu que a força eletrostática entre duas cargas elétricas tem uma relação com o inverso do quadrado da distância. Em 1750, na Inglaterra, John Michell descobriu que a força magnética entre os pólos de dois ímas também tem uma relação com o inverso do quadrado da distância. Apesar dessas descobertas terem ocorrido em datas relativamente próximas e em países vizinhos, todas as evidências apontam que elas ocorreram de modo independente. Hoje sabemos que todos os materiais possuem propriedades magnéticas devido aos elétrons e ao núcleo dos átomos. Além disso, todos os materiais apresentam algum comportamento magnético quando submetido à ação de um campo magnético externo. Alguns apresentam uma resposta magnética intensa, outros apresentam uma resposta magnética fraca e outros não apresentam resposta alguma. Mesmo esses materiais que não apresentam resposta magnética macroscópica, têm seus elétrons, prótons e nêutrons interagindo com o campo externo, o que ocorre é que a resposta líquida é nula (CULLITY, 2009). Neste trabalho vamos considerar apenas o magnetismo produzido pelos elétrons, pois o magnetismo produzido pelo núcleo geralmente pode ser desprezado.

7.2. Momento Magnético

As propriedades magnéticas dos materiais estão associadas ao momento magnético do átomo, que seria o campo magnético resultante produzido por elétrons, prótons e nêu-

trons. Como já foi mencionado, vamos focar apenas no magnetismo produzido pelos elétrons. Os princípios envolvidos são mais bem desenvolvidos pela Mecânica Quântica, mas uma abordagem clássica será o suficiente para os objetivos deste trabalho (CULLITY, 2009). Saiba-se do Eletromagnetismo básico que cargas elétricas em movimento geram campos magnéticos (CULLITY, 2009). Como os elétrons possuem um movimento ao redor do núcleo dos átomos e uma rotação em torno do seu próprio eixo (visão clássica), a cada elétron estará associado um momento magnético orbital μ_L , devido à rotação em torno do núcleo, e um momento magnético de *spin* μ_S , associado à rotação do elétron em torno do seu próprio eixo. Veja as Figuras 7.1(a) e 7.1(b). O momento magnético orbital μ_L será um vetor normal ao plano da órbita que o elétron faz em torno do núcleo e o momento magnético de *spin* μ_S será um vetor paralelo ao eixo de rotação. O sentido de ambos os vetores, μ_L e μ_S , estará associado ao sentido da rotação e segue a regra da mão direita. Dessa maneira, o momento magnético resultante de todos os elétrons será o momento magnético do átomo e poderá ser chamado também de dipolo magnético (CULLITY, 2009).

Figura 7.1 - Representação clássica do μ_L e do μ_S



Legenda: (a) μ_L - momento magnético orbital e (b) μ_S - momento magnético de *spin*
 Fonte: Adaptada de Callister Jr (CALLISTER JR, 2015)

O momento magnético orbital pode ser determinado pela equação (7.1), onde o elétron girando em torno do núcleo é comparável a uma corrente elétrica circulando uma espira sem resistência. Nesta equação, i é a corrente elétrica e A é a área do *loop* (CULLITY, 2009).

$$\mu_L = iA \quad (7.1)$$

Substituindo na equação (7.1) o fato de que $i = e/T$, que $A = \pi r^2$, que $T = 2\pi r/v$, que a órbita do elétron é quantizada e obedece a fórmula de Bohr $mvr = n\hbar$, onde e é a carga elementar, T é o período de revolução do elétron em torno do núcleo, r é o raio da órbita, m é a massa do elétron, v é a velocidade orbital do elétron, $\hbar = h/(2\pi)$ e h é a constante de Planck, encontraremos a equação (7.2), onde μ_B é conhecido por Magnéton de Bohr. Vale ressaltar que foi considerado $n = 1$ para a primeira órbita de Bohr (CULLITY, 2009).

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = \frac{eh}{4\pi m} \quad (7.2)$$

O momento magnético de *spin* e o momento magnético orbital na primeira órbita de Bohr são exatamente iguais. Por ser uma quantidade tão fundamental, essa quantidade de momento magnético recebe um símbolo especial, μ_B , e um nome especial, o Magnéton de Bohr. Seu valor no Sistema Internacional é $\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ A}\cdot\text{m}^2$ (CULLITY, 2009).

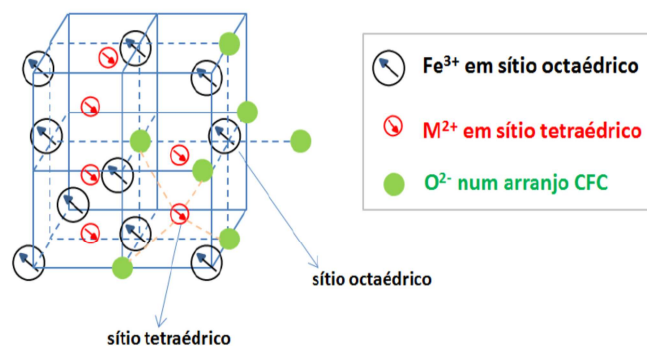
Segundo o Princípio da Exclusão de Pauli, somente dois elétrons com *spins* opostos podem ocupar um mesmo orbital, fazendo com que o momento magnético resultante seja nulo. Consequentemente, todos os átomos que possuem as suas subcamadas (*s*, *p*, *d*, *f*) completamente preenchidas e com todos os elétrons emparelhados, não apresentam magnetismo resultante. Por outro lado, átomos que possuem um cancelamento parcial dos *spins*, apresentam um magnetismo resultante não nulo e podem ser chamados de átomos magnéticos (CALLISTER JR, 2015) (CULLITY, 2009). Entretanto essa não é a única explicação para o comportamento magnético dos átomos. O comportamento magnético dos materiais depende do comportamento magnético de cada átomo e de como o momento magnético de um átomo interage com o momento magnético de um átomo vizinho (CULLITY, 2009).

7.3. Momento Magnético Total da Cella Unitária de uma Ferrita

Neste trabalho, os materiais em estudo são a ferrita de cobalto e a ferrita de níquel. Como já foi comentado em capítulos anteriores, ambas as ferritas possuem a estrutura de um espinélio inverso quando na forma *bulk* (parâmetro de inversão $\delta = 1$) e se apresentam como um espinélio misto quando na forma nanoestruturada (parâmetro de inversão $0 < \delta < 1$). Será

mostrado como calcular o momento magnético resultante de uma cela unitária de cada uma dessas ferrita na forma *bulk*, já que na forma nanoparticulada teríamos que saber o grau de inversão δ e este valor depende de fatores como o processo de síntese e o histórico térmico da amostra, ou seja, cada amostra terá o seu valor de δ . Primeiro vamos lembrar que em uma cela unitária de um espinélio inverso há 8 cátions trivalentes de Fe^{+3} ocupando 8 sítios tetraédricos, 8 cátions trivalentes de Fe^{+3} ocupando 8 sítios octaédricos e 8 cátions divalentes, Co^{+2} ou Ni^{+2} , ocupando 8 sítios octaédricos. Veja a Figura 7.2.

Figura 7.2 - Distribuição dos momentos magnéticos em uma estrutura espinélio



Fonte: adaptada de Júnior (JUNIOR, 2016)

Para calcularmos o momento magnético de *spin* μ_S dos elétrons vamos utilizar a equação (7.3), onde o fator g vale aproximadamente 2 para um elétron livre. S é o número de elétrons desemparelhados que o íon possui, multiplicado por $1/2$ que é o número quântico de *spin* de um elétron livre. Por exemplo, para o íon Co^{+2} temos 3 elétrons desemparelhados, logo $S = 3 \times 1/2 = 3/2$. Para o íon Ni^{+2} , temos 2 elétrons desemparelhados, logo $S = 2 \times 1/2 = 1$. O resultado da equação (7.3) é dado em Magnétons de Bohr (μ_B). Temos então que para o íon Co^{+2} , $\mu_S = 3,87\mu_B$ e para o íon Ni^{+2} , $\mu_S = 2,83\mu_B$ (COTTON, 1972).

$$\mu_S = g\sqrt{S(S+1)} \quad (7.3)$$

Contudo, para íons de metais de transição, como o Co^{+2} e Ni^{+2} , é mais indicado utilizarmos a equação (7.4), que leva em consideração não só o número quântico de *spin*, mas também o número quântico orbital L . Para o caso dos íons Co^{+2} e Ni^{+2} , temos $L = 3$ para am-

bos os íons. Sendo assim, para o Co^{+2} temos que o momento magnético total vale $\mu_{S+L} = 5,20\mu_B$ e para o Ni^{+2} temos $\mu_{S+L} = 4,47\mu_B$. Medidas experimentais indicam que o momento magnético total para o íon Co^{+2} está entre $4,1-5,2\mu_B$ e para o íon Ni^{+2} está entre $2,8-4,0\mu_B$ (COTTON, 1972).

$$\mu_{S+L} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)} \quad (7.4)$$

Para o íon Fe^{+3} , temos $S = 5 \times 1/2 = 5/2$ e $L = 0$. Sendo assim $\mu_S = \mu_{S+L} = 5,92\mu_B$. Medidas experimentais indicam o valor $5,9\mu_B$ (COTTON, 1972). Um resumo desses resultados se encontra na Tabela 7.1.

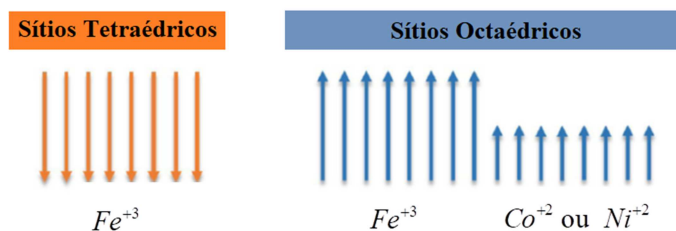
Tabela 7.1 - Momentos Magnéticos teóricos de íons (unidade: μ_B - magnéton de Bohr)

Íon	S	L	μ_S	μ_{S+L}	Valor Experimental
Co^{+2}	3/2	3	3,87	5,20	4,1 – 5,2
Ni^{+2}	1	3	2,83	4,47	2,8 – 4,0
Fe^{+3}	5/2	0	5,92	5,92	5,9

Legenda: S - número de elétrons desemparelhados, L - número quântico orbital, μ_S - momento magnético de *spin*, μ_{S+L} - momento magnético total. Fonte: adaptada de Cotton (COTTON, 1972) - p. 538

Na Figura 7.3 é mostrado um esquema de como os momentos magnéticos estão distribuídos em cada sítio. Observe que os íons Fe^{+3} não influenciam no momento magnético resultante da cela unitária, pois o momento magnético resultante dos oito íons Fe^{+3} nos sítios tetraédricos cancela o momento magnético resultante dos oito íons Fe^{+3} nos sítios octaédricos. Concluimos então que apenas os íons Co^{+2} ou Ni^{+2} influenciam no magnetismo desses materiais (KALE, 2004) (COTTON, 1972).

Figura 7.3 - Distribuição dos momentos magnéticos em um espinelio inverso



Fonte: elaborada pelo autor

Para efeitos didáticos vamos supor que os momentos magnéticos resultantes são os valores teóricos $\mu_{\text{Co}^{+2}} = 5,20\mu_B$, $\mu_{\text{Ni}^{+2}} = 4,47\mu_B$ e $\mu_{\text{Fe}^{+3}} = 5,92\mu_B$. Podemos concluir então que o momento resultante para a cela unitária da ferrita de cobalto é $\mu_{\text{CoFe}_2\text{O}_4} = +41,60\mu_B$ e para a ferrita de níquel é $\mu_{\text{NiFe}_2\text{O}_4} = +35,76\mu_B$. Fica claro que a ferrita de cobalto possui um comportamento magnético mais intenso que a ferrita de níquel.

7.4. Magnetismo em Sólidos

Quando um material sólido é submetido a um campo magnético externo H , os momentos magnéticos de cada átomo tendem a se alinhar com esse campo, onde M representa a magnetização induzida no material. Dentro do material se estabelece um campo de indução magnética B dado pela equação (7.5), onde μ_o é uma constante conhecida como permeabilidade magnética do vácuo e seu valor, no Sistema Internacional, é $\mu_o = 4\pi \cdot 10^{-7}$ H/m (CULLITY, 2009).

$$B = \mu_o (H + M) \quad (7.5)$$

Como era de se esperar, a magnetização M tem uma relação direta com o campo externo H e essa relação é mostrada na equação (7.6), onde χ_m é chamado de susceptibilidade magnética do material. Na verdade, essa equação é a definição de susceptibilidade magnética. Quanto maior a susceptibilidade magnética de um material maior a magnetização sofrida por ele. Vale ressaltar que M e H possuem a mesma unidade que B , logo χ_m é adimensional. Também é importante frisar que χ_m pode ser positivo ou negativo. Quando $\chi_m > 0$ significa que os momentos magnéticos se alinham no mesmo sentido do campo externo. Esses materiais são chamados de *paramagnéticos*. Quando $\chi_m < 0$ significa que os momentos magnéticos se alinham em sentido oposto ao campo externo. Esses materiais são chamados de *diamagnéticos* (CULLITY, 2009).

$$M = \chi_m H \quad (7.6)$$

Substituindo a equação (7.6) na equação (7.5), encontraremos a equação (7.7), onde μ é a permeabilidade magnética do material (CULLITY, 2009).

$$B = \underbrace{\mu_o (1 + \chi_m)}_{\mu} H = \mu H \quad (7.7)$$

Podemos concluir que a relação entre χ_m e μ é dada pela equação (7.8).

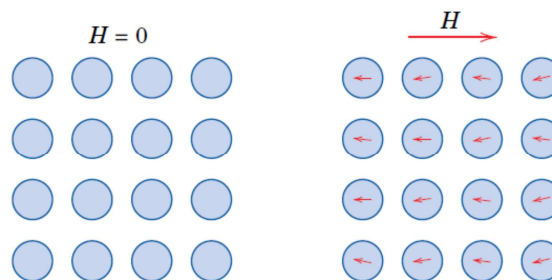
$$\chi_m = \frac{\mu}{\mu_o} - 1 \quad (7.8)$$

Tendo em mãos os conceitos e as grandezas que definem o comportamento magnético dos materiais, podemos agora apresentar os tipos de materiais magnéticos.

7.5. Materiais Magnéticos

Começemos pelos materiais *diamagnéticos*. Esses materiais apresentam um comportamento magnético chamado de *diamagnetismo*. Esse comportamento só ocorre na presença de um campo externo H e ainda assim é algo muito fraco. O momento magnético dos átomos desses materiais sofre uma mudança no sentido e se alinha antiparalelamente e fracamente ao campo externo H , logo a magnetização M do material também será fraca e em sentido oposto a H . Temos então $M < 0$. Veja a Figura 7.4. Com isso a susceptibilidade dos materiais diamagnéticos será um número negativo e próximo de zero. Consequentemente a permeabilidade magnética μ será menor que μ_o , e a intensidade de B no interior do material será menor do que a intensidade de H . A susceptibilidade magnética de materiais sólidos e *diamagnéticos* é da ordem de -10^{-5} . Pelo fato do *diamagnetismo* ser um fenômeno muito fraco, ele não possui aplicações práticas (CALLISTER JR, 2015) (CULLITY, 2009).

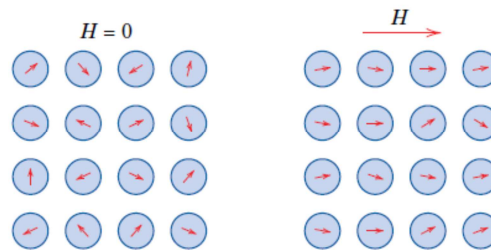
Figura 7.4 - Dipolos magnéticos em um material diamagnético



Fonte: adaptada de Callister Jr (CALLISTER JR, 2015)

Vejamos agora os materiais *paramagnéticos*. Esses materiais apresentam um comportamento magnético chamado de *paramagnetismo*, que consiste no fato de que os momentos magnéticos dos átomos se cancelam completamente na ausência de um campo externo, mas não se cancelam quando $H \neq 0$. A magnetização resultante é fraca, mas não nula, e cresce linearmente com o aumento de H . O momento magnético resultante de cada átomo também é conhecido por *dipolo magnético*. A orientação desses dipolos é aleatória quando $H = 0$. Quando $H \neq 0$ esses dipolos tendem a se alinhar no sentido de H , ou seja, $M > 0$. Veja a Figura 7.5. No interior do material teremos $B > 0$ e conseqüentemente teremos $\chi_m > 0$ e $\mu > \mu_0$. Vale ressaltar que os dipolos magnéticos dos átomos desses materiais não possuem acoplamentos com os dipolos adjacentes, ou seja, cada dipolo se move de maneira independente dos demais. Esses materiais, portanto, não apresentam um magnetismo forte. Com isso a susceptibilidade será um valor próximo de zero, porém positiva. Quando o campo externo voltar a ser nulo, os dipolos atômicos voltam para a configuração randômica inicial e teremos novamente $M = 0$ (CALLISTER JR, 2015) (CULLITY, 2009).

Figura 7.5 - Dipolos magnéticos em um material paramagnético

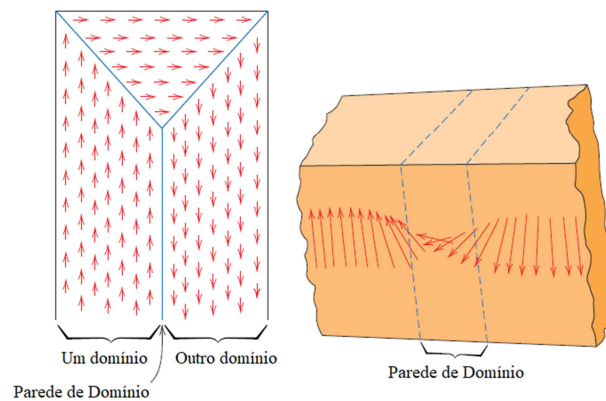


Fonte: adaptada de Callister Jr (CALLISTER JR, 2015)

Há, porém, alguns materiais metálicos que na ausência de um campo externo, exibem um comportamento magnético forte. Os dipolos atômicos não estão dispostos aleatoriamente e o material exibe uma forte magnetização. Esses materiais são chamados de *ferromagnéticos* e o comportamento magnético é chamado de *ferromagnetismo*. Os átomos que apresentam esse comportamento são o ferro, o cobalto e o níquel. Na presença de um campo externo, a magnetização do material aumenta com o aumento de H , chegando ao ponto de que $M \gg H$, portanto $B \approx \mu_0 M$. Nesses materiais há o acoplamento dos dipolos magnéticos de átomos vizinhos, por isso ocorre uma magnetização muito intensa. Dentro do material se for-

Existem regiões que possuem os dipolos atômicos com a mesma direção e o mesmo sentido. Essas regiões são chamadas de *domínios magnéticos* e elas possuem o um dipolo resultante associado a cada domínio. Domínios adjacentes não possuem dipolos resultantes paralelos, pois caso possuíssem, seria apenas um único domínio. A interface entre dois domínios é chamada de *paredes de domínio*. Nessas paredes, os dipolos atômicos rotacionam gradativamente até se alinharem com a direção e o sentido do domínio seguinte. Essa mudança gradativa ocorre por conta da minimização da energia magnetostática, que é a energia que o material magnetizado possui na ausência de um campo externo. Uma mudança brusca nos dipolos magnéticos necessitaria de uma quantidade de energia muito maior (CALLISTER JR, 2015) (CULLITY, 2009). Veja a Figura 7.6.

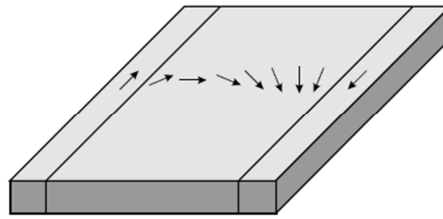
Figura 7.6 - Domínios Magnéticos e Paredes de Domínios de Bloch



Fonte: adaptada de Callister Jr (CALLISTER JR, 2015)

Ainda sobre as paredes de domínio, sabe-se que existem dois tipos e que dependem apenas do tipo de rotação sofrido pelos dipolos. Se a rotação se der de forma que os momentos de dipolo saem do plano de magnetização dos domínios adjacentes, essa parede será chamada de *paredes de Bloch*. Se a rotação dos momentos se der no mesmo plano de magnetização dos domínios adjacentes, essa parede será chamada de *paredes de Néel* (GETZLAFF, 2008). Na Figura 7.6 é mostrado um exemplo de *parede de Bloch*, enquanto que na Figura 7.7 é mostrado um exemplo de *parede de Néel*.

Figura 7.7 - Parede de Domínio de Néel



Fonte: (GETZLAFF, 2008)

Alguns materiais cerâmicos podem apresentar um comportamento magnético conhecido por *ferrimagnetismo*, que é o caso das ferritas cúbicas com estrutura espinélio. Esses materiais são chamados de *ferrimagnéticos* e apresentam uma magnetização muito parecida com a dos *ferromagnéticos*, só que com intensidade menor, além de também apresentarem os domínios magnéticos. Como já foi comentado anteriormente, os cátions divalentes e trivalentes ocupam sítios tetraédricos e octaédricos distribuídos de maneiras diversas, principalmente quando essas ferritas são nanoparticuladas, pois nesses casos a estrutura é um espinélio misto e cada amostra terá o seu grau de inversão, indicando como esses cátions se distribuem nos sítios. A orientação dos momentos magnéticos de cada átomo depende de qual sítio ele se encontra. Os cátions nos sítios tetraédricos terão momento magnético em sentido oposto aos cátions nos sítios octaédricos. Ao submeter esses materiais a um campo magnético externo, esses materiais adquirem uma magnetização resultante compatível com a magnetização sofrida por um material *ferromagnético*. A diferença ocorre na magnetização final, chamada de *magnetização de saturação*. Nos materiais *ferrimagnéticos* essa magnetização final é menor do que nos materiais *ferromagnéticos* (CALLISTER JR, 2015) (CULLITY, 2009).

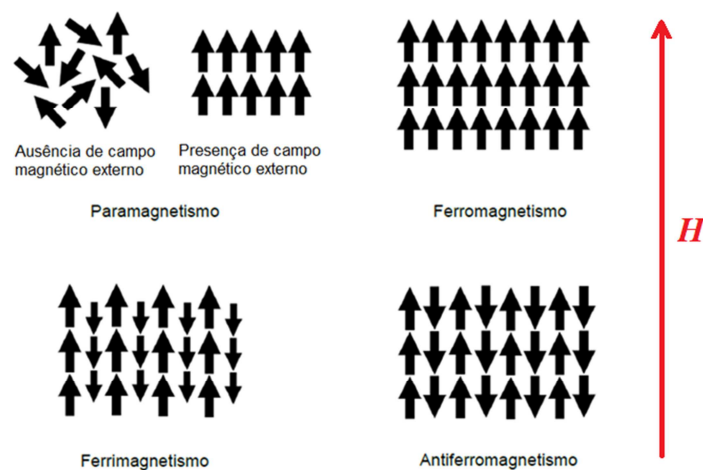
É possível que um sólido macroscópico *ferromagnético* ou *ferrimagnético* não apresente uma magnetização intrínseca. Isso ocorre quando os dipolos resultantes de cada domínio se encontram aleatoriamente distribuídos e dão resultante nula. Nesse caso o sólido não exibe uma magnetização permanente na ausência de um campo externo. Mas ao aplicarmos um campo H e depois o retirarmos, esses materiais tendem a manter parte da magnetização (CALLISTER JR, 2015) (CULLITY, 2009).

Há também os materiais *antiferromagnéticos*. Esses materiais apresentam um comportamento magnético chamado de *antiferromagnetismo*, e ocorre com acoplamento de

dipolos adjacentes e antiparalelamente alinhados, provocando assim uma magnetização nula, já que todos esses dipolos têm a mesma intensidade (CALLISTER JR, 2015) (CULLITY, 2009).

É fato conhecido que a temperatura afeta fortemente o magnetismo dos materiais. Ao aumentar a temperatura, os átomos vibram mais rapidamente e essa vibração afeta os acoplamentos magnéticos entre os dipolos. Os materiais *ferromagnéticos* e *ferrimagnéticos* só apresentam comportamento magnético abaixo de uma temperatura crítica, chamada de *Temperatura de Curie*. Acima dessa temperatura os dipolos magnéticos perdem totalmente o acoplamento, seus movimentos passam a ser aleatórios e independentes um dos outros, ou seja, a magnetização íntinseca do material se anula e ele passa a ter um comportamento *paramagnético*. Para os materiais *antiferromagnéticos*, a temperatura crítica é chamada de *Temperatura de Néel*, ou seja, acima dessa temperatura os dipolos perdem o acoplamento, seus movimentos passam a ser aleatórios e independentes, e o material também passa apresentar um comportamento *paramagnético* (CALLISTER JR, 2015) (CULLITY, 2009).

Figura 7.8 - Paramagnetismo, Ferromagnetismo, Ferrimagnetismo e Antiferromagnetismo.



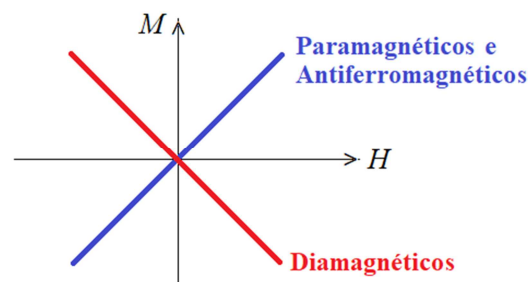
Fonte: adaptada de Venturini Jr, (JUNIOR, 2015)

7.6. Curva de Magnetização

A curva de magnetização de um material é o gráfico de M versus H ou de B versus H . Essa curva mostra a evolução da magnetização do material à medida que se varia o campo

externo. Inicia-se o experimento com $H = 0$, aumenta-se o valor de H até o material saturar, ou até atingir o valor máximo de H . Depois reduz H até zero. Repete-se então esse procedimento para um campo externo no sentido oposto ($H < 0$) até saturar novamente. Depois H é reduzido até zero de novo. Por último aplica-se $H > 0$ novamente até saturar. Cada material vai ter uma curva de magnetização característica. Materiais *diamagnéticos* e *paramagnéticos* não saturam e sua magnetização cresce com o aumento do campo externo. Suas curvas são retas passando pela origem. Os materiais *antiferromagnéticos* têm curva de magnetização idêntica à curva dos materiais *paramagnéticos*. Vale ressaltar que esses três materiais não retêm magnetização após o campo externo ser removido, por isso as curvas passam pela origem (CALLISTER JR, 2015) (CULLITY, 2009). Veja o Gráfico 7.1.

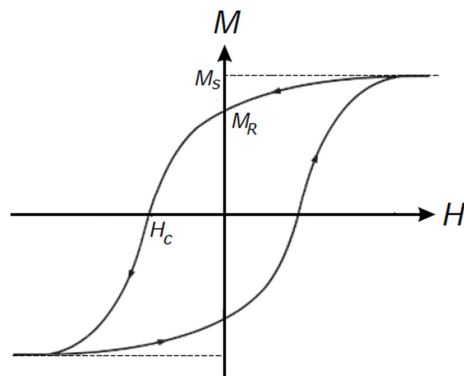
Gráfico 7.1 - Curvas de magnetização dos materiais Diamagnéticos, Paramagnéticos e Antiferromagnéticos



Fonte: elaborada pelo autor

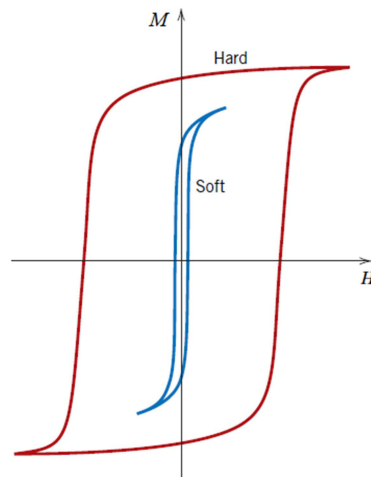
A curva de magnetização dos materiais *ferromagnéticos* e *ferrimagnéticos* são bem parecidas. Basicamente a diferença está na saturação. Como já foi dito, a magnetização de saturação dos materiais *ferromagnéticos* é maior. Esses dois materiais além de possuírem um estado de saturação, e conseqüentemente uma magnetização de saturação (M_S), eles também retêm uma magnetização após o campo externo ser retirado e essa magnetização é chamada de magnetização remanente ou residual ou simplesmente remanência (M_R). Para que o material volte à magnetização nula, é necessário um campo externo no sentido oposto ao inicial com intensidade H_C , chamado de campo coercivo ou coercividade (CALLISTER JR, 2015) (CULLITY, 2009). Veja o Gráfico 7.2.

Gráfico 7.2 - Curva de histerese de materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos.



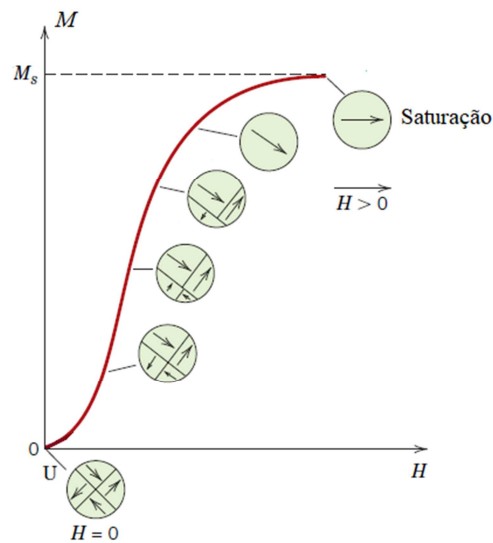
Legenda: M_S - magnetização de saturação, M_R - magnetização remanente e H_C - campo coercivo.
 Fonte: adaptada de Getzlaff (GETZLAFF, 2008)

Quando o campo externo é reduzido à zero, alguma magnetização persiste nesses materiais. Esse efeito é denominado de *histerese*. A magnetização e a desmagnetização de um material que possui *histerese* produzem perdas de energia em forma de calor. Essa energia está diretamente relacionada com área interna da curva de magnetização e com o aumento de temperatura do material. Na verdade a área da curva está relacionada com a energia por unidade de volume. Quanto maior a área da curva de magnetização, maior será a perda de energia na forma de calor. Materiais que possuem a curva de histerese larga são chamados de *materiais magnéticos duros ou hard*, pois precisam de um forte campo coercivo para desmagnetizá-los. Materiais desse tipo são muito utilizados em gravações magnéticas e ímas permanentes. Já os materiais que possuem a curva de histerese estreita são chamados de *materiais magnéticos moles ou soft*, pois eles se desmagnetizam com um campo coercivo fraco. Materiais desse tipo são muito utilizados em transformadores, motores e trancas magnéticas. Veja o Gráfico 7.3. Como já foi comentado antes, esses materiais possuem *domínios magnéticos*, que são regiões dentro do material onde os átomos possuem seus dipolos com a mesma direção e mesmo sentido. Quando esses materiais estão sendo magnetizados por um campo externo, todos os dipolos atômicos tendem a se alinhar com H à medida que sua intensidade aumenta, ou seja, à medida que H aumenta a quantidade de domínios e de paredes diminuem até não mais existirem essas estruturas. Veja o Gráfico 7.4. Quando o campo é retirado, o sistema tende a voltar para a situação inicial, porém retém parte da magnetização (magnetização remanente) e volta a formar novamente os domínios magnéticos (CALLISTER JR, 2015).

Gráfico 7.3 - Curva de histerese de materiais ferro(i)magnéticos *hard* e *soft*.

Fonte: adaptada de Callister Jr (CALLISTER JR, 2015)

Gráfico 7.4 - Curva inicial de magnetização de materiais ferro(i)magnéticos e a redução dos domínios magnéticos até alcançar a saturação.



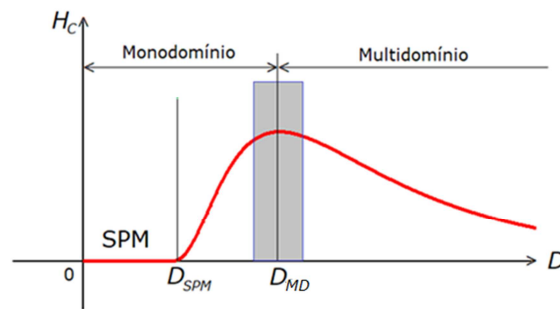
Fonte: adaptada de Callister Jr (CALLISTER JR, 2015)

7.7. Superparamagnetismo

Anteriormente foi comentado que os materiais *ferromagnéticos* e *ferrimagnéticos* possuem uma magnetização remanente M_R , que é inferior a magnetização de saturação M_S , e que para anularmos essa magnetização remanente é necessário um campo externo em sentido

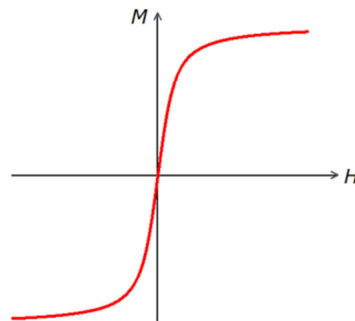
oposto, chamado de campo coercivo H_C . Foi comentado também que esses materiais possuem domínios magnéticos. O processo de formação dos domínios magnéticos é governado pelo balanço energético entre a energia magnetostática, que é proporcional ao volume da partícula e a energia de formação das paredes dos domínios, que é proporcional a área interfacial dessas paredes. Ao diminuir o volume dessas partículas, a energia magnetostática também é reduzida. Quando a partícula alcança um determinado volume crítico, o custo energético para a criação das paredes de domínio não é mais viável, ou seja, ter apenas um único domínio gasta menos energia do que ter vários domínios. Para que uma partícula seja monodomínio, ela precisa ter um volume menor que certo volume crítico, e conseqüentemente um diâmetro menor que certo diâmetro crítico chamado de *diâmetro de monodomínio* D_{MD} . A partir desse ponto a magnetização só será anulada apenas por efeito da oscilação do dipolo devido à energia térmica, já que não há mais paredes de domínio. Se continuarmos reduzindo o tamanho, chegaremos a um segundo valor crítico para o volume e para o diâmetro das partículas. Esse diâmetro é chamado de D_{SPM} , *diâmetro superparamagnético*. O material agora não possui mais um comportamento *ferromagnético* ou *ferrimagnético*. Esse material agora não retém mais magnetização e nem possui mais campo coercivo, sua magnetização cresce com o aumento de H , possui uma magnetização de saturação e sua curva de histerese tem área nula. Dizemos então que o material é *superparamagnético*. Observe que esse comportamento magnético só ocorre em partículas com diâmetro menor ou igual que D_{SPM} . Vale ressaltar que nessa situação não há mais acoplamento dos dipolos, por isso o nome *superparamagnetismo*. Os efeitos térmicos continuam tendo grande importância na magnetização e desmagnetização do material (CULLITY, 2009) (GETZLAFF, 2008) (O'HANDLEY, 2000).

O Gráfico 7.5 mostra como varia o campo coercivo H_C em função do diâmetro das partículas. Quando as partículas tiverem diâmetro igual ou próximo a D_{MD} , teremos a coercividade máxima e o material terá sua curva de histerese com largura máxima. À medida que o diâmetro for diminuindo, a coercividade também diminui. Nesse caso a curva de histerese vai se estreitando e o material vai tendendo a ser cada vez mais magneticamente mole, até que, para valores de $D \leq D_{SPM}$ o campo coercivo se anula, a partícula passa a ter um comportamento *superparamagnético* e a curva de histerese passa a ter área nula. Nesse momento o gráfico $M \times H$ volta a ser chamado de curva de magnetização, já que o material não apresenta mais histerese. O Gráfico 7.6 mostra como seria a curva de magnetização teórica para um material *superparamagnético* (SPALDIN, 2010) (CULLITY, 2009) (GETZLAFF, 2008) (O'HANDLEY, 2000).

