



**UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ**

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Valdecir Biondo

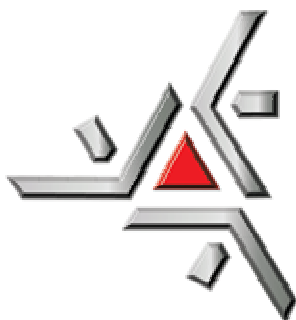
Caracterização Estrutural e Magnética do Sistema



Submetido à Moagem de Alta Energia

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior

Maringá – 2005

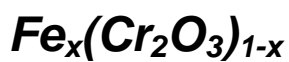


**UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ**

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Valdecir Biondo

Caracterização Estrutural e Magnética do Sistema



Submetido à Moagem de Alta Energia

Dissertação apresentada para obtenção
do título de Mestre em Física pela
Universidade Estadual de Maringá.

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior

Maringá – 2005

RESUMO

O sistema $\text{Fe}_x(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{1-x}$ foi processado mecanicamente em um moinho de bolas de alta energia, no intervalo de composições nominais de $0,10 \leq x \leq 0,80$. As amostras moídas foram tratadas termicamente em atmosferas inerte (argônio) e redutora (hidrogênio), objetivando investigar a formação de compostos ou óxidos de ferro-cromo. Os materiais produzidos foram caracterizados por difratometria de raios-X, espectroscopia Mössbauer e magnetização. Para as amostras como-moídas, os resultados revelaram a formação de uma fase espinélio nanoestruturada do tipo $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_{2+x}\text{O}_{4-y}$, a presença de uma liga de Fe-Cr e de precursores não consumidos. Para as amostras tratadas em atmosfera inerte, verificou-se a formação de cromita (FeCr_2O_4) e a recristalização dos precursores. Aquelas reduzidas em hidrogênio revelaram retenção da liga de Fe-Cr além, novamente, do ferro metálico e do óxido de cromo. Todas as amostras preparadas com $x = 0,10$ apresentaram anisotropia de troca, especialmente aquela submetida ao tratamento em argônio, com um campo de *exchange bias* de $\approx 1,6$ kOe.

ABSTRACT

The $\text{Fe}_x(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{1-x}$ system was mechanically processed in a high-energy ball mill, for $0.10 \leq x \leq 0.80$. Aiming to investigate the formation of iron-chromium oxides and compounds, the milled samples were, further, thermal annealed in inert (argon) and reducing (hydrogen) atmosphere. The as-milled or annealed products were characterized by X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy and magnetization. As-milled samples showed the formation of $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_{2+x}\text{O}_{4-x}$ nanostructured spinel phase, Fe-Cr alloy, and the presence of non-exhausted precursors. For the samples annealed in inert atmosphere, the chromite (FeCr_2O_4) formation and the recrystallization of the precursors is verified. The hydrogen treated samples, revealed the Fe-Cr alloy besides metallic iron (α -Fe) and Cr_2O_3 . All the $x = 0.10$ samples showed exchange bias, specially that one submitted to argon treatment to which the field is nearly 1.6 kOe.

“Não podemos esquecer que quando o rádio foi descoberto, ninguém sabia que ele seria útil em hospitais. Era um trabalho de ciência pura, e isso é prova de que um trabalho científico não deve ser avaliado do ponto de vista de sua utilidade direta. Ele precisa ser feito por si só, pela beleza da ciência”.

Marie Curie, (1867 - 1934)

Agradecimentos

Ao Professor Andrea, pela orientação segura e incansável disposição para ensinar;

À Professora Suzana, por sempre estar presente;

A minha família, pelo apoio incondicional aos estudos;

Aos colegas do Laboratório de Espectroscopia Mössbauer, pela amizade e pelo auxílio em uma infinidade de momentos;

Aos colegas de graduação, pelo companheirismo ao longo de tantos anos;

Aos funcionários da secretaria do DFI e do mestrado, pelo empréstimo de equipamentos e pela simpatia.

Sumário

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Introdução e Justificativa do Trabalho | 1 |
| 2 | Revisão Bibliográfica | 5 |
| 2.1 | Moagem de Alta Energia em Moinho de Bolas..... | 5 |
| 2.2 | <i>Exchange Bias</i> | 17 |
| 2.3 | Sistemas Compostos Fe-Cr-O..... | 24 |
| 2.3.1 | Propriedades dos Precursores..... | 24 |
| 2.3.2 | Sistemas Fe – Cr..... | 26 |
| 2.3.3 | Óxidos de Ferro – Cromo..... | 31 |
| 3 | O Efeito Mössbauer | 46 |
| 3.1 | Emissão e “Absorção Ressonante Nuclear”..... | 46 |
| 3.2 | O Efeito Mössbauer..... | 51 |
| 3.2.1 | A Descoberta do Efeito..... | 51 |
| 3.2.2 | O Fator <i>f</i> | 51 |
| 3.2.3 | Considerações Experimentais..... | 54 |
| 3.3 | Interações Hiperfinas..... | 56 |
| 3.3.1 | Interações Eletrostáticas..... | 56 |
| 3.3.2 | Deslocamento Isomérico (δ)..... | 58 |
| 3.3.3 | Desdobramento Quadrupolar (ΔE_Q)..... | 60 |
| 3.3.4 | A Interação Magnética Hiperfina..... | 64 |
| 3.3.5 | Interação Magnética e Desdobramento Quadrupolar Combinados | 67 |
| 4 | Descrição Experimental | 69 |
| 4.1 | Preparação das Amostras..... | 70 |
| 4.1.1 | Moagem de Alta Energia..... | 70 |
| 4.1.2 | Tratamento Térmico..... | 72 |
| 4.1.3 | Fusão a Arco..... | 73 |
| 4.2 | Técnicas de Medida..... | 74 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 5 | Resultados | 76 |
| 5.1 | Amostras Como-Moídas..... | 77 |
| 5.2 | Amostras Moídas e Tratadas Termicamente..... | 84 |
| 5.2.1 | Atmosfera Inerte..... | 84 |
| 5.2.2 | Atmosfera Redutora..... | 92 |
| 6 | Análise e Discussão Dos Resultados | 100 |
| 6.1 | Amostras Como-Moídas..... | 100 |
| 6.2 | Amostras Moídas e Tratadas em Atmosfera Inerte..... | 106 |
| 6.3 | Amostras Moídas e Tratadas em Atmosfera Redutora..... | 110 |
| 6.4 | Medidas Magnéticas..... | 112 |
| 6.4.1 | Amostras Como-Moídas..... | 112 |
| 6.4.2 | Amostras Moídas e Tratadas Termicamente em Atm. Inerte..... | 114 |
| 6.4.3 | Amostras Moídas e Tratadas Termicamente em Atm. Redutora.... | 117 |
| 6.4.4 | <i>Exchange Bias</i> | 118 |
| 7 | Conclusões | 121 |
| | Bibliografia | 122 |

Lista de Abreviaturas

| | |
|-----------------------|---|
| AFM | Antiferromagnético |
| B_{hf} | Campo Hiperfino Magnético |
| DIST | Distribuição |
| EB | <i>Exchange Bias</i> |
| EM | Espectroscopia Mössbauer |
| FM | Ferromagnético |
| H | Campo Magnético Aplicado |
| H_C | Campo Coercivo |
| H_E | Campo de <i>Exchange Bias</i> |
| H_{FC} | Campo de Resfriamento |
| IS | <i>Isomer Shift</i> (Deslocamento Isomérico - δ) |
| M_R | Magnetização Remanente |
| M_S | Magnetização de Saturação |
| MT | Metal de Transição |
| QS | <i>Quadrupole Splitting</i> (Desdobramento Quadrupolar - ΔE_Q) |
| RMEP | Razão Massa das Esferas/Massa dos Pés |
| T | Temperatura |
| TA | Temperatura Ambiente |
| T_c | Temperatura de Curie |
| TEM | <i>Transmission Electron Microscopy</i> |
| T_n | Temperatura de Néel |

