



Universidade de Aveiro Departamento de Física
2009

**Luis Miguel Cunha
Medinas**

**Caracterização física de ferrites de níquel
preparadas por Sol-Gel**



**Luis Miguel Cunha
Medinas**

**Caracterização física de ferrites de níquel
preparadas por sol-gel**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica do Dr. Manuel Almeida Valente, Professor associado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro !

Dedico este trabalho aos meus pais, Domingos e Estela por todo o apoio na concretização dos meus objectivos, pelo amor e carinho que sempre me deram ao longo da minha vida.

!

o júri

presidente

Prof. Dr. João Filipe Calapez de Albuquerque Veloso
Professor Auxiliar Convidado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. Carlos José de Macedo Tavares (Arguente)
Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade do Minho

Prof. Dr. Manuel Almeida Valente (Orientador)
Professor Associado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Gostaria de agradecer em primeiro lugar ao meu orientador o Prof. Doutor Manuel Valente por todo o conhecimento, motivação, empenho, boa disposição e honestidade que me transmitiu para a realização deste trabalho.

Um agradecimento especial também para o Laboratório de Sólidos Não Cristalinos (LNC) do departamento de Física de Universidade de Aveiro pelo equipamento e material cedido para a realização do trabalho assim como para o Doutor Manuel Graça e ao Mestre Jorge Monteiro pela ajuda para a realização do mesmo.

Por fim como não podia deixar de referir aos meus amigos pela motivação, coragem, conselhos e bons momentos que me transmitiram ao longo deste percurso.

palavras-chave

Sol-gel, ferrites, nanopartículas, propriedades magnéticas, propriedades eléctricas, raios x, precursores, microondas, forno, níquel, ferro, ácido cítrico, NiFe_2O_4 , permitividade.

resumo

Foram preparadas duas amostras de ferrites de níquel sintetizadas pelo método de sol-gel, utilizando como precursores o nitrato de níquel e nitrato de ferro numa proporção de 1:1 que posteriormente foram dissolvidos em ácido cítrico em diferentes proporções nas amostras 1 e 2 para a formação do gel. O processo de calcinação das amostras foi efectuado a 800°C num forno tubular horizontal e num microondas doméstico durante o mesmo período de tempo. Pretendeu-se comparar os resultados das duas amostras calcinadas em ambos os dispositivos. Foram realizadas caracterizações estruturais por difracção de raios-X (DRX) onde não se obteve uma fase única de NiFe_2O_4 nas duas amostras. A caracterização eléctrica revelou um elevado valor da constante dieléctrica nas amostras revelando baixas perdas e comparou-se os resultados obtidos entre as amostras. No caso da caracterização magnética verificou-se que as amostras possuíam baixa magnetização comparada com o "bulk" e verificou-se que no tratamento térmico realizado no micro-ondas as amostras obtiveram valores mais elevados de magnetização de saturação e magnetização remanescente quando comparado com o tratamento térmico realizado no forno.

keywords

Sol-gel, ferrites, nanoparticles, magnetic properties, electric properties, x-ray, precursor, microwave, furnace, nickel, iron, citric acid, NiFe_2O_4 , electric permittivity.

abstract

It was prepared two samples of nickel ferrite synthesized by the sol-gel method, using as precursors nickel nitrate and iron nitrate in a 1:1 ratio which were later dissolved in acid in different proportions in samples 1 and 2 for gel formation. The process of calcination of the samples was carried out at 800°C in a horizontal tube furnace and a microwave oven during the same period of time. Intention was to compare the results of two samples calcined in both devices. Structural characterizations were performed by X-ray diffraction (XRD) which was not obtained a single phase of NiFe_2O_4 on the two samples. The electrical characterization revealed a high value of dielectric constant in samples showing low dielectric losses and compared the results between samples. In the case of magnetic characterization was found that the samples had low magnetization compared with the "bulk" and it was found that the thermal treatment in the microwave samples resulted in higher values of magnetic saturation and magnetic remanent compared to thermal treatment in the furnace.

Índice

1	Caracterização física de ferrites de níquel preparadas por sol-gel.....	1
1.1	Introdução.....	1
1.2	Estado da arte	3
2	Teoria e Modelos Físicos.....	9
2.1	Propriedades Magnéticas	9
2.1.1	Paramagnetismo	9
2.1.2	Diamagnetismo	10
2.1.3	Ferromagnetismo	10
2.1.4	Antiferrimagnetismo	11
2.1.5	Ferrimagnetismo	11
2.2	A estrutura cristalina.....	12
2.3	Propriedades eléctricas.....	14
3	Métodos Experimentais.....	17
3.1	Método de Sol-Gel	17
3.2	Preparação das amostras.....	19
3.2.1	Tratamentos térmicos das amostras.....	21
3.3	Caracterização estrutural por difracção de raios X (DRX)	22
3.4	Caracterização eléctrica	23
3.5	Caracterização magnética	24
4	Resultados e discussão	27
4.1	Caracterização estrutural da amostra 1.....	27
4.2	Caracterização eléctrica da amostra 1	28
4.3	Caracterização magnética da amostra 1	32
4.4	Caracterização estrutural da amostra 2.....	37
4.5	Caracterização eléctrica da amostra 2	39
4.6	Caracterização magnética da amostra 2	41
5	Conclusões e trabalho futuro	47
5.1	Conclusões	47
5.2	Trabalho Futuro	49
6	Referências Bibliográficas.....	51

1 Caracterização física de ferrites de níquel preparadas por sol-gel

1.1 Introdução

Actualmente existe bastante interesse no desenvolvimento de materiais magnéticos cerâmicos de elevada performance fáceis de produzir e com baixos custos de produção. As ferrites são materiais dieléctricos que possuem boas propriedades eléctricas e magnéticas. Alguns destes materiais, tais como o ZnFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 , são bastante atractivos para diversas aplicações tecnológicas tais como sensores de gases (Sonali L. Darshane, 2008), “pickups” para instrumentos musicais (Schaller, 2006), dispositivos de microondas e de gravação magnética (Goldman, 2006).

Materiais constituídos por nanopartículas de NiFe_2O_4 tem normalmente propriedades interessantes e diferentes das amostras equivalentes em “bulk”. O método de síntese das amostras pode influenciar as suas dimensões, estrutura, propriedades eléctricas e magnéticas do material. Uma diferença importante face ao “bulk” a nível das propriedades magnéticas é o seu comportamento superparamagnético (E. Manova, 2007) com a redução da magnetização de saturação e magnetização remanescente e campo coercivo nulos.

As ferrites de níquel são um material ferrimagnético que cristaliza numa estrutura de espinela inversa do tipo $\text{A}^{2+}\text{B}^{3+}_2\text{O}_4$. As espinelas tem uma estrutura unitária ocupada com 32 aniões de O^{2-} e com 8 catiões de níquel (Ni) nos sítios tetraédricos (A) e com sítios octaédricos (B) ocupados com 16 catiões de Ferro (Fe).

Existem vários métodos de preparação, não convencionais, de ferrites entre os quais são de salientar o método de sol-gel, de co-precipitação, de síntese hidrotérmica, de preparação por emulsão, por deposição química de vapores (CVD) entre outros. Estes métodos possuem vantagens e desvantagens face à sintetização convencional. Embora de fácil reprodução, possui desvantagens tais como: impurezas acrescidas, baixo controlo de composição, baixa homogeneidade, grandes tamanhos de partículas e grande energia dispensada durante os processos de fabrico.

O método de sol-gel utilizado para este trabalho é um conhecido método, não convencional, de preparação de amostras cerâmicas utilizado desde o século XIX. Esta técnica revelou-se recentemente muito interessante para a produção de ferrites pois as amostras são preparadas a baixa temperatura usando precursores químicos. Os precursores utilizados são usualmente soluções aquosas de sais inorgânicos ou alcóxidos metálicos, que contem um elemento metálico rodeado por vários ligantes, dissolvidos em solventes orgânicos (como o ácido cítrico e ácido poliacrílico). Com estas matérias-primas é possível produzir novos materiais cerâmicos entre outros com elevado nível de pureza e homogeneidade semelhante ou superior aos processos convencionais realizados a temperaturas elevadas. O método consiste numa transformação do material entre o estado líquido (sol) para uma fase de gel. Posteriormente este material se converte numa fase sólida após a secagem.

Durante este trabalho as amostras foram preparadas usando nitrato de níquel e nitrato de ferro com elevado grau de pureza. Os nitratos foram misturados num almofariz (em proporções estequiométricas previamente calculadas) com ácido cítrico para produzir o sol. Após este processo misturou-se, o sol obtido, num agitador magnético à temperatura ambiente. Seguidamente adicionou-se hidróxido de amónia de modo a obter um PH aproximadamente neutro, pois como será discutido no estado da arte, o PH irá influenciar a estrutura do material e pode permitir a existência de mais do que uma fase cristalina. A proporção entre os nitratos de níquel e de ferro foi de um para dois, e a quantidade de ácido cítrico foi diferente para as distintas amostras preparadas para este trabalho. O ácido cítrico tem o papel de ajudar a homogeneizar e a favorecer a segregação dos iões dos metais com o objectivo de estudar o modo como o PH influencia as propriedades físicas das amostras produzidas. O sol gelificou e sofreu uma auto-combustão (ardeu completamente) e conseqüentemente tornou-se num sólido que foi secado numa estufa.

De seguida procedeu-se ao tratamento térmico do material num forno e num microondas doméstico, à mesma temperatura e durante o mesmo tempo, com o objectivo de estudar as diferenças estruturais e as propriedades eléctricas e magnéticas do material sujeito a estes dois processos de tratamento térmico. Estes tratamentos podem influenciar as propriedades das amostras porque no forno o calor é gerado pelos elementos de aquecimento (normalmente resistências) e é transferido por convecção e radiação sob a forma de calor para a superfície da amostra. Por sua vez no microondas, que recentemente se tem tornado bastante popular nos tratamentos térmicos, possui como vantagens um aquecimento rápido e uma redução de custos energéticos. O microondas permite que o calor seja gerado internamente na amostra pela interacção com a amostra através da radiação emitida pelo microondas em energia térmica. Existe contudo um problema associado ao aquecimento neste dispositivo, isto é, existe uma distribuição não uniforme de “hot spots” a incidir sobre a amostra. Este facto depende também das propriedades eléctricas do material.

No curso deste trabalho foram utilizadas varias técnicas experimentais para caracterizar as amostras da ferrite de NiFe_2O_4 . Após a preparação do material, e no intuito de se obter informação sobre as fases cristalinas do material produzido, foi realizada a difracção de raios X (DRX), assim como foi calculado o tamanho aproximado das cristalites através da aplicação da equação de Scherrer (Swapna S Nair, 2006). De seguida foram realizadas medidas eléctricas onde se utilizou o medidor de LCR (medidor de indutância, capacidade, e resistência) para obter a constante dieléctrica, perda dieléctrica, tangente de perdas dieléctricas e perda dieléctrica em função da constante dieléctrica (gráficos Cole-Cole). Para as medidas magnéticas foi utilizado o magnetómetro de amostra vibrante (VSM). Foram medidos ciclos de histerese a várias temperaturas e a magnetização da ferrite em função da temperatura em condições de arrefecimento com campo magnético (Field Cooling) constante de 0.1 Tesla e sem campo magnético aplicado (Zero-Field Cooling).

Esta dissertação possui cinco capítulos começando com esta introdução sobre o trabalho, segue-se um breve resumo sobre o estado da arte onde se pretende dar a conhecer o modo de

preparação e os principais resultados de trabalhos realizados por outros investigadores sobre estes materiais. No segundo capítulo procedeu-se a uma descrição de modelos mais usuais para a descrição das propriedades físicas dos materiais e da estrutura cristalina das ferrites. No terceiro capítulo é feita uma descrição do método de preparação das amostras utilizadas e descritos os métodos experimentais usados na caracterização estrutural por difracção de raios-X, caracterização eléctrica e caracterização magnética. No quarto capítulo é apresentado os resultados experimentais obtidos e é feita a sua discussão dos resultados experimentais. E por fim o último capítulo contem as conclusões sobre o trabalho realizado e trabalho futuro a realizar.

1.2 Estado da arte

Há actualmente nos artigos publicados sobre ferrites de níquel uma nova tendência de realizar investigação sobre este material preparado por novas técnicas como a técnica de sol-gel, coprecipitação e por via hidrotérmica. O objectivo é fazer um estudo de comparação entre as propriedades das amostras preparadas por várias técnicas. Tem sido verificado que as propriedades das ferrites de níquel são dependentes das condições de preparação como por exemplo: a temperatura de calcinação, método de fabrico, os precursores usados e o controlo químico utilizado. Estes factores são também importantes para o controlo de formação de nanopartículas destes materiais. Partículas com tamanhos diferentes apresentam resultados diferentes na propriedades eléctricas e magnéticas.

Por *Prasad et al.* (Seema Prasad, 1996) foram produzidas ferrites de níquel a partir dos precursores nitrato de ferro e níquel misturados com ácido cítrico numa proporção de 1:2:2.7. O PH foi controlado entre 1.25 e 2.25. A solução resultante foi misturada durante 15h a à temperatura de 363K e evaporada lentamente num banho de água para formar o líquido viscoso (gel). O gel foi seco à temperatura de 373K num forno durante 5h de modo a libertar a água que restou durante a formação do gel. Posteriormente procedeu-se ao tratamento térmico às temperaturas de 473K, 573K, 673K e 973K. Neste trabalho foram realizadas caracterizações com DRX, SEM, espectroscopia de Mössbauer e medições magnéticas. Na ferrite produzida à temperatura de 473K obteve-se a formação de uma monofase de NiFe_2O_4 e foram realizados cálculos para a determinação do tamanho das cristalites. Verificaram que as cristalites, com o aumento da temperatura do tratamento térmico, incrementavam o tamanho de 6.72 nm até 29.2 nm. O tamanho determinado a partir de DRX está de acordo com os resultados obtidos pela teoria de BET (onde se obtêm a área da superfície das partículas) e também verificaram que tamanho das partículas medido por SEM indica a existência de aglomeração. Verificou ainda que as partículas de domínio simples foram encontradas para formar cadeias lineares devido às fortes interacções dipolares magnéticas.

Para a preparação da ferrite de níquel *Chen et al.* (Dong-Hwang Chen, 2001) prepararam uma solução aquosa contendo 0.4 M de nitrato de níquel e 0.8 M de nitrato de ferro misturado com ácido poliacrílico (PAA). Num misturador, a velocidade constante, adicionaram lentamente ácido nítrico à solução até que obtiveram uma solução com PH entre 1 e 3. O sol foi aquecido a 50°C durante 10h para remover alguma água e formar um gel de cor castanha. Após esta mistura, foram preparados o vários geles onde usaram ácido poliacrílico (PAA) com uma proporção de 0.5, 1.0, 1.5 e 2 para os iões metálicos. Foram obtidas nanopartículas com diâmetro entre aproximadamente 5 nm e 30 nm por calcinação a 300°C e a 400°C durante 2h. Esta calcinação destina-se a eliminar os conteúdos orgânicos e obter a ferrite. Posteriormente foi realizada a caracterização estrutural por difracção de raios-X, TEM (transmission electron microscopy), caracterização térmica com análise térmica diferencial e termogravimétrica (DTA/TG) e por fim a caracterização magnética com o VSM para obter curvas de histerese. Os autores concluíram que o PAA pode ser um bom agente para a preparação das ferrites de níquel pelo método de sol-gel e quando comparado com o método tradicional, verificaram que havia vantagens no processo de fabrico utilizado e descido a sua preparação a baixa temperatura. Isto porque variando a quantidade de ácido e a temperatura de calcinação, era possível controlar o tamanho e melhorar a cristalinidade da ferrite. Verificaram ainda que estas amostras quando foram submetidas à caracterização magnética possuíam um comportamento superparamagnético.