Gráfico 7.5 - Gráfico H_C versus D para partículas magnéticas

Fonte: elaborada pelo autor

Gráfico 7.6 - Curva de magnetização teórica de um material superparamagnético



Fonte: elaborada pelo autor

7.8. Anisotropia Magnetocristalina

Um material cristalino pode possuir direções cristalográficas que favorecem a magnetização. Chamamos essas direções de *eixos de fácil magnetização*. A esse fenômeno dá-se o nome de *anisotropia magnetocristalina* ou simplesmente *anisotropia magnética*. Se o material tem apenas uma única direção de mais fácil magnetização, a anisotropia é chamada *anisotropia uniaxial*. Materiais *superparamagnéticos* apresentam anisotropia uniaxial (KNOBEL, 2008).

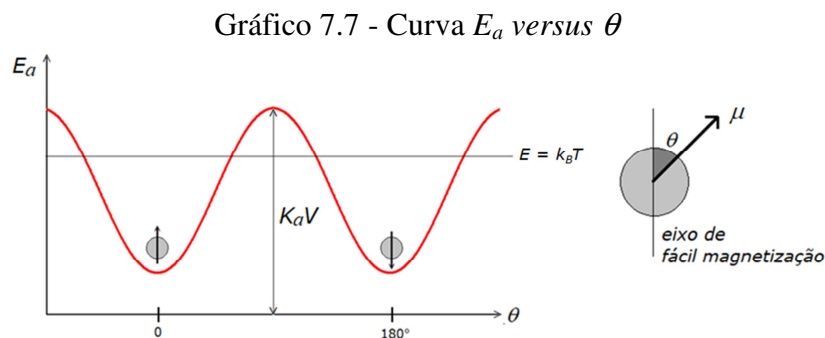
Considere uma partícula monodomínio com anisotropia uniaxial. A energia de anisotropia E_a necessária para manter os dipolos alinhados nessa direção pode ser expressa pela equação (7.9), onde K_a é a densidade volumétrica de energia anisotrópica ou constante de anisotropia, V é o volume da partícula e θ é o ângulo entre o momento de dipolo e a direção de fácil magnetização. Sendo que $K_a V$ é a barreira de energia necessária transpor para que os

dipolos magnéticos rotacionem 180° . Essas duas posições de sentidos opostos que o momento de dipolo pode assumir são energeticamente iguais. Partículas com diâmetro menor que D_{SPM} , possuem energia de anisotropia menor que a energia térmica do ambiente, que é dada por $k_B T$, onde k_B é a constante de Boltzman e T é a temperatura kelvin. Nessa situação os momentos de dipolos são instáveis sem a presença de um campo externo e o material não apresenta magnetização intrínseca (KNOBEL, 2008). Veja o Gráfico 7.7.

$$E_a = K_a V \sin^2 \theta \quad (7.9)$$

Os saltos entre um mínimo e outro tem um tempo τ característico dado pela equação (7.10), sendo que a constante τ_o vale 10^{-9} s (KNOBEL, 2008).

$$\tau = \tau_o \exp\left(\frac{K_a V}{k_B T}\right) \quad (7.10)$$



Fonte: elaborada pelo autor

É importante destacar que o tempo para se realizar uma medida magnética influencia na hora de concluir se o material é *superparamagnético* ou não. Medidas com tempo da ordem de nanossegundos (10^{-9} s), como numa medida de espectroscopia Mössbauer, pode indicar que o material está bloqueado, ou seja, o tempo de medida foi tão curto que não houve tempo suficiente para que os momentos magnéticos dos átomos oscilassem e invertessem o seus sentidos. Já numa medida macroscópica convencional, com tempo da ordem de 10^2 segundos, esse mesmo material pode apresentar comportamento *superparamagnético*. Fazendo $\tau_o = 10^{-9}$ s e $\tau = 10^2$ s, encontramos a equação (7.11), que é a equação para um valor aproxi-

mado do *volume crítico superparamagnético*, V_{SPM} . Acima desse valor as partículas se encontrarão no estado bloqueado. Para partículas aproximadamente esféricas (volume $V = \pi D^3/6$), o *diâmetro crítico superparamagnético* D_{SPM} se encontra no intervalo entre 8-10 nm, a temperatura ambiente. Já o diâmetro crítico de monodomínio é cerca de algumas dezenas de nanômetros (MACHADO, 2017) (SPALDIN, 2010) (KNOBEL, 2008) (MOONEY, 2004) (RAJENDRAN, 2001) (LIU, 2000). Segundo Jeong (JEONG, 2007) o diâmetro crítico superparamagnético é de 6-8 nm para materiais magnéticos duros e cerca de 40 nm para materiais magnéticos moles.

$$V_{SPM} \approx \frac{25k_B T}{K_a} \quad (7.11)$$

Uma maneira de determinarmos um valor para o *diâmetro crítico superparamagnético* é, primeiramente, utilizando a equação (7.12) para obtermos um valor para a constante de anisotropia. Essa equação é empírica e serve para determinar a constante de anisotropia da ferrita de cobalto, a uma dada temperatura absoluta T (GRIGOROVA, 1998) (SHENKER, 1957). Fazendo o cálculo para a temperatura ambiente ($T = 300 \text{ K}$), encontra-se o valor $K_a = 3,54 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$. Substituindo esse valor na equação (7.11), encontraremos $D_{SPM} \approx 8 \text{ nm}$.

$$K_a = 19,6 \cdot 10^6 \cdot \exp(-1,90 \cdot 10^{-5} T^2) \text{ erg/cm}^3 \quad (7.12)$$

Podemos também encontrar a temperatura crítica para certo volume fixo. Isolando T na equação (7.11), encontraremos a equação (7.13). Abaixo da temperatura T_C as partículas se encontrarão no estado bloqueado, pois $k_B T < K_a V$, ou seja, elas não terão energia térmica suficiente para oscilar entre as posições $\theta = 0$ e $\theta = 180^\circ$ (KNOBEL, 2008).

$$T_C \approx \frac{K_a V}{25k_B} \quad (7.13)$$

7.9. Fórmula de Langevin

A curva do Gráfico 7.6 pode ser modelada matematicamente utilizando dados da amostra e da medida de magnetização. A equação encontrada é chamada de Fórmula de Langevin e é mostrada na equação (7.14) (KNOBEL, 2008).

$$\frac{M}{M_s} = \coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu H} \quad (7.14)$$

Para encontrar essa equação é necessário fazer a consideração de um conjunto de partículas monodomínios, cada uma com momento magnético μ e com anisotropia desprezível. O momento magnético μ se relaciona com a magnetização de saturação M_s pela equação (7.15), onde n é o número de átomos magnéticos por partícula. Apesar de o magnetismo ser um fenômeno quântico, supor que μ é um vetor clássico é uma consideração razoável, já que os átomos dentro da partícula estão ferromagneticamente acoplados, mesmo durante uma rotação. Neste caso, um tratamento estatístico pode seguir o formalismo clássico do *paramagnetismo* (partículas não acopladas), só que com momentos magnéticos bem mais intensos (KNOBEL, 2008). Para a demonstração completa da equação (7.14) eu sugiro o artigo de Knobel (KNOBEL, 2008) ou qualquer um dos livros (SPALDIN, 2010) (COEY, 2010) (CULLITY, 2009) (GETZLAFF, 2008) (O'HANDLEY, 2000) (MORRISH, 2001) (JILES, 1991).

$$M_s = n\mu \quad (7.15)$$

A função matemática de Langevin $L(x)$ é definida pela equação (7.16) onde também observa-se a sua expansão em série de potências. Um esboço do gráfico dessa função é mostrado no Gráfico 7.6 e ele tem duas retas assíntotas, $\lim_{x \rightarrow \pm\infty} L(x) = \pm 1$. Para pequenos valores de x temos $L(x) = x/3$, ou seja, $\lim_{x \rightarrow 0} L(x) = x/3$. No caso do superparamagnetismo, para valores de $x = \frac{\mu H}{k_B T} < \frac{1}{2}$ já é válida a aproximação $L(x) \approx x/3$ (CULLITY, 2009) (KNOBEL, 2008). Se fizermos essa consideração e utilizarmos a definição de susceptibilidade magnética, $\chi_m = M/H$ [equação (7.6)], encontraremos que $\chi_m = C/T$, conhecida por Lei de Curie onde C é a constante de Curie do material. Essa lei afirma que a susceptibilidade magnética é inversamente proporcional a temperatura para partículas não acopladas. Para materiais *ferromagnéticos*, que tem um forte acoplamento entre partículas, a susceptibilidade é dada por $\chi_m = C/(T - T_c)$, onde T_c é a temperatura de Curie do material (KNOBEL, 2008).

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} = \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \frac{2x^5}{945} - \frac{x^7}{4725} + \dots \quad (7.16)$$

Como as partículas de um material magnético nanoparticulado seguem uma distribuição de tamanho que normalmente é uma distribuição log-normal, será necessário modificar a equação (7.14) e acrescentar a função $f(\mu)$ da distribuição log-normal aplicada aos momentos magnéticos. A equação (7.14) se transformará então na equação (7.17), onde $f(\mu)$ é dada pela equação (7.18), N é o número de partículas e σ é o desvio padrão da distribuição (KNOBEL, 2008).

$$M(H, T) = \int_0^{\infty} \left[\coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu H} \right] \mu f(\mu) d\mu \quad (7.17)$$

$$f(\mu) = \frac{N}{\mu \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{\ln^2(\mu/\mu_0)}{2\sigma^2}\right] \quad (7.18)$$

7.10. Lei da Aproximação da Saturação

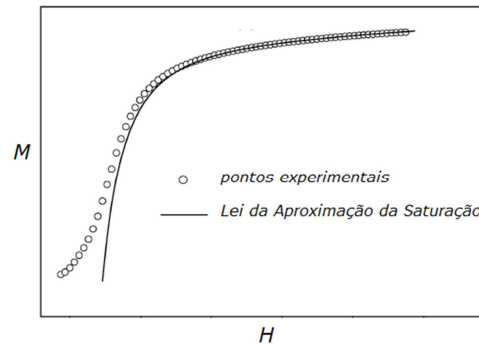
Muitas vezes utilizar a Fórmula de Langevin para modelar a curva de magnetização de uma amostra superparamagnética, pode não ser viável por conta da amostra possuir uma distribuição de tamanhos com desvio padrão relativamente alto, e o ideal seria que essa amostra fosse monodispersa (desvio padrão baixo). Nesses casos pode ser mais indicado utilizar a Lei da Aproximação da Saturação, que modela matematicamente apenas a parte da curva próxima ao patamar de saturação até o valor de campo máximo. Essa abordagem tem sido bastante utilizada para diversos materiais magnéticos. De acordo com Machado (MACHADO, 2017), Kumar (KUMAR, 2011) e O’Handley (O’HANDLEY, 2000), essa lei de aproximação pode ser escrita conforme a equação (7.19).

$$M = M_s \left[1 - \frac{4}{15} \left(\frac{K_a}{M_s H} \right)^2 \right] + \kappa H \quad (7.19)$$

O termo κH refere-se ao aumento da magnetização espontânea que ocorre em campos elevados. Por conta disso, para medidas convencionais esse termo é desprezado (MACHADO, 2017). O Gráfico 7.8 mostra um exemplo de como a Lei da Saturação se ajusta

a um conjunto de dados experimentais, onde é possível observar que o ajuste ficou melhor na região de saturação.

Gráfico 7.8 - Exemplo de aplicação da Lei da Aproximação da Saturação



Fonte: elaborada pelo autor

7.11. Camada Desordenada

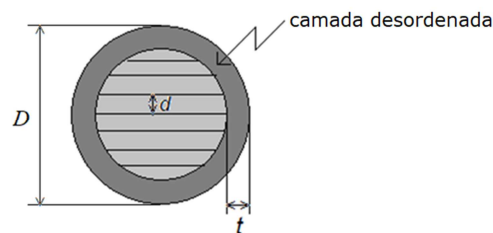
Uma observação experimental em nanopartículas magnéticas é que, quanto menor a partícula, menor é a magnetização de saturação (CHEN, 1996). Um fator muito forte que contribui para essa redução no valor de M_S é a formação de uma camada cristalograficamente desordenada sobre a partícula. Essa camada possui um magnetismo resultante muito fraco ou quase nulo pois possui orientação randômica dos *spins* eletrônicos dos átomos da superfície (PACAKOVA, 2017). Quanto menor a partícula, maior o percentual que a camada desordenada representa do volume total. À medida que a partícula cresce, essa camada tende a diminuir. A equação (7.20) mostra como calcular a espessura t dessa camada tendo os valores de magnetização de saturação de algumas amostras, com os respectivos diâmetros médios dessas partículas. Nesta equação, $M_S(bulk)$ é a magnetização de saturação do material no estado *bulk* e $\langle D \rangle$ é o diâmetro médio das partículas. Fazendo um ajuste linear M_S versus $1/\langle D \rangle$ pode-se calcular o valor da espessura t e o valor do $M_S(bulk)$ (VÁZQUEZ-VÁZQUEZ, 2011) (CHEN, 1996). Segundo Chen, essa dependência linear foi observada em vários sistemas ferríticos. Na Figura 7.9 temos a representação de uma nanopartícula magnética e sua camada desordenada.

$$M_S = M_S(bulk) \left[1 - \frac{6t}{\langle D \rangle} \right] \quad (7.20)$$

Curiale (CURIALE, 2009) produziu nanopartículas de manganitas e verificou a formação de uma camada desordenada sobre a superfície delas. Ele afirmou que nanopartículas de 25 nm de tamanho chegou a ter uma camada desordenada de até 2 nm de espessura e que essa camada era não cristalina, não magnética e era a responsável pela redução de 50% na magnetização do material, quando comparada com a amostra *bulk*.

Kodama (KODAMA, 1999) afirma que essa desordem magnética é devida a vacâncias na rede, quebra de ligações e uma anisotropia de superfície (em geral uniaxial) que varia em intensidade e direção para cada sítio. Esse efeito se torna mais evidente em partículas menores, pois a razão área/volume aumenta significativamente, fazendo com que os efeitos de superfície não sejam desprezíveis. Como consequência desse desordenamento, as propriedades observadas para nanopartículas mudam significativamente quando comparadas as amostras *bulk*.

Figura 7.9 - Nanopartícula e sua camada desordenada



Legenda: D - diâmetro, t - espessura da camada desordenada e d - distância interplanar
 Fonte: elaborada pelo autor

Por conta dessa desordem na superfície da partícula, o valor da constante de anisotropia aumenta. Agora ela será chamada de constante de anisotropia efetiva K_{eff} e será dada pela equação (7.21), onde K_v e K_s são as constantes de anisotropia de volume e superfície, respectivamente, e D é o diâmetro das nanopartículas (PACAKOVA, 2017) (BODKER, 1994). Em todas as equações anteriores que contém a constante de anisotropia K_a , na verdade deveria ter K_{eff} , mas é comum não se fazer essa distinção na prática.

$$K_{eff} = K_v + \frac{6}{D} K_s \quad (7.21)$$

8 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

8.1. Introdução

Em 1958, Rudolph Ludwig Mössbauer descobriu o fenômeno da absorção nuclear ressonante livre de recuo, durante o seu período de doutoramento. Em 1961 ele recebeu o Prêmio Nobel por essa descoberta e pela interpretação correta do fenômeno. Utilizando as descobertas de R. L. Mössbauer, as primeiras interações hiperfinas de compostos químicos foram observadas por Kistner e Sunyar em 1960 (KISTNER, 1960).

8.2. Absorção Nuclear Ressonante

Similarmente aos elétrons que possuem estados quantizados de energia, e que emitem um fóton ao realizar uma transição de um estado excitado para o estado fundamental (estado de mais baixa energia) onde a energia do fóton é a diferença de energia entre esses estados, o núcleo dos átomos também tem estados quantizados de energia e também emitem fótons ao realizar uma transição de um estado excitado para o estado fundamental, onde a energia do fóton é a diferença de energia entre esses estados. A observação fica para o fato de que as transições no núcleo sempre estão sempre associadas a fótons de raios gama. Em competição com a emissão de raios gama, existe um processo chamado de *conversão interna*, onde a energia envolvida na transição é dada a um elétron que se encontra fora do núcleo (SHARMA, 2013) (MADDOCK, 1997).

Considere que um núcleo fixo se encontra em um estado excitado com energia E_e . Ao decair para o estado fundamental de energia E_f , ele emite um fóton de raio gama com energia igual à diferença entre os dois estados considerados, ou seja, $E_\gamma = E_e - E_f$. Considere outro núcleo fixo e idêntico no estado fundamental E_f . Se esse núcleo absorver o fóton de raio gama inicialmente emitido, ele será excitado até o estado de energia E_e , caracterizando uma *absorção nuclear ressonante*. Após um intervalo de tempo, o núcleo poderá decair para o seu estado fundamental novamente. Os fótons de raios gama são muito energéticos, tendo energias entre 10 keV e 10 MeV. Ao emitir um fóton, o núcleo recua para conservar o momentum linear (SHARMA, 2013) (MADDOCK, 1997).

No caso da absorção, a energia do fóton de raios gama absorvido E_γ não é igual a energia de transição E_t dos estados envolvidos. Uma parte dessa energia se transformará em energia cinética de recuo E_R e outra parte será chamada de termo *Doppler* E_D , devido exatamente ao efeito *Doppler* que ocorre por conta da velocidade relativa de recuo. O balanço de energia nos fornecerá a equação (8.1), onde o termo E_D é dado pela equação (8.2), k_B é a constante de Boltzman e T é a temperatura absoluta kelvin (SHARMA, 2013) (MADDOCK, 1997).

$$E_\gamma = E_t + E_R + E_D \quad (8.1)$$

$$E_D = \sqrt{4E_R k_B T} \quad (8.2)$$

8.3. Lei do Decaimento e o Princípio da Incerteza

Um átomo radioativo é aquele que possui um núcleo instável, mas que decai em busca da estabilidade. Estes decaimentos seguem uma lei exponencial dada pela equação (8.3) ou pela equação (8.4), onde N é o número de núcleos instáveis num instante t , N_o é o número de núcleos instáveis em $t = 0$, $t_{1/2}$ é a meia-vida e representa o tempo necessário para que metade dos núcleos instáveis decaiam e τ é a vida média, que representa o tempo médio de decaimento destes átomos (SHARMA, 2013) (MADDOCK, 1997).

$$N = N_o \cdot 2^{-t/t_{1/2}} \quad (8.3)$$

$$N = N_o \cdot e^{-t/\tau} \quad (8.4)$$

Igualando as equações (8.3) e (8.4), encontra-se a equação (8.5).

$$\tau = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} \approx \frac{t_{1/2}}{0,693} \quad (8.5)$$

As meias-vidas para os processos radioativos variam de $10^{-10}s$ até 10^{17} anos. Por exemplo: o ^{57}Co tem uma meia-vida de 270 dias, já o ^{137}Cs tem meia vida de 30 anos e o ^{235}U tem meia vida de 713 milhões de anos. Os estados nucleares excitados que emitem raios gama, normalmente têm meias-vidas bem curtas, usualmente na faixa de 10^{-10} até $10^{-6}s$ (SHARMA, 2013) (MADDOCK, 1997).

As energias dos estados nucleares, excetuando o estado fundamental, não são bem definidas. Elas são caracterizadas por uma largura de linha Γ chamada de largura de linha de Heisemberg, que se relaciona com o tempo τ de vida do estado (vida média) de acordo com o Princípio da Incerteza de Heisemberg, onde h é a constante de Planck. Veja a equação (8.6) (SHARMA, 2013) (MADDOCK, 1997). Vale destacar que Γ tem unidade de energia.

$$\tau \cdot \Gamma = \hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (8.6)$$

Voltemos a situação da excitação de um núcleo por um fóton de raios gama. Para o caso de um núcleo rigidamente fixado em um sólido, a energia de recuo e o termo Doppler serão muito pequenos, de tal forma que $E_\gamma \approx E_i$ e E_D será desprezível quando comparado com Γ . Mas essa situação é um caso ideal. No caso real a energia de recuo pode ser transferida como energia de vibração para rede, onde o *quantum* da rede é o *fônon*, e uma energia do tipo $\pm nh\nu$ é necessária para excitar a rede. Temos então que a energia de recuo deve ser, no mínimo, igual a menor energia de excitação para que a rede seja excitada. Se a energia de recuo for menor que esse valor, os núcleos emitem e absorvem sem recuar. Novamente E_R e E_D serão desprezíveis e $E_\gamma \approx E_i$. A ressonância é facilmente observada (SHARMA, 2013) (MADDOCK, 1997).

8.4. Fração Mössbauer

Nos processos de emissão e absorção de fótons por núcleos em sólidos, uma fração deles será livre de recuo, ou seja, sua energia de recuo é incapaz de excitar fônons na rede cristalina. Esta fração f é chamada de fração Mössbauer ou fração livre de recuo, onde f representa a probabilidade de ocorrerem transições nucleares sem excitação de fônons na rede e

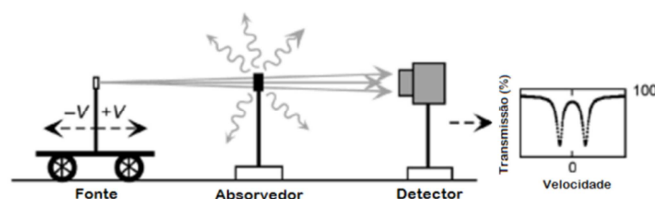
varia de sólido para sólido assim como decresce à medida que E_γ e E_R crescem, pois aumentando-se a energia de recuo, atinge-se o ponto tal que os fônons da rede podem ser excitados. Greenwood (GREENWOOD, 1971) afirma que a fração f depende também da temperatura: maior temperatura implica menor f e vice-versa. Veja a equação (8.7), onde λ é o comprimento de onda dos raios gama e $\langle x^2 \rangle$ é a amplitude vibracional quadrática média do núcleo e depende fortemente da temperatura. Portanto, para uma boa eficiência é necessário que as vibrações nucleares sejam pequenas comparadas ao comprimento de onda dos raios gama. Esta é a razão pela qual o efeito Mössbauer não é detectável em gases e líquidos. Podemos concluir então que a fração f diminui para raios gama mais energéticos e diminui exponencialmente com o aumento da temperatura.

$$f = \exp\left(\frac{-4\pi^2 \langle x^2 \rangle}{\lambda^2}\right) \quad (8.7)$$

8.5. Espectro Mössbauer

Num experimento de espectroscopia Mössbauer mede-se a quantidade de raios gama detectados em função da velocidade da fonte radioativa relativa ao absorvedor. Os componentes básicos para a obtenção de um espectro Mössbauer são uma fonte radioativa, um dispositivo para controlar a velocidade da fonte radioativa, um absorvedor (material que se deseja estudar) e um detector. Veja a Figura 8.1. A fonte radioativa geralmente é de ^{57}Co que decai para o isótopo ^{57}Fe . O absorvedor consiste numa camada fina da amostra sólida a ser analisada. O detector de radiação gama é posicionado logo após a amostra absorvedora, onde se observa a ocorrência de ressonância. A fonte, móvel em relação ao absorvedor, emite raios gama de diferentes energias de acordo com sua velocidade. Os raios gama chegam ao detector com contagem inalterada ou reduzida pelo processo de *absorção nuclear ressonante* na amostra (SHARMA, 2013) (MADDOCK, 1997).

Figura 8.1 - Aparato experimental de um espectrômetro Mössbauer.



Fonte: adaptada de Szlachetka (SZLACHETKA, 2015)

O espectro Mössbauer consiste então, num gráfico da taxa de contagem no detector (transmissão em %) em função da velocidade da fonte. Quando o fóton não é absorvido, ele atravessa a amostra e atinge o detector. Entretanto, quando ele é absorvido, não necessariamente o fóton será reemitido na direção do detector, ou seja, quando há ressonância a taxa de contagem é consideravelmente menor do que quando a amostra não absorve fótons. Durante o experimento de Mössbauer é necessário considerar as interações eletromagnéticas produzidas por átomos e íons da vizinhança que constitui o sólido (SHARMA, 2013) (MADDOCK, 1997).

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica muito eficiente, em grande parte devido à sua sensibilidade visto que os estados energéticos nucleares são estreitos e bem definidos. Ela é usada em muitas áreas da ciência, devido ao fato de fornecer informações bem precisas quanto à estrutura química e propriedades magnéticas do material (SHARMA, 2013) (MADDOCK, 1997).

8.6. Interações Hiperfinas

A absorção nuclear ressonante de raios gama envolvida no efeito Mössbauer tem uma sensibilidade com o ambiente extranuclear de tal forma que diferentes compostos apresentam diferentes espectros. As diferenças nos espectros são atribuídas as Interações Hiperfinas resultantes das interações núcleo-elétrons e núcleo-campos magnéticos. As principais interações hiperfinas no efeito Mössbauer são:

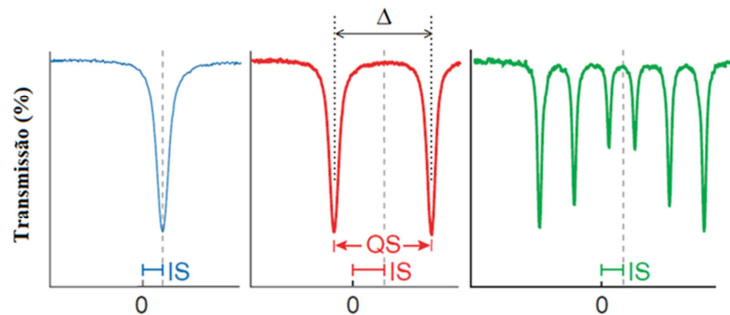
- I) ***Interação monopolar elétrica:*** é a responsável pelo desvio isomérico, IS (*Isomer Shift*), o qual ocasiona um deslocamento do espectro Mössbauer. O valor de IS ou δ é sempre tomado em relação ao ferro metálico. Por conter fatores que representam propriedades do ambiente químico que envolvem o núcleo, o deslocamento isomérico pode ser usado para dar informações a respeito do ambiente onde se localiza o átomo de prova, no caso, o ferro. Para muitos propósitos é adequado considerar o núcleo atômico como uma carga elétrica pontual cuja influência sobre os elétrons é descrita através do potencial coulombiano. Contudo, o núcleo tem um volume finito e isto deve ser levado em conta quando se consideram interações núcleo-elétron, porque a função de onda de um elétron-s implica uma densidade eletrônica não nula dentro do volume nu-

clear, alterando as energias nos níveis nucleares. Este ajuste nos níveis de energia para um núcleo pertencente a um composto pode ser comparado com os níveis de energia de um núcleo livre (átomo livre), ou pode-se comparar os ajustes entre os níveis de energia dos núcleos da fonte e do absorvedor. O deslocamento isomérico é resultado deste tipo de interação núcleo-elétron (SZLACHETKA, 2015) (SHARMA, 2013) (GONÇALVES, 2011) (MADDOCK, 1997). Veja o Gráfico 8.1 e a Figuras 8.2.

- II) ***Interação quadrupolar elétrica:*** o desdobramento dos níveis de energia nucleares resultante da interação eletrostática entre o momento de quadrupolo elétrico e o gradiente de campo elétrico no núcleo devido as cargas que o cercam, é chamado de Desdobramento Quadrupolar QS (*Quadrupole Splitting*), que causa divisões das linhas espectrais. Em geral, o núcleo não pode ser considerado como uma distribuição de cargas esfericamente simétrica. A expansão da carga nuclear em multipolos contém um termo quadrupolar. O momento de quadrupolo nos dá, através de seu sinal, uma idéia do afastamento da simetria esférica do núcleo: um núcleo esfericamente simétrico tem momento de quadrupolo nulo. Um momento de quadrupolo negativo indica que o núcleo é achatado em torno de seu eixo de simetria e um momento de quadrupolo positivo indica que o núcleo é alongado em torno de seu eixo de simetria. Do ponto de vista das interações hiperfinas, um núcleo com momento de quadrupolo diferente de zero e imerso em um campo elétrico externo não homogêneo, experimentará uma interação elétrica quadrupolar. O aparecimento de um gradiente de campo elétrico no núcleo é devido a elétrons do próprio átomo e a íons da rede próximos ao núcleo (GONÇALVES, 2011). Quando o spin nuclear é $I = 0$ ou $I = 1/2$, o núcleo tem simetria esférica e não apresenta desdobramento quadrupolar elétrico. Somente quando $I > 1/2$ há o desdobramento quadrupolar, devido a uma distribuição de carga nuclear assimétrica. O primeiro estado excitado de spin é o $3/2$ e se separa em dois subníveis com uma diferença de energia Δ (diferença de energia entre as duas linhas de ressonância), resultando em um dubleto. A interação quadrupolar fornece informações sobre o tipo de ligação química e a desordem estrutural (SZLACHETKA, 2015) (SHARMA, 2013) (MADDOCK, 1997). Veja o Gráfico 8.1 e a Figuras 8.2.

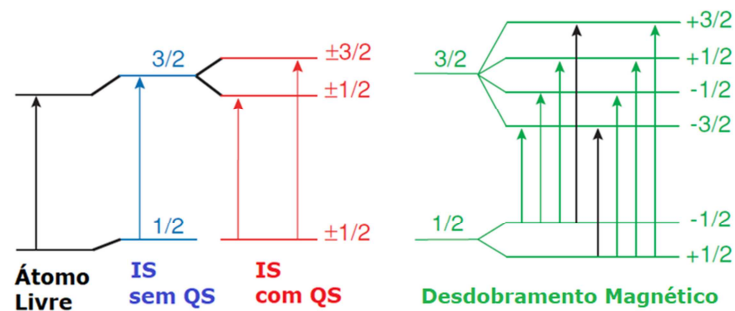
III) **Interação dipolar magnética:** é a responsável pela divisão *Zeeman* das linhas espectrais. Essa interação hiperfina ocorrerá se houver um campo magnético no núcleo. O campo magnético pode ser originado dentro do próprio átomo, dentro do cristal ou como resultado da colocação do material em um campo magnético externo (GONÇALVES, 2011). O campo hiperfino é caracterizado pelos momentos magnéticos da amostra em estudo (campo magnético efetivo). Quando um campo magnético externo é aplicado, ocorre a quebra da degenerescência dos níveis de energia e esse fenômeno é conhecido como efeito *Zeeman*. A contagem dos subníveis é fornecida pela degenerescência do nível nuclear ($2I + 1$). Como resultado, observamos a separação das linhas espectrais emitidas no processo de desexcitação atômica, sempre obedecendo à regra de seleção $\Delta m = 0, \pm 1$ (SZLACHETKA, 2015) (SHARMA, 2013) (MADDOCK, 1997). Veja o Gráfico 8.1 e a Figuras 8.2.

Gráfico 8.1 - Representação dos parâmetros hiperfinos



Legenda: IS - desvio isomérico e QS - desdobramento quadrupolar ($QS = \Delta$)
 Fonte: adaptada de Dyar (DYAR, 2006)

Figura 8.2 - Transições entre o primeiro estado excitado ($I = 3/2$) e o estado fundamental ($I = 1/2$), para o núcleo de ^{57}Fe .



Fonte: adaptada de Dyar (DYAR, 2006)

8.7. Parâmetro de Inversão das Ferritas

É possível determinarmos o grau de inversão δ de uma ferrita, a partir da medida de espectroscopia Mössbauer de uma amostra de ferrita cúbica tipo espinélio. Basta para isso sabermos as probabilidades de transições nucleares ocorrerem sem recuo nos sítios A (tetraédricos) e B (octaédricos), representadas por f_A e f_B , respectivamente. Também será necessário conhecermos as intensidades (áreas) de cada subespectro do ferro para cada um dos sítios A e B, representadas por I_A e I_B , respectivamente. Segundo Greenwood (GREENWOOD, 1971), a razão f_A/f_B vale 0,94 para o Fe_3O_4 (magnetita) e esse valor poderá ser usado para as demais ferritas. Já os valores de I_A e I_B são obtidos a partir da medida de espectroscopia da amostra. Segundo Sèpelak (SÈPELAK, 2008) o valor de δ das ferritas pode ser determinado pela equação (8.8).

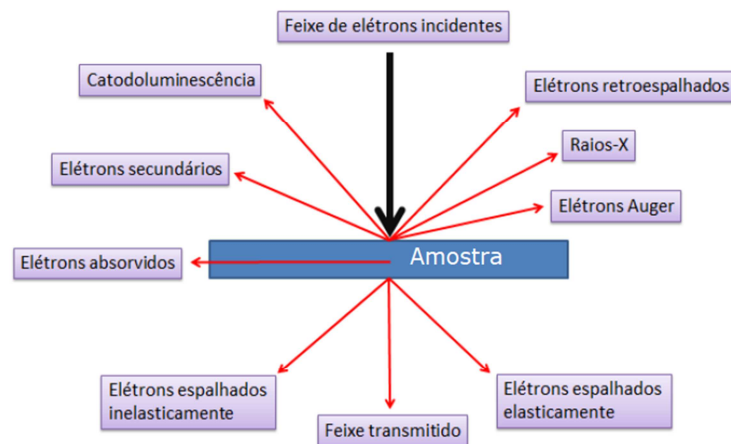
$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{f_A}{f_B} \left(\frac{\delta}{2 - \delta} \right) \quad (8.8)$$

Infelizmente para as amostras deste trabalho, a equação (8.8) não pode ser utilizada para determinar o δ de cada amostra. Isso ocorreu porque todas as amostras possuíam nanopartículas muito pequenas, muitas dessas já apresentando o superparamagnetismo. Isso fez com que o sexteto característico de uma ferrita *bulk* ficasse bastante enfraquecido. Logo não foi possível fazer a separação das contribuições dos sítios A e B e nem determinar os valores de I_A e I_B .

9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

Diferentemente da microscopia óptica que utiliza um feixe luminoso visível, na microscopia eletrônica se utiliza um feixe de elétrons, provenientes de um canhão de elétrons, e que são focalizados por lentes eletromagnéticas. Esse feixe de elétrons interage com a matéria resultando em vários fenômenos: espalhamento elástico, elétrons retro-espalhados, espalhamento inelástico, elétrons absorvidos, elétrons secundários, elétrons Auger, raios-X, catodoluminescência, além do feixe que é transmitido, como ilustrado na Figura 9.1. Os dois tipos básicos de microscópios eletrônicos são: o Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) e o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) (SZLACHETKA, 2015) (WILLIAMS, 2009) (REIMER, 2008).