Lista de Símbolos

| | |
|--------------------------------|--|
| K_B | Constante de Boltzmann |
| Γ | Largura de Linha |
| δ | Deslocamento Isomérico (<i>Isomer Shift</i> -IS) |
| ΔE_q | Desdobramento Quadrupolar (<i>Quadrupole Splitting</i> –QS) |
| μ_B | Magnéton de Bohr |
| ϕ_D | Temperatura de Debye |

Lista de Figuras

| | | |
|--------------------|--|-----------|
| Figura 2.1 | Ilustração de uma colisão bola-pó-bola durante um processo de moagem de alta energia | 6 |
| Figura 2.2 | Evolução da microestrutura dos pós no processamento por moagem..... | 6 |
| Figura 2.3 | Aspecto final típico de uma partícula com estrutura lamelar produzida.... por moagem, em uma combinação do tipo dúctil-dúctil | 8 |
| Figura 2.4 | Partículas duras de Si incorporadas na matriz menos dura Ge, em 12..... horas de moagem | 9 |
| Figura 2.5 | Distribuição de tamanho das partículas em função do tempo de moagem.. para a liga Ta-Ni | 11 |
| Figura 2.6 | (a) Moinho vibratório SPEX; (b) Frasco e acessórios de moagem..... | 13 |
| Figura 2.7 | Moinho planetário e dinâmica da moagem..... | 14 |
| Figura 2.8 | (a) Aparelho de moagem <i>attritor</i> , Modelo <i>I-S</i> ; (b) Montagem do frasco... de moagem, preenchido por bolas de aço | 14 |
| Figura 2.9 | (a) Moinho <i>canhão de bolas</i> marca <i>drummil</i> ; (b) Ilustração da ação de.... moer da câmara de moagem | 15 |
| Figura 2.10 | Um aparelho de moagem <i>simoloyer</i> [®] em funcionamento..... | 16 |
| Figura 2.11 | (a) Célula unitária do ferro; (b) Célula unitária do antiferromagnético..... FeF ₂ (c) Curva de histerese do ferro | 17 |
| Figura 2.12 | Curva de histerese apresentando <i>exchange bias</i> para o sistema..... particulado Co-CoO, medida a 77 K | 18 |
| Figura 2.13 | Acoplamento FM-AFM levando a uma curva de histerese com o..... deslocamento característico do fenômeno <i>exchange bias</i> | 18 |
| Figura 2.14 | Dependência do efeito de <i>exchange bias</i> em função do raio médio (nm),.. em nanopartículas de ferro revestidos por uma camada do antiferromagnético FeO | 19 |
| Figura 2.15 | Curva de histerese (a) de um material sem acoplamento de troca..... FM-AFM, e (b) apresentando o acoplamento, onde se pode ver tanto o deslocamento H_E , como o aumento do campo coercivo (H_C) | 20 |
| Figura 2.16 | Torque de magnetização no acoplamento FM-AFM, em $T < T_N$ | 22 |
| Figura 2.17 | Diagrama esquemático da configuração de <i>spin</i> numa interface FM-AFM em diferentes estágios da curva de histerese, num acoplamento de troca | 23 |
| Figura 2.18 | (a) Diagrama de equilíbrio de fases isotérmico e (b) diagrama de..... pressão de oxigênio do sistema Fe-Cr-O, ambos a 1300 °C | 24 |
| Figura 2.19 | Diagrama de equilíbrio de fases Cr-O..... | 26 |
| Figura 2.20 | Diagrama de fases de equilíbrio da liga Fe-Cr..... | 27 |
| Figura 2.21 | (a) Espectros Mössbauer (TA) para Cr _{0.80} Fe _{0.20} , em diferentes tempos de moagem e (b) contribuição magnética em função do tempo de moagem | 28 |
| Figura 2.22 | Espectros Mössbauer de partículas de Fe-Cr volumétricas..... | 29 |
| Figura 2.23 | Espectros Mössbauer de nanopartículas de Fe-Cr com ~27 nm tamanho.. | 29 |
| | Espectro Mössbauer de nanopartículas de ferro puro mais ferro óxido,..... | 30 |

| | | |
|--------------------|---|-----------|
| Figura 2.24 | com diâmetro de 9,6 nm, medidas a (a) 4,2 K, (b) 85 K e (c) 300 K | |
| Figura 2.25 | (a) Parâmetros de rede e (b) campo hiperfino magnético da solução..... | 32 |
| | sólida (Fe,Cr) ₂ O ₃ , ambos em função da concentração, Cr/(Cr+Fe) | |
| Figura 2.26 | Diagrama de fases magnético do sistema Fe _{2-2x} Cr _{2x} O ₃ | 32 |
| Figura 2.27 | (a) Espectros Mössbauer (TA) para (Fe _x Cr _{1-x}) ₂ O ₃ , (b) Espectros..... | 33 |
| | Mössbauer para amostra B1, (Fe _{0,2} Cr _{0,8}) ₂ O ₃ , em diferentes temperaturas | |
| Figura 2.28 | Campo hiperfino magnético da solução sólida (Fe,Cr) ₂ O ₃ moídas e..... | 34 |
| | tratadas termicamente a (a) 623 K e (b) 723 K | |
| Figura 2.29 | Representação da estrutura de um espinélio..... | 35 |
| Figura 2.30 | Arranjo de spins no ferrimagnetismo..... | 37 |
| Figura 2.31 | Minério de cromita..... | 38 |
| Figura 2.32 | Diagramas estrutural de fases FeO-Cr ₂ O ₃ | 38 |
| Figura 2.33 | Diagramas (a) estrutural e (b) magnético para o sistema Fe _{1+x} Cr _{2-x} O ₄ | 39 |
| Figura 2.34 | Espectros Mössbauer para a cromita a várias temperaturas..... | 40 |
| Figura 2.35 | (a) Espectros Mössbauer para FeCr ₂ O ₄ e Fe _{1,5} Cr _{1,5} O ₄ , (b) para | 41 |
| | Fe ₂ CrO ₄ e (c) Fe _{2,5} Cr _{0,5} O ₄ e Fe ₃ O ₄ . (d) Distribuição dos cátions nos sítios em função da concentração | |
| Figura 2.36 | Medidas de magnetização da amostra Fe _x (Mn ₂ O ₃) _{1-x} : (a) Curvas de..... | 43 |
| | histerese magnética e (b) magnetização a 10 kOe | |
| Figura 2.37 | Espectros Mössbauer do sistema Fe _x (Al ₂ O ₃) _{1-x} submetido à moagem..... | 44 |
| Figura 2.38 | (a) Microfotografia (TEM) das nanopartículas de Fe embebidas em..... | 45 |
| | uma matriz de Cr ₂ O ₃ ; (b) Dependência do campo de <i>exchange bias</i> (H _E) com a temperatura | |
| Figura 3.1 | Absorção nuclear ressonante de um fóton gama..... | 46 |
| Figura 3.2 | <i>I(E)</i> como função da energia de transição | 47 |
| Figura 3.3 | Emissão nuclear de um fóton γ por núcleo pertencente a um átomo livre.. | 48 |
| Figura 3.4 | Efeito do recuo nas linhas de emissão e absorção de átomos livres..... | 49 |
| Figura 3.5 | Alargamento e superposição das linhas de emissão e absorção devido..... | 50 |
| | à distribuição de velocidades, resultante do movimento térmico | |
| Figura 3.6 | Arranjo experimental simplificado da espectroscopia Mössbauer, na..... | 54 |
| | geometria de transmissão | |
| Figura 3.7 | (a) Desvio dos níveis energéticos, diferentes para o estado excitado e..... | 60 |
| | fundamental; (b) deslocamento isomérico em um espectro Mössbauer | |
| Figura 3.8 | Efeito nos níveis nucleares do deslocamento isomérico e do..... | 63 |
| | desdobramento quadrupolar do ⁵⁷ Fe, e os espectros resultantes | |
| Figura 3.9 | Níveis nucleares desdobrados devido à interação hiperfina magnética..... | 66 |
| | (efeito Zeeman nuclear) no ⁵⁷ Fe e o espectro Mössbauer resultante | |
| Figura 3.10 | Interação magnética (efeito Zeeman) no ⁵⁷ Fe, somada à interação..... | 67 |
| | quadrupolar. Os espectros Mössbauer resultantes são mostrados | |
| Figura 4.1 | Diagrama dos procedimentos experimentais conduzidos neste trabalho.... | 69 |
| Figura 4.2 | Moinho de bolas utilizado (marca Fritsch, modelo Pulverisette 6)..... | 71 |
| Figura 4.3 | Montagem experimental do sistema de tratamento térmico empregado..... | 72 |

