

“Efeitos da distribuição de cátions nas propriedades estruturais de nanopartículas quaternárias de $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ e $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ ”

Por

Fábio Nakagomi

Tese submetida ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Física.

Aprovada por:

Prof. Sebastião William da Silva
IF/UnB

Prof. José Antônio Huamaní Coaquira
IF/UnB

Prof. Geraldo José da Silva
IF/UnB

Prof. Paulo Sérgio Pizani
DF/UFScar

Prof. Joel Camargo Rubim
IQ/UnB

Prof. Demétrio Antônio da Silva Filho
Coordenador de Pós-Graduação
Instituto de Física

**Efeitos da Distribuição de Cátions nas Propriedades Estruturais de Nanopartículas
Quaternárias de $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ e $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$**

Fábio Nakagomi
Brasília - DF
Novembro de 2013



Universidade de Brasília

**Efeitos da Distribuição de Cátions nas
Propriedades Estruturais de
Nanopartículas Quaternárias de
 $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ e $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$**

Tese apresentada ao
programa de Pós-Graduação
em Física da Universidade de
Brasília como parte dos
requisitos à obtenção do
título de DOUTOR EM
FÍSICA.

Fábio Nakagomi
Orientador: Prof. Dr. Sebastião William da Silva

Novembro de 2013

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Sebastião William da Silva - Orientador
(Instituto de Física/Universidade de Brasília)

Prof. Dr. José Antônio Huamaní Coaquira
(Instituto de Física/Universidade de Brasília)

Prof. Dr. Geraldo José da Silva
(Instituto de Física/Universidade de Brasília)

Prof. Dr. Paulo Sérgio Pizani
(Departamento de Física/Universidade Federal de São Carlos)

Prof. Dr. Joel Camargo Rubim
(Instituto de Química/Universidade de Brasília)

Sumário

Agradecimentos.....	vii
Resumo	viii
Abstract.....	ix
Lista de Figuras	x
Capítulo 1 - Introdução.....	1
Capítulo 2 - Estrutura Espinélio Cúbica.....	7
a. Estrutura Cristalina dos Espinélios.....	7
b. Distribuição de Cátions	14
Capítulo 3 - Materiais e Métodos.....	21
a. Espectroscopia Raman.....	21
b. Espectroscopia Mössbauer	22
c. Difração Ressonante de Raios-X.....	22
d. Descrição da Síntese.....	23
Capítulo 4 - Estudo das propriedades estruturais de nanopartículas de $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$.....	24
a. Sistema zinco-magnésio.....	24
b. Resultados e Discussões.....	25
b. Conclusão – Sistema zinco-magnésio.....	41
Capítulo 5 - Estudo das propriedades estruturais de nanopartículas de $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$.....	43
a. Sistema zinco-cobalto	43
b. Conclusão - Sistema zinco-cobalto.....	78
Capítulo 6 - Conclusões.....	80
Bibliografia.....	83
Apêndice A – Artigos publicados dentro do contexto desta tese.....	89
Apêndice B – Artigos publicados fora do contexto desta tese	91

“It’s only rock ‘n’ roll, but I like it.”

The Rolling Stones

“It’s a long way to the top, if you wanna rock ‘n’ roll”

AC/DC

Essa tese é dedicada a todos que são importantes para mim.

Vivos ou não.

AGRADECIMENTOS

O meu primeiro agradecimento dirige-se ao meu orientador Prof. Dr. Sebastião William da Silva, o “Chefe”, para quem eu dedico esse trabalho. Minha admiração por ele não se restringe apenas ao meio acadêmico, mas sim, a toda vida. A minha gratidão lhe será eterna.

A minha querida amiga e doutora Camila Messias Barbosa Santos a quem eu sempre posso chorar ou rir, mesmo estando longe.

Ao meu querido amigo e doutor Anderson Monteiro Amaral a quem eu sempre posso contar para tudo. Incluindo coisas estúpidas como pular de paraquedas.

Ao Dr. Gustavo Silva Belo por ser o meu melhor e maior “mau amigo escroto”.

Ao Prof. Dr. Wiliam “Vivi” Ferreira da Cunha pelo companheirismo de todas as horas.

Ao Prof. Dr. Júnio Márcio Rosa Cruz pelos valiosos ensinamentos e discussões.

Aos meus familiares. Meu pai Osvaldo e irmãos Bruno e Maria Eduarda. À minha Tia Teresa e Tios Davi, Marco, e Márcio.

Ao Prof. Dr. Adolfo Franco Júnior da Universidade Federal de Goiás pela síntese das amostras e medidas de Raios-X utilizadas ao longo desse trabalho.

Aos Professores da “velha guarda” Dr. Vijahendra Kumar Garg, Dr. Aderbal Carlos de Oliveira e Dr. Kalil Skeff Neto pela “adoção”.

Aos Professores Dr. Paulo Eduardo Narcizo de Souza, Dr. Pedro Augusto Matos Rodrigues, Dr. Paulo Sérgio da Silva Caldas, e Dr. José Antônio Coaquira pelas valiosas discussões e ensinamentos.

Aos meus “irmãos”, filhos de “Sebas”: Roberto Pedroza, Tiago Jesus, Aline, Queila, e Ísis e Pedro (par ordenado);

Aos amigos que encontro frequentemente ou não tão frequentemente por aí, geralmente em torno de uma mesa de bar ou restaurante: Alexandre “Turista”, Leandro Figueiredo, “Gus”, Aaron, Pedro, “Gui”, Karina, Naila, Alex “Cebola”, Ednardo, “Heldão”, “Gaby” Pôssa, Fábio “My Face”, “Vavá”, Brunno “Padre” e Mírian, “Sergim” e Marianne, Fábio “Rede”, Trufini, Daniel “Gordinho”, “Sandrera”, Marquinhos “Mentira”, Lizbet e Marco, Lorena, Camila Letti, Rayssa Bruzaca, Irantzu Llrena, Qing, e Ernesto Soares;

A Sandra e ao Thales da secretária de Pós-Graduação da Física. Aos funcionários do IF: Edilson, “Marcelão” e ao “Zé” das Dores.

Ao LNLS e seu corpo técnico pelo tempo de linha e apoio disponibilizado.

A Universidade de Brasília/Instituto de Física.

Ao Cnpq pela concessão da bolsa.

A Deise...

RESUMO

Esse trabalho dedica-se ao estudo das propriedades estruturais de nanopartículas magnéticas de $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ e $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$, onde a concentração de Zn (x) foi variada ($0, 0 \leq x \leq 1, 0$). Ambos os conjuntos de amostras foram sintetizadas pelo método de reação de combustão. A caracterização das nanopartículas foi realizada através de Espectroscopia Raman, Espectroscopia Mössbauer, e especificamente para o sistema de zinco-cobalto, foi utilizada a Difração Ressonante de Raios-X. Foi encontrado que todas as amostras apresentam estrutura espinélio cúbica e que o parâmetro de rede cresce linearmente com o aumento do teor de Zn (x). Os dados Mössbauer mostraram que a troca dos íons Mg^{2+} ou Co^{2+} por íons de Zn^{2+} muda substancialmente os parâmetros hiperfinos. Contudo, a presença de íons de Fe^{3+} foi verificada tanto no sítio A quanto no sítio B. Os espectros Raman mostraram as cinco bandas Raman previstas para a estrutura espinélio, e foi observado o desdobramento do modo Raman A_{1g} em três componentes, para as amostras de $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$, e duas componentes para as amostras de $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$. Estas componentes foram atribuídas às vibrações oxigênio-metal (Zn , Mg , Co e Fe) na posição tetraédrica. Assim, para as amostras de $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$, foi possível determinar a distribuição de cátions por meio da correlação dos dados de Espectroscopia Mössbauer e Raman. Contudo, para o sistema $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ não foi possível determinar a distribuição de cátions utilizando o procedimento adotado para o sistema zinco-magnésio, uma vez que, as massas dos íons envolvidos são próximas (Zn , Co , Fe). Dessa forma, fez-se uso de outra abordagem, a utilização da Difração Ressonante de Raios-X aliado ao Método de Refinamento de Rietveld. Os resultados mostraram a presença de íons de Co^{2+} , Zn^{2+} e Fe^{3+} em ambos os sítios cristalográficos. Como resultado desta ocupação, foi observado que, com o aumento do teor de zinco substitucional nas amostras, a distância média entre os cátions e os ânions no sítio A aumenta e no sítio B diminui. Com isto, devido ao movimento dos íons de oxigênio ao longo da direção [111], observa-se uma redução da simetria do sítio B. Explicando assim, as variações das áreas integradas e das energias vibracionais dos modos Raman observados abaixo de 600 cm^{-1} .

ABSTRACT

The aim of this thesis is the study of structural properties of magnetic nanoparticles $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ and $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$, where the Zn (x) concentration was varied ($0.0 \leq x \leq 1.0$). The samples were synthesized by combustion reaction method. The characterization of the nanoparticles was performed by Raman spectroscopy, Mössbauer spectroscopy, and for the zinc-cobalt system the Resonant X-Ray Diffraction was employed. All the samples possess a single phase cubic spinel structure and the lattice parameter increases linearly with increasing Zn-content (x). The Mössbauer data showed that the replacement of Mg^{2+} or Co^{2+} ions for Zn^{2+} ions changes substantially the hyperfine parameter. Moreover, it was verified the presence of Fe^{3+} ions both in A and B sites. The Raman spectra showed the presence of five predicted Raman bands for the spinel structure and the A_{1g} splitting of the Raman mode into three branches was observed, for the $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ samples and two branches for $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ samples. It was considered that these components can be attributed to vibrations oxygen-metal vibration (Zn , Mg , Co and Fe) in tetrahedral position. Thus, for $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ samples, it was possible to determine the cation distribution through the correlation of Mössbauer spectroscopy and Raman spectroscopy data. However, it was not possible to assess the cation distribution of the $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ system using the procedure adopted for the zinc-magnesium system because the masses of the ions involved are quite similar (Zn , Co , Fe). Thus, another approach was chosen: Resonant X-Ray Diffraction along with the Rietveld refinement method. The results showed the presence of Co^{2+} , Zn^{2+} and Fe^{3+} ions in both crystallographic sites. It was observed that with increasing in zinc content, the average distance between cations and anions increases in the A site and decreases in the B site. Thus, due to the movement of oxygen ions along the [111] direction, there is a symmetry reduction of the B site. This could explain the variation of the integrated areas of the Raman vibrational energy modes below 600 cm^{-1} .

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1-1 - Ilustração esquemática da dimensionalidade de materiais nanoestruturados: nanopartícula zero dimensional (0-D), fio quântico unidimensional (1-D), filme fino bidimensional (2-D), e nanoestrutura tridimensional (3-D). Adaptado de Jayadevan e Tseng (Jayadevan e Tseng 2005). _____ **2**
- Figura 2-1 - Célula primitiva tetragonal e célula unitária cúbica da estrutura espinélio. A célula primitiva consiste de dois octantes da célula unitária cúbica. Apenas as posições atômicas da célula primitiva são mostradas (Sickafus et al. 2004). _____ **8**
- Figura 2-2 - Representação da vizinhança para (a) Sítio A, (b) Sítio B, e (c) Sítio X (Sickafus et al. 2004). _____ **13**
- Figura 2-3 - Ângulos entre cátions e ânions que ocorrem na estrutura espinélio. Os pequenos círculos abertos e sombreados representam os cátions nos sítios A e B, respectivamente (Gorter, 1955). _____ **14**
- Figura 3-1 - Diagrama esquemático do espectrômetro triplo monocromador Raman Jobin-Yvon T64000, equipado com microscópio óptico Olympus, três grades holográficas de 1800 linhas/mm, detector CCD Spectrum One, resfriada a 145 K por nitrogênio líquido com resolução de 1024x256 pixels. _____ **21**
- Figura 4-1 - Difrátogramas das amostras de $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$, onde $0 \leq x \leq 1,0$. Os difratogramas foram obtidos em temperatura ambiente utilizando radiação K-alpha_{1,2} de Cu (1,54056 Å). Esses difratogramas foram obtidos no Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás. _____ **27**
- Figura 4-2 - Espectros Mössbauer das amostras de $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ obtidos à temperatura de 77 K em geometria de transmissão. _____ **28**
- Figura 4-3 - Dependência dos parâmetros hiperfinos em relação ao zinco substitucional. (a) Campo hiperfino magnético - HF, (b) Desvio Isomérico - IS, (c) Desvio Quadrupolar, (d) População percentual de ferro obtidos por Espectroscopia Mössbauer. As linhas são apenas guias. _____ **29**
- Figura 4-4 - Espectros Raman das amostras de $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ obtidos a temperatura ambiente. As linhas representam os ajustes Lorentzianos dos dados. O sombreado negro representa a área integrada em relação às ligações de $Mg(Fe)O_4$ nos sítios tetraédricos, o sombreado em hachura representa a área integrada em relação às ligações de ZnO_6 nos sítios octaédricos. _____ **33**
- Figura 4-5 - Os gráficos à esquerda mostram a intensidade percentual integrada dos modos Raman associada às ligações (a) $Mg-O_4-M^{(1,2)}_{12}$ e (b) $Fe-O_4-M^{(1,2)}_{12}$ nos sítios tetraédricos e (c) $Zn-O_6-M^{(1,2)}_6$ nos sítios octaédricos. Os gráficos à direita mostram a mudança na posição dos picos associado às ligações (d) $Mg-O_4-M^{(1,2)}_{12}$ e (e) $Fe-O_4-M^{(1,2)}_{12}$ nos sítios tetraédricos e (f) $Zn-O_6-M^{(1,2)}_6$. As linhas tracejadas são apenas guias. _____ **35**
- Figura 4-6 - Teor de ferro $xRamanA(Fe)$ calculado utilizando a Equação (4.1) por teor de ferro obtido de acordo com os dados Mössbauer $xMössbauerA(Fe)$. A linha sólida representa uma regressão linear $xRamanA(Fe) = 1,1 xMössbauerA$. _____ **36**
- Figura 5-1 - Espectros Mössbauer das ferritas de $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$, com $0 \leq x \leq 1,0$. Medidas realizadas na temperatura de 77 K. _____ **46**

- Figura 5-2 - Espectros Raman das ferritas de $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$, com $0,0 \leq x \leq 1,0$. Medidas Realizadas a 300K. As linhas tracejadas representam os ajustes Lorentzianos dos modos vibracionais observados. _____ **51**
- Figura 5-3 - Os painéis do lado esquerdo ((a), (b) e (c)) mostram as variações das áreas integradas dos modos Raman associados a ligações $M^{(1,2,3)} - O - M^{(1,2,3)}$, onde $M^{(1)} = Fe$, $M^{(2)} = Co$ e $M^{(3)} = Zn$. Os painéis do lado direito ((d), (e) e (f)) mostram as variações da frequência vibracional, com relação a amostra com $x = 0,0$, dos mesmos modos vibracionais mostrados nos painéis do lado esquerdo da figura. As linhas pontilhadas são guias para os olhos. _____ **52**
- Figura 5-4 - Padrões de difração de Raios-X das ferritas de $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$, com $0 \leq x \leq 1,0$. Medidas realizadas com a linha ressonante com a borda de absorção do átomo de zinco (1,28217 Å). _____ **58**
- Figura 5-5 - Padrões de difração de Raios-X das ferritas $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$, com $0 \leq x \leq 1,0$. Medidas realizadas com a linha ressonante com a borda de absorção do átomo de cobalto (1,60388 Å). _____ **59**
- Figura 5-6 - Padrões de difração de Raios-X das ferritas de $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$, com $0 \leq x \leq 1,0$. Medidas realizadas com a linha ressonante com a borda de absorção do átomo de ferro (1,73779 Å). _____ **60**
- Figura 5-7 - Padrões de Difração de Raios-X Ressonante da ferrita de $Zn_{0,4}Co_{0,6}Fe_2O_4$ em função do Vetor de Onda Q, para as linhas de difração 1,28217 Å, 1,60388 Å e 1,73779 Å. _____ **61**
- Figura 5-8 - Dependência da distribuição de cátions como função do teor de Zn, obtida pelo refinamento de Rietveld dos padrões de difração de Raios-X das ferritas de $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$, com $0 \leq x \leq 1,0$. _____ **66**
- Figura 5-9 - Dependência do parâmetro de rede (a) como função do teor de Zn, obtida pelo refinamento de Rietveld dos padrões de difração de Raios-X das ferritas de $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$, com $0 \leq x \leq 1,0$. _____ **70**
- Figura 5-10 - Dependência do parâmetro u, como função do teor de Zn, obtida pelo refinamento de Rietveld dos padrões de difração de Raios-X das ferritas de $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$, com $0 \leq x \leq 1,0$. As linhas contínuas indicam os limites estabelecidos no modelo proposto por Stevanović et al. (Stevanović et al. 2010) para a classificação de estruturas espinélio normais ou inversas. _____ **71**
- Figura 5-11 - Dependência dos comprimentos das ligações cátions-ânions, para o sítios A e B, como função do teor de Zn, obtida pelo refinamento de Rietveld dos padrões de difração de Raios-X das ferritas de $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$, com $0 \leq x \leq 1,0$. _____ **75**
- Figura 5-12 - Dependência dos ângulos entre as ligações cátions-ânions, para o sítios A e B, com função do teor de Zn, obtida pelo refinamento de Rietveld dos padrões de difração de Raios-X das ferritas de $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$, com $0 \leq x \leq 1,0$. _____ **76**
- Figura 5-13 - Desenho esquema mostrando as ligações e os ângulos entre os cátions e os ânions nos sítios A e B, onde $d = a\sqrt{3}(u - 1/8)$. _____ **77**
- Figura 5-14 - Fator de Debye-Waller para o sítios A, B e Oxigênios, com função do teor de Zn, obtida pelo refinamento de Rietveld dos padrões de difração de Raios-X das ferritas de $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$, com $0 \leq x \leq 1,0$. _____ **77**

Capítulo 1 - INTRODUÇÃO

Em 1952, Erwin Schrödinger (1887-1961) escreveu que nunca realizaríamos experimentos com apenas um elétron, átomo, ou molécula (Schrödinger 1952). Oito anos mais tarde, Richard Feynman (1918-1988) afirmou que não haveria limitação física para organizar átomos de forma desejada (Feynman 1960). No início da década de 1980, a microscopia eletrônica de tunelamento transformou radicalmente a forma como interagimos com átomos ou moléculas (Binnig *et al.* 1982). Estes exemplos mostram a rapidez da evolução da ciência e da tecnologia e uma tendência em dominar a natureza em escalas cada vez menores. Desta forma, a tecnologia em escala nanométrica ou nanotecnologia surgiu como um dos campos mais promissores tanto do ponto de vista de pesquisa básica quanto de pesquisa aplicada nos últimos anos, uma vez que, envolve vários campos da ciência e engenharia.

Os materiais nanométricos ou nanomateriais têm características únicas que podem ser adequadas a uma infinidade de aplicações. Para analisá-los deve-se considerar a definição do termo nanomaterial. Um material pode ser denominado como **nano**, se uma de suas dimensões lineares for inferior a 100 nm ($1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$). Em outras palavras, em pelo menos uma de suas dimensões, o tamanho desse nanomaterial deve ser maior que os átomos que o compõem e menor ao seu equivalente *bulk*, resultando em propriedades que sejam dependentes de seu tamanho e/ou dimensão. Ao se levar em consideração a natureza metaestável do nanomaterial, apenas a definição de limites para tamanho não é suficiente para se garantir a formação de um nanocristal estável. (Bardhan *et al.* 2013). Entretanto, pode-se considerar que o limite inferior para um nanomaterial corresponderia ao aglomerado de moléculas com tamanho na ordem

de um nanômetro ou menor, e o limite superior corresponderia a poucos cristalitos¹ que formariam uma nanopartícula de dimensão em torno de *100 nm*. Desta forma, à medida que o tamanho do cristalito se aproxima ao tamanho da partícula², tem-se uma única nanopartícula cristalina. No entanto, dependendo da dimensão em que os efeitos de tamanho interferem nas propriedades de interesse, os nanomateriais podem ser classificados como: **zero dimensional**, nanopartículas esféricas de diâmetro próximo a cinco nanômetros; **unidimensional**, fios quânticos; **bidimensional**, filmes finos; ou **tridimensional**, material nanoestruturado formado a partir de nanopartículas (Jayadevan e Tseng 2005). O diagrama esquemático na Figura 1-1 ilustra as dimensões típicas características dos nanomateriais.

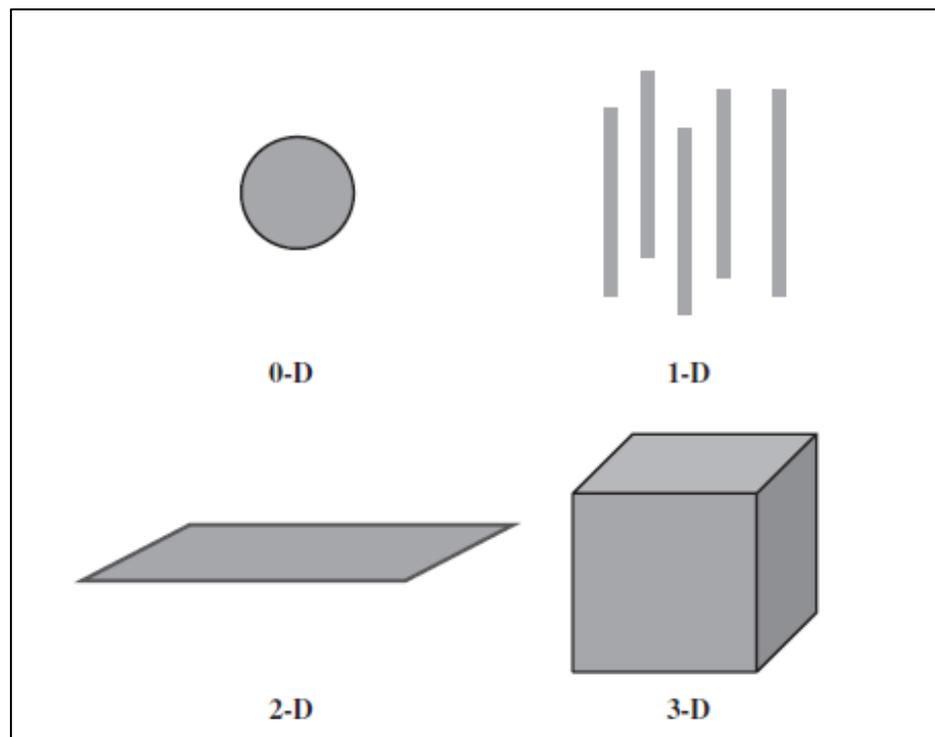


Figura 1-1 - Ilustração esquemática da dimensionalidade de materiais nanoestruturados: nanopartícula zero dimensional (0-D), fio quântico unidimensional (1-D), filme fino bidimensional (2-D), e nanoestrutura tridimensional (3-D). Adaptado de Jayadevan e Tseng (Jayadevan e Tseng 2005).

¹ O termo **cristalito** representa uma estrutura cristalina com ordenamento de longo alcance, ou seja, que possui uma estrutura periódica.

² O termo **partícula** pode representar um aglomerado de cristalitos e/ou de estruturas amorfas.

Ao longo dos anos, numerosos estudos têm se dedicado à compreensão das propriedades de nanomateriais (Rodriguez *et al.* 2007, Mou *et al.* 2012). Uma caracterização da estrutura atômica dos nanomateriais aliado ao desenvolvimento de modelos teóricos é necessária para a compreensão das propriedades observadas e/ou de interesse. Por exemplo, no caso de nanocerâmicas condutoras, efeitos de microestruturais tais como um alto nível de defeitos³ na borda dos cristalitos tem grande influência na condução. Para cristalitos de dimensões reduzidas, a contribuição das interfaces entre os cristalitos é dominante para a condutividade total. Esse aumento da condutividade é previsto teoricamente devido a um maior número de cargas livres ao redor da interface entre o material e o meio externo (Maier 1987). Aumento de condutividade foi observado para sistemas de CeO_2 nanocristalino e $ZrO_2-Y_2O_3$ estabilizado (Jayadevan e Tseng 2005). Além disso, efeitos de tamanho possuem papel fundamental para domínios magnéticos. Conforme o tamanho da partícula é progressivamente reduzido a dimensões nanométricas, este tamanho acaba por comportar apenas um único domínio magnético para a partícula. Neste tamanho crítico, o campo coercivo tende a zero o que diminui o tempo de resposta da partícula a um campo externo aplicado. Esse fenômeno é conhecido como superparamagnetismo (Bean e Livingston 1959). Por exemplo, o tamanho crítico para $\gamma-Fe_2O_3$ e o ferroelétrico $PbTiO_3$, que possuem comportamentos distintos as suas contrapartes *bulk*, gira em torno de 8 nm (Pang *et al.* 2013). Outro efeito interessante são os efeitos quânticos surgidos devido à redução de tamanho de nanopartículas semicondutoras (Brus 1984). Conforme o tamanho das partículas semicondutoras é reduzido a dimensões comparáveis ao diâmetro de um *excíton* (par elétron-buraco), o valor de *gap* entre a banda de valência e a banda de condução

³ **Defeitos** referem-se ao desordenamento cristalino da estrutura: vacâncias, efeitos de discordância, deformações micro estruturais e etc.

umenta. Consequentemente, o pico de absorção ótica se desloca para maiores valores de energia (*blue shift*). Por exemplo, nanopartículas semicondutoras de ZnO exibem um deslocamento para energias maiores no espectro ótico devido a efeitos de quânticos de redução de tamanho (Janotti e Van de Walle 2009).

Dentre esta vasta gama de novos materiais, a presente tese apresenta um estudo de sistemas de nanopartículas magnéticas à base de óxidos de ferro. Esse tipo de sistema tem sido largamente utilizado como material base em uma variedade de aplicações tecnológicas tais como gravação magnética em alta densidade, e sistemas de vetorização de fármacos (Schmid 2003). No intuito de se obter novas informações a cerca do desenvolvimento deste sistema, este trabalho tem como objetivo investigar *a influência da composição química e da estequiometria nas propriedades magnéticas, óticas e estruturais de nanopartículas magnéticas de $M_x^{(1)}M_{(1-x)}^{(2)}Fe_2O_4$ onde $M^{(1,2)}=Co^{2+}$, Mg^{2+} , Zn^{2+} . Estas nanopartículas possuem uma estrutura cristalina isomórfica à magnetita, Fe_3O_4 , na qual os íons de Fe^{2+} ocupam o sítio octaédrico (B) e os íons de Fe^{3+} ocupam tanto os sítios tetraédricos (A) quanto os sítios octaédricos e podem ser descritos pela fórmula química $(Fe^{3+})^A(Fe^{2+}Fe^{3+})^B$. Os íons de Fe^{2+} podem ser progressivamente substituídos por íons metálicos divalentes, denominados M^{2+} , gerando soluções sólidas do tipo $Fe_3O_4 - M_x^{(1)}M_{(1-x)}^{(2)}Fe_2O_4 (M^{(1),(2)})$: onde M são metais de transições bivalentes: Co^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} . As propriedades magnéticas dessas soluções são fortemente dependentes tanto do metal divalente quanto do nível de M^{2+} substitucional. Por exemplo, a ferrita de cobalto - $CoFe_2O_4$ - além de apresentar notável estabilidade química e dureza mecânica apresenta propriedades interessantes tais como: magnetorresistência, alto valor de coercividade, moderado valor de magnetização de saturação e uma alta anisotropia magneto-cristalina (Dormann e Nogues 1990). Uma vez que o superparamagnetismo de nanopartículas magnéticas é*

determinado pela anisotropia magneto-cristalina, caracterizada pela constante de anisotropia κ , pode-se controlar esta propriedade simplesmente ajustando-se o valor de κ . Uma das estratégias geralmente utilizada é a substituição de pequenas quantidades de íons de Fe^{3+} ou mesmo o Co^{2+} por íons de terras raras (Tahar *et al.* 2007). Por outro lado, a ferrita de magnésio ($MgFe_2O_4$) além de apresentar propriedades fotoelétricas é utilizada nas mais diversas aplicações, tais como: pigmentos marrons, sensores de umidade e de oxigênio (de Haart 1985).

Dentro deste contexto, o conhecimento em escala atômica da estrutura cristalina da matéria é essencial para a compreensão e previsão de propriedades de materiais tecnologicamente e cientificamente relevantes. Entretanto, a estrutura geométrica de um material não consiste apenas das médias temporal e espacial de conformação de átomos em uma estrutura cristalina idealizada. Mas também considerar os efeitos de microestruturas causadas por imperfeições, discordâncias, redução de tamanho, e todos os tipos de desordem que em geral são diretamente responsáveis pelas propriedades de interesse dos novos materiais. (Billinge e Levin 2007).

A presente tese está organizada da seguinte forma: no Capítulo 2, apresenta-se a estrutura espinélio e suas características mais importantes. No Capítulo 3, as amostras utilizadas nesta tese são apresentadas assim como as diferentes técnicas de caracterização empregadas ao longo deste trabalho: espectroscopia Raman, espectroscopia Mössbauer, e Difração Ressonante de Raios-X. O Capítulo 4 traz os resultados obtidos para a série de amostras $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$, onde determinou-se a distribuição de cátions por meio da correlação entre dados de espectroscopia Mössbauer e espectroscopia Raman. No Capítulo 5, os resultados para a série de amostras $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ são discutidos e mostra-se que não é possível utilizar a mesma metodologia empregada anteriormente para a determinação da distribuição de cátions, sendo

necessário além das espectroscopias Mössbauer e Raman, a utilização da técnica de Difração de Ressonante de Raios-X aliada ao método de refinamento de Rietveld para a determinação da distribuição de cátions. No Capítulo 6, as conclusões e considerações finais são apresentadas. O Apêndice A traz uma compilação dos trabalhos publicados no contexto desta tese. O Apêndice B mostra os trabalhos publicados em outras áreas de interesse no período de realização do doutorado.

"If in some cataclysm, all of scientific knowledge were to be destroyed, and only one sentence passed on to the next generations of creatures, what statement would contain the most information in the fewest? I believe it is the atomic hypothesis (or the atomic fact, or whatever you wish to call it) that all things are made of atoms – little particles that move around in perpetual motion, attracting each other when they are a little distance apart, but repelling upon being squeezed into one another. In that one sentence, you will see, there is an enormous amount of information about the world, if just little imagination and thinking are applied."

Richard Feynman (1918 – 1988)

Capítulo 2 - Estrutura Espinélio Cúbica

O capítulo a seguir descreve de maneira sucinta a estrutura cristalina de compostos que possuem a fórmula geral AB_2O_4 . A cristalização desses materiais é isomórfica à estrutura cristalina do mineral natural Espinélio, $MgAl_2O_4$. Três graus de liberdade podem ser associados a este arranjo atômico: parâmetro de rede, a ; parâmetro de ânions, u ; e o parâmetro de inversão de cátions, i .

a. Estrutura Cristalina dos Espinélios

A estrutura ou rede cristalina do tipo espinélio foi determinada independentemente por Bragg (Bragg 1915) e Nishikawa (Nishikawa 1915). Atualmente, o termo espinélio refere-se a uma gama de minerais que possuem fórmula geral do tipo AB_2X_4 . Em geral, o ânion X é o Oxigênio, mas existem exemplos de Calcogênios e Halogênios bastante estáveis (Burdett *et al.* 1982). Grande parte dos espinélios pertence ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$, O_h^h , número 227 nas Tabelas Internacionais de Cristalografia (Wondratschek e Müller 2011). A célula cúbica unitária e a célula tetragonal primitiva da rede espinélio são ilustradas na Figura 2-1. A célula primitiva consiste de duas unidades moleculares AB_2O_4 sendo representada por dois octantes da célula cúbica unitária. Apenas as posições atômicas da célula primitiva são mostradas na Figura 2-1. Entretanto, as posições atômicas se repetem de acordo com o padrão indicado pelo sombreado nos outros octantes. O arranjo de quatro células primitivas forma a célula cúbica unitária do espinélio. Existem $Z = 8$ fórmulas unitárias

por célula cúbica, sendo cada célula unitária formada por 32 ânions e 24 cátions, totalizando 56 átomos. A rede de Bravais convencional é uma rede cúbica de face centrada; a base dessa rede é formada por duas fórmulas unitárias.