Caracterizações estruturais e eléctricas foram realizadas por *Giannakopoulou et al.* (T. Giannakopoulou, 2002). Estes investigadores prepararam ferrites de níquel pelo método de sol-gel. Utilizaram nitrato de níquel dissolvido numa proporção de 1:3 em etanol. Aqueceram esta solução durante 5 min à temperatura de ebulição e depois arrefeceram num banho de gelo. O nitrato de ferro foi também dissolvido na mesma proporção em etileno glicol à temperatura de 60°C e foi igualmente arrefecido num banho de gelo de modo a manter a reacção do etileno glicol com os iões de nitrato sob controlo. Ao verificarem que não existiam mais emissões de nitrato misturaram a solução de níquel com a solução de ferro. De seguida aqueceram a solução à temperatura de 60°C durante 8h e procederam à secagem à temperatura de 120°C até formar o gel. Procederam então a um tratamento térmico a 300°C de maneira a cristalizar a ferrite. A amostra foi depois re-calcinada às temperaturas de 300°C, 600°C, 900°C, 1100°C e 1600°C. Através da caracterização estrutural por DRX verificaram que obtiveram uma fase única de NiFe_2O_4 nas amostras em todos tratamentos térmicos realizados. Foi apurado nas temperaturas mais elevadas uma melhor cristalização embora com tamanhos de partículas muito superior a 50 nm. Para os tratamentos térmicos a temperaturas mais baixas obtiveram partículas entre 15 nm e 50 nm. Na caracterização eléctrica obtiveram tanto na permitividade real como imaginaria resultados praticamente constantes com a frequência exibindo uma pequena diminuição para altas frequências. Verificaram que a permitividade também dependia da temperatura do tratamento térmico, variando o valor real e imaginário. A permitividade real revelou picos a baixas frequências que variam com os tratamentos térmicos e a parte imaginária com um ou dois picos também característicos do tratamento térmico. Com estes resultados verificaram

que estes fenómenos foram atribuídos à disposição dos spins e à formação de uma parede de ressonância. Estes factores apareceram com o aumento da temperatura dos tratamentos térmicos.

George et al. (Mathew Georgea, 2006) prepararam uma ferrite de níquel com nitrato de ferro e nitrato de níquel, dissolvidos numa proporção de 1:1 para o etileno glicol à temperatura de 40°C. O sol foi aquecido a 60°C de maneira a formar um gel húmido e novamente aquecido a 100°C para obter o gel final. O material foi então calcinado a 300°C, 600°C e 900°C e posteriormente caracterizado do ponto de vista estrutural e magnético. Estudos de DRX foram efectuados para que pudesse ser calculado o tamanho dos grãos e também medido a deformação. Através da caracterização estrutural verificaram que o tamanho dos grãos aumentava com a temperatura dos tratamentos térmicos e melhorava a sua cristalinidade, tal como já tinha sido verificado por outros autores. As medições magnéticas foram obtidas através do VSM e foram obtidas curvas de histerese a temperaturas entre 300K a 80K para todas as amostras com diferentes tamanhos de grãos. Os autores verificaram que com a diminuição do tamanho dos grãos a magnetização de saturação diminuía e tinham valores bastante diferentes do “bulk”. Verificaram também que o campo coercivo aumentou e após ter atingido um valor máximo diminuiu consideravelmente. Concluíram portanto que este material preparado pelo método de sol-gel pode ser sintetizado a uma temperatura inferior, resultando num comportamento superior por parte das nanopartículas da ferrite, comparado com a sua contraparte de estado sólido.

Azadmanjiri et al. (J. Azadmanjiri, 2006) prepararam uma ferrite de níquel pelo método de sol-gel por autocombustão. O gel foi preparado com nitratos de ferro e níquel com posterior adição de ácido cítrico. Após este processo adicionaram amónia de maneira a que o valor do PH da solução se tornasse neutro. O material foi calcinado às temperaturas de 800°C, 900°C e 1000°C. A difracção de raios-X (DRX) foi feita de modo a identificar as fases características formadas na ferrite. Neste seguimento foi para a amostra calcinada a 1000°C que obtiveram apenas com uma fase de NiFe_2O_4 com partículas de tamanho entre 70 nm a 80 nm. Por análises feitas por TEM verificaram que o material possuía um tamanho de partículas uniforme. Por fim observaram que o tamanho das partículas aumentava com o aumento de temperatura do tratamento térmico. No entanto a fase única de NiFe_2O_4 só foi obtida à temperatura de 1000°C.

O método de sol-gel por autocombustão foi igualmente utilizado por *Barati et al.* (M.R. Barati, 2008). Prepararam duas amostras partindo de nitrato de ferro e de nitrato de níquel numa proporção de 1:2 dissolvidos em água desionizada. O ácido cítrico foi adicionado à mistura anterior e ajustaram o PH da solução através da adição de hidróxido de amónio. Prepararam uma amostra, onde se adicionou o agente químico de brometo n-cetiltrimetilamónia ($\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{BrN}$) e outra sem a sua presença. Este químico tinha o papel de facilitar a combustão, devido às suas cadeias de hidrocarbonetos. Por isso durante a combustão houve uma maior libertação de calor e a reacção de

auto-combustão foi realizada a temperaturas mais baixas. Foi feita a difracção de raios-X para as duas amostras tratadas às temperaturas de 800°C, 900°C e 1000°C. O comportamento térmico foi estudado através de análise térmica diferencial e termogravimétrica (DTA/TG) entre 80°C até 550°C. Verificaram para a amostra preparada sem o C₁₃H₃₀BrN só após calcinação à temperatura de 1000°C é que se obteve uma fase única de NiFe₂O₄. A amostra com brometo n-cetiltrimetilamónia foi obtida a formação de fase única de NiFe₂O₄ logo após o processo de combustão, ou seja, sem ser necessário calcinar. Estes investigadores mostraram que o brometo n-cetiltrimetilamónia tinha dois pontos positivos: primeiro a eliminação do processo de calcinação e segundo a redução de tamanho de nanopartículas de NiFe₂O₄.

Pradeep et al. (A. Pradeep, 2008) prepararam ferrites de níquel pelo método de sol-gel por autocombustão. Utilizando nitratos (ferro e níquel) misturados na proporção de 1:1 com ácido cítrico e dissolvidos em 200ml de água desionizada. Com esta solução foram preparadas duas amostras com PH neutro e uma com aproximadamente 8 através de hidróxido de amónia para ajustar o PH. A mistura foi realizada num misturador magnético de modo a obter o sol. O sol obtido foi aquecido a 135°C e formou um gel com uma aparência similar a uma cadeia polimérica. Das três amostras preparadas somente uma com PH neutro e outra PH de aproximadamente 8 é que foram sujeitas ao tratamento térmico num microondas à frequência de 2.45GHz durante 5 minutos. Foram feitas medições de difracção de raios-X, SEM (Scanning electron microscopy), medidas ópticas com FTIR (Fourier Transform infrared spectroscopy) e medidas magnéticas com VSM com o objectivo de caracterizar o material. Obtiveram então um tamanho das partículas que se situava entre 24 nm e 31 nm. Verificaram que a amostra preparada com PH neutro tinha fases com NiFe₃ e a amostra sujeita a um tratamento térmico no microondas removeu estas fases. As amostras com PH 8 revelaram possuir nanopartículas com fases únicas de NiFe₂O₄ e com elevado nível de cristalinidade. A análise em FTIR revelou a formação de uma fase em espinela de iões de níquel no sítio A após análise de vibrações dos iões de ferro e de níquel nos espectros obtidos. Por fim os resultados das medidas magnéticas mostraram que os valores de saturação magnética e do momento magnético eram baixos comparados com o "bulk". Esse facto foi atribuído à distribuição do momento na superfície das nanopartículas da ferrite e da interacção entre elas.

Foram preparadas ferrites de níquel, através do método de co-precipitação por *Jacob et al.* (John Jacob, 2008) com o objectivo de realizar caracterizações estruturais e eléctricas. Na preparação da ferrite utilizaram o nitrato de ferro e nitrato de níquel, numa proporção de 1:1, misturado lentamente com carbonato de amónio e hidróxido de sódio também proporção de 1:1 para formar uma solução. Nesta mistura foi também adicionado ácido etilenodinitrino tetraactico disódio (EDTA), como estabilizador para prevenir o crescimento e aglomeração de partículas, numa proporção de 1:0.2 com a solução anterior. Desta solução resultou um precipitado que foi separado e lavado varias vezes com água destilada para libertar alguns iões e impurezas. Foi também lavado com acetona e

seco a 75°C durante 3h. O tratamento térmico foi realizado às temperaturas de 275°C, 450°C e 600°C durante 2h. As amostras calcinadas a 275°C e 600°C foram posteriormente re-calcinadas à temperatura de 1200°C. A caracterização estrutural por DRX revelou que esta ferrite possuía uma fase única de NiFe₂O₄ e o tamanho das partículas obtido foi de 10 nm, 20 nm e 23 nm para as amostras com tratamento térmico às temperaturas de 275°C, 450°C e 600°C respectivamente. Na caracterização eléctrica foi estudado a constante dieléctrica, perda dieléctrica e a tangente de perda dieléctrica em função da frequência desde 2.4 GHz até 4 GHz. Obtiveram resultados de constante dieléctrica e perda dieléctrica praticamente constantes em todas as amostras revelando que as amostras que foram calcinadas a temperaturas mais baixas possuíam valores mais elevados de constante e perda dieléctrica. A tangente de perda dieléctrica obtida foi da ordem de 10⁻¹ e 10⁻² mostrando que este factor diminuía com o aumento do tamanho dos grãos.

Sonali et al. (Sonali L. Darshane, 2008) prepararam ferrites de níquel com o objectivo de produzir um sensor de gases. O fabrico da ferrite foi efectuado com sulfato de níquel, nitrato de ferro, hidróxido de sódio e cloreto de sódio (NaCl) com uma razão de 1:2:8:10 respectivamente. Foi usado a técnica de simples reacção no estado sólido. Este material foi posteriormente calcinado a 700°C, lavado para remover o excesso de cloreto de sódio a 100°C para obter a ferrite de níquel. Este material foi então caracterizado através de difracção de raios X, SEM, TEM e DTA/TG. O objectivo principal deste trabalho foi verificar as capacidades desta ferrite de que modo se comportava como um sensor de gases. Por fim concluíram que este método de sintetização era menos dispendioso e mais amigável do ambiente devido à utilização de NaCl. Verificaram através de DRX e TEM que se formaram cristalites de <15 nm e mostraram que este material possuía uma resposta de 200 ppm de *liquid petrol gas* (LPG) à temperatura de 400°C com boa reprodução e curto período de tempo.

Srivastava et al. (Manish Srivastava, 2009) usaram o método de sol-gel e o método hidrotérmico para a produção de ferrites de níquel. No método de sol-gel utilizaram o ácido glicólico como agente químico, o que permitiu produzir a ferrite a baixa temperatura, com partículas de aproximadamente 27 nm. Quanto ao método hidrotérmico produziram partículas de aproximadamente 7 nm, portanto mais pequenas do que no método de sol-gel. A caracterização foi efectuada através de DRX, TGA/DSC (differential scanning calorimetry), FTIR, SEM e VSM. Apuraram que a amostra produzida por sol-gel exibía uma magnetização de saturação na ordem dos 31 emu/g e as amostras produzidas pelo método hidrotérmico obtiveram 46 emu/g. Os autores concluíram que as amostras sintetizadas por ambos os métodos possuíam uma estrutura esférica embora foram visíveis aglomerados de nanopartículas formadas na amostra fabricada por sol-gel.

2 Teoria e Modelos Físicos

2.1 Propriedades Magnéticas

O desenvolvimento da teoria da estrutura atômica e da mecânica quântica foi essencial para conhecer o conceito de momento magnético intrínseco. Os momentos magnéticos intrínsecos são devido às partículas constituintes do átomo, isto é, o electrão, próton e neutrão. Como as origens do magnetismo se situam na estrutura dos átomos, considera-se que é um fenómeno essencialmente quântico. As teorias quânticas revelam que o spin do electrão no seu próprio eixo era similar à rotação da Terra ao longo do seu eixo. Como o electrão contem carga eléctrica, o spin dá origem ao movimento de cargas ou de corrente eléctrica e produz um momento magnético. Através de estudos teóricos e experimentais concluiu-se que o momento magnético associado com o momento do spin é idêntico ao magnetão de Bohr, μ_B . Este factor está associado ao momento orbital e ao momento de spin dos electrões.

Em metais de transição (como o ferro, níquel, cobalto e manganésio) quando isolados, possuem um momento magnético intrínseco, que resulta das contribuições dos momentos orbitais e de spin dos electrões. Nos sólidos os campos eléctricos dos iões vizinhos destroem, em geral, a contribuição dos momentos orbitais, mas não conseguem destruir as contribuições de spin isto porque um campo eléctrico não faz acoplamento dos momentos de spin.

Existem vários tipos de classificações dos materiais, com base na amplitude, sinal e efeitos de temperatura e da sua resposta a um campo magnético externo aplicado podem classificar-se como diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos entre outros.

2.1.1 Paramagnetismo

O paramagnetismo é um fenómeno que é explicado pelos efeitos da acção do campo magnético e da temperatura sobre os momentos magnéticos intrínsecos existentes nos átomos. Estes efeitos manifestam-se quando existe uma tendência do campo magnético aplicado para orientar os momentos magnéticos intrínsecos na direcção do campo e quando existe uma tendência da agitação térmica para uma orientação aleatória dos momentos magnéticos.

Se um átomo possui um momento magnético este pode ser alinhado na direcção de um campo magnético aplicado. Cada átomo actua como um magneto único no campo sem nenhum efeito cooperativo. Deste modo torna-se complicado orientar estes momentos contra a agitação térmica. É normalmente necessário aplicar um grande campo para atingir um pequeno grau de alinhamento ou

magnetização. A relação entre a magnetização (M) e o campo magnético aplicado (H) com a temperatura foi estudado por Pierre Curie que mostrou que a susceptibilidade magnética era definida por

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T} \quad (2.1)$$

onde de C é a constante de Curie. Deste modo é possível relacionar a variação da susceptibilidade magnética com a temperatura para caracterizar magneticamente um material. Num material paramagnético a representação de $\frac{1}{\chi}$ vs T é uma recta com ordenada na origem igual a zero.

2.1.2 Diamagnetismo

Este fenómeno é uma propriedade inerente ao movimento orbital dos electrões no campo. Como se trata de um efeito bastante mais fraco do que o paramagnetismo é apenas observado quando o átomo não possui um momento magnético intrínseco. Os electrões têm uma tendência para se agrupar em pares com spins orientados em direcções opostas onde cada par possui um spin nulo. Então o campo magnético opõe-se à variação campo aplicado no material devido à lei de Lenz. Esta lei afirma que um material submetido a um campo magnético externo variável cria um campo contrário opondo-se à variação do campo externo. Este efeito dá origem a uma susceptibilidade negativa ou a uma redução do momento no material quando é aplicado um campo externo.

O diamagnetismo é uma característica tão fraca que basta uma pequena quantidade de momentos magnéticos intrínsecos para fazer com que se deixe de observar.

2.1.3 Ferromagnetismo

Os materiais ferromagnéticos, contem normalmente iões de Fe, Ni, Co e alguns iões de terras raras, distinguem-se dos diamagnéticos e paramagnéticos por manifestarem grande resposta magnética a campos externos aplicados. Este efeito é devido a uma interacção entre os momentos magnéticos dos átomos, normalmente devido aos spins, e que numa região os momentos magnéticos aplicados estão alinhados em paralelo. A altas temperaturas o momento magnético destes materiais diminui devido ao facto da energia térmica superar a energia das interacções ferromagnéticas e a uma determinada temperatura este efeito ferromagnético desaparece e o material torna-se paramagnético. Esta temperatura denomina-se por temperatura de Curie.