| | | |
|--------------------|--|------------|
| Figura 4.4 | Desenho esquemático do forno a arco..... | 73 |
| Figura 4.5 | Montagem experimental utilizada para medidas Mössbauer em baixas.... temperaturas | 75 |
| Figura 5.1 | Difratogramas de raios-X das amostras como-moídas..... | 77 |
| Figura 5.2 | Espectros Mössbauer das amostras como-moídas..... | 79 |
| Figura 5.3 | Curvas de histerese magnética das amostras como-moídas, tomadas à..... temperatura ambiente | 83 |
| Figura 5.4 | Curvas de histerese magnética da amostra como-moída, $x = 0,10$,..... obtidas em temperaturas reduzidas sob campo de resfriamento (H_{FC}) | 84 |
| Figura 5.5 | Difratogramas de raios-X das amostras moídas e tratadas..... termicamente em atmosfera inerte | 85 |
| Figura 5.6 | Espectros Mössbauer das amostras moídas e tratadas termicamente em.... atmosfera inerte | 87 |
| Figura 5.7 | Difratograma de raios-X e espectro Mössbauer da amostra fabricada..... no forno a arco | 89 |
| Figura 5.8 | Curvas de histerese magnética (TA) das amostras moídas e tratadas..... termicamente em atmosfera inerte | 91 |
| Figura 5.9 | Curvas de histerese magnética da amostra moída e tratada..... termicamente em atmosfera inerte, obtida em temperatura reduzida, sob campo de resfriamento H_{FC} | 92 |
| Figura 5.10 | Difratogramas de raios-X das amostras moídas e tratadas..... termicamente em atmosfera redutora | 93 |
| Figura 5.11 | Espectros Mössbauer das amostras moídas e tratadas termicamente em.... atmosfera redutora | 95 |
| Figura 5.12 | Curvas de histerese magnética (TA) das amostras moídas e tratadas..... termicamente em atmosfera redutora | 98 |
| Figura 5.13 | Curvas de histerese magnética da amostra moída e tratada..... termicamente em atmosfera redutora ($x = 0,10$), obtidas em baixas temperaturas sob campo de resfriamento H_{FC} de 5 T | 99 |
| Figura 6.1 | Áreas subespectrais Mössbauer das fases formadas na moagem..... | 106 |
| Figura 6.2 | (a) Deslocamento isomérico do dubleto e (b) áreas subespectrais do..... dubleto (Fe^{3+}) e do singleto (Fe^{2+}), ambos pela concentração x , para as amostras moídas e tratadas termicamente em atmosfera inerte | 108 |
| Figura 6.3 | Áreas subespectrais do espinélio <i>versus</i> concentração – amostras..... somente moídas e moídas e tratadas termicamente (atmosfera inerte) | 110 |
| Figura 6.4 | Áreas subespectrais <i>versus</i> concentração das amostras tratadas..... termicamente em atmosfera redutora | 112 |
| Figura 6.5 | Gráfico da magnetização 12,5 kOe (eixo direito) e das fases..... magnéticas Mössbauer (eixo esquerdo) <i>versus</i> concentração para as amostras como-moídas | 113 |
| Figura 6.6 | Magnetização remanente (a) e campo coercitivo (b) em função da..... concentração nominal das amostras como-moídas | 114 |
| Figura 6.7 | Magnetização 12,5 kOe, (eixo direito) e área Mössbauer da fase..... magnética (eixo esquerdo) <i>versus</i> concentração inicial para as amostras moídas e tratadas em atmosfera inerte | 115 |

| | | |
|--------------------|--|------------|
| Figura 6.8 | Magnetização remanente (a) e campo coercitivo (b), em função da..... | 116 |
| | concentração nominal x, para as amostras moídas e tratadas termicamente em atmosfera inerte | |
| Figura 6.9 | Magnetização (12,5 kOe, eixo direito) e fases magnéticas (Mössbauer,.... eixo esquerdo) <i>versus</i> concentração para as amostras moídas e tratadas em atmosfera redutora | 117 |
| Figura 6.10 | (a) Gráfico da magnetização remanente e (b) do campo coercitivo,..... ambos em função da concentração nominal para as amostras moídas e tratadas termicamente em atmosfera redutor | 118 |

Lista de Tabelas

| | | |
|-------------------|--|------------|
| Tabela 1.1 | Trabalhos publicados sobre o sistema Fe-Cr-O..... | 3 |
| Tabela 2.1 | Importantes marcos no desenvolvimento da moagem de alta energia..... | 5 |
| Tabela 2.2 | Parâmetros importantes dos materiais relacionados a este trabalho..... | 25 |
| Tabela 4.1 | Precusores e gases utilizados na preparação das amostras..... | 70 |
| Tabela 4.2 | Parâmetros de moagem..... | 71 |
| Tabela 5.1 | Arquivos do JCPDS utilizados na identificação das fases nos..... difratogramas de raios-X | 76 |
| Tabela 5.2 | Parâmetros hiperfinos das amostras como-moídas..... | 82 |
| Tabela 5.3 | Parâmetros de magnetização (TA) das amostras como-moídas..... | 83 |
| Tabela 5.4 | Parâmetros hiperfinos das amostras moídas e tratadas termicamente..... em atmosfera inerte | 89 |
| Tabela 5.5 | Parâmetros de magnetização das amostras moídas e tratadas..... termicamente em atmosfera inerte | 91 |
| Tabela 5.6 | Parâmetros hiperfinos das amostras moídas e tratadas termicamente..... em atmosfera redutora | 97 |
| Tabela 5.7 | Parâmetros de magnetização (TA) das amostras moídas e tratadas..... termicamente em atmosfera redutora | 98 |
| Tabela 6.1 | Resultados obtidos para o campo de <i>exchange bias</i> | 119 |

1 Introdução e Justificativa do Trabalho

Atualmente, a pesquisa científica dirigida à obtenção de materiais com melhor desempenho e características diferenciadas tem se intensificado. A alta demanda por materiais mais resistentes mecanicamente e ao calor, mais fortes e leves, ou com propriedades magnéticas de interesse tecnológico levam ao desenvolvimento de ligas ou compostos cada vez mais avançados e/ou de custos mais baixos.

Nestas pesquisas, o processo utilizado na sintetização dos materiais é fator determinante para suas propriedades. Mudanças ou alterações significativas nas propriedades magnéticas, por exemplo, são percebidas quando se aplica diferentes rotinas de preparação. A temperatura de transição, parâmetros de magnetização (i.e., M_S , M_R ou H_C), a estrutura cristalina fina (por exemplo, a ocupação de sítios) ou, mesmo, a microestrutura dependem estritamente dos procedimentos de produção dos compostos investigados.

Com frequência, são utilizados métodos para se levar os materiais a uma condição fora do equilíbrio, tais como: solidificação rápida a partir da fase líquida (*melt quenching*), deposição de filmes amorfos por evaporação, processamento de superfícies via plasma e produção de ligas por ação mecânica ou moagem de alta energia. Todas estas técnicas têm como objetivo sintetizar materiais por ativação ou por resfriamento brusco [1,2]. A ativação implica conduzir o material para um estado metaestável por uma força externa dinâmica, em geral, através de fusão, evaporação, irradiação, aplicação de pressão ou através de energia mecânica por deformação plástica. Isto é feito, fundamentalmente, por dois motivos: (i) busca de propriedades não usuais em materiais metaestáveis, cristalinos ou amorfos; (ii) o controle das características e da estrutura de materiais constituídos inicialmente longe do equilíbrio e, na seqüência, estabilizados de forma controlada.