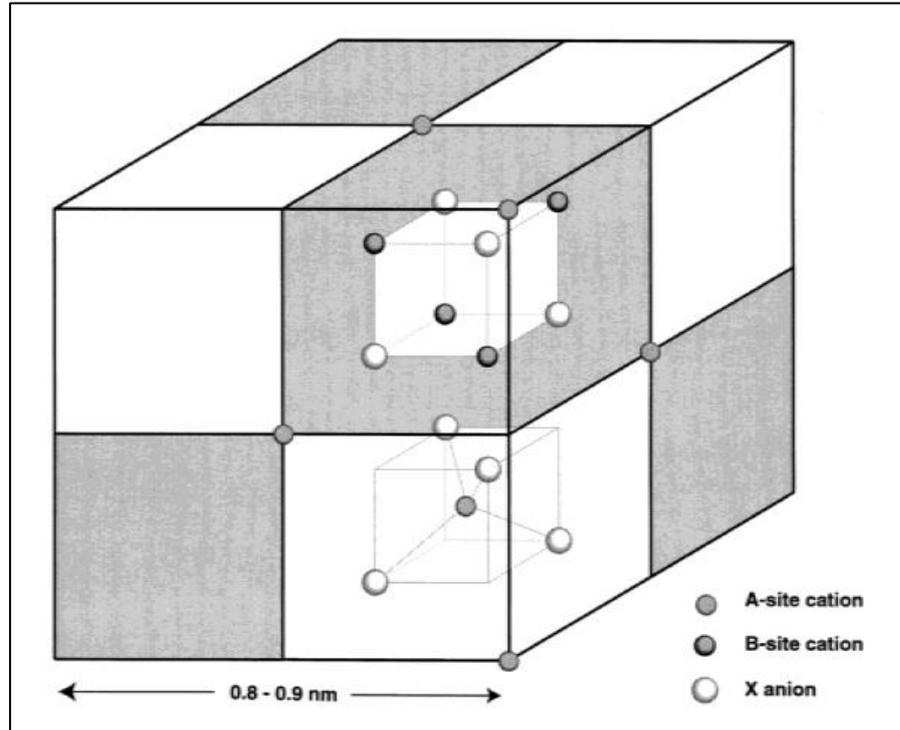


Figura 2-1 - Célula primitiva tetragonal e célula unitária cúbica da estrutura espinélio. A célula primitiva consiste de dois octantes da célula unitária cúbica. Apenas as posições atômicas da célula primitiva são mostradas (Sickafus et al. 2004).

A sub-rede formada pelos ânions é uma rede cúbica quase ideal. O parâmetro de rede corresponde à metade do parâmetro de rede da célula cúbica unitária da estrutura. A sub-rede de ânions representa um octante da Figura 2-1. Comparando com outros tipos de estrutura, o parâmetro de rede do espinélio pode ser considerado grande, por exemplo, para o mineral natural Espinélio - $MgAl_2O_4$ - os valores são maiores que 8,090 Å (Finger *et al.* 1986). A célula cúbica unitária possui um total de 96 interstícios entre os ânions; entretanto, apenas 24 são ocupados por cátions. Dos 64 interstícios de coordenação tetraédricos, apenas oito são ocupados por cátions. Os 16 cátions restantes

ocupam metade dos 32 interstícios de coordenação octaédricos. A sub-rede dos cátions tetraédricos forma uma estrutura equivalente à do diamante sendo sua unidade de repetição igual ao parâmetro de rede da célula unitária do espinélio. A periodicidade associada com a sub-rede dos cátions de coordenação octaédrica também equivale ao parâmetro de rede da célula unitária do espinélio.

Tabela 2-1 - Posições dos sítios na célula ideal unitária convencional do grupo espinélio.

Coordenada Fracionária da Célula Unitária	Origem em $\bar{4}3m$			Origem em $\bar{3}m$		
	Posição Equivalente	Origem no Sítio A	Origem na Vacância Tetraédrica	Posição Equivalente	Origem no Sítio B	Origem na Vacância Octaédrica
0, 0, 0	8a	Cátion no Sítio A	Vacância Tetraédrica	16c	Cátion no Sítio B	Vacância Octaédrica
1/8, 1/8, 1/8	16c	Vacância Octaédrica	Cátion no Sítio B	8a	Vacância Tetraédrica	Cátion no Sítio A
1/4, 1/4, 1/4	8a	Cátion no Sítio A	Vacância Tetraédrica	32e	Ânion X	Ânion X
3/8, 3/8, 3/8	32e	Ânion X	Ânion X	8b	Cátion no Sítio A	Vacância Tetraédrica
1/2, 1/2, 1/2	8b	Vacância Tetraédrica	Cátion no Sítio A	16d	Vacância Octaédrica	Cátion no Sítio B
5/8, 5/8, 5/8	16d	Cátion no Sítio B	Vacância Octaédrica	8b	Cátion no Sítio A	Vacância Tetraédrica
3/4, 3/4, 3/4	8b	Vacância Tetraédrica	Cátion no Sítio A	32e	Ânion X	Ânion X
7/8, 7/8, 7/8	32e	Ânion X	Ânion X	8a	Vacância Tetraédrica	Cátion no Sítio A

As posições equivalentes ou sítios de simetria $\bar{4}3m$ e $\bar{3}m$ são as escolhas possíveis para a origem da célula unitária. Entretanto, para cada posição de simetria existem duas possibilidades: um sítio vacante ou um sítio ocupado. A Tabela 2-1 mostra as posições dos sítios ao longo da diagonal da célula unitária para as quatro possíveis escolhas de origem. As posições equivalentes para os vários sítios foram nomeadas de acordo com a notação de Wyckoff onde as letras são atribuídas à posição dos sítios começando com “a” para o sítio de menor multiplicidade e maior simetria. Os números

representam a multiplicidade dos sítios (Pecharsky e Zavalij 2009). Na Tabela 2-1 e pelo resto desse trabalho, sítios de coordenação tetraédricos serão denominados de sítio A, enquanto que sítios de coordenação octaédricos de sítio B. As escolhas convencionais para a origem da célula unitária da rede espinélio são: a posição $\bar{4}3m$ sobre um cátion no sítio A, ou a posição $\bar{3}m$ em uma vacância octaédrica por ser um centro de inversão. A Tabela 2-2 traz uma lista das coordenadas fracionárias dos átomos na célula assimétrica para essas duas escolhas possíveis. As coordenadas dos ânions nos sítios $32e$ não são especiais. A posição dos ânions será considerada como outro grau de liberdade a fim de minimizar a energia cristalina.

Tabela 2-2 - Coordenadas Fracionárias dos Sítios da Rede da Célula Cúbica Unitária do Espinélio.

Sítio da Rede	Posição Equivalente	Simetria Pontual	Coordenada Fracionária do Sítio da Rede	
			Origem sobre $\bar{4}3m$ (Sítio A)	Origem sobre $\bar{3}m$ (Vacância Octaédrica)
Cátion no Sítio A	8a	$\bar{4}3m$	0, 0, 0; 1/4, 1/4, 1/4	1/8, 1/8, 1/8; 7/8, 7/8, 7/8
Cátion no Sítio B	16d	$\bar{3}m$	5/8, 5/8, 5/8; 5/8, 7/8, 7/8; 7/8, 5/8, 7/8; 7/8, 5/8	1/2, 1/2, 1/2; 1/2, 1/4, 1/4; 1/4, 1/2, 1/4; 1/4, 1/4, 1/2
Ânion X	32e	3m	u, u, u; u, \bar{u} , \bar{u} ; \bar{u} , u, \bar{u} ; \bar{u} , \bar{u} , u; (1/4 - u), (1/4 - u), (1/4 - u); (1/4 + u), (1/4 + u), (1/4 + u); (1/4 + u), (1/4 - u), (1/4 + u); (1/4 - u), (1/4 + u)	u, u, u; \bar{u} , \bar{u} , \bar{u} ; u, (1/4 - u), (1/4 - u); (1/4 - u), u, (1/4 - u); (1/4 - u), (1/4 - u), u; \bar{u} , (3/4 + u), (3/4 + u); (3/4 + u), \bar{u} , (3/4 + u); (3/4 + u), (3/4 + u), \bar{u}

A interação entre cátions e ânions é um dos parâmetros críticos das estabilidades química e estrutural. Um modelo cristalino simples de esfera dura não é mais suficiente para explicar a relação entre a identidade química de um átomo e a geometria do seu meio ou coordenação. Existe uma necessidade de se

descrever as distorções geométricas associadas às ligações. Thompson e Down (Thompson e Downs 2001) propuseram uma formulação que leva em conta a distorção e a mudança no tamanho das ligações em função da ionicidade da ligação. Estas propriedades geométricas podem ser quantificadas em termos de um parâmetro de ânion ou simplesmente parâmetro u . Esse grau de liberdade quantifica o deslocamento isotrópico médio dos ânions em relação à posição ideal. Esta distorção é responsável pelas interações entre primeiros vizinhos e pela coordenação dos íons associados aos diferentes sistemas químicos. Sickafus *et al.* (Sickafus *et al.* 2004) desenvolveram uma série de expressões geométricas a fim de relacionar o parâmetro de rede a e o parâmetro u para o caso específico do espinélio. Esses parâmetros indicam que os ânions na rede espinélio geralmente estão fora de sua posição ideal. Para uma estrutura cúbica perfeita de ânions $u_{ideal}^{\bar{4}3m} = \frac{3}{8}$ (0,375) ou $u_{ideal}^{\bar{3}m} = \frac{1}{4}$ (0,250) para as origens situadas sobre $\bar{4}3m$ e $\bar{3}m$, respectivamente. Como consequência, o parâmetro u determina mudanças no tamanho de ligações químicas, ângulo de ligações, volumes intersticiais, e de simetrias de coordenação poliédrica.

A Tabela 2-3 mostra a dependência das distâncias entre sítios em relação ao parâmetro u e o parâmetro de rede a . As linhas da tabela estão organizadas de acordo com o crescimento da distância entre primeiros vizinhos, em relação aos Sítios A e B. As expressões das distâncias estão normalizadas pelo parâmetro de rede. As distâncias entre os cátions e vacâncias adjacentes são de extrema importância no que concerne a difusão de átomos dentro da rede espinélio. Se um cátion originalmente localizado em um sítio B difunde para um sítio octaédrico vacante mais próximo (16c; multiplicidade seis) esse átomo tem duas rotas possíveis: a difusão do cátion pode ocorrer de maneira direta, 16d para 16c; ou esse mesmo átomo pode primeiro mover-se para uma vacância tetraédrica, 8b ou 48f, e posteriormente ocupar o sítio 16c. Para um empacotamento de

ânions ideal a última opção seria a preferencial, uma vez que para atingir essa nova configuração apenas os ânions seriam deslocados de suas posições de equilíbrio. Entretanto, para $u^{\bar{4}3m} > (0,385)$, uma competição entre as duas rotas seria esperada. Para cátions localizados em sítios A, a difusão de átomos para um sítio tetraédrico vacante (48f; multiplicidade seis) pode ocorrer também de maneira direta ou através da migração por um sítio octaédrico vacante, (16c; multiplicidade quatro). Novamente, a rota direta seria a preferencial para um empacotamento ideal de ânions, e uma competição é esperada entre as duas rotas para valores grandes de u .

Tabela 2-3 – Comprimento das ligações na estrutura espinélio e algumas distâncias selecionadas em função do parâmetro u e o parâmetro de rede a (Sickafus *et al.* 2004).

Sítios	Distância entre Sítios	Número de Coordenação
$A_{8a} - X_{32e}$	$\sqrt{3}a(u - 1/4)$	4
$A_{8a} - B_{16d}$	$(\sqrt{11}/8)a$	12
$A_{8a} - A_{8a}$	$(\sqrt{3}/4)a$	4
$B_{16d} - X_{32e}$	$a[2(u - 3/8)^2 + (5/8 - u)^2]^{1/2}$	6
$B_{16d} - B_{16d}$	$(\sqrt{2}/4)a$	6

A Tabela 2-4 mostra o volume dos poliedros dos sítios da estrutura espinélio em função dos parâmetros u e a . As expressões de volume da Tabela 2-4 estão normalizadas pelo volume da célula cúbica unitária ($V_{célula} = a^3$). Conforme o tamanho das ligações muda, o volume dos poliedros tetraédricos e octaédricos convergem quando $u_{ideal}^{\bar{4}3m} = \frac{3}{8}$ (0,375) ou $u_{ideal}^{\bar{3}m} = \frac{1}{4}$ (0,250).

Tabela 2-4 - Volumes do poliedro, V , na estrutura espinélio como função do parâmetro u e o parâmetro de rede a (Sickafus *et al.* 2004).

Volume do Poliedro	Expressão para o Volume do Poliedro	Poliedro, Simetria
V_{tet}^{A8a}	$\frac{8}{3}a^3\left(u - \frac{1}{4}\right)^3$	Tetraedro regular, $\bar{4}3m$
V_{oct}^{B16d}	$\frac{16}{3}a^3\left(\frac{1}{2} - u\right)^2\left(u - \frac{1}{8}\right)$	Octaedro irregular, $\bar{3}m$
V_{oct}^{O32e}	$\frac{1}{192}a^3$	Tetraedro irregular, $mm2$

A Figura 2-2 mostra a vizinhança dos sítios A, B e dos sítios dos ânions para uma configuração ideal. O deslocamento dos ânions é indicado pelos vetores na Figura 2-2(a) para mostrar o efeito da mudança de volume do Sítio A.

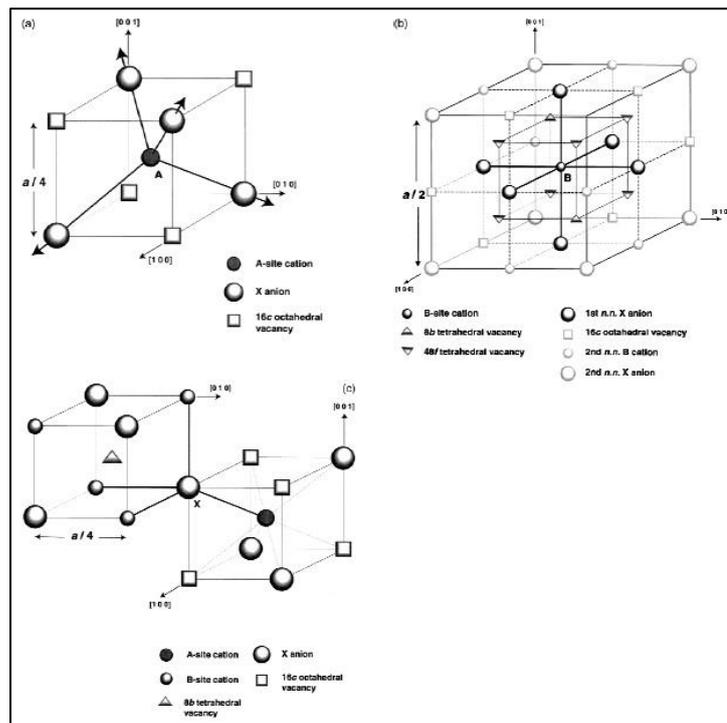


Figura 2-2 - Representação da vizinhança para (a) Sítio A, (b) Sítio B, e (c) Sítio X (Sickafus *et al.* 2004).

Da Figura 2-3, é possível inferir que as situações (a), (b), e (d) mostram que o ângulo $M-O-M$ (M : íon metálico) é favorável à interação de supertroca, mas em (b) e (d) as distâncias entre oxigênio e íon metálico não são simétricas, e como a interação de

troca depende da sobreposição das densidades eletrônicas dos átomos adjacentes, essa assimetria é desfavorável. Em (c), ambas as distâncias são favoráveis, mas o ângulo é desfavorável, enquanto que em (e) tanto a distância quanto o ângulo são desfavoráveis. Portanto, a interação AB será mais forte que as interações BB e AA provocando uma orientação antiparalela dos spins.

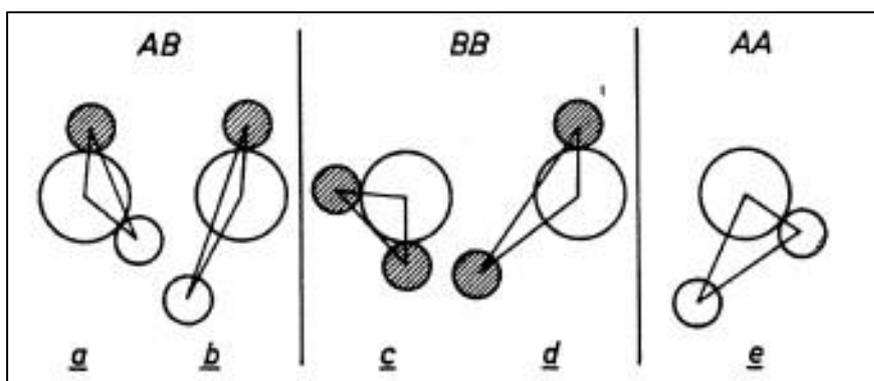


Figura 2-3 - Ângulos entre cátions e ânions que ocorrem na estrutura espinélio. Os pequenos círculos abertos e sombreados representam os cátions nos sítios A e B, respectivamente (Gorter, 1955).

b. DISTRIBUIÇÃO DE CÁTIOS

Posnjak e Barth (Posnjak e Barth 1931) foram os primeiros a identificar que muitos compostos que possuam estrutura espinélio conteriam quantidades significativas de desordem catiônica. Verwey e Heilmann (Verwey e Heilmann 1947) introduziram os termos espinélio normal e inverso para tentar estabelecer as configurações possíveis de cátions da estrutura espinélio. Na estrutura espinélio normal os sítios tetraédricos – Sítios A - são ocupados exclusivamente por cátions divalentes enquanto que os octaédricos – Sítios B - são ocupados exclusivamente por cátions trivalentes. A estrutura espinélio inversa representa uma classe de configuração na qual os sítios A são ocupados apenas por cátions divalentes enquanto que os sítios B são igualmente ocupados por cátions divalentes e trivalentes possivelmente de maneira

aleatória. Medidas experimentais indicam que a distribuição de cátions está sempre localizada entre os extremos das configurações normal e inversa. A fórmula estrutural para um espinélio de composição binária $M(2)M(3)_2X_4$ pode ser escrita da seguinte forma:

$$[M(2)_i^{+2}M(3)_{1-i}^{+3}]^{IV} [M(2)_{i/2}^{+2}M(3)_{(2-i)/2}^{+3}]^{VI} X_4 \quad (2-1)$$

Onde $M(2)^{+2}$ e $M(3)^{+3}$ representam os cátions divalentes e trivalentes, respectivamente. A quantidade representada no primeiro colchete é a ocupação média dos Sítios A, número de coordenação quatro (IV). O segundo colchete representa a ocupação média dos Sítios B, número de coordenação seis (VI). O índice i é o chamado parâmetro de inversão que especifica a fração de Sítios A ocupados por íons trivalentes. Para o espinélio normal, $i = 0$; para uma distribuição aleatória de cátions, $i = 2/3$; e para um espinélio inverso, $i = 1$. O mineral Espinélio $MgAl_2O_4$ é um exemplo de espinélio normal já que apresenta $i \sim 0$; as mesmas amostras submetidas a um tratamento térmico de alta temperatura por alguns minutos sofrem uma inversão de cátions da ordem de $i = 0,3$ (Schmocker *et al.* 1972). Em relação ao outro extremo, Nakagomi *et al.* (Nakagomi *et al.* 2009) demonstraram que nanopartículas de Ferrita de Magnésio seriam uma estrutura inversa.

A distribuição de cátions não é única para os espinélio. Cada composto espinélio possui pelo menos três graus de liberdade, que determinam o equilíbrio da estrutura: u , a e i . O parâmetro u varia, essencialmente, de acordo com a razão entre os raios dos cátions nos Sítios A e B, $r(A)/r(B)$ ou $r(B)/r(A)$. Isto significa que o comprimento das ligações dos sítios A e B se ajustam através da variação de u de forma que o volume dos sítios A e B se ajustem aos cátions. O tamanho do parâmetro de rede a é dado de acordo

com a média dos raios catiônicos. Dessa forma, a célula unitária se contrai ou se expande para acomodar os cátions. O parâmetro de inversão de cátions i é função de um conjunto muito mais complexo de fatores.

Os principais fatores que influenciam a distribuição de cátions incluem (i) a temperatura, (ii) o raio catiônico, (iii) a carga catiônica, (iv) a contribuição eletrostática para a energia da rede, e (v) efeitos de campo cristalino. Os fatores (ii) e (iii) são os mais relevantes, pois determinam a combinação de átomos para formarem a estrutura espinélio. Especificamente para óxidos de fórmula AB_2O_4 existem oito cargas negativas para serem balanceadas e isto pode ser obtido através de três combinações de cargas catiônicas: $(A^{+2} + 2B^{+3})$, $(A^{+4} + 2B^{+2})$ e $(A^{+6} + 2B^{+1})$. Estas distribuições são comumente conhecidas como espinélio 2-3, 4-2 e 6-1, respectivamente. Os espinélio 2-3 são os mais numerosos correspondendo a mais de 80% dos casos conhecidos. Os ânions podem ser O^{2-} , S^{2-} , Se^{2-} , ou Te^{2-} ; para os cátions divalentes A^{+2} temos os seguintes exemplos: Mg^{+2} , Ca^{+2} , Cr^{+2} , Ma^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} , Hg^{+2} , ou Sn^{+2} . Para os cátions trivalentes B^{+3} temos: Al^{+3} , Ga^{+3} , In^{+3} , Ti^{+3} , V^{+3} , Cr^{+3} , Mn^{+3} , Fe^{+3} , Co^{+3} , Ni^{+3} , ou Rh^{+3} . A literatura mostra que a maioria dos cátions divalentes possui raio no intervalo de 0,65 Å a 1,0 Å. O intervalo de raio dos cátions trivalentes também está dentro de um intervalo restrito de 0,6 Å a 0,76 Å, apenas o Al^{+3} (0,5 Å) e o In^{+3} (0,81 Å) estão fora desse intervalo. (Sickafus *et al.* 1968) Os espinélio 4-2 são a próxima categoria mais numerosa e correspondem a cerca de 15% dos espinélio conhecidos. Os ânions podem ser O^{2-} ou S^{2-} ; os cátions quadrivalentes A^{+4} podem ser: Ti^{+4} , V^{+4} , Mo^{+4} , Si^{+4} , Ge^{+4} , Sn^{+4} ou Pb^{+4} ; em relação aos cátions divalentes B^{+2} a lista engloba: Mg^{+2} , Mn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , ou Zn^{+2} . O tipo mais raro de espinélio seria o 6-1. Sendo que desses, apenas os sistemas oxidados são conhecidos,

provavelmente pela alta polarizabilidade dos cátions +6, e mesmo para óxidos, existe uma tendência considerável para covalência.

Não é necessário que o ânion seja divalente. Por exemplo, espinélios cujos ânions possuam apenas uma carga negativa são conhecidos na literatura; (Greenwood 1968) eles exigem que a carga total de cátions seja +4 desta forma limita-se a combinação de carga de cátions para $A^{2+}B_2^{+1}X_4$. Exemplos típicos são $NiLi_2F_4$, $ZnK_2(CN)_4$, e $CdK_2(CN)_4$.

Como mencionado anteriormente, muitos dos compostos espinélio formados pela combinação dos íons citados não possuem a estrutura normal na qual os cátions A estão localizados nos sítios de coordenação tetraédrica e os cátions B estão em sítios octaédricos; eles adotam a estrutura espinélio inversa na qual metade dos cátions B ocupam os sítios tetraédricos enquanto que a outra metade juntamente com os cátions A ocupam os sítios octaédricos. Este tipo de ocupação poderia ser caracterizado como uma estrutura típica de defeitos já que as posições equivalentes ou sítios cristalográficos são ocupados por cátions diferentes dentro da célula unitária. Ao contrário de uma desordem de liga, a randomização da ocupação não afeta toda a estrutura cristalina, mas apenas uma das três sub-redes. Normal e inversa são apenas casos limitantes e vários graus de inversão são observados ou até mesmo uma ocupação totalmente aleatória nos sítios A e B. Para entender a razão de alguns espinélios apresentarem uma estrutura inversa devemos considerar os seguintes fatores:

- O tamanho relativo dos íons nos sítios A e B;
- O valor da constante de Madelung para as estruturas normal e inversa;
- A influência do campo cristalino para a estabilização da energia do cristal;

Como os cátions são geralmente menores que os ânions, a estrutura cristalina é geralmente determinada pelo número de ânions que circundam ou se amontoam em torno dos cátions. Isso pode ser expresso em termos da razão entre os raios, ρ , sendo:

$$\rho = \frac{r_{\text{cátion}}}{r_{\text{ânion}}} \quad (2.2)$$

Quando o cátion é uma carga pontual ou é muito pequeno, existe apenas a possibilidade de dois ânions se aglomerarem em torno desse cátion se o contato cátion-ânion for mantido. Essa teoria simples de razão de raios iônicos (Greenwood 1968) prevê que cátions com ρ entre 0,4114 a 0,732 apresentam uma maior afinidade por uma coordenação octaédrica, enquanto que cátions de ρ entre 0,225 a 0,414 ocupariam preferencialmente os sítios tetraédricos. Como os cátions trivalentes B^{+3} são frequentemente menores que os cátions divalentes A^{+2} há uma tendência para esses cátions ocupem os sítios tetraédricos; entretanto, como o número de sítios tetraédricos só suporta acomodar metade dos cátions B^{+3} , dessa forma, a outra metade dos cátions se mistura com os cátions divalentes A^{+2} na ocupação dos sítios octaédricos. Se apenas esse fator fosse responsável, então todos os espinélios para os quais o raio de B^{+3} fosse menor que o raio de A^{+2} adotariam a configuração inversa. Entretanto, as interações de caráter coulombiana tendem a atuar em direção oposta.

A constante de Madelung de um arranjo de átomos em uma estrutura espinélio normal será, em geral, diferente da constante de Madelung de um arranjo espinélio inverso. A configuração com a maior constante de Madelung será a mais estável uma vez que corresponde a uma maior energia de rede. A sutileza do problema reside no fato de haver distorções nas posições dos íons que necessariamente existem para acomodar os dois conjuntos de cátions de raios diferentes e isso também afeta a energia da rede. Em um trabalho recente, Stevanovic *et al.* (Stevanović *et al.* 2010) realizaram

simulações detalhadas da constante de Madelung utilizando *Density Functional Theory* - DFT (Kohn e Sham 1965) - para uma vasta série de espinélios do tipo AB_2X_4 , em termos do parâmetro u e das valências relativas de cátions Z_A por Z_B . Seus resultados derivaram regras simples para as distribuições normal e inversa de cátions. Se $Z_B > Z_A$, a estrutura será normal para $u > 0,259$ e inversa para $u < 0,2578$, enquanto que para $Z_B < Z_A$ a estrutura será normal se $u < 0,2550$ e inversa quando $u > 0,2578$.

O terceiro fator que influenciaria a distribuição de cátions em espinélios seria a possibilidade de uma diferença na Energia de Estabilização de Campo-Cristalino (EECC) para íons de transição metálicos nos ambientes tetraédricos e octaédricos. A intensidade do campo-cristalino de íons oxidados é tal que a maioria dos elementos de transição que ocorrem nos espinélios se encontra em um estado de spin alto tanto em coordenação octaédrica quanto em tetraédrica. A magnitude do campo-cristalino de coordenação tetraédrica equivalendo a 4/9 do campo octaédrico (de Farias 2009). Para íons: d^5 (Fe^{+3} , Mn^{+2}) e d^{10} (Zn^{+2} , Ga^{+2}); não existe estabilização para qualquer uma das configurações. Para outros íons trivalentes: Ti^{+3} (d^1), V^{+3} (d^2), Cr^{+3} (d^3) e Mn^{+3} (d^4); o campo-cristalino impõe a preferência pela coordenação octaédrica e meramente reforça a tendência da energia de Madelung de que espinélio 2-3 que contenham esses íons possuam distribuição normal. Entretanto, para íons divalentes do tipo: Fe^{+2} (d^6), Co^{+2} (d^7), Ni^{+2} (d^8) e Cu^{+2} (d^9); particularmente quando eles estão associados com cátions trivalentes simetricamente esféricos, a EECC dos cátions A^{+2} pode exceder o fator de Madelung resultando em íons divalentes ocupando sítios octaédricos para originar estruturas de distribuição inversa.

Apesar da grande quantidade de trabalhos devotados ao estudo de teorias de campo-cristalino em espinélios (Burdett *et al.* 1982), esses efeitos podem ser resumidos da seguinte forma: se um dos íons constituintes da estrutura do espinélio for um metal

de transição, e esse íon possuir uma alta EECC, ou seja, a energia sendo pelo menos uma fração da energia de desdobramento de campo-cristalino octaédrico, Δ_{oct} , então esse íon teria possibilidade de ocupar tal sítio. Apesar, de um aumento na energia eletrostática ou outro fator estrutural. Para óxidos espinélicos, a EECC seria fácil de ser calculada, pois os íons de oxigênio possuem campos ligantes fracos, Δ_{oct} muito pequeno. Consequentemente, quase todos os íons que sejam metais de transição e obedecem as regras de Hund (Blundell 2001) e adotam a configuração de alto *spin*. Como exemplo pode-se citar o caso do espinélio 2-3 Magnetita (Fe_3O_4), os cátions de Fe^{+2} ocupam os sítios B, e esse espinélio pode ser considerado como inverso: $(Fe^{+3})_A(Fe^{+2}Fe^{+3})_BO_4$. Neste caso, o íon férrico, Fe^{+3} , que não possui EECC, cede metade dos sítios octaédricos para a espécie ferrosa, Fe^{+2} .

Deve-se enfatizar que a configuração adotada para um dado espinélio é devido à soma de vários fenômenos como tamanho de íons, cargas, parâmetro de distorção u , energia de Madelung ou eletrostática, a possibilidade de ordenamento inverso e a influência da energia de estabilização de campo-cristalino. Em todos os casos a diferença de energia entre a distribuição normal e inversa de cátions devido a todos os fatores apontados anteriormente é apenas uma pequena fração da energia cristalina total do sistema e pequenas variações podem ser suficientes para favorecer um tipo de ordenamento em detrimento ao outro.

Capítulo 3 - Materiais e Métodos

Neste capítulo, uma breve descrição sobre o aparato experimental e o processo de síntese das nanopartículas utilizados ao longo desse trabalho é apresentada.

a. Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman deste trabalho foram realizadas em um espectrômetro triplo *Jobin-Yvon*, modelo *T64000* (ver Figura 3-1), em configuração subtrativa utilizando um microscópio ótico (objetiva *50X* - *spot* em torno de $1\ \mu\text{m}$). O sinal Raman foi detectado por uma CCD refrigerada à nitrogênio líquido. A excitação da amostra foi realizada através de um laser de íon-argônio *Coherent CW* (*Continuous Wave*) sintonizado na linha $514,5\ \text{nm}$ com potência de $0,2\ \text{mW}$ sobre a amostra. Todos os espectros foram obtidos a temperatura ambiente.