Figura 9.1 - Interação do feixe de elétrons com a amostra em um microscópio eletrônico

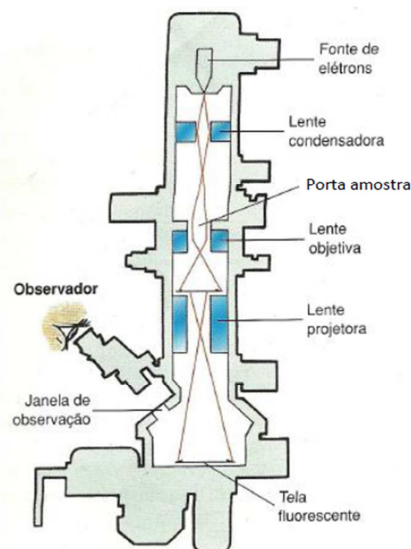


Fonte: adaptada de Szlachetka (SZLACHETKA, 2015)

Na microscopia eletrônica de transmissão o que importa é a fração do feixe de elétrons que sofre espalhamento elástico. A imagem bidimensional é projetada num anteparo que fluoresce quando atingido por elétrons. Microscópios eletrônicos modernos oferecem um grau detalhado de caracterizações estruturais, espectroscópicas, composicionais e cristalográficas, em diferentes materiais tais como metais, ligas metálicas, cerâmicas, semicondutores, vidros, polímeros, madeira, têxteis, concreto, amostras biológicas, etc. Na técnica de MET, o feixe de elétrons interage com uma amostra suficientemente fina à medida que a atravessa. A amostra

é disposta entre a fonte de elétrons e um anteparo, onde a imagem ampliada é formada pelo impacto dos elétrons transmitidos e difratados. A imagem gerada é uma projeção bidimensional da amostra, em campo claro ou escuro, ou ainda de difração de elétrons, dependendo do modo de operação do equipamento. As imagens formadas possuem um aumento de centenas de milhares de vezes, bem maior do que num microscópio óptico, que é no máximo mil vezes. Esta técnica de microscopia é utilizada em análises microestruturais por fornecer desde informações superficiais até níveis atômicos (SZLACHETKA, 2015) (WILLIAMS, 2009) (REIMER, 2008). A Figura 9.2 mostra o esquema de um microscópio eletrônico de transmissão e seus componentes.

Figura 9.2 - Estrutura de um microscópio eletrônico de transmissão



Fonte: adaptada de Dias (DIAS, 2015)

Em 1925, Louis de Broglie propôs que o elétron pode ser descrito teoricamente tanto como uma partícula como por uma onda eletromagnética. Em 1927, os pesquisadores C. Davisson e L. H. Germer comprovaram experimentalmente a difração de elétrons em cristais de níquel. O primeiro microscópio eletrônico de transmissão foi desenvolvido por Max Knoll e Ernst Ruska em 1931 na Alemanha, os quais tiveram como base o experimento de Hans Bush que em 1926 mostrou que era possível focalizar um feixe de elétrons utilizando uma lente eletromagnética. Max Knoll e Ernst Ruska tinham interesse em observar defeitos cristalinos, tais como defeitos de empilhamento, que não eram possíveis de serem observados por

microscopia óptica e nem por microscopia eletrônica de varredura. O primeiro MET comercial foi desenvolvido em 1938 pela Siemens Corporation, o qual exerceu uma enorme influência na ciência dos materiais. Em 1949, R. D. Heidenreich analisou a primeira imagem de MET de uma amostra metálica preparada como uma lâmina fina. Atualmente os microscópios eletrônicos são bastante utilizados também em materiais biológicos pelo fato de permitir uma melhor definição de imagens intracelulares e um estudo aprofundado sobre a morfologia celular (DIAS, 2015) (WILLIAMS, 2009).

9.1. Comprimento de Onda do Feixe de Elétrons

No microscópio eletrônico de transmissão, os elétrons são acelerados por uma diferença de potencial V . Eles transformam toda a energia potencial elétrica $U = eV$ em energia cinética $K = mv^2/2$, de tal modo que a velocidade final v dos elétrons pode ser calculada pela equação (9.1) e o momento linear p pela equação (9.2), onde e é a carga elementar e m_o é a massa do elétron (WILLIAMS, 2009).

$$v = (2eV/m_o)^{1/2} \quad (9.1)$$

$$p = m_o v = (2m_o eV)^{1/2} \quad (9.2)$$

De acordo com De Broglie, um elétron com momento linear p tem um comportamento ondulatório e a ele está associado um comprimento de onda λ , dado pela equação (9.3), onde h é a constante de Planck (WILLIAMS, 2009).

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{(2m_o eV)^{1/2}} \quad (9.3)$$

O tratamento simples que acabamos de fazer, negligenciou os efeitos relativísticos. Esses efeitos não podem ser desprezados quando se trata de elétrons que se movem com velocidades superiores a metade da velocidade da luz no vácuo, ou seja, para energias superiores a 100 keV, pois a partir daí o erro já será maior ou igual a 5%. O feixe de elétrons em um microscópio eletrônico de transmissão satisfaz essa condição, logo a equação (9.3) precisa

passar por uma correção relativística. A equação (9.4) mostra a equação corrigida (WILLIAMS, 2009).

$$\lambda = \frac{h}{\left[2m_0eV \left(1 + \frac{eV}{2m_0c^2}\right)\right]^{1/2}} \quad (9.4)$$

A Tabela 9.1 mostra a diferença nos resultados do comprimento de onda não-relativístico e relativístico dos elétrons, em função da voltagem de aceleração. A voltagem de aceleração do microscópio utilizado neste trabalho era de 200 kV e a diferença entre os dois resultados é cerca de 9%. A enorme diferença entre o comprimento de onda dos elétrons (1-4 pm) e da luz visível (400-700 nm) explica o fato dos microscópios eletrônicos terem resolução muito maior que um microscópio óptico (WILLIAMS, 2009) (REIMER, 2008)

Tabela 9.1 - Comprimento de onda do elétron em função da voltagem de aceleração

Voltagem de Aceleração (kV)	Comprimento de Onda Não-Relativístico (pm)	Comprimento de Onda Relativístico (pm)
100	3,86	3,70
200	2,73	2,51
300	2,23	1,97
400	1,93	1,64
1000	1,22	0,87

Obs: 1 pm = 10^{-12} m. Fonte: adaptada de Williams (WILLIAMS, 2009) - p.14

9.2. Distribuição do Tamanho das Partículas

A partir das imagens de MET de uma amostra policristalina e utilizando um software que faça a medição e contagem das partículas, é possível montar um histograma da distribuição dos tamanhos, que normalmente pode ser ajustado para uma curva log-normal, para o caso de nanopartículas magnéticas, conforme já foi comentado em capítulos anteriores. A equação (9.5) representa a função log-normal para uma distribuição de diâmetros D , onde N é o número de partículas da amostra, σ é o desvio padrão e D_o é o diâmetro médio (WILLIAMS, 2009).

$$f(D) = \frac{N}{D\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{\ln^2(D/D_o)}{2\sigma^2}\right] \quad (9.5)$$

10 EXPERIMENTAL

10.1. Preparação das Amostras de Ferrita de Cobalto

Inicialmente foi dissolvido em um béquer, 1,240 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de cobalto II hexa-hidratado) em 10 ml de água destilada, à temperatura ambiente, e em constante agitação magnética (600 rpm). Em outro béquer, foi dissolvido 0,620 g de gelatina hidrolisada em 10 ml de água destilada, também à temperatura ambiente e em constante agitação magnética. Juntou-se as duas soluções sob agitação magnética (600 rpm) por 20 minutos e essa solução foi chamada de solução A. Pegou-se um terceiro béquer e nele foram dissolvidos 3,444 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de ferro III nona-hidratado) em 10 ml de água destilada, à temperatura ambiente e em constante agitação magnética (600 rpm). Em um quarto béquer, foi dissolvido 1,722 g de gelatina hidrolisada em 10 ml de água destilada, à temperatura ambiente e em constante agitação magnética (600 rpm). Juntou-se essas duas últimas soluções sob agitação magnética (600 rpm) por 20 minutos e essa solução foi chamada de solução B. Por fim, as soluções A e B foram misturadas em um único béquer, sob agitação magnética (600 rpm) por 2h. Após esse período, a solução final A + B foi levada para secar em uma estufa a 100°C por 48h. Após esse tempo foi formado o xerogel que é um material esponjoso, também conhecido por *puff*. Esse xerogel foi macerado e posto para calcinar. A temperatura de calcinação foi de 400°C, e os tempos de calcinação foram 30, 60, 90 e 120 minutos. As calcinações foram realizadas sob uma atmosfera de ar atmosférico, cujo fluxo era de 100 ml/min. Durante as calcinações, a taxa de aquecimento do forno era de 100°C/min. Após finalizar o tempo de calcinação, o forno foi resfriado, até alcançar a temperatura ambiente. A medida que a temperatura do forno ia diminuindo a taxa de resfriamento também ia diminuindo, conforme prevê a lei do resfriamento de Newton. Ao final deste procedimento tínhamos uma massa de aproximadamente 1,000 g de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) em pó e nanoparticulada. A Tabela 10.1 mostra um resumo das massas e massas molares dos reagentes utilizados.

Tabela 10.1 - Massa dos reagentes para a produção da ferrita de cobalto

	Nitrato de Cobalto $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Gelatina Hidrolisada	Nitrato de Ferro $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Gelatina Hidrolisada
Massa (g)	1,240	0,620	3,444	1,722
Massa Molar (g/mol)	291,031	Desconhecida	403,992	Desconhecida

Fonte: elaborada pelo autor

Para determinar as massas dos reagentes, foi utilizado as suas massas molares e o pressuposto de que queríamos 1,000 g de ferrita de cobalto. A massa molar da ferrita de cobalto também foi determinada e o resultado encontrado foi 234,619 g/mol. Como a fórmula química da ferrita de cobalto é CoFe_2O_4 , temos dois átomos de ferro para cada átomo de cobalto, então é necessário garantir dois mols de nitrato de ferro para cada mol de nitrato de cobalto. Para a massa da gelatina foi estipulado utilizar metade da massa do nitrato. Vejamos então como determinar a massa dos nitratos e a massa das gelatinas. Considere que m e M_m são a massa (g) e a massa molar (g/mol), respectivamente.

I) Nitrato de Cobalto - $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$$\frac{m[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]}{m[\text{CoFe}_2\text{O}_4]} = \frac{M_m[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]}{M_m[\text{CoFe}_2\text{O}_4]} \Rightarrow m[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 1,240\text{g}$$

$$m[\text{gelatina}] = \frac{m[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]}{2} \Rightarrow m[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 0,620\text{g}$$

II) Nitrato de Ferro - $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

$$\frac{m[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]}{m[\text{CoFe}_2\text{O}_4]} = \frac{2 \cdot M_m[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]}{M_m[\text{CoFe}_2\text{O}_4]} \Rightarrow m[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}] = 3,444\text{g}$$

$$m[\text{gelatina}] = \frac{m[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]}{2} \Rightarrow m[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}] = 1,722\text{g}$$

Por último as amostras foram lavadas com peróxido de hidrogênio (H_2O_2), em seguida foram centrifugadas e postas para secar novamente na estufa a 100°C por 24 h. Essa lavagem é conhecida por peroxidação e foi feita para retirar a matéria orgânica remanescente. As amostras então foram levadas para serem feitas as medidas de DRX, MET, Espectroscopia Mössbauer e Magnetização ($M \times H$, FC e ZFC).

10.2. Preparação das Amostras de Ferrita de Níquel

Inicialmente foi dissolvido em um béquer, 1,241 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de níquel II hexa-hidratado) em 10 ml de água destilada, à temperatura ambiente, e em constante agitação magnética (600 rpm). Em outro béquer, foi dissolvido 0,620 g de gelatina hidrolisada em 10 ml de água destilada, também à temperatura ambiente e em constante agitação magnética (600 rpm). Juntou-se as duas soluções sob agitação magnética (600 rpm) por 20 minutos e essa solução foi chamada de solução A. Pegou-se um terceiro béquer e nele foram dissolvidos 3,447 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de ferro III nona-hidratado) em 10 ml de água destilada, à temperatura ambiente e em constante agitação magnética (600 rpm). Em um quarto béquer, foi dissolvido 1,724 g de gelatina hidrolisada em 10 ml de água destilada, à temperatura ambiente e em constante agitação magnética (600 rpm). Juntou-se essas duas últimas soluções sob agitação magnética (600 rpm) por 20 minutos e essa solução foi chamada de solução B. Por fim, as soluções A e B foram misturadas num único béquer, sob agitação magnética (600 rpm) por 2h. Após esse período, a solução final A + B foi levada para secar em uma estufa a 100°C por 48h. Após esse tempo foi formado o xerogel ou *puff*. Nesta série, o que ficou constante foi o tempo de calcinação e o que variou foi a temperatura de calcinação. O tempo foi fixado em 30 min e as temperaturas foram 350°C , 400°C , 450°C e 500°C . As calcinações foram realizadas sob uma atmosfera de ar atmosférico, cujo fluxo era de 100 ml/min. Durante as calcinações, a taxa de aquecimento do forno era de $100^\circ\text{C}/\text{min}$. Após finalizar o tempo de calcinação, o forno foi resfriado até alcançar a temperatura ambiente. A medida que a temperatura do forno ia diminuindo a taxa de resfriamento também ia diminuindo, conforme prevê a lei do resfriamento de Newton. Ao final deste procedimento tínhamos uma massa de aproximadamente 1,000 g de ferrita de níquel (NiFe_2O_4) em pó e nanoparticulada. A Tabela 10.2 mostra um resumo das massas e massas molares dos reagentes utilizados.

Tabela 10.2 - Massa dos reagentes para a produção da ferrita de níquel

	Nitrato de Níquel $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Gelatina Hidrolisada	Nitrato de Ferro $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Gelatina Hidrolisada
Massa (g)	1,241	0,620	3,447	1,724
Massa Molar (g/mol)	290,791	Desconhecida	403,992	Desconhecida

Fonte: elaborada pelo autor

Para determinar as massas dos reagentes, foi utilizado as suas massas molares e o pressuposto de que queríamos 1,000 g de ferrita de níquel. A massa molar da ferrita de níquel também foi determinada e o resultado encontrado foi 234,379 g/mol. Como a fórmula química da ferrita de níquel é $NiFe_2O_4$, temos dois átomos de ferro para cada átomo de níquel, então é necessário garantir dois mols de nitrato de ferro para cada mol de nitrato de níquel. Para a massa da gelatina foi estipulado utilizar metade da massa do nitrato. Para a massa da gelatina também foi estipulado utilizar metade da massa do nitrato. Vejamos então como calcular a massa dos nitratos e a massa das gelatinas. Considere que m e M_m são a massa (g) e a massa molar (g/mol), respectivamente.

I) Nitrato de Níquel - $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

$$\frac{m[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]}{m[NiFe_2O_4]} = \frac{M_m[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]}{M_m[NiFe_2O_4]} \Rightarrow m[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O] = 1,241g$$

$$m[gelatina] = \frac{m[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]}{2} \Rightarrow m[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O] = 0,620g$$

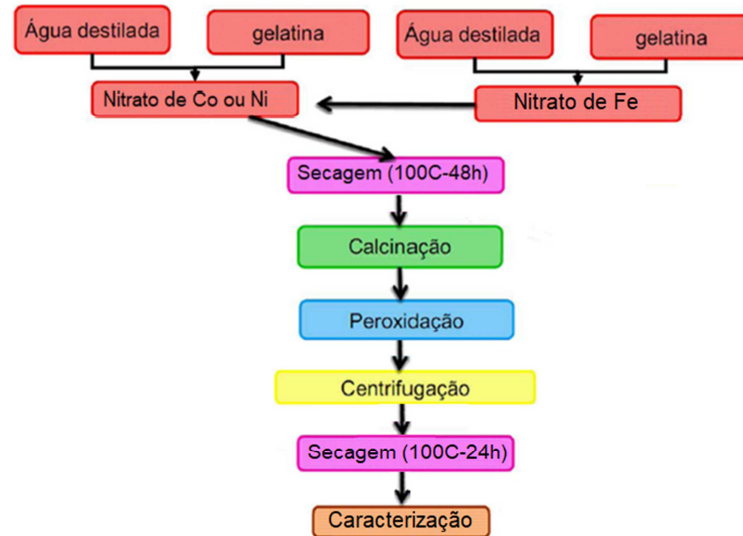
II) Nitrato de Ferro - $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

$$\frac{m[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]}{m[NiFe_2O_4]} = \frac{2 \cdot M_m[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]}{M_m[NiFe_2O_4]} \Rightarrow m[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O] = 3,447g$$

$$m[gelatina] = \frac{m[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]}{2} \Rightarrow m[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O] = 1,724g$$

Por último, as amostras também foram lavadas com peróxido de hidrogênio (H_2O_2), em seguida foram centrifugadas e postas para secar novamente na estufa a $100^\circ C$ por 24 h. As amostras então foram levadas para serem feitas as medidas de DRX, MET, Espectroscopia Mössbauer e Magnetização ($M \times H$, ZFC e FC).

Figura 10.1 - Organograma de preparação das amostras



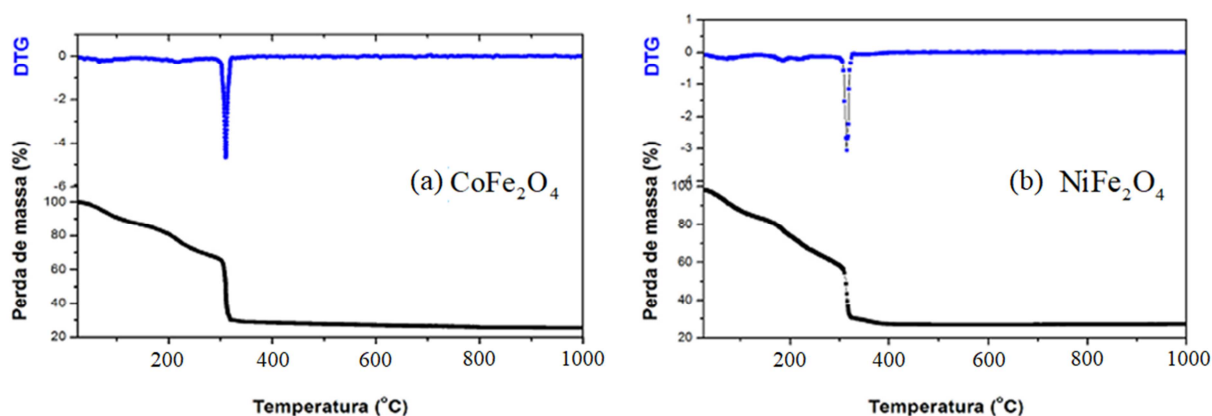
Fonte: adaptado de Gonçalves (GONÇALVES, 2011)

10.3. Temperatura de Calcinação

Para as amostras de ferrita de cobalto, foi escolhida a temperatura de $400^\circ C$ baseado na medida de TG e DTG feita por Gonçalves (GONÇALVES, 2011). Nas amostras de ferrita de níquel, a temperatura mínima de calcinação foi de $350^\circ C$, também baseado na medida de TG e DTG. A partir do trabalho de Gonçalves, acredita-se que a temperatura mínima de calcinação para a produção dessas ferritas é $320^\circ C$, aproximadamente. Gonçalves produziu nanopartículas de ferrita de cobalto e de ferrita de níquel de maneira análoga a este trabalho. Ele utilizou o método sol-gel protéico que usa gelatina como precursor orgânico e nitrato de ferro, nitrato de cobalto e nitrato de níquel como precursores inorgânicos. O forno utilizado por ele foi um convencional, que usa resistências como fonte de calor, utilizando uma taxa de aquecimento de, no máximo $20^\circ C/min$ e com tempo de calcinação mínimo de 4h. A Figura 10.2 mostra as medidas de TG e DTG para ambas as ferritas, feitas por Gonçalves. Segundo

Gonçalves, a maior perda de massa no xerogel de ambas as ferritas ocorre no intervalo de 25°C a 320°C. Nesta faixa de temperatura, cerca de 70% da massa inicial é perdida. Gonçalves acredita que esta porção perdida se deve principalmente a evaporação de água, decomposição dos nitratos e fusão da matéria orgânica (gelatina). Gonçalves afirma também que, inicialmente, a perda de massa está associada à eliminação de água (estrutural e não estrutural) e depois vem à perda de massa associada à formação da estrutura cristalina das ferritas, juntamente com a perda da matéria orgânica na forma de gases, de tal modo que em 320°C, aproximadamente, acredita-se ser a temperatura de cristalização. Observando as curvas do Gráfico 10.1, percebe-se que próximo da temperatura de 320°C há uma queda abrupta da massa das amostras e após esse valor a massa praticamente não se altera mais, sendo que as pequenas perdas estão associadas com a eliminação de alguns gases residuais. A partir daí, a energia advinda do aquecimento promove o crescimento e a coalescência das nanopartículas.

Gráfico 10.1 - Medidas de TG (preto) e DTG (azul). (a) CoFe_2O_4 e (b) NiFe_2O_4



Fonte: (GONÇALVES, 2011)

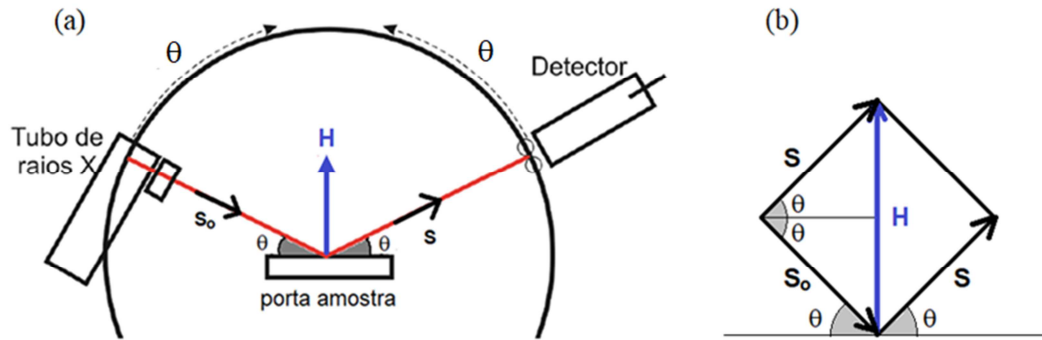
A decisão por usarmos a temperatura de calcinação em 400°C, para a ferrita de cobalto, ou seja, um pouco maior que o valor 320°C indicado pelas medidas de TG e DTG, é porque abaixo dessa temperatura, a amostra final ainda possuía um remanescente de matéria orgânica significativo, o que atrapalhava bastante as demais medidas. Já nas amostras de ferrita de níquel decidimos começar pela temperatura de 350°C apenas para mostrar que nessa temperatura ainda há muita matéria orgânica nas amostras e que isso realmente atrapalhou as medidas.

10.4. Difração de Raios-X (DRX)

Todas as medidas feitas nas amostras de ferrita de cobalto foram realizadas em um difratômetro Panalytical, modelo X'Pert Pro (MPD), operado a 40 kV e 40 mA e que possui um tubo de raios-X com alvo de cobalto ($\lambda_{K\alpha 1} = 0,1789$ nm). Esse difratômetro pertence ao Laboratório de Raios-X da Universidade Federal do Ceará (LRX - UFC). Os padrões de difração foram obtidos com um monocromador híbrido, que consiste em um espelho parabólico, e um monocromador de germânio produzindo um feixe paralelo e monocromático. Os dados foram coletados em um detector com tecnologia de estado sólido, modelo Pixcel, 255 canais. Os padrões de difração foram obtidos no intervalo 2θ : 10° - 100° com passo de $0,013^\circ$ e tempo de 100s por passo. Para todas as amostras, as fases cristalinas foram identificadas utilizando o software X'Pert HighScore Plus 3.0d, versão 2011 (DEGEN, 2014), juntamente com o catálogo Internacional Center for Diffraction Data (ICDD) (<https://icdd.com>, acessado em 27/06/2022) e o banco de dados do Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) (<https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de/>, acessado em 27/06/2022). O arquivo com extensão .cif utilizado nos refinamentos possui código ICSD-41257. Neste arquivo .cif temos os dados de uma ferrita de cobalto cúbica, com parâmetro de rede $a = 8,396 \text{ \AA} = 0,8396 \text{ nm}$, volume da cela unitária igual a $591,86 \text{ \AA}^3$ e grupo espacial Fd-3m. O refinamento dos dados via método Rietveld foi feito utilizando o código GSAS (Generalized Structure Analysis System), cuja interface gráfica foi feita pelo EXPGUI (TOBY, 2001).

O difratômetro Panalytical utiliza a geometria $\theta:\theta$, ou seja, a amostra fica parada e o que se move é a fonte de raios-X e o detector, ambos com a mesma velocidade angular, mas em sentidos opostos, ou seja, a fonte de raios-X gira de um ângulo θ e o detector também gira de um ângulo θ . Veja a Figura 10.2. Nessa figura é mostrado o vetor \mathbf{H} , chamado de vetor de difração. Ele é perpendicular ao plano da amostra. Considere um vetor \mathbf{S}_0 , de módulo $1/\lambda$, com a mesma direção e sentido do feixe incidente. Considere também um vetor \mathbf{S} , de módulo $1/\lambda$, com a mesma direção e sentido do feixe difratado. Temos então que $\mathbf{H} = \mathbf{S} - \mathbf{S}_0$ e que seu módulo é dado por $H = 2 \sin \theta / \lambda = 1/d$, onde d é a distância interplanar dos planos paralelos ao porta amostra e θ é o ângulo de Bragg.

Figura 10.2 - (a) Geometria $\theta:\theta$ do difratômetro Panalytical, (b) \mathbf{H} - vetor de difração



Fonte: adaptada de Lima (LIMA, 2019)

Todas as medidas feitas nas amostras de ferrita de níquel foram realizadas em um difratômetro da marca Rigaku (DMAXB), operado a 40 kV e 25 mA e que possui um tubo de raios-X de cobre ($\lambda_{K\alpha 1} = 0,1541$ nm e $\lambda_{K\alpha 2} = 0,1544$ nm). Esse difratômetro pertence ao Laboratório de Raios-X da Universidade Federal do Ceará (LRX - UFC). Os padrões de difração foram obtidos no intervalo 2θ : 10° - 100° com passo de $0,02^\circ$ e velocidade de varredura de $0,25^\circ/\text{min}$. Para todas as amostras, as fases cristalinas foram identificadas utilizando o software X'Pert HighScore Plus 3.0d, versão 2011 (DEGEN, 2014), juntamente com o catálogo Internacional Center for Diffraction Data (ICDD) (<https://icdd.com>, acessado em 27/06/2022) e o banco de dados do Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) (<https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de/>, acessado em 27/06/2022). O arquivo com extensão .cif utilizado nos refinamentos possui código ICSD-84101. Neste arquivo .cif temos os dados de uma ferrita de níquel cúbica, com parâmetro de rede $a = 8,3546 \text{ \AA} = 0,83546 \text{ nm}$, volume da cela unitária igual a $583,815 \text{ \AA}^3$ e grupo espacial Fd-3m. O refinamento dos dados via método Rietveld foi feito utilizando o código GSAS (Generalized Structure Analysis System), cuja interface gráfica foi feita pelo EXPGUI (TOBY, 2001). O difratômetro Rigaku utiliza a geometria Bragg-Brentano ou geometria $\theta:2\theta$, ou seja, a fonte de raios-X fica parada e o que se move é a amostra e o detector. A velocidade angular do detector é o dobro da velocidade angular da amostra. Quando a amostra gira de um ângulo θ , o detector gira de um ângulo 2θ , para acompanhar o feixe difratado.

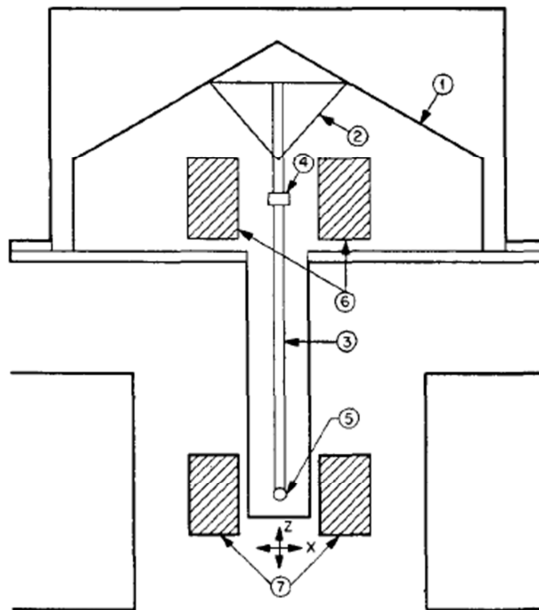
10.5. Medidas de Magnetização ($M \times H$, ZFC e FC)

Todas as medidas feitas neste trabalho foram realizadas num Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV) do Laboratório de Análise Magnética e Óptica (LAMO) da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. Esse magnetômetro possui um gerador de funções (marca Perron), modelo MT4070, um amplificador *Lock-in* (marca Signal Recovery, modelo 7265), um gaussímetro (marca LakeShore), um controlador de temperatura (marca LakeShore), uma fonte de tensão DC (marca Agilent technologies, modelo N8736A), um sistema de refrigeração com ciclo fechado de hélio, um criostato (marca Cryogenics), uma bomba de vácuo turbo molecular (marca Pfeiffer vacuum), um eletroímã (marca LakeShore), um auto falante de 14" (marca Sellenium), uma haste de fibra de carbono e um computador. O sistema de refrigeração, constituído por um compressor e uma bomba de vácuo, permite que a amostra seja submetida a temperaturas no intervalo de 9K a 325K, possibilitando a análise do comportamento magnético em várias temperaturas. O conjunto eletroímã-fonte permite executar medidas em campo máximo de até $\pm 12\text{kOe}$. Para estudar o comportamento da magnetização espontânea é comum fazer medidas de ZFC/FC (*zero field cooling / field cooling*), que são bastante úteis na caracterização de nanopartículas magnéticas. A medida de ZFC consiste em resfriar a amostra desmagnetizada antes de iniciar as medidas e ir aumentando a temperatura com um campo constante. Nesse caso, as medidas de magnetização são iniciadas em baixas temperaturas, por volta de 5-10K, e finalizam normalmente na temperatura ambiente. Já no procedimento FC, as medidas são realizadas resfriando a amostra, mas agora na presença de um campo constante. Inicia-se em temperatura ambiente e mede-se a magnetização da amostra até a temperatura desejada, normalmente 5-10K. Para amostras superparamagnéticas, é possível descobrir a temperatura de bloqueio apenas localizando o pico da medida de ZFC. Se a medida possuir mais de um pico, significa que a distribuição de tamanho está oscilando em torno de dois ou mais valores (distribuição multimodal). Se a medida não possuir pico, significa que o pico e a temperatura de bloqueio estão acima da temperatura ambiente, ou seja, a amostra não é superparamagnética na temperatura ambiente e nem abaixo dela. Para todas as medidas de ZFC/FC deste trabalho o campo aplicado foi de 100 Oe.

Desenvolvido por S. Foner em 1955, o Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV) caracteriza-se pelo seu bom desempenho, baixo custo e simplicidade de funcionamento (FONER, 1959). A Figura 10.3 mostra um esquema do funcionamento de um MAV. A amostra (5) é fixada na extremidade inferior de uma haste rígida (3) e o campo pode ser apli-

cado tanto na direção transversal como na direção longitudinal à direção de vibração. A extremidade superior da haste é fixada a um sistema vibratório. A amostra oscila perpendicularmente ao campo aplicado pelo conjunto de alto-falantes (1) e (2). O campo magnético oscilante da amostra vibrante induz uma tensão nas bobinas de detecção estacionárias (7) e, a partir das medidas de tensão, as propriedades magnéticas da amostra são calculadas. Uma segunda tensão é induzida num conjunto estacionário similar de bobinas (6) por uma segunda amostra (4) que pode ser um pequeno ímã permanente ou um eletroímã. Uma vez que as duas amostras são conduzidas de forma síncrona por uma haste comum (3), a fase e a amplitude das tensões resultantes estão diretamente relacionadas. A parte conhecida da tensão nas bobinas em (6), em fase, para equilibrar a tensão nas bobinas em (7), é proporcional ao momento magnético da amostra. É bom salientar que por este procedimento, as medidas podem ser insensíveis as mudanças de amplitude de vibração, frequência de vibração, pequenas instabilidades do campo magnético, não uniformidade do campo magnético e ganho do amplificador (FONER, 1959).

Figura 10.3 - Esquema de funcionamento de um MAV



Fonte: (FONER, 1959)

10.6. Espectroscopia Mösbauer

Todas as medidas feitas neste trabalho foram realizadas no Laboratório de Materiais Avançados da Universidade Federal do Ceará utilizando um espectrômetro da marca

SEE Co modelo W302, que utiliza o modo de transmissão com uma fonte radioativa de ^{57}Co em matriz de Ródio, montada em um controlador de velocidades operando no modo sinusoidal com velocidades variando entre -12 mm/s e +12 mm/s com o intuito de excitar todas as possíveis transições hiperfinas do núcleo do ^{57}Fe . Os dados foram ajustados utilizando o pacote de software NORMOS-90.

A espectroscopia Mössbauer requer, basicamente, uma fonte de radiação, um absorvedor (amostra) e um detector. O ^{57}Fe excitado provém do ^{57}Co radioativo da seguinte forma: um núcleo de ^{57}Co (meia vida de 270 dias) captura um elétron de camadas mais internas para formar o ^{57}Fe através de uma reação nuclear. O ^{57}Fe formado está em um estado nuclear excitado de spin 5/2. Na transição para o estado fundamental ocorre a emissão de raios gama com energias de 14,4 keV, 122,6 keV e 137 keV, de acordo com a transição efetuada. Somente o fóton de 14,4 keV é usado para a ressonância, pois quando a energia é muito alta e o fator f (fração Mössbauer) diminui, reduzindo também a probabilidade de acontecer a ressonância nuclear. A fonte é fixada a um transdutor que oscila com velocidade variando entre $-v$ e $+v$ relativa à amostra. Dessa forma, a energia dos fótons de raios gama emitidos na direção de v , varia em razão do efeito Doppler entre os valores $E_o(1-v/c)$ e $E_o(1+v/c)$, onde v é a velocidade instantânea da fonte e c a velocidade da luz no vácuo. Este artifício permite que uma faixa de valores de energia seja coberta, de tal forma que se os espaçamentos entre os níveis de energia nuclear do absorvedor e do emissor forem diferentes, ainda assim será possível ocorrer à ressonância (DICKSON, 1986).

10.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Todas as medidas feitas neste trabalho foram realizadas a temperatura ambiente em um microscópio eletrônico de transmissão modelo Jeol (JEM - 2100), equipado com EDS Thermo Scientific, cuja tensão de aceleração era de 200 kV, produzindo um feixe de elétrons com comprimento de onda relativístico $\lambda = 2,51$ pm. Esse microscópio pertence ao Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás.

11 RESULTADOS E DISCUSSÕES

11.1. Ferrita de Cobalto (CoFe_2O_4)

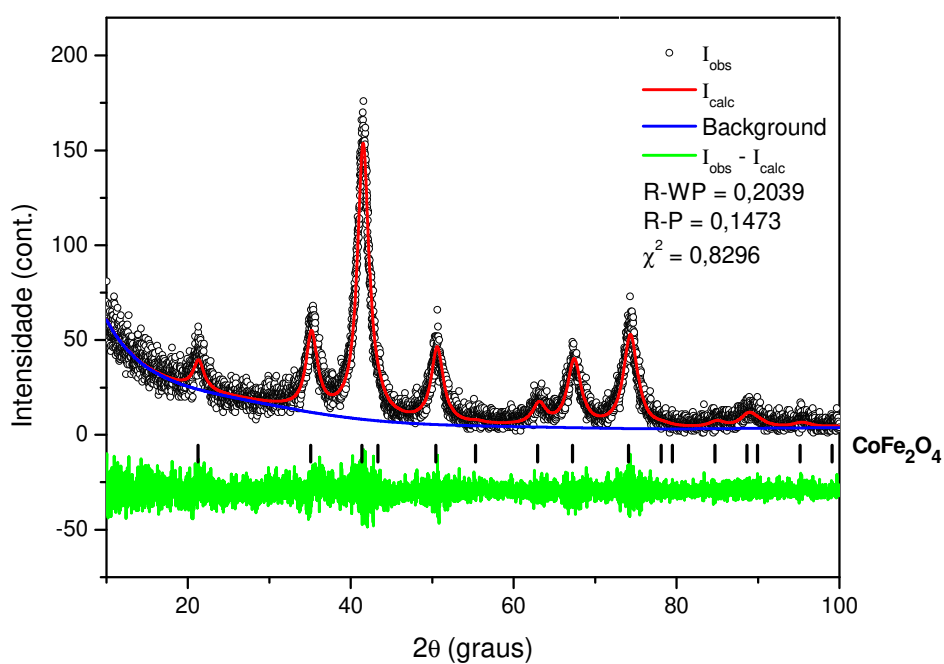
Para este trabalho foram produzidas quatro amostras de Ferrita de Cobalto (FCO), onde a temperatura de calcinação foi fixada em 400°C e o tempo de calcinação variou de 30 min até 120 min, ficando então: 400C-30, 400C-60, 400C-90, 400C-120. Foram feitas medidas de Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Magnetização (curva de histerese, FC e ZFC) e Espectroscopia Mössbauer.