A moagem de alta energia em moinho de bolas é um dos tipos de processamento que mais tem crescido nos últimos anos, sendo uma técnica simples e que requer instrumental de baixo custo relativo. Este método de processamento permite preparar sistemas granulares, fases metaestáveis, compostos amorfos, etc, e, portanto, remete à pesquisa e produção de novos materiais. Outra característica da técnica é a redução do tamanho de partículas e/ou cristais precursores, podendo-se alcançar o tamanho nanométrico, ou nanoestruturação. Como

se sabe, materiais nanoestruturados apresentam um conjunto próprio de características e propriedades de alto interesse tecnológico e, atualmente, é um dos assuntos mais estudados e divulgados na Física de Materiais [2,3,4,5].

Neste sentido, várias combinações de precursores têm sido feitas com o objetivo de fabricar compostos novos ou conhecidos, ou então compósitos com microestrutura especial. Em primeiro lugar, estão os sistemas do tipo metal-metal (A-B), muito investigados com a intenção de preparar compostos intermetálicos cristalinos ou amorfos. Depois, vem os sistemas óxido-óxido ($A_2O_3-B_2O_3$ / $A_2O_3-BO_2$ / A_2O_3-BO), estudados principalmente quanto à possibilidade de formação de soluções sólidas estendidas ou de óxidos complexos [2]. Por fim, vêm os sistemas metal-óxido ($2A-B_2O_3$), frequentemente avaliados em função da capacidade de redução química do óxido pelo metal (A_2O_3-2B).

É dentro destas últimas duas linhas, envolvendo sistemas metal-óxido ou óxido-óxido, processados por moagem de alta energia em moinho de bolas, que um trabalho sistemático vem sendo desenvolvido pelo *Grupo de Materiais Especiais* do DFI/UEM já há alguns anos. A meta geral desta investigação é preparar e caracterizar compósitos metal-cerâmicos com novas propriedades magnéticas, estruturais e de transporte, e identificar as variáveis de síntese (mecânicas ou térmicas) que interferem diretamente no produto final obtido. Deste modo, o presente trabalho está inserido em um programa de pesquisa bastante amplo, onde já foram anteriormente estudados os sistemas $Fe_2O_3-Al_2O_3$, $Fe-Al_2O_3$, $Fe-Mn_2O_3$, $Fe-Bi_2O_3$, $Fe_2O_3-Bi_2O_3$, culminando em resultados novos e pioneiros [6,7,8,9].

A escolha do ferro metálico ou de seu óxido mais conhecido, Fe_2O_3 (Hematita), como parceiros de outros óxidos nos sistemas correntemente sob investigação deve-se ao fato de que a espectroscopia Mössbauer é uma técnica experimental disponível na UEM. Como se sabe, o ^{57}Fe é uma sonda nuclear extremamente útil na identificação de fases que contém ferro, além de dispor outras informações difíceis de se obter por outras técnicas.

Uma pesquisa bibliográfica realizada considerando trabalhos publicados indica que o sistema $Fe-Cr_2O_3$ não foi, até o momento, submetido a processamento por moagem de alta energia, possivelmente devido ao fato de ser composto por materiais cuja reação não é termodinamicamente favorável. Por outro lado, existe um claro interesse por parte dos pesquisadores por trabalhar com o sistema óxido-óxido $Fe_2O_3-Cr_2O_3$. Especialmente no sistema $Fe-Cr_2O_3$, processado sob qualquer método, a literatura apresenta um número

extremamente reduzido de trabalhos publicados, fato este que incentiva o estudo do referido sistema.

A título de exemplificação, foram dadas quatro entradas no *site* de pesquisa científica *Science Direct* [10], com os títulos “Fe–Cr₂O₃”, “Fe₂O₃–Cr₂O₃”, “Fe–Cr–O” e “Fe–Cr”, entre aspas para pesquisar a frase inteira. O resultado está na tabela 1.1. Não se criticou os documentos retornados.

| Entradas | Nº de trabalhos |
|--|------------------------|
| Fe – Cr₂O₃ | 1 |
| Fe – Cr – O | 12 |
| Fe₂O₃ – Cr₂O₃ | 56 |
| Fe – Cr | 1996 |

Tabela 1.1: Trabalhos publicados sobre o sistema Fe-Cr-O [10].

Não obstante, existe motivação de sobra para abordar especificamente este sistema. Uma possibilidade interessante é a produção de uma fase com estrutura de espinélio, *FeCr₂O₄*, conhecido pela denominação **cromita** (seção 2.3). A moagem de alta energia pode preparar o material precursor para a reação em tratamentos térmicos posteriores, aumentando a energia livre do sistema e conseqüentemente favorecendo o processo de difusão atômica dos elementos, facilitando ou possibilitando a formação da fase. Entre as muitas aplicações tecnológicas para este composto, pode-se citar sua utilização como pigmentos em tintas, em materiais refratários como formas para pisos cerâmicos, gravação e sensoriamento magnéticos, etc.

Outra possibilidade é a ocorrência do efeito de *exchange bias* (EB), pelo fato do sistema *Fe–Cr₂O₃* se compor de materiais FM–AFM, respectivamente. As aplicações tecnológicas de materiais que apresentem EB são várias, como o aumento da capacidade de armazenamento de dados de discos e fitas de gravação magnética, detecção e controle de variações em campos magnéticos, ou mesmo para melhorar as propriedades de ímãs permanentes. O único trabalho encontrado na literatura [11] e que envolve o composto *Fe–Cr₂O₃*, obtido por outros métodos que não a síntese mecânica, trata desta propriedade.

Assim, neste trabalho, foi investigado a moagem de alta energia do sistema $Fe-Cr_2O_3$, variando-se a quantidade relativa dos precursores. Todas as variáveis do processo de moagem foram mantidas constantes ao longo do procedimento de preparação de amostras. Por exemplo, estabeleceu-se um tempo de moagem fixo, considerado suficiente para se atingir um estado estacionário no produto final e foi utilizado um só tipo de vaso de moagem.

As amostras moídas foram tratadas termicamente em atmosferas inerte e redutora, objetivando verificar a evolução estrutural das mesmas e, em particular, buscando a formação de óxidos de ferro-cromo e de sistemas que, em potencial, pudessem apresentar o efeito de *exchange bias*. As amostras preparadas foram caracterizadas em todos os estágios da preparação por difratometria de raios-X, espectroscopia Mössbauer e magnetização.

Com a finalidade de dar subsídios ao leitor deste trabalho, no Capítulo 2 foi feita uma revisão bibliográfica, onde são apresentadas as propriedades e características pertinentes do sistema binário $Fe-Cr$ e de seus óxidos mistos ($Fe-Cr-O$), especialmente no que se refere ao espinélio de ferro-cromo. Compostos do tipo $Fe-MT_2O_3$ submetidos à moagem de alta energia são abordados, e o fenômeno de *exchange bias* é descrito sumariamente. Ainda neste capítulo, o processamento de materiais por moagem de alta energia é descrito em maiores detalhes.

Por ser a técnica de caracterização mais extensivamente utilizada neste trabalho, destinou-se o Capítulo 3 especificamente para a espectroscopia Mössbauer.

A descrição dos procedimentos experimentais e técnicas de preparação das amostras, bem como as especificações dos equipamentos utilizados nas caracterizações, são feitas no capítulo 4.

Os resultados experimentais obtidos são apresentados no Capítulo 5, classificados para cada tipo de amostra preparada (como-moída ou tratada termicamente) e por técnica de medida.

A análise e discussão dos resultados são desenvolvidas no Capítulo 6, também em seções particularizadas por tipo de amostra.