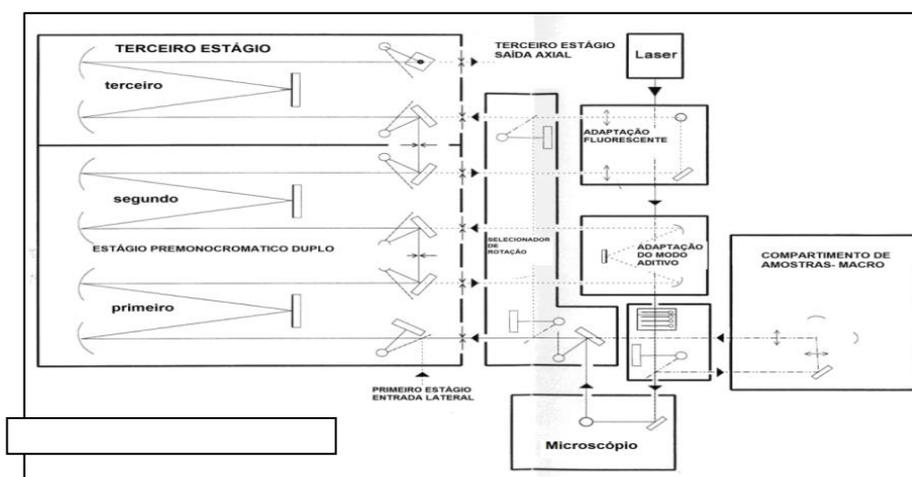


Figura 3-1 - Diagrama esquemático do espectrômetro triplo monocromador Raman Jobin-Yvon T64000, equipado com microscópio ótico Olympus, três grades holográficas de 1800 linhas/mm, detector CCD Spectrum One, resfriada a 145 K por nitrogênio líquido com resolução de 1024x256 pixels.

b. Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer foram obtidos na geometria de transmissão, usando uma fonte de ^{57}Co numa matriz de Ródio (*Rh*), a temperatura ambiente e a 77 K . O sistema de velocidade foi calibrado com uma folha fina de *ferro* e os espectros foram ajustados por uma combinação de linhas *Lorentzianas* através do método de mínimos quadrados.

c. Difração Ressonante de Raios-X

Os espectros de Difração Ressonante de Raios-X foram obtidos em um difratômetro *Huber* de $4+2$ círculos, em geometria *Bragg-Brentano*, utilizando as facilidades experimentais oferecidas pelo *Laboratório Nacional de Luz Sincrotron*, localizado em Campinas – SP. A linha de luz utilizada foi a *XPD-DB10* que é dedicada a Difração de Raios-X em pós, e as energias foram sintonizadas na borda de absorção dos cátions de zinco, ferro, e cobalto. Para o refinamento *Rietveld* foi utilizado o programa *General Structure Analysis System* - (GSAS) (Larson 1994) com a interface gráfica *EXPGUI* (Toby 2001), com a função de perfil *pseudo-Voigt* de *Thompson-Cox-Hastings* (P. Thompson *et al.* 1987), com assimetria dos picos ajustada pela função de Finger, Cox e Jephcoat (L. W. Finger *et al.* 1994) e a micro deformação definida pelo formalismo de Peter Stephens (Stephens 1999). A radiação de fundo foi ajustada através de um polinômio de *Chebyshev* com oito termos. Foram refinados o fator de escala, cela unitária, radiação de fundo, rugosidade superficial usando o formalismo de Suortti (Suortti 1972), parâmetros da largura total a meia altura – *FWHM* – a partir dos parâmetros de alargamento instrumental obtidos com um padrão NIST Si-640d, posição

atômica u dos íons de oxigênio, deslocamentos atômicos isotrópicos U e o fator de ocupação dos cátions para cada sítio.

d. Descrição da Síntese

Para a execução deste trabalho dois conjuntos de amostras foram utilizados. Nanopartículas magnéticas de $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$, onde $0,0 \leq x \leq 1,0$ e um segundo conjunto de nanopartículas magnéticas de $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$, onde $0,0 \leq x \leq 1,0$. A síntese das amostras foi realizada pelo grupo do Prof. Dr. Adolfo Franco Júnior, do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás, utilizando o método de reação de combustão (Franco *et al.* 2008). Nesse processo foram utilizados como reagentes oxidantes os nitratos $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ como fonte de cátions, e como agente redutor (combustível), a uréia. Todos os reagentes usados possuem alto grau de pureza, sendo produzidos pelas indústrias *Merk, Darmstadt, e FRG*. Os reagentes, juntamente com o combustível, foram pesados, colocados em uma cápsula de porcelana e submetidos ao aquecimento direto em uma placa aquecedora. Essa placa foi mantida aquecida sob uma temperatura de cerca de $400\text{ }^\circ\text{C}$, onde ocorreu a evaporação da água, liberação de gases e a conseqüente combustão (ignição). Não houve controle sobre a atmosfera durante o processo de crescimento das amostras.

Capítulo 4 - Estudo das propriedades estruturais de nanopartículas de $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$

Neste capítulo, os resultados referentes às amostras de ferrita de $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$, onde $0,0 \leq x \leq 1,0$ são apresentados. As espectroscopias Raman e Mössbauer foram utilizadas de forma complementar para determinar a distribuição de cátions entre os sítios de coordenação tetraédrica – sítio A - e coordenação octaédrica – sítio B - das nanopartículas estudadas.

a. Sistema zinco-magnésio

Amostras quaternárias de ferrita de zinco-magnésio $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$, onde $0,0 \leq x \leq 1,0$ foram sintetizadas pelo método de combustão sem tratamentos térmicos posteriores. Foram utilizados como fontes de cátions, nitratos de ferro III – $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ de zinco II – $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, de Magnésio II – $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ - e como agente redutor, a ureia – $CO(NH_2)_2$. A composição química das ferritas sintetizadas pelo método da reação de combustão foi determinada por espectroscopia atômica, utilizando o espectrômetro de absorção atômica, modelo *Perkin-Elmer 500*. As composições nominais possuem uma boa concordância com a composição obtida através da absorção atômica e os valores obtidos estão na Tabela 4-1.

Tabela 4-1 - Estequiometria nominal com base nos teores relativos dos materiais de partida em comparação com a composição química obtida por espectroscopia atômica de absorção (as incertezas não foram fornecidas).

Nominal (x)	Experimental	
$Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$	Zn_x	Mg_{1-x}
0,0	0,000	0,999
0,2	0,192	0,808
0,4	0,390	0,610
0,5	0,487	0,513
0,6	0,617	0,383
0,7	0,699	0,300
0,8	0,812	0,188
1,0	0,998	0,000

b. Resultados e Discussões

Os difratogramas de Raios-X das amostras são mostrados na Figura 4-1. Todos os padrões de difração são consistentes com uma estrutura espinélio cúbica, em concordância com o esperado para a rota de síntese utilizada. A ausência de reflexões extras assegura a pureza da fase. O tamanho médio dos cristalitos foi obtido através da fórmula de Scherrer, considerando apenas o alargamento do pico de difração (311). Para este conjunto de amostras, não foi realizado nenhuma espécie de refinamento dos dados de difração. A partir da análise dos padrões de difração verificou-se que o diâmetro médio das partículas é aproximadamente o mesmo para todas as amostras sintetizadas, variando entre 40 nm ($x = 0,0$) até 42 nm ($x = 1,0$). Isto significa que a incorporação de zinco, no intervalo de $0,0 \leq x \leq 1,0$, não afeta de forma apreciável o tamanho médio dos cristalitos. Entretanto, os dados de DRX mostram que o parâmetro de rede (a) aumenta linearmente com o aumento do teor Zn nas amostras, sendo que para $x = 0,0$ tem-se $a = 8,366 \text{ \AA}$; e para $x = 1,0$ tem-se $a = 8,430 \text{ \AA}$. O crescimento linear do parâmetro de rede

indica a formação de uma solução sólida homogênea, sendo uma corroboração da lei de Vegard (Denton e Ashcroft 1991). O crescimento linear do parâmetro de rede é facilmente explicado pela incorporação de íons de Zn^{+2} que possuem um raio iônico maior (0,74 Å – sítio A e 0,88 Å – sítio B) comparado ao raio iônico do Mg^{+2} (0,71 Å – sítio A e 0,80 Å – sítio B) (Shannon 1976). A incorporação do zinco na rede cristalina da ferrita pode provocar uma expansão da rede e conseqüentemente um aumento do parâmetro de rede.

Os espectros Mössbauer à baixa temperatura (77 K) das amostras sintetizadas mostram uma variação sistemática à medida que o teor de zinco (x) aumenta, ver FIGURA 4-2. Para investigar o efeito do aumento de x , todos os espectros Mössbauer foram ajustados por meio do método de mínimos-quadrados utilizando funções Lorentzianas que levaram em conta a presença de duas sub-redes (sítio A e sítio B). Para pequenos teores de zinco ($0,0 \leq x \leq 0,4$) foram ajustados dois sextetos, correspondendo aos íons de ^{57}Fe localizados nos sítios tetraédricos e octaédricos. Para valores intermediários de x ($0,5 \leq x \leq 0,7$) é observado um alargamento das linhas do espectro (sextetos) devido à quebra da ordem magnética em função do aumento do teor de zinco. Para grandes teores de zinco, $x = 0,8$ e $1,0$, os espectros Mössbauer exibem um dubleto paramagnético que acaba por encobrir os sextetos, como seria de se esperar de uma fase magneticamente desordenada. Os parâmetros Mössbauer ou interações hiperfinas resultantes dos ajustes de mínimos-quadrados dos espectros são mostrados na Figura 4-3.

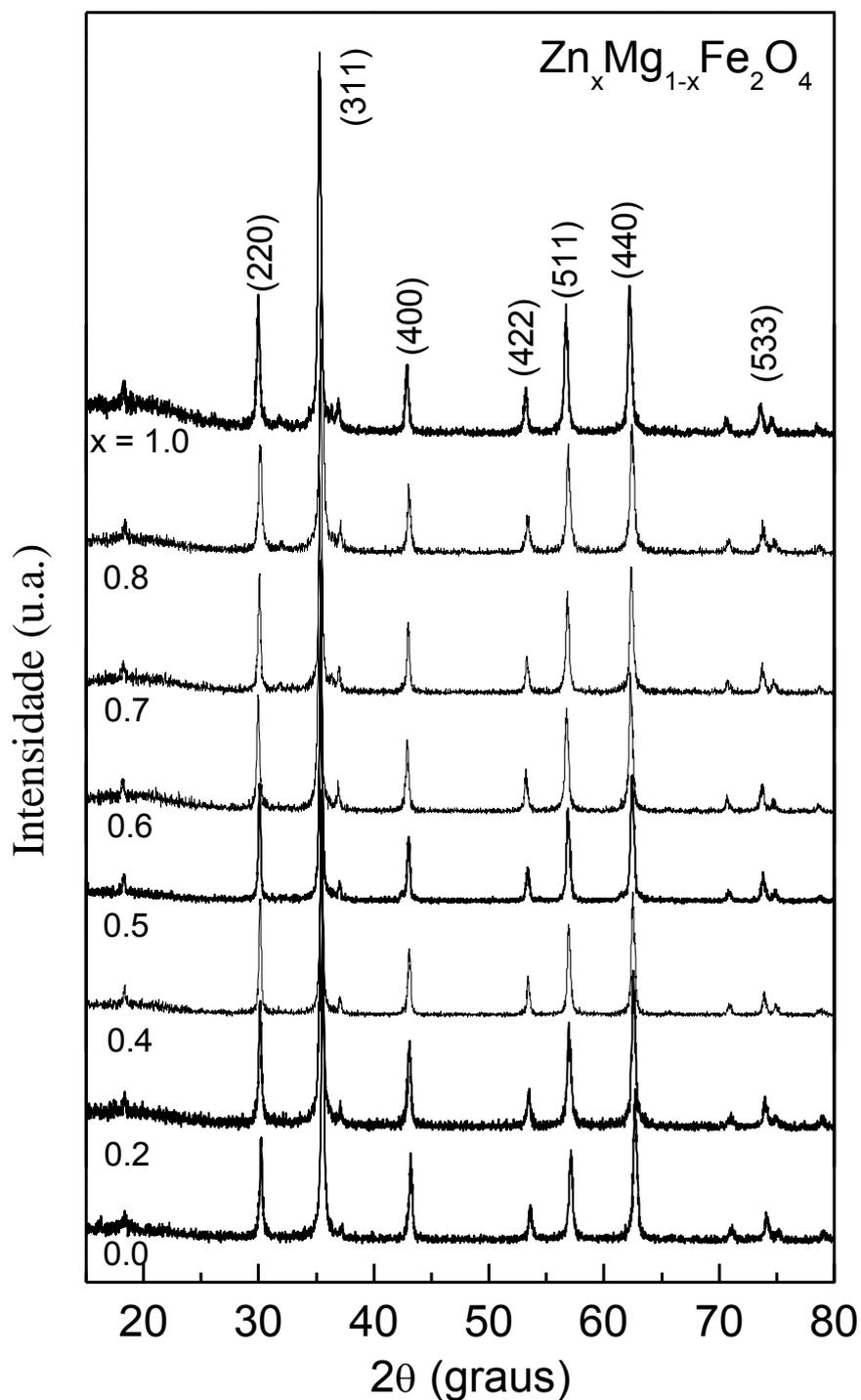


Figura 4-1 - Difratoformas das amostras de $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, onde $0 \leq x \leq 1,0$. Os difratoformas foram obtidos em temperatura ambiente utilizando radiação K-alpha_{1,2} de Cu (1,54056 Å). Esses difratoformas foram obtidos no Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás.

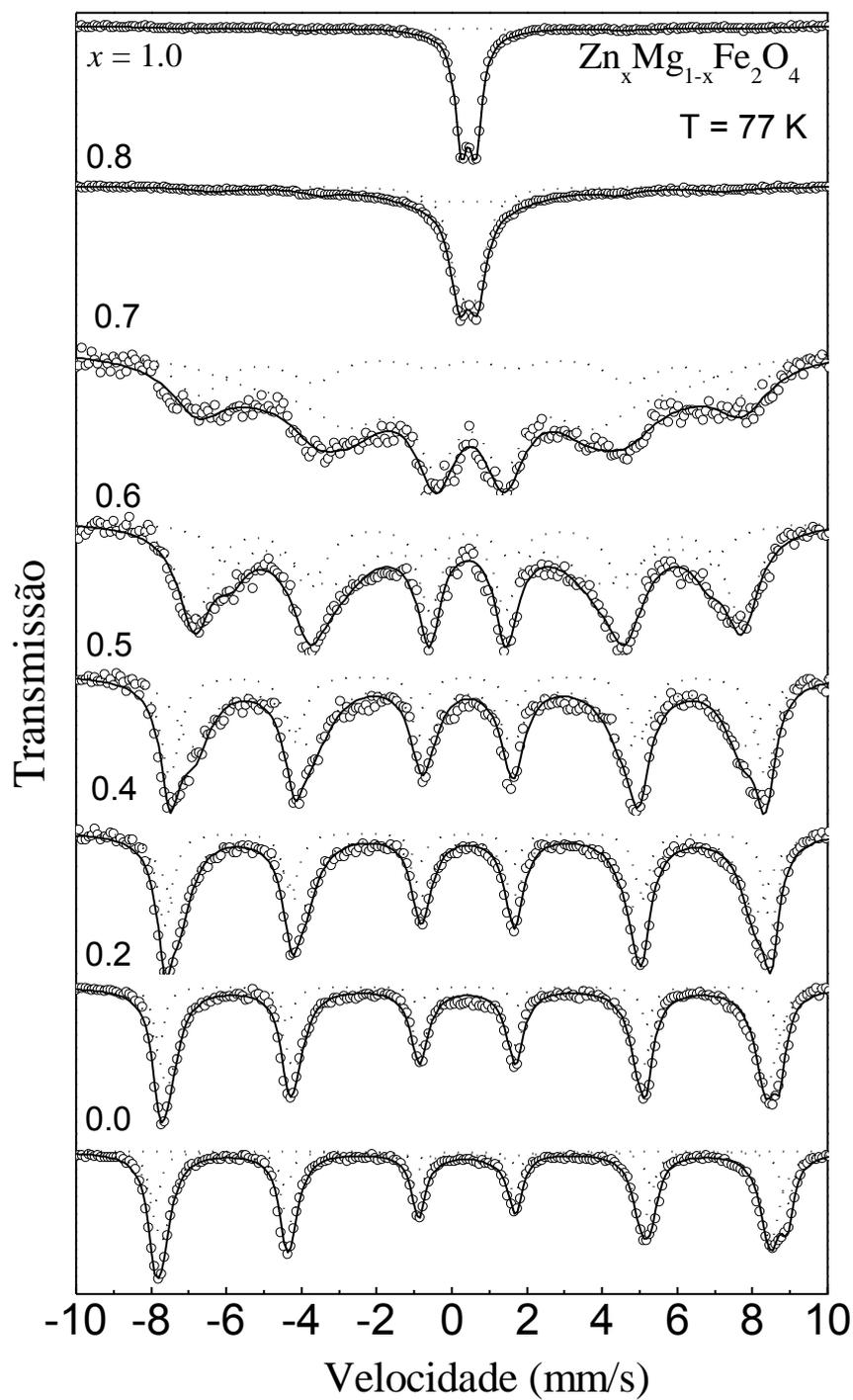


Figura 4-2 - Espectros Mössbauer das amostras de $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ obtidos à temperatura de 77 K em geometria de transmissão.

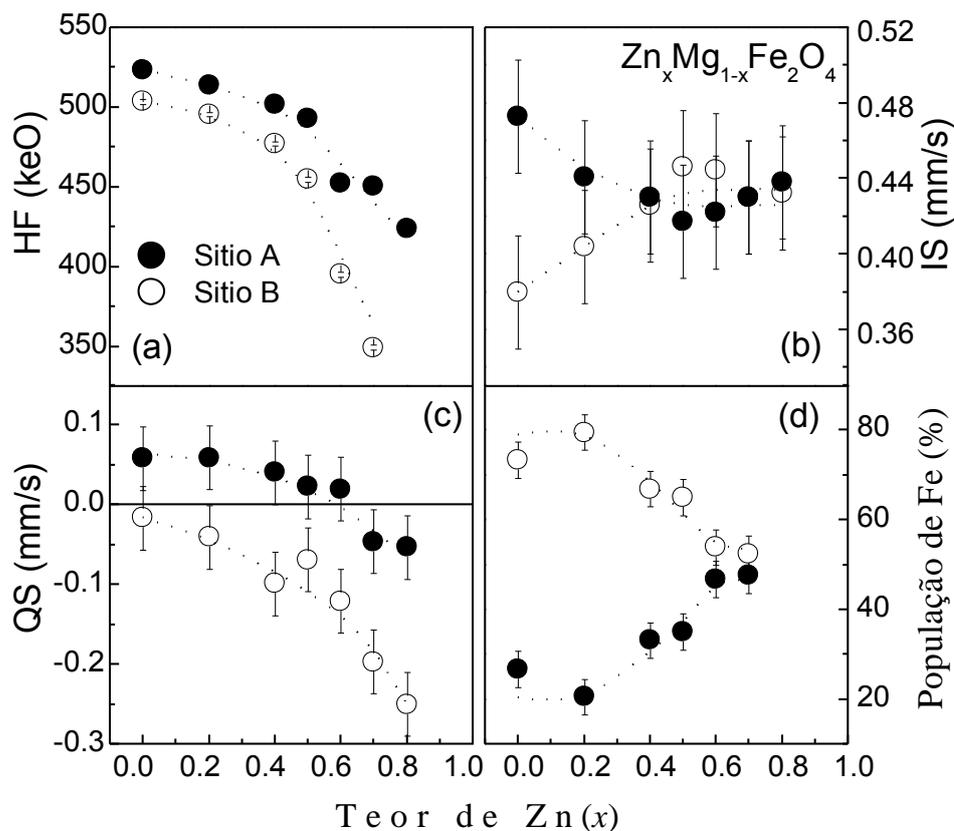


Figura 4-3 - Dependência dos parâmetros hiperfinos em relação ao zinco substitucional. (a) Campo hiperfino magnético - HF, (b) Desvio Isomérico - IS, (c) Desvio Quadrupolar, (d) População percentual de ferro obtidos por Espectroscopia Mössbauer. As linhas são apenas guias.

Como pode ser visto a partir dos dados representados na Figura 4-3(a), o campo magnético hiperfino associado a cada sítio (sítios A e B) diminui em função do aumento do teor de zinco. Esse comportamento pode ser parcialmente explicado pelo enfraquecimento da interação de supertroca (*superexchange*) entre primeiros vizinhos já que existe uma redistribuição de íons magnéticos de Fe^{+3} entre os sítios A e B. Além disso, a diminuição do campo hiperfino seria devido ao aumento da distância entre os sítios A e B uma vez que existe o aumento do parâmetro de rede em função do teor de zinco. A Figura 4-3(b) mostra o comportamento do Desvio Isomérico (*Isomer Shift - IS*) com o aumento do teor de zinco. Para valores de $x < 0,5$ dois comportamentos distintos

são observados: um aumento de IS para sítio B e um decréscimo para o sítio A. Para $x \geq 0.5$ os valores de IS tem seu comportamento invertido; decrescem para o sítio B e aumenta para o A, ainda que os valores de IS se mantenham próximos a 0,43 mm/s. O comportamento de IS pode ser explicado por meio da natureza da ligação dos íons de Fe^{+3} ao ocupar ambos os sítios. Com o aumento do teor de Zn até um valor $x = 0,6$, a população de Fe^{+3} no sítio A aumenta enquanto decresce no sítio B (ver Figura 4-3(d)). Como o raio iônico do Fe^{+3} (0,63 Å – sítio A e 0,78 Å – sítio B) (Shannon 1976) é menor que o raio iônicos dos íons de Zn^{2+} e Mg^{2+} existe a possibilidade dos sítios de coordenação tetraédrica (sítio A) se contraírem, conseqüentemente haveria uma maior sobreposição dos orbitais de ferro e oxigênio. Desta forma, o resultado seria o decréscimo dos valores de IS associados ao sítio A. Por outro lado, para valores até $x = 0,6$, o sítio B experimenta uma redução sistemática da população de Fe^{+3} , enquanto a população de Zn^{2+} aumenta o que provoca uma expansão dos sítios de coordenação octaédrica e conseqüentemente uma menor sobreposição dos orbitais de ferro e oxigênio. Esta tendência resulta no aumento de IS associado ao sítio B. Pode-se observar que para valores maiores que $x = 0,6$ não são observadas mudanças apreciáveis nos valores de IS. A Figura 4-3(c) mostra que a simetria cúbica de coordenação dos oxigênios em ambos os sítios (sítios A e B) é afetada de maneira contínua com a substituição dos íons de Mg^{2+} pelos íons de Zn^{2+} . Além disso, os valores do desvio de momento quadrupolar (*Quadrupole Splitting – QS*) para ambos os sítios indica uma mudança da simetria dos átomos de oxigênio em torno dos íons de Fe^{+3} , uma vez que, a introdução de íons de Zn^{2+} afeta de forma distinta a simetria dos sítios A e B. Para todo intervalo de incorporação de Zn^{2+} encontra-se valores pequenos de QS para o sítio A, o que poderia indicar que a substituição de Mg^{2+} por Zn^{2+} não altera de forma significativa a simetria do sítio. Entretanto, verificou-se um comportamento distinto

associado ao sítio B, uma vez que, o valor de QS está próximo de zero para $x = 0,0$, mas aumenta negativamente com a incorporação de zinco. Este comportamento mostra que o sítio B é mais fortemente afetado que o sítio A pela substituição de Mg^{2+} por Zn^{2+} . A Figura 4-3(d) mostra a evolução da área abaixo da curva de cada sub-espectro Mössbauer em função do teor de zinco incorporado no intervalo de $0,0 \leq x \leq 0,7$. Dessa forma, como mostrado na Figura 4-3(d), o aumento de Zn^{2+} provoca um aumento da população de Fe^{3+} no sítio A, enquanto que essa ocupação diminui no sítio B. Isto indica que para baixos valores de x existe um favorecimento da estrutura espinélio inversa, pois os íons Fe^{3+} tendem a ocupar preferencialmente o sítio B. Entretanto, a incorporação de zinco para valores maiores que $x = 0,6$, observa-se que os íons de Fe^{3+} tendem a ocupar igualmente ambos os sítios. Dessa forma, para grandes valores de x ($x \geq 0,6$), o sítio A é ocupado principalmente por íons de Fe^{+3} enquanto que para o sítio B é ocupado por íons de Fe^{+3} , Mg^{2+} , e Zn^{2+} . Infelizmente, para ferritas cúbicas quaternárias, os dados Mössbauer não proporcionam informação suficiente para a completa determinação de ocupação dos sítios A e B, já que dois isótopos não-Mössbauer estão incluídos na estrutura cristalina, no caso, Zn^{2+} e Mg^{2+} . Além disso, para grandes valores de zinco ($x \geq 0,8$), a presença de um dubleto paramagnético torna impossível atribuir a distribuição de cátions para cada sítio disponível. No entanto, considerando os dados Mössbauer apresentados na Figura 4-3 (d) e levando-se em conta o equilíbrio de cargas, foi possível estimar uma distribuição de cátions parcial para as amostras. Sendo assim, de acordo com os dados Mössbauer, foi incluída na Tabela 4-2 uma distribuição parcial de cátions para cada amostra sintetizada da série $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$. Observe que na Tabela 4-2, M representa o cátion divalente, sem nenhuma atribuição para Zn^{2+} ou Mg^{2+} .

A espectroscopia Raman tem demonstrado ser uma ferramenta poderosa para a sondagem direta da dinâmica de rede de diferentes compostos. De acordo com a literatura (Nakagomi *et al.* 2009; Seong *et al.* 2001), como a intensidade integrada Raman é proporcional ao número dos osciladores correspondentes, a técnica pode ser utilizada para determinar quantitativamente o teor de um elemento particular em uma dada amostra. Portanto, no presente estudo, a espectroscopia Raman foi utilizada como uma ferramenta complementar à espectroscopia Mössbauer para determinar a distribuição de cátions em amostras quaternárias de $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$. Uma análise de simetria e da atribuição dos modos vibracionais da magnetita, com base na estrutura espinélio, foi realizada por diversos autores, entre eles: Verble (Verble 1974), Shebanova e Lazor (Shebanova and Lazor 2003a), Degiorgi *et al.* (Degiorgi *et al.* 1987), e Graves *et al.* (Graves *et al.* 1988). Os resultados destes estudos variam significativamente tanto para o número de modos de Raman quanto para as posições esperadas em relação às suas posições e atribuições. Uma das principais dificuldades no estudo deste sistema está relacionada com os fenômenos de ordem-desordem observados na estrutura espinélio. A troca de cátions entre os sítios tetraédricos e octaédricos origina diferentes configurações estruturais. Como resultado, os espectros Raman de diferentes amostras, embora apresentando a mesma estequiometria, são qualitativamente diferentes. Portanto, um passo muito importante ao avaliar informações sobre distribuição de cátions é fazer uma atribuição adequada dos modos de vibração, embora isto seja um problema antigo relacionado às ferritas cúbicas.

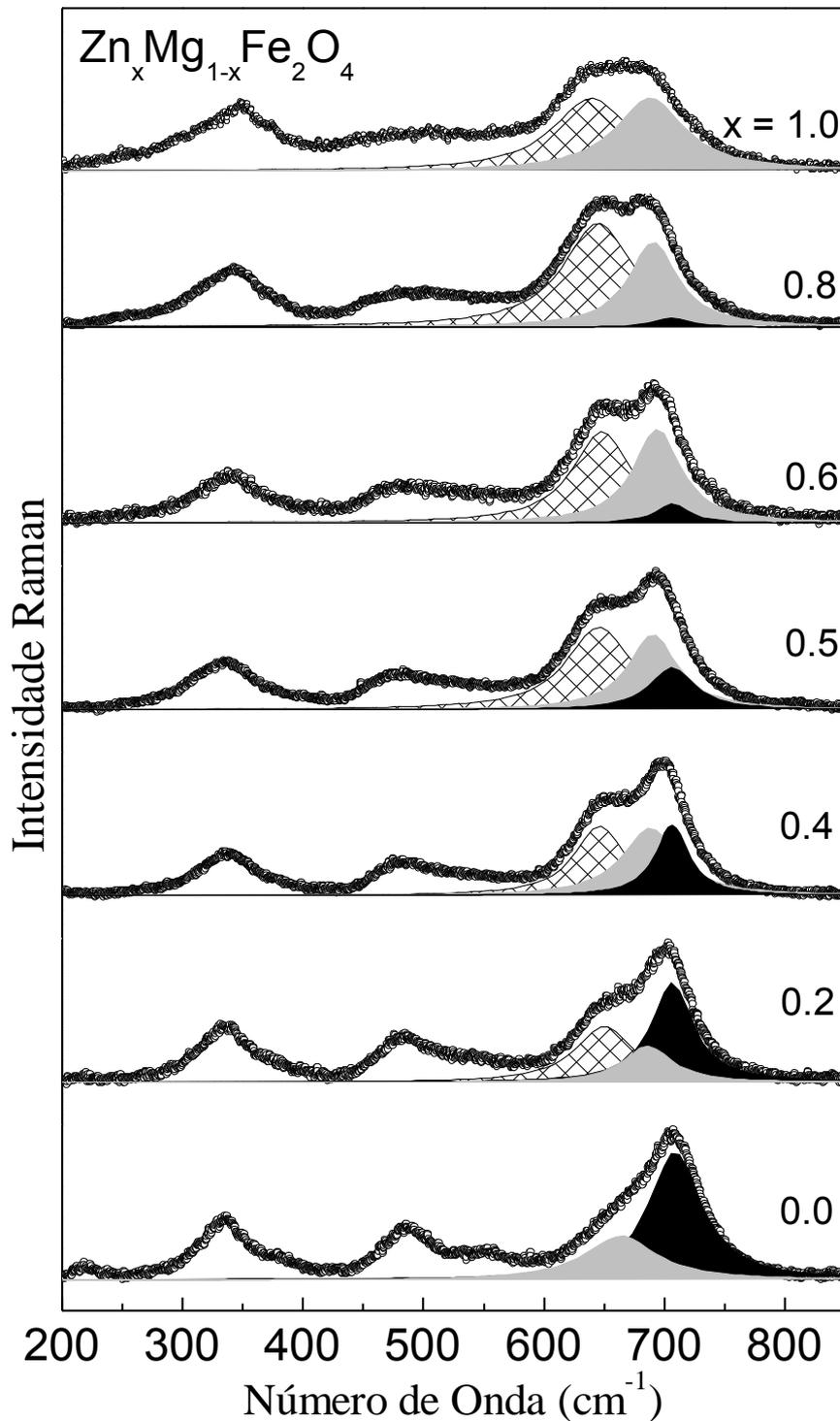


Figura 4-4 - Espectros Raman das amostras de $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ obtidos a temperatura ambiente. As linhas representam os ajustes Lorentzianos dos dados. O sombreado negro representa a área integrada em relação às ligações de $Mg(Fe)O_4$ nos sítios tetraédricos, o sombreado em hachura representa a área integrada em relação às ligações de ZnO_6 nos sítios octaédricos.