11.2. Difração de Raios-X (DRX) - FCO

Os difratogramas de raios-X das amostras de FCO são mostrados nas quatro gráficos a seguir (Gráfico 11.1, Gráfico 11.2, Gráfico 11.3 e Gráfico 11.4). As medidas foram realizadas com o 2θ variando entre 10° - 100° , a temperatura ambiente e com raios-x provenientes de um alvo de cobalto (apenas $\lambda_{\text{CoK}\alpha 1} = 0,1789$ nm), e para o refinamento foi utilizado o arquivo com extensão .cif, ICSD-41257, de uma ferrita de cobalto cúbica. É possível observar que a fase da FCO cúbica foi formada em todas as amostras. É observado um estreitamento na largura dos picos, um aumento na intensidade dos picos e uma redução do *background*, com o aumento do tempo de calcinação. O estreitamento na largura dos picos indica partículas com tamanhos maiores, justamente porque receberam uma quantidade maior de energia. Um aumento na intensidade dos picos indica uma formação mais consistente da estrutura cristalina do material e um aumento da concentração da fase desejada. Já a redução no *background* indica uma redução na matéria orgânica remanescente. No Gráfico 11.5 é apresentado os quatro difratogramas sobre o mesmo par de eixos, onde é possível observarmos a evolução dos resultados com o aumento do tempo de calcinação. Na amostra 400C-30 os picos são menos intensos, mais largos e alguns nem se formam direito. A medida que o tempo de calcinação aumenta, os picos vão ficando mais intensos, mais estreitos e outros vão surgindo. Na Tabela 11.1 temos o valor do parâmetro de rede de cada amostra e o valor encontrado no arquivo .cif ICSD-41257, bem como a densidade g/cm^3 de cada amostra e os parâmetros de confiança dos refinamentos. Quanto maior o tempo de calcinação menor a diferença com relação ao parâme-

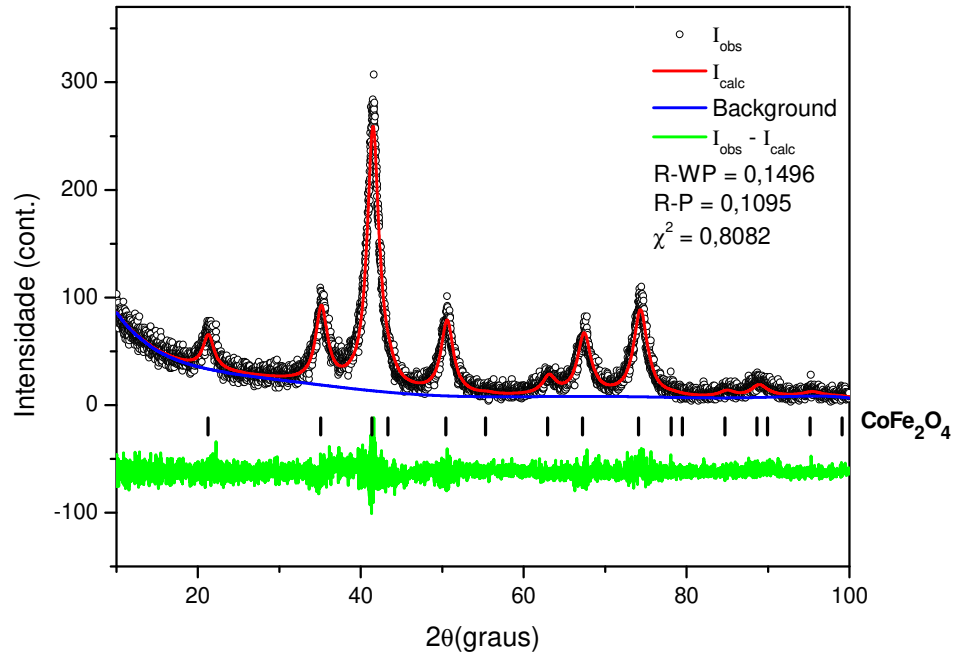
tro de rede do arquivo .cif. Isso se dá porque com tempos de calcinação maiores, temos mais energia fornecida e uma melhor estabilização da rede cristalina, o que aproxima a amostra de uma amostra ideal.

Gráfico 11.1 - DRX da amostra 400C-30 de FCO



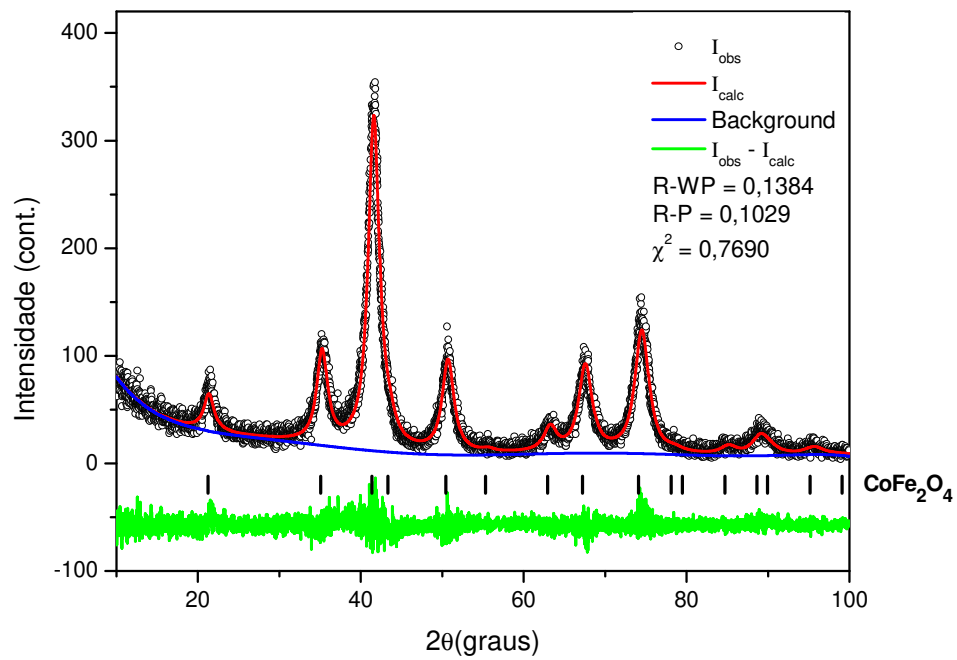
Fonte: elaborada pelo autor

Gráfico 11.2 - DRX da amostra 400C-60 de FCO



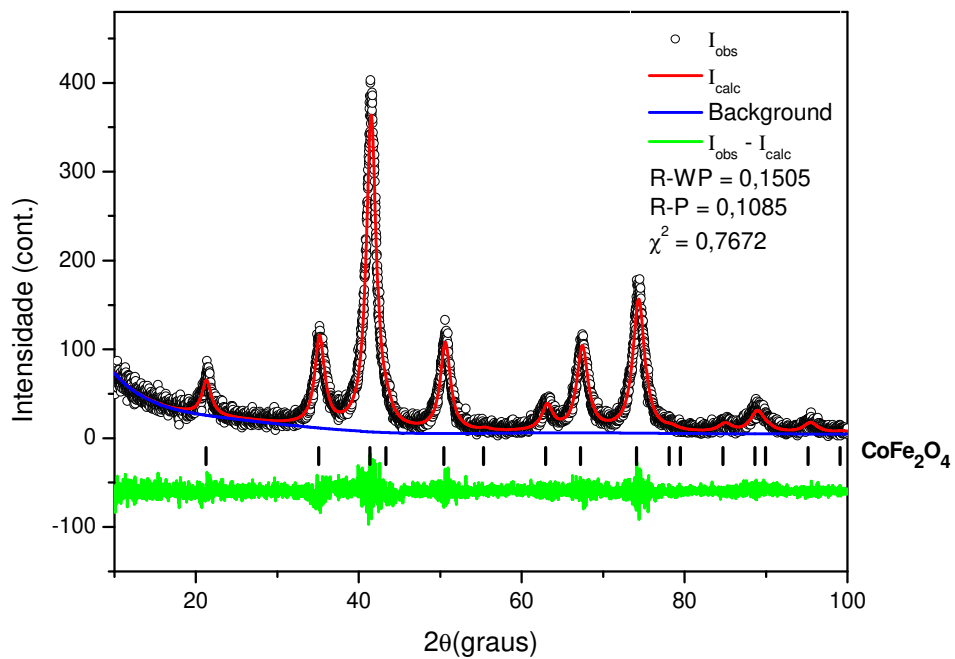
Fonte: elaborada pelo autor

Gráfico 11.3 - DRX da amostra 400C-90 de FCO



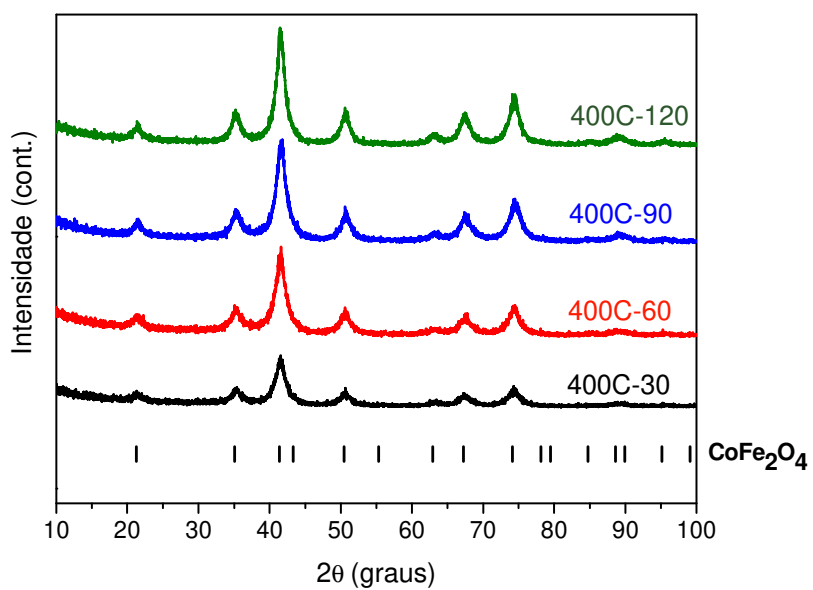
Fonte: elaborada pelo autor

Gráfico 11.4 - DRX da amostra 400C-120 de FCO



Fonte: elaborada pelo autor

Gráfico 11.5 - DRX de todas as amostras de FCO superpostas



Fonte: elaborada pelo autor

Tabela 11.1 - Parâmetro de rede e densidade das amostras de FCO

	ICSD-41257	400C-30	400C-60	400C-90	400C-120
a (Å)	8,396	8,364	8,381	8,386	8,380
ρ (g/cm ³)	5,26	5,33	5,30	5,29	5,30
R -WP(%)	-	20,39	14,96	13,84	15,05
R -P(%)	-	14,73	10,95	10,29	10,85
χ^2	-	0,8296	0,8082	0,7690	0,7672

Legenda: a - parâmetro de rede; ρ - densidade; R -WP, R -P e χ^2 - fatores de confiança do refinamento.

Fonte: elaborada pelo autor

O tamanho de cristalito foi determinado pela Fórmula de Scherrer, pelos métodos gráficos de Williamson-Hall Plot (WHP), Size-Strain Plot (SSP), Halder-Wagner Plot (HWP), Modelo de *Strain* de Deformação Uniforme (UDSM) e pelo Modelo de Densidade de Energia de Deformação Uniforme (UDEDM). Veja a Tabela 11.2. A microdeformação foi determinada pelos métodos gráficos de Williamson-Hall Plot (WHP), Size-Strain Plot (SSP), Halder-Wagner Plot (HWP), Modelo de *Strain* de Deformação Uniforme (UDSM) e pelo Modelo de Densidade de Energia de Deformação Uniforme (UDEDM), sendo esses dois últimos (UDSM e UDEDM) modelos anisotrópicos, onde foi possível determinar a microfermação para cada direção cristalográfica $[hkl]$. Veja as Tabela 11.3 e 11.4. Para os modelos anisotrópicos, é necessário conhecer as constantes elásticas c_{ij} do material ou as constantes de rigidez elástica do material s_{ij} . Para a FCO temos que $c_{11} = 0,273$ TPa, $c_{12} = 0,106$ TPa e $c_{44} = 0,097$ TPa ou que $s_{11} = 4,68$ (TPa)⁻¹, $s_{12} = -1,31$ (TPa)⁻¹ e $s_{44} = 10,32$ (TPa)⁻¹ (HU, 2000).

Tabela 11.2 - Tamanho de Cristalito (nm) - FCO

	Scherrer	WHP	SSP	HWP	UDSM	UDEDM
400C-30	6,3	6,7	6,5	6,5	6,7	6,7
400C-60	6,3	6,4	6,3	6,3	6,4	6,4
400C-90	6,5	7,1	6,8	6,8	7,1	7,1
400C-120	7,4	7,6	7,5	7,5	7,6	7,6

Fonte: elaborada pelo autor

Tabela 11.3 - Microdeformação (modelos isotrópicos) - FCO

	400C-30	400C-60	400C-90	400C-120
WHP	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$
SSP	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
HWP	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$

Fonte: elaborada pelo autor

Tabela 11.4 - Microdeformação (modelos anisotrópicos) - FCO

		400C-30	400C-60	400C-90	400C-120
UDSM	[111]	$9,7 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$
	[220]	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$
	[311]	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$
	[400]	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$
	[422]	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$
	[511]	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$
	[440]	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$
	$\langle \varepsilon \rangle$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$
	σ (TPa)	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-5}$
UDEDM	[111]	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$
	[220]	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$
	[311]	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$
	[400]	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$
	[422]	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$
	[511]	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$
	[440]	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$
	$\langle \varepsilon \rangle$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$
	u (TJ/m ³)	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$3,4 \cdot 10^{-9}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-8}$

Legenda: σ - microtensão, u - densidade de energia de deformação, $\langle \varepsilon \rangle$ - microdeformação média

Fonte: elaborada pelo autor

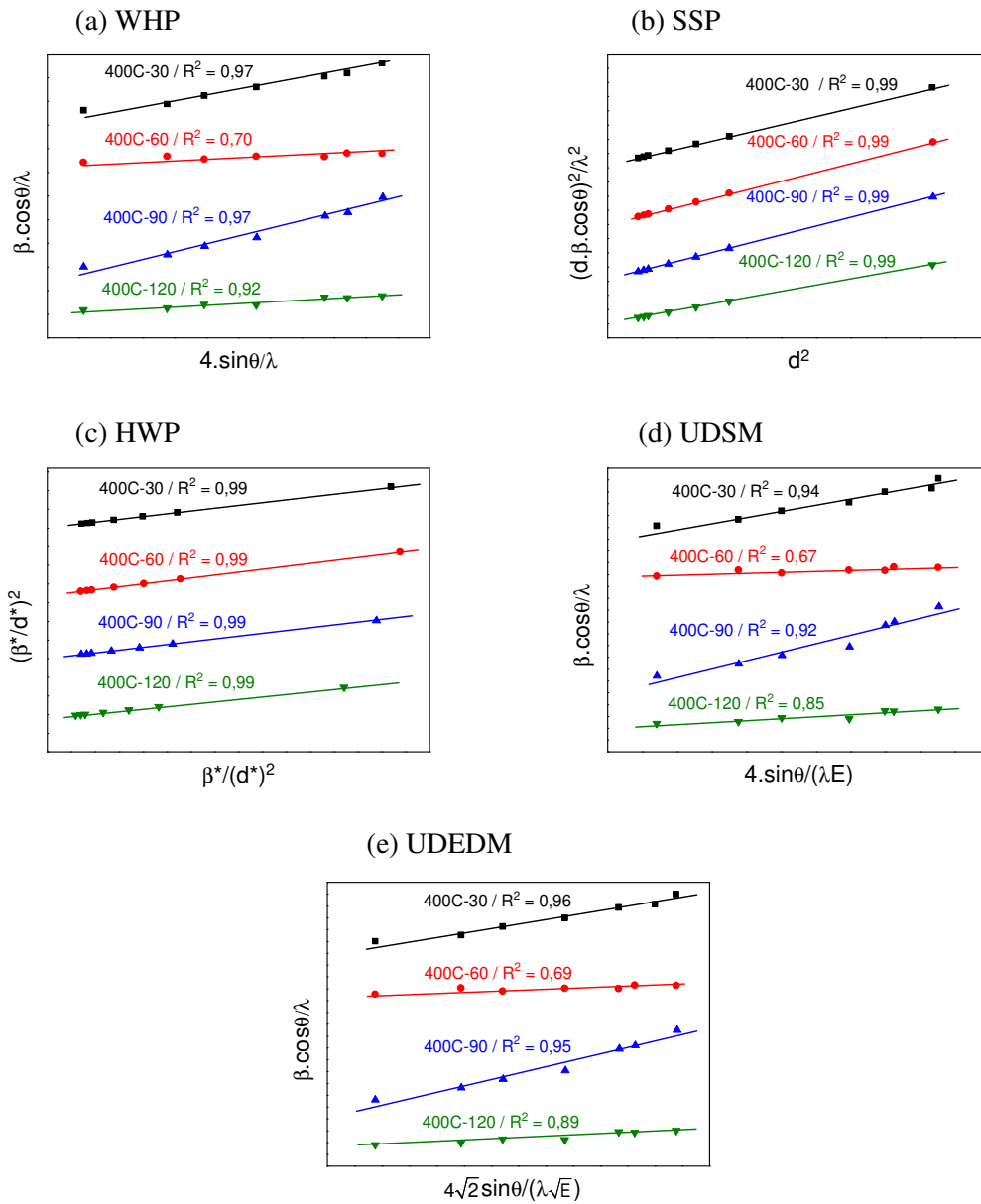
A Tabela 11.2 mostra que o tamanho de cristalito aumentou com o aumento do tempo de calcinação. Isso já era esperado, pois um maior fornecimento de energia provoca o crescimento das partículas além de promover a coalescência entre elas. Também é possível observarmos que todos os métodos produziram resultados compatíveis uns com os outros.

As Tabelas 11.3 e 11.4 mostram resultados compatíveis para a microdeformação em todos os métodos, inclusive quando se compara os resultados dos modelos isotrópicos com os modelos anisotrópicos. Não foi observado claramente uma redução da microdeformação com o aumento do fornecimento de energia, ou seja, com o aumento do tempo de calcinação, como era esperado. Conclui-se então que fixar a temperatura de calcinação e variar o tempo não produziu os efeitos esperados na dinâmica da formação da rede cristalina, provavelmente porque a diferença entre esses tempos era muito pequena.

Na Tabela 11.4 é possível observar que a microdeformação não possui variações significativas com a direção cristalográfica, logo podemos afirmar que a microdeformação possui um comportamento aproximadamente isotrópico para essas amostras. Com relação a

microtensão σ e a densidade de energia de deformação u , o que se espera é que com o aumento do fornecimento de energia e uma melhor estabilização da rede cristalina, os valores de σ e u diminuam, mas isso não ocorreu claramente, logo conclui-se que fixar a temperatura de calcinação e variar o tempo de calcinação não produziu os resultados esperados. Mas se fizermos uma comparação apenas com as amostras extremas (400C-30 e 400C-120), percebe-se que a microdeformação, a microtensão e a densidade de energia tiveram seus valores reduzidos com o aumento do tempo de calcinação.

Gráfico 11.6 - Ajustes Lineares dos Modelos (a) WHP, (b) SSP, (c) HWP, (d) UDSM e (e) UDEDM das amostras de FCO



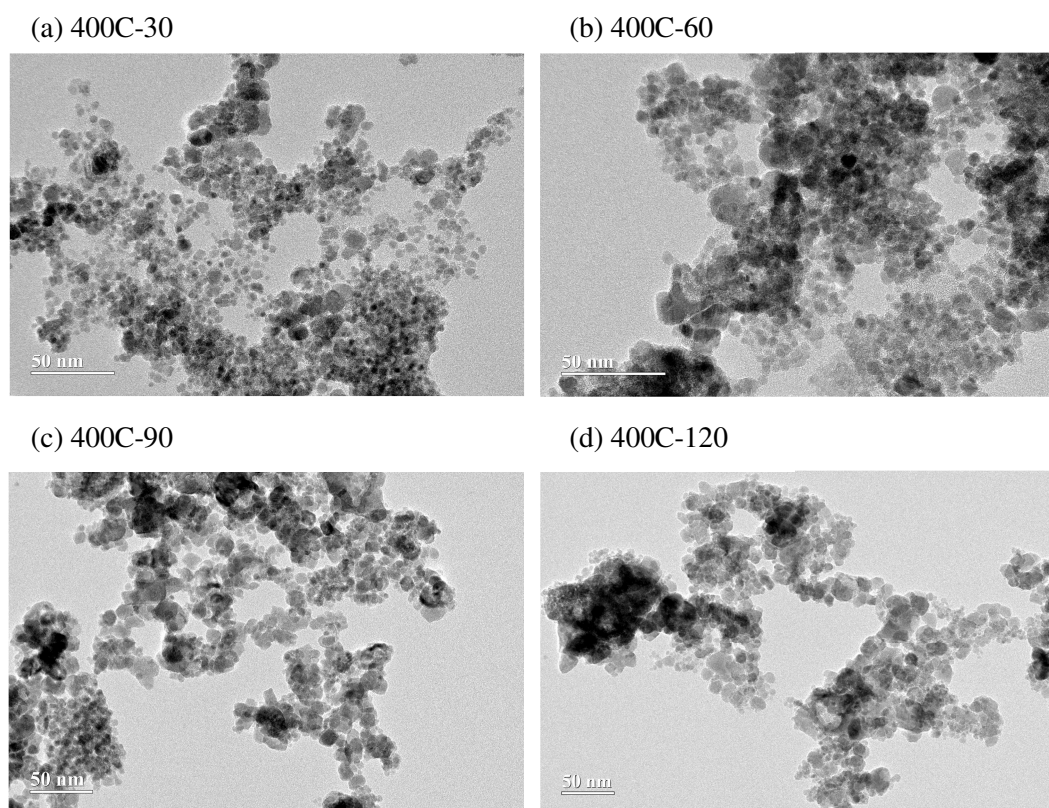
Fonte: elaborada pelo autor

No Gráfico 11.6 temos os ajustes lineares dos Modelos (a) WHP, (b) SSP, (c) HWP, (d) UDSM e (e) UDEDM de todas as amostras de FCO, com os seus respectivos valores de R^2 . Vale lembrar que R^2 (coeficiente de determinação) pode variar de 0 a 1 e que quanto mais próximo de 1, mais forte é a correlação linear (LARSON, 2016).

11.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) - FCO

A Figura 11.1 mostra as imagens de MET das quatro amostras de FCO. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente com $V = 200$ kV e $\lambda = 2,51$ pm. Nessas imagens é possível observar que o formato das partículas é aproximadamente esférico. Também é possível perceber que à medida que o tempo de calcinação aumenta o tamanho médio das partículas também aumenta. A aglomeração de partículas e a coalescência entre elas também cresce com o aumento do tempo de calcinação.

Figura 11.1 - Imagens de MET das amostras de FCO onde (a) 400C-30, (b) 400C-60, (c) 400C-90 e (d) 400C-120

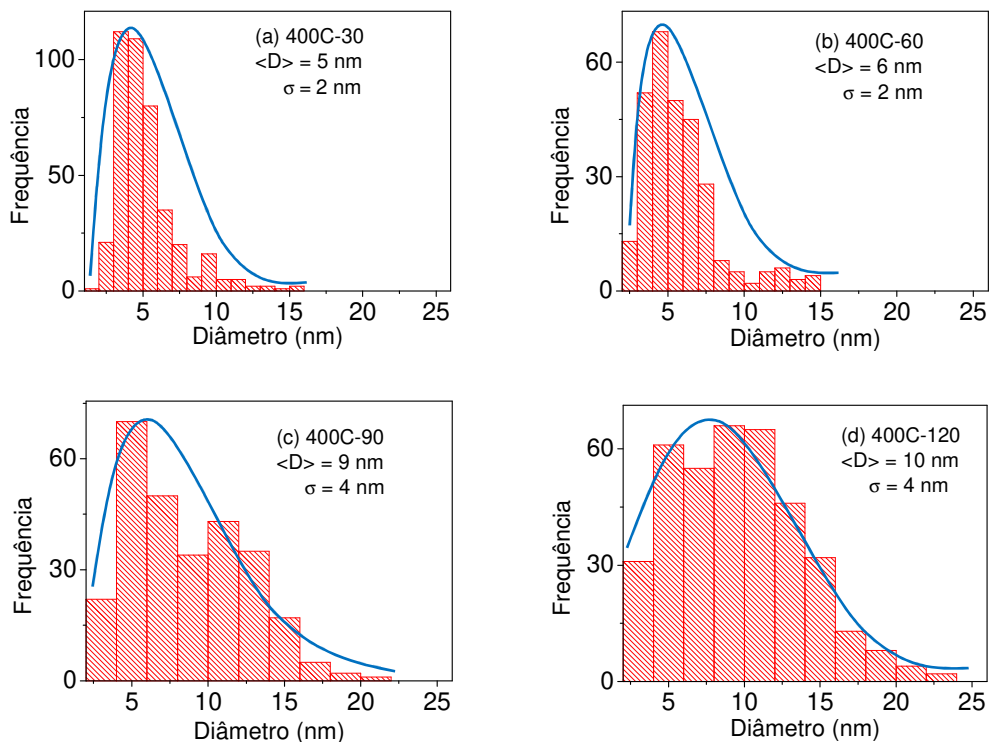


Fonte: elaborada pelo autor

No Gráfico 11.7 temos os histogramas das distribuições de tamanho das amostras de FCO, com seus respectivos diâmetros médios $\langle D \rangle$, desvios padrões σ e curva log-normal associada. Observa-se que tanto o diâmetro médio quanto o desvio padrão aumentaram com o aumento do tempo de calcinação. Isso era esperado, pois um fornecimento maior de energia faz com que as partículas cresçam e coalesçam, além de aumentar a quantidade de partículas maiores, o que faz aumentar o desvio padrão.

Na Tabela 11.5 temos o resumo estatístico das distribuições de tamanho de todas as amostras. Comparando estes resultados de MET com os resultados dos tamanhos de cristalito, obtidos por DRX, podemos concluir que eles estão de acordo. Em geral, o tamanho de partícula dever ser maior que o tamanho de cristalito, já que uma partícula é formada por cristalitos, mas como essas partículas são muito pequenas, cada partícula será formada por poucos cristalitos, logo é de se esperar que esses resultados sejam parecidos, principalmente para as amostras com menor tempo de calcinação. Para as amostras com maior tempo de calcinação foi observado que o tamanho de partícula é maior que o tamanho dos cristalitos.

Gráfico 11.7 - Imagens de MET das amostras de FCO. (a) 400C-30, (b) 400C-60, (c) 400C-90 e (d) 400C-120



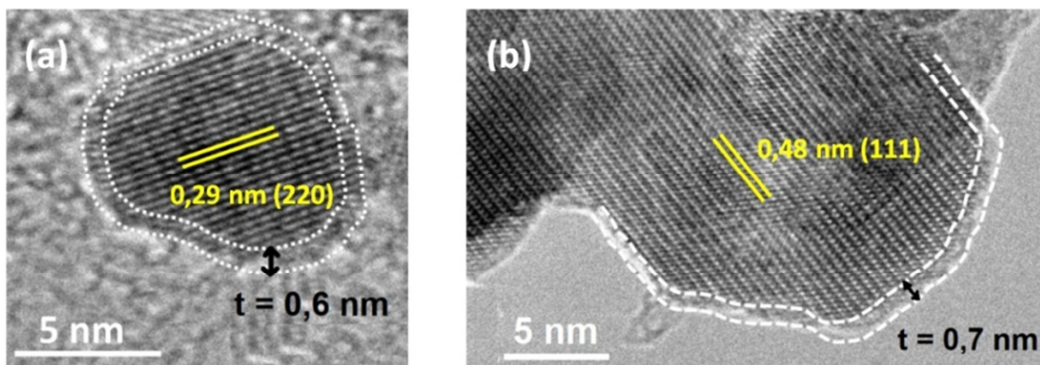
Fonte: elaborada pelo autor

Tabela 11.5 - Resumo estatístico das distribuições de tamanho das amostras de FCO

	400C-30	400C-60	400C-90	400C-120
$\langle D \rangle$ (nm)	5	6	9	10
σ (nm)	2	2	4	4

Legenda: $\langle D \rangle$ - diâmetro médio e σ - desvio padrão. Fonte: elaborada pelo autor

Na Figura 11.2 temos o *zoom* em duas partículas, a Figura 11.2(a) é de uma partícula da amostra 400C-30 e a Figura 11.2(b) é de uma partícula da amostra 400C-120. Nestas imagens é possível perceber que cada partícula possui apenas uma única família de planos cristalográficos, na Figura 11.2(a) temos os planos cristalográficos (220) cujo valor da distância interplanar é 0,29 nm. Já na Figura 11.2(b) temos os planos cristalográficos (111) cujo valor da distância interplanar é 0,48 nm. Nas duas imagens é possível observarmos a camada desordenada. Como já foi comentado em capítulos anteriores, nessa camada não há a formação da estrutura cristalina do material e conseqüentemente o comportamento magnético do conjunto de átomos dessa região é desprezível. Na Figura 11.2(a), a camada desordenada tem espessura média aproximada de 0,6 nm, e na Figura 11.2(b), a camada desordenada tem espessura média aproximada de 0,7 nm. Estes resultados apresentaram um crescimento na espessura dessa camada com o aumento do tamanho de partícula, mas vale ressaltar que a medida que as partículas vão crescendo, essa camada vai representando um percentual cada vez menor do volume da partícula, fazendo com que os efeitos de superfície sejam enfraquecidos. Isso é corroborado com o aumento da magnetização de saturação do material.

Figura 11.2 - *Zoom* em partículas de FCO. (a) 400C-30 e (b) 400C-120

Fonte: elaborada pelo autor

11.4. Medidas de Magnetização - FCO

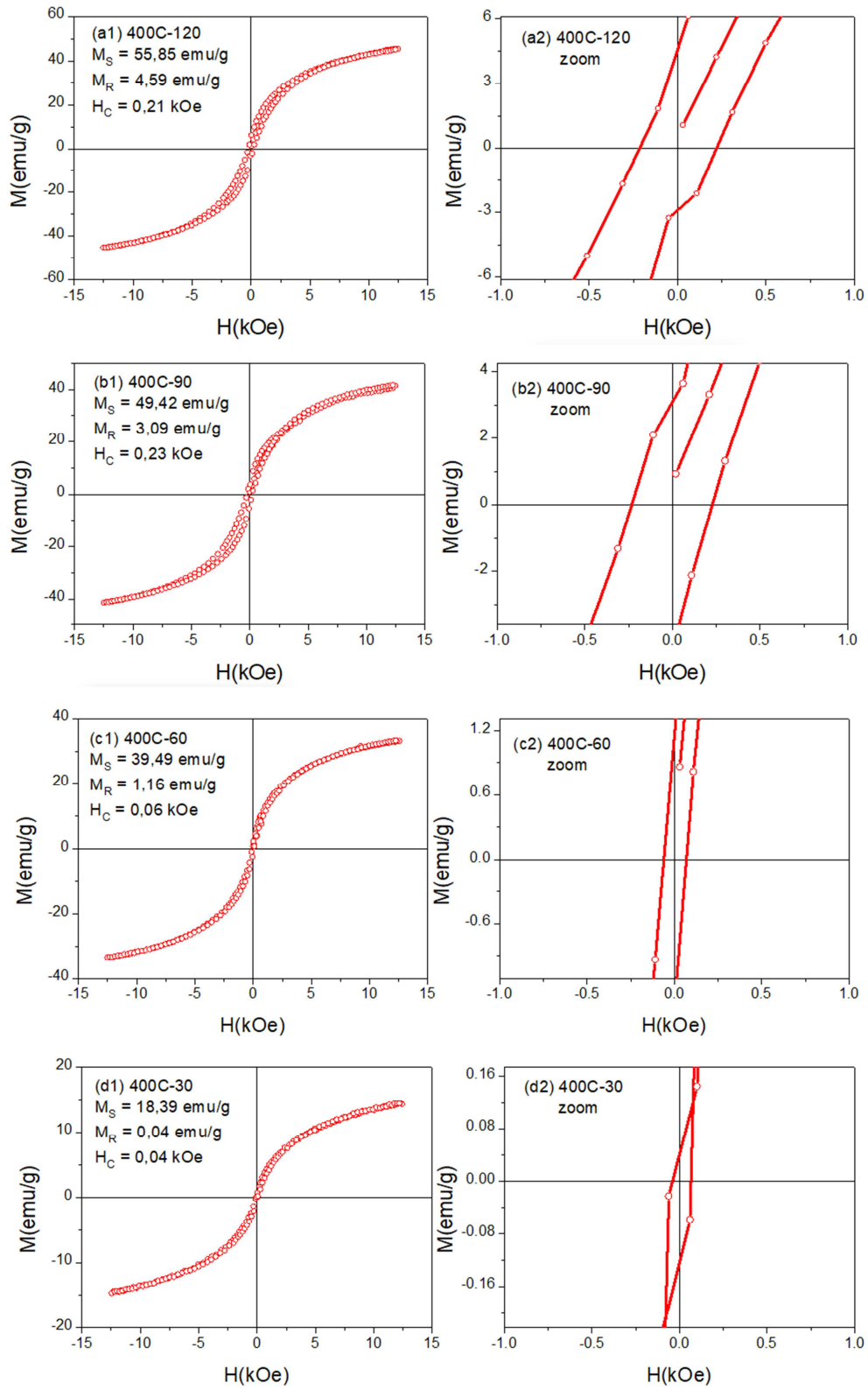
No Gráfico 11.8 temos as medidas de magnetização das amostras de FCO, com suas curvas de histerese magnética e o *zoom* na origem. Essas medidas foram feitas com o campo externo variando de -12 kOe até $+12$ kOe e a temperatura ambiente. Podemos observar que nas amostras com maior tempo de calcinação (400C-120 e 400C-90), ocorreu histerese magnética visível, pois os gráficos possuem área diferente de zero, apesar de terem uma largura bem reduzida. Também é possível observarmos que essas amostras são as que possuem os maiores valores de remanência e coercividade. Tudo isso indica que essas amostras possuem, na temperatura ambiente, uma grande quantidade de partículas bloqueadas, ou seja, com tamanho acima do diâmetro superparamagnético. Já as amostras com os menores tempos de calcinação (400C-30 e 400C-60) possuem histerese bem reduzida, a área do gráfico próxima de zero e remanência e coercividade quase nulas. Isso indica que a maior parte das partículas dessas amostras está, na temperatura ambiente, abaixo do limite superparamagnético, logo essas amostras apresentam um comportamento superparamagnético mais intenso, principalmente a amostra 400C-30. Com relação à magnetização de saturação, percebe-se que ela cresce com o aumento do tempo de calcinação, ou seja, com o aumento do tamanho de partícula. Isso ocorre porque em partículas maiores teremos mais átomos magnéticos por partícula e também porque a camada desordenada vai representando um percentual cada vez menor do volume total da partícula. No Gráfico 11.9 temos a superposição das curvas de magnetização, e a partir desse gráfico fica visível o aumento da saturação com o tempo de calcinação. Na Tabela 11.6 temos o resumo das medidas magnéticas das amostras. Vale ressaltar que os valores da magnetização de saturação M_S e da constante de anisotropia K_a foram determinados a partir da Lei da Saturação. Veja as curvas do Gráfico 11.10.