Finalmente, as principais conclusões referentes à pesquisa para o sistema $Fe_x(Cr_2O_3)_{1-x}$ aqui realizada, são sumarizadas no Capítulo 7.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Moagem de Alta Energia em Moinho de Bolas

A moagem de alta energia, internacionalmente conhecida como *high-energy ball-milling* (HEBM) ou *mechanical alloying* (MA) foi desenvolvida, no final da década de 1960, pela International Nickel Company (INCO), mas somente no início da década de 1980 houve um aumento do interesse na técnica como um método de processamento de fases fora do equilíbrio e, particularmente, devido à descoberta que ligas amorfas podem ser sintetizadas por moagem [12,13]. Alguns dos primeiros marcos relacionados ao desenvolvimento desta área estão sumarizados na tabela 2.1.

| | |
|---------|--|
| 1966 | Desenvolvimento de super-ligas de níquel |
| 1981 | Amorfização de intermetálicos |
| 1982 | Desordenamento de compostos ordenados |
| 1983 | Amorfização de mistura de pós |
| 1987/88 | Síntese de fases nanocristalinas |
| 1989 | Ocorrência de reações de deslocamento |
| 1989 | Síntese de fases quasicristalinas |

Tabela 2.1: Importantes marcos no desenvolvimento da moagem de alta energia [2].

A técnica consiste basicamente no processamento de materiais no estado sólido e na forma de pós, reunidos com esferas de aço ou outro material de alta dureza, inseridos dentro de um recipiente (vaso) em enérgico movimento. Por vibração ou rotação do vaso gera-se um número muito elevado de impactos que envolvem as esferas, as paredes do frasco e o pó. A cada impacto, um pouco de material é prensado e, deste modo, levado repetidamente à solda, fratura e ressolda de suas partículas, num intenso processo de transferência de energia que possibilita transformações estruturais de várias classes, como a nanoestruturação [2-6,11-23].

A facilidade com que materiais nanoestruturados podem ser sintetizados por moagem de alta energia é intensamente explorada para produzir materiais nanocristalinos [2,3,4,11]. No processo são introduzidas grandes deformações nas partículas como lacunas, deslocamentos e outros defeitos da estrutura cristalina, além do aumento da superfície dos

contornos de grãos. A presença de muitos defeitos estruturais aumenta a difusividade dos elementos solutos na matriz. Assim, a microestrutura refinada produzida diminui as distâncias percorridas pelos elementos de difusão. Eventualmente, uma pequena elevação local na temperatura durante a moagem ajuda a difusão, e, conseqüentemente, um processo de “reação” pode ter lugar entre os elementos constituintes. O mecanismo de quebra e solda de partículas está representado na figura 2.1, e a figura 2.2 ilustra as várias etapas deste processo. Como se verifica, o impacto gera deformação plástica e trituração. Portanto, se duas ou mais partículas são deformadas sobrepostas, podem se agregar por um mecanismo de solda a frio.

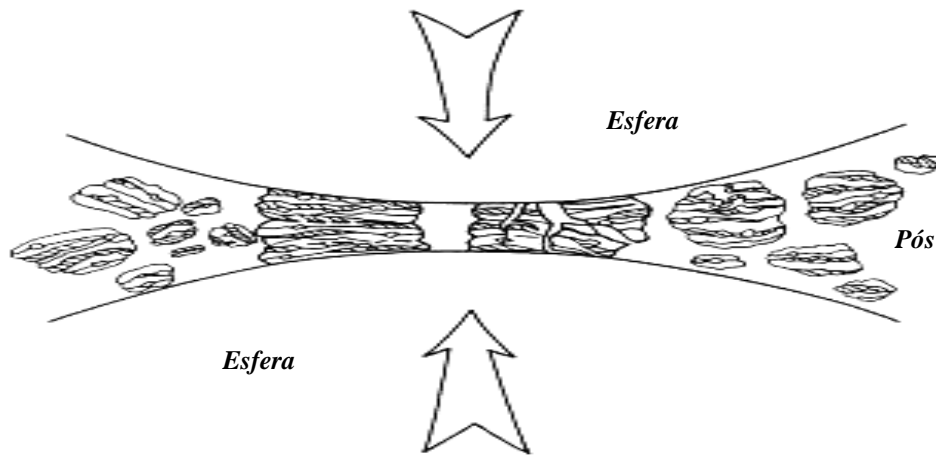


Figura 2.1: Ilustração de uma colisão bola-pó-bola durante um processo de moagem de alta energia [2].

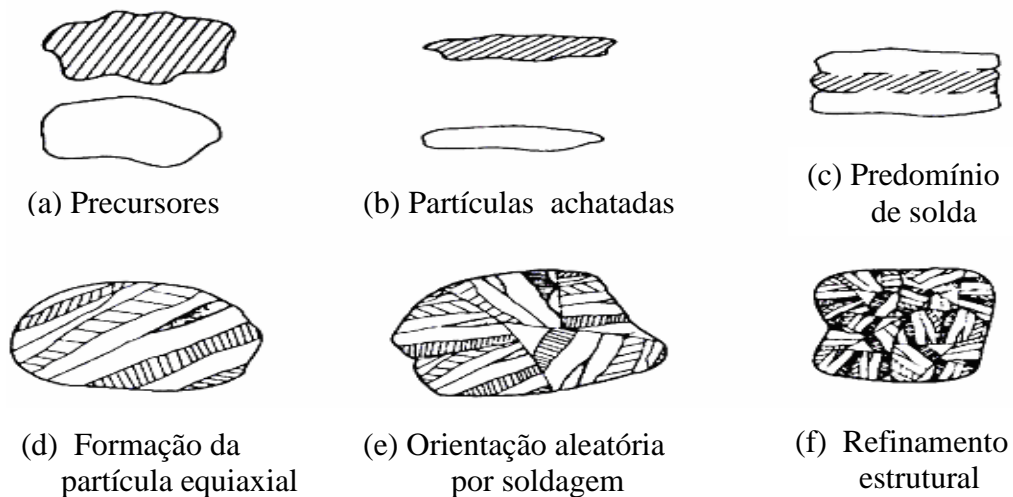


Figura 2.2: Evolução da microestrutura dos pós no processamento por moagem [21].

Num primeiro estágio, obtêm-se uma partícula que será maior do que as duas iniciais, se não houver quebra (fig. 2.2 (c e d)). Como a quebra inevitavelmente ocorre (fig. 2.2 (e)), forma-se um conjunto de partículas de diversos tamanhos e estruturas consistindo de combinações dos pós iniciais. Aproximadamente 1000 partículas podem ser aglutinadas em cada colisão, o que corresponde a uma massa de aproximadamente 0,2 mg [2].

Já num segundo estágio, com a repetição sistemática do processo de fratura-solda-fratura derivadas das colisões, as partículas são levadas a um trabalho de endurecimento (aumento do nº de contornos de grãos) e na quebra por fadiga do material.

Os fragmentos gerados por este processo podem continuar o processo de redução de tamanho na ausência de fortes forças de aglomeração. Neste ponto, a tendência para fratura predomina sobre a solda a frio. Devido aos impactos repetitivos, a fragmentação e a solda a frio se equilibram, com o tamanho médio das partículas atingindo um valor médio estável, ou seja, uma saturação com relação ao seu tamanho, fenômeno que é chamado de “limite de pulverização” [2,14]. Como o volume das partículas se estabiliza, mas o processo de deformação continua, o número de camadas em cada partícula aumenta continuamente. No final do processo obtêm-se partículas que apresentam uma estrutura refinada (fig. 2.2 (f)) e que obedecem a média das proporções dos pós inicialmente utilizados.

As matérias primas ou precursores empregados quanto ao comportamento frente o processamento mecânico em moinho de bolas, podem ser classificadas como: (a) *dúcteis*, que se deformam plasticamente com mais facilidade; (b) *frágeis*, que apresentam uma tendência maior para se partirem em pedaços menores do que a se deformarem. Assim, existem três possíveis combinações de materiais: (a) dúctil-dúctil, (b) dúctil-frágil e (c) frágil-frágil [2,14,18,22,23,24].

Na combinação *dúctil-dúctil*, há uma tendência maior para a solda dos materiais do que para a fratura, formando-se inicialmente uma estrutura laminar que aos poucos desaparece, resultando num material bastante homogêneo. Em geral, nos primeiros estágios de moagem as partículas tendem para a forma achatada e o tamanho delas aumenta. A solda a frio se processa de forma intensa e as micropartículas passam a ter uma microestrutura lamelar. Com a evolução do tempo de moagem, as partículas passam a apresentar um certo grau de endurecimento e, conseqüentemente, a fragilidade aumenta. Deste modo, passa a ocorrer fratura dos pós, levando a diversos tamanhos de partículas, que deixam a forma

achatada para adquirir formas mais equiaxiais. Avançando-se no processo de moagem, as fraturas aumentam e a estrutura lamelar, devido aos repetidos golpes recebidos, passa a ser torcida e enrolada aleatoriamente, sem uma direção preferencial, como mostra a figura 2.3.