A Figura 4-4 mostra os espectros Raman a temperatura ambiente das amostras de $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$) sendo que os modos Raman ($A_{1g} + E_g + 3T_g$) foram atribuídos no intervalo de $200 - 850 \text{ cm}^{-1}$, característicos da estrutura espinélio. As bandas indicadas na Figura 4-4 (linhas) são os modos vibracionais típicos da estrutura espinélio. Nenhuma outra vibração foi observada que não as associadas à fase espinélio (MFe_2O_4), como por exemplo $\alpha\text{-}Fe_2O_4$, FeO , MgO , ou ZnO . Entretanto, a teoria de grupos prevê apenas cinco modos vibracionais e os ajustes com curvas Lorentzianas revelaram sete modos vibracionais. Para a amostra de $MgFe_2O_4$, os modos vibracionais observados estão em torno de $218, 335, 388, 487, 550, 668, \text{ e } 710 \text{ cm}^{-1}$. Por outro lado, a presença de sete modos vibracionais é consistente com dados recentes sobre a Ferrita de Magnésio. (Nakagomi *et al.* 2009; Wang *et al.* 2002). Além disso, para ferritas cúbicas existe certo consenso sobre a presença de modos em torno de $710, 487 \text{ e } 335 \text{ cm}^{-1}$. Entretanto, não existe concordância para os modos restantes. (Shebanova e Lazor 2003b; Gupta *et al.* 2002). Em um trabalho anterior (Nakagomi *et al.* 2009), foi mostrado a presença de dois modos Raman acima de 670 cm^{-1} que poderiam ser associados ao movimento de átomos de oxigênio em sítios de coordenação tetraédrica (MO_4), onde alguns íons de Fe^{3+} são substituídos por íons de Mg^{2+} . O modo Raman em torno de 218 cm^{-1} não foi mais observado nas amostras de $x \geq 0,2$. Entretanto, um novo modo para $x \geq 0,2$ em cerca de 650 cm^{-1} pode ser observado nos espectros da Figura 4-4. À medida que há o aumento da população de zinco dentro do intervalo de $0,2 \leq x \leq 1,0$ observa-se que os três modos localizados em mais alta energia mudam suas intensidades relativas. Mudanças nas intensidades relativas e posição dos picos podem ser explicadas considerando efeitos de liga, resultantes da incorporação de íons (Pusep *et al.* 1995).

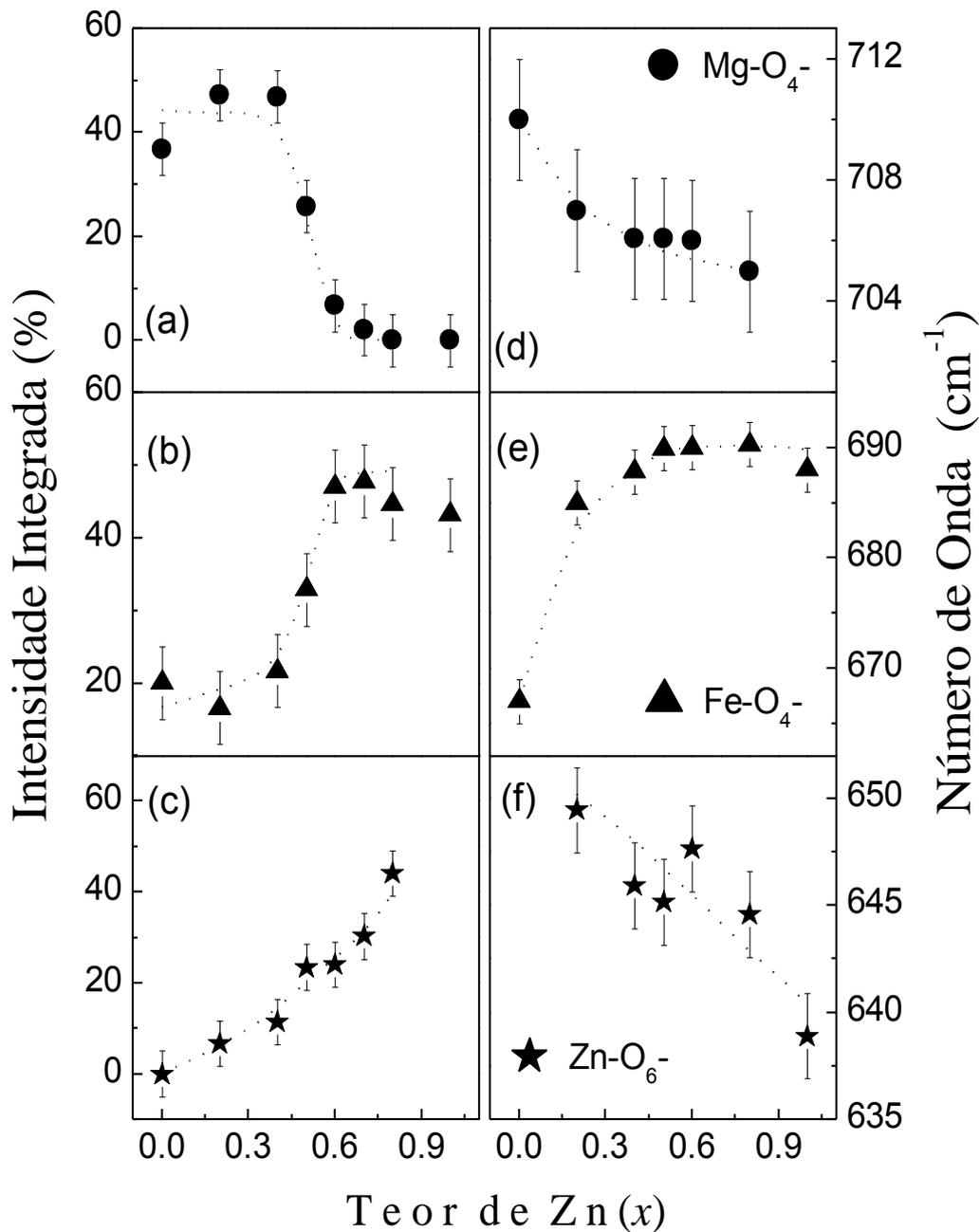


Figura 4-5 – Os gráficos à esquerda mostram a intensidade percentual integrada dos modos Raman associada às ligações (a) $\text{Mg-O}_4\text{-M}^{(1,2)}_{12}$ e (b) $\text{Fe-O}_4\text{-M}^{(1,2)}_{12}$ nos sítios tetraédricos e (c) $\text{Zn-O}_6\text{-M}^{(1,2)}_6$ nos sítios octaédricos. Os gráficos à direita mostram a mudança na posição dos picos associado às ligações (d) $\text{Mg-O}_4\text{-M}^{(1,2)}_{12}$ e (e) $\text{Fe-O}_4\text{-M}^{(1,2)}_{12}$ nos sítios tetraédricos e (f) $\text{Zn-O}_6\text{-M}^{(1,2)}_6$. As linhas tracejadas são apenas guias.

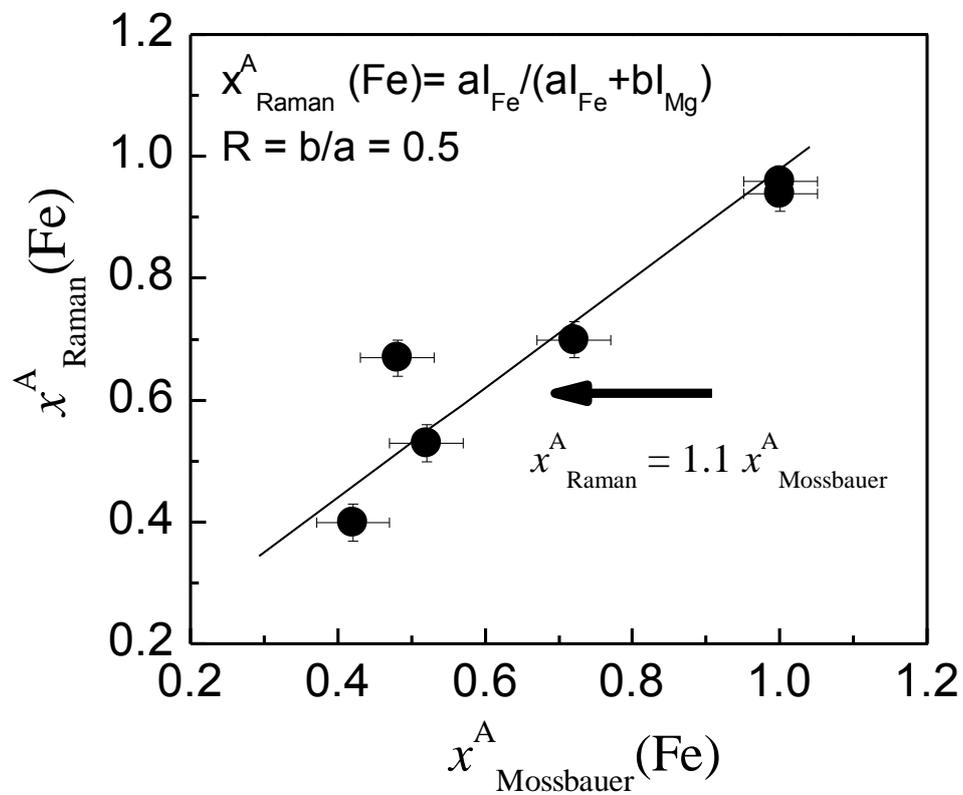


Figura 4-6 - Teor de ferro $x^A_{\text{Raman}}(\text{Fe})$ calculado utilizando a Equação (4.1) por teor de ferro obtido de acordo com os dados Mössbauer $x^A_{\text{Mössbauer}}(\text{Fe})$. A linha sólida representa uma regressão linear $x^A_{\text{Raman}}(\text{Fe}) = 1,1 x^A_{\text{Mössbauer}}$.

Além disso, a frequência Raman depende do tamanho da ligação de $Fe(Mg)-O$, o que muda tanto com a variação do parâmetro de rede quanto a mudança de raio iônico devido a troca de íons divalentes. As variações sistemáticas de intensidade integrada e posição dos picos são mostradas na Figura 4-5. As Figura 4-5(a) e (b) mostram claramente que enquanto a intensidade do modo de maior energia (inicialmente em 710 cm^{-1}) diminui com a incorporação de zinco, a intensidade do modo localizado em 670 cm^{-1} aumenta proporcionalmente. Simultaneamente, foi observado que a intensidade Raman do pico em 650 cm^{-1} aumenta abruptamente com a incorporação de zinco. Isso leva a acreditar que devido a grande diferença de massa entre os íons (Fe^{3+} e Mg^{2+}) houve um desdobramento do pico A_{1g} em dois níveis. Dessa maneira, os modos localizados em torno de 710 e 668 cm^{-1} podem ser atribuídos às vibrações de $Mg-O$ e $Fe-O$. Além disso, observa-se que o modo Raman localizado em torno de 650 cm^{-1} tem sua intensidade aumentada em função da incorporação de zinco ao sistema, esta é uma forte evidência que este modo específico estaria relacionado a vibração da ligação de $Zn-O$. Porém, para determinar se a vibração pertence a um sítio específico (sítio A ou B) deve-se fazer algumas considerações. A primeira hipótese seria considerar o fato de que para sistemas *bulk*, os íons de Zn^{2+} mostram uma grande preferência de ocupação para sítios de simetria tetraédrica. Seria razoável supor que a incorporação de zinco levaria à uma migração dos íons de Fe^{3+} do sítio A para o sítio B. Entretanto, os dados Mössbauer mostram que a população de íons de Fe^{3+} cresce no sítio A com o aumento de x , como pode ser visto na Figura 4-3(d). Além disso, os dados Mössbauer sugerem que para $x \geq 0,6$ os sítios A são ocupados apenas por Fe^{3+} . Dessa forma, a hipótese de que os íons de Zn^{2+} ocupariam os sítios A não possui embasamento experimental. Outra possibilidade seria considerar a proposta de Kresisel *et al.* (Kresisel, Lucazeau, and Vincent 1998), em que esta banda Raman estaria associada a vibrações de $Fe-O$ em

sítios octaédricos (FeO_6). Novamente, de acordo com a Figura 4-3(d), os dados Mössbauer mostram que a população de Fe^{3+} diminui no sítio B em função da incorporação de zinco. Além disso, os dados Raman mostram que a intensidade do pico localizado em torno de 650 cm^{-1} aumenta com o acréscimo de zinco ao sistema. Dessa forma, como no primeiro caso, essa hipótese também não teria fundamentação experimental. Finalmente, a banda Raman em torno de 650 cm^{-1} pode ser associada a presença de Zn^{2+} nos sítios de coordenação octaédrica. Essa hipótese, geralmente incomum para ferritas *bulk*, foi encontrada para partículas de tamanho nanométrico. (Upadhyay e Verma 2004; Choi *et al.* 2006).

De acordo com a discussão anterior, uma conclusão possível seria que o modo Raman localizado em torno de 650 cm^{-1} é devido a vibração de Zn-O quando os íons de Zn^{2+} ocupam os sítios octaédricos sendo que os dois modos de mais alta energia (~ 710 e $\sim 668 \text{ cm}^{-1}$) possuem simetria A_{1g} e podem ser associados a modos de estiramento dos sítios tetraédricos. Ou seja, o modo Raman em torno de 710 cm^{-1} , $A_{1g}(\text{Mg})$, está associado com os íons de Mg^{2+} localizados nos sítios A que são circundados por doze primeiros vizinhos metálicos localizados nos sítios B ($\text{Mg-O}_4\text{-M}^{(1,2)}_{12}$, com $M(1) = \text{Mg}$ e $M(2) = \text{Fe}$). Da mesma forma, o modo Raman $A_{1g}(\text{Fe})$ em torno de 668 cm^{-1} poderia ser associado aos íons de Fe^{3+} localizados nos sítios A ($\text{Fe-O}_4\text{-M}^{(1,2)}_{12}$). Uma vez que a intensidade integrada dos modos Raman $A_{1g}(\text{Mg})$ e $A_{1g}(\text{Fe})$ são respectivamente proporcionais ao número de ligações de $\text{Mg-O}_4\text{-M}^{(1,2)}_{12}$ e $\text{Fe-O}_4\text{-M}^{(1,2)}_{12}$ utiliza-se essas intensidades integradas (I_{Mg} e I_{Fe}) para determinar o teor de Magnésio e ferro no sítio tetraédrico. Desta forma, pode-se obter tanto os teores de Fe ($x_{\text{Raman}}^A(\text{Fe})$) e de Mg ($(x_{\text{Raman}}^A(\text{Mg}) = 1 - x_{\text{Raman}}^A(\text{Fe}))$) no sítio tetraédrico a partir dos dados Raman da seguinte forma:

$$x_{Raman}^A(Fe) = \frac{aI_{Fe}}{aI_{Fe} + bI_{Mg}} \quad (4.1)$$

Onde a e b representam coeficientes de força do oscilador das ligações de $Fe-O_4-M^{(1,2)}_{12}$ e $Mg-O_4-M^{(1,2)}_{12}$, respectivamente. Em trabalhos anteriores, Nakagomi *et al.* (Nakagomi *et al.* 2009), utilizou a Espectroscopia Raman para estudar a distribuição de cátions do sistema $Mg_xFe_{3-x}O_4$, mostrou-se que a força do oscilador das ligações de $Fe-O_4-M^{(1,2)}_{12}$ equivale ao dobro da força do oscilador das ligações de $Mg-O_4-M^{(1,2)}_{12}$. Portanto, a força relativa do oscilador é dada por $R = b/a = 0,5$. Finalmente, utilizando a Equação (4.1) para $R = 0,5$ e levando-se em conta o equilíbrio de cargas foi possível determinar a distribuição de cátions de todas as amostras, como pode ser visto na Tabela 4-2. Os valores mostrados na Tabela 4-2 mostram que existe uma boa concordância na distribuição dos íons de Fe^{3+} obtidos por Raman e Mössbauer. Os valores calculados de $x_{Raman}^A(Fe)$ por espectroscopia Raman comparado aos valores calculados por espectroscopia Mössbauer são mostrados na Figura 4-6. Existe uma boa correlação entre os dois conjuntos de dados apresentados na Figura 4-6, possibilitando a utilização destas técnicas de espectroscopia como forma de se obter a distribuição de cátions para essa estrutura cristalina.

Tabela 4-2 – Distribuição de cátions obtidas através das espectroscopias Mössbauer e Raman. M representa o cation divalente, sem que haja especificação para Zn^{2+} ou Mg^{2+} .

Zn (x)	Técnica	Distribuição de Cátions
0,0	Mössbauer	$[Mg_{0.47}^{2+}Fe_{0.53}^{3+}]^A [Mg_{0.53}^{2+}Fe_{1.47}^{3+}]^B O_4^{2-}$
	Raman	$[Mg_{0.48}^{2+}Fe_{0.52}^{3+}]^A [Mg_{0.52}^{2+}Fe_{1.48}^{3+}]^B O_4^{2-}$
0,2	Mössbauer	$[M_{0.60}^{2+}Fe_{0.40}^{3+}]^A [M_{0.40}^{2+}Fe_{1.60}^{3+}]^B O_4^{2-}$
	Raman	$[Mg_{0.58}^{2+}Fe_{0.42}^{3+}]^A [Zn_{0.20}^{2+}Mg_{0.22}^{2+}Fe_{1.58}^{3+}]^B O_4^{2-}$
0,4	Mössbauer	$[M_{0.33}^{2+}Fe_{0.67}^{3+}]^A [M_{0.67}^{2+}Fe_{1.33}^{3+}]^B O_4^{2-}$
	Raman	$[Mg_{0.52}^{2+}Fe_{0.48}^{3+}]^A [Zn_{0.40}^{2+}Mg_{0.08}^{2+}Fe_{1.52}^{3+}]^B O_4^{2-}$
0,5	Mössbauer	$[M_{0.30}^{2+}Fe_{0.70}^{3+}]^A [M_{0.70}^{2+}Fe_{1.30}^{3+}]^B O_4^{2-}$
	Raman	$[Mg_{0.28}^{2+}Fe_{0.72}^{3+}]^A [Zn_{0.50}^{2+}Mg_{0.22}^{2+}Fe_{1.28}^{3+}]^B O_4^{2-}$
0,6	Mössbauer	$[M_{0.06}^{2+}Fe_{0.94}^{3+}]^A [M_{0.94}^{2+}Fe_{1.06}^{3+}]^B O_4^{2-}$
	Raman	$[Fe_{1.00}^{3+}]^A [Zn_{0.60}^{2+}Mg_{0.40}^{2+}Fe_{1.00}^{3+}]^B O_4^{2-}$
0,7	Mössbauer	$[M_{0.04}^{2+}Fe_{0.96}^{3+}]^A [M_{0.96}^{2+}Fe_{1.04}^{3+}]^B O_4^{2-}$
	Raman	$[Fe_{1.00}^{3+}]^A [Zn_{0.70}^{2+}Mg_{0.30}^{2+}Fe_{1.00}^{3+}]^B O_4^{2-}$
0,8	Mössbauer	-----
	Raman	$[Fe_{1.00}^{3+}]^A [Zn_{0.80}^{2+}Mg_{0.20}^{2+}Fe_{1.00}^{3+}]^B O_4^{2-}$
1,0	Mössbauer	-----
	Raman	$[Fe_{1.00}^{3+}]^A [Zn_{1.00}^{2+}Fe_{1.00}^{3+}]^B O_4^{2-}$

b. Conclusão – Sistema zinco-magnésio

Este capítulo foi dedicado ao estudo do efeito da substituição de íons de Mg^{2+} por íons de Zn^{2+} nas propriedades estruturais de nanopartículas de $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$, ($0,0 \leq x \leq 1,0$), sintetizadas pelo método de combustão. Para isto foram empregadas as técnicas de Difração de Raios-X, Espectroscopia Raman e Espectroscopia Mössbauer. Os dados de DRX mostraram que todas as amostras apresentaram padrões de difração consistentes com uma estrutura espinélio cúbicas, sem a presença de fases extras. Verificou-se ainda que enquanto o diâmetro médio das nanopartículas praticamente não variou com o teor de zinco, o parâmetro de rede (a) cresceu linearmente. Foi observado que os espectros Mössbauer variaram de forma sistemática à medida que o teor de Zn aumenta nas amostras. Para pequenos valores de x foi verificado a presença de dois sextetos, correspondendo aos íons de ^{57}Fe localizados nos sítios A e B. Para valores intermediários de x ($0,5 \leq x \leq 0,7$) foi observado um alargamento das linhas dos sextetos, devido à quebra da ordem magnética em função do aumento do teor de zinco. Para grandes teores de zinco, por exemplo, $x = 0,8$ e $1,0$, os espectros Mössbauer exibiram um forte dubleto paramagnético, como esperado para uma fase magneticamente desordenada. Associados a estas mudanças espectrais foi encontrado que o campo magnético hiperfino de ambos os sítios (sítios A e B) diminui com o aumento de x . Esse comportamento foi explicado pelo enfraquecimento da interação de supertroca (*superexchange*) entre primeiros vizinhos já que existe uma redistribuição de íons de Fe^{+3} entre os sítios A e B. Como resultado desta redistribuição iônica, verificou-se que o Desvio Isomérico (*IS*), associados aos sítios A e B apresentaram comportamentos opostos no intervalo de x investigado. Os dados de Mössbauer mostraram ainda que a simetria cúbica de coordenação dos oxigênios em ambos os

sítios (sítios A e B) é afetada de maneira contínua com a substituição dos íons de Mg^{2+} pelos íons de Zn^{2+} .

Infelizmente, devido ao fato da espectroscopia Mössbauer sondar apenas os íons de ferro, os dados Mössbauer não proporcionaram informações suficientes para uma completa determinação de ocupação dos sítios A e B. Assim, de forma complementar, a espectroscopia Raman foi usada para este fim. Devido a grande diferença de massa entre os diferentes íons (Zn^{2+} , Mg^{2+} , e Fe^{3+}), foi observado um desdobramento do modo Raman A_{1g} , o que permitiu a quantificação da distribuição de cátions para as amostras estudadas. Os dados Raman evidenciaram que os íons de Fe^{3+} e Mg^{2+} são encontrados preferencialmente no sítio A, enquanto que os íons de Zn^{2+} foram encontrados no sítio B. Desta forma, a combinação dos dados das diferentes técnicas espectroscópicas (Raman e Mössbauer) forneceu um bom protocolo para a determinação da distribuição de cátions em sistemas quaternários de ferritas cúbicas.

“The human understanding is not composed of “dry light”, but is subject to influence from the will and the emotions, a fact that creates fanciful knowledge; man prefers to believe what he wants to be true. He rejects what is difficult because he is too impatient to make the investigation; he rejects sensible ideas, because they limit his hopes; he rejects the deeper truths of nature because of superstition; he rejects the light of experience, because he is arrogant and fastidious, believing that the mind should not be seen to be spending its time on mean, unstable things; and he rejects anything unorthodox because of common opinion. In short, emotion marks and stains the understanding in countless ways which are sometimes impossible to perceive.”

Francis Bacon (1561 – 1626).

Capítulo 5 - Estudo das propriedades estruturais de nanopartículas de $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$

Neste capítulo, os resultados referentes às amostras de ferrita de $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$, onde $0,0 \leq x \leq 1,0$ são apresentados. De acordo com o procedimento adotado no capítulo anterior, as espectroscopias Raman e Mössbauer foram utilizadas para determinar a distribuição de cátions. Entretanto, devido às massas dos íons envolvidos serem bastante próximas não foi possível obter uma distribuição de cátions satisfatória. Desta forma, fez-se uso de outra abordagem, a utilização da Difração Ressonante de Raios-X aliado ao Método de Refinamento de Rietveld.

a. Sistema zinco-cobalto

Como discutido no capítulo anterior, a determinação e controle da distribuição de cátions em ferritas do tipo MFe_2O_4 (M : metal divalente) é um tema de pesquisa ainda relevante, visto que, é o arranjo espacial dos íons metálicos na estrutura cristalina da ferrita que determina suas propriedades estruturais e magnéticas. Entretanto, este tema já foi vastamente investigado neste tipo de estrutura (O'Neill e Navrotsky 1984). Por outro lado, o estudo de materiais espinélio do tipo $M^{(1)}M^{(2)}Fe_2O_4$ (por exemplo, $M^{(1)} = Mg$ e $M^{(2)} = Zn$) ainda não foi suficientemente pesquisado. Provavelmente, isto se deve a dificuldade de se investigar a estrutura cristalina de ligas espinélio quaternárias (Silva *et al.* 2012). Um exemplo típico desta dificuldade é a limitação da espectroscopia

Mössbauer, a qual sonda apenas os íons de ferro. Assim, para a investigação da distribuição de cátions em ligas espinélios quaternárias, ou superiores, o uso de técnicas complementares se fazem necessárias. Foi justamente este o tema do trabalho tratado no Capítulo 4, onde foi empregado a Espectroscopia Raman como técnica complementar a Espectroscopia Mössbauer na investigação de ferritas de $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$. Entretanto, o sucesso desta investigação só foi possível devido a grande diferença de massas entre os íons de Mg^{2+} e os íons de Fe^{3+} e Zn^{2+} . Uma vez que estas diferenças de massas levam ao desdobramento do modo vibracional A_{1g} , característico do sítio tetraédrico. Por esta razão, pôde-se atribuir os modos Raman em torno de 670 e 710 cm^{-1} a vibrações do tipo $Fe-O_4$ e $Mg-O_4$, respectivamente. Contudo, investigações deste tipo se tornam muito mais difíceis quando se trata do estudo de ligas formadas por átomos que se encontram próximos na Tabela Periódica, como é o caso das ferritas de zinco-cobalto.

Assim, neste capítulo será discutido o uso das técnicas de Espectroscopia Mössbauer, Espectroscopia Raman e Difração de Raios X no estudo de ligas quaternárias de $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$. Tradicionalmente o estudo de materiais a base de ferro envolve a espectroscopia Mössbauer. Assim é natural que este trabalho se inicie por esta abordagem.

Tabela 5-1 - Parâmetro Hiperfinos para das ferritas de $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ com $0 \leq x \leq 1,0$. Medidas realizadas na temperatura de 77 K.

Amostras	Sub Espectro	Área (%)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	HF (kOe)
0	A	32	0.47	-0.061	536.3
	B	68	0.38	-0.080	506.3
0.2	A	23	0.49	0.070	528.6
	B ₁	71	0.41	-0.020	506.2
	B ₂	6	0.80	0.540	--
0.4	A	26	0.40	0.023	507.3
	B ₁	57	0.41	-0.215	487.5
	B ₂	17	0.72	0.910	449.0
0.5	A	22	0.41	0.020	503.9
	B ₁	47	0.44	-0.110	483.3
	B ₂	31	0.55	0.210	452.4
0.6	A	13	0.44	0.041	506.3
	B ₁	43	0.42	0.022	485.1
	B ₂	44	0.40	-0.240	437.5
0.8	A	14	0.42	-0.054	488.4
	B ₁	25	0.45	-0.019	441.4
	B ₂	61	0.46	-0.039	339.7
1.0	Sext	30	0.61	0.46	435
	Dub	70	0.44	0.37	-

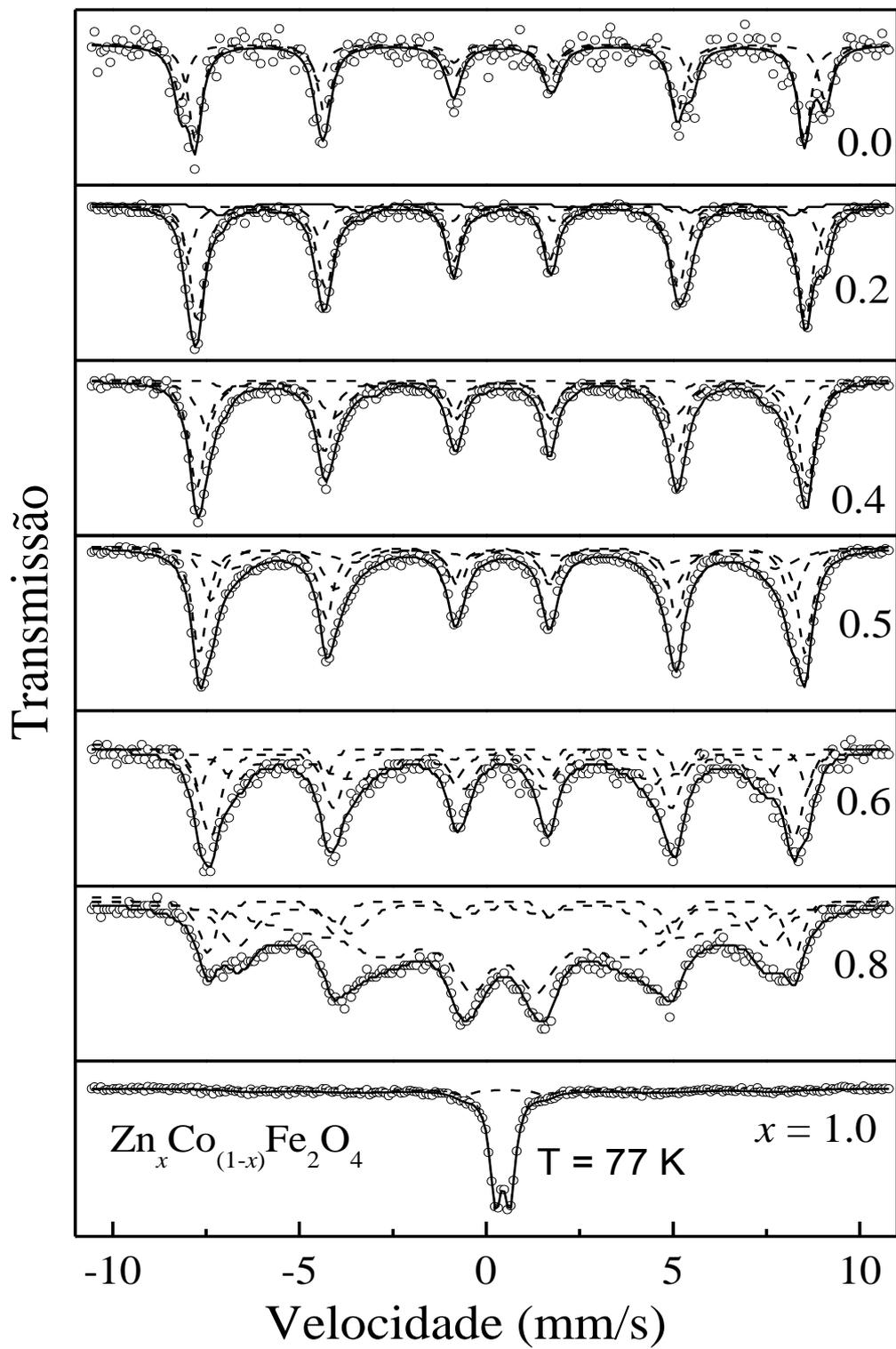


Figura 5-1 - Espectros Mössbauer das ferritas de $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, com $0 \leq x \leq 1,0$. Medidas realizadas na temperatura de 77 K.

A Figura 5-1 mostra os espectros Mössbauer das amostras de $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ com $0,0 \leq x \leq 1,0$. O espectro Mössbauer para a amostra com $x = 1,0$, mostra a presença de um dubleto paramagnético central sobreposto a um sexteto. O dubleto central pode ser atribuído aos íons Fe^{3+} , magneticamente isolado, que não participam do ordenamento magnético de longo alcance, isto devido ao grande número de vizinhos não magnéticos. Contudo, a presença do sexteto evidencia a existência de padrão magnético devido à interação de supertroca entre os íons magnéticos nas sub-redes A e B (Jeyadevan *et al.* 2003). Sugerindo assim, que o sítio A não está completamente ocupado por íons de Zn , como é geralmente verificada para uma ferrita de zinco direta.