Tabela 11.6 - Resumo das medidas magnéticas das amostras de FCO

	400C-120	400C-90	400C-60	400C-30
M_S (emu/g)	55,85	49,42	39,49	18,39
M_R (emu/g)	4,59	3,09	1,16	0,04
H_C (kOe)	0,21	0,23	0,06	0,04
K_a ($\cdot 10^6$ erg/cm ³)	4,73	3,81	2,90	1,72

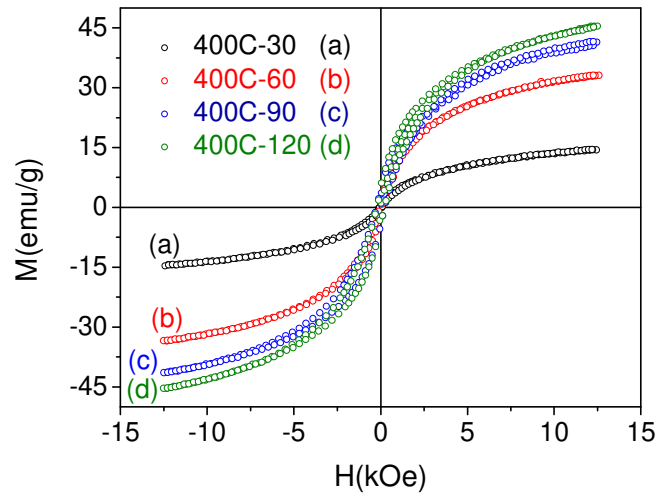
Legenda: M_S – magnetização de saturação, M_R – magnetização remanente, H_C – campo coercivo e K_a – constante de anisotropia. Fonte: elaborada pelo autor

Gráfico 11.8 - Medidas de magnetização das amostras de FCO. (a) 400C-120, (b) 400C-90, (c) 400C-60 e (d) 400C-30



Fonte: elaborada pelo autor

Gráfico 11.9 - Curvas de magnetização superpostas das amostras de FCO

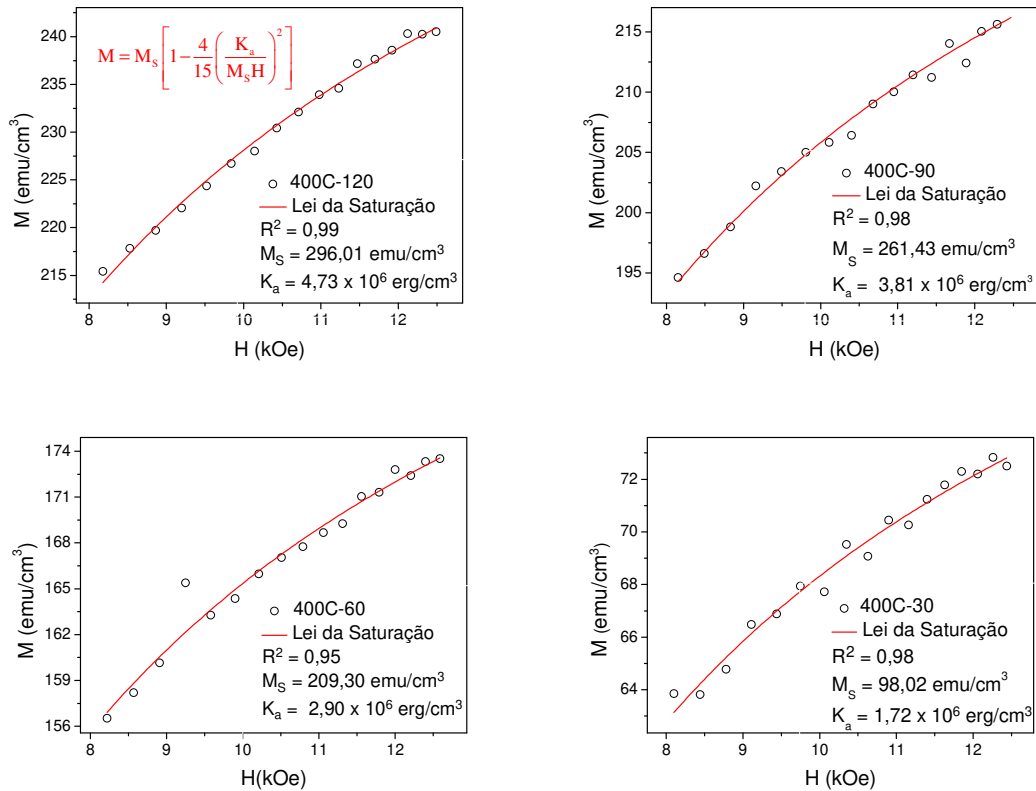


Fonte: elaborada pelo autor

Lee (LEE, 1998) produziu nanopartículas de ferrita de cobalto e encontrou para a magnetização de saturação valores que variaram no intervalo 0-77 emu/g, sendo que para a temperatura de 400°C o valor foi aproximadamente 50 emu/g. Para a coercividade, foi observado valores no intervalo 0-2 kOe, sendo que para a temperatura de 400°C o valor foi aproximadamente 2 kOe. Já Manova (MANOVA, 2004) também produziu nanopartículas de ferrita de cobalto e encontrou para a magnetização de saturação valores no intervalo de 29-81 emu/g, para a coercividade encontrou valores bem próximos de zero e para remanência valores de 0-2 emu/g. Tung (TUNG, 2003) afirma que a constante de anisotropia para a ferrita de cobalto deve ser da ordem de 10^6 erg/cm³.

Nas curvas do Gráfico 11.10 o eixo das ordenadas é a magnetização em emu/cm^3 , enquanto que nos Gráficos 11.8 e 11.9 é emu/g . Para fazer a conversão, usa-se a densidade g/cm^3 , que é determinada a partir do refinamento das medidas de DRX, e seu valor ficou em torno de $5,30 g/cm^3$ para todas as amostras, conforme a Tabela 11.1 (NABIYOUNI, 2010).

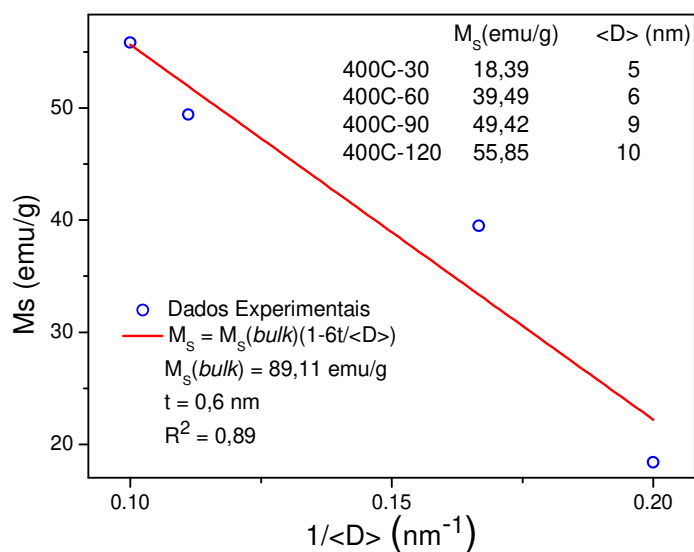
Gráfico 11.10 - Lei da Aproximação da Saturação das amostras de FCO



Fonte: elaborada pelo autor

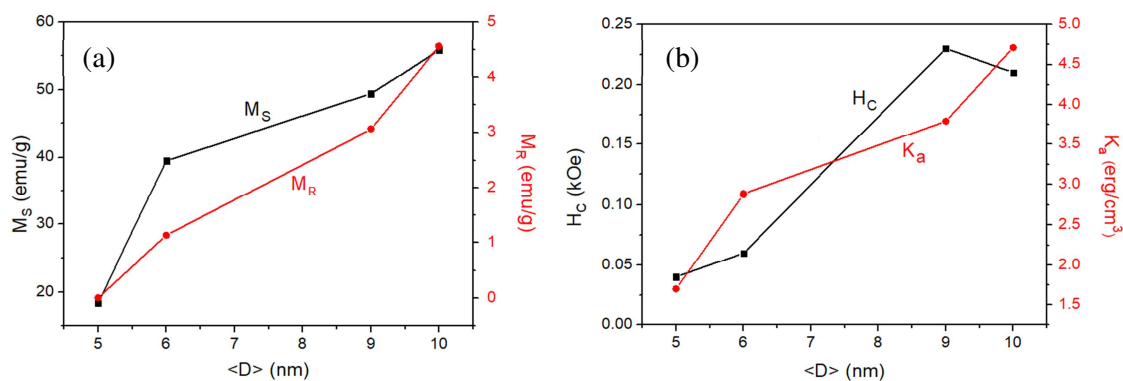
Na Figura 11.2 está destacada a *camada desordenada* presente nas partículas de FCO, e sua espessura t foi determinada diretamente da imagem. Essa espessura também foi determinada pelo ajuste linear da equação $M = M_s(\text{bulk})[1 - 6t/\langle D \rangle]$, onde $M_s(\text{bulk})$ é a magnetização de saturação de uma amostra *bulk* do material e $\langle D \rangle$ é o diâmetro médio das partículas (medidas de MET) de uma amostra do material. A partir desse ajuste, a espessura da camada desordenada foi estimada em $t = 0,6 \text{ nm}$, o que está de acordo com os resultados da Figura 11.2. Veja o Gráfico 11.11. Vale ressaltar que o valor encontrado $M_s(\text{bulk}) = 89,11 \text{ emu}/\text{g}$ de uma amostra de FCO *bulk*, está de acordo com o valor encontrado por Maaz (MAAZ, 2009), que é de aproximadamente $80 \text{ emu}/\text{g}$.

Gráfico 11.11 - Ajuste linear para determinação da espessura da camada desordenada - FCO



Fonte: elaborada pelo autor

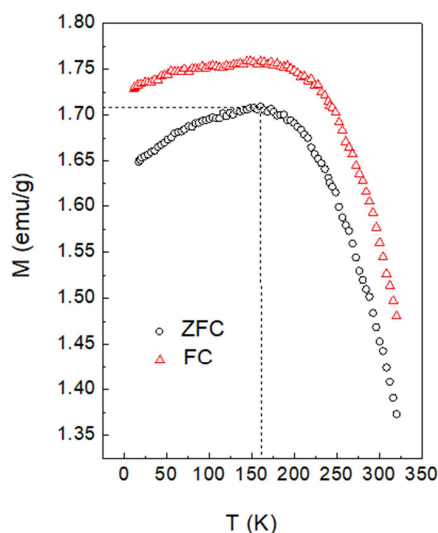
As curvas do Gráfico 11.12 mostram o crescimento da magnetização de saturação, da magnetização remanente, do campo coercivo e da constante de anisotropia com o aumento do tamanho de partícula. Todos esses crescimentos são devidos ao fato de que, aumentando o tamanho da partícula, aumenta a quantidade de átomos magnéticos por partícula, reduz a influência da camada desordenada e aumenta a quantidade de partículas bloqueadas, fazendo com que o caráter superparamagnético seja cada vez mais enfraquecido.

Gráfico 11.12 - (a) M_S versus $\langle D \rangle$ e M_R versus $\langle D \rangle$, (b) H_C versus $\langle D \rangle$ e K_a versus $\langle D \rangle$ - FCO

Fonte: elaborada pelo autor

No Gráfico 11.13 temos as curvas de FC e ZFC da amostra 400C-30. Essas medidas foram realizadas entre as temperaturas de 10 K e 330 K com um campo fixo de 100 Oe. Como essa amostra possui tamanho médio de partícula de 5 nm, com desvio padrão de 2 nm, ela possui uma enorme quantidade de partículas superparamagnéticas e poucas partículas bloqueadas, por isso ela foi escolhida para ser realizada tais medidas. A partir da curva de ZFC percebe-se que a temperatura de bloqueio está em torno de 165 K e com uma magnetização máxima de 1,71 emu/g. Ou seja, a amostra é fortemente superparamagnética a temperatura ambiente, conforme sugere também o gráfico Gráfico 11.9(d1), pois o laço de histerese tem área praticamente nula e quase passa pela origem.

Gráfico 11.13 - Curvas de FC e ZFC da amostra 400C-30 / FCO



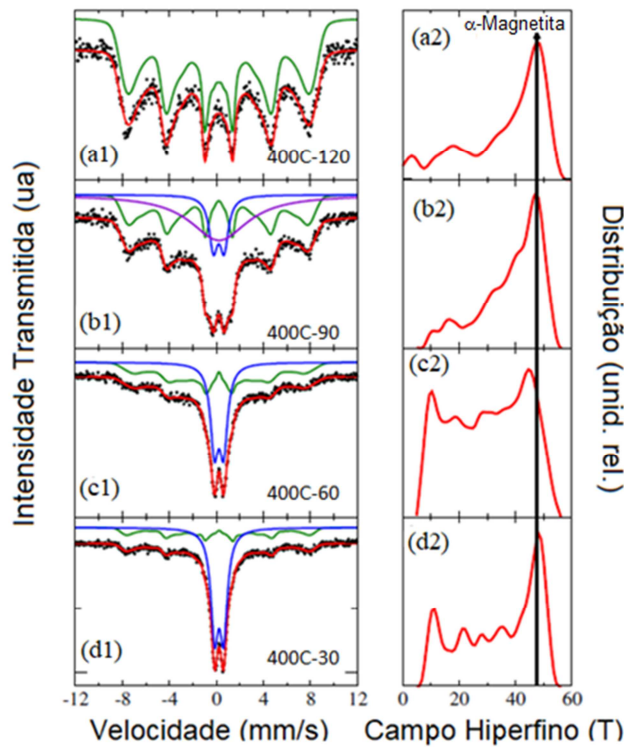
Fonte: elaborada pelo autor

11.5. Espectroscopia Mössbauer - FCO

O Gráfico 11.14 mostra os espectros Mössbauer, medidos à temperatura ambiente para as amostras 400C-120, 400C-90, 400C-60 e 400C-30. A amostra 400C-120 apresentou uma distribuição de campos hiperfinos centrada em 48T, característico da fase α -Magnetita (BABIĆ-STOJIĆ, 2013). No entanto, a medida que o tempo de calcinação é reduzido, é possível observar nos espectros das amostras 400C-90, 400C-60 e 400C-30 um dubleto com valores de desdobramento quadrupolar de 0,77 , 0,76 e 0,90 mm/s, característico da fase superparamagnética, induzida pelo efeito da redução do tamanho das partículas (BABIĆ-STOJIĆ,

2013). Além disso, as contribuições ferrimagnéticas das amostras não são completamente suprimidas, uma vez que, em todos os espectros é identificado uma distribuição de campos hiperfinos, mostrando a superposição das fases ferrimagnética e superparamagnética. A análise da relação área espectral entre o duplete e o sexteto, mostra que a fase superparamagnética presente nas amostras 400C-90, 400C-60 e 400C-30, correspondem aproximadamente a 14,5%, 43,7% e 67,9% da área total do espectro, respectivamente. Tal comportamento é reflexo da redução dos tamanhos médios das partículas, que induz a fase superparamagnética. Tais resultados corroboram com os resultados relatados anteriormente nas análises de TEM, DRX e VSM. A Tabela 11.7 mostra os valores dos parâmetros Mössbauer para cada amostra de FCO. Como não foi possível separar as contribuições dos sítios A e B, devido ao tamanho bastante reduzido das partículas, também não foi possível determinar o grau de inversão de cada amostra. Na medida da amostra 400C-90 também é possível observarmos um singlete. Esse singlete indica exatamente a transição da fase ferrimagnética para a fase superparamagnética, ou seja, onde temos quantidades consideráveis tanto de partículas bloqueadas como de partículas desbloqueadas.

Gráfico 11.14 - Espectros Mössbauer das amostras de FCO onde (a) 400C-120, (b) 400C-90, (c) 400C-60 e (d) 400C-30



Fonte: elaborada pelo autor

Tabela 11.7 - Parâmetros Mössbauer das amostras de FCO

Amostra	Ajuste	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	A(%)
400C-120	Sexteto (verde)	0,31	0,00	100
	Sexteto (verde)	0,30	0,03	41,3
400C-90	Dubleto (azul)	0,31	0,90	14,5
	Singleto (rôxo)	0,33	-	44,2
400C-60	Sexteto (verde)	0,34	0,03	56,3
	Dubleto (azul)	0,33	0,77	43,7
400C-30	Sexteto (verde)	0,30	0,08	32,1
	Dubleto (azul)	0,34	0,76	67,9

Legenda: δ - desvio isomérico, Δ - desdobramento quadrupolar e A - área do subspectro

Fonte: elaborada pelo autor

11.6. Ferrita de Níquel (NiFe_2O_4)

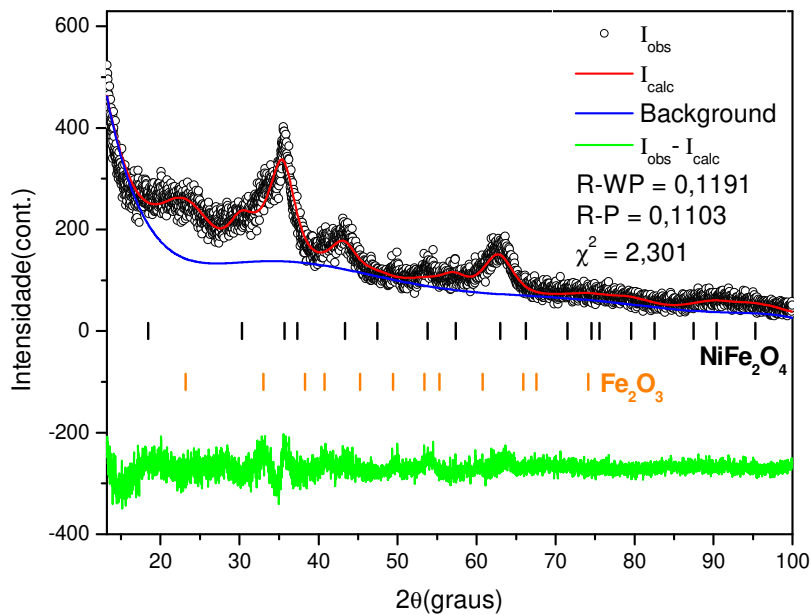
Para este trabalho foram produzidas quatro amostras de Ferrita de Níquel (FN), onde o tempo de calcinação foi fixado em 30 min e a temperatura de calcinação variou de 350°C até 500°C, ficando então: 350C-30, 400C-30, 450C-30, 500C-30. Foram feitas medidas de Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Magnetização (curva de histerese, FC e ZFC) e Espectroscopia Mössbauer.

11.7. Difração de Raios-X (DRX) - FN

Os difratogramas de raios-X das amostras de FN são mostrados nos Gráficos 11.15, 11.16, 11.17 e 11.18. As medidas foram realizadas com o 2θ variando no intervalo 10°-100°, a temperatura ambiente e com raios-x provenientes de um alvo de cobre ($\lambda_{K\alpha 1} = 0,1541$ nm e $\lambda_{K\alpha 2} = 0,1544$ nm) e para o refinamento foi utilizado o arquivo com extensão .cif, ICSD-84101, de uma ferrita de níquel cúbica. É possível observar que a fase da FN cúbica foi formada em todas as amostras e que na amostra 350C-30 apareceu também a fase Fe_2O_3 (hematita). É observado um estreitamento na largura dos picos, um aumento na intensidade e uma redução do *background*, com o aumento da temperatura de calcinação. O estreitamento na largura dos picos indica partículas com tamanhos maiores, justamente porque receberam uma quantidade maior de energia. Um aumento na intensidade dos picos indica uma formação mais consistente da estrutura cristalina e um aumento na concentração da fase desejada. Já a redução no *background* indica uma redução da matéria orgânica remanescente. No Gráfico

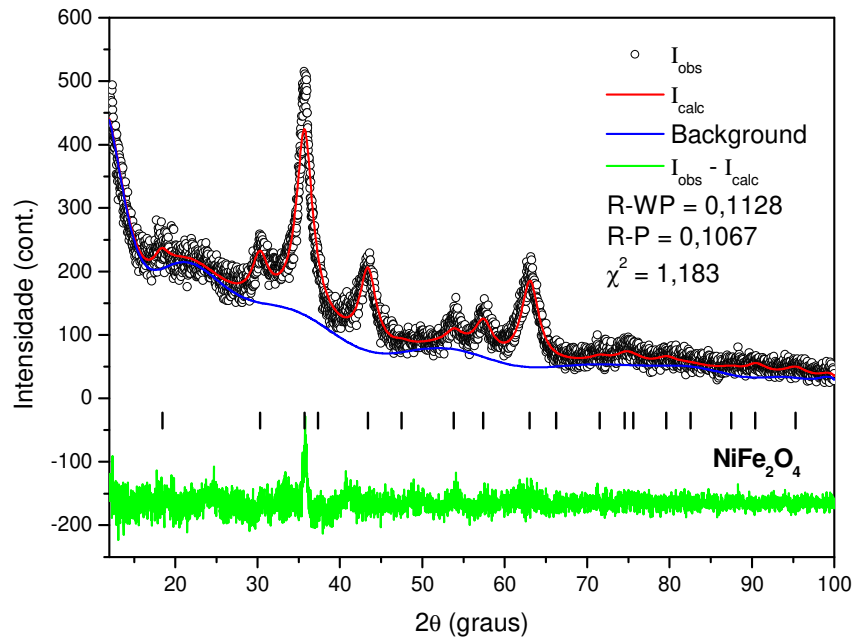
11.19 é apresentado os quatro difratogramas superpostos, onde é possível observarmos a evolução dos resultados com o aumento da temperatura de calcinação. Na amostra 350C-30 os picos da FN são menos intensos, mais largos e alguns nem se formam direito. A medida que a temperatura de calcinação aumenta, os picos vão ficando mais intensos, mais estreitos, outros vão surgindo e a fase indesejada da hematita desaparece. Na Tabela 11.8 temos o valor do parâmetro de rede de cada amostra e o valor encontrado no arquivo .cif ICSD-84101, bem como a densidade g/cm^3 de cada amostra e os parâmetros de confiança dos refinamentos. Quanto maior a temperatura de calcinação menor a diferença com relação ao parâmetro de rede do arquivo .cif. Isso se dá porque com temperaturas de calcinações maiores, temos mais energia fornecida e uma melhor estabilização da rede cristalina, o que aproxima a amostra de uma amostra ideal.

Gráfico 11.15 - DRX da amostra 350C-30 de FN



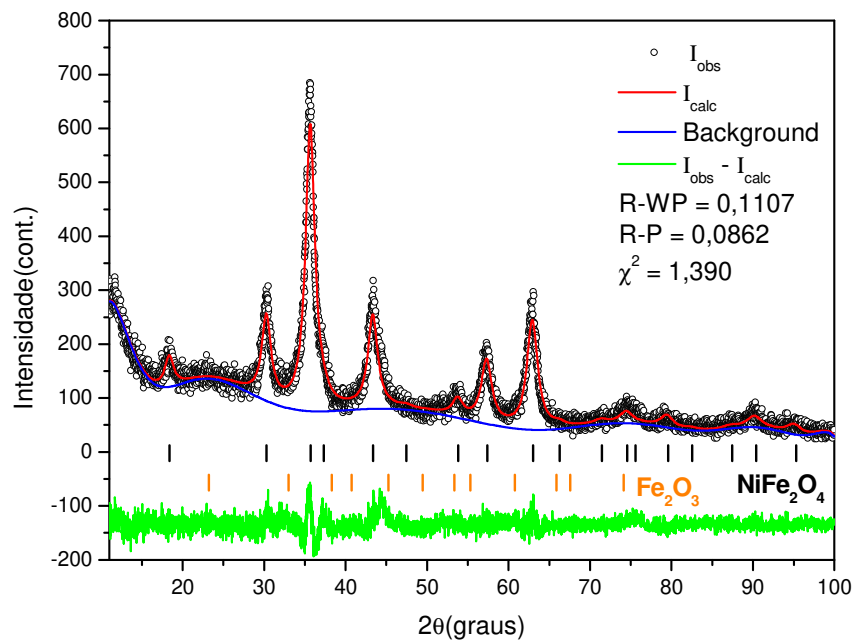
Fonte: elaborada pelo autor

Gráfico 11.16 - DRX da amostra 400C-30 de FN



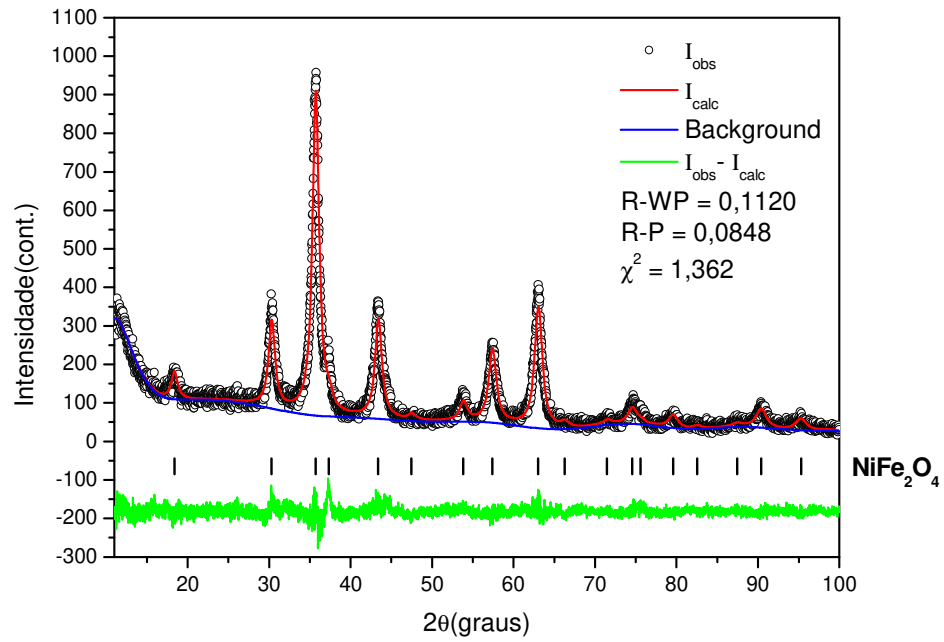
Fonte: elaborada pelo autor

Gráfico 11.17 - DRX da amostra 450C-30 de FN



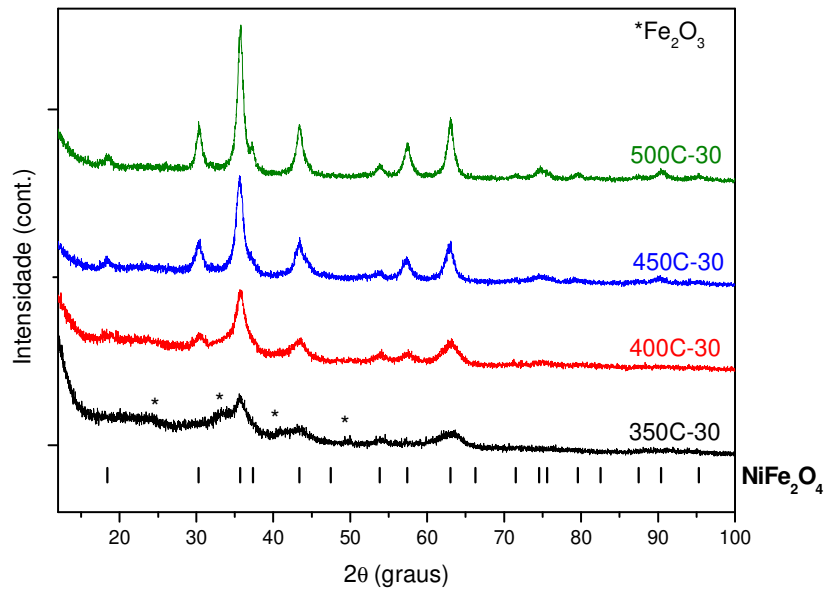
Fonte: elaborada pelo autor

Gráfico 11.18 - DRX da amostra 500C-30 de FN



Fonte: elaborada pelo autor

Gráfico 11.19 - DRX de todas as amostras superpostas de FN



Fonte: elaborada pelo autor

Tabela 11.8 - Parâmetro de rede e densidade das amostras de FN

	ICSD-84101	350C-30	400C-30	450C-30	500C-30
a (Å)	8,355	8,373	8,368	8,371	8,354
ρ (g/cm ³)	5,34	5,31	5,32	5,31	5,34
R -WP(%)	-	11,91	11,28	11,07	11,20
R -P(%)	-	11,03	10,67	8,62	8,48
χ^2	-	2,301	1,183	1,390	1,362

Legenda: a - parâmetro de rede; ρ - densidade; R -WP, R -P e χ^2 - fatores de confiança do refinamento.

Fonte: elaborada pelo autor

O tamanho de cristalito foi determinado pela Fórmula de Scherrer, pelos métodos gráficos de Williamson-Hall Plot (WHP), Size-Strain Plot (SSP), Halder-Wagner Plot (HWP), Modelo de *Strain* de Deformação Uniforme (UDSM) e pelo Modelo de Densidade de Energia de Deformação Uniforme (UDEDM). Veja a Tabela 11.9. A microdeformação foi determinada pelos métodos gráficos de Williamson-Hall Plot (WHP), Size-Strain Plot (SSP), Halder-Wagner Plot (HWP), Modelo de *Strain* de Deformação Uniforme (UDSM) e pelo Modelo de Densidade de Energia de Deformação Uniforme (UDEDM), sendo esses dois últimos (UDSM e UDEDM) modelos anisotrópicos, onde foi possível determinar a microfermação para cada direção cristalográfica $[hkl]$. Veja as Tabelas 11.10 e 11.11. Para os modelos anisotrópicos, é necessário conhecer as constantes elásticas c_{ij} do material ou as constantes de rigidez elástica do material s_{ij} . Para a FN temos que $c_{11} = 0,225$ TPa, $c_{12} = 0,115$ TPa e $c_{44} = 0,081$ TPa ou que $s_{11} = 6,8$ (TPa)⁻¹, $s_{12} = -2,3$ (TPa)⁻¹ e $s_{44} = 12,3$ (TPa)⁻¹ (LANDOLT, 2008).

Tabela 11.9 - Tamanho de Cristalito (nm) - FN

	Scherrer	WHP	SSP	HWP	UDSM	UDEDM
350C-30	4,1	11	7,1	7,6	8,8	9,9
400C-30	5,3	7,4	6,5	6,6	3,8	3,9
450C-30	6,7	6,9	6,8	6,8	6,9	6,9
500C-30	9,5	9,9	9,8	9,8	9,9	9,9

Fonte: elaborada pelo autor

Tabela 11.10 - Microdeformação (modelos isotrópicos) - FN

	350C-30	400C-30	450C-30	500C-30
WHP	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$5,9 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$
SSP	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$9,4 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$
HWP	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$8,9 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$

Fonte: elaborada pelo autor

Tabela 11.11 - Microdeformação (modelos anisotrópicos) - FN

		350C-30	400C-30	450C-30	500C-30
UDSM	[111]	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$
	[220]	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$
	[311]	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$7,3 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$
	[400]	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$
	[422]	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$
	[511]	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$
	[440]	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$
	$\langle \varepsilon \rangle$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$7,1 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$
	σ (TPa)	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$8,8 \cdot 10^{-5}$	$6,8 \cdot 10^{-5}$
UDEDM	[111]	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$
	[220]	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$
	[311]	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$
	[400]	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$8,6 \cdot 10^{-3}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$
	[422]	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$
	[511]	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$
	[440]	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$
	$\langle \varepsilon \rangle$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$7,9 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$
	u (TJ/m ³)	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$

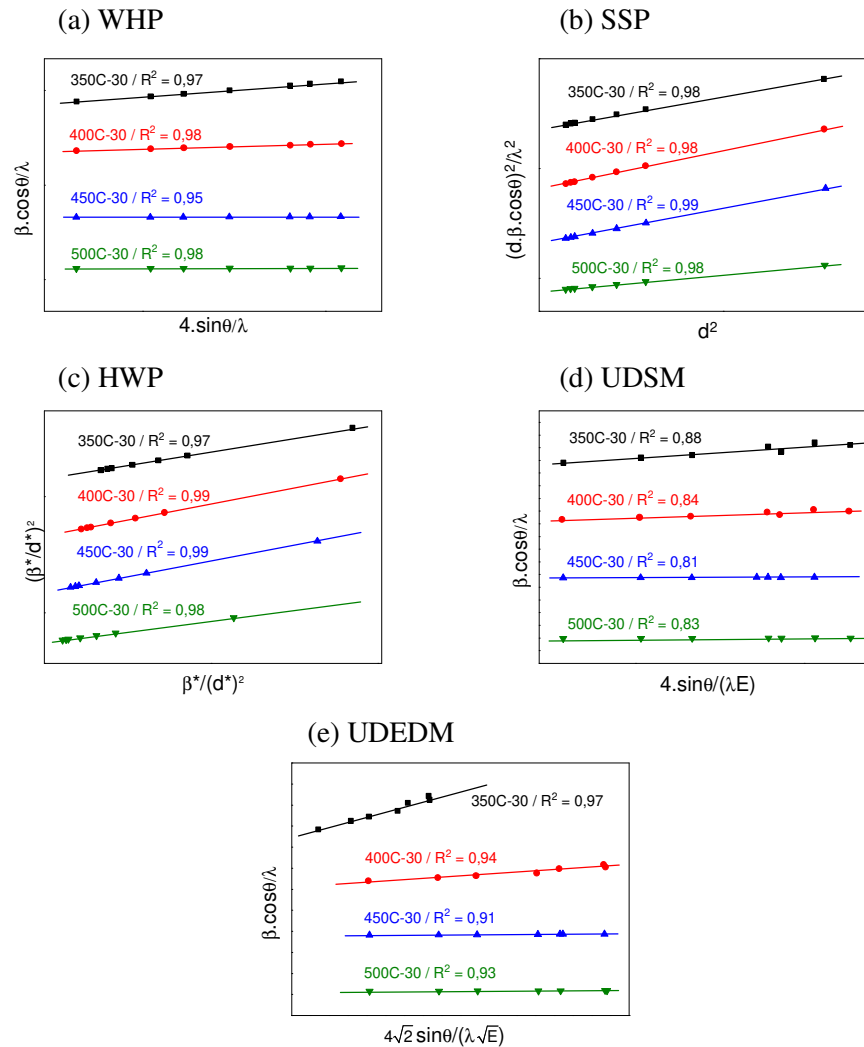
Legenda: σ - microtensão, u - densidade de energia de deformação, $\langle \varepsilon \rangle$ - microdeformação média

Fonte: elaborada pelo autor

A Tabela 11.9 mostra que o tamanho de cristalito aumentou com o aumento da temperatura de calcinação. Isso já era esperado, pois um maior fornecimento energia provoca o crescimento das partículas e a coalescência entre elas. Também é possível observarmos que todos os métodos produziram, em sua maioria, resultados compatíveis uns com os outros. As exceções ficaram para a amostra 350C-30 no método WHP e na amostra 400C-30 nos modelos UDSM e UDEDM.