Este materiais possuem uma característica que permite que sejam induzidas neles, campos magnéticos externos baixos, grandes magnetizações. Por isso exibem também outra característica

que permite reter alguma magnetização durante um determinado período de tempo devido às interacções dos spins atómicos serem bastante fortes e não se poderem tornar independentes uns dos outros quando deixam de estar sobre acção de campos magnéticos.

2.1.4 Antiferrimagnetismo

Esta propriedade foi identificada por Néel que mostrou que um material pode ter uma ordem magnética dentro das suas sub-redes e manifestar uma magnetização ou susceptibilidade fraca porque os momentos magnéticos individuais estão orientados numa forma de auto compensação e não possuem nenhuma magnetização espontânea resultante. Foi verificado que alguns materiais não seguiam a lei de Curie a baixas temperaturas mas sim a lei de Curie-Weiss a altas temperaturas (equação 2.3).

$$\chi = C/(T + \theta) \quad (2.3)$$

onde θ é uma constante determinada experimentalmente e C a constante de Curie.

Néel provou que as interacções de trocas negativas originavam momentos magnéticos antiparalelos. Para temperaturas abaixo da temperatura de Néel, T_N , designa-se pela temperatura pelo qual desaparece o efeito antiferromagnético dos materiais passando a ter um comportamento paramagnético. Deste modo a susceptibilidade é dada pela expressão 2.4.

$$\chi = C/(T + T_N) \quad (2.4)$$

2.1.5 Ferrimagnetismo

Este grupo de materiais possui algumas semelhanças com os materiais ferromagnéticos tais como serem portadores de magnetização espontânea, magnetização remanescente e o aparecimento da temperatura de Curie. Existe no entanto uma diferença importante que se situa no facto de que esta magnetização (espontânea) é o resultado da interacção entre duas sub-redes magnetizadas em sentidos opostos, isto é, ordenadas antiferromagnéticamente. As interacções dos momentos nas redes são contínuas.

Nas ferrites os iões magnéticos estão contidos na rede compacta de oxigénios. As distâncias entre os iões dos metais são grandes e as trocas directas entre estes são bastante fracas. Verifica-se

que os electrões dos iões de oxigénio podem interactuar ou trocar com os electrões não emparelhados dos iões de metal. Por isso para emparelhar com o spin dos iões de metal é necessário que o spin de oxigénio tenha que estar oposto ao ião de metal, que desde então deixa outro spin de oxigénio no ião de oxigénio livre para emparelhar com outro spin livre de outro metal que esteja localizado no sítio oposto ao ião de metal inicial. Como na suborbital do ião de oxigénio, apenas o segundo spin é oposto ao primeiro, e assim só pode acoplar com um spin que esteja oposto ao ião de metal inicial. Esta é a razão pelo qual o alinhamento antiparalelo entre dois iões de metal próximo ao ião de oxigénio é estável. Este grupo pode ser tratado como uma forma especial de ferromagnetismo pois estas interacções formam-se de maneira semelhante.

As ferrites são um exemplo deste tipo de materiais de modo sendo a mais conhecida a FeFe_2O_4 . Este é o tipo de interacção mais importante que existe nas amostras estudadas neste trabalho.

2.2 A estrutura cristalina

Os materiais cerâmicos magnéticos possuem vários tipos estruturas cristalinas com diferentes arranjos dos iões de oxigénio. O material estudado, a ferrite de Níquel (NiFe_2O_4), possui uma estrutura análoga à espinela mineral de MgAl_2O_4 . Estas possuem uma célula unitária que contem 8 fórmulas unitárias com 32 iões de oxigénio, que formam uma rede fcc, originalmente provenientes de 64 sítios tetraédricos, onde 8 estão ocupados (A) por iões metálicos, e 32 sítios octaédricos onde 16 estão ocupados (B) igualmente por iões metálicos. Deste modo pode-se verificar que a fórmula química genérica destas estruturas refere-se a AB_2O_4 .

Fenómenos magnéticos, como o ferrimagnetismo, provocam interacções dos momentos atómicos entre os iões de 2 sítios diferentes da rede. Tipicamente os iões trivalentes de Ferro possuem uma preferência pelos sítios tetraédricos e os iões divalentes de Níquel pelo sítio octaédrico junto das zonas onde estão as estruturas fortemente empacotadas de iões de oxigénio. Devido a estas preferências dos iões denomina-se por estrutura em espinela inversa, enquanto em casos que o contrário acontece com outros metais (Mn, Zn e Cd) chama-se de estruturas em espinela normais. Esta diferença entre espinelas normais e inversas depende da sua composição, tipo de preparação e tratamento térmico que os materiais sofrem. Os iões podem ser encontrados nos sítios A ou B.

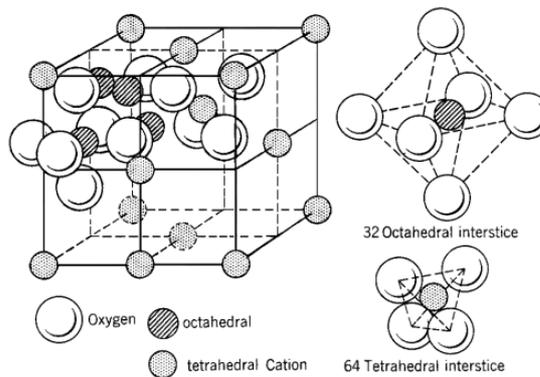


Figura 2.1 - Estrutura de espinela inversa da ferrite de níquel (Gyeongsang National Univ., 2001).

Neste tipo de estrutura, como se pode verificar na figura 2.2, os íões de Fe possuem um momento no sentido negativo no sítio tetraédrico (A) e um momento no sentido positivo no sítio octaédrico (B) que faz com que os momentos se anulem e passando a existir apenas o efeito dos íões de Níquel que estão livres nesta zona e que faz com que o momento resultante seja positivo.

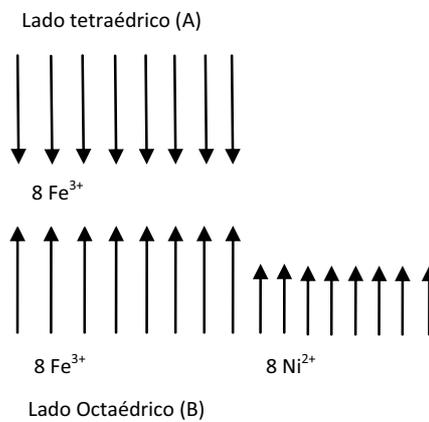


Figura 2.2 - Estrutura magnética de espinela inversa da ferrite de níquel

A ferrite de níquel contém oito unidades de NiFe₂O₄ que estão na célula unitária de uma estrutura tipo espinela. Os íões de ferro têm preferência por ocupar os sítios tetraédricos mas existe espaço para os restantes oito. Estes irão para os sítios octaédricos como os íões de níquel. A interação antiferromagnética orienta estes oito momentos de Fe⁺⁺⁺ e oito momentos de níquel antiparalelos para os momentos Fe⁺⁺⁺ no sítio tetraédrico. Os momentos de Fe⁺⁺⁺ cancelam mas os momentos dos íões de níquel dão origem a uma magnetização.

O momento magnético da ferrite de níquel, por possuir uma estrutura de espinela inversa, é devido aos momentos magnéticos não compensados de 8 iões de níquel no sítio octaédrico. O momento magnético por célula unitária é $8 \times 2 \mu_B = 16 \mu_B$.

Nas ferrites mais conhecidas existem algumas características diferentes, como se pode observar na tabela 2.1, estes materiais possuem parâmetros de rede bastante semelhantes mas densidade e momento por ião bastante são bastante diferentes devido às interacções entre os iões dos metais e às próprias características dos metais. A ferrite de zinco é a mais densa logo a seguir da ferrite de níquel e possui o segundo momento por ião mais baixo.

Ferrite	Momento por ião, μ_B	Parâmetro de rede (Å)	Densidade (10^3 Kg.m^{-3})
Zinco	4.2	8.44	5.4
Manganésio	4.6	8.51	5.0
Ferro	4.1	8.39	5.24
Cobalto	3.7	8.38	5.29
Níquel	2.3	8.34	5.38
Magnésio	1.1	8.36	4.52

Tabela 2.1 – Algumas propriedades físicas de algumas ferrites (Goldman, 2006).

2.3 Propriedades eléctricas

A permitividade é um fenómeno que descreve o modo de como varia um campo eléctrico através de um material dieléctrico. Este facto é determinado pela aptidão do material em polarizar face à resposta do campo eléctrico aplicado. A permitividade real, também conhecida por constante dieléctrica, de um material em determinadas condições é uma medida relativa entre a energia eléctrica quando um potencial é aplicado relativamente à permitividade no vácuo. A permitividade complexa em corrente alterna é dada por

$$\varepsilon = \varepsilon' + j\varepsilon'' \quad (2.5)$$

Esta equação consiste então em dois factores. O primeiro, ε' , descreve a permissividade relativa já descrita anteriormente e ε'' , conhecido como perda dieléctrica, descreve a perda de energia de um sinal AC que está associado a uma resistência em paralelo com a capacidade.

Relacionando a permissividade com a capacidade (equação 2.8) obtêm-se:

$$\varepsilon' = \frac{Cd}{A\varepsilon_0} \quad (2.6)$$

Para a perda dieléctrica, ε'' , relacionando a resistência em paralelo com a capacidade verifica-se que

$$\varepsilon'' = \frac{d}{\omega RA\varepsilon_0} \quad (2.7)$$

onde ω é a frequência angular e R a resistência em paralelo com a capacidade usado na configuração que será explicado no próximo capítulo.

A capacidade é vista como a condição que um material possui de armazenar cargas eléctricas ou da quantidade de cargas armazenadas para um dado potencial. Para um condensador de placas paralelas, a capacidade é directamente proporcional à área e inversamente proporcional à distância de separação entre as placas. Deste modo temos que a capacidade C é dada por

$$C = \varepsilon \frac{A}{d} \quad (2.8)$$

onde ε é a constante dieléctrica, A a área do material e d a distância entre placas.

A impedância, que descreve uma medição em oposição a um sinal sinusoidal em AC, pode ser descrita por

$$Z^* = Z' + jZ'' \quad (2.9)$$

A função modulo complexo corresponde à relaxação de um campo eléctrico num material quando o deslocamento eléctrico permanece constante. É possível determinar o tempo de relaxação (τ) através da função dada por

$$M^* = M' + jM'' = j\omega CZ \quad (2.10)$$

A principal vantagem desta representação é a contribuição desprezável dos efeitos de polarização do eléctrodo, permitindo a avaliação dos processos de relaxamento em baixas frequências (M. G. Tsangaris, 1998).

Pode-se relacionar também a função módulo com a permitividade dieléctrica do segundo modo

$$\varepsilon = M^{-1} \quad (2.11)$$

Outro factor importante é a relação da parte imaginária da permitividade, que representa as perdas do material, e a parte real da permitividade que é a medida de eficiência de um dieléctrico. Esta relação é denominada por tangente de perda dieléctrica é definido por:

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2.12)$$

Este factor resulta num atraso da polarização em relação ao campo eléctrico aplicado causado pelos dipolos existentes no material não acompanharem as variações do campo eléctrico aplicado. Esta é também a razão entre a energia dissipada e a energia armazenada em cada ciclo.

Cole e Cole mostraram que o factor dieléctrico dos materiais, para um grande número de materiais polares, dá origem a arcos circulares no plano complexo, como se pode observar na figura 2.3. O eixo horizontal representa a permitividade real, ε' , e o eixo vertical a permitividade imaginária. Cada ponto ao longo da curva corresponde a uma frequência diferente. A intercepção do inicio do semi-circulo no eixo horizontal indica o valor limite da constante dieléctrica, ε_∞ , por sua vez, o ultimo valor do semi-circulo também na intercepção do eixo das abcissas representa ε_0 à frequência infinita.

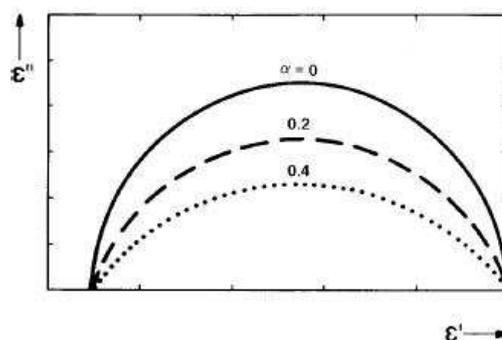


Figura 2.3 – Exemplo gráfico Cole-Cole. Adaptado de (J. Ross Macdonald, 2005)

Este modelo representa a relaxação dieléctrica através do modelo de Debye onde cada semicírculo representa um período de relaxação do material segundo estes modelos.

3 Métodos Experimentais

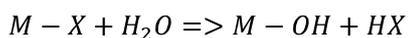
3.1 Método de Sol-Gel

Actualmente a maioria das ferrites é fabricada por métodos cerâmicos tradicionais embora, nos dias de hoje, existam outras técnicas não convencionais para produzir ferrites que são cada vez mais utilizadas. A técnica de sol-gel é uma das técnicas não convencionais mais usadas na actualidade. Este método começou por se desenvolver no século XIX mas só obteve maior impacto desde a década de 80 do século XX até ao presente quando alguns materiais começaram a ser preparados por esta técnica. Algumas das vantagens deste processo situam-se na pureza dos reagentes usados, no controlo do grau de homogeneidade dos precursores, no controlo da evolução das fases e microestrutura, na utilização a baixas temperaturas e na possibilidade de fabricar materiais em formas invulgares.

Este processo é um método para sintetizar materiais inorgânicos, principalmente redes compostas por óxidos formados por vias químicas. Como o nome indica, envolve a evolução de redes inorgânicas pela formação de uma suspensão coloidal (sol) e o processo de gelificação do sol para formar uma rede numa fase líquida contínua (gel).

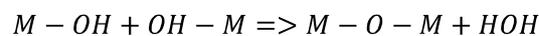
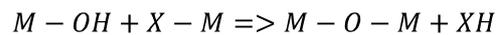
Os Sol são dispersões de partículas coloidais num líquido. Colóides são partículas sólidas com diâmetros que se situam entre 1 e 100 nm. Um Gel é uma rede rígida interligada com poros de dimensões abaixo do micrómetro, cadeias poliméricas cujo tamanho é maior que o micrómetro pela simples agregação de partículas. Basicamente o método de sol-gel inclui o processo de preparação do sol, gelificar o sol num substrato e secar. O Sol é formado através do precursor misturado em água ou álcool através de processos mecânicos. Isto é, solventes onde permitem estabelecerem reacções de hidrólise e condensação. Os precursores utilizados para uma síntese do sol são normalmente metais rodeados por vários ligantes, estes podem ser sais, hidróxidos e metais alcóxidos por reagirem rapidamente com água.

A hidrólise acontece quando um precursor metálico é dissolvido em água, então os catiões metálicos são dissolvidos pelas moléculas de água e formam-se metais hidratados segundo a equação:



onde M é o metal usado e X o ligante reactivo (nitratos e outros). A reacção inicia-se quando se adiciona o grupo OH, que está carregado com iões negativos, ao metal carregado com iões positivos que provoca um aumento da coordenação do átomo de metal.

No que toca à reacção de condensação os metais hidratados reagem para formar ligações M-O-M. As reacções acontecem segundo as equações:



As moléculas de água resultantes e outras que resultam de outras reacções ficam alojadas nos poros da rede. Quando existem suficientes ligações de Metal-Óxido-Metal formadas, elas tornam-se partículas coloidais e formam o sol. Os produtos resultantes desta condensação podem formar vários tipos de formas similares a redes poliméricas. Existem no entanto alguns factores que influenciam as operações de hidrólise e condensação tais como o PH, temperatura, concentração do metal e da água.