Como é de conhecimento da literatura, a interação de supertroca, dominante nas ferritas espinélio, é a interação entre os sítios A-O-B, o qual é tipicamente de 15 - 20 vezes maior que a interação B-O-B (Buschow 2006). Este efeito é expresso no espectro Mössbauer da amostra $CoFe_2O_4$ ($x = 0,0$) o qual foi bem ajustado com dois sextetos com parâmetros típicos de íons de Fe^{3+} nos sítios octaédricos e tetraédricos (Nakagomi *et al.* 2007). Entretanto, os espectros Mössbauer das amostras com $0,2 \leq x \leq 0,8$ não foram ajustadas de forma satisfatória com somente 2 sextetos, sendo necessário a introdução de no mínimo mais um sexteto. Os valores dos parâmetros hiperfinos obtidos do ajuste com três sextetos são apresentados na Tabela 5-1. Uma justificativa para a presença do terceiro sexto pode ser encontrado no trabalho de Velinov *et al.* (Velinov *et al.* 2012), onde foi estudada a ferrita $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$. Os autores propõe que o sítio octaédrico pode ser ajustado pela superposição de mais de um sexteto. Isto é causado pela ocupação randômica do sítio tetraédrico por íons de Fe^{3+} e Zn^{2+} , como consequência, surgem diferentes possibilidades de primeiros vizinhos metálicos, isto é, um íon de Fe^{3+} no sítio B pode ter seis primeiros vizinhos de ferro no sítio A, ou cinco vizinhos de ferro mais um de zinco ou quatro vizinhos de ferro mais dois de zinco e

assim sucessivamente. Com isto, pode-se atribuir um sexteto para cada diferente vizinhança. Apesar dos espectros Mössbauer mostrados no trabalho de Velinov *et al.* aparentar ter a mesma resolução que os espectros obtidos neste trabalho, foi considerado que no presente caso não há resolução suficiente para se fazer os ajustes com seis sextetos, por este motivo, os espectros Mössbauer, obtidos para as amostras com $0,2 \leq x \leq 0,8$, foram ajustadas com somente três sextetos. Assim o sexteto com maior campo hiperfino foi associado à interação de supertroca dos íons de Fe^{3+} do sítio A, com íons magnéticos (*Fe* e/ou *Co*) no sítio B. Em complemento, os demais sextetos foram associados à presença de Fe^{3+} no sítio B interagindo com íons magnéticos presentes no sítio A. Com isto, o sexteto, denominado B₁, foi atribuído à interação dos íons de Fe^{3+} , no sítio B, com íons majoritariamente magnéticos presentes no sítio A. Por outro lado, o sexteto, denominado B₂ foi atribuído à interação dos íons de Fe^{3+} (também no sítio B) interagindo com uma fração menor de íons magnéticos presentes no sítio A, devido ao aumento da população de íons de Zn^{2+} neste sítio. Esta hipótese está de acordo com a variação das áreas integradas dos dois sextetos associados ao sítio B (B₁ e B₂). Observe, na Tabela 5-1 que, enquanto a área integrada do sexteto denominado B₁ decresce, a área do sexteto denominado B₂ cresce com ao aumento do teor do íon de *Zn* (*x*) nas amostras. Um decréscimo da área integrada do sexteto atribuído ao sítio A também é observado. Este conjunto de dados sugere que apesar dos íons de Fe^{3+} estarem presentes em ambos os sítios, o número íons de Fe^{3+} no sítio tetraédrico diminui à medida que o teor de *Zn* (*x*) nas amostras é aumentado.

Como pode ser observado na Tabela 5-1, há uma redução gradativa dos campos hiperfinos dos três sextetos com o aumento de *x*. O colapso das linhas dos sextetos pode ser explicado considerando o aumento do número de vizinhos não magnéticos dos íons de Fe^{3+} , nos diferentes sítios. Também pode ser observado que, o campo hiperfino do

sexteto denominado B₂ (Hf_{B_2}) decresce mais rapidamente que os demais. A maior tendência de queda de Hf_{B_2} pode ser atribuído a maior diluição da componente do campo dos íons de Fe^{3+} nas vizinhas do sítio B. Estes comportamentos sugerem, em concordância com o resultado anterior, que apesar dos íons de Zn^{2+} ocuparem ambos os sítios, sua taxa de ocupação é maior para o sítio A.

Note da Tabela 5-1, que a amostra com $x = 0,0$, apresenta valores de IS iguais a 0,47 mm/s (sítio A) e 0,38 mm/s (sítio B), concordando com resultados da literatura (Nakagomi *et al.* 2007). Note ainda que, para as amostras com $0,2 \leq x \leq 0,8$, os valores de IS para os sítios A e para a componente B₁ apresentam comportamentos inversos. Ou seja, verifica-se que enquanto para o sítio A, IS diminui, para sítio B₁, IS cresce com o aumento do teor de Zn nas amostras. Além do mais, observa-se ainda que o valor de IS para a componente B₂ decresce com o aumento de x . Por outro lado, os valores de QS encontrados tanto para o sítio A quanto para a componente B₁, para qualquer valor de x , estão em torno de zero, sugerindo que a substituição de Co por Zn não muda drasticamente o equilíbrio eletrostático sentido pelos íons de Fe^{3+} nos sítios A e B₁. Contudo, uma grande variação de QS é observada para a componente B₂. Como QS está relacionado com a simetria da vizinhança dos íons de Fe nos diferentes sítios cristalográficos, sendo $QS = 0$ para uma vizinhança espacialmente simétrica, a derivação de $QS = 0$ para as amostras com teores de Zn intermediários, sugere um aumento nas distorções locais na vizinhança dos Fe neste sítio.

Apesar da dificuldade em se atribuir corretamente as bandas observadas nos espectros Raman das estruturas de ferritas do tipo zinco-cobalto, com seus respectivos modos vibracionais, será realizado nesta seção um estudo detalhada sobre os efeitos causados pela substituição de íons de Co^{2+} por íons de Zn^{2+} , nos modos vibracionais Raman da ferrita de $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$.

A Figura 5-2, mostra os espectros Raman obtidos a temperatura ambiente, do conjunto de amostras $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ com $0 \leq x \leq 1,0$. Apesar da similaridade entre os espectros, é possível observar na Figura 5-2 que a substituição de íons de Co^{2+} por íons de Zn^{2+} provoca mudanças espectrais apreciáveis. Entre estas mudanças, podem-se destacar variações de intensidades e das frequências vibracionais dos principais modos Raman ativos. A fim de investigar melhor as mudanças espectrais, todos os espectros foram ajustados com curvas Lorentzianas. Os resultados destes ajustes podem ser encontrados na Figura 5-3. No lado esquerdo da Figura 5-3 (painéis (a), (b) e (c)) são mostrados as variações das áreas integradas sob as curvas, como função do teor de Zn (x), que descrevem os modos vibracionais localizados em torno de: (a) 630, 650 e 685 cm^{-1} , (b) 450, 470 cm^{-1} e, (c) 310, 330 cm^{-1} . Nos painéis do lado direito da Figura 5-3 (painéis (d), (e) e (f)), são mostrados a variação das frequências vibracionais dos mesmos modos vibracionais mostrados nos painéis do lado esquerdo da Figura 5-3. A variação das frequências vibracionais foi tomada com relação à energia dos modos vibracionais da amostra com $x = 0,0$, ou seja, $CoFe_2O_4 - (\omega - \omega_{x=0})$.

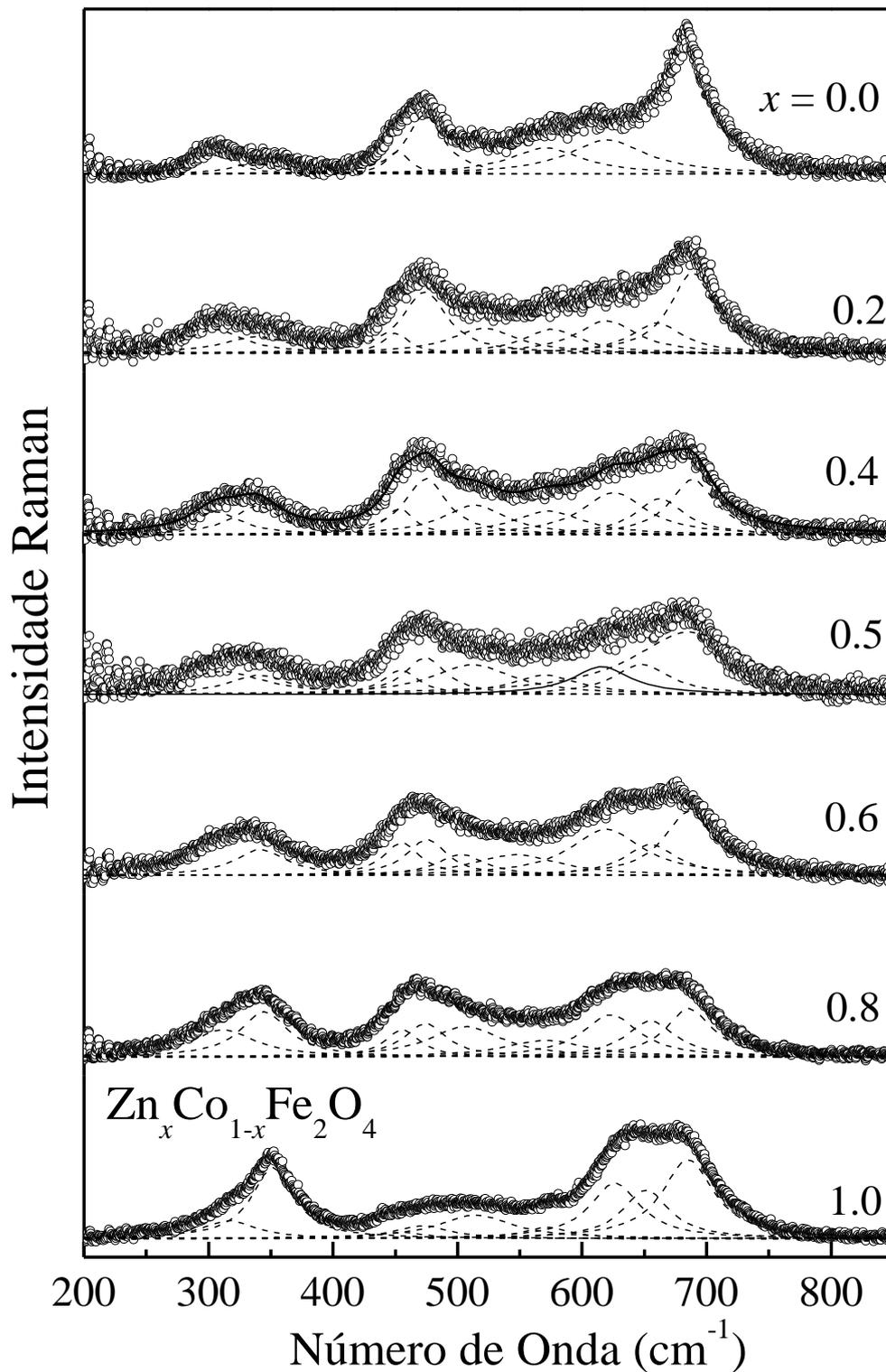


Figura 5-2 - Espectros Raman das ferritas de $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, com $0,0 \leq x \leq 1,0$. Medidas Realizadas a 300K. As linhas tracejadas representam os ajustes Lorentzianos dos modos vibracionais observados.

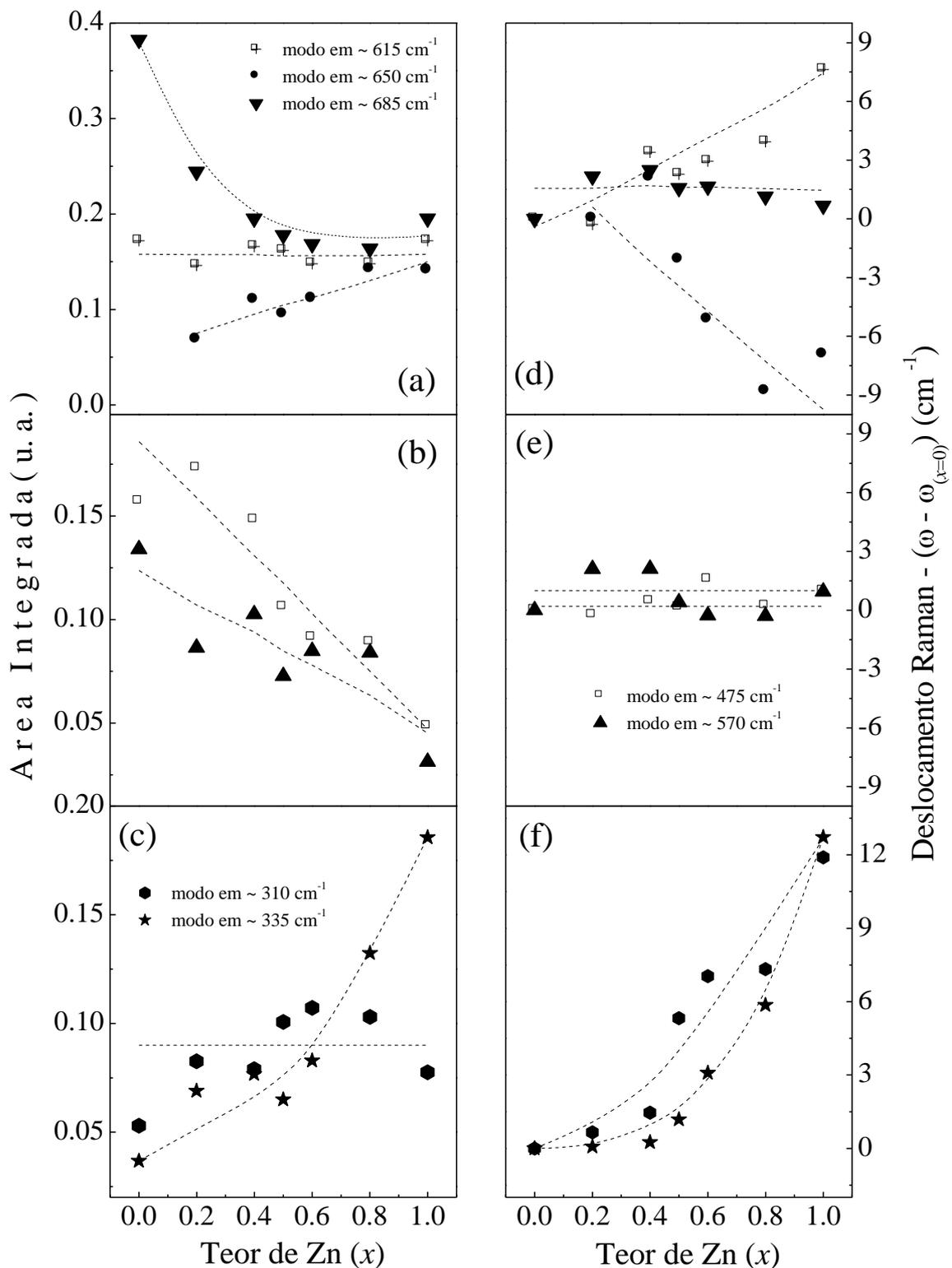


Figura 5-3 - Os painéis do lado esquerdo ((a), (b) e (c)) mostram as variações das áreas integradas dos modos Raman associados a ligações $M^{(1,2,3)} - O - M^{(1,2,3)}$, onde $M^{(1)} = \text{Fe}$, $M^{(2)} = \text{Co}$ e $M^{(3)} = \text{Zn}$. Os painéis do lado direito ((d), (e) e (f)) mostram as variações da frequência vibracional, com relação a amostra com $x = 0,0$, dos mesmos modos vibracionais mostrados nos painéis do lado esquerdo da figura. As linhas pontilhadas são guias para os olhos.

A comparação entre os dados Raman obtidos para as amostras de $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ com os obtidos para as amostras de $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ (mostrados no capítulo anterior e na referência Silva *et al.*, 2012) é seguro afirmar que o modo localizado em torno de 685 cm^{-1} está relacionado com vibrações das ligações do tipo $Fe-O_4$ ou $Co-O_4$, todas localizadas no sítio A. Infelizmente, devido à proximidade das massas dos cátions de Fe^{3+} e Co^{2+} , não foi possível observar o desdobramento nos espectros suas energias vibracionais. Como resultado, o envelope da Lorentziana em torno 685 cm^{-1} , encerra os modos vibracionais de ambas as ligações. É interessante notar que a constância da energia vibracional desta banda com o aumento do teor de Zn , está de acordo com os resultados observados no estudo das ferritas de $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$, quando $x \neq 0$. Contudo, diferentemente do estudo anterior, onde foi observado um aumento da área integrada da banda em torno de 685 cm^{-1} , o presente caso apresentou um comportamento inverso, ou seja, um decréscimo da área integrada com o aumento de x . Com isto, conclui-se que o número de ligações do tipo $Fe-O_4$ ou $Co-O_4$, no sítio A decresce à medida que o teor de Zn aumenta nas amostras. Sendo que este resultado está de acordo com os dados Mössbauer.

Existem outras diferenças de comportamentos observados para as ferritas de $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$, com relação ao estudo das amostras de $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$. Por exemplo, nas amostras de ferrita de zinco-magnésio, foi observada a presença de apenas uma banda na região de $600 - 650\text{ cm}^{-1}$, o qual foi atribuído a ligações de $Zn-O_6$, no sítio B. No presente caso, contudo, os espectros foram melhores ajustados com o uso de duas bandas nesta região (~ 630 e $\sim 650\text{ cm}^{-1}$). É verificado que enquanto o modo de mais baixa energia ($\sim 630\text{ cm}^{-1}$) tem sua frequência aumentada com o aumento do teor de Zn , a energia vibracional do modo intermediário ($\sim 650\text{ cm}^{-1}$) decresce. Em complemento,

foi observado que enquanto o modo em 630 cm^{-1} apresenta constância da sua área integrada, com o aumento do teor de Zn , o modo em 650 cm^{-1} apresenta crescimento.

A origem dos modos vibracionais em torno de 630 e 650 cm^{-1} é ainda controversa. Por exemplo, se considerado os resultados do capítulo anterior e na referência (Silva *et al.* 2012), pode-se atribuir a banda em 650 cm^{-1} à ligações do tipo $Zn-O_6$ no sítio B. Contudo, se esta hipótese fosse verdadeira, o aumento de sua área integrada (Raman) com o aumento de x , sugeriria um aumento do número de ligações $Zn-O_6$ no sítio B, o que não está de acordo com os dados de espectroscopia Mössbauer, o qual sugere que a taxa de aumento do número de íons de Zn é maior no sítio A do que no sítio B. Assim, o comportamento observado nos espectros Raman sugere que o modo vibracional em torno de 650 cm^{-1} está relacionado a ligações do tipo $Zn-O_4$ no sítio A, enquanto a banda em torno de 630 cm^{-1} a ligações $Zn-O_6$ no sítio B. Além do mais, a constância da área integrada da banda em 630 cm^{-1} , indica que o teor de Zn no sítio B praticamente não depende de x . Entretanto, é difícil conciliar estes resultados com os comportamentos observados para os modos vibracionais localizados abaixo de 600 cm^{-1} . De acordo com a hipótese inicial, todas estas bandas estariam associadas a vibrações $M-O_6$ no sítio octaédrico. Sendo assim, com os íons de Zn^{2+} ocupando preferencialmente o sítio A, não seriam esperadas grandes mudanças no comportamento dos modos Raman abaixo de 600 cm^{-1} , uma vez que estes estariam associadas a vibrações do sítio B (Kreisel *et al.* 1999). Contudo, não é isto que se observa. Apesar da constância das frequências vibracionais dos modos em torno de 450 e 470 cm^{-1} e da pequena variação da área integrada da banda em 310 cm^{-1} , todos os outros modos Raman apresentam variações apreciáveis. Por exemplo, enquanto as áreas integradas dos modos em 450 e 470 cm^{-1} , decrescem com o aumento do teor de Zn , a área integrada da banda em aproximadamente 330 cm^{-1} cresce apreciavelmente. Além do mais, é observado um

grande aumento das energias vibracionais dos modos em torno de 310 e 330 cm^{-1} . Estes resultados, aparentemente contraditórios, serão novamente discutidos na seção de difração de Raios-X.

Para determinar a distribuição de cátions, utilizando a mesma metodologia adotada no Capítulo 4, onde a Espectroscopia Raman foi usada com sucesso na determinação da distribuição de cátions das ferritas de $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$, deve-se considerar que as intensidades integradas dos modos vibracionais em torno de 685 cm^{-1} ($I_{MA}^{(1,2)}$) e 650 cm^{-1} (I_{Zn}) estão associadas ao número de ligações do tipo $M_A^{(1,2)}-O_4-M_B^{(1,2,3)}$ e $Zn_A-O_4-M_B^{(1,2,3)}$, respectivamente. $M_{\text{sítio}}^{(1,2,3)}$ e Zn_A são íons de $Fe^{3+}(1)$, $Co^{2+}(2)$ e $Zn^{2+}(3)$ nos sítio A ou B. Dessa forma, pode-se obter o teor de Zn ($x_{Raman}^A(Zn)$) e, por completeza o teor de cátions $M_A^{(1,2)}$ no sítio A ($x_{Raman}^A(M_A^{(1,2)}) = 1 - x_{Raman}^A(Zn)$), a partir dos dados Raman da seguinte forma:

$$x_{Raman}^A(Zn) = \frac{cI_{Zn}}{cI_{Zn} + bI_{M_A^{(1,2)}}} \quad (5.1)$$

Onde c e b representam os coeficientes de força do oscilador das ligações de $Zn-O_4-M_B^{(1,2,3)}$ e $M_A^{(1,2)}-O_4-M_B^{(1,2,3)}$, respectivamente. Considerando que na Espectroscopia Raman, os modos vibracionais das ligações de $Fe-O_4-M_B^{(1,2,3)}$ e $Co-O_4-M_B^{(1,2,3)}$ não estão desdobrados, é razoável supor que a força de oscilador de ambas as ligações sejam aproximadamente iguais. Contudo, devido ao desdobramento do modo Raman associado à ligação $Zn_A-O_4-M_B^{(1,2,3)}$ pode-se considerar que a força de oscilador desta ligação é diferente da anterior.

Por tentativa e erro, o valor da força relativa do oscilador que é dada por $R = b/c$ foi obtida pela comparação da distribuição de cátions obtida por Espectroscopia Raman com a obtida por Difração de Raios-X, como será tratado posteriormente. Desta

comparação concluiu-se que $R \approx 1.1$. Com isto, utilizando a equação (5.1) com $R = 1.1$ e levando-se em conta o equilíbrio de cargas foi possível determinar a distribuição dos íons de Zn^{2+} nos sítios A e B, de todas as amostras, como pode ser verificado na Tabela 5-4. Contudo devido a proximidade das massas os íons de Fe^{3+} e Co^{2+} não foi possível diferencia-los, de modo que, na Tabela 5-4, $M^{(1,2)}$ representa os cátions Fe^{3+} (1) ou Co^{2+} (2). Assim, devido a esta limitação, para a determinação da distribuição de cátions nos seus respectivos sítios cristalográficos faz-se necessária uma nova abordagem experimental. Para isto, será discutida a seguir o uso da Difração Ressonante de Raios-X na obtenção da distribuição de cátions no sistema $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$.

Assim como no caso da espectroscopia Raman, onde não foi possível diferenciar as ligações entre $Fe-O$ e $Co-O$, por suas massas serem muito próximas, o uso da Difração de Raios-X convencional na obtenção da distribuição de cátions enfrentaria problemas semelhantes, uma vez que os átomos de Fe , Co e Zn apresentam fatores de estrutura atômicos bastante próximos. Para contornar este problema foi empregado o uso da Difração Ressonante de Raios-X, uma vez que, sob estas condições, haverá diferenças significativas nos fatores de estrutura destes elementos. Para isto, é necessário usar fontes de Raios-X com energias sintonizadas próximas as bordas de absorção dos metais de interesse. Assim, um projeto de pesquisa foi submetido ao Laboratório Nacional de Luz Sincrotron - LNLS, com o objetivo de obter difratogramas de Raios X com energias ressonantes às bordas de absorção dos átomos de Fe , Co e Zn .

As Figura 5-4, 5-5 e 5-6 mostram os difratogramas de Raios-X de todas as amostras nas diferentes linhas de excitação. Ou seja, na Figura 5-4, são mostrados os difratogramas das amostras de ferrita de $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ utilizando-se o comprimento de onda de 1,28217 Å, a qual está em ressonância com a borda de absorção do átomo de zinco. As Figuras 5-5 e 5-6 mostram os difratogramas realizados com os comprimentos

de onda de 1,60388 Å e 1,73779 Å, os quais estão em ressonância com as bordas de absorção dos átomos de cobalto e ferro, respectivamente. Para comparação, a Figura 5-7 mostra os espectros da amostra de ferrita de zinco-cobalto, com $x = 0,4$, em termos do vetor de espalhamento Q , onde, $Q = 4\pi\sin(\theta)/\lambda$, de modo a comparar os difratogramas na mesma escala.

Como pode ser observada na Figura 5-7, a intensidade de uma mesma reflexão de Bragg, varia com as linhas de diferentes comprimentos de ondas. Por exemplo, a razão das intensidades das reflexões (440) e (311) é aproximadamente um ($I_{440}/I_{311} \approx 0.97$), para o comprimento de onda 1,60388 Å. Entretanto esta mesma razão de intensidade, para o comprimento de onda de 1,73779 Å, é de aproximadamente 0,52. Este comportamento está relacionado com os diferentes átomos que compõem os respectivos planos, uma vez que, cada um deles apresenta uma energia de ressonância específica. Portanto, a distribuição dos átomos entre os sítios cristalográficos (tetraédricos e octaédrico) está diretamente relacionada com a intensidade dos picos de difração.

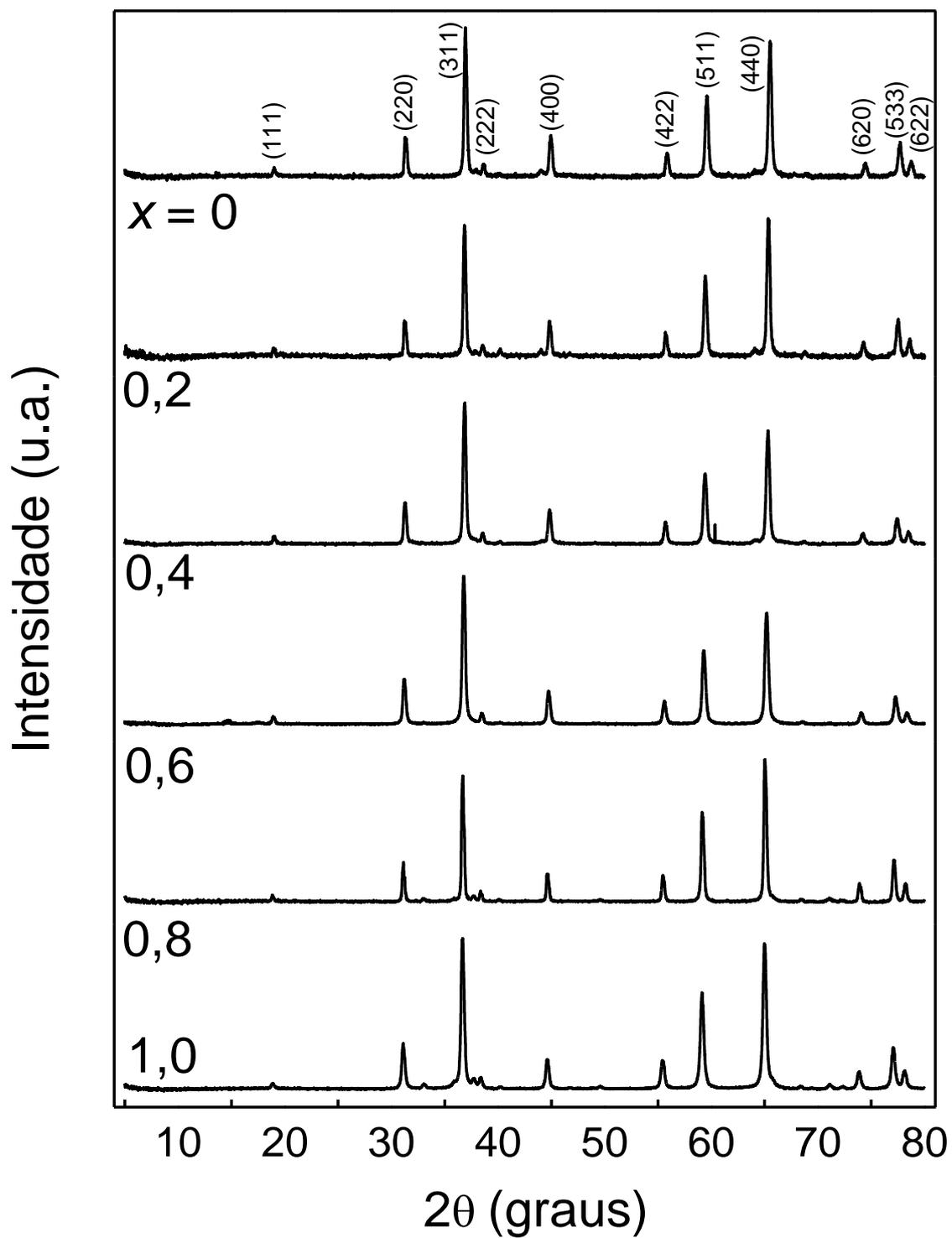


Figura 5-4 - Padrões de difração de Raios-X das ferritas de $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$, com $0 \leq x \leq 1,0$. Medidas realizadas com a linha ressonante com a borda de absorção do átomo de zinco (1,28217 Å).