As Tabelas 11.10 e 11.11 mostram resultados compatíveis para a microdeformação em todos os métodos, inclusive quando se compara os resultados dos modelos isotrópicos com os modelos anisotrópicos. Foi observada uma redução da microdeformação, da microtensão e da densidade de energia de deformação, com o aumento do fornecimento de energia, ou seja, com o aumento da temperatura de calcinação, como era esperado. Como já foi comentado, quanto mais energia é fornecida, mais a rede cristalina se estabiliza e mais próxima ela fica de uma rede ideal. Na Tabela 11.11 é possível observar que a microdeformação não possui variações significativas com a direção cristalográfica, logo podemos afirmar que a microdeformação possui um comportamento aproximadamente isotrópico para essas amostras.

Gráfico 11.20 - Ajustes Lineares dos Modelos (a) WHP, (b) SSP, (c) HWP, (d) UDSM e (e) UDEDM das amostras de FN



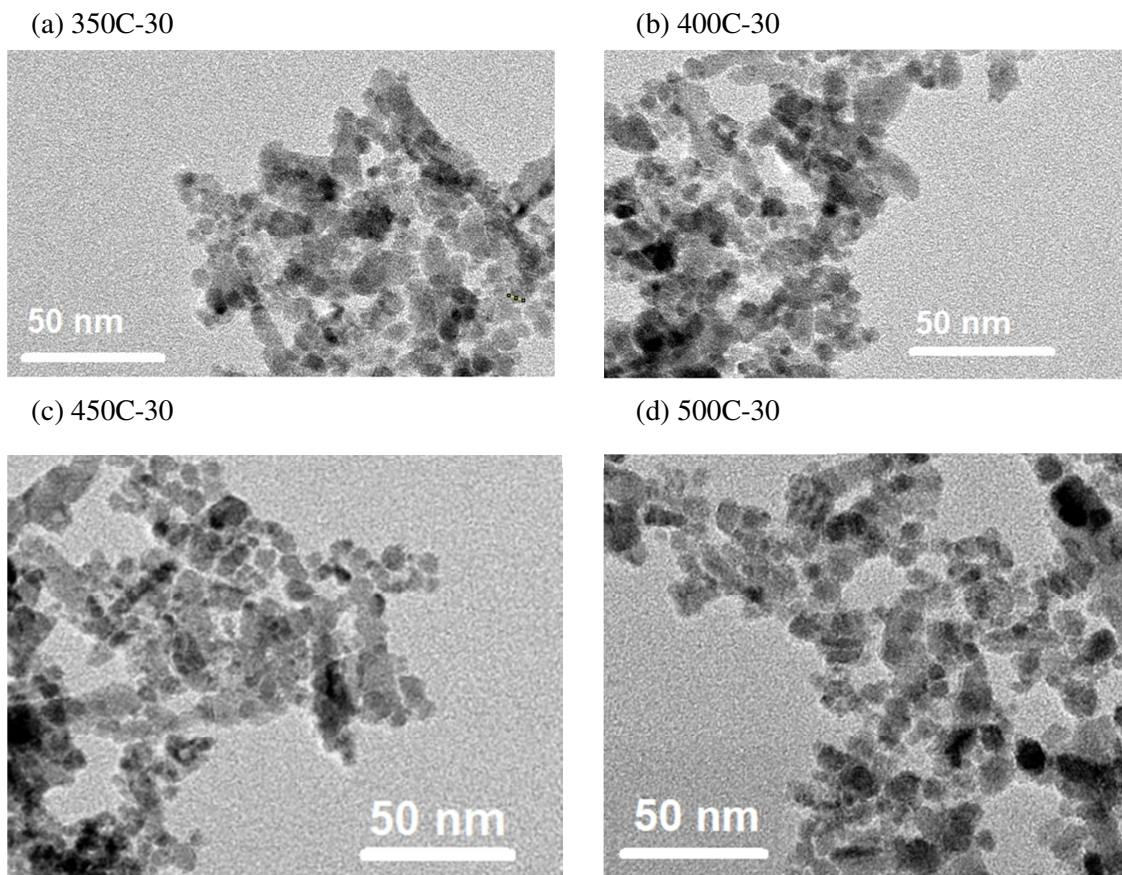
Fonte: elaborada pelo autor

No Gráfico 11.20 temos os ajustes lineares de (a) WHP, (b) SSP, (c) HWP, (d) UDSM e (e) UDEDM de todas as amostras de FN, com os seus respectivos valores de R^2 (coeficiente de determinação). Vale lembrar que R^2 pode variar de 0 a 1 e que quanto mais próximo de 1, mais forte é a correlação linear (LARSON, 2016).

11.8. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) - FN

A Figura 11.3 mostra as imagens de MET das quatro amostras de FN. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente com $V = 200$ kV e $\lambda = 2,51$ pm. Nestas imagens é possível observar que o formato das partículas é aproximadamente esférico. Também é possível perceber que à medida que a temperatura de calcinação aumenta o tamanho médio das partículas também aumenta. A aglomeração de partículas e a coalescência entre elas também cresce com o aumento da temperatura de calcinação.

Figura 11.3 - Imagens de MET das amostras de FN. (a) 350C-30, (b) 400C-30, (c) 450C-30 e (d) 500C-30

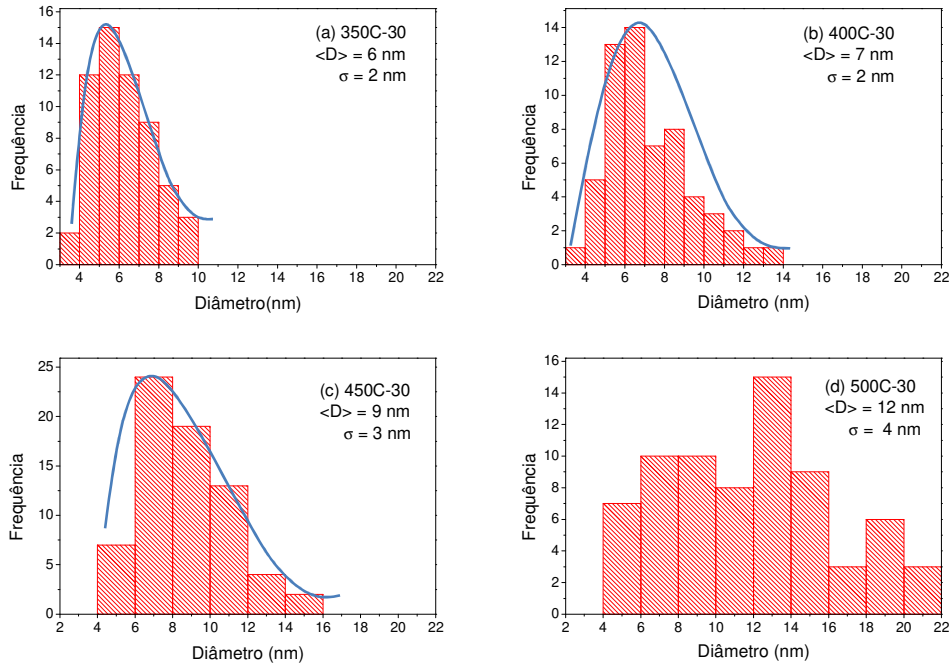


Fonte: elaborada pelo autor

No Gráfico 11.21 temos os histogramas das distribuições de tamanho das amostras de FN, com seus respectivos diâmetros médios $\langle D \rangle$, desvios padrões σ e curva log-normal associada. Observa-se que tanto o diâmetro médio quanto o desvio padrão aumentaram com o aumento da temperatura de calcinação. Isso era esperado, pois um fornecimento

maior de energia faz com que as partículas cresçam e coalesçam, além de aumentar a quantidade de partículas maiores, aumentando o desvio padrão.

Gráfico 11.21 - Histogramas das distribuições de tamanhos das amostras de FN. (a) 350C-30, (b) 400C-30, (c) 450C-30 e (d) 500C-30



Fonte: elaborada pelo autor

Na Tabela 11.12 temos o resumo estatístico das distribuições de tamanho de todas as amostras. Comparando estes resultados de MET com os resultados dos tamanhos de cristalito, obtidos por DRX, podemos concluir que eles estão de acordo. Em geral, o tamanho de partícula dever ser maior que o tamanho de cristalito, já que uma partícula é formada por cristalitos, mas como essas partículas são muito pequenas, cada partícula será formada por poucos cristalitos, ou até mesmo formada por um único cristalito, logo é de se esperar que esses resultados sejam parecidos, principalmente para as amostras com menor temperatura de calcinação. Para as amostras com maior temperatura de calcinação foi observado que o diâmetro médio das partículas é maior que o tamanho dos cristalitos.

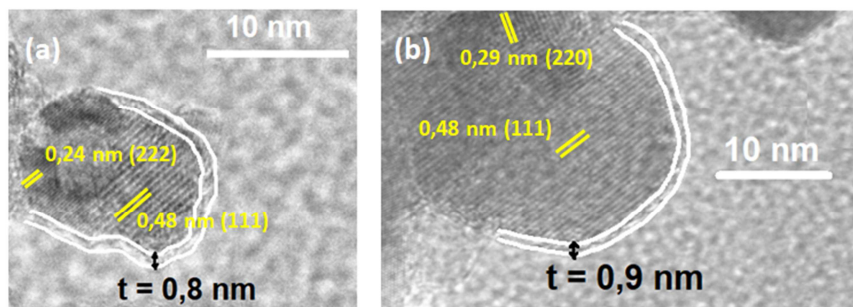
Tabela 11.12 - Resumo estatístico das distribuições de tamanho das amostras de FN

	350C-30	400C-30	450C-30	500C-30
$\langle D \rangle$ (nm)	6	7	9	12
σ (nm)	2	2	3	4

Legenda: $\langle D \rangle$ - diâmetro médio e σ - desvio padrão. Fonte: elaborada pelo autor

Nas imagens da Figura 11.4 temos o *zoom* de duas partículas, sendo a imagem da Figura 11.4(a) a de uma partícula da amostra 450C-30 e a imagem da Figura 11.4(b) a de uma partícula da amostra 500C-30. Na Figura 11.4(a) temos duas famílias de planos cristalográficos visíveis, uma é a família do plano (222), cuja distância interplanar é 0,24 nm, e a outra é a família do plano (111), cuja distância interplanar é 0,48 nm. Vale observar que essas famílias são paralelas, por definição, e isso pode ser visualizado na Figura 11.4(a). Na Figura 11.4(b) temos também duas famílias de planos cristalográficos visíveis, uma é a família do plano (111) e a outra é a família do plano (220), cuja distância interplanar é 0,29 nm. Nas duas imagens é possível observar a camada desordenada. Como já foi comentado em capítulos anteriores, nessa camada não há a formação da estrutura cristalina e conseqüentemente o comportamento magnético do conjunto de átomos dessa região é desprezível. Na Figura 11.4(a), a camada desordenada tem espessura média aproximada de 0,8 nm, e na Figura 11.4(b), a camada desordenada tem espessura média aproximada de 0,9 nm. Estes resultados apresentam um crescimento na espessura dessa camada com o aumento do tamanho de partícula, mas vale ressaltar que, a medida que as partículas vão crescendo, essa camada vai representando um percentual cada vez menor do volume da partícula, fazendo com que os efeitos de superfície sejam enfraquecidos. Isso é corroborado com o aumento da magnetização de saturação do material.

Figura 11.4 - *Zoom* em partículas de FN. (a) 450C-30 e (b) 500C-30



Fonte: elaborada pelo autor

11.9. Medidas de Magnetização - FN

No Gráfico 11.22 temos as medidas de magnetização das amostras de FN, suas curvas de histerese magnética e o *zoom* na origem de cada curva. Essas medidas foram feitas com o campo externo variando de -12 kOe até +12 kOe e a temperatura ambiente. Podemos

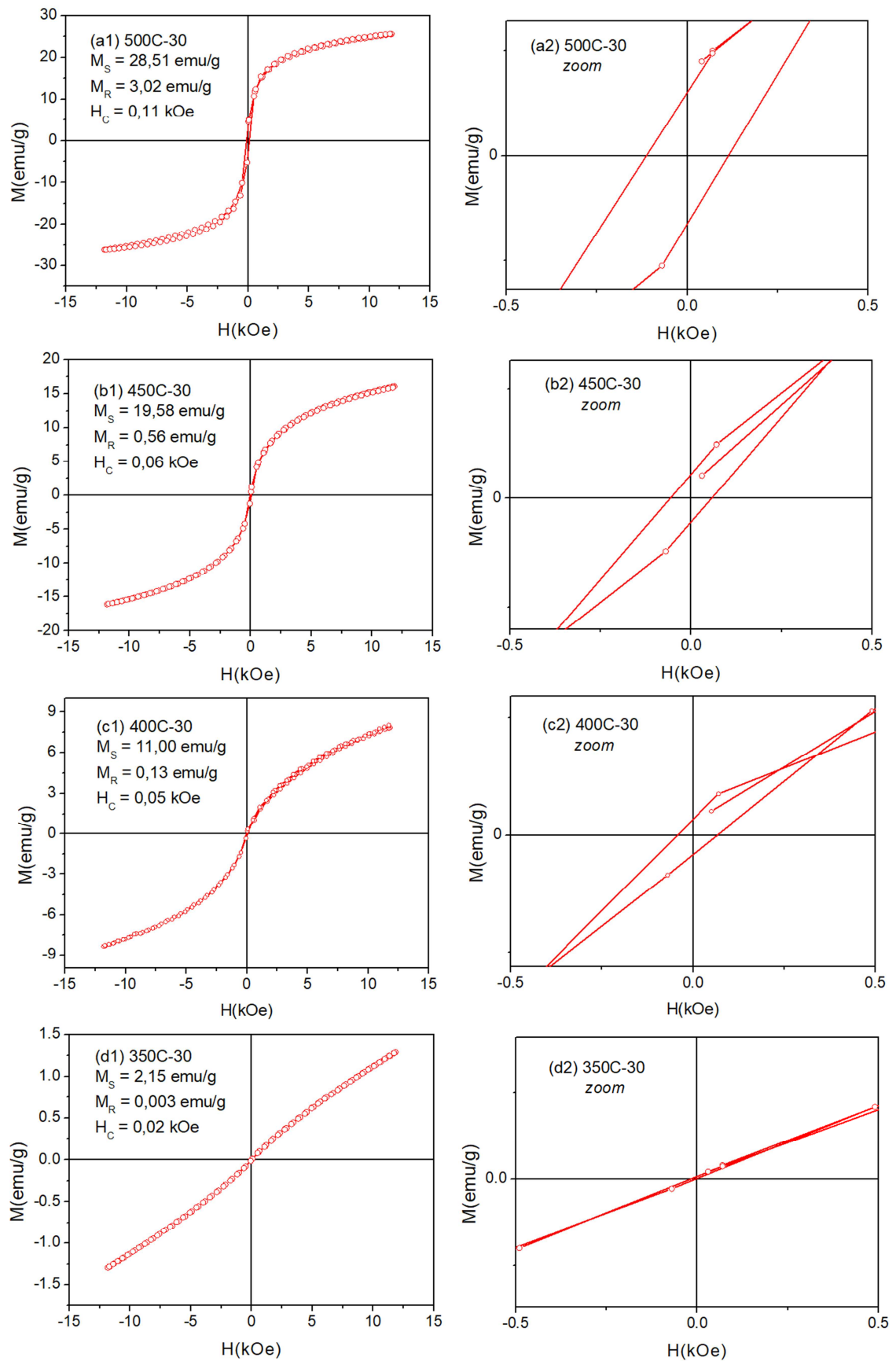
observar que na amostra com maior temperatura de calcinação (500C-30), ocorreu histerese magnética visível, pois o gráfico possui área diferente de zero, apesar de ter uma largura bem estreita. Também é possível observar que a amostra 500C-30 é a que possui o maior valor de remanência e coercividade, indicando que ela é a que possui a maior quantidade de partículas bloqueadas, ou seja, com tamanho acima do diâmetro superparamagnético. Já as amostras 450C-30, 400C-30 e 350C-30 possuem histerese bem reduzida, pois a área dos gráficos é próxima de zero, e a remanência e a coercividade são quase nulas. Isso indica que a maior parte das partículas dessas amostras está abaixo do limite superparamagnético, logo essas amostras apresentam um comportamento superparamagnético bem intenso. Com relação à magnetização de saturação, percebe-se que ela cresce com o aumento da temperatura de calcinação, ou seja, com o aumento do tamanho de partícula. Isso ocorre porque com partículas maiores teremos mais átomos magnéticos por partícula e também porque a camada desordenada vai representando um percentual cada vez menor do volume total da partícula. No Gráfico 11.23 temos a superposição das curvas de magnetização e a partir desse gráfico fica visível o aumento da magnetização de saturação com a temperatura de calcinação. Na Tabela 11.13 temos o resumo das medidas magnéticas das amostras. Vale ressaltar que os valores da magnetização de saturação M_S e da constante de anisotropia K_a foram determinados a partir da Lei da Saturação. Veja as curvas do Gráfico 11.24. Observa-se também que a magnetização de saturação das amostras de FN é inferior a das amostras de FCO. Isso ocorre, pois o momento magnético da cela unitária da FN é inferior ao da FCO e a magnetização de saturação é proporcional ao momento magnético. Kale (KALE, 2004) produziu nanopartículas de ferrita de níquel com magnetização de saturação, remanência e coercividade com valores próximos de 25 emu/g, 8 emu/g e 0,4 kOe, respectivamente. Já Malik (MALIK, 2010) produziu nanopartículas de ferrita de níquel a 400°C com magnetização de saturação e coercividade próximas de 30 emu/g e 0,023 kOe, respectivamente. Malik também afirma que a constante de anisotropia é da ordem de 10^6 erg/cm³.

Tabela 11.13 - Resumo das medidas magnéticas das amostras de FN

	350C-30	400C-30	450C-30	500C-30
M_S (emu/g)	2,15	11,00	19,58	28,51
M_R (emu/g)	0,003	0,130	0,560	3,020
H_C (kOe)	0,02	0,05	0,06	0,11
K_a ($\cdot 10^6$ erg/cm ³)	0,41	1,44	1,57	1,78

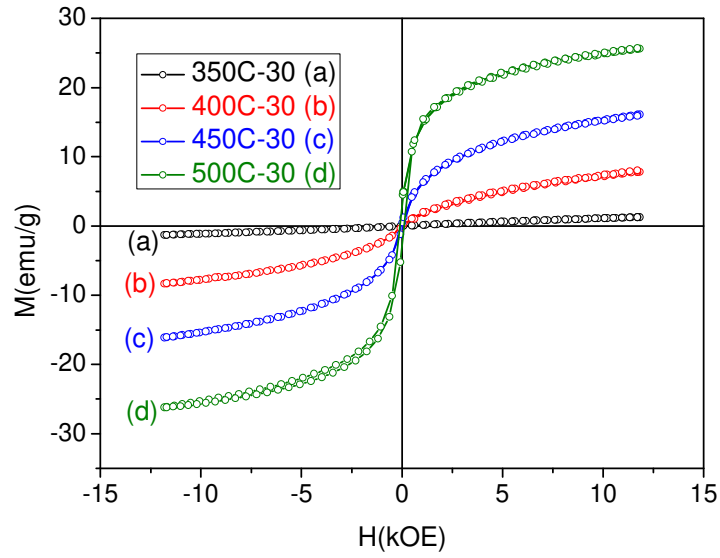
Legenda: M_S – magnetização de saturação, M_R – magnetização remanente, H_C – campo coercivo e K_a – constante de anisotropia. Fonte: elaborada pelo autor

Gráfico 11.22 - Medidas de magnetização das amostras de FN onde (a) 500C-30, (b) 450C-30, (c) 400C-30 e (d) 350C-30



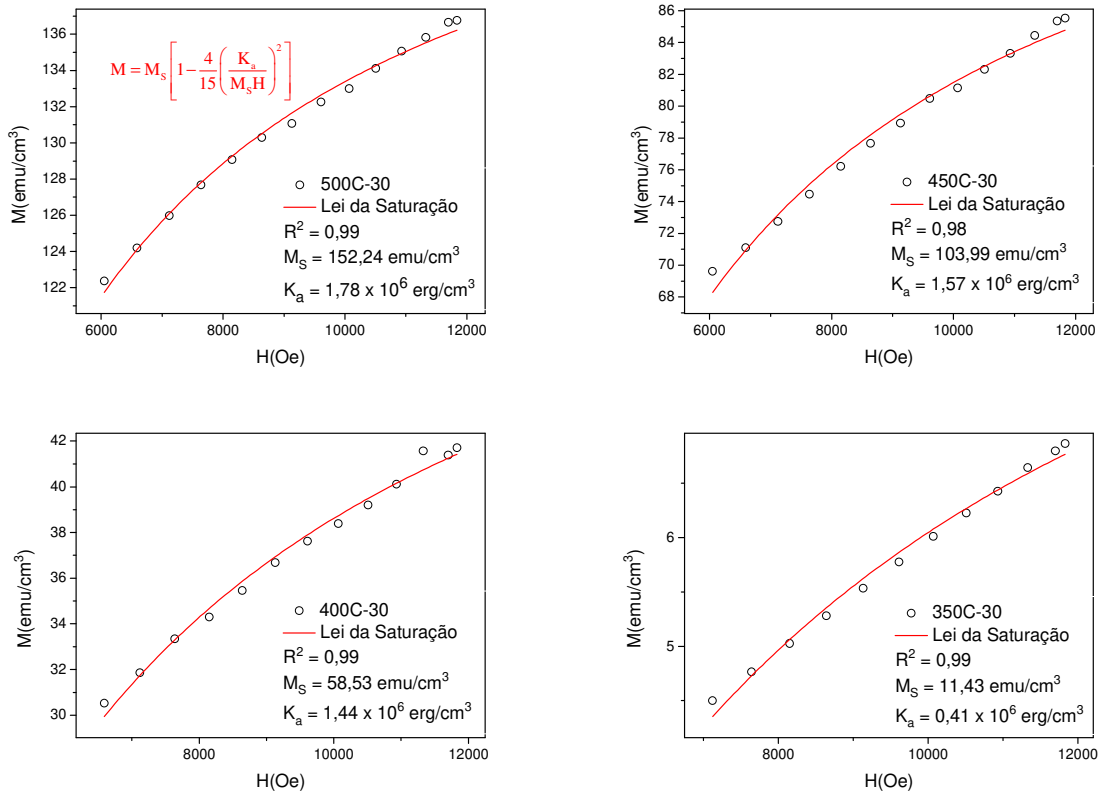
Fonte: elaborada pelo autor

Gráfico 11.23 - Curvas de magnetização superpostas das amostras de FN



Fonte: elaborada pelo autor

Gráfico 11.24 - Lei da Aproximação da Saturação das amostras de FN

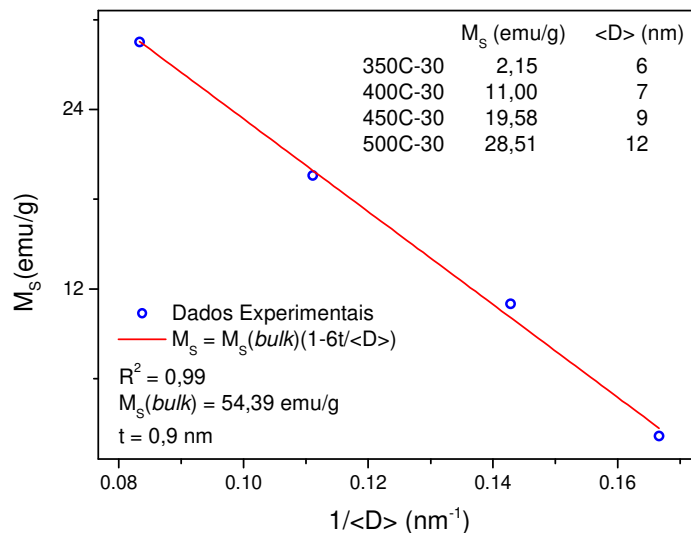


Fonte: elaborada pelo autor

Nas curvas do Gráfico 11.24, o eixo das ordenadas é a magnetização em emu/cm^3 , enquanto que nos Gráficos 11.22 e 11.23 é emu/g . Para fazer a conversão usa-se a densidade g/cm^3 , que é determinada a partir do refinamento das medidas de DRX, e seu valor ficou em torno de $5,30 g/cm^3$ para todas as amostras, conforme mostra a Tabela 11.8 (NABIYOUNI, 2010).

Na Figura 11.4 foi mostrada a camada desordenada das partículas de FN, e sua espessura t foi determinada diretamente da imagem de MET. Essa espessura também foi determinada pelo ajuste linear da equação $M = M_s [1 - 6t / \langle D \rangle]$, onde $M_s(bulk)$ é a magnetização de saturação de uma amostra *bulk* do material e $\langle D \rangle$ é o diâmetro médio das partículas (medidas de MET) de uma amostra do material. A partir desse ajuste, a espessura da camada desordenada foi estimada em $t = 0,9 nm$, o que está de acordo com os resultados da Figura 11.4. Veja o Gráfico 11.25. Vale ressaltar que o valor encontrado $M_s(bulk) = 54,39 emu/g$ de uma amostra de FN *bulk*, está de acordo com o valor encontrado por Kale (KALE, 2004), que é de aproximadamente $55 emu/g$.

Gráfico 11.25 - Ajuste linear para determinação da espessura da camada desordenada - FN

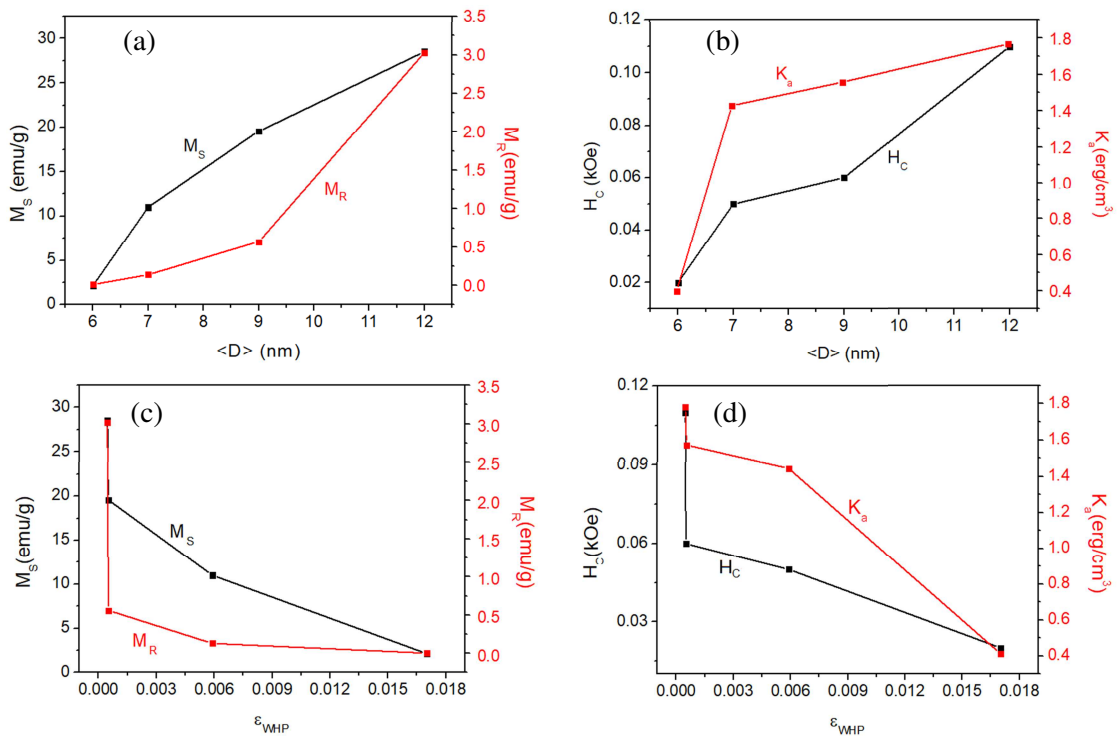


Fonte: elaborada pelo autor

As curvas do Gráfico 11.26 mostram como variou a magnetização de saturação, a magnetização remanente, o campo coercivo e a constante de anisotropia com o aumento do tamanho de partícula e também da microdeformação. No caso da variação com o tamanho de

partícula, observa-se um crescimento de todas as grandezas magnéticas e isso é devido ao fato de que, aumentando o tamanho da partícula, aumenta a quantidade de átomos magnéticos por partícula, reduz a influência da camada desordenada e aumenta a quantidade de partículas bloqueadas, fazendo com que o caráter superparamagnético seja cada vez mais enfraquecido. Já no caso da variação das grandezas magnéticas com a microdeformação, observa-se um decréscimo dessas grandezas, que é explicado pelo fato de que partículas grandes, em geral possuem menor microdeformação. Vale destacar que nas curvas (c) e (d) do Gráfico 11.26, a microdeformação utilizada foi a do modelo de Williamson-Hall Plot (WHP), mas se fosse utilizado os valores de qualquer outro modelo, a tendência de decréscimo das medidas magnéticas com o aumento da microdeformação também seria observado.

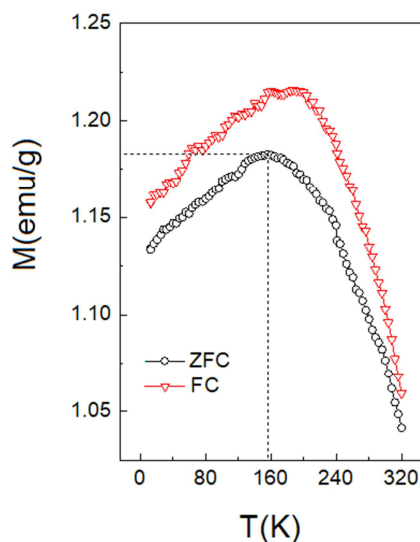
Gráfico 11.26 - (a) M_S versus $\langle D \rangle$ e M_R versus $\langle D \rangle$, (b) H_C versus $\langle D \rangle$ e K_a versus $\langle D \rangle$, (c) M_S versus ϵ_{WHP} e M_R versus ϵ_{WHP} e (d) H_C versus ϵ_{WHP} e K_a versus ϵ_{WHP} - FN



No Gráfico 11.27 temos as curvas de FC e ZFC da amostra 400C-30. Essas medidas foram realizadas entre as temperaturas de 10K e 330K com um campo fixo de 100 Oe. Como essa amostra possui tamanho médio de partícula de 7 nm, com desvio padrão de 2 nm, ela possui uma enorme quantidade de partículas superparamagnéticas e poucas partículas blo-

queadas, por isso ela foi escolhida para ser realizada tais medidas. A partir da curva de ZFC percebe-se que a temperatura de bloqueio está em torno de 156 K e com uma magnetização máxima de 1,18 emu/g. Ou seja, a amostra é superparamagnética a temperatura ambiente, conforme sugere também o Gráfico 11.23(c1), pois o laço de histerese tem área praticamente nula e quase passa pela origem.

Gráfico 11.27 - Curvas de FC e ZFC da amostra de 400C-30 / FN



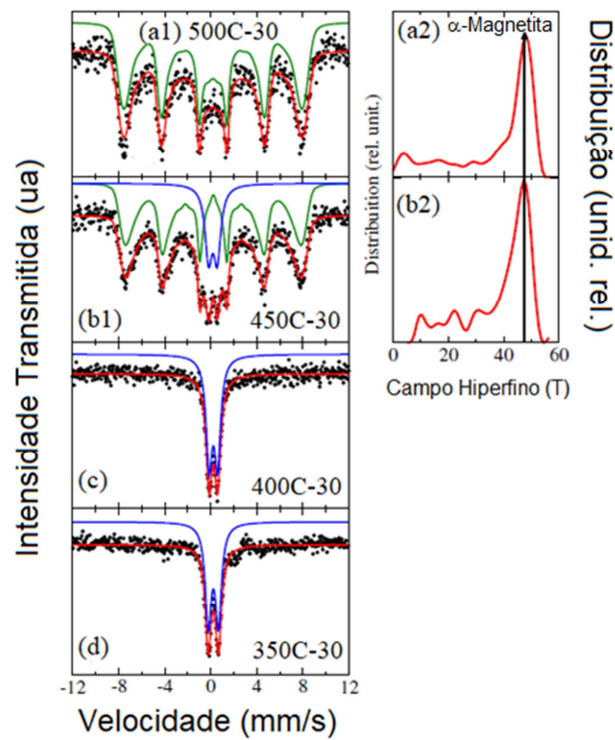
Fonte: elaborada pelo autor

11.10. Espectroscopia Mössbauer - FN

O Gráfico 11.28 mostra os espectros Mössbauer, medidos à temperatura ambiente para as amostras 500C-30, 450C-30, 400C-30 e 350C-30. As amostras 500C-30 e 450C-30 apresentaram uma distribuição de campos hiperfinos centrada em 48T, característico da fase α -Magnetita (MALIK, 2010) (NOGUEIRA, 2013). No entanto, a medida que a temperatura de calcinação é reduzida, é possível observar nos espectros das amostras 450C-30, 400C-30 e 350C-30 um dubleto com valores de desdobramento quadrupolar de 0,75 , 0,73 e 0,88 mm/s, característico da fase superparamagnética, induzida pelo efeito da redução do tamanho das partículas (MALIK, 2010). Além disso, a contribuição ferrimagnética da amostra 450C-30 não é completamente suprimida, uma vez que é identificada uma distribuição de campos hiperfinos, mostrando a superposição das fases ferrimagnética e superparamagnética. A análise da relação área espectral mostra que a fase superparamagnética presente na amostra 450C-30 é de aproximadamente 20,4% (dubleto), tal comportamento é reflexo da redução dos tama-

nhos médios das partículas, que induz a fase superparamagnética. Já nas amostras 400C-30 e 350C-30, apenas o dubleto característico da fase superparamagnética é formado, indicando que a quantidade de partículas desbloqueadas é muito maior que a quantidade de partículas bloqueadas. Tais resultados corroboram com os resultados relatados anteriormente nas análises de MET, DRX e VSM. A Tabela 11.14 mostra os valores dos Parâmetros Mössbauer para cada amostra de FN. Como não foi possível separar as contribuições dos sítios A e B, devido ao tamanho bastante reduzido das partículas, também não foi possível determinar o grau de inversão de cada amostra.

Gráfico 11.28 - Espectros Mössbauer das amostras de FN onde (a) 500C-30, (b) 450C-30, (c) 400C-30 e (d) 350C-30



Fonte: elaborada pelo autor

Tabela 11.14 - Parâmetros Mössbauer das amostras de FN

Amostra	Ajuste	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	A(%)
500C-30	Sexteto (verde)	0,31	0,00	100
450C-30	Sexteto (verde)	0,34	0,00	79,6
	Dubleto (azul)	0,30	0,75	20,4
400C-30	Dubleto (azul)	0,34	0,73	100
350C-30	Dubleto (azul)	0,34	0,88	100

Legenda: δ - desvio isomérico, Δ - desdobramento quadrupolar e A - área do subespectro

Fonte: elaborada pelo autor

5 CONCLUSÃO

A partir dos resultados deste trabalho, pode-se concluir que:

O método sol-gel protéico, que usa gelatina como precursor orgânico, é eficiente como método de preparação de nanopartículas superparamagnéticas, além de ter se mostrado uma rota de síntese rápida, simples de realizar e de baixo custo.