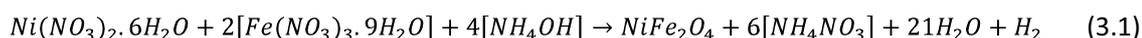
O processo de gelificação é o segundo processo no método de sol-gel. Neste processo as partículas coloidais do metal condensado crescem e ligam-se para formar macropartículas com redes tridimensionais e com alguma resistência mecânica que dão origem ao gel. A transição entre o estado de sol e o estado de gel pode ser obtido de vários modos: através do crescimento de moléculas poliméricas, crescimento de partículas individuais e a estabilização de colóides por mudanças na superfície. Este processo é de fácil identificação mas no entanto torna-se difícil prever quanto às suas dimensões. As suas propriedades dependem do tamanho das partículas e dos factores que alteram as propriedades do sol que posteriormente serão seguidas durante a gelificação.

Por último existe o processo de secagem e sintetização onde se faz um tratamento térmico do gel de modo a remover alguns materiais e impurezas associadas à preparação. Normalmente o processo de secagem é feito à temperatura ambiente ou até temperaturas inferiores a 200°C, já o tratamento térmico (calcinar) requer que se faça numa gama de temperaturas mais elevadas na ordem de 400°C-1000°C. Este factor influencia o resultado final do material no que toca ao tamanho de partículas que se altera segundo a temperatura aplicada.

3.2 Preparação das amostras

Neste trabalho foram preparadas duas amostras através do método de sol-gel por autocombustão. Os precursores utilizados foram o nitrato de níquel e nitrato de ferro que foram misturados com ácido cítrico.

A amostra 1 foi preparada com nitrato de níquel hidratado ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) e nitrato de ferro hidratado ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), provenientes da Merck, que foram misturados com uma proporção de 1:2, entre o nitrato de níquel e de ferro, e com uma proporção de 1:1 entre os dois nitratos e o ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) onde se procedeu a uma moagem manual num almofariz destes materiais, resultando no sol de cor castanha clara. A adição do ácido cítrico ajuda a homogeneizar a distribuição e a segregação dos iões de metal. Deste modo elaborou-se os cálculos estequiométricos da reacção com base na equação (3.1) de modo a obter 10g de $NiFe_2O_4$.



De seguida introduziu-se lentamente hidróxido de amónia (NH_4OH) num copo que continha a mistura prévia e mediu-se o PH, com uma fita medidora, até estar muito próximo do valor neutro. Durante este processo colocou-se o copo num misturador magnético à temperatura de 80°C variando a velocidade de rotação entre 3 RPM a 5 RPM à medida que o gel se tornava mais espesso. Durante este processo, que demorou aproximadamente 5h, uma reacção de condensação ocorreu, entre os nitratos dos metais e as moléculas do ácido, iniciando uma ignição e o material ardeu no recipiente transformando-o numa rede polimérica (figura 3.1).



Figura 3.1 – Imagem da amostra 1

Após este processo procedeu-se novamente à moagem manual num almofariz, onde se obteve um pó, que posteriormente foi utilizado no processo de calcinação.

A amostra 2 (figura 3.2) foi produzida de um processo bastante semelhante ao da amostra 1, utilizando o método de sol-gel. Os precursores de nitrato de ferro e nitrato de níquel foram utilizados nas mesmas quantidades, seguindo a equação 3.1, onde apenas se variou a quantidade de ácido cítrico e de hidróxido de amónia. Os nitratos foram usados com uma proporção de 1:3 para o ácido cítrico e esta mistura foi então usada com aproximadamente 1:0.25 para o hidróxido de amónia. O sol obtido, através da mistura dos nitratos de níquel e ferro com o ácido cítrico, resultou numa cor castanha bastante escura. De seguida a formação do gel foi consumada utilizando um misturador magnético seguindo os mesmos parâmetros da amostra 1, isto é, à mesma temperatura, velocidade de rotação e durante o mesmo período de tempo. Este processo deu origem a um gel líquido de cor cinzento-escuro.



Figura 3.2 – Imagem da amostra 2

O material resultante foi um pouco diferente do obtido na amostra 1, pois obteve-se um gel com maior volume, e com aparência de formação de redes poliméricas tal como na amostra anterior. Formado o gel colocou-se a amostra a secar num forno a 150°C devido ao facto do gel obtido ainda estar bastante húmido. Esta temperatura deu origem a uma ignição entre os nitratos e o ácido e o gel ardeu formando um sólido. De seguida procedeu-se à moagem manual da amostra num almofariz, resultando igualmente num pó. Por fim procedeu-se ao tratamento térmico da amostra.

Após o processo de tratamento térmico (explicado no próximo subcapítulo) as duas amostras foram novamente moídas num almofariz e procedeu-se à formação de pastilhas. Este processo foi realizado, para posteriormente ser usado nas caracterizações físicas, usando um molde de pastilhas monolíticas onde se colocou na prensa sob uma carga de 5 toneladas durante 5 minutos.

3.2.1 Tratamentos térmicos das amostras

A temperatura dos tratamentos térmicos, o tempo de permanência e a taxa de aquecimento são factores bastante importantes para o resultado final das amostras. Os principais objectivos dos tratamentos térmicos neste trabalho foram remover materiais das amostras (tais como os nitratos), favorecer a cristalização nas amostras, controlar o tamanho das cristalites da ferrite e neste trabalho também verificar as diferenças entre o tratamento térmico efectuado num microondas doméstico e num forno tubular horizontal.

O microondas apesar de ser um dispositivo de aquecimento rápido e elevada eficiência energética não apresenta um aquecimento uniforme resultando em pontos quentes e frios aleatórios nos materiais (R. Vadivambal, 2008). Devido à distribuição não uniforme destes “hot spots” o aquecimento neste dispositivo depende das características eléctricas do material usado, mais especificamente da sua constante dieléctrica, e da posição onde se coloca o material no interior do microondas. Outros factores como a frequência de utilização do microondas alteram a localização dos “hot spots” e o campo eléctrico (Livia Bandici, 2008) e conseqüentemente a não uniformidade de aquecimento no microondas.

O forno tubular horizontal porem, devido às suas características, permite um aquecimento uniforme embora lento e com baixa eficiência energética.

O processo de aquisição de temperatura no microondas doméstico baseava-se um controlador externo de temperatura ligado a um termopar inserido do interior do microondas que permitia controlar a temperatura segundo por um controlador de temperatura. O forno possuía um controlador de temperatura que media a temperatura através de sensores embutidos no interior do forno.

O processo de calcinação da amostra 1 e 2 foram efectuados num forno tubular horizontal e no microondas à temperatura de 800°C, durante o período de 4h e com uma taxa de aquecimento de 5°C/min. Deste modo programou-se os controladores de temperatura dos dispositivos de acordo com o esquema da figura 3.3.

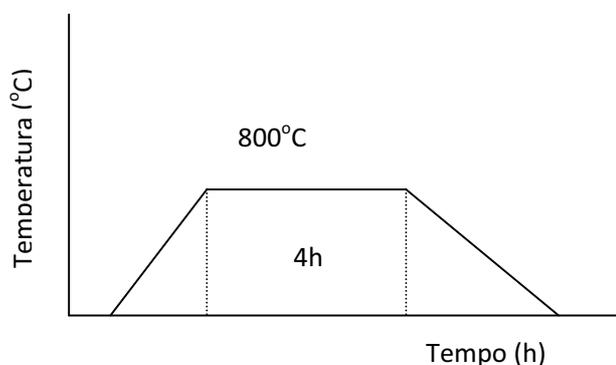


Figura 3.3 – Esquema do tratamento térmico das amostras

3.3 Caracterização estrutural por difracção de raios X (DRX)

Esta técnica não destrutiva permite obter informação sobre propriedades químicas, estruturais e físicas de um material. Basicamente esta técnica consiste em incidir um feixe com comprimento de onda na gama de raios X sob um material com determinado ângulo de incidência e registar os feixes emitidos pela amostra através de um detector de radiação. Para este trabalho procedeu-se à utilização desta técnica para detectar e identificar a formação de fases cristalinas das ferrites de níquel produzidas nas amostras.

Os resultados foram obtidos à temperatura ambiente, num sistema X’Pert da Phillips, que produzia raios X num tubo de Cu, operando a 40 kV e 50 mA, emitindo radiação $K\alpha$ com um comprimento de onda de 1.54060 Å através de um monocromador de grafite. Este sistema possui um varrimento contínuo desde os 10.0201° até aos 59.9401° com uma velocidade de 2.4 °/minuto e detecção realizada em passos de 0.04°. A identificação das fases cristalinas das amostras foi realizada utilizando a base de dados disponibilizada pelo JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) de 2007/2008.

Esta técnica permite calcular o tamanho aproximado das cristalites recorrendo ao uso da relação de Scherrer (Swapna S Nair, 2006) dada por

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (3.2)$$

onde λ é o comprimento de onda de emissão, β é a linha de difracção compreendida entre a largura a meia altura do pico máximo (FWHM) e θ a posição do pico da difracção.

3.4 Caracterização eléctrica

Neste trabalho foi realizado varias medições eléctricas entre as quais a determinação da constante dieléctrica e perda dieléctrica para determinada gama de frequências. Obtidos estes parâmetros foi possível obter a tangente de perda dieléctrica, de modo a saber mais informação sobre a polarização do material, e também realizar gráficos de perda dieléctrica em função da constante dieléctrica (gráfico Cole-Cole) para conhecer alguns fenómenos de relaxação no material.

O medidor de LCR (indução, capacidade e resistência) foi usado neste trabalho para obter valores experimentais sobre as amostras. Para tal utilizou-se o equipamento HP-4285A Precision LCR Meter com a configuração Cp-Rp.

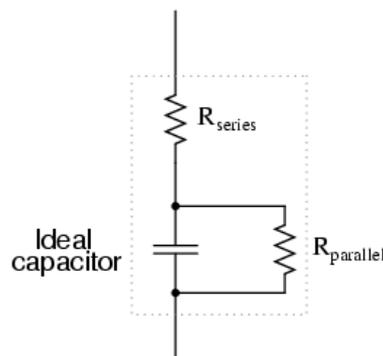


Figura 3.4 - Configuração Cp-Rp usada pelo LCR neste trabalho (Kuphaldt, 2007).

Esta configuração da figura 3.4, possui a capacidade em paralelo com a resistência, assim sendo torna-se ideal para grandes valores de capacidade e pequenos valores de impedância. Porque deste modo a resistência colocada em paralelo (R_p) contribui com uma impedância bastante pequena para as medições de capacidade.

Durante a parte experimental foi usado o método de quatro pontas onde existem ligações para entrada e saída de tensão e corrente. É conhecido que esta configuração minimiza o erro resultante da queda de tensão presente nos fios condutores que ligam a amostra ao LCR. Este facto é associado à separação dos eléctrodos de corrente e de tensão em quatro terminais diferentes, isto é, os eléctrodos de corrente estão colocados em locais opostos e os eléctrodos de tensão estão colocados no centro. Deste modo permite que seja eliminado alguma contribuição da impedância dos fios e dos contactos dos terminais, devido ao facto, dos eléctrodos de tensão possuírem uma elevada impedância de entrada.

3.5 Caracterização magnética

O magnetómetro de amostra vibrante (VSM) é um equipamento que mede as propriedades magnéticas de um material e foi desenvolvido em 1956 por S. Foner. Este sistema consiste num vibrador, responsável pela vibração da amostra, que se encontra junto de um conjunto de bobines (sensores) na presença de um campo magnético externo estático. A tensão induzida nas bobines é proporcional ao momento magnético da amostra que é dependente do valor do campo magnético externo aplicado.

O magnetómetro de amostra vibrante opera segundo o princípio de Indução da lei de Faraday, isto é, quando se altera um campo magnético este produz um campo eléctrico. A medição do momento magnético é obtida através da detecção do campo eléctrico produzido pelas oscilações da amostra magnetizada nas bobines sensoras. Este dispositivo é composto por duas bobines colocadas em sentidos opostos onde no centro está a amostra a vibrar. A força electromotriz induzida é medida através de um amplificador lockin usando o sinal vibrador como sinal de referência. Este equipamento pode também ser usado a baixa temperatura. Pela medição da força electromotriz induzida em função do campo magnético externo a uma temperatura fixa obtêm-se uma curva de histerese. O equipamento usado foi produzido pela Cryogenic.

A formação de uma curva de magnetização pode ser obtida quando um material magnético é submetido a um campo magnético externo. Desta curva deve-se destacar três regiões:

1) Região de deslocamentos reversíveis, isto é, quando para pequenos valores de campo aplicado irá acontecer uma reordenação original dos domínios magnéticos após a retirada do campo.

2) Região de deslocamentos irreversíveis que acontece quando um aumento do campo externo a magnetização aumenta em razão dos deslocamentos das paredes dos domínios. Estes deslocamentos são irreversíveis dadas as imperfeições do material.

3) Região de saturação, pois com valores de campo mais elevados ocorrem rotações de domínios até a saturação ou magnetização completa do material. O valor da magnetização no ponto onde todos os domínios estão alinhados corresponde à magnetização de saturação.

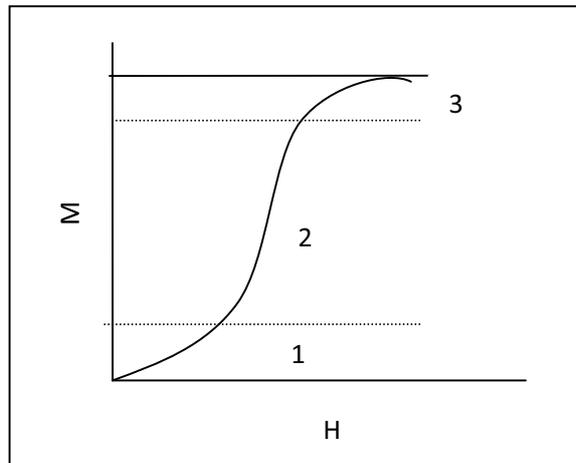


Figura 3.5 – Curva de magnetização

A variação do campo magnético externo aplicado pode dar origem à formação de um ciclo de histerese como representado na figura 3.6. Isto é, quando o campo magnético diminui, o valor da magnetização pode não retornar pela mesma curva do material desmagnetizado, devido às rotações irreversíveis dos domínios magnéticos. Esta condição leva a que exista um valor de magnetização mesmo quando o valor do campo aplicado é zero. Esta magnetização é denominada por magnetização remanescente (M_r) que é resultado do aprisionamento das paredes dos domínios que levam a que existam domínios favoráveis à magnetização prevaleçam sobre os desfavoráveis. Quando ocorre um aumento do campo magnético no sentido oposto, a magnetização no material diminui gradualmente até atingir um valor nulo e nesse ponto o valor aplicado é negativo com um valor H_c (campo coercitivo).

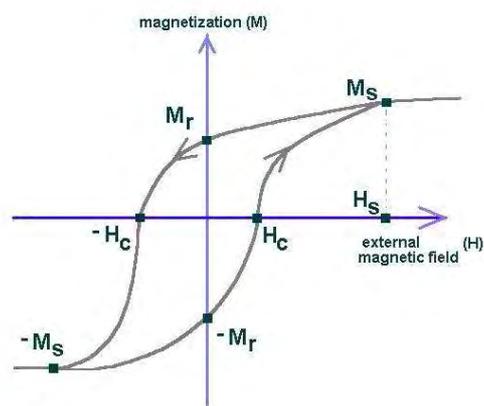


Figura 3.6 – Curva de Histerese (Geerts, 2001)

4 Resultados e discussão

4.1 Caracterização estrutural da amostra 1

Foi efectuado a difracção de raios-X (DRX) no sentido de identificar as fases cristalinas da amostra 1. Na figura 4.1 pode-se observar os gráficos referentes às amostras calcinadas no forno e no microondas.