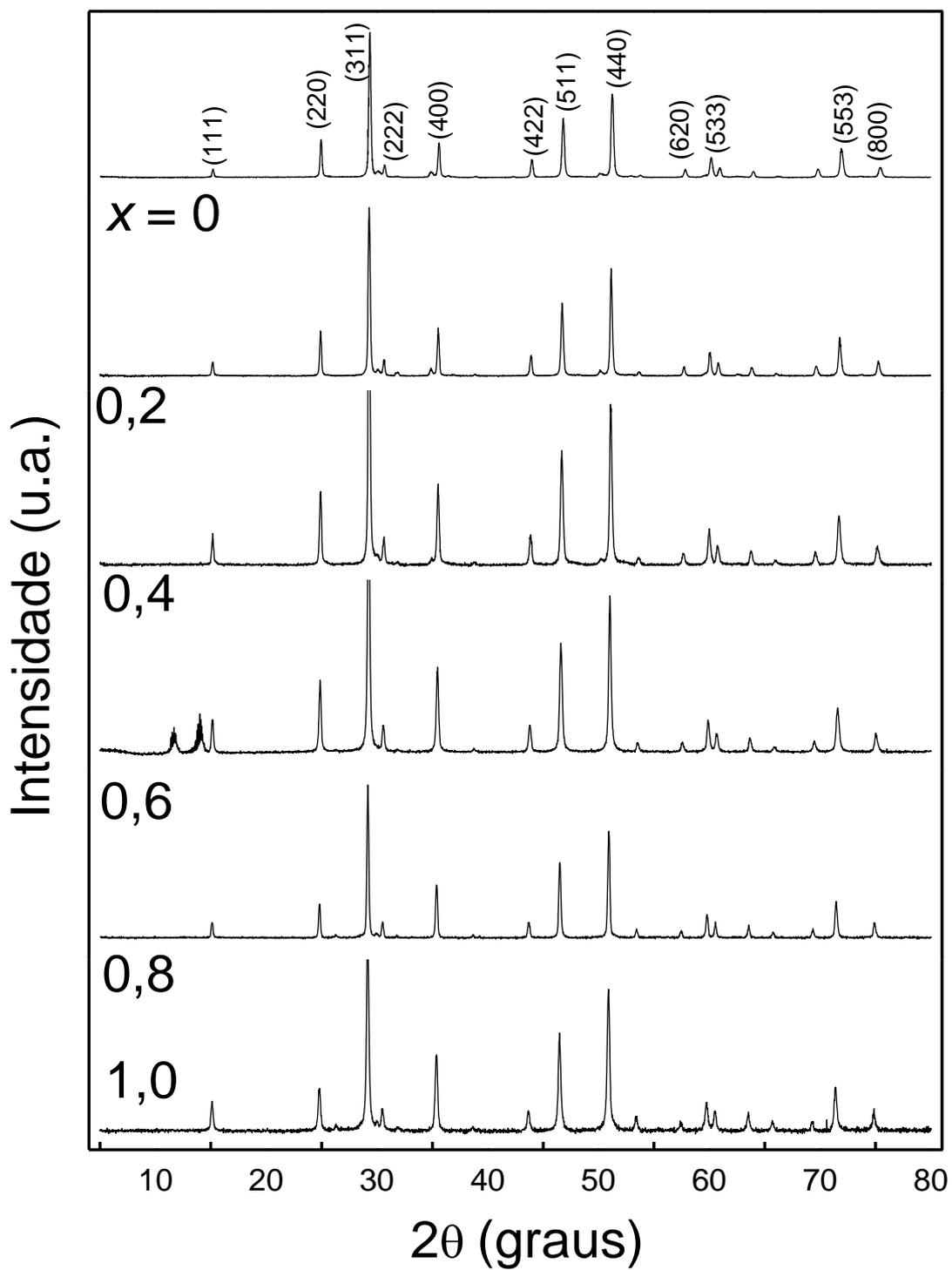


Figura 5-5 - Padrões de difração de Raios-X das ferritas $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$, com $0 \leq x \leq 1,0$. Medidas realizadas com a linha ressonante com a borda de absorção do átomo de cobalto (1,60388 Å).

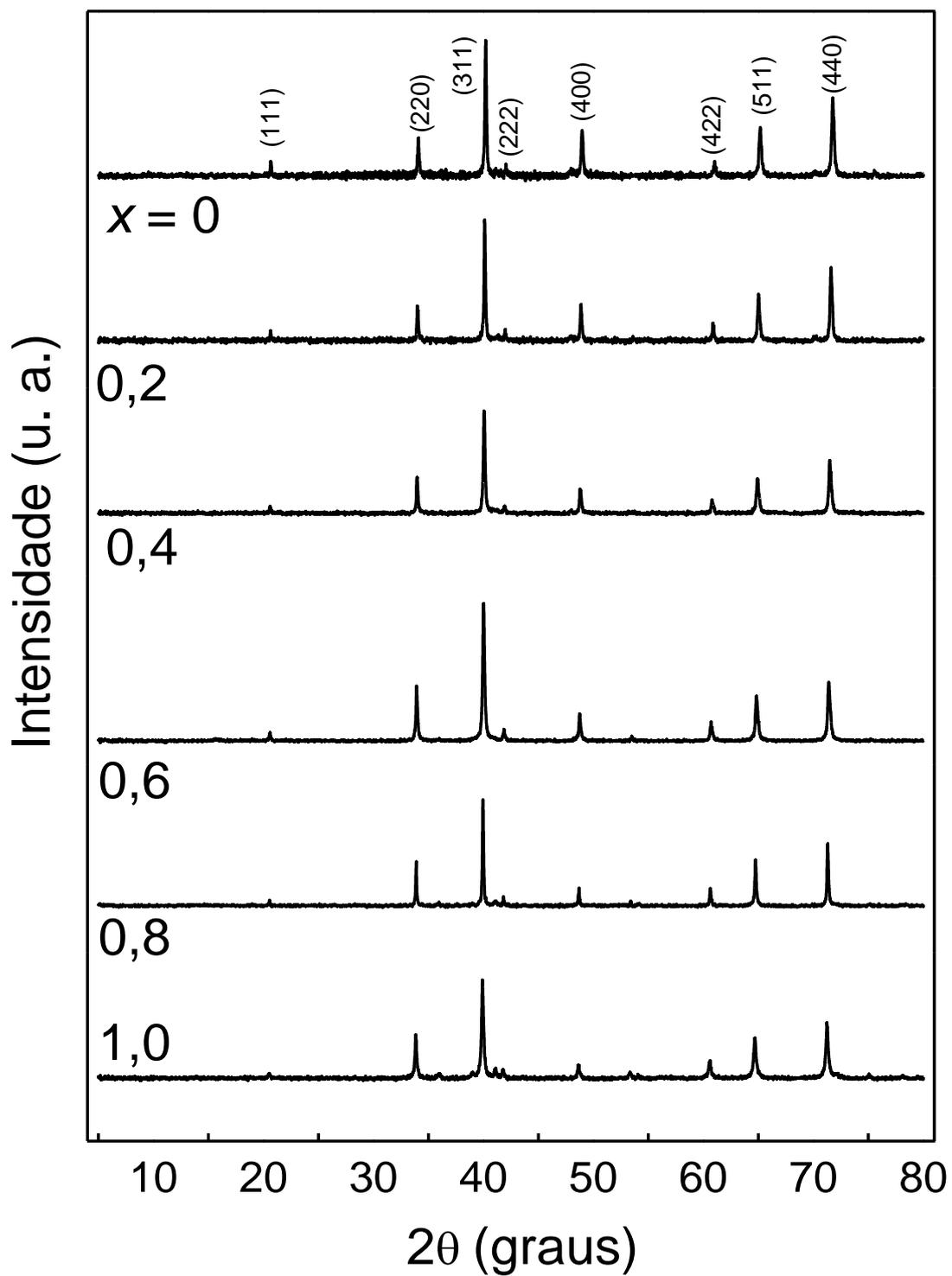


Figura 5-6 - Padrões de difração de Raios-X das ferritas de $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$, com $0 \leq x \leq 1,0$. Medidas realizadas com a linha ressonante com a borda de absorção do átomo de ferro ($1,73779 \text{ \AA}$).

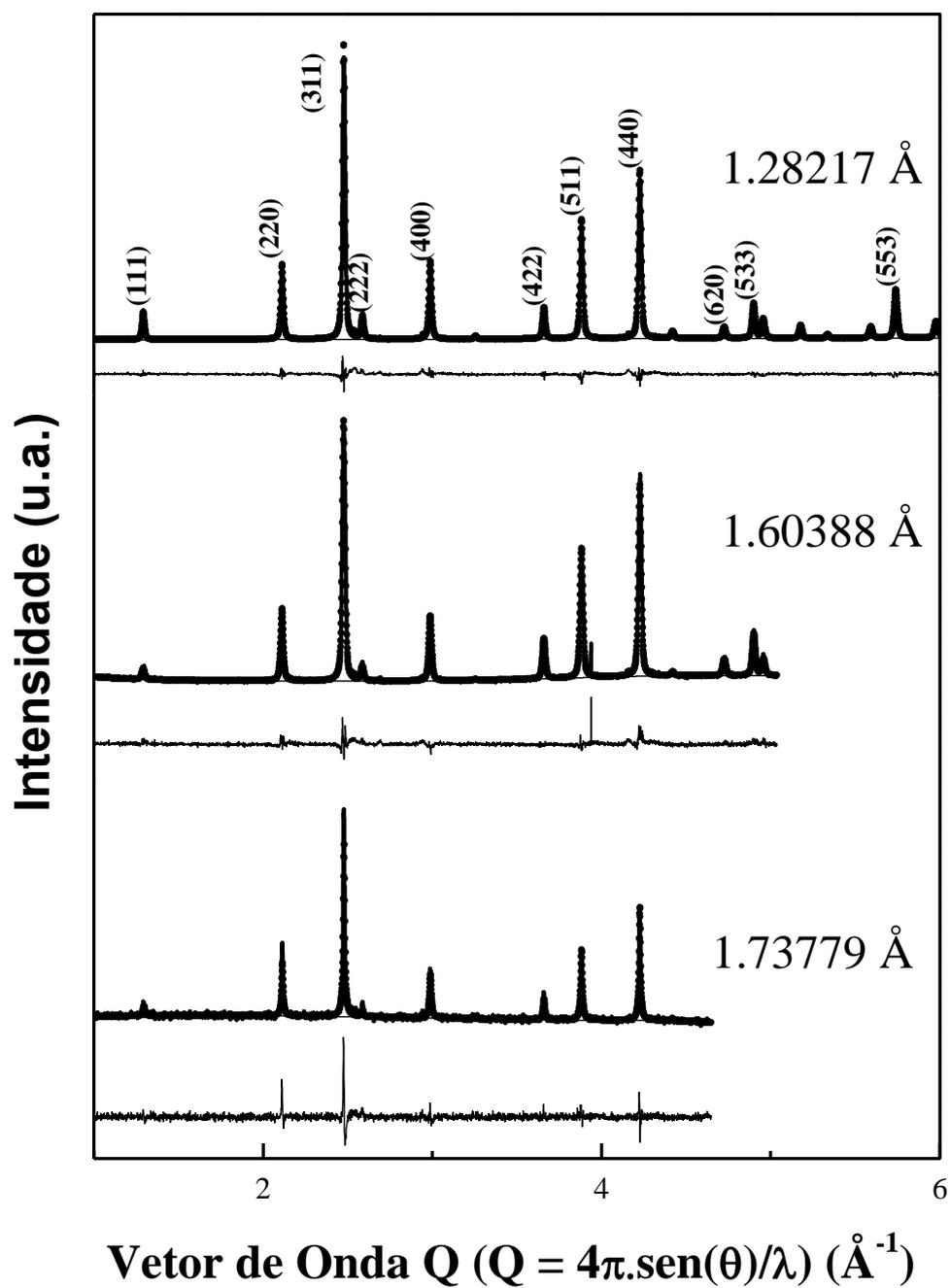


Figura 5-7 - Padrões de Difração de Raios-X Ressonante da ferrita de $\text{Zn}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ em função do Vetor de Onda Q, para as linhas de difração 1,28217 \AA , 1,60388 \AA e 1,73779 \AA .

Com o intuito de realizar uma análise quantitativa das amostras de ferrita de $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ foi empregado o Método de Refinamento de Rietveld. O refinamento foi realizado de acordo com o exposto anteriormente (Capítulo 3).

A distribuição de cátions na estrutura espinélio pode ser obtida da análise da difração de Raios-X, pela comparação das intensidades observadas experimentalmente com aquelas calculadas pelo método de Rietveld. A equação básica usada no cálculo das intensidades das reflexões devido aos planos (hkl) é dada por (Pecharsky e Zavalij 2009):

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 \quad (5.2)$$

Sendo I_{hkl} é a intensidade da reflexão de Bragg, e F_{hkl} é o fator de estrutura da reflexão dado por:

$$\begin{aligned} F_{hkl} = & f_A \exp[B_A(\text{sen}(\theta)/\lambda^2)] \sum_{8a} \exp[2\pi i(hx + ky + lz)] \\ & + f_B \exp[B_B(\text{sen}(\theta)/\lambda^2)] \sum_{16d} \exp[2\pi i(hx + ky + lz)] \\ & + f_O \exp[B_O(\text{sen}(\theta)/\lambda^2)] \sum_{32e} \exp[2\pi i(hx + ky + lz)] \end{aligned} \quad (5.3)$$

Onde (x,y,z) são as coordenadas fracionárias e os parâmetros f_A , f_B , f_O , B_A , B_B , e B_O são os fatores de espalhamento atômico e de temperatura isotrópico (fator de Debye Waller) para os sítios tetraédricos, octaédricos e de oxigênios, respectivamente (Young 1993). São justamente estes parâmetros, os responsáveis pela determinação das populações de cátions nos diferentes sítios cristalográficos. Deste modo, ao se escrever os fatores de espalhamento atômico de um determinado sítio cristalográfico, deve-se

considerar tanto o número quanto os tipos de cátions presentes no sítio. Por exemplo, se o sítio A estivesse ocupado somente por cátions de Fe^{3+} e Zn^{2+} , o fator de espalhamento atômico do sítio A seria dado por $f_A = yf_{Zn} + (1 - y)f_{Fe}$, onde f_{Zn} e f_{Fe} são os fatores de espalhamento atômico dos cátions Fe^{3+} e Zn^{2+} e y é a população de Zn^{2+} no sítio A. Somando-se a isto, deve ser considerado que o fator de espalhamento atômico do íon é dado por $f_{ion}(s) = f_0(s) + f' + if''$, onde $s = \sin\theta/\lambda$. f_0 é o fator de espalhamento atômico normal e os termos f' e f'' são as componentes real e imaginária da dispersão ou espalhamento anômalo, os quais são máximos quando o comprimento de onda é próximo da borda de absorção do átomo correspondente. Justificando assim a utilização dos comprimentos de onda do feixe de Raios-X selecionados para este estudo. Os valores dos fatores de espalhamento atômico dos íons de Fe^{3+} , Co^{2+} , Zn^{2+} e O^{2-} , são mostrados na Tabela 5-2. Os fatores de espalhamento ressonante foram calculados utilizando os coeficientes de Wassmaier e Kirfel (Waasmaier e Kirfel 1995) através do *software Scatfac* desenvolvido por Jean Laugier e Bernard Bochu (Laugier e Bochu).

Tabela 5-2 - Fatores de espalhamento atômico dos íons de Fe^{3+} , Co^{2+} , Zn^{2+} e O^{2-} .

Fator de Espalhamento Atômico	1,28217 Å		1,60388 Å		1,73779 Å	
	f'	f''	f'	f''	f'	f''
Zn^{2+}	-6,479	3,889	-1,391	0,730	-1,153	0,843
Co^{2+}	-0,415	2,699	-5,567	3,918	-2,299	0,546
Fe^{3+}	-0,117	2,371	-1,588	3,373	-5,461	3,928
O^{2-}	0,036	0,022	0,053	0,035	0,061	0,042

Os somatórios na Eq. 5.3, que se estendem sobre todos os átomos da célula unitária, determinam as contribuições dos cátions e dos ânions, em seus respectivos sítios cristalográficos, para as intensidades relativas dos picos de difração (hkl). Por

exemplo, é fácil mostrar que para a estrutura espinélio cúbica, a intensidade da reflexão 442 é devida apenas aos íons de oxigênio. Já as reflexões 220, 422, 620 são devidas principalmente à contribuição dos sítios tetraédricos. A intensidade do pico mais intenso, 311, por sua vez, é resultado das contribuições dos sítios tetraédrico, octaédricos e dos oxigênios.

É importante salientar que o refinamento dos difratogramas de cada amostra foi realizado simultaneamente para as três linhas de difração utilizadas. Exemplos da boa qualidade dos refinamentos são apresentados na Figura 5-7 para a amostra com $x = 0,4$, utilizando-se as três diferentes linhas de difração. Os parâmetros estruturais extraídos, tais como, parâmetro de rede, distribuição de cátions, distância e ângulos entre os íons metálicos e os de oxigênios, são mostrados na Tabela 5-3.

Com exceção da amostra com $x = 0,6$, onde foi observado a presença da fase ZnO ($\sim 6\%$), todas as demais amostras de $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ apresentaram como fase única a espinélio cúbica. Além do mais, o Refinamento Rietveld revelou que o diâmetro médio dos cristalitos ($p = \frac{18000K\lambda}{\pi X}$) está em torno de 45 nm para todas as amostras. Uma discussão mais completa a cerca dos resultados obtidos a partir do Refinamento Rietveld será realizada a seguir.

Tabela 5-3- Parâmetros estruturais como função do teor de Zn, obtidos pelo refinamento de Rietveld dos padrões de difração de Raios-X das ferritas de $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$, com $0,0 \leq x \leq 1,0$.

Zn (x)		0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
Parâmetros							
	a (Å)	8.375	8.392	8.404	8.416	8.423	8.433
	u	0.254	0.256	0.257	0.258	0.259	0.260
Debye Waller (Å ²)	Sítio-A	0.202	1.053	1.372	1.462	1.259	0.500
	Sítio-B	0.081	1.142	0.925	0.854	0.494	0.166
	Oxigênio	0.307	1.263	1.276	1.365	0.916	0.236
d (Å)	M_A -O	1.876	1.900	1.914	1.937	1.948	1.973
	M_B -O	2.058	2.051	2.048	2.040	2.036	2.027
Ângulo (graus)	\angle O- M_A -O	109.47	109.47	109.47	109.47	109.47	109.47
	\angle O- M_{B1} -O	92.02	92.72	93.08	93.78	94.12	94.89
	\angle O- M_{B2} -O	87.95	87.28	86.92	86.21	85.87	85.11

A Figura 5-8 mostra a dependência da distribuição dos cátions Fe^{3+} , Co^{2+} e Zn^{2+} , obtidos pelo refinamento de Rietveld, em função do teor de $Zn(x)$ nas amostras de $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$. Como pode ser observado na Figura 5-8 e na Tabela 5-4, a população dos íons de Fe^{3+} nos sítios cristalográficos é fortemente influenciada pela substituição dos íons de Co^{2+} por íons de Zn^{2+} . É verificado que para $x = 0,0$, os íons de Co^{2+} ocupam preferencialmente o sítio B (90%), como esperado para uma ferrita inversa. Os resultados mostram ainda que à medida que o teor de Zn substitucional cresce nas amostras, estes tendem a ocuparem preferencialmente o sítio A, forçando os íons de Fe^{3+} a ocuparem o sítio B. Este resultado está de acordo com o decréscimo observado para a área integrada do modo vibracional Raman, observado em torno de 685 cm^{-1} (Ver Figura 5-3(a)). É digno de nota que, em todas as amostras, os íons de Co^{2+} , Zn^{2+} e Fe^{3+} são encontrados em ambos os sítios, em maior ou menor grau. Além do mais foi observado que o teor de Zn no sítio B praticamente não depende de x . Estes resultados

estão de acordo com o sugerido pelas técnicas de espectroscopia Mössbauer e Raman, como visto anteriormente. Baseado nos resultados obtidos a partir do refinamento de Rietveld, é mostrado na Tabela 5-4 a distribuição de cátions para todas as amostras de ferritas de $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$. Na Tabela 5-4, por comparação, também são mostradas as distribuições de cátions determinadas por espectroscopia Raman, usando a Eq. 5.1. Note que com exceção da amostra com $x = 1,0$ o teor de Zn determinado por espectroscopia Raman está muito próximo do determinado por Difração Ressonante de Raios-X.

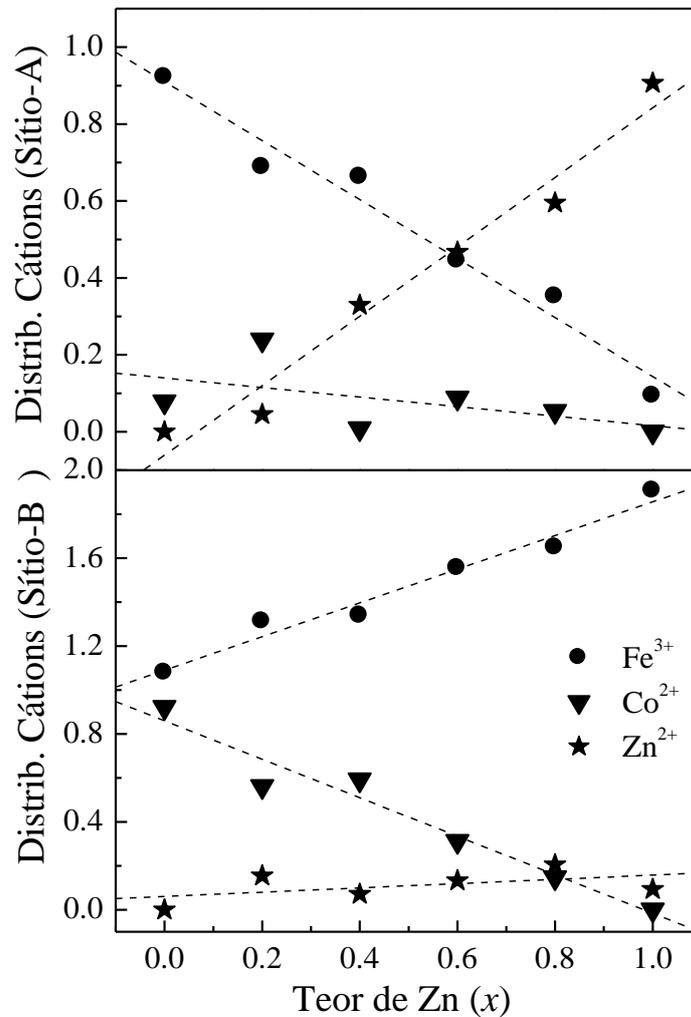


Figura 5-8 - Dependência da distribuição de cátions como função do teor de Zn, obtida pelo refinamento de Rietveld dos padrões de difração de Raios-X das ferritas de $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$, com $0 \leq x \leq 1,0$.

Tabela 5-4 - Distribuição de cátions obtida pelo refinamento de Rietveld dos padrões de difração de Raios-X das ferritas de $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$, com $0 \leq x \leq 1,0$.

Zn (x)	Técnica	Distribuição de Cátions
0,0	Raman	$[M_{1,0}]^A [M_{2,0}]^B O_4^{2-}$
	DRX	$[Co_{0,10}^{2+} Fe_{0,90}^{3+}]^A [Co_{0,90}^{2+} Fe_{1,10}^{3+}]^B O_4^{2-}$
0,2	Raman	$[Zn_{0,20}^{2+} M_{0,8}]^A [M_{2,0}]^B O_4^{2-}$
	DRX	$[Zn_{0,10}^{2+} Co_{0,15}^{2+} Fe_{0,75}^{3+}]^A [Zn_{0,10}^{2+} Co_{0,65}^{2+} Fe_{1,25}^{3+}]^B O_4^{2-}$
0,4	Raman	$[Zn_{0,38}^{2+} M_{0,62}]^A [Zn_{0,02}^{2+} M_{1,98}]^B O_4^{2-}$
	DRX	$[Zn_{0,33}^{2+} Co_{0,01}^{2+} Fe_{0,66}^{3+}]^A [Zn_{0,07}^{2+} Co_{0,59}^{2+} Fe_{1,34}^{3+}]^B O_4^{2-}$
0,5	Raman	$[Zn_{0,37}^{2+} M_{0,63}]^A [Zn_{0,13}^{2+} M_{1,87}]^B O_4^{2-}$
	DRX	Amostras não medida por DRX
0,6	Raman	$[Zn_{0,42}^{2+} M_{0,58}]^A [Zn_{0,18}^{2+} M_{1,82}]^B O_4^{2-}$
	DRX	$[Zn_{0,45}^{2+} Co_{0,01}^{2+} Fe_{0,54}^{3+}]^A [Zn_{0,15}^{2+} Co_{0,39}^{2+} Fe_{1,46}^{3+}]^B O_4^{2-}$
0,8	Raman	$[Zn_{0,49}^{2+} M_{0,51}]^A [Zn_{0,31}^{2+} M_{1,69}]^B O_4^{2-}$
	DRX	$[Zn_{0,59}^{2+} Co_{0,05}^{2+} Fe_{0,36}^{3+}]^A [Zn_{0,20}^{2+} Co_{0,15}^{2+} Fe_{1,65}^{3+}]^B O_4^{2-}$
1,0	Raman	$[Zn_{0,45}^{2+} M_{0,55}]^A [Zn_{0,65}^{2+} M_{1,45}]^B O_4^{2-}$
	DRX	$[Zn_{0,90}^{2+} Fe_{0,10}^{3+}]^A [Zn_{0,10}^{2+} Fe_{1,90}^{3+}]^B O_4^{2-}$

Como foi discutido em detalhes no Capítulo 2, um composto com estrutura espinélio possui pelo menos três graus de liberdade, os quais são usados para alcançar uma estrutura de equilíbrio, são eles: a , u , e i . Onde a é o parâmetro de rede da célula unitária, u descreve a posição relativa do ânion oxigênio na sub-rede com respeito à sub-rede dos cátions, e i é o parâmetro de inversão, o qual especifica a fração de ocupação do sítio A; $i = 0$ para estrutura espinélio normal e $i = 1$ para estrutura espinélio inversa.

O parâmetro a varia de acordo com a média ponderada dos raios dos cátions presentes nos sítios A e B (isto é: $0,33 r_A + 0,67 r_B$). Deste modo, a célula unitária

expande ou contrai de modo a acomodar os cátions de diferentes tamanhos. O refinamento Rietveld dos difratogramas de Raios-X revelou que o parâmetro de rede a da fase espinélio cúbica cresce linearmente com o aumento do teor Zn (ver Figura 5-9). Contudo, foi encontrado que para $x = 0,0$, o parâmetro de rede da ferrita $CoFe_2O_4$ (8.375 Å) está abaixo do valor esperado para a ferrita de cobalto *bulk* ($CoFe_2O_4$ - JCPDS card #22-1086, $a = 8.392$ Å). Resultado semelhante foi observado para $x = 1,0$, onde o valor do parâmetro de rede da ferrita $ZnFe_2O_4$ (8.433 Å) também é levemente inferior ao valor reportado para a ferrita de zinco *bulk* ($ZnFe_2O_4$ - JCPDS card #22-1012 $a = 8.441$ Å). As divergências entre os parâmetros de rede das nanopartículas com os parâmetros de redes dos seus respectivos materiais *bulk* é fato comum quando se trata de sistemas nanoparticulados (Grigorova *et al.* 1998). Estas diferenças estão, muitas vezes, associadas à presenças de *stress* superficial (Qu *et al.* 2006), baixa cristalinidade, presença de vacâncias (Yang 2004) entre outras (Hemeda *et al.* 2001).

Com base na discussão anterior é natural concluir que o aumento do parâmetro de rede com o aumento do teor de Zn nas amostras, pode ser atribuído à substituição dos íons Co^{2+} por íons de Zn^{2+} . Uma vez que, os raios iônicos dos íons de Co^{2+} (0,72 Å – sítio A e 0,79 Å – sítio B) da fase espinélio cúbica são menores que os raios iônicos dos íons Zn^{2+} (0,74 Å – sítio A e 0,88 Å - sítio B) (Shannon 1976).

Novamente, como discutido no Capítulo 2, a variação do parâmetro u é bem descrita pela razão entre os raios dos cátions presentes nos sítios A e B, ou seja: r_A/r_B . Deste modo, o comprimento das ligações entre os íons presentes nos sítios A e B, ajustam-se por meio da variação do parâmetro u , de modo que os volumes dos sítios sejam apropriados para acomodar os diferentes cátions. Uma vez que o raio iônico do Zn^{2+} é maior que a do íon de Co^{2+} , como dito anteriormente, é natural esperar uma variação do parâmetro u e, conseqüentemente um aumento do parâmetro de rede da

célula unitária com a substituição dos íons de Co^{2+} por íons de Zn^{2+} . A dependência de u com o teor de zinco é mostrado na Figura 5-10.

Com base na distribuição de cátions, mostrada na Tabela 5-4, nas variações dos parâmetro de rede a (Figura 5-9) e, na posição relativa do ânion oxigênio na sub-rede dos cátions (u) (Figura 5-10), todos com relação ao teor de Zn (x), foi possível calcular o comprimento das ligações e os ângulos entre os ânions e os cátions presentes na estrutura espinélio. Os resultado destes calculos são mostrados nas Figura 5-11 e Figura 5-12.

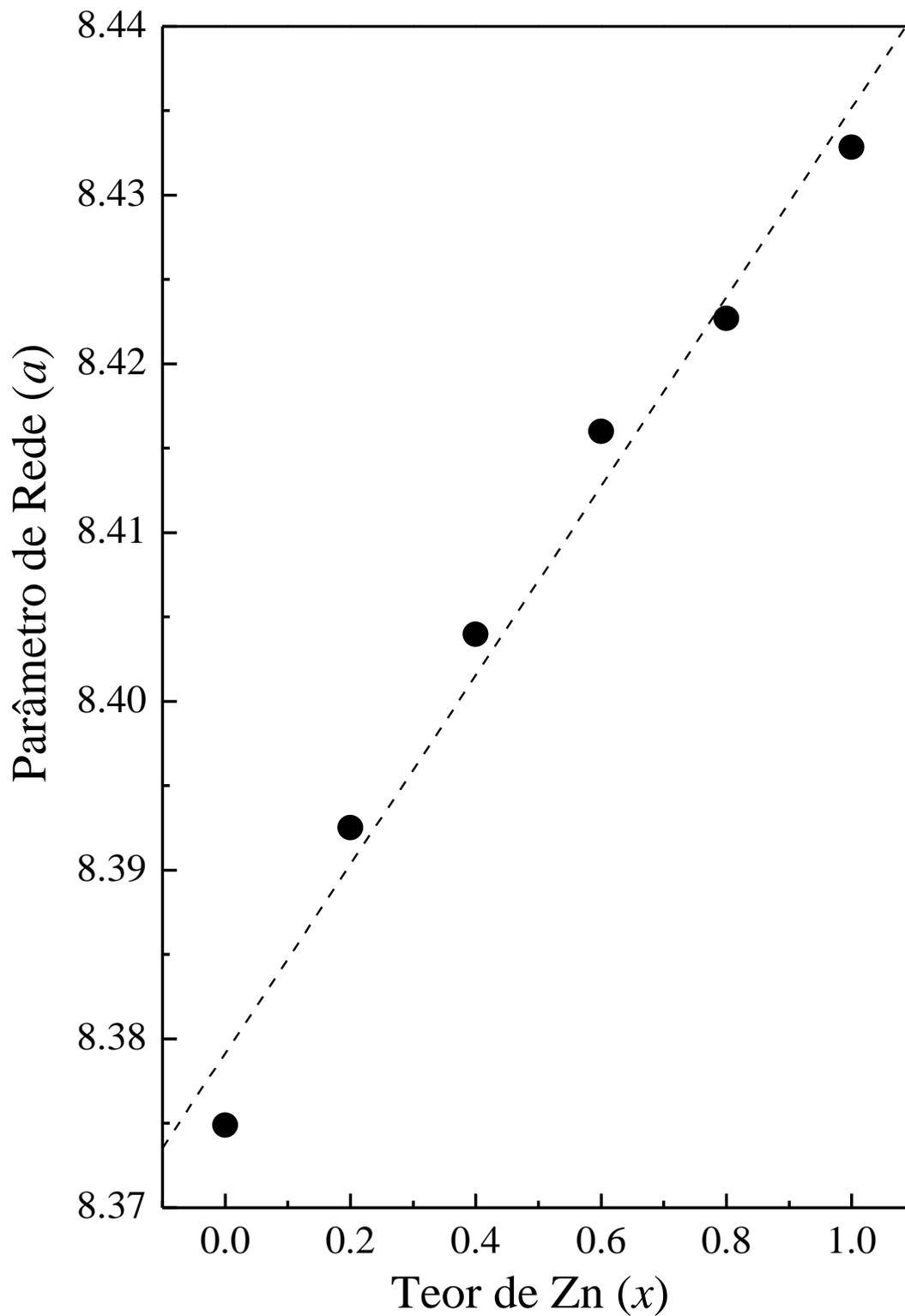


Figura 5-9 - Dependência do parâmetro de rede (a) como função do teor de Zn, obtida pelo refinamento de Rietveld dos padrões de difração de Raios-X das ferritas de $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$, com $0 \leq x \leq 1,0$.