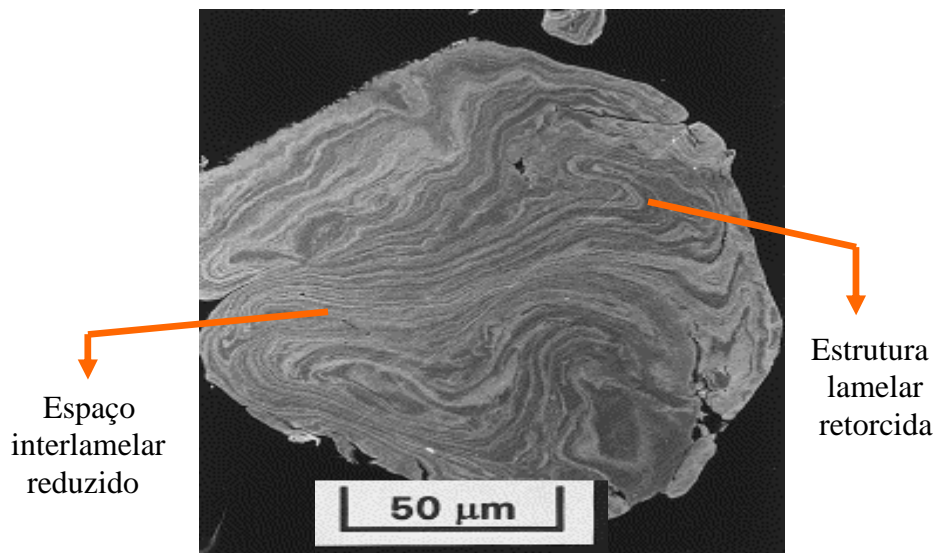


Figura 2.3: Aspecto final típico de uma partícula com estrutura lamelar produzida por moagem, em uma combinação do tipo dúctil-dúctil [2].

Nesta etapa o material se encontra num estado estacionário de processamento em relação ao tamanho, e devido à menor distância entre grãos fronteiros e espaços interlamelares, a ligação passa a ocorrer em nível atômico, podendo-se então obter soluções sólidas, intermetálicos e até fases amorfas. Segundo Benjamin [2], em sua pesquisa foi necessário o mínimo de 15% de material dúctil para que ocorresse a formação de ligas, pois, segundo ele, o processo de solda a frio normalmente só acontece se as partículas são dúcteis.

Já com a combinação *dúctil-frágil*, como foi visto, inicialmente as partículas dúcteis tomam a forma achatada, enquanto as frágeis são pulverizadas. Com o decorrer do processo de moagem, o material pulverizado tende a ser envolvido ou a ficar preso no espaço interlamelar das partículas dúcteis que foram achatadas, num processo de difusão bastante rápida que é favorecida pelo aquecimento inerente da técnica.

Com a continuidade do processo, o material dúctil atinge o estágio de endurecimento, deixando a tendência de laminação para ser também quebrado, pulverizado,

refinando-se assim a estrutura lamelar, o que leva a uma dispersão uniforme deste material na matriz metálica.

Finalmente, na combinação *frágil-frágil*, a princípio não seria possível a ocorrência de ligação neste tipo de arranjo de partículas, mas esta foi observada experimentalmente. No caso, por exemplo, de um sistema Si-Ge, as partículas de Si (mais duras) são envolvidas pela matriz Ge (menos dura), como está ilustrado na figura 2.4.

A explicação para este fato está em que, num primeiro estágio de moagem, as partículas de pó se fragmentam, sendo reduzidas continuamente, mas até um certo limite, em que as partículas pulverizadas se tornam muito finas, passando a se comportar como se fossem partículas dúcteis. Neste momento, onde a partícula “mais dura” é inserida no componente “menos duro”, o sistema se comporta exatamente como numa combinação dúctil-frágil.

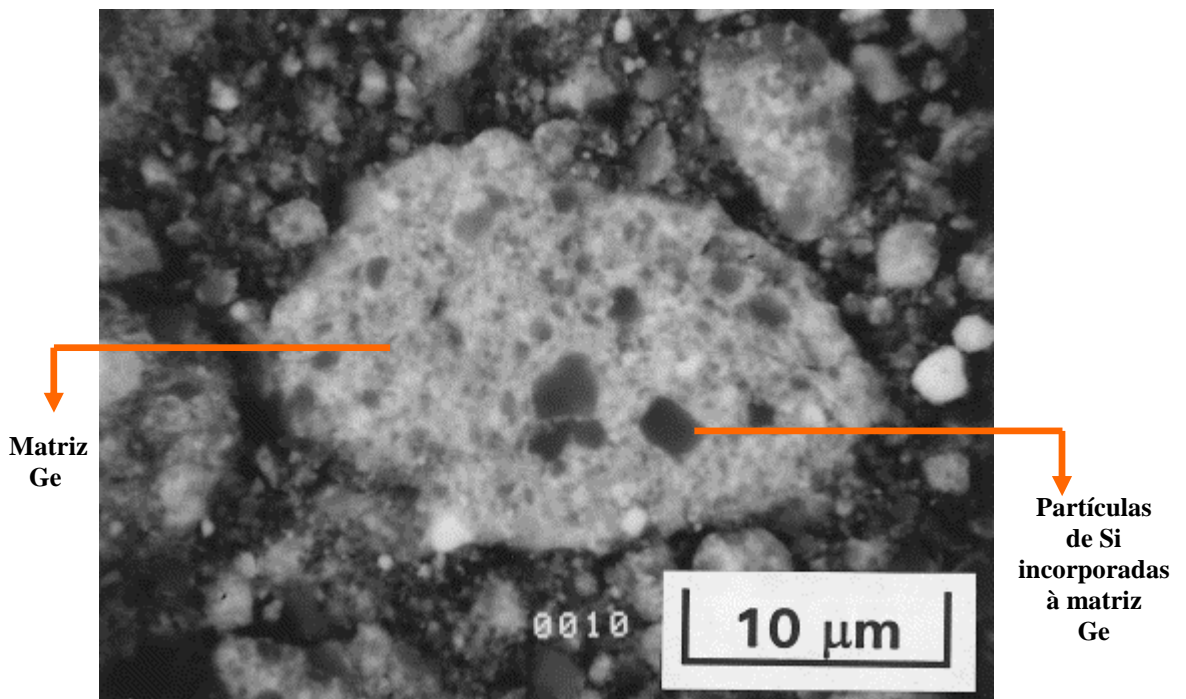


Figura 2.4: Partículas duras de Si incorporadas na matriz menos dura Ge, em 12 horas de moagem [2].