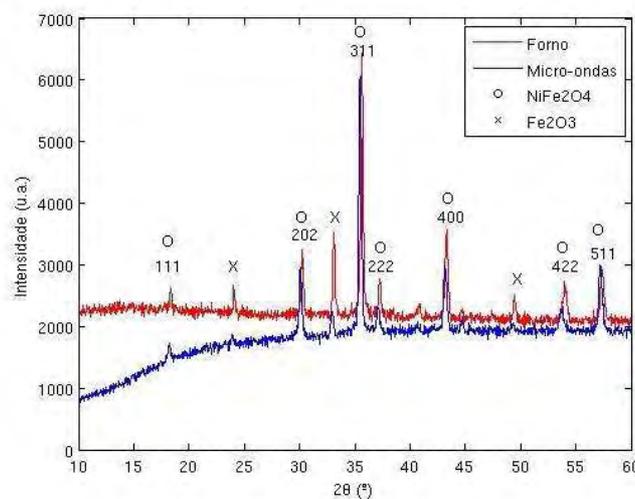


Figura 4.1 – Gráfico de DRX da amostra 1

O padrão de DRX obtido para a ferrite de níquel exibe as típicas reflexões dos planos de (111), (202), (311), (222), (400), (422) e (511) que indicam a presença de NiFe_2O_4 . No gráfico da figura 4.1 verifica-se uma reflexão forte do plano (311) e uma reflexão bastante fraca do plano (111) que são duas características da estrutura em espinela inversa (X. Li a, 2009). Por estes resultados verifica-se uma contribuição amorfa embora os picos estejam bem definidos (especialmente na amostra calcinada no forno) o que revela uma boa cristalização presente na amostra.

Contudo na análise efectuada verificou-se que não existia uma fase única na ferrite de níquel na amostra com diferentes tratamentos, mas sim uma fase de NiFe_2O_4 em concordância com resultados provenientes do JCPDS 00-044-1485 e outra fase de trióxido de ferro (Fe_2O_3), correspondente aos picos da figura 4.1 sem a indicação dos planos de reflexão, igualmente comparável à fase disponível no JCPDS 01-089-0598. No caso do tratamento no microondas revelou picos com menor intensidade especialmente na fase pertencente ao Fe_2O_3 revelando que este

tratamento não cristalizou tão eficazmente a amostra. Este facto conduziu à não observação de alguns picos característicos do trióxido de ferro devido ao ruído observado no gráfico.

A presença do trióxido de ferro na amostra calcinada por diferentes processos revela que a temperatura durante o processo de autocombustão no método de sol-gel não foi suficiente para favorecer a formação da ferrite, pois esperava-se ter obtido uma ferrite de fase única. Este facto deve-se à existência de grande quantidade de Fe_2O_3 e NiO (amorfo) na amostra, isto porque, o processo de auto-combustão foi realizado a baixa temperatura e também pelo facto do PH da amostra não ser neutro (A. Pradeep, 2008).

Com base nestes resultados é possível calcular o tamanho das cristalites utilizando a relação de Scherrer (equação 3.2), para a amostra calcinada no forno obteve-se um valor de 36.31 nm utilizando o valor do maior pico a 35.64° , a largura a meia altura de 0.24° . No caso da amostra preparada no microondas utilizando o valor do maior pico situado a 35.48° e a largura a meia altura de 0.33° obteve-se um valor aproximado de 26.40 nm.

Com o tratamento efectuado no microondas obteve-se partículas mais pequenas do que no tratamento elaborado no forno. Este facto pode ser explicado devido às características de aquecimento do dispositivo serem bastante diferentes do forno e logo resultar nestas diferenças de cristalização e no tamanho das partículas da amostra. Como foi explicado no capítulo anterior é possível que o método de aquisição de temperatura do microondas por termopar não terá sido suficientemente fiável e tenham existido perdas de calor.

4.2 Caracterização eléctrica da amostra 1

Na caracterização eléctrica é apresentado uma comparação entre as constantes dieléctricas medidas na amostra 1 calcinada no forno e no microondas. Os seguintes gráficos representam a constante dieléctrica, perda dieléctrica e tangente de perda dieléctrica em função da frequência assim como a perda dieléctrica em função da constante dieléctrica (gráfico Cole-Cole).

Na análise à figura 4.2 verifica-se que a constante dieléctrica diminui entre aproximadamente 7.0 F/m e 4.5 F/m na gama de frequências de 75 kHz e aproximadamente 32 MHz. Após esta gama de frequências o comportamento destas amostras começam por estabilizar e diminuindo muito pouco até 32MHz. Os valores obtidos para a constante dieléctrica estão de acordo com os valores obtidos para o "bulk" (Nutan Gupta, 2007) que se situa entre 5.6 F/m e 8.8 F/m.

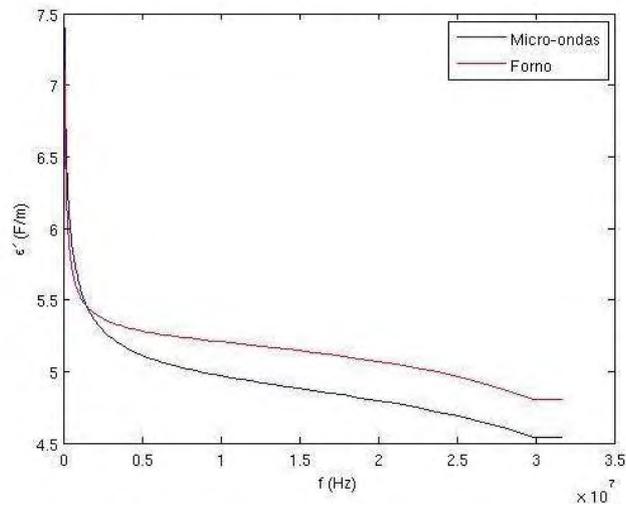


Figura 4.2 – Constante dielétrica em função da frequência da amostra 1

Pode-se apurar que a amostra 1 com tratamento térmico realizado no forno diminui a constante dielétrica com um maior declive e mantém um valor mais elevado ao longo de toda a gama de frequências comparativamente com a amostra preparada no microondas. O facto da constante dielétrica diminuir com o aumento da frequência indica que os dipolos envolvidos nos iões da ferrite estão alinhados localmente com a direcção do campo eléctrico e definem a sua polarização. Esta propriedade diminui com a frequência até se tornar constante e então os electrões que rodeiam os iões de Ferro não conseguem acompanhar as alterações do campo. A existência desta dispersão dielétrica é característica dos cristais iónicos onde estes valores de constante dielétrica diminuem rapidamente com o aumento da frequência. O facto de existirem valores elevados da constante dielétrica a baixa frequência deve-se há existência de lacunas, deslocações de iões e outros defeitos na rede cristalina (Lalitha Sirdeshmukh, 2006).

Na representação da perda dielétrica, ϵ'' , em função da frequência (figura 4.3) verifica-se uma menor perda por parte da amostra calcinada no forno. Com a diminuição da constante dielétrica com a frequência verifica-se de igual modo uma diminuição de perda dielétrica com a frequência na amostra em ambos os tratamentos térmicos realizados.

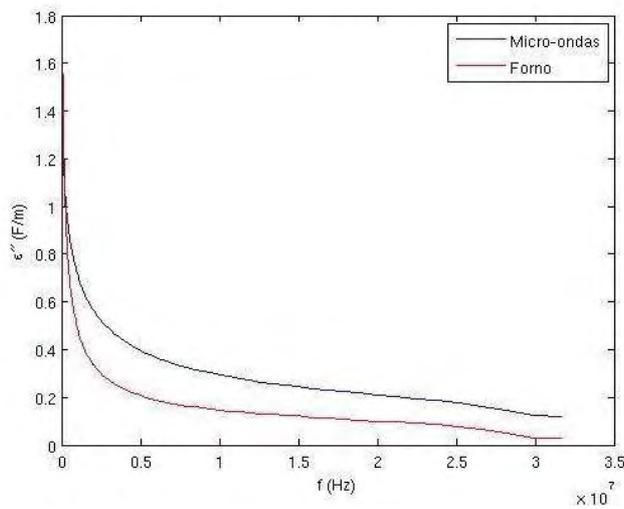


Figura 4.3 – Perda dielétrica em função da frequência da amostra 1

Após a frequência de 5 MHz verifica-se que na amostra a perda dielétrica tende a estabilizar o valor de perda dielétrica. Estes valores sugerem que a amostra calcinada no forno possuía um tratamento térmico mais eficaz, no que toca à perda dielétrica, pois obteve um valor de perda dielétrica inferior à amostra calcinada no microondas e assim revela deixar menos lacunas e imperfeições no material.

A tangente de perda dielétrica é definida como $\tan \delta = \varepsilon''/\varepsilon'$ e para a amostra 1 com tratamento no microondas e no forno está representado na figura 4.4. Verifica-se nesta amostra que para baixas frequências, até 0.75 MHz com tratamento térmico no forno e até 2.3 MHz com tratamento térmico no microondas, apresenta valores na ordem de 10^{-1} para $\tan \delta$. No entanto para altas frequências verifica-se que este valor de $\tan \delta$ diminuiu para valores na ordem de 10^{-2} .

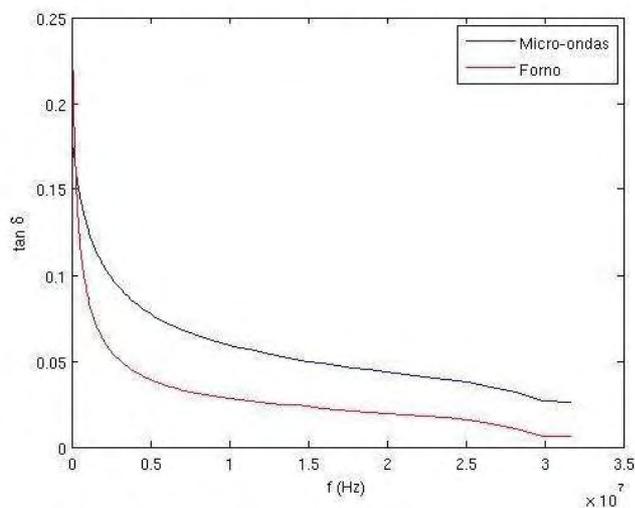


Figura 4.4 – Variação da tangente da perda dielétrica em função da frequência para a amostra 1

Estes resultados estão na ordem de valores obtidos por outros autores que prepararam nanopartículas de NiFe_2O_4 (John Jacob, 2008). Com estes resultados verifica-se que para altas frequências deixam-se de se notar as imperfeições do material, devido à baixa ordem de grandeza de valores obtidos pois a variação da tangente da perda dielétrica é bastante baixa chegando a valores da ordem de 10^{-3} .

O gráfico da perda dielétrica em função da permitividade dielétrica (gráfico Cole-Cole da figura 4.5) é interessante para ser utilizado em materiais que possuem um ou mais processos de relaxação obedecendo às teorias de Debye e Cole-Cole. Normalmente o que se obtêm um gráfico idêntico à figura 2.3, ou seja, um ou mais semi-círculos onde cada qual pode representar os efeitos de relaxação do material.

Na análise à figura 4.5 não se obteve nenhum semicírculo, o que indica que este material não obedece aos fenômenos de relaxação descritos por Debye e por isso nada se pode concluir com este gráfico.

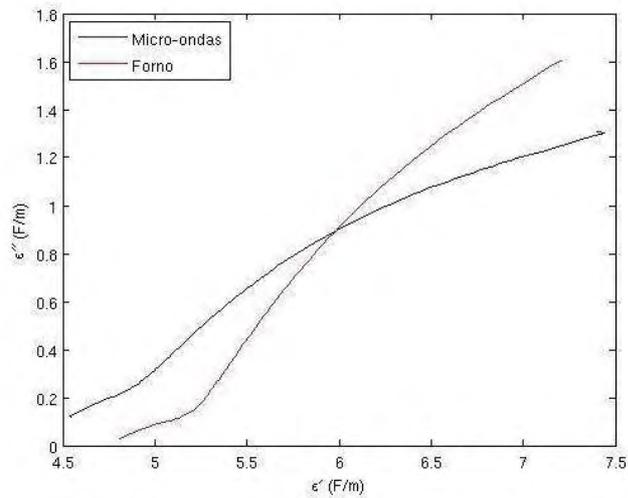
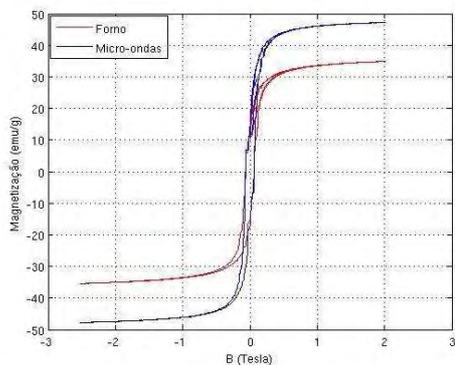


Figura 4.5 - Permissividade imaginária em função da permissividade real (gráfico Cole-Cole) para a amostra 1

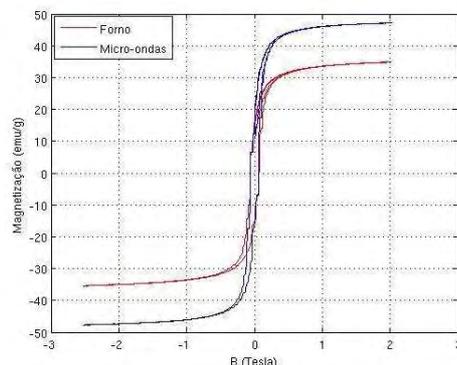
Outros trabalhos sugerem que a relaxação está “parcialmente mascarada” (Anderson Dias, 1996), através do estudo de modelos desenvolvidos anteriormente, explicaram que é possível obter a relaxação através da eliminação da baixa (ou estática) frequência de condutividade. Este procedimento é realizado através da adição de diferentes contribuições da frequência para a permissividade total.

4.3 Caracterização magnética da amostra 1

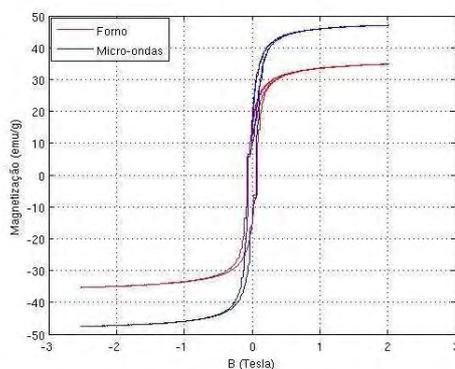
Com recurso ao VSM estudou-se o comportamento magnético da amostra 1 tratada no forno e no microondas. Nesta caracterização foram obtidas curvas de histerese magnética a diferentes temperaturas e a dependência da magnetização em função da temperatura da amostra com campo magnético constante de 0.1 Tesla. Os gráficos dos resultados obtidos da magnetização em função do campo magnético para várias temperaturas estão representados na figura 4.6.



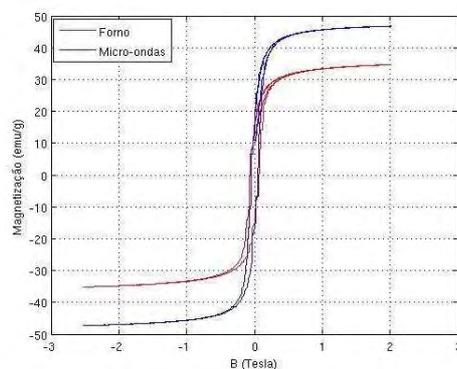
a)



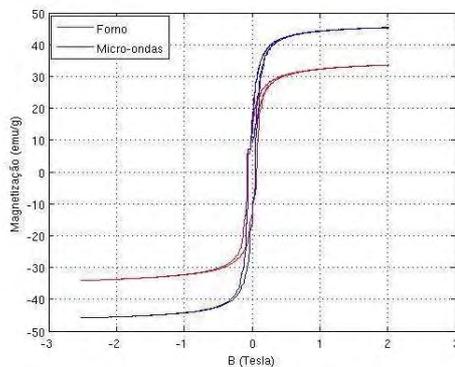
b)



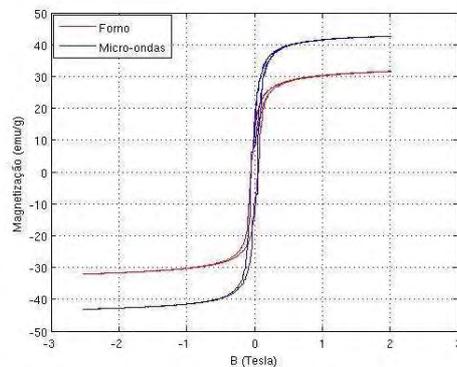
c)



d)



e)



f)

Figura 4.6 - Representações gráficas da magnetização em função do campo magnético da amostra 1 para a temperatura de a) 5K b) 10K c) 50K d) 100K e) 200K f) 300K

A partir dos gráficos da figura 4.6, elaborou-se a tabela 4.1 com valores da magnetização de saturação (M_s), campo coercivo (H_c) e magnetização remanescente (M_R) para as amostra tratadas no forno e no microondas a diferentes temperaturas.