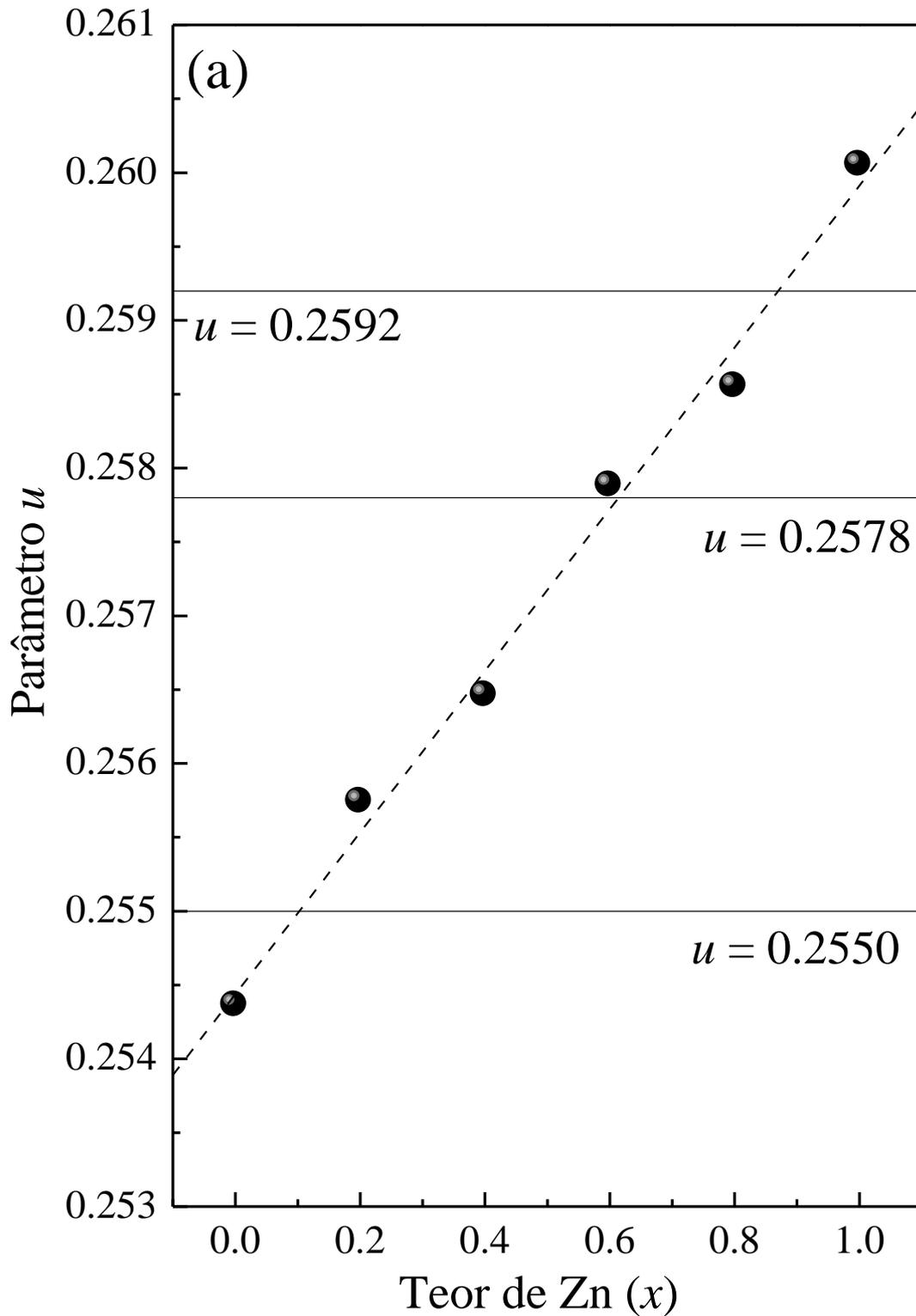


Figura 5-10 - Dependência do parâmetro u , como função do teor de Zn, obtida pelo refinamento de Rietveld dos padrões de difração de Raios-X das ferritas de $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$, com $0 \leq x \leq 1,0$. As linhas contínuas indicam os limites estabelecidos no modelo proposto por Stevanović et al. (Stevanović et al. 2010) para a classificação de estruturas espinélios normais ou inversas.

Verifica-se da Figura 5-11 que, enquanto a distância média entre os cátions e os ânions no sítio A aumenta com o teor de Zn substitucional (x) (ou com o parâmetro u). Um comportamento inverso é observado no sítio B. Estes comportamentos podem ser explicados considerando que, como visto na Figura 5-8, quando os íons de Zn^{2+} são introduzidos preferencialmente no sítio A, os íons de Fe^{3+} , inicialmente no sítio A são forçados a ocuparem o sítio B, fazendo com que o parâmetro u cresça (Ver Figura 5-10). Com isto, ocorre um aumento de u , com relação ao seu valor ideal ($u = 0,250$), devido ao movimento dos íons de oxigênio ao longo da direção [111], de modo a se afastarem dos cátions localizados no centro do sítio tetraédrico (aumentando o comprimento da ligação M_A-O). Como resultado, o volume do sítio A aumenta, enquanto o comprimento da ligação M_B-O no sítio B diminui. A simetria tetraédrica regular ($\bar{4}3m$) associada ao sítio A não muda pela dilatação da sub-rede do ânion, contudo o sítio B sofre uma redução de sua simetria, de $m\bar{3}m$ para $\bar{3}m$ (Sickafus *et al.* 2004). Esta mudança na simetria provocada pelo movimento dos ânions são refletidas na variação nos ângulos das ligações entre os cátions e os ânions presentes no sítio B, como pode ser observada na Figura 5-12. Por outro lado, o simples aumento do comprimento da ligação $M-O_4$, no sítio A, não provoca mudança no ângulo entre as ligações $O-M(A)-O$ (θ_A), como também pode ser visto na Figura 5-12. Observe que, devido a simetria octaédrica, tem-se a variação de dois ângulos complementares, aqui denominados θ_{B1} e θ_{B2} . Uma representação esquemática do movimento dos cátions nas subredes tetraédricas e octaédricas é mostrada na Figura 5-13.

A redução da simetria do sítio B, com o aumento do teor de Zn, pode em princípio, explicar as variações das áreas integradas e das energias vibracionais dos modos Raman observados abaixo de 600 cm^{-1} (Ver Figura 5-3). Isto é, a quebra da simetria do sítio B, devido a introdução de Zn no sítio A, faz com que os modos

vibracionais simétricos e assimétricos tenham suas intensidades reduzidas e aumentadas, respectivamente.

Como discutido no Capítulo 2, uma descrição correta sobre a variação do parâmetro u não é simples. A natureza das interações químicas e físicas responsáveis pela distribuição de cátions nos óxidos com estruturas espinélio, de modo a serem classificadas como ferritas diretas ou inversas, ainda não é bem entendida. De acordo com o trabalho de Stevanović *et al.* (Stevanović *et al.* 2010) (ver Capítulo 2) existe uma relação direta entre as valências Z_A vs. Z_B , e o parâmetro u . Assim, os autores afirmam que a preferência por um determinado sítio é determinada por uma regra muito simples: os óxidos espinélio com $Z_B > Z_A$ são normais se $u > 0,2592$ e, inversa se $u < 0,2578$, enquanto aqueles com $Z_B < Z_A$ são normais se $u < 0,2550$ e inversa se $u > 0,2578$. Assim, para o caso onde $x = 0$, tem-se que: $Z_{Fe}^{3+} > Z_{Co}^{2+}$ e $u = 0,2544$, portanto, de acordo com Stevanović *et al.* (Stevanović *et al.* 2010), a amostra com $x = 0$ seria classificada como inversa. Para $x = 1$, $Z_{Fe}^{3+} > Z_{Zn}^{2+}$ e $u = 0,2601$, seria uma ferrita normal. A Figura 5-10, a qual mostra a dependência do parâmetro u como função do teor de Zn nas ferritas de $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$, obtido pelo método de Rietveld, esboça claramente a transição entre uma ferrita inicialmente inversa ($CoFe_2O_4$) para uma ferrita normal ($ZnFe_2O_4$).

Outro parâmetro fortemente influenciado pela composição das amostras é o fator de Debye-Waller, o qual é usado para descrever a atenuação do espalhamento de Raios-X causado pelo movimento térmico dos átomos presentes na estrutura cristalográfica ou devido à desordem cristalina. Em outras palavras, ele está relacionado com a variação média quadrática da posição relativa entre o átomo absorvedor e o átomo retroespalhador. Essa variação pode ser estática (desordem estrutural) ou dinâmica (vibrações térmicas). Assim, átomos com fator de Debye-Waller baixo pertencem a uma

estrutura cristalina bem ordenada, enquanto que valores mais altos, geralmente estão associados a estruturas mais desordenadas. (Lipkin 2004).

É importante salientar que, por questão de simplicidade, no refinamento Rietveld dos padrões de difração de Raios-X das amostras de $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$, o fator de Debye-Waller dos diferentes íons pertencente a um mesmo sítio cristalográfico foram mantidos iguais. Procedimento semelhante foi realizado por Gateshki *et al.* (Gateshki *et al.* 2005) ao estudar nanopartículas de $MgFe_2O_4$. Deste modo, na Figura 5-14, são apresentados os fatores de Debye-Waller dos íons presentes nos sítios tetraédricos, octaédricos e de oxigênio (B_A , B_B , e B_O , respectivamente). É interessante notar na Figura 5-14, que enquanto as amostras com $x = 0,0$ e $x = 1,0$ apresentam fatores de Debye-Waller próximos a $0,2 \text{ \AA}^2$, as amostras com teores de Zn intermediárias (máximo em $x \sim 0,6$) apresentam valores até sete vezes maiores. Este resultado sugere que as amostras com teores de Zn intermediários apresentam ordenamento cristalográfico inferior às amostras com $x = 0,0$ e $x = 1,0$. É difícil afirmar com certeza, mas este comportamento pode, em princípio, estar relacionado com o comportamento de IS e QS para a componente B_2 do sítio B. Note da Tabela 5-1 que IS e QS , apresentam seus valores máximos justamente para x intermediários.

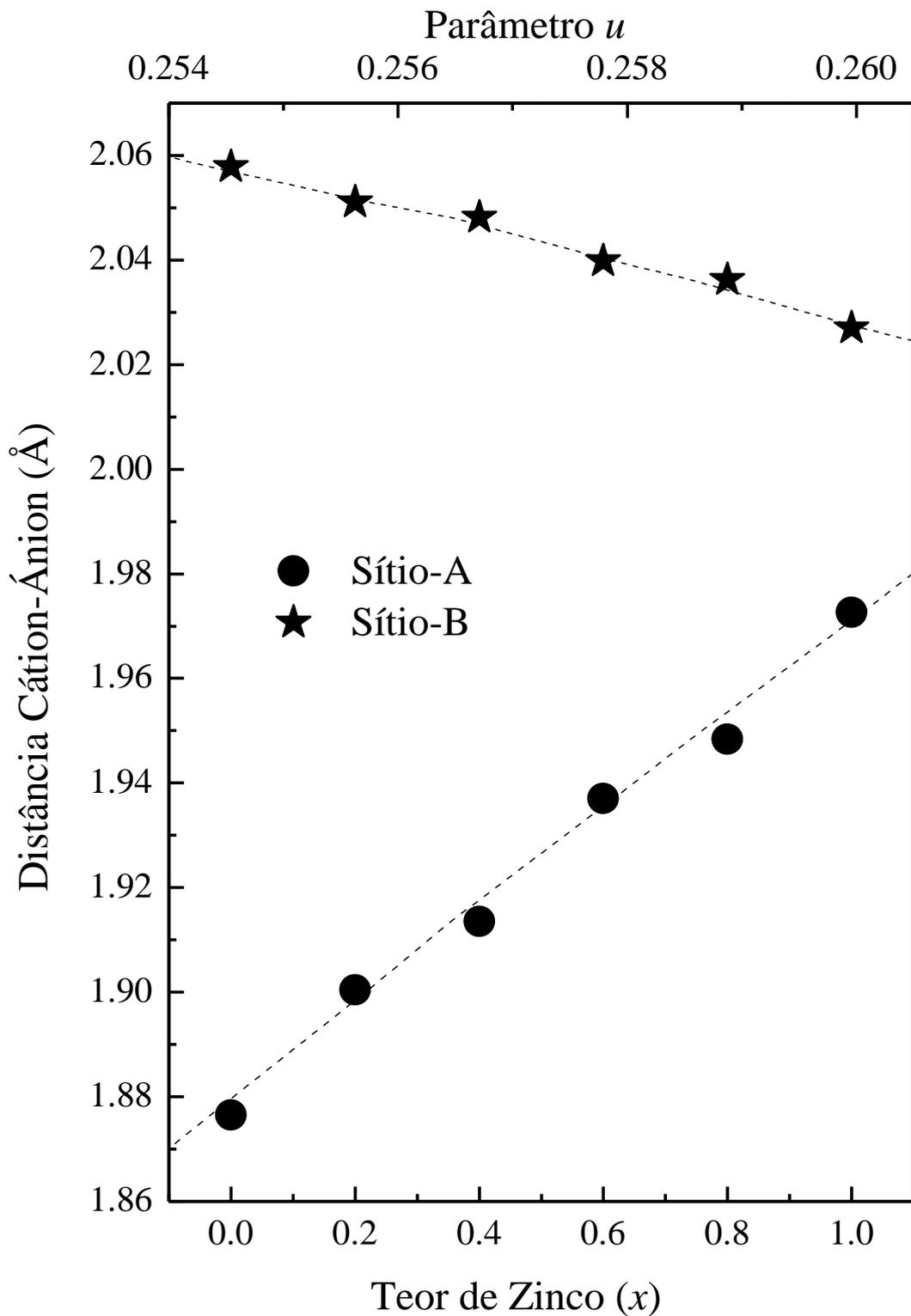


Figura 5-11 - Dependência dos comprimentos das ligações cátions-ânions, para o sítios A e B, como função do teor de Zn, obtida pelo refinamento de Rietveld dos padrões de difração de Raios-X das ferritas de $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$, com $0 \leq x \leq 1,0$.

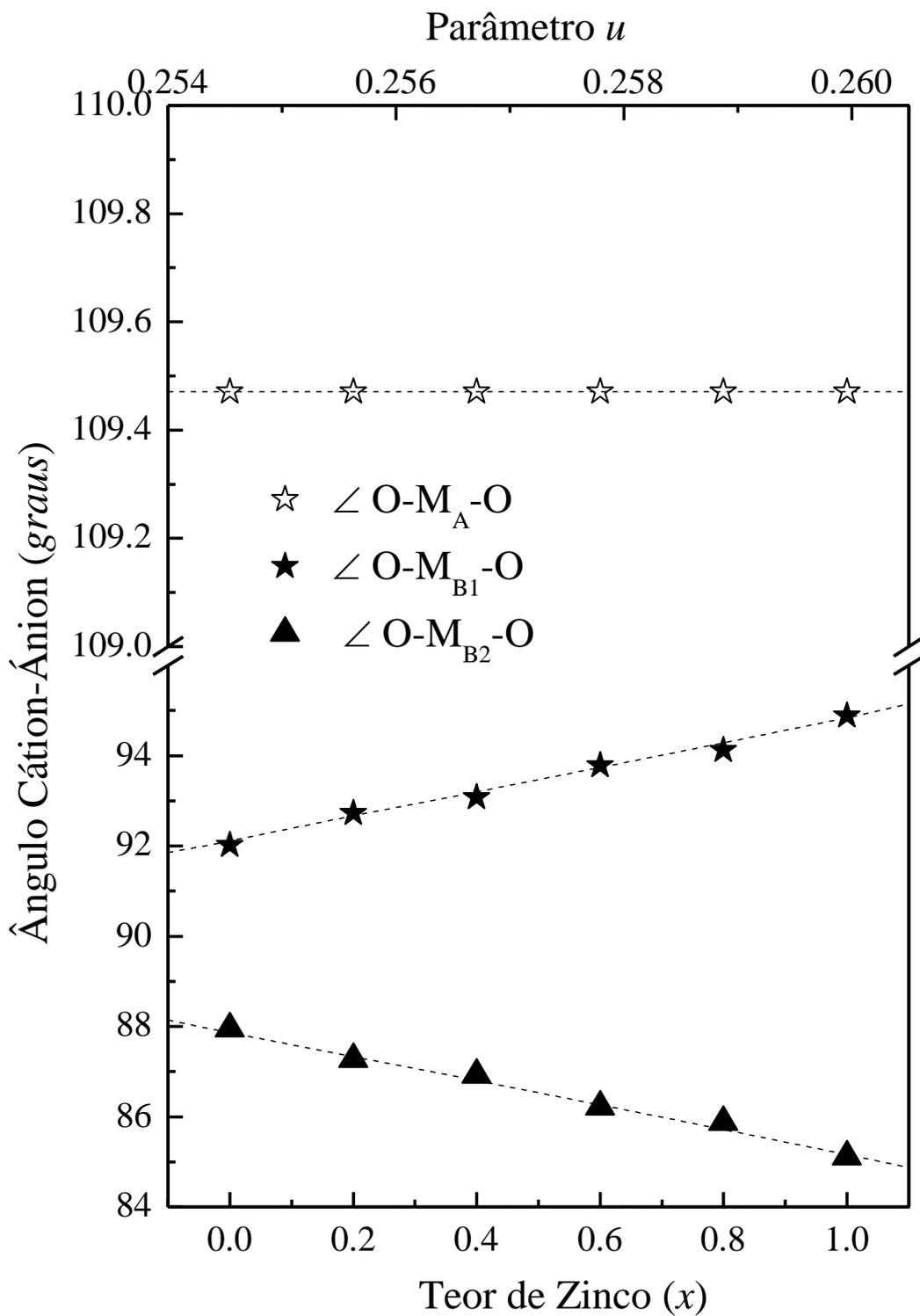


Figura 5-12 - Dependência dos ângulos entre as ligações cátions-ânions, para o sítios A e B, com função do teor de Zn, obtida pelo refinamento de Rietveld dos padrões de difração de Raios-X das ferritas de $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$, com $0 \leq x \leq 1,0$.

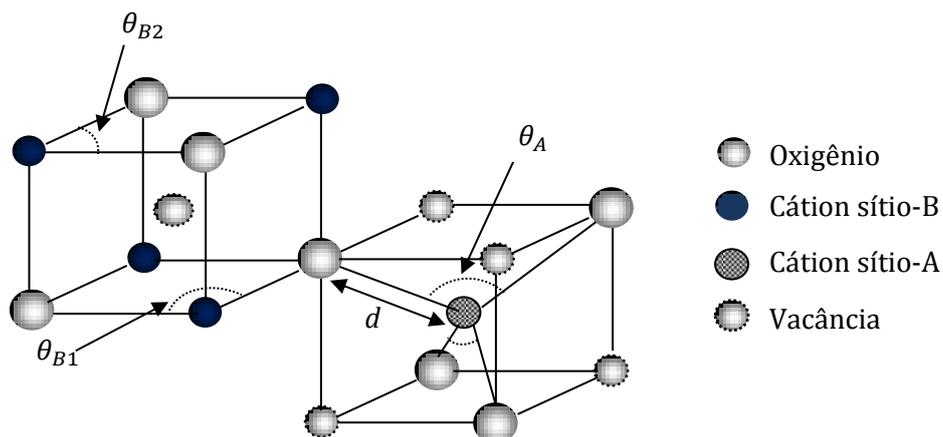


Figura 5-13 - Desenho esquema mostrando as ligações e os ângulos entre os cátions e os ânions nos sítios A e B, onde $d=a\sqrt{3}(u-1/8)$.

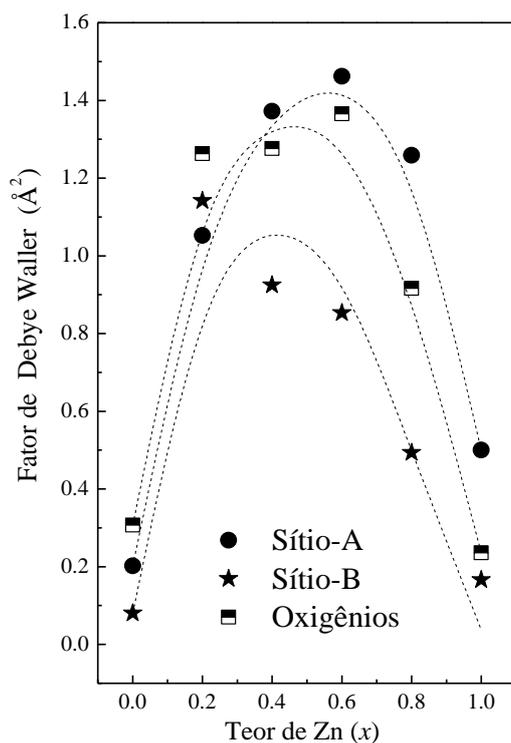


Figura 5-14 – Fator de Debye-Waller para o sítios A, B e Oxigênios, com função do teor de Zn, obtida pelo refinamento de Rietveld dos padrões de difração de Raios-X das ferritas de $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$, com $0 \leq x \leq 1,0$.

b. Conclusão - Sistema zinco-cobalto

Este capítulo foi dedicado ao estudo do efeito da substituição de Co^{2+} por íons de Zn^{2+} nas propriedades estruturais de nanopartículas magnéticas de $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$), sintetizadas pelo método de reação de combustão. Neste estudo foram empregados as técnicas de espectroscopia Raman, espectroscopia Mössbauer e Difração Ressonante de Raios-X.

Os dados Mössbauer revelaram que a substituição dos íons de Co^{2+} por íons de Zn^{2+} influencia fortemente a distribuição de cátions na estrutura cristalina das nanopartículas de $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Além do mais, foi verificado que os campos hiperfinos para os sítios A e B (com componentes B_1 e B_2) decrescem com o aumento do teor de Zn (x) nas amostras. Em complemento, observou-se que para o sítio A e para a componente B_1 do sítio B, os parâmetros hiperfinos IS e QS , são aproximadamente iguais a $0,4$ e $0,0$ mm/s respectivamente, para todo intervalo de x investigado. Contudo, os valores de Desvio Isomérico e Momento de Quadrupolo Elétrico, para a componente B_2 do sítio B, são drasticamente alterados para x intermediários, atingindo valores de $0,7$ e $0,9$ mm/s , respectivamente, para a amostra com $x = 0,4$.

Devido à proximidade das massas dos íons de Fe^{3+} e Co^{2+} , não foi possível observar o desdobramento dos modos Raman associados às ligações Fe-O e Co-O , impossibilitando assim a quantificação destes íons nos sítios tetraédricos e octaédricos. Contudo, os resultados Raman permitiram determinar o teor dos íons de Zn^{2+} nos respectivos sítios cristalográficos. Além do mais, foi encontrado que a distribuição dos íons de Zn^{2+} , obtida por Espectroscopia Raman, está em bom acordo com a distribuição de cátions obtida pelo método de Rietveld, exceto para amostra com $x = 1,0$.

A análise quantitativa dos padrões de Raios-X, obtida pelo método de Rietveld, revelou que o tamanho médio das nanopartículas não depende do teor de Zn (x) nas

amostras. Contudo, foi verificado que devido aos diferentes raios iônicos dos íons de Co^{2+} , Zn^{2+} e Fe^{3+} um aumento do parâmetro u foi observado e, conseqüentemente um crescimento do parâmetro de rede a da estrutura espinélio com o aumento de x . Os dados mostraram ainda que à medida que o teor de Zn substitucional cresce nas amostras, estes tendem a ocuparem preferencialmente o sítio A, forçando os íons de Fe^{3+} a ocuparem o sítio B. Contudo, os resultados mostraram a presença de íons de Co^{2+} , Zn^{2+} e Fe^{3+} em ambos os sítios cristalográficos. Como resultado desta ocupação, foi observado que, com aumento do teor de zinco Zn substitucional nas amostras, a distância média entre os cátions e os ânions no sítio A aumenta e no sítio B diminui. Com isto, devido ao movimento dos íons de oxigênio ao longo da direção [111], observa-se uma redução da simetria do sítio B. Explicando assim, as variações das áreas integradas e das energias vibracionais dos modos Raman observados abaixo de 600 cm^{-1} .

Capítulo 6 - Conclusões

Esse trabalho teve como objetivo estudar os efeitos da substituição de íons de Mg^{2+} e Co^{2+} por íons de Zn^{2+} nas propriedades estruturais de nanopartículas de $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ e $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$) sintetizadas pelo método de reação de combustão. Apesar da aparente similaridade entre estes sistemas, foi verificado a impossibilidade de se empregar uma mesma metodologia neste estudo. Enquanto que no sistema zinco-magnésio as espectroscopias Raman e Mössbauer, usadas de forma complementar, foram suficientes para uma completa determinação da distribuição dos cátions nas estruturas cristalinas destas ferritas, o mesmo não ocorreu no estudo do sistema zinco-cobalto. Neste último caso, uma completa descrição da distribuição de cátions só foi possível graças ao uso a Difração Ressonante de Raios-X.

No estudo do sistema $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$) a distribuição de cátions nos sítios A e B foi determinada satisfatoriamente por meio da correlação entre os dados das espectroscopias Mössbauer e Raman, ao se considerar um balanço neutro de cargas. Devido a grande diferença de massa entre os diferentes íons (Zn^{2+} , Mg^{2+} , e Fe^{3+}), o modo Raman A_{1g} se desdobrou em três modos distintos de vibração, o que permitiu a quantificação da distribuição de cátions para as amostras estudadas. Os dados Raman apresentaram um alto grau de concordância com os dados Mössbauer. A análise dos dados Mössbauer mostrou um aumento da sobreposição dos orbitais dos íons de Fe^{3+} no sítio A e um comportamento oposto no sítio B, originando uma mudança no desvio isomérico. Além disto, foi verificado que o campo hiperfino decresce de forma sistemática com o aumento da concentração de Zn (x) substitucional, este fenômeno pode estar associado tanto à redistribuição dos íons de Fe^{3+} entre os sítios A e B quanto ao crescimento do parâmetro de rede. Os dados Raman comprovaram a presença de íons

de Fe^{3+} e Mg^{2+} nos sítios tetraédricos enquanto que os íons de Zn^{2+} foram encontrados preferencialmente nos sítios octaédricos. Desta forma, a combinação dos dados das diferentes técnicas espectroscópicas (Raman e Mössbauer) forneceu um bom protocolo para a determinação da distribuição de cátions em sistemas quaternários de ferritas cúbicas a base de zinco-magnésio.

Diferentemente do sistema zinco-magnésio, onde os espectros Mössbauer, para o intervalo $0,0 \leq x \leq 0,7$, foram ajustados com apenas dois sexteto, nos ajustes dos espectros Mössbauer do sistema zinco-cobalto ($0,2 \leq x \leq 0,8$) foi necessário o uso de três sextetos. Esta diferença provavelmente está associada à preferência dos íons de Zn^{2+} ocuparem o sítio B no caso do sistema $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ e o sítio A para as ferritas de $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$. A crescente presença dos íons de Zn^{2+} no sítio A para o último caso, faz com que a interação entre os diferentes sítios (A-O-B), devido aos íons magnéticos diminua, uma vez que, será cada vez mais raro que os íons de Fe^{3+} presentes no sítio B encontre um íon magnético no sítio A. Como resultado, pode-se atribuir um sexteto para cada diferente vizinhança. Ou seja, um sexteto, denominado B_1 , atribuído à interação dos íons de Fe^{3+} , no sítio B, com íons majoritariamente magnéticos presentes no sítio A e um sexteto, denominado B_2 , atribuído à interação dos íons de Fe^{3+} (também no sítio B) interagindo com uma fração menor de íons magnéticos presentes no sítio A.

Assim como no caso dos espectros Mössbauer, os ajustes dos espectros Raman, obtidos para as ferritas de $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$, também se mostraram diferentes dos obtidos para as ferritas de $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$. A grande diferença de massas entre os íons de Mg^{2+} e Co^{2+} fez com que grandes diferenças espectrais fossem observadas nos espectros Raman dos dois sistemas. Devido a proximidade entre as massas dos íons de Co^{2+} e Fe^{2+} no sistema zinco-cobalto, não foi possível observar o desdobramento do modo A_{1g} , como verificado para sistema zinco-magnésio. Além do mais, diferentemente do

primeiro caso, onde foi observada a presença de apenas uma banda na região de $600 - 650 \text{ cm}^{-1}$, o qual foi atribuído a ligações de Zn-O_6 , no sítio B, os espectros Raman das amostras de $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ foram ajustados com duas bandas nesta região (~ 630 e $\sim 650 \text{ cm}^{-1}$). O modo vibracional em torno de 650 cm^{-1} foi relacionado a ligações do tipo Zn-O_4 no sítio A, enquanto a banda em torno de 630 cm^{-1} a ligações Zn-O_6 no sítio B. Com isto, apesar da impossibilidade da completa determinação da distribuição de cátion com as técnicas de espectroscopia Raman e Mössbauer como realizado para o sistema zinco-magnésio, os resultados Raman permitiram determinar o teor dos íons de Zn^{2+} nos respectivos sítios cristalográficos.

Foi constatado neste trabalho que além de possibilitar a completa determinação da distribuição de cátions no sistema de zinco-cobalto, a Difração Ressonante de Raios-X aliada ao método de refinamento de Rietveld, permitiu um estudo cristalográfico bastante completo das nanopartículas de $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$. O estudo revelou que a substituição dos íons de Co^{2+} por íons de Zn^{2+} leva a um deslocamento dos íons de oxigênio ao longo da direção [111] e, como consequência deste deslocamento verifica-se uma redução da simetria cúbica do sítio octaédrico. Isto está provavelmente relacionado com as mudanças espectrais Raman observada abaixo de 600 cm^{-1} .

Bibliografia

- Bardhan, Rizia, Lester O Hedges, Cary L Pint, Ali Javey, Stephen Whitelam, and Jeffrey J Urban. 2013. "Uncovering the Intrinsic Size Dependence of Hydriding Phase Transformations in Nanocrystals." *Nature Materials* 12 (10) (August 4): 905–912. doi:10.1038/nmat3716. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23913172>.
- Bean, C. P., and J. D. Livingston. 1959. "Superparamagnetism." *Journal of Applied Physics* 30 (4): S120. doi:10.1063/1.2185850. <http://link.aip.org/link/JAPIAU/v30/i4/pS120/s1&Agg=doi>.
- Billinge, Simon J L, and Igor Levin. 2007. "The Problem with Determining Atomic Structure at the Nanoscale." *Science (New York, N.Y.)* 316 (5824) (April 27): 561–5. doi:10.1126/science.1135080. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17463280>.
- Binnig, G., H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. 1982. "Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy." *Physical Review Letters* 49 (1) (July): 57–61. doi:10.1103/PhysRevLett.49.57. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.49.57>.
- Blundell, Stephen. 2001. *Magnetism in Condensed Matter*. 1^a ed. Oxford University Press.
- Bragg, W.H. 1915. "The Structure of the Spinel Group of Crystals." *Philosophical Magazine Series 6* 30 (176) (August): 305–315. doi:10.1080/14786440808635400. <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/14786440808635400>.
- Brus, L. E. 1984. "Electron–electron and Electron-Hole Interactions in Small Semiconductor Crystallites: The Size Dependence of the Lowest Excited Electronic State." *The Journal of Chemical Physics* 80 (9): 4403. doi:10.1063/1.447218. <http://link.aip.org/link/JCPSA6/v80/i9/p4403/s1&Agg=doi>.
- Burdett, Jeremy K, Geoffrey D. Price, and Sarah L. Price. 1982. "Role of the Crystal-Field Theory in Determining the Structures of Spinels." *Journal of the American Chemical Society* 104 (1) (January): 92–95. doi:10.1021/ja00365a019. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00365a019>.
- Buschow, K. H. J., ed. 2006. *Concise Encyclopedia of Magnetic & Superconducting Materials*. Second Edi. Elsevier Science.
- Choi, Eun Jung, Yangkyu Ahn, and Ki-Chang Song. 2006. "Mössbauer Study in Zinc Ferrite Nanoparticles." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 301 (1) (June): 171–174. doi:10.1016/j.jmmm.2005.06.016. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304885305006591>.
- De Farias, Robson Fernandes. 2009. *Química de Coordenação*. 2^a ed. Editora Átomo.
- De Haart, L. G. J. 1985. "Photoelectrochemical Properties of Ferrites with the Spinel Structure." *Journal of The Electrochemical Society* 132 (12): 2933. doi:10.1149/1.2113696. <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.2113696>.