Além dos aspectos acima discutidos, vários são os parâmetros envolvidos no processo de moagem e que influem diretamente nas propriedades do produto final, tornando este um método de preparação complexo. [2,14,15,16,17,18]. A seguir, será feita uma breve discussão sobre os principais fatores que influenciam no processo de moagem.

i) Razão massa das esferas/massa dos pós

Este parâmetro interfere diretamente no tempo necessário para se alcançar os resultados requeridos [2,25]. Para uma carga de bolas muito baixa, a transferência de energia é pequena e, conseqüentemente, o tempo de moagem muito maior. Se for alta, a razão de transferência de energia é alta, podendo ocorrer aquecimento excessivo, o que pode alterar a constituição das fases formadas em razão da alta temperatura. Ordinariamente, utiliza-se uma RMEP baixa, por exemplo, 20/1 para moinhos de baixa capacidade como o planetário, e uma alta razão, por exemplo, 50/1, para os de alta capacidade como um *attritor*.

ii) Carga do vaso de moagem

Como regra geral, recomenda-se que o máximo preenchimento fique em torno de 50% da capacidade total do frasco de moagem. Se o volume de preenchimento for muito pequeno em relação ao tamanho do recipiente, a taxa de produção de material será muito baixa e a possibilidade de contaminação com o material do vaso aumenta. Por outro lado, se for muito alta, o pequeno espaço restringe o movimento das bolas e a transferência de energia é prejudicada, ou simplesmente deixa de ocorrer.

iii) Velocidade de rotação ou frequência de vibração

A relação da velocidade de rotação ou frequência de vibração com a energia do processo é direta, no sentido que este parâmetro determina a velocidade das esferas no interior do vaso de moagem, e conseqüentemente a intensidade do impacto e a energia recebida pelo material particulado. Este parâmetro depende do tipo de moinho utilizado, pois alguns aparelhos possuem uma velocidade crítica em que o movimento adequado das bolas pode não ocorrer. Além disso, altas velocidades podem levar a altas temperaturas. A literatura relata que o tamanho médio do cristal aumenta em moagens mais energéticas devido a uma recristalização mais dinâmica, e que fases diferentes são formadas dependendo da velocidade (intensidade) de moagem: baixa, média ou alta [24, 25].

iv) Tempo de moagem

Normalmente, o tempo de moagem é função dos outros parâmetros. Somente após conhecidos estes é que se pode determinar com exatidão o tempo ótimo de moagem para cada configuração. Este item se relaciona com a energia total transferida ao sistema e por isso é essencial para a completa obtenção das transformações desejadas no material submetido ao processo. De qualquer modo, tempos muito grandes de moagem devem ser evitados, pois desgastam o equipamento e podem levar à contaminação do material sob moagem devido à abrasão no interior do vaso. Por outro lado, tempos muito curtos exigem uma alta intensidade de moagem, e podem significar aquecimento excessivo do material e do equipamento. O gráfico da figura 2.5, e os *insets* com microfotografias de um exemplo real (quatro tempos diferentes) mostram com clareza a diminuição do tamanho de partículas enquanto se aumenta o tempo de moagem, mantendo os outros parâmetros fixos.

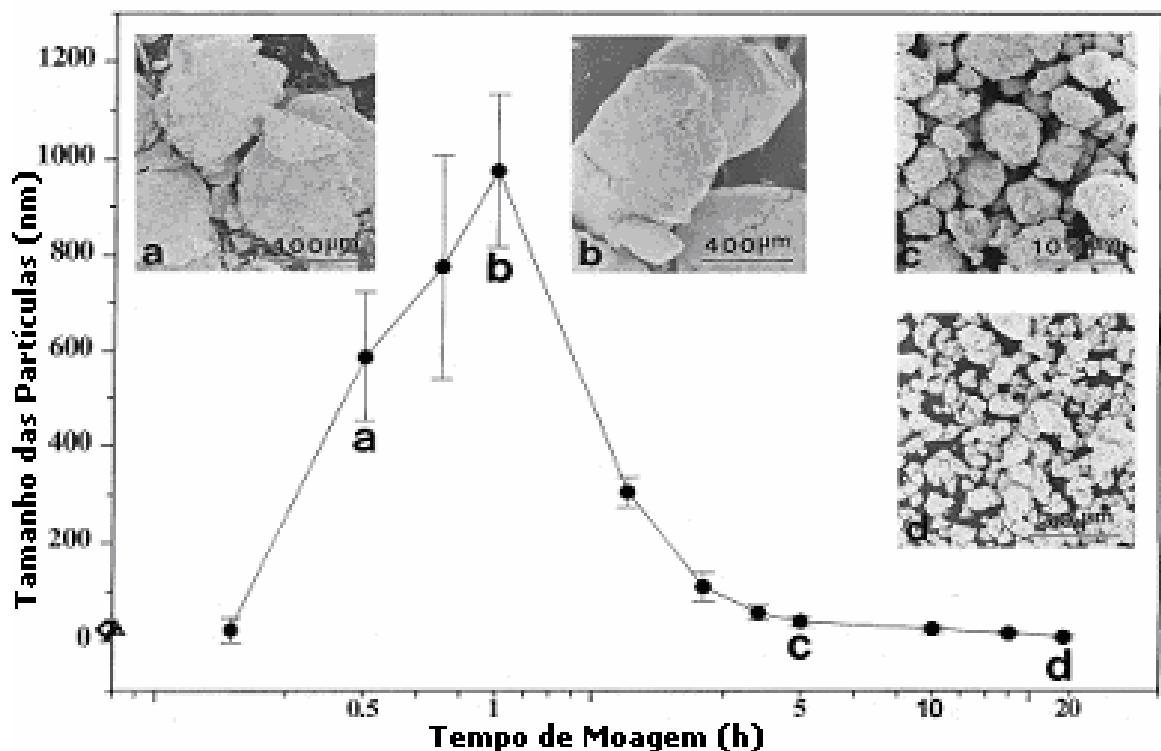


Figura 2.5: Distribuição de tamanho das partículas em função do tempo de moagem para a liga Ta-Ni [2].

Pelo gráfico, nota-se que a partir de um tempo suficiente de moagem atinge-se o estado estável de processamento das partículas em relação à forma e ao tamanho, ou seja,

tempos de moagem maiores não trazem nenhum resultado em termos de redução do tamanho das partículas. A taxa de diminuição das partículas é aproximadamente logarítmica com o tempo de processamento e, por esta razão, o tamanho inicial não tem muita importância. Geralmente, em poucas horas o espaçamento lamelar e o tamanho dos cristalitos são refinados para o tamanho nanométrico [2].

v) Atmosfera de moagem

Muitos compostos necessitam, para sua formação, de controle da atmosfera interna do vaso, pois a presença de ar atmosférico pode acarretar reações químicas não desejadas, como a oxidação de algum dos componentes da amostra [26]. As atmosferas de moagem mais utilizadas são os gases inertes como o argônio e o hélio. Por outro lado, pode-se utilizar alguma atmosfera reagente para que ocorra uma reação mecanoquímica determinada. Por exemplo, a moagem de compósitos na presença de nitrogênio pode gerar nitretos.

vi) Temperatura de moagem

A importância deste parâmetro reside no fato de que a temperatura do sistema sob moagem pode alterar a constituição das fases formadas e interferir no resultado final. Um incremento efetivo na temperatura, por exemplo, pode ser aproveitado no caso onde a difusão é vantajosa para promover a homogeneização e/ou ligação dos pós, mas, noutros casos, é desvantajosa ou mesmo inutilizaria a amostra que está sendo trabalhada [25]. Se o aparelho não possui sistema de refrigeração, pode-se obter um controle razoável da variação da temperatura com um esquema de pausas em tempos definidos. São muito utilizadas pausas de 10 minutos a cada 30 de moagem, ou de 30 minutos a cada 2 horas de moagem. Nos moinhos que possuem controle de temperatura, o tempo de moagem pode ser menor do que o dos aparelhos que não possuem este controle, pela eliminação de pausas. A maior parte da energia transferida no processo de moagem de alta energia é transformada em calor, e o máximo da energia transformada em trabalho útil fica bem abaixo dos 1% (para um moinho convencional, pouco acima de 0,1%) [2].

vii) Tipos de aparelhos de moagem

Atualmente, encontram-se à disposição no mercado vários tipos e modelos de moinhos que operam em alta, média e baixa energia. Eles podem diferir na capacidade,

eficiência e nos recursos oferecidos, como controle de atmosfera e temperatura [2]. Geralmente, são utilizadas esferas de aço para a transferência de energia ao pó. Os aparelhos mais utilizados são: (a) vibratório, (b) planetário, (c) *attritor*, (d) *canhão de bolas*, (e) *simoloyer*[®].

O moinho **vibratório** (*shaker*), em geral, é um aparelho com pequena capacidade de pó, muito utilizado em laboratórios de pesquisa. O aparelho de moagem da marca SPEX, juntamente com os acessórios, está mostrado na figura 2.6. O frasco é submetido a um enérgico movimento oscilatório lateral, levando as bolas a impactar entre si e as paredes do recipiente. É possível programar o tempo, e a força de impacto das bolas é alta, devido à velocidade alcançada por elas (aproximadamente 5 m/s), o que classifica este moinho como de alta energia.