Temperatura	Tratamento	Magnetização de saturação (emu/g)	Campo coercivo (Tesla)	Magnetização remanescente (emu/g)
5K	Microondas	47.20	0.057	14.83
	Forno	34.90	0.058	14.83
10K	Microondas	47.20	0.059	16.55
	Forno	34.90	0.060	16.41
50K	Microondas	47.00	0.057	16.47
	Forno	34.80	0.058	16.56
100K	Microondas	46.74	0.060	16.32
	Forno	34.61	0.061	16.44
200K	Microondas	45.36	0.059	17.90
	Forno	33.60	0.058	12.30
300K	Microondas	42.60	0.056	14.53
	Forno	31.55	0.055	12.09

Tabela 4.1 – Resultado obtidos da magnetização em função do campo magnético da amostra 1

Através da análise à tabela verifica-se na amostra 1, para diferentes temperaturas, que a sua magnetização de saturação diminui com o aumento de temperatura nos dois tipos de tratamento térmico, apenas se mantendo constante para a temperatura de 5K e 10K. Após a temperatura de 50K verifica-se uma redução significativa da magnetização de saturação. À temperatura de 300K a amostra calcinada no forno apresenta um valor de magnetização de 31.55 emu/g, portanto muito menor do que a amostra tratada no microondas, chegando a uma diferença de sensivelmente 12 emu/g para temperaturas mais baixas. Estes resultados encontram-se num valor muito inferior ao “bulk” (R. H. Kodama, 1996) que se situa nos 52.9 emu/g. Esta diferença pode dever-se ao facto de existir uma baixa anisotropia e múltiplos tamanhos de partículas de NiFe_2O_4 que permitem que se magnetizem nas direcções do seu eixo magnético.

Estes valores revelam que a magnetização de saturação aumenta com a diminuição dos tamanhos das cristalites embora noutros trabalhos tenha sido referido o contrário (J. Azadmanjiri, 2007). Este facto pode dever-se também ao facto de utilizar dois dispositivos muito diferentes para o tratamento térmico, onde a amostra tratada no microondas revelou possuir uma magnetização superior com partículas mais pequenas. Contudo a diminuição da magnetização de saturação na amostra pode ser devido a alguns factores tais como a redistribuição de catiões, existência ou formação de spins que influenciam as propriedades magnéticas dos materiais.

O campo coercivo obtido revelou ser bastante semelhante variando muito pouco ao longo da gama de temperaturas e verificou-se que é superior ao medido em amostras “bulk” (R. H. Kodama, 1996). Este facto acontece porque o campo coercivo aumenta com o tamanho de partículas (Manish Srivastava, 2009).

A magnetização remanescente obtida foi bastante semelhante entre as amostras com tratamentos térmicos diferentes para temperaturas deste 5K até 100K. Para temperaturas superiores de 200K e 300K, verificou-se uma diferença significativa da magnetização remanescente entre as amostras. O valor mais baixo desta magnetização foi atingido pelas duas amostras a 300K onde se obteve 14.53 emu/g para o tratamento no microondas e 12.09 emu/g para o tratamento no forno. Estes valores vão ao encontro dos resultados obtidos para a magnetização de saturação tendo em conta que também para esta temperatura que se obteve o menor valor.

As figuras 4.7 e 4.8 apresentam o resultado relativo à variação da magnetização em função da temperatura arrefecido desde 300K até 5K, com a presença campo magnético constante (FC) de 0.1 Tesla e sem a presença de campo (ZFC), para amostra 1 para o tratamento térmico realizado no forno e no microondas.

Na figura seguinte está representado as curvas de magnetização em FC e ZFC para a amostra calcinada no forno.

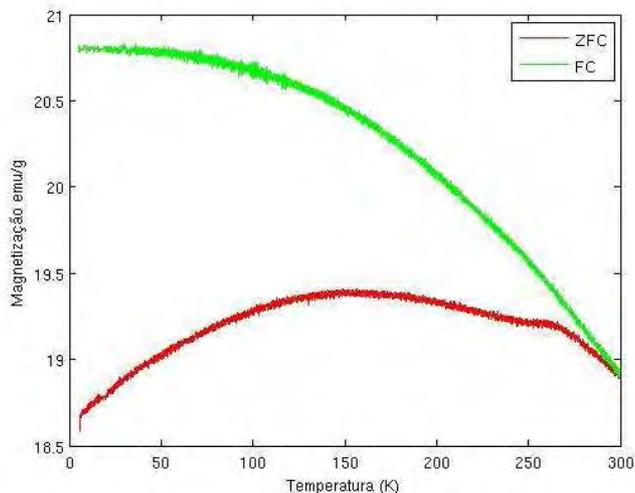


Figura 4.7 – Variação da magnetização em função da temperatura com campo magnético constante (FC) e sem campo magnético (ZFC) para a amostra 1 calcinada no forno.

Observando os resultados da figura 4.7 é de notar que se obteve uma magnetização superior ao longo da temperatura em FC comparando com o resultado obtido em ZFC, devido à acção do campo magnético aplicado em FC. Com a diminuição da temperatura em FC obteve-se um aumento gradual da magnetização desde 18.9 emu/g para 300K até se estabelecer em 20.80 emu/g a 50K. Em

ZFC obteve-se um valor de magnetização de 18.92 emu/g a 300K que foi subindo até à temperatura de 154K onde se obteve 19.40 emu/g e de seguida baixou até 18.68 emu/g a 5K.

Os resultados para a amostra calcinada no microondas estão representados no seguinte gráfico (figura 4.8).

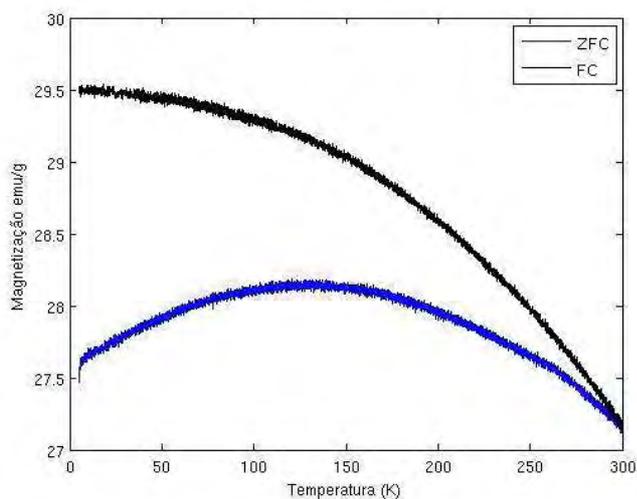


Figura 4.8 - Variação da magnetização em função da temperatura com campo magnético constante (FC) e sem campo magnético (ZFC) para a amostra 1 calcinada no microondas.

Neste tratamento obteve-se para FC um valor de magnetização de 27.20 emu/g à temperatura de 300K que foi aumentando de forma gradual até 29.50 emu/g à temperatura de 20K. Para ZFC obteve-se uma magnetização de 27.13 emu/g à temperatura de 300K que foi aumentando até à temperatura de 131.7 K onde se obteve 28.15 emu/g e que de seguida foi descendo até aos 5K e obteve-se 27.64 emu/g.

Analisando estes resultados verifica-se que a magnetização da amostra tratada no microondas possui um valor superior à amostra preparada no forno. A magnetização em FC com o valor mais elevado nas duas amostras situa-se à temperatura de 5K onde se obteve para a amostra calcinada no microondas o valor de 29.50 emu/g e para a amostra tratada no forno se obteve 20.80 emu/g. No processo de ZFC obteve-se a magnetização mais elevada para a amostra de microondas 28.15 emu/g e para a amostra calcinada do forno 19.40 emu/g.

Na amostra 1 em ambos os tratamentos térmicos verifica-se que abaixo da temperatura de 296K se começa a verificar uma divergência das curvas de ZFC e FC. O que indica que esta temperatura é de facto a temperatura de bloqueio desta amostra o que significa que abaixo deste valor as partículas não possuem energia suficiente para atingir um equilíbrio térmico. Este facto pode ser comprovado pelos resultados obtidos na figura 4.6 onde se verifica que à medida que a temperatura desce, aumenta os valores de magnetização remanescente e campo coercivo. Estes factos provam que esta amostra possui um comportamento ferrimagnético em toda a gama de temperaturas analisadas. Para temperaturas superiores a 296K (temperatura de bloqueio) é possível que a amostra comece por demonstrar um comportamento superparamagnético como sugerido por alguns autores (Rakesh Malik, 2008), sabendo que a magnetização remanescente e o campo coercivo diminuem com o aumento da temperatura.

A amostra 1 revelou ainda que nas curvas em ZFC o máximo obtido na magnetização correspondia também a um valor muito próximo do máximo obtido pelas curvas FC o que significa que ainda existe cancelamento dos momentos magnéticos com uma distribuição variada de tamanhos de partículas (I. W. Modder, 1998).

4.4 Caracterização estrutural da amostra 2

A análise de DRX elaborada da amostra 2 da ferrite de níquel revelou possuir também duas fases tal como na amostra 1. Na figura 4.9 estão os gráficos de DRX onde a amostra calcinada no forno é bastante semelhante à referência 01-074-2081 do JCPDS na fase de NiFe_2O_4 e à referência 01-089-8103 do trióxido de ferro (Fe_2O_3). Na amostra 2 calcinada no microondas, na mesma figura, obteve-se as mesmas fases sendo a primeira de NiFe_2O_4 idêntica à referência 04-007-5631 e a segunda de trióxido de ferro com a mesma referência da amostra com tratamento no forno. Neste gráfico apenas está evidenciado os planos de reflexão nos picos correspondentes ao NiFe_2O_4 , os restantes picos pertencem ao Fe_2O_3 .

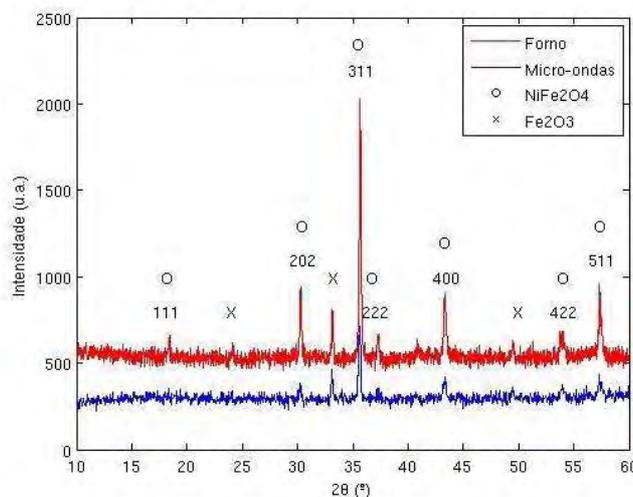


Figura 4.9 – Gráfico de DRX da amostra 2

Os planos de reflexão obtidos vão ao encontro da formação da ferrite de níquel embora exista um outro pico situado a 33° e outros em comum com a fase de NiFe_2O_4 que indicam a formação de Fe_2O_3 . Ambos os tratamentos efectuados não se revelaram totalmente eficazes para obtenção da ferrite de níquel de fase única. A amostra calcinada no microondas indica uma menor cristalização pois o pico (situado a 24°) correspondente ao trióxido de ferro não é de todo visível devido o ruído. Esta amostra tal como a anterior possui uma reflexão no plano (311) forte e bastante fraco no plano (111) que revela ser uma estrutura em espinela inversa (X. Li a, 2009). No tratamento realizado no microondas revela o plano de reflexão (111) praticamente invisível mas também a reflexão no plano (311) é bastante mais fraca o que sugere que também possua uma estrutura em espinela inversa.

A amostra com tratamento no forno apresenta uma maior cristalinidade pois possui picos mais bem definidos do que a amostra tratada no microondas embora especialmente neste tratamento se evidenciem claramente a presença do trióxido de ferro que não conseguiu eliminar de uma maneira mais eficaz como na amostra 1. Verifica-se portanto que a quantidade de ácido cítrico utilizado na preparação da amostra 2 revelou uma menor cristalização comparado com a amostra 1.

O cálculo do tamanho das cristalites foi elaborado através da equação de Scherrer tal como na amostra 1. Deste modo com o valor do maior pico a 35.67° obteve-se um tamanho de 48.42 nm, a largura a meia altura obtida foi de 0.18° . Para a amostra calcinada no microondas utilizando o valor do maior pico a 35.60° , com largura a meia altura de 0.25° obteve-se do tamanho das cristalites de aproximadamente 34.86 nm. Nesta amostra o tamanho das cristalites foi superior ao da amostra 1, isto pode levar ao facto de a quantidade de ácido cítrico utilizada favorecer o aumento de tamanho das partículas.

4.5 Caracterização eléctrica da amostra 2

As medidas eléctricas efectuadas para a amostra 2, como se pode observar na figura 4.10, revelam que a constante dieléctrica obtida nestas amostras é superior aos valores obtidos na amostra 1. Até sensivelmente 32MHz a amostra 2 calcinada no microondas revela uma permitividade dieléctrica entre 6 F/m e 17 F/m, e para altas frequências este valor desce até por ordem de 5 F/m. Os valores obtidos para altas frequências situam-se dentro das gamas de valor obtidas no “bulk” (Nutan Gupta, 2007).

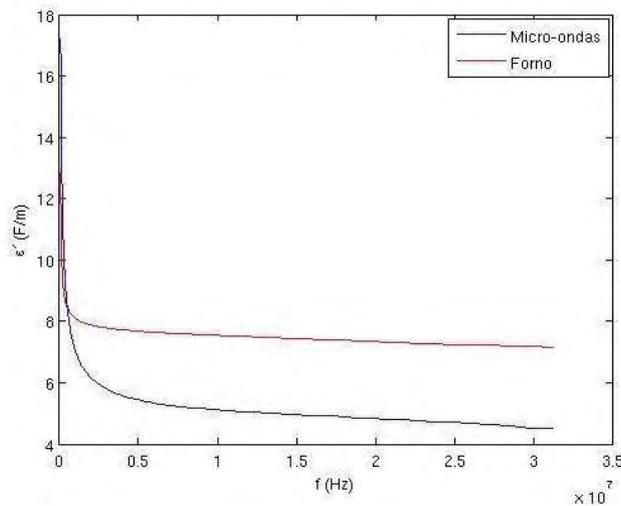


Figura 4.10 – Constante dieléctrica em função da frequência da amostra 2

Esta amostra tal como a anterior exhibe um valor bastante elevado para baixas frequências, este facto já foi explicado anteriormente, devido à existência de lacunas, deslocações de iões e outros defeitos na rede cristalina. Verifica-se também que a quantidade de ácido cítrico utilizado durante a preparação do material para a amostra 2 provoca um aumento da constante dieléctrica da ferrite.

A perda dieléctrica (figura 4.11), ϵ'' , exhibe um menor valor para a amostra calcinada no forno onde se obteve, para baixas frequências (de 75 kHz até 32 MHz), um valor entre 9.5 F/m e 0.5 F/m. Na amostra com o tratamento realizado no microondas obteve-se um valor entre aproximadamente 6.5 F/m e 1.2 F/m nesta gama de frequências.