O forno RTP de lâmpadas halógenas também se mostrou eficiente na produção de nanopartículas superparamagnéticas, além de ter se mostrado um equipamento de fácil manuseio, manutenção fácil e de baixo custo, e consumo reduzido de energia elétrica por conta do tempo reduzido de calcinação. As lâmpadas halógenas tiveram uma vida média que superaram as expectativas, além de serem baratas e de fácil manusear.

Foram produzidas amostras com grande quantidade de partículas desbloqueadas (amostras com caráter superparamagnético acentuado) de ambas as ferritas.

Para as amostras que receberam menores quantidades de calor, em geral foram observadas partículas menores e com maior microdeformação, maior microtensão e maior densidade de energia de deformação.

Para as amostras que receberam maiores quantidades de calor, em geral foram observadas partículas maiores e com menor microdeformação, menor microtensão e menor densidade de energia de deformação.

Amostras fortemente superparamagnéticas possuíam o tamanho médio de partícula com valor próximo ao tamanho médio de cristalito. Já amostras com o superparamagnetismo mais fraco, possuíam o tamanho de partícula maior que o tamanho médio de cristalito, indicando que essas partículas eram formadas por mais de um cristalito.

A magnetização de saturação aumentou com o aumento do tamanho de partícula.

A magnetização remanente aumentou com o aumento do tamanho de partícula.

A coercividade aumentou com o aumento do tamanho de partícula.

A constante de anisotropia aumentou com o aumento do tamanho de partícula.

A magnetização de saturação diminuiu com o aumento da microdeformação.

A magnetização remanente diminuiu com o aumento da microdeformação.

A coercividade diminuiu com o aumento da microdeformação.

A constante de anisotropia diminuiu com o aumento da microdeformação.

As amostras de ferrita de cobalto possuíam magnetização de saturação maior que as amostras de ferrita de níquel.

A camada desordenada que se formou na superfície das nanopartículas influenciou na redução da magnetização de saturação. A influência dessa camada desordenada se reduz à medida que as partículas crescem. Isso se deve ao fato de que partículas grandes têm efeitos de superfície enfraquecidos.

Amostras de ambas as ferritas com tamanho médio de partícula abaixo de 8 nm, são superparamagnéticas a temperatura ambiente. Para as amostras que foram feitas medidas de FC/ZFC, a temperatura de bloqueio ficou próxima de 160 K.

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Fazer um estudo comparativo das propriedades magnéticas desses materiais produzidos por rotas de sínteses diferentes.

Fazer um estudo comparativo das propriedades magnéticas desses materiais produzidos por fornos diferentes.

Trocar o tubo de alumina, que guarda a amostra durante a calcinação, por um tubo transparente de quartzo para que o calor chegue mais facilmente até a amostra e assim se possa reduzir o tempo de calcinação. Verificar se isso provoca melhoras consideráveis nas propriedades estruturais e magnéticas desses materiais.

Produzir um sistema de refrigeração mais eficiente para o forno de lâmpadas halógenas para que assim seja reduzido o fornecimento de energia extra para a amostra.

Realizar medidas de espectroscopia Mössbauer a baixa temperatura e medidas de difração de nêutrons para medir o grau de inversão das ferritas.

REFERÊNCIAS

- ALBINATI, A., WILLIS, B. T. M. **The Rietveld Method and X-ray Powder Diffraction.** Journal of Applied Crystallography, 15, p. 361-374, 1982. <https://doi.org/10.1107/S0021889882012187>, acessado em 26/09/2022.
- ALI, M. B., MAALM, K. E., MOUSSAOUI, H. E., MOUNKACHI, O., HAMEDOUN, M., MASROUR, R., HLIL, E. K., BENYOUSSEF, A. **Effect of zinc concentration on the structural and magnetic properties of mixed Co-Zn ferrites nanoparticles synthesized by sol/gel method.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 398, p. 20-25, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.08.097>, acessado em 26/09/2022.
- AZRIA, D., BLANQUER, S., VERDIER, J. M., BELAMIE, E. **Nanoparticle as contrast agents for brain nuclear magnetic resonance imaging in Alzheimer's disease diagnosis.** Journal of Materials Chemistry B, 35, p. 1-58, 2017. <https://doi.org/10.1039/C7TB01599B>, acessado em 26/09/2022.
- BABIĆ-STOJIĆ, B., JOKANOVIĆ, V., MILIVOJEVIĆ, D., JAGLIČIĆ, Z., MAKOVEC, D., JOVIĆ, N., MARINOVIĆ-CINCOVIĆ, M. **Magnetic and structural studies of CoFe₂O₄ nanoparticles suspended in an organic liquid.** Journal of Nanomaterials, 2013, p. 11-21, 2013. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/741036>, acessado em 26/09/2022.
- BATISTA, A. M. L, MIRANDA, M. A. R., MARTINS, F. I. C. C., SANTOS, C. M., SASAKI, J. M. **Synthesis of cerium oxide (CeO₂) by co-precipitation for application as a reference material for X-ray powder diffraction peak widths.** Powder Diffraction, 33(1), p. 21-25, 2018. <https://doi.org/10.1017/S0885715617001208>, acessado em 26/09/2022.
- BODKER, G., MORUP, S., LINDEROTH, S. **Surface Effects in Metallic Iron Nanoparticles.** Physical Review Letters, 72, p. 282-285, 1994. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.72.282>, acessado em 26/09/2022.
- BRAGG, W. H.; BRAGG, W. L. **The reflection of x-rays by crystals.** The Royal Society Publishing, 88, 605, p. 428-438, 1913. <https://doi.org/10.1098/rspa.1913.0040>, acessado em 26/09/2022.
- BRAGG, W. H. **The Structure of Magnetite and the Spinel.** Nature, 95(2386), p. 561-561, 1915. <https://doi.org/10.1038/095561a0>, acessado em 26/09/2022.
- BURTON, A. W.; ONG, K.; REA, T.; CHAN, I. Y. **On the estimation of average crystallite size of zeolites from the scherrer equation: a critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems.** Microporous and Mesoporous Materials, 117(1-2), p. 75-90, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.06.010>, acessado em 26/09/2022.
- CALLISTER JR, W. D., RETHWISCH, D. G. **Fundamentals of Materials Science and Engineering. An Integrated Approach.** EUA, 5ª edição, 2015.

CARVALHO, J. A. **Construção de um Forno Tubular Rotativo utilizando Lâmpadas Halógenas para a síntese de nanopartículas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, 2011.

CHAUDHURI, R. G., PARIA, S. **Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications**. *Chemical Reviews*, 112(4), p. 2373-2433, 2012. <https://doi.org/10.1021/cr100449n>, acessado em 26/09/2022.

CHEETHAM, A. K., TAYLOR, J. C. **Profile Analysis of Powder Neutron Diffraction Data: Its Scope, Limitations, and Applications in Solid State Chemistry**. *Journal of Solid State Chemistry*, 21, p. 253-275, 1977. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(77\)90203-1](https://doi.org/10.1016/0022-4596(77)90203-1), acessado em 26/09/2022.

CHEN, J. P., SORENSEN, C.M., KLABUNDE, K. J., HADJIPANAYIS, G. C., DEVLIN, E., KOSTIKAS, A. **Size-dependent magnetic properties of MnFe₂O₄ fine particles synthesized by coprecipitation**. *Physical Review B*, 54, p. 9288-9296, 1996. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.9288>, acessado em 26/09/2022.

CHEN, Y., XIANYU, Y., WANG, Y., ZHANG, X., CHA, R., SUN, J., et al. **One-Step Detection of Pathogens and Viruses: Combining Magnetic Relaxation Switching and Magnetic Separation**. *ACS Nano*, 9(3), p. 3184-3191, 2015. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b00240>, acessado em 26/09/2022.

CHU, K. T., JIN, Z. Q., CHAKKA, V. M., LIU, J. P. **Rapid magnetic hardening by rapid thermal annealing in NdFeB-based nanocomposites**. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38, p. 4009-4014, 2005. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/22/002>, acessado em 26/09/2022.

COEY, J. M. D. **Magnetism and Magnetic Materials**. Cambridge, 2^a edição, 2010.

CORBIERE, T. C. M., RESSNIG, D., GIORDANO, C., ANTONIETTI, M. **Focused radiation heating for controlled high temperature chemistry, exemplified with the preparation of vanadium nitride nanoparticles**. *RSC Advances*, 3, p. 15337-15343, 2013. <https://doi.org/10.1039/C3RA41040D>, acessado em 26/09/2022.

COTTON, F. A., WILKINSON, G. **Advanced Inorganic Chemistry. A Comprehensive Text**. EUA, 3^a edição, 1972.

CULLITY, B. D., GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. EUA, 2^a edição, 2009.

CULLITY, B. D., STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**. EUA, 3^a edição, 2014.

CURIALE, J., GRANADA, M., TROIANI, H. E., SÁNCHEZ, R. D., LEYVA, A. G., SAMWER, K. **Magnetic dead layer in ferromagnetic manganite nanoparticles**. *Applied Physics Letters*, 95, p. 043106(1)-043106(3), 2009. <https://doi.org/10.1063/1.3187538>, acessado em 26/09/2022.

DAI, Q., BERMAN, D., VIRWANI, K., FROMMER, J., JUBERT, P., LAM, M., TOPURIA, T., WAYNE, I., NELSON, A. **Self-Assembled Ferrimagnet-Polymer Composites for Magnetic Recording Media**. *Nano Letters*, 10(8), p. 3216-3221, 2010. <https://doi.org/10.1021/nl1022749>, acessado em 26/09/2022.

DEGEN, T., SADKI, M., BRON, E., KONIG, U., NENERT, G. **The HighScore suit**. *Powder Diffraction*, 29(S2), p. S13-S18, 2014.

DIAS, D. F., SASAKI, J. M. **A study on the limit of application of kinematical theory of X-ray diffraction**. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 235(11), p. 523-531, 2020. <https://doi.org/10.1515/zkri-2020-0035>, acessado em 26/09/2022.

DIAS, D. F. **Síntese e caracterização de nanopartículas de FeCo/(Fe,Co)₃O₄ com acoplamentos magnéticos sintetizadas pelo método sol-gel protéico**. Dissertação (Mestrado em Física). Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, 2015.

DIECKSON, D., BERRY, F. **Mossbauer Spectroscopy**. Cambridge, 2^a edição, 2005.

DE GRAEF, M.; MCHENRY, M. E. **Structure of Materials: An Introduction to Crystallography, Diffraction and Symmetry**. Cambridge, 1^a edição, 2007.

DYAR, M. D., AGRESTI, D. G., SCHAEFER, M. W., GRANT, C. A., SKLUTE, E. C. **Mossbauer Spectroscopy of Earth and Planetary Materials**. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 34, p. 83-125, 2006. <https://doi.org/10.1146/annurev.earth.34.031405.125049>, acessado em 26/09/2022.

ESMAEILNEZHAD, E., VAN, S. L., CHON, B. H., CHOI, H. J., SCHAFFIE, M., GHOLIZADEH, M., RANJBAR, M. **An experimental study on enhanced oil recovery utilizing nanoparticle ferrofluid through application of magnetic field**. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 58, p. 319-327, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.09.044>, acessado em 26/09/2022.

ESTEVANATO, L. L., SILVA, J., FALQUEIRO, A., MOSINIEWICZ-SZABLEWSKA, E., SUCHOCKI, P., TEDESCO, A., et al. (2012). **Co-nanoencapsulation of magnetic nanoparticles and selol for breast tumor treatment: in vitro evaluation of cytotoxicity and magnetohyperthermia efficacy**. *Internacional Journal of Nanomedicine*, 7, p. 5287-5299, 2012. <https://dx.doi.org/10.2147%2FIJN.S35279>, acessado em 26/09/2022.

FONER, S. **Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer**. *The Review of Scientific Instruments*, 30(7), p. 548-557, 1959. <https://doi.org/10.1063/1.1716679>, acessado em 26/09/2022.

GETZLAFF, M. **Fundamentals of Magnetismo**. Nova Iorque, 1^a edição, 2008.

GOLDMAN, A. **Modern Ferrite Technology**. Pittsburgh, 2^a Edição, 2005.

GOMES, J. A., SOUSA, M. H., TOURINHO, F. A., FILHO, J. M., ITRI, R., DEPEYROT, J., **Rietveld structure refinement of the cation distribution in ferrite fine particles studied by X-ray powder diffraction**. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 289, p. 184-187, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.11.053>, acessado em 27/09/2022.

- GONÇALVES, N. S., CARVALHO, J. A., LIMA, Z. M., SASAKI, J. M. **Size-strain study of NiO nanoparticle by X-ray powder diffraction line broadening.** *Materials Letters*, 72, p. 36-38, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.12.046>, acessado em 27/09/2022.
- GONÇALVES, N. S. **Síntese e caracterização de nanopartículas de ferritas de níquel e de cobalto preparadas pelo método sol-gel protéico.** Tese (Doutorado em Física). Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.
- GREENWOOD, N. N., GIBB, T. C. **Mössbauer Spectroscopy.** Londres, 1ª edição, 1971.
- GRIGOROVA, M., BLYTHE, H. J., BLASKOV, V., RUSANOV, V., PETKOV, V., MASHEVA, V., NIHTIANOVA, D., MARTINEZ, L. M., MUÑOZ, J. S., MIKHOV, M. **Magnetic properties and Mossbauer spectra of nanosized CoFe₂O₄ powders.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 183(1-2), p. 163-172, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(97\)01031-7](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(97)01031-7), acessado em 27/09/2022.
- GUPTA, N., JAIN, P., RANA, R., SHRIVASTAVA, S. **Current Development in Synthesis and Characterization of Nickel Ferrite Nanoparticle.** *Materials Today: Proceedings*, 4(2A), p. 342-349, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.01.031>, acessado em 27/09/2022.
- HALDER, N. C., WAGNER, C. N. J. **Separation of particle size and lattice strain in integral breadth measurements.** *Acta Crystallographica*, 20, p. 312-313, 1966. <https://doi.org/10.1107/S0365110X66000628>, acessado em 27/09/2022.
- HAUSSÜHL, S. **Physical Properties of Crystals. An Introduction.** Alemanha, 1ª edição, 2007.
- HILL, R. J., HOWARD, C. J. **Quantitative Phase Analysis from Neutron Powder Diffraction Data Using the Rietveld Method.** *Journal of Applied Crystallography*, 20, p. 467-474, 1987. <https://doi.org/10.1107/S0021889887086199>, acessado em 27/09/2022.
- HU, G., CHOI, J. H., EOM, C.B., SUZUKI, Y. **Strain Tuned Magnetic Properties of Epitaxial Cobalt Ferrite Thin Films.** *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 603, p. 201-206, 2000. <https://doi.org/10.1557/PROC-603-201>, acessado em 27/09/2022.
- JAMES, R. W. **The Crystalline State - vol. II: The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays.** Londres, 1ª edição, 1962.
- JEONG, U.; TENG, X.; WANG, Y.; YANG, H.; XIA, Y. **Superparamagnetic Colloids: Controlled Synthesis and Niche Applications.** *Advanced Materials*, 19(1), p. 33-60, 2007. <https://doi.org/10.1002/adma.200600674>, acessado em 27/09/2022.
- JILES, D. **Introduction to Magnetism and Magnetic Materials.** Nova Deli, 1ª edição, 1991.
- JIN, Z. Q., LIU, J. P. **Rapid thermal processing of magnetic materials.** *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39, p. R227-R244, 2006. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/14/R01>, acessado em 27/09/2022.

- JUNIOR, E. S. A. **Incorporação de Nanopartículas de Ferrita de Cobalto (CoFe₂O₄) em Resina Epoxídica para a Obtenção de Nanocompósitos**. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás, 2016.
- JUNIOR, J. V. **Síntese por Sol-Gel de Ferrita de Cobalto e sua Caracterização Microestrutural e de Propriedades Magnéticas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.
- KALE, A., GUBBALA, S., MISRA, R. D. K. **Magnetic behavior of nanocrystalline nickel ferrite synthesized by the reverse micelle technique**. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 277, p. 350-358, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2003.11.015>, acessado em 27/09/2022.
- KHURSHID, R., ALI, F., AFZAL, A., ALI, Z., QURESHI, M. T. **Polyol-Mediated Coprecipitation and Aminosilane Grafting of Superparamagnetic, Spinel ZnFe₂O₄ Nanoparticles for Room-Temperature Ethanol Sensors**. *Journal of The Electrochemical Society*, 166(4), p. B258–B265, 2019. <https://doi.org/10.1149/2.1021904jes>, acessado em 27/09/2022.
- KISTNER, O. C., SUNYAR, A. W. **Evidence for Quadrupole Interactions of Fe^{57m}, and Influence of Chemical Binding on Nuclear Gamma-Ray Energy**. *Physical Review Letters*, 4(8), p. 412-415, 1960. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.4.412>, acessado em 27/09/2022.
- KNOBEL, M., NUNES, W. C., SOCOLOVSKY, L. M., DE BIASI, E., VARGAS, J. M., DENARDIN, J. C. **Superparamagnetism and Other Magnetic Features in Granular Materials: A Review on Ideal and Real Systems**. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8, p. 2836-2857, 2008. <https://doi.org/10.1166/jnn.2008.15348>, acessado em 27/09/2022.
- KODAMA, R. H., BERKOWITZ, A. E. **Atomic-scale magnetic modeling of oxide nanoparticles**. *Physical Review B*, 59, p. 6321-6336, 1999. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.6321>, acessado em 27/09/2022.
- KUMAR, L., KAR, M. **Effect of Annealing Temperature and Preparation Condition on Magnetic Anisotropy in Nanocrystalline Cobalt Ferrite**. *IEEE Transactions on Magnetics*, 47(10), p. 3645-3648, 2011. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2011.2151841>, acessado em 27/09/2022.
- LANGFORD J. I., WILSON, A. J. C. **Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size**. *Journal of Applied Crystallography*, 11, p. 102-113, 1978. <https://doi.org/10.1107/S0021889878012844>, acessado em 27/09/2022.
- LANDOLT-BÖRNSTEIN. **Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology**. Group III: Crystal and Solid State Physics. Low Frequency Properties of Dielectric Crystals. Second and Higher Order Elastic Constants. Alemanha, Vol. 29, 2008.
- LARSON, R., FARBER, B. **Estatística Aplicada**. São Paulo, 6ª edição, 2016.

LASHERAS, X., INSAUSTI, M., MURO, I. G., GARAIO, E., PLAZAOLA, F., MOROS, M., MATTEIS, L., FUENTE, J. M., LEZAMA, L. **Chemical Synthesis and Magnetic Properties of Monodisperse Nickel Ferrite Nanoparticles for Biomedical Applications**. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(6), p. 3492-3500, 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b10216>, acessado em 27/09/2022.

LEE, J. G., PARK, J. Y., KIM, C. S. **Growth of ultra-fine cobalt ferrite particles by a sol-gel method and their magnetic properties**. *Journal of Materials Science*, 33, p. 3965-3968, 1998. <https://doi.org/10.1023/A:1004696729673>, acessado em 27/09/2022.

LIENHARD IV, J. H., LIENHARD V, J. H. **A Heat Transfer Textbook**. EUA, 3^a edição, 2006.

LI, J., ZHANG, Y., TO, S., YOU, L., SUN, Y. **Effect of Nanowire Number, Diameter, and Doping Density on Nano-FET Biosensor Sensitivity**. *ACS Nano*, 5(8), p. 6661-6668, 2011. <https://doi.org/10.1021/nn202182p>, acessado em 27/09/2022.

LIMA, E. S. **Nanopartículas de ferrita de zinco via modificação do método de coprecipitação: estudo do glicerol como direcionador estrutural e morfológico**. Tese (Doutorado em Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

LIU, C., ZOU, B., RONDINONE, A. J., ZHANG, Z. J. **Chemical control of superparamagnetic properties of magnesium and cobalt spinel ferrite nanoparticles through atomic level magnetic couplings**. *Journal American Chemical Society*. 122, p. 6263-6267, 2000. <https://doi.org/10.1021/ja000784g>, acessado em 27/09/2022.

LUAN, X., QIN, H., LIU, F., DAI, Z., YI, Y., LI, Q. **The Mechanical Properties and Elastic Anisotropies of Cubic Ni₃Al from First Principles Calculations**. *Crystals*, 8(8), p. 307-317, 2018. <https://doi.org/10.3390/cryst8080307>, acessado em 27/09/2022.

LU, A. H., SALABAS, E. L., SCHÜT, F. **Magnetic nanoparticle: synthesis, protection, functionalization and application**. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(8), p. 1222-1244, 2007. <https://doi.org/10.1002/anie.200602866>, acessado em 27/09/2022.

MAAZ, K., USMAN, M., KARIM, S., MUMTAZ, A., HASANAIN, S. K., BERTINO, M. F. **Magnetic response of core-shell cobalt ferrite nanoparticles at low temperature**. *Journal of Applied Physics*, 105(11), p. 113917.1 - 113917.5, 2009. <https://doi.org/10.1063/1.3139293>, acessado em 27/09/2022.

MACHADO, F.L.A., SOARES, J. M., CONCEIÇÃO, O. L. A., CHOI, E. S., BALICAS, L. **Magnetic properties of the nanocomposite CoFe₂O₄/FeCo-FeO at a high H/T regime**. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 424, p. 323-326, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.10.079>, acessado em 27/09/2022.

MACKEN, D., SCULLION, P., DUDDY, K. **Rapid thermal processing of sendust for magnetic recoding applications**. *Journal of Applied Physics*, 87-9, p. 6517-6519, 2000. <https://doi.org/10.1063/1.372756>, acessado em 27/09/2022.

- MACKIE, P. E.; YOUNG, R. A., **Profile-fitting-structure-refinement applied with X-ray powder data.** Acta Crystallographica, A31, p. S198-S204, 1975.
- MADDOCK, A. **Mosbauer Spectroscopy. Principles and Applications of the Techniques.** Cambridge, 1^a Edição, 1997.
- MAIA, A. O. G., MENESES, C. T., MENEZES, A. S., FLORES, W. H., MELO, D. M. A., SASAKI, J. M. **Synthesis and X-ray structural characterization of NiO nanoparticle obtained through gelatin.** Journal of Non-Crystalline Solids, 352, p. 3279-3733, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.03.103>, acessado em 27/09/2022.
- MALIK, R., ANNAPOORNI, S., LAMBA, S., REDDY, V. R., GUPTA, A., SHARMA, P., INOUE, A. **Mössbauer and magnetic studies in nickel ferrite nanoparticles: Effect of size distribution.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 322, p. 3742-3747, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.07.019>, acessado em 27/09/2022.
- MANIAMMAL, K., MADHU, G., BIJU, V. **X-ray diffraction line profile analysis of nanostructured nickel oxide: Shape factor and convolution of crystallite size and microstrain.** Physica E, 85, p. 214-222, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2016.08.035>, acessado em 27/09/2022.
- MANOVA, E., KUNEV, B., PANEVA, D., MITOV, I., PETROV, L. **Mechano-Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties of Nanoparticles of Cobalt Ferrite, CoFe₂O₄.** Chemistry of Materials, 16, p. 5689-5696, 2004. <https://doi.org/10.1021/cm049189u>, acessado em 27/09/2022.
- MASTAI, I. **Advances in Crystallization Process.** Croácia, 1^a Edição, 2012.
- MENEZES, J. C. A., MACÊDO, M. A., JUNIOR, E. A. S. **Filmes Finos de LiMn₂O₄ via Processo Sol-Gel Protéico.** Scientia Plena, 1(1), p. 23-29, 2005. <https://www.scientiaplena.org.br/sp/article/view/561>, acessado em 27/09/2022.
- MIRANDA, M. A. R., SASAKI, J. M. **The limit of application of the Scherrer equation.** Acta Crystallographica - Section A - Foundations Advances, A74, p. 54-65, 2018. <https://doi.org/10.1107/S2053273317014929>, acessado em 27/09/2022.
- MOONEY, K. E., NELSON, J.A., WAGNER, M. J. **Superparamagnetic Cobalt Ferrite Nanocrystals Synthesized by Alkalide Reduction.** Chemistry of Materials, 16, p. 3155-3161, 2004. <https://doi.org/10.1021/cm040012+>, acessado em 27/09/2022.
- MORRISH, A. H. **The Physical Principles of Magnetism.** Nova Iorque, 2^a edição, 2001.
- MUNIZ, F. T. L., MIRANDA, M. A. R., SANTOS, C. M., SASAKI, J. M. **The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction.** Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances, A72, p. 385-390, 2016. <https://doi.org/10.1107/S205327331600365X>, acessado em 27/09/2022.

NABIYOUNI, G., FESHARAKI, M. J., MOZAFARI, M., AMIGHIAN, J. **Characterization and Magnetic Properties of Nickel Ferrite Nanoparticles Prepared by Ball Milling Technique.** Chinese Physics Letters, 27, 12, p. 126401/1-126401/4, 2010. <https://doi.org/10.1088/0256-307X/27/12/126401>, acessado em 27/09/2022.

NASERI, G., SAION, E. B., KAMALI, A. **An Overview on Nanocrystalline ZnFe₂O₄, MnFe₂O₄, and CoFe₂O₄ Synthesized by a Thermal Treatment Method.** ISRN Nanotechnology, 2012, Article ID 604241, p. 1-11, 2012. <https://doi.org/10.5402/2012/604241>, acessado em 27/09/2022.

NATH, D., SINGH, F., DAS, R. **X-ray diffraction analysis by Williamson-Hall, Halder-Wagner and Size-Strain Plot methods of CdSe nanoparticle - a comparative study.** Materials Chemistry and Physics, 239, p. 1-9, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122021>, acessado em 27/09/2022.

NISHIKAWA, S. **Structure of Some Crystals of Spinel Group.** Proceedings of the Tokyo Mathematico-Physical Society 2nd Series, 8(7), p. 199-209, 1915. https://doi.org/10.11429/ptmps1907.8.7_199, acessado em 27/09/2022.

NOGEIRA, N. A. S. **Síntese, caracterização e aplicação de nanopartículas de NiFe₂O₄ produzida via método sol-gel protéico.** Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais). Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.

NYE, J. F. **Physical Properties of Crystals. Their Representation by Tensors and Matrices.** Nova Iorque, 20^a edição, 2006.

O'HANDLEY, R. C. **Modern Magnetic Materials. Principles and Applications.** EUA, 2^a edição, 2000.

PACAKOVA, B., KUBICHOVA, S., REZNICKOVA, A., NIZNASKY, D., VEJPRAVOVA, J. **Spinel Ferrite Nanoparticles: Correlation of Structure and Magnetism.** Magnetic Spinels - Synthesis, Properties and Applications, Editora InTech Open, p. 1-7, 2017. <https://dx.doi.org/10.5772/66074>, acessado em 27/09/2022.

PAIVA, J. A. C., **Spectroscopy studies of NiFe₂O₄ nanosized powders obtained using coconut water.** Journal of Alloys and Compounds, 485(1-2), p. 637-641, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.06.052>, acessado em 27/09/2022.

RAFFERTY, A., PRESCOTT, T., BRABAZON, D. **Sintering behaviour of cobalt ferrite ceramic.** Ceramics International, 34, p. 15-21, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.07.012>, acessado em 27/09/2022.

RAJENDRAN, M., PULLAR, R. C., BHATTACHARYA, A. K., DAS, D., CHINTALAPUDI, S. N., MAJUMDAR, C. K. **Magnetic properties of nanocrystalline CoFe₂O₄ powders prepared at room temperature: variation with crystallite size.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 232, p.71-83, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(01\)00151-2](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(01)00151-2), acessado em 27/09/2022.

REIMER, L., KOHL, H. **Transmission Electron Microscopy. Physics of Image Formation**. Nova Iorque, 5^a edição, 2008.

RIERA, A. M., POURROY, G., POIX, P. **A new metal-spinel composite (Fe_{0.2}Co_{0.8})_{0.8}[Fe_{2.38}Co_{0.62}O₄]: behaviour under vacuum**. Journal of Alloys and Compounds, 202, p. 113-116, 1993. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(93\)90527-T](https://doi.org/10.1016/0925-8388(93)90527-T), acessado em 27/09/2022.

RIETVELD, H. M. **Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement**. Acta Crystallographica, 22(1), p. 151-152, 1967. <https://doi.org/10.1107/S0365110X67000234>, acessado em 27/09/2022.

RIETVELD, H. M. **A profile refinement method for nuclear and magnetic structures**. Journal of Applied Crystallography, 2, p. 65-71, 1969. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>, acessado em 27/09/2022.

RIETVELD, H. M. **The Rietveld Method - A Historical Perspective**. Australian Journal of Physics, 41(2), p. 113-116, 1988. <https://doi.org/10.1071/PH880113>, acessado em 27/09/2022.

RÖNTGEN, W. C. **On a new kind of rays**. Nature, 53, p. 274-276, 1896. <https://doi.org/10.1126/science.3.59.227>, acessado em 27/09/2022.

SAGADEVAN, S., CHOWDHURY, Z. Z., RAFIQUE, R. F. **Preparation and Characterization of Nickel ferrite Nanoparticles via Co-precipitation Method**. Materials Research, 21(2), p. 1-5, 2018. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0533>, acessado em 27/09/2022.

SAJJIA, M., OUBAHA, M., PRESCOTT, T., OLABI, A. G. **Development of cobalt ferrite powder preparation employing the sol-gel technique and its structural characterization**. Journal of Alloys and Compounds, 506, p. 400-406, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.07.015>, acessado em 27/09/2022.

SAJJIA, M., OUBAHA, M., PRESCOTT, T., OLABI, A. G. **Developments of cobalt ferrite nanoparticles prepared by the sol-gel process**. Ceramics Internacional, 40, p. 1147-1154, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.06.116>, acessado em 27/09/2022.

SARKAR, S., DAS, R. **Synthesis of Silver Nano-cubes and Study of Their Elastic Properties Using X-Ray Diffraction Line Broadening**. Journal of Nondestructive Evaluation, 38(9), p. 9-16, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10921-018-0549-2>, acessado em 27/09/2022.

SCHERRER, P. **Bestimmung der inneren struktur und der gröÙe von kolloidteilchen mittels röntgenstrahlen**. Kolloidchemie Ein Lehrbuch, Chemische Technologie in Einzeldarstellungen. Springer, Berlin, Heidelberg, 2, p. 98-100, 1918. https://doi.org/10.1007/978-3-662-33915-2_7, acessado em 27/09/2022.

SHARMA, V. K., KLINGELHOFER, G., NISHIDA, T. **Mossbauer Spectroscopy. Applications in Chemistry, Biology and Nanotechnology**. EUA, 1^a edição, 2013.

SEN, S. K., BARMAN, U. C., MANIR, M. S., MONDAL, P., DUTTA, S., PAUL, M., CHOWDHURY, M. A. M., HAKIM, M. A. **X-ray peak profile analysis of pure and Dy-doped α -MoO₃ nanobelts using Debye-Scherrer, Williamson-Hall and Halder-Wagner methods**. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 11(2), p. 1-10, 2020. <https://doi.org/10.1088/2043-6254/ab8732>, acessado em 27/09/2022.

SEPELÁK, V., BERGMANN, I., INDRIS, S., HEITJANS, P., BECKER, K. D. **Crystallite size dependent cation distribution in nanostructured spinels studied by NMR, Mössbauer spectroscopy and XPS**. *National Metallurgical Laboratory, Income-2008*, p. 71-75, 2008. https://eprints.nmlindia.org/5019/1/71-75_Germany03_Sepelak.dot.pdf, acessado em 27/09/2022.

SHENKER, H. **Magnetic Anisotropy of Cobalt Ferrite (Co_{1.01}Fe_{2.00}O_{3.62}) and Nickel Cobalt Ferrite (Ni_{0.72}Fe_{0.20}Co_{0.08}Fe₂O₄)**. *Physical Review*, 107(5), p. 1246-1249, 1957. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.107.1246>, acessado em 27/09/2022.

SNOKE, D. W. **Solid State Physics. Essential Concepts**. Cambridge, 2^a edição, 2020.

SPALDIN, N. A. **Magnetic Materials. Fundamentals and Applications**. Cambridge, 2^a edição, 2010.

STOKES, A. R., WILSON, A. J. C. **The diffraction of X-rays by distorted crystal aggregates - I**. *Proceedings of the Physical Society*, 56(3), p. 174-181, 1944. <https://doi.org/10.1088/0959-5309/56/3/303>, acessado em 27/09/2022.

SZLACHETKA, I. O. **Multifuncionalização de nanopartículas de CoFe₂O₄ pela Incorporação da Prata na sua Superfície: Síntese e Caracterização**. Dissertação (Mestrado em Física). Instituto de Física da Universidade de Brasília, 2015.

THOMPSON, P., COX, D. E., HASTINGS, J. B. **Rietveld Refinement of Debye-Scherrer Synchrotron X-ray Data from Al₂O₃**. *Journal of Applied Crystallography*, 20, p. 79-83, 1987. <https://doi.org/10.1107/S0021889887087090>, acessado em 27/09/2022.

TOBY, B. H. **EXPGUI, a graphical user interface for GSAS**. *Journal of Applied Crystallography*, 34, p. 210-213, 2001. <https://doi.org/10.1107/S0021889801002242>, acessado em 27/09/2022.

TOBY, B. H. **R factors in Rietveld analysis: how good is good enough?** *Powder Diffraction*, 21, p. 67-70, 2006. <https://doi.org/10.1154/1.2179804>, acessado em 27/09/2022.

TSUKIMURA, K.; SASAKI, S.; KIMIZUKA, N. **Cation distributions in nickel ferrites**. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers, Brief Communications & Review Papers*, 36, p. 3609-3612, 1997. <https://doi.org/10.1143/JJAP.36.3609>, acessado em 27/09/2022.

TUNG, L. D., KOLESNICHENKO, V., CARANTU, D., CHOU, N. H., O'CONNOR, C. J., SPINU, L. **Magnetic properties of ultrafine cobalt ferrite particles**. *Journal of Applied Physics*, 93 (10), p. 7486-7488, 2003. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1540145>, acessado em 27/09/2022.

VALENZUELA, R. **Chemistry of Solid State Materials: Magnetic Ceramics**. Nova Iorque, 1ª Edição, 1994.

VÁZQUEZ-VÁZQUEZ, C., LÓPEZ-QUINTELA, M. A., BUJÁN-NÚÑES, M. C., RIVAS, J. **Finite size and surface effects on the magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles**. *Journal of Nanoparticle Research*, 13, p. 1663-1676, 2011. <https://doi.org/10.1007/s11051-010-9920-7>, acessado em 27/09/2022.

VEISEH, O., GUNN, J., ZHANG, M. **Design and fabrication of magnetic nanoparticles for targeted drug delivery and imaging**. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 62(3), p. 284-304, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2009.11.002>, acessado em 27/09/2022.

WASEDA, Y., MATSUBARA, E., SHINODA, K. **X-Ray Diffraction Crystallography. Introduction, Examples and Solved Problems**. Alemanha, 1ª edição, 2011.

WILES, D. B., YOUNG, R. A., **A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns**. *Journal of Applied Crystallography*, 14, p. 149-151, 1981. <https://doi.org/10.1107/S0021889881008996>, acessado em 27/09/2022.