- Degiorgi, L., I. Blatter-Mörke, and P. Wachter. 1987. "Magnetite: Phonon Modes and the Verwey Transition." *Physical Review B* 35 (11) (April): 5421–5424. doi:10.1103/PhysRevB.35.5421. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.35.5421>.
- Denton, A., and N. Ashcroft. 1991. "Vegard's Law." *Physical Review A* 43 (6) (March): 3161–3164. doi:10.1103/PhysRevA.43.3161. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.43.3161>.
- Dormann, J L, and M Nogues. 1990. "Magnetic Structures in Substituted Ferrites." *Journal of Physics: Condensed Matter* 2 (5) (February 5): 1223–1237. doi:10.1088/0953-8984/2/5/014. <http://stacks.iop.org/0953-8984/2/i=5/a=014?key=crossref.03f7ad7efc485d48c2ed69cca258830c>.
- Feynman, Richard P. 1960. "There's Plenty of Room at the Bottom." *Engineering and Science* 23 (5): 22–36. <http://resolver.caltech.edu/CaltechES:23.5.1960Bottom>.
- Finger, L. W., D. E. Cox, and a. P. Jephcoat. 1994. "A Correction for Powder Diffraction Peak Asymmetry Due to Axial Divergence." *Journal of Applied Crystallography* 27 (6) (December 1): 892–900. doi:10.1107/S0021889894004218. <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0021889894004218>.
- Finger, Larry W, Robert M Hazen, and Anne M Hofmeister. 1986. "High-Pressure Crystal Chemistry of Spinel (MgAl₂O₄) and Magnetite (Fe₃O₄): Comparisons with Silicate Spinel." *Physics and Chemistry of Minerals* 13 (4) (July): 215–220. doi:10.1007/BF00308271. <http://link.springer.com/10.1007/BF00308271>.
- Franco, Adolfo, Thiago Eduardo Pereira Alves, Emília Celma Oliveira Lima, Eloisa Silva Nunes, and Vivien Zapf. 2008. "Enhanced Magnetization of Nanoparticles of Mg_xFe_(3-x)O₄ (0.5 ≤ x ≤ 1.5) Synthesized by Combustion Reaction." *Applied Physics A* 94 (1) (June 13): 131–137. doi:10.1007/s00339-008-4684-y. <http://www.springerlink.com/index/10.1007/s00339-008-4684-y>.
- Gateshki, Milen, Valeri Petkov, Swapan K. Pradhan, and Tom Vogt. 2005. "Structure of Nanocrystalline MgFe₂O₄ from X-Ray Diffraction, Rietveld and Atomic Pair Distribution Function Analysis." *Journal of Applied Crystallography* 38 (5) (September 15): 772–779. doi:10.1107/S0021889805024477. <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0021889805024477>.
- Graves, P.R., C. Johnston, and J.J. Campaniello. 1988. "Raman Scattering in Spinel Structure Ferrites." *Materials Research Bulletin* 23 (11) (November): 1651–1660. doi:10.1016/0025-5408(88)90255-3. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0025540888902553>.
- Greenwood, NN. 1968. *Ionic Crystals, Lattice Defects and Nonstoichiometry*. <http://www.getcited.org/pub/101740710>.
- Grigorova, M, H.J. Blythe, V Blaskov, V Rusanov, V Petkov, V Masheva, D Nihtianova, LI.M. Martinez, J.S. Muñoz, and M Mikhov. 1998. "Magnetic Properties and Mössbauer Spectra of Nanosized CoFe₂O₄ Powders." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 183 (1-2) (March): 163–172. doi:10.1016/S0304-8853(97)01031-7. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304885397010317>.
- Gupta, Rajeev, a. Sood, P. Metcalf, and J. Honig. 2002. "Raman Study of Stoichiometric and Zn-Doped Fe₃O₄." *Physical Review B* 65 (10) (February): 104430. doi:10.1103/PhysRevB.65.104430. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.65.104430>.

- Hemeda, O.M., M.Z. Said, and M.M. Barakat. 2001. "Spectral and Transport Phenomena in Ni Ferrite-Substituted Gd₂O₃." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 224 (2) (March): 132–142. doi:10.1016/S0304-8853(00)00578-3. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304885300005783>.
- Janotti, Anderson, and Chris G Van de Walle. 2009. "Fundamentals of Zinc Oxide as a Semiconductor." *Reports on Progress in Physics* 72 (12) (December 1): 126501. doi:10.1088/0034-4885/72/12/126501. <http://stacks.iop.org/0034-4885/72/i=12/a=126501?key=crossref.a4a9ab118b46f216f40add61af7ba458>.
- Jayadevan, K. P., and T. Y. Tseng. 2005. "Oxide Nanoparticles." *ChemInform* 36 (12) (March 22). doi:10.1002/chin.200512254. <http://doi.wiley.com/10.1002/chin.200512254>.
- Jeyadevan, B., C. N. Chinnasamy, K. Shinoda, K. Tohji, and H. Oka. 2003. "Mn–Zn Ferrite with Higher Magnetization for Temperature Sensitive Magnetic Fluid." *Journal of Applied Physics* 93 (10): 8450. doi:10.1063/1.1543135. <http://link.aip.org/link/JAPIAU/v93/i10/p8450/s1&Agg=doi>.
- Kohn, W., and L. J. Sham. 1965. "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects." *Physical Review* 140 (4A) (November): A1133–A1138. doi:10.1103/PhysRev.140.A1133. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- Kreisel, J, G Lucazeau, and H Vincent. 1998. "Raman Spectra and Vibrational Analysis of BaFe₁₂O₁₉Hexagonal Ferrite." *Journal of Solid State Chemistry* 137 (1) (April): 127–137. doi:10.1006/jssc.1997.7737. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022459697977379>.
- . 1999. "Raman Study of Substituted Barium Ferrite Single Crystals, BaFe_{12–2x}MexCoxO₁₉ (Me=Ir, Ti)." *Journal of Raman Spectroscopy* 30 (2) (February): 115–120. doi:10.1002/(SICI)1097-4555(199902)30:2<115::AID-JRS354>3.0.CO;2-D. <http://doi.wiley.com/10.1002/%28SICI%291097-4555%28199902%2930%3A2%3C115%3A%3AAID-JRS354%3E3.0.CO%3B2-D>.
- Larson, A. C.; R. B. Von Dreele. 1994. "General Structure Analysis System - GSAS." <http://www.ccp14.ac.uk/solution/gsas/>.
- Laugier, Jean, and Bernard Bochu. "Scatfac." <http://www.inpg.fr/LMGP>.
- Lipkin, Harry J. 2004. "Physics of Debye-Waller Factors". *Mesoscale and Nanoscale Physics; Other Condensed Matter* (May 3): 7. <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0405023>.
- Maier, Joachim. 1987. "Defect Chemistry and Ionic Conductivity in Thin Films." *Solid State Ionics* 23 (1-2) (March): 59–67. doi:10.1016/0167-2738(87)90082-8. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0167273887900828>.
- Mou, Xiaoling, Xuejiao Wei, Yong Li, and Wenjie Shen. 2012. "Tuning Crystal-Phase and Shape of Fe₂O₃ Nanoparticles for Catalytic Applications." *CrystEngComm* 14 (16): 5107. doi:10.1039/c2ce25109d. <http://xlink.rsc.org/?DOI=c2ce25109d>.
- Nakagomi, F., S. W. da Silva, V. K. Garg, a. C. Oliveira, P. C. Morais, A. Franco Júnior, and E. C. D. Lima. 2007. "The Influence of Cobalt Population on the Structural Properties of Co_[sub x]Fe_[sub 3–x]O_[sub 4]." *Journal of Applied Physics* 101 (9): 09M514. doi:10.1063/1.2712821. <http://link.aip.org/link/JAPIAU/v101/i9/p09M514/s1&Agg=doi>.

- Nakagomi, F., S.W. da Silva, V.K. Garg, a.C. Oliveira, P.C. Morais, and a. Franco. 2009. "Influence of the Mg-Content on the Cation Distribution in Cubic $Mg_xFe_{3-x}O_4$ Nanoparticles." *Journal of Solid State Chemistry* 182 (9) (September): 2423–2429. doi:10.1016/j.jssc.2009.06.036. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022459609002953>.
- Nishikawa, Shôji. 1915. "Structure of Some Crystals of the Spinel Group." *Proc. Math. Phys. Soc. Tokyo* 8 (7): 199–209. https://www.jstage.jst.go.jp/article/ptmps1907/8/7/8_7_199/_article.
- O'Neill, Hugh St. C., and Alexandra Navrotsky. 1984. "Cation Distribution and Thermodynamic Properties of Binary Spinel Solid Solutions." *American Mineralogist* 69: 733–753.
- Pang, Xinchang, Lei Zhao, Wei Han, Xukai Xin, and Zhiqun Lin. 2013. "A General and Robust Strategy for the Synthesis of Nearly Monodisperse Colloidal Nanocrystals." *Nature Nanotechnology* 8 (6) (June): 426–31. doi:10.1038/nnano.2013.85. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23728076>.
- Pecharsky, Vitalik K., and Peter Y. Zavalij. 2009. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Boston, MA: Springer US. doi:10.1007/978-0-387-09579-0. <http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-0-387-09579-0>.
- Posnjak, E., and Tom Barth. 1931. "A New Type of Crystal Fine-Structure: Lithium Ferrite ($Li_2O \cdot Fe_2O_3$)." *Physical Review* 38 (12) (December): 2234–2239. doi:10.1103/PhysRev.38.2234. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.38.2234>.
- Pusep, Yu., S. da Silva, J. Galzerani, A. Milekhin, V. Preobrazhenskii, B. Semyagin, and I. Marahovka. 1995. "Spectroscopy of the Optical Vibrational Modes in $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$ Heterostructures with Monolayer-Wide $Al_xGa_{1-x}As$ Barriers." *Physical Review B* 52 (4) (July): 2610–2618. doi:10.1103/PhysRevB.52.2610. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.52.2610>.
- Qu, Yuqiu, Haibin Yang, Nan Yang, Yuzun Fan, Hongyang Zhu, and Guangtian Zou. 2006. "The Effect of Reaction Temperature on the Particle Size, Structure and Magnetic Properties of Coprecipitated $CoFe_2O_4$ Nanoparticles." *Materials Letters* 60 (29-30) (December): 3548–3552. doi:10.1016/j.matlet.2006.03.055. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X06003545>.
- Rodriguez, R.D., D. Demaille, E. Lacaze, J. Jupille, C. Chaneac, and J.-P. Jolivet. 2007. "Rhombohedral Shape of Hematite Nanocrystals Synthesized via Thermolysis of an Additive-Free Ferric Chloride Solution." *Journal of Physical Chemistry C* 111 (45) (November 15): 16866–16870. doi:10.1021/jp075381i. <http://pubs.acs.org/cgi-bin/doilookup/?10.1021/jp075381i>.
- Schmid, Gnter, ed. 2003. *Nanoparticles*. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. doi:10.1002/3527602399. <http://doi.wiley.com/10.1002/3527602399>.
- Schmocker, U, H.R. Boesch, and F Waldner. 1972. "A Direct Determination of Cation Disorder in $MgAl_2O_4$ Spinel by ESR." *Physics Letters A* 40 (3) (July): 237–238. doi:10.1016/0375-9601(72)90672-X. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/037596017290672X>.
- Schrödinger, Erwin. 1952. "Are There Quantum Jumps? Part II." *The British Journal for the Philosophy of Science* 3 (11): 233–242.
- Seong, M. J., M. C. Hanna, and A. Mascarenhas. 2001. "Composition Dependence of Raman Intensity of the Nitrogen Localized Vibrational Mode in $GaAs_{[sub 1-x]}N_{[sub X]}$." *Applied Physics Letters* 79 (24): 3974. doi:10.1063/1.1424469. <http://link.aip.org/link/APPLAB/v79/i24/p3974/s1&Agg=doi>.

- Shannon, R. D. 1976. "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides." *Acta Crystallographica Section A* 32 (5) (September 1): 751–767. doi:10.1107/S0567739476001551. <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0567739476001551>.
- Shebanova, Olga N., and Peter Lazor. 2003a. "Vibrational Modeling of the Thermodynamic Properties of Magnetite (Fe₃O₄) at High Pressure from Raman Spectroscopic Study." *The Journal of Chemical Physics* 119 (12): 6100. doi:10.1063/1.1602072. <http://link.aip.org/link/JCPSA6/v119/i12/p6100/s1&Agg=doi>.
- . 2003b. "Raman Spectroscopic Study of Magnetite (FeFe₂O₄): a New Assignment for the Vibrational Spectrum." *Journal of Solid State Chemistry* 174 (2) (September): 424–430. doi:10.1016/S0022-4596(03)00294-9. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022459603002949>.
- Sickafus, Kurt E, John M Wills, and Norman W Grimes. 2004. "Structure of Spinel." *Journal of the American Ceramic Society* 82 (12) (December 21): 3279–3292. doi:10.1111/j.1151-2916.1999.tb02241.x. <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02241.x>.
- Silva, S. W., F. Nakagomi, M. S. Silva, A. Franco, V. K. Garg, a. C. Oliveira, and P. C. Morais. 2012. "Raman Study of Cations' Distribution in Zn_xMg_{1-x}Fe₂O₄ Nanoparticles." *Journal of Nanoparticle Research* 14 (4) (March 14): 798. doi:10.1007/s11051-012-0798-4. <http://www.springerlink.com/index/10.1007/s11051-012-0798-4>.
- Stephens, Peter W. 1999. "Phenomenological Model of Anisotropic Peak Broadening in Powder Diffraction." *Journal of Applied Crystallography* 32 (2) (April 1): 281–289. doi:10.1107/S0021889898006001. <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0021889898006001>.
- Stevanović, Vladan, Mayeul d'Avezac, and Alex Zunger. 2010. "Simple Point-Ion Electrostatic Model Explains the Cation Distribution in Spinel Oxides." *Physical Review Letters* 105 (7) (August): 075501. doi:10.1103/PhysRevLett.105.075501. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.105.075501>.
- Suortti, P. 1972. "Effects of Porosity and Surface Roughness on the X-Ray Intensity Reflected from a Powder Specimen." *Journal of Applied Crystallography* 5 (5) (October 1): 325–331. doi:10.1107/S0021889872009707. <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0021889872009707>.
- Tahar, L. Ben, L.S. Smiri, M. Artus, A.-L. Joudrier, F. Herbst, M.J. Vaulay, S. Ammar, and F. Fiévet. 2007. "Characterization and Magnetic Properties of Sm- and Gd-Substituted CoFe₂O₄ Nanoparticles Prepared by Forced Hydrolysis in Polyol." *Materials Research Bulletin* 42 (11) (November): 1888–1896. doi:10.1016/j.materresbull.2006.12.014. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002554080600506X>.
- Thompson, P., D. E. Cox, and J. B. Hastings. 1987. "Rietveld Refinement of Debye–Scherrer Synchrotron X-Ray Data from Al₂O₃." *Journal of Applied Crystallography* 20 (2) (April 1): 79–83. doi:10.1107/S0021889887087090. <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0021889887087090>.
- Thompson, Richard M, and Robert T Downs. 2001. "Quantifying Distortion from Ideal Closest-Packing in a Crystal Structure with Analysis and Application." *Acta Crystallographica Section B Structural Science* 57 (2) (April 1): 119–127. doi:10.1107/S0108768100016979. <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0108768100016979>.

- Toby, Brian H. 2001. "EXPGUI , a Graphical User Interface for GSAS." *Journal of Applied Crystallography* 34 (2) (April 1): 210–213. doi:10.1107/S0021889801002242. <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0021889801002242>.
- Upadhyay, C., and H. C. Verma. 2004. "Anomalous Change in Electron Density at Nuclear Sites in Nanosize Zinc Ferrite." *Applied Physics Letters* 85 (11): 2074. doi:10.1063/1.1786368. <http://link.aip.org/link/APPLAB/v85/i11/p2074/s1&Agg=doi>.
- Velinov, Nikolay, Elina Manova, Tanya Tsoncheva, Claude Estournès, Daniela Paneva, Krassimir Tenchev, Vilma Petkova, Kremena Koleva, Boris Kunev, and Ivan Mitov. 2012. "Spark Plasma Sintering Synthesis of Ni_{1-x}Zn_xFe₂O₄ Ferrites: Mössbauer and Catalytic Study." *Solid State Sciences* 14 (8) (August): 1092–1099. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2012.05.023. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1293255812001860>.
- Verble, J. 1974. "Temperature-Dependent Light-Scattering Studies of the Verwey Transition and Electronic Disorder in Magnetite." *Physical Review B* 9 (12) (June): 5236–5248. doi:10.1103/PhysRevB.9.5236. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.9.5236>.
- Verwey, E. J. W., and E. L. Heilmann. 1947. "Physical Properties and Cation Arrangement of Oxides with Spinel Structures I. Cation Arrangement in Spinel." *The Journal of Chemical Physics* 15 (4): 174. doi:10.1063/1.1746464. <http://link.aip.org/link/JCPSA6/v15/i4/p174/s1&Agg=doi>.
- Waasmaier, D., and A. Kirfel. 1995. "New Analytical Scattering-Factor Functions for Free Atoms and Ions." *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography* 51 (3) (May 1): 416–431. doi:10.1107/S0108767394013292. <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0108767394013292>.
- Wang, Zhongwu, Peter Lazor, S.K. Saxena, and Gilberto Artioli. 2002. "High-Pressure Raman Spectroscopic Study of Spinel (ZnCr₂O₄)." *Journal of Solid State Chemistry* 165 (1) (April): 165–170. doi:10.1006/jssc.2002.9527. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022459602995277>.
- Wondratschek, H., and U. Müller, ed. 2011. *International Tables for Crystallography*. Vol. A1. Chester, England: International Union of Crystallography. doi:10.1107/97809553602060000110. <http://it.iucr.org/A1b/>.
- Yang, J. B. 2004. "Magnetic and Structural Studies of the Verwey Transition in Fe_{3-δ}O₄ Nanoparticles." *Journal of Applied Physics* 95 (11): 7540. doi:10.1063/1.1669344. <http://link.aip.org/link/?JAP/95/7540/1&Agg=doi>.
- Young, RA. 1993. *The Rietveld Method*. By RA Young, Oxford University Press, Oxford. Oxford University Press. <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:The+Rietveld+Method#1>.

Apêndice A – Artigos publicados dentro do contexto desta tese



Effect of the Zn content in the structural and magnetic properties of $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ mixed ferrites monitored by Raman and Mössbauer spectroscopies

S. W. da Silva, F. Nakagomi, M. S. Silva, A. Franco, V. K. Garg et al.

Citation: *J. Appl. Phys.* 107, 09B503 (2010); doi: 10.1063/1.3350903

View online: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3350903>

View Table of Contents: <http://jap.aip.org/resource/1/JAPIAU/v107/i9>

Published by the American Institute of Physics.

Additional information on *J. Appl. Phys.*

Journal Homepage: <http://jap.aip.org/>

Journal Information: http://jap.aip.org/about/about_the_journal

Top downloads: http://jap.aip.org/features/most_downloaded

Information for Authors: <http://jap.aip.org/authors>

ADVERTISEMENT

AIPAdvances

Now indexed in Thomson Reuters Databases

Explore AIP's open access journal:

- Rapid publication
- Article-level metrics
- Post-publication rating and commenting

Raman study of cations' distribution in $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ nanoparticles

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

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

Abstract In a complementary way, Raman and Mössbauer spectroscopy were successfully employed to assess the cations' distribution among the tetrahedral (*A*-site) and octahedral (*B*-site) sites of non-sized $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) cubic ferrite structure, synthesized by combustion reaction method. Nanoparticles with little change in size distributions, in the 40 nm ($x = 0.0$) up to 42 nm ($x = 1.0$) were obtained. Mössbauer data indicated that as the Zn-content (x) increases in the range $0 \leq x \leq 1$, the Fe^{3+} ion monotonically increases (decreases) the *A*-site (*B*-site) occupancy up to nearly equal values at the highest end x value. Analysis of the Raman data, however, confirms that the three highest energy modes around 650, 668 and 710 cm^{-1} are assigned to Zn–O (*B*-site), Fe–O (*A*-site) and Mg–O (*A*-site) vibrations, respectively. Additionally, in agreement with the Mössbauer data, the Raman data show that as the Zn-content (x) increases in the range $0 \leq x \leq 1$,

the occupancy of *A*-sites by Mg^{2+} ions monotonically reduces with concomitant increase of *A*- and *B*-sites occupancy by Fe^{3+} and Zn^{2+} ions, respectively. Indeed, combination of the two sets of spectroscopic data (Raman and Mössbauer) provides an effective protocol for assessing the cations' distribution within the crystal structure of nanosized quaternary cubic ferrite samples running for instance from $[Fe_{0.42}^{3+}Mg_{0.58}^{2+}]^A [Zn_{0.20}^{2+}Mg_{0.22}^{2+}Fe_{1.58}^{3+}]^B O_4^{2-}$ at $x = 0.2$ up to $[Fe_{1.0}^{3+}]^A [Zn_{0.60}^{2+}Mg_{0.40}^{2+}Fe_{1.0}^{3+}]^B O_4^{2-}$ at $x = 0.6$.

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

Introduction

The crystal structure of cubic ferrites (MFe_2O_4 ; $M = Fe, Co, Ni, Mn, Mg, Zn, \dots$) consist of a face centered cubic (fcc) lattice of oxygen anions within which cations (Fe^{3+} and M^{2+}) occupy tetrahedral (*A*-sites) and octahedral (*B*-sites) interstitial sites arranged in two possible extreme patterns: normal and inverse. In the normal cubic ferrite structure, the *A*-sites are occupied exclusively by M^{2+} cations while the *B*-sites are occupied exclusively by Fe^{3+} cations. In bulk form $ZnFe_2O_4$ is a typical normal-like cubic ferrite with all Fe^{3+} ions on *B*-sites and all Zn^{2+} ions on *A*-sites (O'Neill 1992). In the inverse cubic ferrite

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

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

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

Apêndice B – Artigos publicados fora do contexto desta tese

PHASE TRANSITION IN SPUTTERED HfO₂ THIN FILMS: A QUALITATIVE RAMAN STUDY

G. S. Belo¹, F. Nakagomi², A. Minko¹, S. W. da Silva², P. C. Morais² and D. A. Buchanan¹

¹Electrical and Computer Engineering, University of Manitoba, Winnipeg MB R3T 5V6, Canada

²Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília DF 70910-900, Brazil

ABSTRACT

In this work the results of Linear Raman Spectroscopy experiments on hafnium dioxide (HfO₂) thin films deposited by magnetron sputtering using different deposition conditions and post-deposition annealing are reported. Raman bands were identified considering the active symmetry modes expected from a tetragonal or monoclinic phase. The as-deposited HfO₂ film using the Hf target exhibits a tetragonal phase, what is likely due to a crystallite size effect. However, as-deposited HfO₂ film using the HfO₂ target is amorphous. As the annealing temperature increases both films begin to become amorphous. At 600 °C they start to crystallize into a stable monoclinic phase.

Index Terms— High-κ gate dielectrics, Hafnium compounds, Sputtering, Raman scattering.

1. INTRODUCTION

The scaling of metal-oxide-semiconductor (MOS) transistors has driven the silicon dioxide (SiO₂) gate dielectric to its thickness limit where the leakage current dominates its properties [1-8]. High-κ dielectrics have been used as the replacement to conventional SiO₂ gate dielectrics as a physically thicker high-κ layer can be used and have the same capacitance per unit of area as a thin SiO₂ layer [3, 6, 9-14]. There are many examples of high-κ materials studied, however these films must be compatible with CMOS processing in order to replace SiO₂ [6, 8, 15-17]. Among the materials that satisfy most of these requirements is hafnium dioxide (HfO₂).

Hafnium dioxide and silicates (HfSi₂O₇) thereof have been found to be attractive because of their relatively high dielectric constant (~25), conduction band offsets (~1.5 eV) and general compatibility with polysilicon gate technologies [18-20]. The physical properties of these films are not fully understood and physical differences have been

seen that are related to the deposition method. Many deposition techniques for gate dielectrics have been explored, this including physical vapor (PVD), chemical vapor (CVD) and atomic layer deposition (ALD) [6]. Among the methods examined, CVD and ALD have some advantages that include good thickness control, conformality and a low temperature deposition. CVD is a very well known technique for many types of thin film deposition. Typically, however, temperatures tend to be in the 500-700°C range which is higher than is typically desired for the deposition of thin gate dielectrics for CMOS devices. There are also some complexities associated with ALD. Firstly there is the low deposition rate which is a direct consequence of the stepwise film growth. For most ALD processes only a fraction of a monolayer is deposited per cycle [17]. While it does produce precise monolayer control, process times tend to be longer which does add to production costs. ALD is effectively a room temperature process and therefore, in some cases it requires elaborate organic precursors. With ALD, often the material composition is found to be somewhat dependent on the precursor used [21]. On the other hand magnetron sputtering is a low temperature technique that allows a better understanding of oxidation process in thin films and studies of annealing to optimize the stoichiometry and other parameters for reproducible properties.

Extensive characterization of such materials in thin-film form is crucial for the selection and understanding of the alternative gate dielectrics and processes. Since the lattice vibrations and band structures are extremely sensitive to the materials properties, optical spectroscopy offers a powerful characterization method of structure and composition that are crucial to the process development. Therefore, in this work Raman spectroscopy, which yields information about the interaction between the ions, was used to study the microscopic nature of HfO₂ thin films materials.

Structural and Magnetic Properties Study of ZnO-doped Cobalt Ferrite Nanoparticles

Tiago J. Castro, Sebastião W. da Silva, Fábio Nakagomi, Natalia. S. Moura, Adolfo Franco Jr,
and Paulo C. Morais, *Member, IEEE*

Abstract—Nanocomposites with chemical composition $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_x(\text{ZnO})_{1-x}$ were prepared by the combustion reaction method. XRD results reveal the presence of only two crystalline phases with average diameters of ~ 55 nm (ZnO) and ~ 60 nm (CoFe_2O_4). Rietveld method revealed that the molar ratio between the two phases shifted their nominal values from $x = 0.005, 0.05, 0.1, 0.2$ and 0.4 up to $x = 0.03, 0.09, 0.17, 0.27$ and 0.57 , respectively. It was also verified that the change of the lattice parameters of the wurtzite and spinel phases is related with the exchange of metallic ions between the two crystal structures. The results show that ion exchange has direct influence on the vibrational and magnetic properties of the as-produced nanocomposite. Evidences for these behaviors are the appearance of vibrational modes induced by disorder and decrease of the saturation magnetization.

Index Terms—Nanocomposite, Raman scattering, X-ray diffraction, cubic ferrite, ZnO.

I. INTRODUCTION

In the last few years an increasing attention has been devoted to a new class of materials called nanocomposites, which comprises multicomponent hybrid nanostructures containing two or more nanosized components arranged in a controlled way [1]. Due to the synergistic properties usually induced by the intimate contact and interaction between different components, nanocomposite materials can achieve enhanced properties and provide novel functionalities not available in the single-phased nanostructures. These advantages make hybrid nanostructures one of the most promising candidates for the exploration of new applications.

Manuscript received October 30, 2012. This work was supported in part by the Brazilian agencies CNPq, FINEP, and CAPES.

Tiago J. Castro, Sebastião W. da Silva* and Fábio Nakagomi are with Universidade de Brasília, Instituto de Física, Brasília DF 70919-970, Brazil (*corresponding author phone: +55-61-33072900; fax +55-61-33072363; e-mail: swsilva@unb.br).

Paulo C. Morais is with Universidade de Brasília, Instituto de Física, Brasília DF 70910-900, Brazil and Huazhong University of Science and Technology, Department of Control Science and Engineering, Wuhan 430074, China.

Natalia .S. Moura and Adolfo Franco Jr are with Universidade Federal de Goiás, Instituto de Física, Goiânia GO 74001-970, Brazil (e-mail: afrancojunior@gmail.com).

Hybrid semiconducting and magnetic nanostructures are currently under intense investigation owing to their potential application in optoelectronic, spintronic, nanoelectronic, and biomedicine [2], [3]. Zinc oxide (ZnO) is a typical metal-oxide semiconductor with a wide energy band gap ($E_g = 3.37$ eV), already integrated in many optical, electronic, and acoustic devices [4], [5]. On the other hand, spinel ferrites have remarkable properties, such as high electrical resistivity, enhanced mechanical hardness, and superior chemical stability, among others [6]. Therefore, combinations of CoFe_2O_4 and ZnO nanophases to form nanocomposites are expected to provide new materials with multiple properties. In this study we report on the synthesis of $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_x(\text{ZnO})_{(1-x)}$ nanocomposites presenting both interesting optical and magnetic properties. The as-produced nanocomposites were investigated by means of Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, Mössbauer spectroscopy and magnetization measurements.

II. EXPERIMENTAL PROCEDURE

Initially, nanoparticulated powders of both zinc oxide (ZnO) and cobalt ferrite (CoFe_2O_4) were prepared by the combustion reaction method. All reagents, zinc nitrate $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, iron nitrate $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, cobalt nitrate $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and urea $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ as fuel, were of analytical grade and were manipulated in air without nitrogen or inert gas protection. Then, for each selected relative content, zinc oxide and cobalt ferrite powders were dispersed in 100 mL of 2-propanol. The mixture was poured into a three quarter polyethylene bottle and ball milled (with yttria stabilized zirconia media) for 5 h. Then, the resulting mixture was dried in an oven at 70°C for 24 h. Finally, $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_x(\text{ZnO})_{(1-x)}$ nanocomposites with nominal molar ratio varying from 0.5 to 40% were prepared by heating all molar ratio combinations in a resistive furnace under air atmosphere at a heating rate of $3^\circ\text{C}/\text{min}$ to 1100°C , soaked for 2 h, then slowly cooled down to room temperature.

The composites powder were characterized by X-ray diffraction (XRD) using a Rigaku diffractometer (model Ultima IV) with $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) in a wide range of Bragg angles ($20^\circ < 2\theta < 120^\circ$) with a scanning rate of $2^\circ/\text{min}$, at room temperature.

The Raman system used to record the spectra of the samples was a commercial triple spectrometer (Jobin Yvon Model