Verifica-se de um modo geral na amostra 2 que a quantidade de ácido cítrico durante a preparação teve uma grande influência na perda dieléctrica. Devido a esta quantidade obteve-se uma

maior perda dielétrica sugerindo que existiram mais imperfeições no material. Ainda assim estes valores estão de acordo com os valores obtidos pelo “bulk” (Nutan Gupta, 2007).

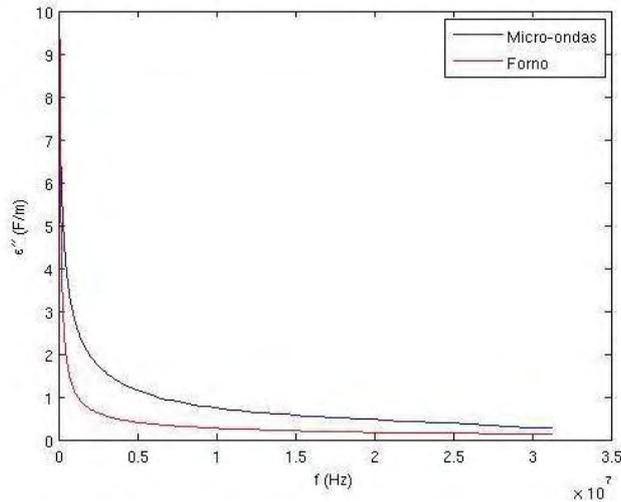


Figura 4.11 - Permittividade imaginária em função frequência para a amostra 2

O factor de perda dielétrico ($\tan \delta$) para a amostra 2 com tratamento no microondas e no forno está representado na figura 4.12. Verifica-se nesta amostra que para frequências, até 1.64 MHz com tratamento térmico no forno e até 18.84 MHz com tratamento térmico no microondas, apresenta valores na ordem de 10^{-1} para $\tan \delta$. Após esta gama de valores obteve-se para $\tan \delta$ valores na ordem de 10^{-2} .

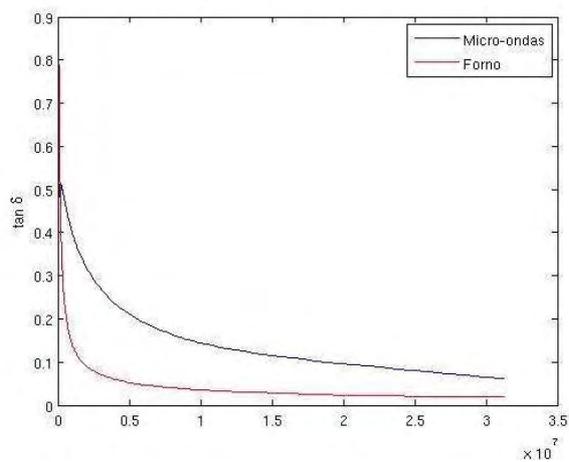


Figura 4.12 - Variação da tangente da perda dielétrica em função da frequência para a amostra 1

Esta amostra revelou um elevado factor de perdas, assim como na perda dielétrica, indicando que este material possui um elevado número de imperfeições na rede cristalina especialmente com o tratamento realizado no microondas. Deste modo pode-se comprovar que existe um grande atraso de polarização face ao campo eléctrico aplicado. Estes resultados, tal como na amostra 1, estão na ordem de grandeza de valores obtidos por outros autores (John Jacob, 2008).

Na análise à figura 4.12, tal como na amostra 1, não se obteve nenhum gráfico com semelhança à figura 2.3, pois esperava-se obter um semicírculo indicando um período de relaxação do material. Também como foi sugerido na amostra 1, é provável que a relaxação esteja “parcialmente mascarada” como indicaram outros autores (Anderson Dias, 1996).

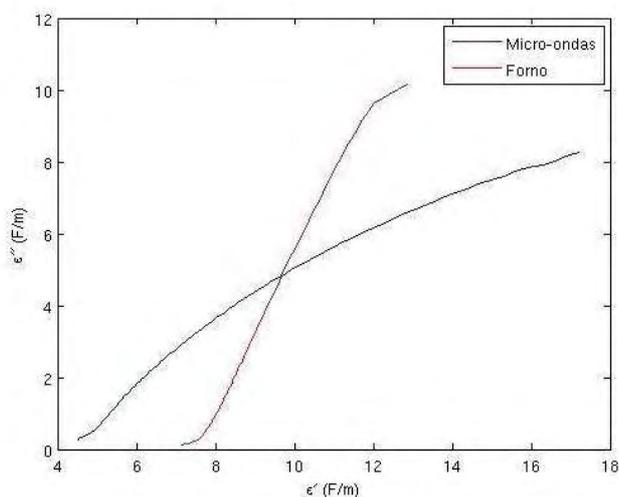
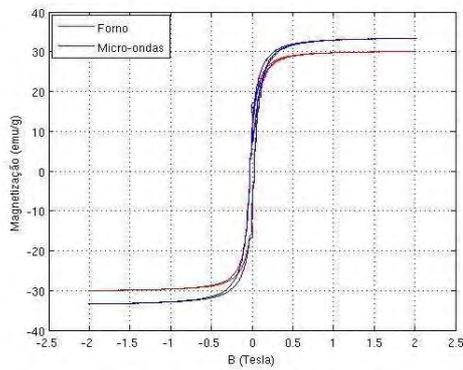


Figura 4.13 - Permittividade imaginária em função da permittividade real (gráfico Cole-Cole) para a amostra 2

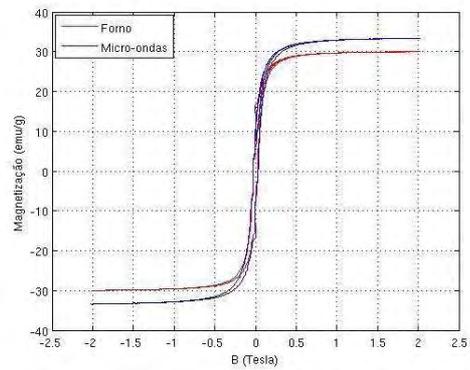
4.6 Caracterização magnética da amostra 2

Utilizando o mesmo procedimento que a amostra 1 recorreu-se ao VSM para a caracterização magnética da amostra 2, calcinada no forno e no microondas, onde se obteve curvas de histerese magnética para várias temperaturas e a variação da magnetização da amostra em função da temperatura.

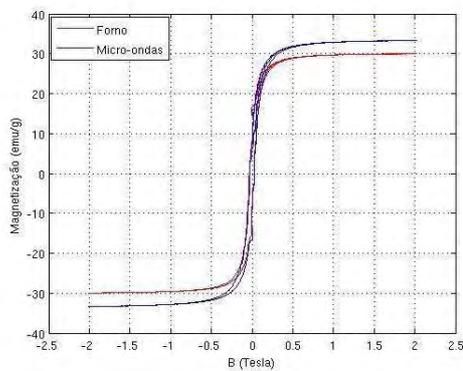
Os gráficos das curvas de histerese para as temperaturas de 5K, 10K, 50K, 100K, 200K e 300K (figura 4.14) foram obtidos para as amostras 2 calcinadas em dispositivos diferentes.



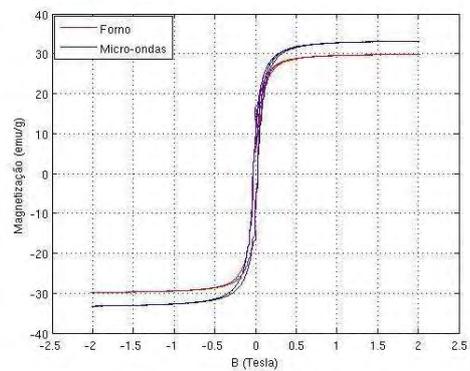
a)



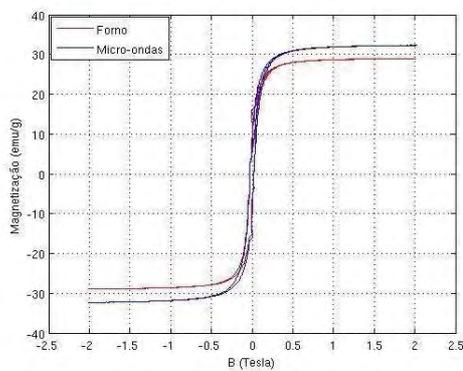
b)



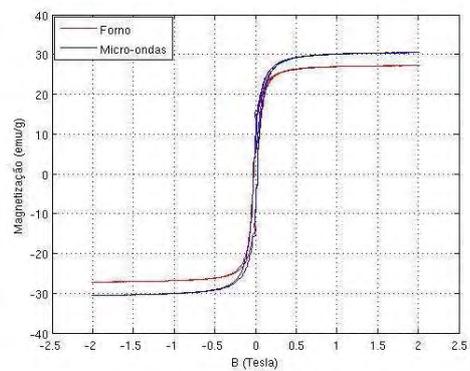
c)



d)



e)



f)

Figura 4.14 - Representações gráficas da magnetização em função do campo magnético da amostra 2 para a temperatura de a) 5K b) 10K c) 50K d) 100K e) 200K f) 300K

Do mesmo modo foi colocado na tabela 4.2 os resultados da magnetização de saturação, campo coercivo e magnetização remanescente obtidos por intermédio dos gráficos representados na figura 4.14 para as várias temperaturas.

Temperatura	Tratamento	Magnetização de saturação (emu/g)	Campo coercivo (Tesla)	Magnetização remanescente (emu/g)
5K	Microondas	33.35	0.029	10.04
	Forno	30.03	0.029	10.52
10K	Microondas	33.39	0.029	9.93
	Forno	30.01	0.029	8.92
50K	Microondas	33.34	0.031	8.43
	Forno	29.98	0.029	8.92
100K	Microondas	33.18	0.030	9.86
	Forno	29.94	0.030	8.86
200K	Microondas	32.28	0.033	9.49
	Forno	28.88	0.027	8.39
300K	Microondas	30.45	0.031	9.28
	Forno	27.17	0.027	8.08

Tabela 4.2 – Resultado obtidos da magnetização em função do campo magnético da amostra 2

De uma forma geral, para a amostra 2, obteve-se um valor de magnetização de saturação (M_s) mais baixo comparado com a amostra 1. Para as temperaturas de 5K a 100K os valores mantiveram-se muito próximos embora diminuindo ligeiramente, a partir da temperatura de 200K notou-se uma descida mais acentuada situando-se no valor de 27.17 emu/g para a amostra calcinada no forno e 30.45 emu/g para a mesma calcinada no microondas. Olhando para estes valores verifica-se que, tal como na amostra 1, o tratamento efectuado no microondas revelou um valor mais elevado para a magnetização de saturação. Em ambos os tratamentos verifica-se que a magnetização é, tal como a amostra 1, inferior ao “bulk” (R. H. Kodama, 1996) e verifica-se que a magnetização aumenta com a diminuição dos tamanhos das cristalites tal como verificado na amostra anterior.

O campo coercivo (H_c) manteve, ao longo da temperatura, um valor muito perto dos 0.03 Tesla sendo este menor para os dois tratamentos do que o valor obtido na amostra 1. Este valor embora inferior ao obtido na amostra 1 é igualmente superior ao “bulk” (R. H. Kodama, 1996) revelando a presença de efeitos característicos das nanopartículas já confirmadas anteriormente na caracterização estrutural.

A magnetização remanescente (M_r) obtida para esta amostra foi diminuindo ao com o aumento da temperatura em ambos os tratamentos térmicos. Verifica-se também que os valores obtidos para esta magnetização foram menores do que os valores obtidos para a amostra 1 em cerca de 4 emu/g ao longo de todas as temperaturas.

A dependência da magnetização em função da temperatura com o campo magnético aplicado constante (FC) de 0.1 Tesla e sem campo magnético aplicado (ZFC) está representada para a amostra 2 na figura 4.15 e 4.16.

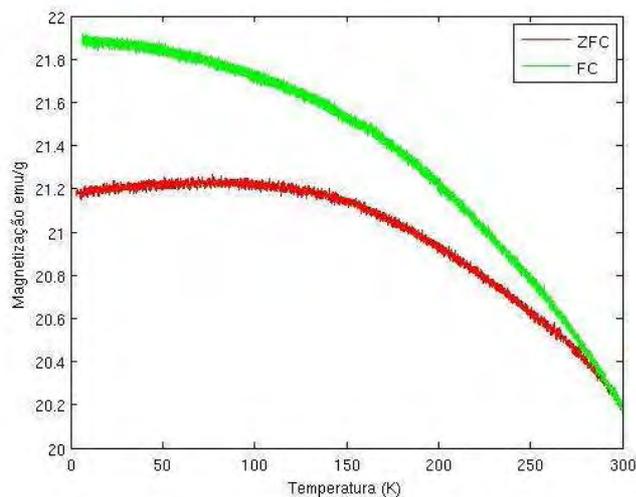


Figura 4.15 – Variação da magnetização em função da temperatura com campo magnético constante (FC) e sem campo magnético (ZFC) para a amostra 2 calcinada no forno.

Analisando os resultados da amostra calcinada no forno (figura 4.15), observa-se que em ZFC obteve-se um valor de 20.18 emu/g à temperatura de 300K nas situações de ZFC e FC. Verifica-se em FC que a magnetização vai aumentando de forma gradual até à temperatura de aproximadamente 24 K onde se obteve uma magnetização de 21.87 emu/g. Em condições de ZFC verifica-se que a amostras atinge um valor máximo de magnetização de 21.22 emu/g à temperatura a sensivelmente 95K, após este valor a magnetização desce até 21.17 emu/g para a temperatura mais baixa.

Na figura 4.16 está o gráfico obtido da magnetização em função da temperatura com campo magnético constante em condições de ZFC e FC para a amostra 2 calcinada no microondas.

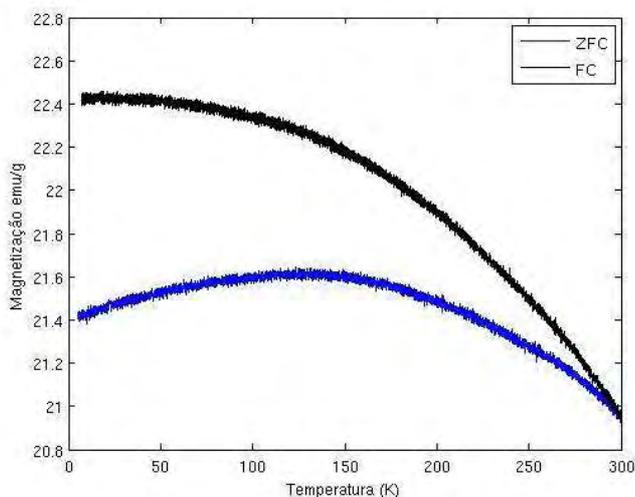


Figura 4.16 – Variação da magnetização em função da temperatura com campo magnético constante (FC) e sem campo magnético (ZFC) para a amostra 2 calcinada no microondas.

Para a temperatura de 300K obteve-se uma magnetização de aproximadamente 20.90 emu/g para as duas condições. O valor máximo obtido em FC foi de aproximadamente 22.40 emu/g à temperatura de 40K que permaneceu constante até 5K. E em ZFC atingiu-se o valor máximo de aproximadamente 21.65 emu/g à temperatura de 133K, este valor depois diminui tal como nas outras amostras, até aproximadamente 21.45 emu/g para a temperatura mais baixa.

Na magnetização em função da temperatura para o arrefecimento com campo, obteve-se no tratamento realizado no microondas um valor de magnetização de 22.40 emu/g e no tratamento realizado no forno 21.87 emu/g. Na magnetização em função da temperatura para o arrefecimento sem campo alcançou-se o valor de 21.65 emu/g no tratamento efectuado no microondas e 21.22 emu/g para o tratamento no forno. Os valores obtidos para o tratamento térmico realizado no microondas foram um pouco superiores aos valores obtidos pelo forno, estes resultados vão ao encontro dos resultados obtidos pela magnetização em função campo magnético.