WILLIAMS, D. B., CARTER, C. B. **Transmission Electron Microscopy. A Textbook for Materials Science. Part 1: Basics**. Nova Iorque, 2ª edição, 2009.

WU, H., LIU, G., WANG, X., ZHANG, J., CHEN, Y., SHI, J., YANG, H., HU, H., YANG, S. **Solvothermal synthesis of cobalt ferrite nanoparticles loaded on multiwalled carbon nanotubes for magnetic resonance imaging and drug delivery**. *Acta Biomaterialia*, 7, p. 3496-3504, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.05.031>, acessado em 27/09/2022.

YANO, K., NANDWANA, V., POUDYAL, N., RONG, C. B., LIU, J. P. **Rapid thermal annealing of FePt nanoparticles**. *Journal of Applied Physics*, 104, p. 013918.1-013918.4, 2008. <https://doi.org/10.1063/1.2953078>, acessado em 27/09/2022.

YITZHAK, M. **Advances in Crystallization Process**. Croácia, 1ª Edição, 2012.

YOUNG, R. A. **The Rietveld Method**. Oxford, 1ª edição, 2002.

ZACHARIASEN, W. H. **Theory of X-ray Diffraction in Crystals**. Nova Iorque, 1ª edição, 1945.

ZENG, H., SUN, S., SANDSTROM, R. L., MURRAY, C. B. **Chemical ordering of FePt nanoparticle self-assemblies by rapid thermal annealing**. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 266, p. 227-232, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(03\)00482-7](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(03)00482-7), acessado em 27/09/2022.

ZHANG, J. M., ZHANG, Y., XU, K. W., JI, V. **Young's modulus surface Poisson's ratio curve for cubic metals**. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68, p. 503-510, 2007. <https://doi.org/10.1007/s10870-008-9370-6>, acessado em 27/09/2022.

ANEXO A - ARTIGO PUBLICADO

Os resultados contidos nesta tese, sobre a ferrita de cobalto, foram publicados no seguinte artigo: **Synthesis of CoFe_2O_4 superparamagnetic nanoparticles using a rapid thermal processing furnace with halogen lamps**. Esse artigo foi publicado na revista *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 99, p. 527-533, 2021. <https://doi.org/10.1007/s10971-021-05589-9>, acessado em 27/09/2022.

Journal of Sol-Gel Science and Technology (2021) 99:527–533
<https://doi.org/10.1007/s10971-021-05589-9>

ORIGINAL PAPER: NANO-STRUCTURED MATERIALS (PARTICLES, FIBERS, COLLOIDS, COMPOSITES, ETC.)



Synthesis of CoFe_2O_4 superparamagnetic nanoparticles using a rapid thermal processing furnace with halogen lamps

André de Oliveira Girão Maia^{1,2} · Francisco Gilvane Sampaio Oliveira¹ · Carlos Henrique Nascimento Cordeiro³ · Edwalder Silva Teixeira¹ · Erandir Brasil da Silva · João Maria Soares^{3,4} · Igor Frota de Vasconcelos^{1,5} · José Marcos Sasaki^{1,6} · Thomas Dumelow^{3,4}

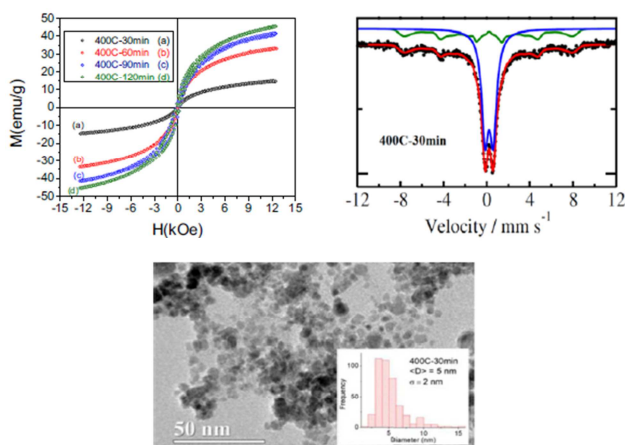
Received: 10 March 2021 / Accepted: 4 July 2021 / Published online: 11 August 2021

© The Author(s), under exclusive licence to Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2021

Abstract

This work deals with the synthesis of superparamagnetic cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles, via a sol-gel method that uses gelatin as an organic precursor and a rapid thermal processing furnace with halogen lamps as a heat source. TEM, HRTEM, XRD, VSM and Mössbauer spectroscopy measurements were performed, at room temperature, to characterize the samples. Nanoparticles with an average size of 5–10 nm and microstrain of the order of 10^{-4} – 10^{-3} were obtained. Magnetic hardening was also observed with increased nanoparticle size, in addition to an increase in the anisotropy constant, which ranged from 1.7 to $4.7 \cdot 10^6$ erg/cm³. The saturation magnetization decreased with decreasing size due to the formation of a magnetically dead layer on the surface (thickness = 0.6–0.7 nm). The Mössbauer spectra showed an increase in the superparamagnetic phase for samples with smaller nanoparticles and less dispersion.

Graphical Abstract



✉ André de Oliveira Girão Maia
 giraomaia@gmail.com

- Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici - Bloco 729, Fortaleza, CE 60.440-554, Brazil
- Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte, Campus Mossoró, Rua Raimundo Firmino de Oliveira 400, Conj. Ulrick Graaf, Mossoró, RN 59.628-330, Brazil
- Programa de Pós-Graduação em Física, FANAT, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Campus Universitário Central, Setor II, Mossoró, RN 59.610-090, Brazil
- Departamento de Física, FANAT, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Campus Universitário Central, Setor II, Mossoró, RN 59.610-090, Brazil
- Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici - Bloco 729, Fortaleza, CE 60.440-554, Brazil
- Departamento de Física, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici - Bloco 922, Fortaleza, CE 60.440-900, Brazil

Keywords Nanoparticles · Cobalt ferrite · Superparamagnetic · Sol–gel preparation · Halogen lamps furnace

Highlights

- The protein sol–gel method using gelatin is a fast and low-cost process for the production of nanoparticulate powders.
- The use of RTP furnaces in calcination helps to control the energy supplied to the sample.
- The advantages of using halogen lamps in RTP furnaces are low cost, uniform heating, and good temperature control.
- In order to have a superparamagnetic material, it is necessary to produce nanoparticles with a size below a critical size.

Abbreviations

RTP	rapid thermal processing
RTP-HL	halogen lamp RTP systems
Sch	Scherrer's formula
WHP	Williamson–Hall plot
SSP	size–strain plot
XRD	X-ray diffraction
TEM	transmission electron microscopy
HRTEM	high-resolution transmission electron microscopy
VSM	vibrating-sample magnetometry

1 Introduction

The production and control of the size and morphology of nanoparticles are some of the most researched subjects in the scientific community [1–4]. Producing nanoparticles with an increasingly smaller size with a specific shape, using the least amount of energy, are the main objectives [5–7]. Reducing the size of the nanoparticles may allow the appearance of a new magnetic property or reinforce an existing property [4, 8]. One of the ways to achieve this is by controlling the heat supply during synthesis, as heat favors the growth of nanoparticles [5–8]. The use of RTP (rapid thermal processing) systems is highly recommended in these cases as they have high heating rates, thus reducing the calcination time, in addition to having high cooling rates [5, 6, 8–12]. Halogen lamp RTP systems (RTP-HL) can achieve a heating rate of up to hundreds of K/s, while

conventional systems can only reach a few tens of K/min [5]. The advantages of using halogen lamps are: low cost, uniform heating, and good temperature control [5]. RTP systems are also used to control the crystallization of amorphous phases, control phase transitions, reduce strains in the crystalline structure, produce crystallographic texture [5], change coercivity [8, 9, 11], and increase magnetic permeability [12].

Zeng et al. [9] used the RTP technique with halogen lamps, whose heating rate was 200 °C/min, to show that FePt nanoparticles produced in the RTP furnace had greater coercivity than those produced in a conventional furnace. Corbiere et al. [7] produced vanadium nitride nanoparticles using a halogen lamp furnace and whose heating rate was

50 K/min, obtaining nanoparticles smaller than 10 nm. Chu et al. [6] produced nanocomposites with NdFeB and realized that the samples produced in an RTP system, when compared to samples produced in a conventional furnace, showed a reduction in grain size, greater morphological uniformity in addition to an increase in coercivity.

It is known that cobalt ferrite has cubic magnetocrystalline anisotropy, several axes of easy magnetization, reasonable saturation magnetization, positive anisotropy constant, and good mechanical and chemical stability.

Due to these characteristics, it is well suited for the production of permanent and isotropic magnets, magnetic recording, magnetic fluids, guided drug delivery, medical diagnoses, hyperthermia treatment, etc. For this to be possible it is necessary to produce stable particles with a single magnetic domain. It is estimated that to occur the formation of a single domain it is necessary that the particles have a size between 7–10 nm. In form bulk, cobalt ferrite is a hard magnetic material with a Curie temperature around 790 K [1, 3, 4]. Grigorova et al. [1] showed in his work that cobalt ferrite nanoparticles have saturation magnetization ranging from 13–70 emu/g, remanence ranging from 1–23 emu/g, and coercivity ranging from 0.07 to 1.75 kOe. Kumar et al. [3] showed in their work that the saturation magnetization ranged from 2 to 50 emu/g, the remanence ranged from 0.5 to 25 emu/g and coercivity ranged from 0.5 to 1.4 kOe. Rajendran et al. [4] showed in his work that the saturation magnetization ranged from 9 to 49 emu/g, the remanence ranged from 0.55 to 7 emu/g and zero coercivity.

2 Experimental

The samples were prepared by the protein sol-gel method that uses gelatin as an organic precursor [13]. Initially 4.000 g of gelatin was dissolved in 10 mL of distilled water at room temperature. Then 8.000 g of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ was also dissolved in 10 mL of distilled water, at room temperature. The two solutions were then mixed in beaker I. The same sequence was performed with 2.8820 g of $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and 1.4419 g of gelatin and placed in a beaker II. The solutions of beakers I and II were then mixed and subjected to magnetic stirring for 1 h at room temperature.

The final solution was put to dry in a furnace at 100 °C for 48 h. The xerogel formed was macerated and calcined at 400 °C for 30, 60, 90, and 120 min in the RTP furnace with halogen lamps (heating rate: 100 °C/min). Due to a cooling system, the furnace returned to room temperature in ~1 h. The sample calcined was washed with hydrogen peroxide to eliminate the remaining organic matter. Then it was centrifuged and dried in a furnace at 100 °C for 48 h. Finally, X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), vibrating-sample magnetometry (VSM), and Mössbauer spectroscopy measurements were made.

Cobalt ferrite (bulk) has a cubic unit cell, with space group Fd-3m (227) and cell parameters $a = b = c = 0.83919$ nm (ICDD 00-022-1086). Its structure can be inverse spinel or mixed spinel, the latter occurring more frequently [3, 14, 15].

The XRD measurements were performed at room temperature in a PanAlytical diffractometer, model X'Pert Pro (MPD), operated at 40 kV and 40 mA, with a cobalt target ($\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 0.1789$ nm) and hybrid monochromator. The diffraction patterns were obtained in the range 2θ : 10°–100° with 0.013° step and a speed of 100 s per step. The crystalline phases were identified using the X'Pert HighScore Plus 3.0d software. TEM and HRTEM measurements were performed at room temperature in a transmission electron microscope model Jeol (JEM-2100), equipped with EDS, Thermo Scientific. The VSM measurements were performed at room temperature using a vibrating sample magnetometer whose magnetic field ranged from –12 kOe to +12 kOe. The Mössbauer spectra were measured at room temperature in a SEECO Spectrometer, Model W302, with a radioactive source diffused in a rhodium matrix and were adjusted with NORMOS software, using the hyperfine field distribution method.

3 Results and discussion

From the XRD measurements (Fig. 1a), it is observed that the cubic cobalt ferrite phase was formed in all samples. The average size D of the nanoparticles was determined by Scherrer's Formula (Sch) $D = k\lambda/(\beta\cos\theta)$ [16], by a linear fit of the Williamson–Hall Plot (WHP) $\beta\cos\theta/\lambda = k/D + 4\epsilon\sin\theta/\lambda$ [17] and by the linear fit of the Size–Strain Plot (SSP) $(d\beta\cos\theta/\lambda)^2 = (k/D)^2d^2 + 2\pi(\epsilon)^2$ [18]. The microstrain ϵ and its root mean square value, $\langle\epsilon\rangle$, were calculated from linear fits to the WHP and SSP, respectively. As the nanoparticles were approximately spherical in shape, the value chosen for the form factor was $k = 1$ [16]. The value of d (d -spacing) is calculated by Bragg's Law. It can be seen from Table 1 that the size of the nanoparticles increased with increasing calcination time. This is because

the growth of nanoparticles and coalescence are stimulated by the supply of energy. It is also observed that the microstrain oscillated, despite the fact that it was expected to decrease with the increase of the calcination time, since the crystalline structure approaches the ideal with the energy supply [19].

Single-domain particles exhibit superparamagnetic behavior below a certain critical size D_C [15, 19]. For a system of spherical, single-domain and uniaxial nanoparticles, of CoFe_2O_4 , with low size dispersion, the value of D_C is in the range 8–10 nm [4, 15, 20]. In Fig. 1b and c we have the TEM and HRTEM images of samples 400C-30 min and 400C-120 min, respectively, where it is possible to observe the approximately spherical shape of the nanoparticles, with the sample 400C-30 min having a smaller average and less dispersion (smaller standard deviation σ). Through HRTEM images it was possible to visualize crystalline planes and to identify them from the d -

spacing: 0.29 nm (220) and 0.48 nm (111). Figure 2a and Table 1 show that saturation magnetization (M_s), maximum field magnetization (M_{max}), remanent magnetization (M_R) and coercivity (H_C) increased with the increase in the size of the nanoparticles and this increased the number of blocked particles. Consequently, we have a gain in the ferrimagnetic phase for samples with a larger nanoparticle size. By making a fit to the magnetization curve, by the saturation approximation law $M = M_s[1 - 0.0762K^2/(M_s^2H)]$ [21], it was possible to determine the values of M_s and K (anisotropy constant) for each sample. The anisotropy constant, which represents an energy density, increased with increasing average size, since larger nanoparticles have more atoms and thus store more energy due to magnetization. The K value fell in the range $1.7\text{--}4.7 \cdot 10^6$ erg/cm³, which is in line with the results found by Machado et al. [19], Babić-Stojić et al. [22], and Mooney et al. [15]. According to Vázquez-Vázquez et al. [21], magnetic

nanoparticles do not have uniform magnetization, but their magnetization decreases from the center to the surface, and on the surface there is a layer, of thickness t , with zero magnetization, called the dead layer. It is possible to determine the value of this thickness t using the dead layer model $M_s = M_s(\text{bulk})[1 - 6t/\langle D \rangle]$ [21], where $M_s(\text{bulk})$ is the saturation magnetization of a bulk sample and $\langle D \rangle$ is the average size measured by TEM images. Figure 2b shows that $t = 0.6$ nm and $M_s(\text{bulk}) = 89.11$ emu/g, which is in accordance with the results obtained by the TEM measurements in Fig. 1, and those obtained by Vázquez-Vázquez et al. [21] and by Mooney et al. [15]. For samples with the lowest average size values, this layer is responsible for significant reductions in saturation magnetization and maximum field magnetization (see Fig. 2 and Table 1).

Figure 3 shows the ZFC (zero-field cooled) and FC (field cooled) curves of the 400C-30 min sample measured

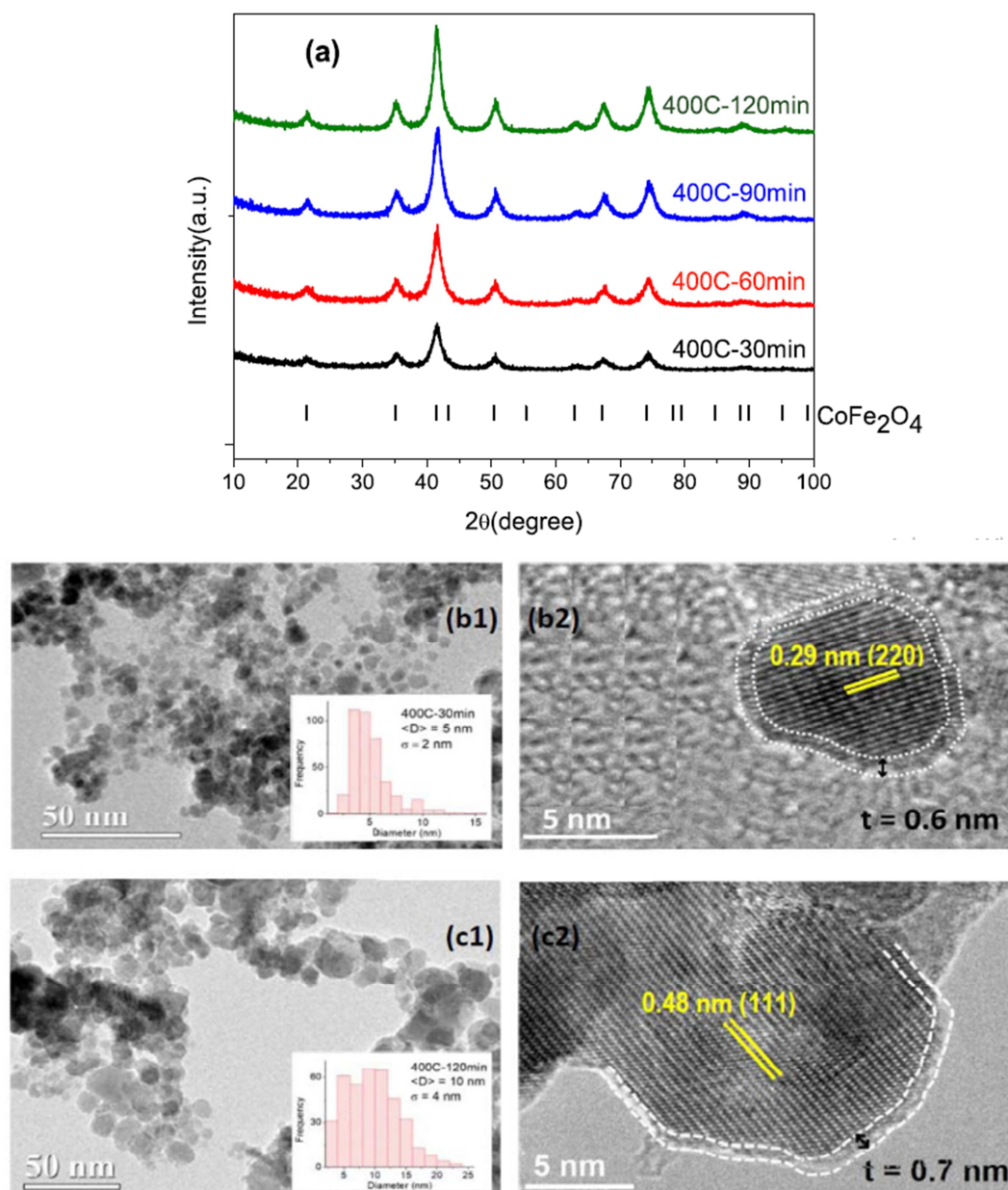


Fig. 1 a XRD of the four samples (ICDD 00-022-1086). b and c TEM, HRTEM and histograms of samples 400C-30 min and 400C-120 min, respectively

Table 1 Average size, microstrain and magnetic measurements

400 °C	Average size (nm)				Microstrain		Magnetic measurements				
							emu/g			kOe	-10^6 erg/cm ³
	TEM	Sch	WHP	SSP	WHP	SSP	M_S	M_{max}	M_R	H_C	K
30 min	5	6	7	7	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	18	15	0.04	0.04	1.7
60 min	6	6	6	6	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	39	33	1.20	0.06	2.9

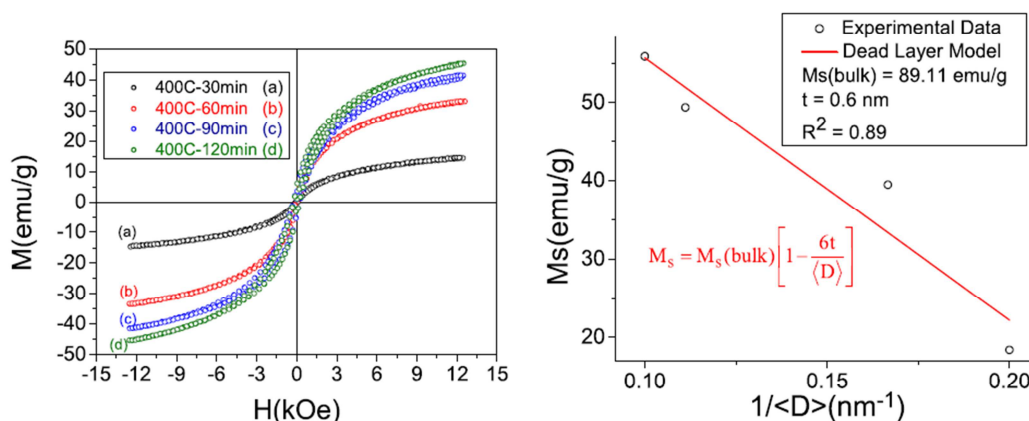


Fig. 2 **a** M versus H measurements of the four samples and **b** Linear Fit of the Dead Layer Model

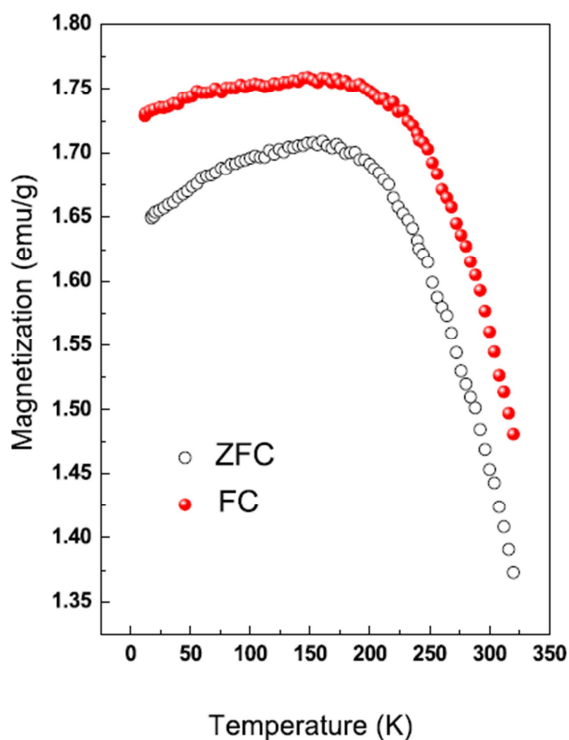


Fig. 3 ZFC–FC curves of sample 400C-30 min under 100 Oe magnetic field

in the temperature range between 10 and 330 K under the application of a 100 Oe magnetic field. As the temperature increases, the magnetization referring to the ZFC curve also increases until reaching a maximum magnetization value of 1.71 emu/g around 165 K (blocking temperature). However, even after the transition from the blocked to the superparamagnetic state, the ZFC–FC curves do not overlap to reach a temperature of magnetic irreversibility.

Therefore, these results indicate that we have, at room temperature, a system composed of strongly interacting superparamagnetic nanoparticles.

Figure 4 shows the Mössbauer spectra, measured at room temperature, for all samples. The 400C-120 min sample showed a distribution of hyperfine fields (B_{hf}) centered at 48 T, characteristic of the α -magnetite phase [23]. However, it is possible to observe in the spectra of samples 400C-90 min, 400C-60 min, and 400C-30 min a doublet with quadrupole splitting values of 0.77, 0.76, and 0.90 mm/s, characteristic of the superparamagnetic phase, induced by the effect of reducing the size of the nanoparticles [23]. In addition, the ferrimagnetic contributions of the samples are not completely suppressed, since, in all spectra, a distribution of B_{hf} is identified, showing the superposition of the ferrimagnetic and superparamagnetic phases. The analysis of the spectral area relationship between the doublet and the sextet shows that the superparamagnetic phase present in samples 400C-90 min, 400C-60 min, and 400C-30 min corresponds to 15%, 44%, and 68%, respectively. Such behavior is a reflection of the reduction in size, which induces the superparamagnetic phase. Such results are in agreement with the TEM, XRD, and VSM analyses.

4 Conclusion

It was concluded that the sol–gel process, together with the RTP–HL furnace, was efficient in producing superparamagnetic nanoparticles of cobalt ferrite. It was observed that the increase in the calcination time increased the size of the nanoparticles and caused magnetic hardening, but the microstrain underwent unexpected changes. The increase in size of the nanoparticles also caused an increase in the saturation magnetization

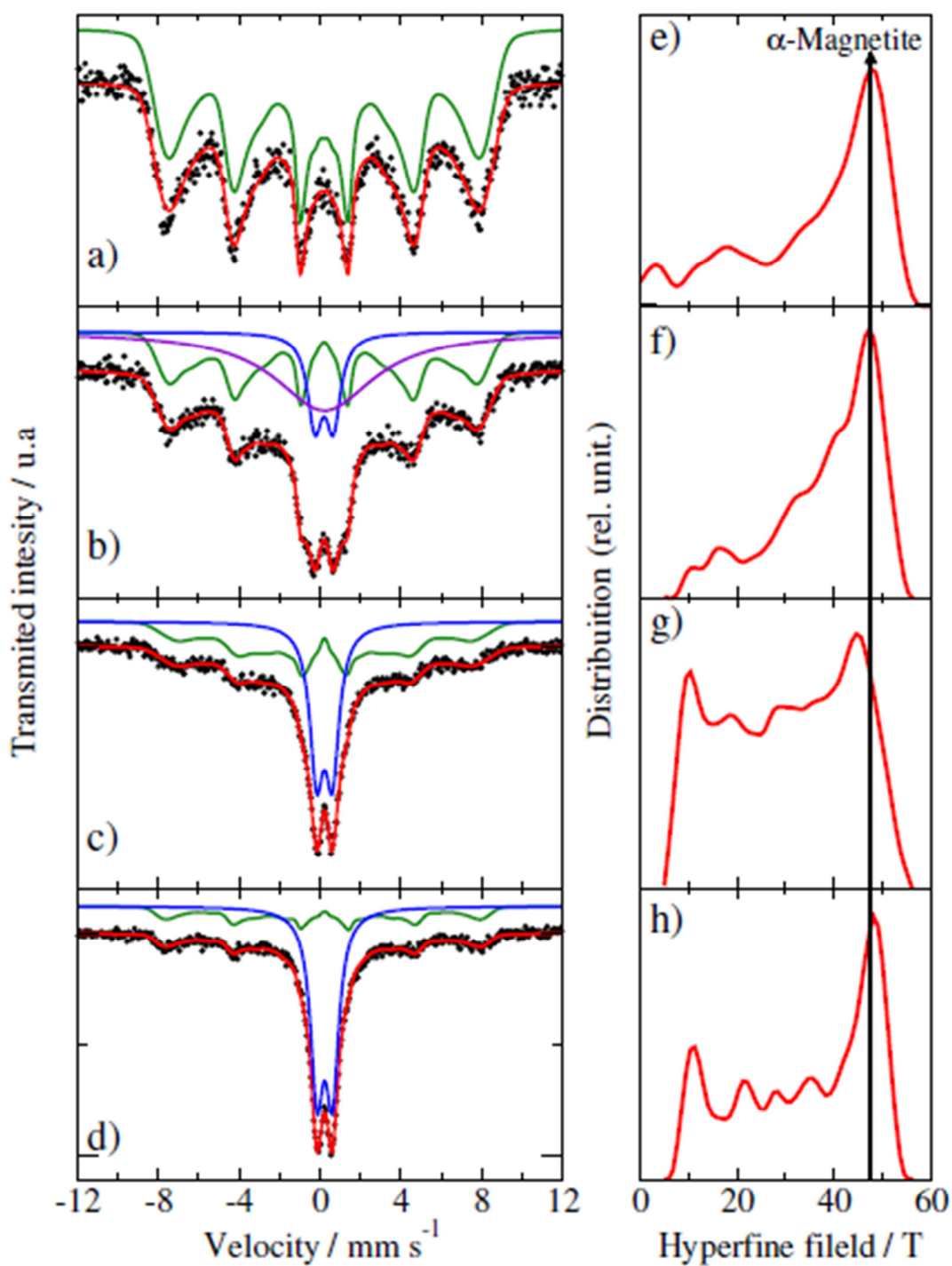


Fig. 4 Mössbauer spectra of the samples and distribution of hyperfine fields. **a–e** 400C-120 min, **b–f** 400C-90 min, **c–g** 400C-60 min, and **d–h** 400C-30 min

and in the anisotropy constant. The thickness of the dead layer that covered the nanoparticles was estimated to be 0.6 nm. Magnetization measurements indicated a blocking temperature close to 165 K. The results of the Mössbauer

spectra showed that the samples with the smaller average size (5–6 nm) have a higher fraction of the superparamagnetic phase and, consequently, lower coercivity values.

Acknowledgements We are grateful to the Laboratório de Materiais Avançados at the Universidade Federal do Ceará, to the Laboratório de Medidas Ópticas e Magnéticas at the Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, and to the Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução at the Universidade Federal de Goiás. We also thank CNPq and CAPES for their financial support.

Conflict of Interest There are no conflicts of interest. The research that originated this article had financial support from CAPES (Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel) and CNPq (National Council for Scientific and Technological Development) and has already been commented on and given the due gratitude they demand. The partner laboratories LAMOP (Laboratório de Medidas Ópticas e Magnéticas - UERN), LABMIC (Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução - UFG) and the Advanced Materials Laboratory - UFC also require only acknowledgments at the end of the article.

Publisher's note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

References

- Grigorova M, Blythe HJ, Blaskov V, Rusanov V, Petkov V, Masheva V, Nihitjanova D, Martinez LIM, Muñoz JS, Mikhov M (1998) Magnetic properties and Mössbauer spectra of nanosized CoFe_2O_4 powders. *J Magn Magn Mater* 183:163–172. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(97\)01031-7](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(97)01031-7)
- Carpenter EE (2001) Iron nanoparticles as potential magnetic carriers. *J Magn Magn Mater* 225:17–20. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)01222-1](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)01222-1)
- Kumar L, Kar M (2011) Effect of annealing temperature and preparation condition on magnetic anisotropy in nanocrystalline cobalt ferrite. *IEEE Trans Magn* 47:3645–3648. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2011.2151841>
- Rajendran M, Pullar RC, Bhattacharya AK, Das D, Chintalapudi SN, Majumdar CK (2001) Magnetic properties of nanocrystalline CoFe_2O_4 powders prepared at room temperature: variation with crystallite size. *J Magn Magn Mater* 232:71–83. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(01\)00151-2](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(01)00151-2)
- Jin ZQ, Liu JP (2006) Rapid thermal processing of magnetic materials. *J Phys D: Appl Phys* 39:R227–R244. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/14/R01>
- Chu K-T, Jin ZQ, Chakka VM, Liu JP (2005) Rapid magnetic hardening by rapid thermal annealing in NdFeB-based nanocomposites. *J Phys D: Appl Phys* 38:4009–4014. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/22/002>
- Corbiere TCM, Ressnig D, Giordano C, Antonietti M (2013) Focused radiation heating for controlled high temperature chemistry, exemplified with the preparation of vanadium nitride nanoparticles. *RSC Adv* 3:15337–15343. <https://doi.org/10.1039/C3RA41040D>
- Yano K, Nandwana V, Poudyal N, Rong C-B, Liu JP (2008) Rapid thermal annealing of FePt nanoparticles. *J Appl Phys* 104:013918. <https://doi.org/10.1063/1.2953078>
- Zeng H, Sun S, Sandstrom RL, Murray CB (2003) Chemical ordering of FePt nanoparticle self-assemblies by rapid thermal annealing. *J Magn Magn Mater* 266:227–232. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(03\)00482-7](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(03)00482-7)
- Koteeswara Reddy N, Ahsanulhaq Q, Hahn YB (2009) Influence of RTA treatment on the physical properties of well-aligned ZnO nanorods. *Physica E* 41:368–372. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2008.08.061>
- Roozeboom F, Dirne FWA (1995) Rapid thermal annealing of amorphous and nanocrystalline soft-magnetic alloys in a static magnetic field. *J Appl Phys* 77:5293–5297. <https://doi.org/10.1063/1.359283>
- Roozeboom F, Abedrabbo S, Ravindra NM, Walk H, Falter M (1998) Rapid thermal magnetic annealing as an emerging technology in field-annealing of thin magnetic films for recording heads. *Mater Sci Semiconductor Process* 1:303–315. [https://doi.org/10.1016/S1369-8001\(98\)00024-9](https://doi.org/10.1016/S1369-8001(98)00024-9)
- Maia AOG, Menezes CT, Menezes AS, Flores WH, Melo DMA, Sasaki JM (2006) Synthesis and X-ray structural characterization of NiO nanoparticles. *J Non-Cryst Solids* 352:3730–3733. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.03.103>
- Kumar L, Kar M (2011) Influence of Al^{3+} ion concentration on the crystal structure and magnetic anisotropy of nanocrystalline spinel cobalt ferrite. *J Magn Magn Mater* 323:2042–2048. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.03.010>
- Mooney KE, Nelson JA, Wagner MJ (2004) Superparamagnetic cobalt ferrite nanocrystals synthesized by alkalide reduction. *Chem Mater* 16:3155–3161. <https://doi.org/10.1021/cm040012>
- Scherrer P, Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, *Mathematisch-Physikalische Klasse* (1918) 98–100, <https://eudml.org/doc/59018> (Accessed 23 Nov 2020).
- Williamson GK, Hall WH (1953) X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metallurgica* 1:22–31, <http://www.xray.cz/xray/csc/kol2011/kurs/dalsi-cteni/clanky/Williamson-ActaMet-1953-1-22-WH-Plot.pdf> (Accessed 23 Nov 2020).
- Manniamal K, Madhu G, Biju V (2017) X-ray diffraction line profile analysis of nanostructured nickel oxide: shape factor and convolution of crystallite size and microstrain contributions. *Physica E* 85:214–222. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2016.08.035>
- Machado FLA, Soares JM, Conceição OLA, Choi ES, Balicas L (2017) Magnetic properties of the nanocomposite $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{FeCo-FeO}$ at a high H/T regime. *J Magn Magn Mater* 424:323–326. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.10.079>
- Liu C, Zou B, Rondinone AJ, Zhang ZJ (2000) Chemical control of superparamagnetic properties of magnesium and cobalt spinel ferrite nanoparticles through atomic level magnetic couplings. *J Am Chem Soc* 122:6263–6267. <https://doi.org/10.1021/ja000784g>
- Vázquez-Vázquez C, López-Quintela MA, Buján-Núñez MC, Rivas J (2011) Finite size and surface effects on the magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles. *J Nanopart Res* 13:1663–1676. <https://doi.org/10.1007/s11051-010-9920-7>
- Babić-Stojić B, Jokanović V, Milivojević D, Jagličić Z, Makovec D, Jović N, Marinović-Cincović M (2013) Magnetic and structural studies of CoFe_2O_4 nanoparticles suspended in an organic liquid. *J Nanomater* 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/741036>
- Dyar MD, Agresti DG, Schaefer MW, Grant CA, Sklute EC (2006) Mössbauer spectroscopy of earth and planetary materials. *Annu Rev Earth Planet Sci* 34:83–125. <https://doi.org/10.1146/annurev.earth.34.031405.125049>