Na amostra 2 calcinada no forno obteve-se uma temperatura de bloqueio de 285K e no tratamento térmico realizado no microondas obteve-se para 292K, após estas temperaturas as curvas de FC e ZFC começam a divergir. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos pela magnetização em função do campo magnético onde à medida que a temperatura diminuía a magnetização remanescente e campo coercivo aumentava e por isso confirma o facto de este material possuir um comportamento ferrimagnético. Para temperaturas superiores a 300K, logo fora dos limites de observação restes resultados, é possível que se obtenha um comportamento superparamagnético dado que para temperaturas superiores à temperatura de bloqueio e com a

magnetização remanescente e campo coercivo a diminuírem se consiga obter este comportamento (Rakesh Malik, 2008).

Tal como na amostra 1 o máximo de magnetização obtido para ZFC correspondia ao início do valor máximo obtido para a curva FC que pode ser explicado pelo cancelamento contínuo dos momentos magnéticos com uma distribuição variada de tamanhos de partículas (Rakesh Malik, 2008).

5 Conclusões e trabalho futuro

5.1 Conclusões

Neste trabalho não foi possível obter uma ferrite de níquel de fase única nas amostras preparadas. Foram obtidas amostras com as fases de NiFe_2O_4 e de Fe_3O_4 . Este facto poderá estar associado às quantidades utilizadas na mistura dos precursores com o ácido cítrico e da temperatura dos tratamentos térmicos que não terá sido suficientemente elevada para eliminar o Fe_2O_3 . Ainda assim na amostra 2 verificou-se que a quantidade de ácido cítrico, utilizado na preparação, se notou no tamanho das cristalites obtido pois foi superior ao obtido pela amostra 1. Outra razão para não se ter obtido uma fase única na ferrite poderá ser o facto de o PH da solução após a mistura com o ácido cítrico não ser exactamente neutro.

A amostra 1 também revelou uma melhor cristalização, devido ao tamanho dos picos e ruído inferior obtido por DRX, contudo observou-se que os tratamentos efectuados no microondas nas duas amostras revelou uma menor cristalização mas conseguiu remover com mais facilidade algumas fases correspondentes ao trióxido de ferro. Os resultados de ambas as amostras mostraram que os tratamentos realizados no microondas alcançaram tamanhos de cristalites mais pequenos do que os tratamentos efectuados no forno. Este facto pode dever-se à temperatura de aquisição do termopar não estar correcta ou simplesmente devido ao funcionamento de distribuição não uniforme do microondas. Foi constatado ainda pelas análises de DRX que ambas as amostras possuíam uma estrutura em espinela inversa como esperado.

Nos resultados obtidos nas medidas eléctricas verificou-se que o comportamento das duas amostras com os dois tratamentos foi bastante semelhante. Na amostra 1 e 2 obteve-se resultados de constante dieléctrica que foram dentro da gama obtida pelo "bulk". A amostra 2 revelou possuir uma constante dieléctrica superior à amostra 1 e no caso do tratamento do forno verificou-se um comportamento mais estável para altas frequências do que os restantes resultados. Verificou-se também que o tratamento no microondas revelou um decréscimo de constante dieléctrica em ambas as amostras. Conclui-se assim que a quantidade de ácido utilizado na preparação da amostra 2 aumentou a constante dieléctrica da amostra.

A perda dieléctrica foi menor na amostra 1, especialmente com o tratamento realizado no forno, que para altas frequências obteve uma perda dieléctrica muito baixa. Com isto pode-se concluir que esta amostra poderia ter um bom desempenho em aplicações que utilize altas frequências. A amostra 2 possuiu um valor mais elevado de perda dieléctrica, isto devido à quantidade de ácido cítrico utilizado na sua preparação, revelou deixar mais lacunas e defeitos na sua rede cristalina devido ao facto de existir uma maior presença de Fe_2O_3 e NiO amorfo. Isto pode ser comprovado pela menor cristalização obtida em DRX.

Na análise ao factor da tangente de perda dieléctrica verificou-se, na amostra 1 e 2, que a ordem de grandeza diminuía de valores da ordem de 10^{-1} para valores na ordem de 10^{-2} em altas frequências. Ainda assim se apurou que na amostra 2 este factor foi superior à amostra 1 indicando que esta amostra possuía mais imperfeições na rede cristalina resultando num grande atraso da polarização em relação ao campo eléctrico. Em ambas as amostras conclui-se que com o tratamento realizado no microondas continha mais imperfeições e um maior atraso da polarização com o campo eléctrico do que no tratamento do forno.

Os resultados para a perda dieléctrica em função da constante dieléctrica (gráficos Cole-Cole) revelaram que as amostras não estão em concordância com o modelo de Debye e logo não se conseguiu obter qualquer resultado quanto a efeitos de relaxação. No entanto é sugerido que se realizem outros estudos, sugeridos por outros autores, no sentido de identificar as relaxações do material.

Na caracterização magnética ambas as amostras revelaram que possuíam características ferrimagnéticas e uma magnetização inferior ao “bulk” como era esperado dado o tamanho das partículas calculado através das técnicas de caracterização estrutural. Este facto deveu-se ao tamanho das cristalites nas amostras que influenciou a magnetização das amostras porque quanto menor o tamanho das partículas menor a magnetização. Verificou-se ainda nas curvas de histerese que a magnetização de saturação e magnetização remanescente decrescia com o aumento de temperatura para as duas amostras.

O campo coercivo desceu ligeiramente ao longo da temperatura nas amostras. Na amostra 2 obteve-se valores muito baixos para o campo coercivo e para a magnetização remanescente que se aproximam bastante do tipo de magnetização superparamagnético.

Nos resultados obtidos para a magnetização em função da temperatura com arrefecimento na presença de campo magnético (FC) e sem a presença de campo magnético (ZFC) obteve-se em ambas as amostras valores mais elevados de magnetização para as amostras com tratamento térmico no microondas. A temperatura de bloqueio situa-se pouco abaixo da temperatura ambiente onde os momentos magnéticos estão bloqueados e um possível comportamento superparamagnético não foi observado tanto pelo cancelamento se dar no limite de observação dos gráficos assim como pela existência de magnetização remanescente e campo coercivo. Verifica-se que nas amostras que à temperatura de cerca de 130K onde atinge o valor máximo de magnetização em ZFC que corresponde ao início do valor máximo obtido em FC estes resultados levam a crer que existe uma grande distribuição de partículas a esta temperatura com o cancelamento contínuo dos momentos magnéticos do material.

O método de sol-gel por autocombustão revelou ser um método eficaz, fácil de utilizar e capaz de transmitir controlo sobre o material. Embora não se tenha obtido uma ferrite de níquel de

fase única de NiFe_2O_4 , com as diferentes proporções de ácido cítrico e hidróxido de amónio utilizado nas amostras 1 e 2 verificou-se a capacidade deste método para controlar a preparação e posteriormente os resultados obtidos pelas caracterizações físicas realizadas neste trabalho.

Pelos resultados obtidos nas duas amostras pode-se concluir que o microondas é um dispositivo capaz de produzir ferrites de níquel com propriedades físicas bastante próximas de um tratamento térmico realizado num forno convencional. Este dispositivo revelou ser rápido e eficiente capaz de produzir partículas mais pequenas do que o forno. No entanto mostrou produzir alguns defeitos na estrutura cristalina dos materiais.

5.2 Trabalho Futuro

Após este trabalho é sugerido que se produzam mais amostras com outras proporções entre os precursores e o ácido cítrico e o hidróxido de amónio. Como se verificou o ácido cítrico e o PH tem influência nos resultados obtidos. Por isso é sugerido que se elaborem amostras com relações estequiométricas diferentes e verificar se é possível obter uma ferrite de fase única utilizando as mesmas condições para o tratamento térmico realizado neste trabalho.

Seria também interessante realizar mais estudos nos tratamentos térmicos, isto é, utilizar os mesmos dispositivos mas realizando numa gama de temperaturas desde os 700°C até 1000°C , para verificar de que forma influência a cristalização das amostras e para verificar se consegue remover a fase correspondente ao trióxido de ferro mantendo as mesmas condições de preparação das amostras. Um estudo mais aprofundado sobre o microondas também poderia ser útil para a compreensão dos fenómenos físicos por trás da não uniformidade de distribuição de calor neste dispositivo.

Dado que não se obteve um comportamento superparamagnético nas amostras preparadas, seria interessante desenvolver as mesmas caracterizações magnéticas efectuadas mas a temperaturas superiores a 300K de modo a verificar se realmente as amostras possuem um comportamento superparamagnético. De modo a completar a caracterização magnética seria também interessante estudar os efeitos de indução magnética nestes materiais.

Para compreender melhor os efeitos à nano escala também se propõe a utilização de técnicas de microscopia, tais como, a de força atómica (AFM), electrónica de varrimento (SEM) e electrónica de transmissão (TEM).

6 Referências Bibliográficas

- A. Pradeep P. Priyadharsini, G. Chandrasekaran** Production of single phase nano size NiFe₂O₄ particles using sol-gel auto combustion route by optimizing the preparation conditions [Artigo] // Materials Chemistry and Physics . - 2008. - Vol. 112. - pp. 572–576.
- Anderson Dias Nelcy Della Santana Mohallem and Roberto Luiz Moreira** Dielectric Properties of Hydrothermal Nickel-Zinc Ferrites [Artigo] // J. Phys. III France. - Belo Horizonte, MG, Brazil : [s.n.], 1996. - Vol. 6. - pp. 843-852.
- Dong-Hwang Chen Xin-Rong He** Synthesis of nickel ferrite nanoparticles by sol-gel method [Artigo] // Materials Research Bulletin. - 2001. - 36. - Vols. 1369 –1377.
- E. Manova T. Tsoncheva, D. Paneva, J.L. Rehspringer, K. Tenchev, I. Mitov, L. Petrov** Synthesis, characterization and catalytic properties of nanodimensional nickel ferrite/silica composites [Artigo] // Applied Catalysis A: General. - 2007. - 1. - Vol. 317. - pp. 34-42.
- Geerts Wilhelmus J.** Biaxial Magneto-Optical Kerr Magnetometer [Online] // Physics Department Southwest Texas State University. - 5 de Junho de 2001. - 16 de Novembro de 2009. - <http://uweb.txstate.edu/~WG06/manuals/kerrtracer/hysteresis.htm>.
- Goldman Alex** Modern Ferrite Technology [Livro]. - Pittsburgh : Springer Science, 2006. - 2nd Edition.
- Gyeongsang National Univ. Dept. of Inorganic Materials Eng.** Inorganic Lectures [Online] // Gyeongsang National Univ.. - Maio de 18 de 2001. - 18 de November de 2009. - <http://super.gsnu.ac.kr/lecture/inorganic/spinel.html>.
- I. W. Modder E. Schoonderwaldt, G. F. Zhou, H. Bakker** Magnetic properties of mechanically alloyed Co-Cu [Jornal] // Physica B: Condensed Matter 4. - 4 de Janeiro de 1998. - Vol. 245. - pp. 363-375.
- J. Azadmanjiri S.A. Seyyed Ebrahimi, H.K. Salehani** Magnetic properties of nanosize NiFe₂O₄ particles [Jornal] // Ceramics International . - 2007. - Vol. 33. - pp. 1623–1625.
- J. Ross Macdonald Evgenij Barsoukov** Impedance Spectroscopy [Livro]. - Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, Inc., 2005. - p. 38.
- John Jacob M Abdul Khadar, Anil Lonappan and K T Mathew** Microwave dielectric properties of nanostructured nickel ferrite [Jornal] // Bull. Mater. Sci. 6. - 2008. - Vol. 31. - pp. 847–851.
- Kuphaldt Tony R.** Lesson in Electric Circuits [Online] // ibiblio. - 25 de Julho de 2007. - 17 de Novembro de 2009. - http://www.ibiblio.org/kuphaldt/electricCircuits/AC/AC_4.html.

Livia Bandici Teodor Leuca, Paula Alexandra Palade Some Aspects Regarding the Optimization of the Electromagnetic Field Propagation in Microwave Structures [Artigo]. - Oradea, Romania : [s.n.], 2008.

M. G. Tsangaris G. C. Psarras, N. Kouloumbi Electric modulus and interfacial polarization in composite polymeric systems [Jornal] // Journal of Materials Science. - 1998. - Vol. 33. - pp. 2027-2037.

M.R. Barati S.A. Seyyed Ebrahimi, A. Badiei The role of surfactant in synthesis of magnetic nanocrystalline powder of NiFe₂O₄ by [Artigo] // Journal of non-crystalline solids. - 2008. - 354.

Manish Srivastava S. Chaubey, Animesh K. Ojha Investigation on size dependent structural and magnetic behavior of nickel ferrite nanoparticles prepared by sol-gel and hydrothermal methods [Artigo] // Materials Chemistry and Physics. - 2009.

Mathew Georgea Asha Mary John, Swapna S. Nair, P.A. Joy, M.R. Anantharaman Finite size effects on the structural and magnetic properties of sol-gel synthesized NiFe₂O₄ powders [Artigo] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 2006. - pp. 190-195.

Nutan Gupta A. Verma, Subhash C. Kashyap, D.C. Dube Microstructural, dielectric and magnetic behavior of spin-deposited nanocrystalline nickel-zinc ferrite thin films for microwave applications [Artigo] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 2007. - 1. - Vol. 308. - pp. 137-142.

R. H. Kodama A. E. Berkowitz, E. J. McNiff, S. Foner Surface spin disorder in NiFe₂O₄ nanoparticles [Artigo] // Phys. Rev. Lett.. - 1996. - Vol. 77. - p. 394.

R. Vadivambal D. S. Jayas Non-uniform Temperature Distribution During Microwave Heating of Food Materials—A Review [Jornal] // Food and Bioprocess Technology. - Manitoba, Canada : [s.n.], 2008.

Rakesh Malik S. Annapoorni,1,a Subhalakshmi Lamba, Parmanand Sharma, and Akihisa Inoue Competing magnetic interactions in nickel ferrite nanoparticle clusters: Role of magnetic interactions [Jornal] // J. Appl. Phys. . - 2008. - p. 104.

Schaller Schaller Electronics SA 272 272 [Online] // Schaller Electronics. - 2006. - 28 de Novembro de 2009. - <http://schaller-electronic.com/hp135080/SA-272.htm?ITServ=CY1759e0d0X125459a2140X239f>.

Seema Prasad N.S. Gajbhiye Magnetic studies of nanosized nickel ferrite particles synthesized by the citrate precursor technique [Artigo] // Journal of Alloys and Compounds. - 1996. - 265. - pp. 87-92.

Sonali L. Darshane S.S. Suryavanshi, I.S. Mulla Nanostructured nickel ferrite: A liquid petroleum gas sensor [Artigo] // Ceramics International. - 2008. - 35. - pp. 1793–1797.

Swapna S Nair Asha Mary John, P A Joy, M R Anantharaman, Mathew George Structural, magnetic and electrical properties of the sol-gel prepared $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ fine particles [Artigo] // J. Phys. D: Appl. Phys.. - 2006. - Vol. 39. - pp. 900-910.

T. Giannakopoulou L. Kompotiatis, A. Kontogeorgakos, G. Kordas Microwave behavior of ferrites prepared via sol-gel method [Jornal]. - Attiki, Greece : Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2002. - Vol. 246. - pp. 360-365.

X. Li a Y.J. Wei, H. Ehrenberg, D.L. Liu, S.Y. Zhan, C.Z. Wang, G. Chen, X-ray diffraction and Raman scattering studies of Li^+ / e^- -extracted [Artigo] // Journal of Alloys and Compounds. - 2009. - Vol. 471. - pp. 26-28.