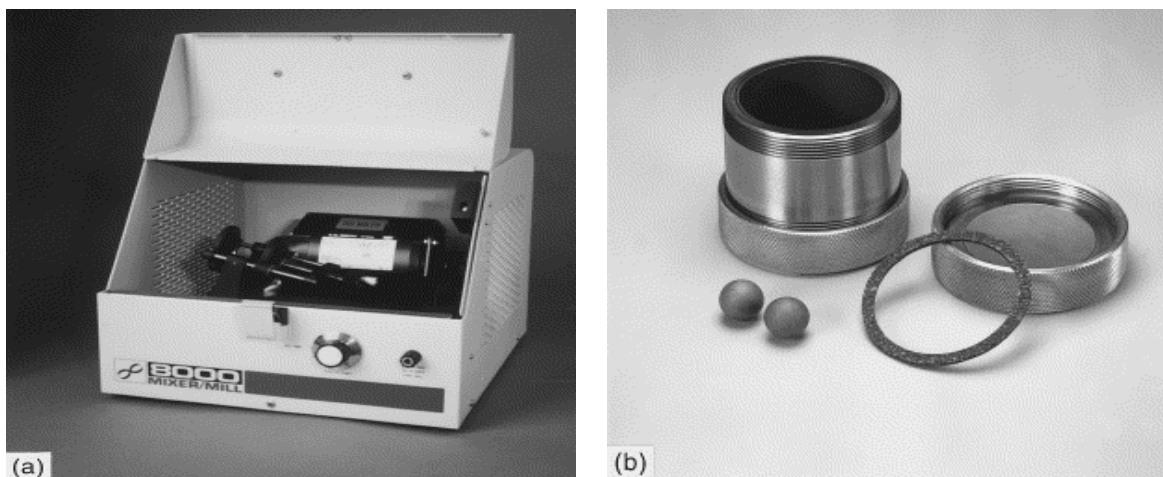


Figura 2.6: (a) Moinho vibratório SPEX; (b) Frasco e acessórios de moagem [2].

O moinho **planetário**, cujo modelo mais conhecido é o pulverisette da *Fritsch GmbH* (fig. 2.7), também é muito comum nos laboratórios de pesquisas. Neste tipo de moinho, o vaso rotaciona a uma velocidade angular ω , em um movimento oposto ao do suporte, que possui uma velocidade Ω (de onde se originou o termo planetário).

Normalmente existe programação de tempo de moagem, da velocidade de rotação e também das pausas, que são imprescindíveis para o controle do aquecimento, pois o vaso não costuma dispor de um sistema de refrigeração.

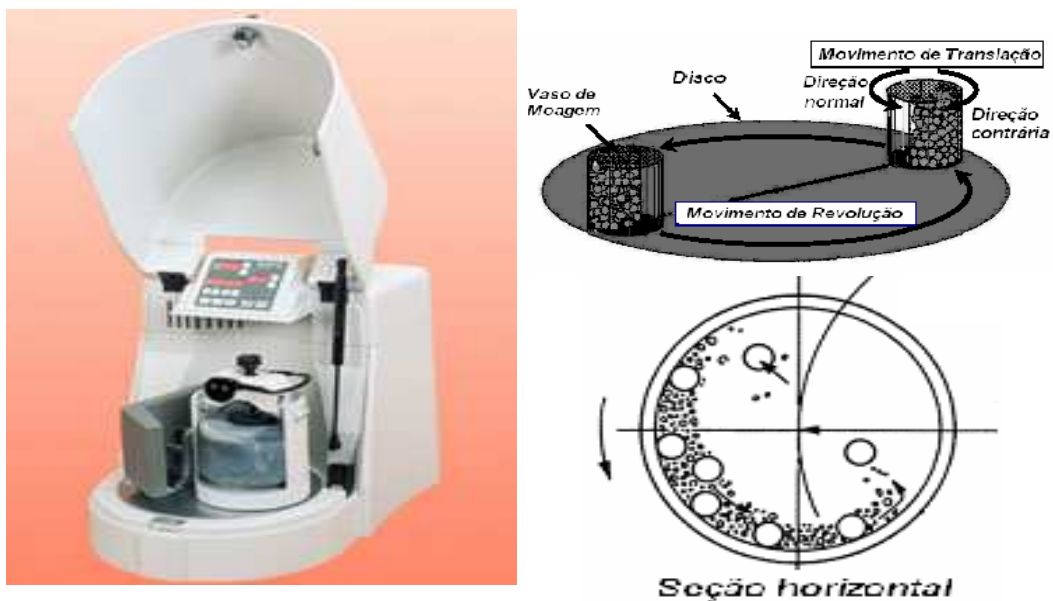


Figura 2.7: Moinho planetário e dinâmica da moagem [2].

O moinho *atritor* [27], por outro lado, consiste de um tambor vertical onde se insere o pó junto com as bolas. A figura 2.8 mostra um modelo comercial do aparelho que dispõe de sistema de refrigeração.

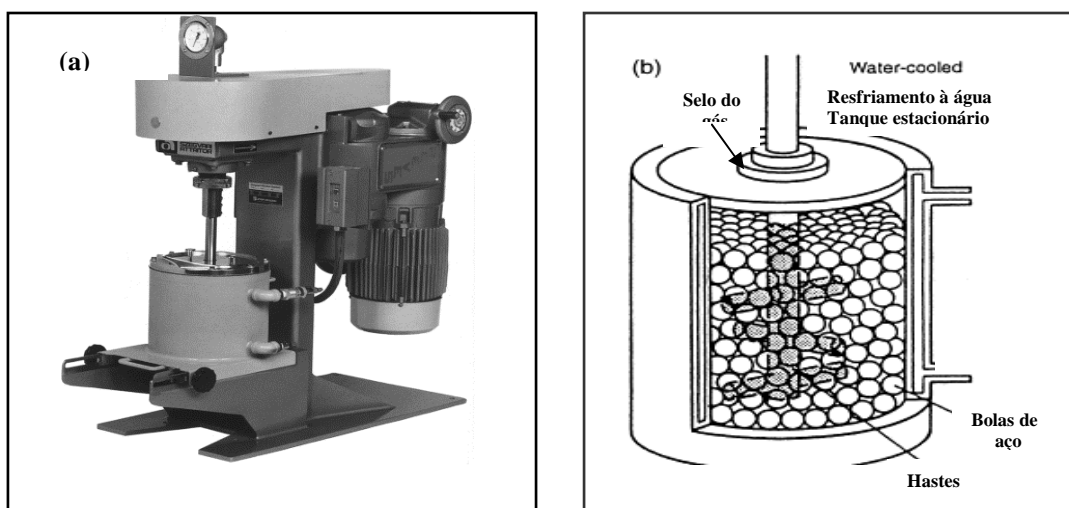


Figura 2.8: (a) Aparelho de moagem *atritor*, Modelo 1-S; (b) Montagem do frasco de moagem, preenchido por bolas de aço [2].

Dentro do tambor, que fica em repouso, existe uma série de hastes impulsoras que tem um movimento de rotação, impulsionando as bolas e levando-as a impactar com as hastes, com as paredes do recipiente e entre si, ocasionando a transferência de energia ao pó e conseqüente moagem. Como em outros moinhos, o aparelho permite programação do tempo de moagem. No entanto, as bolas não chegam a atingir a velocidade de 0,5 m/s, o que implica que o *atrittor* é um moinho de baixa energia.

No moinho *canhão de bolas*, o tambor se encontra na posição horizontal, e após a mistura das bolas e do pó, o mesmo rotaciona horizontalmente sobre seu eixo de revolução, onde parte das bolas e do pó é arrastado pelas paredes e cai devido à gravidade, na velocidade exata para que ocorra o movimento representado pela figura 2.9 (b), efetuando a moagem do pó. A figura 2.9 (a) abaixo mostra também um aparelho comercial *drummil*, modelo Comb 03/A03, que é um equipamento de alta capacidade (30 l), com revestimento de alumina.

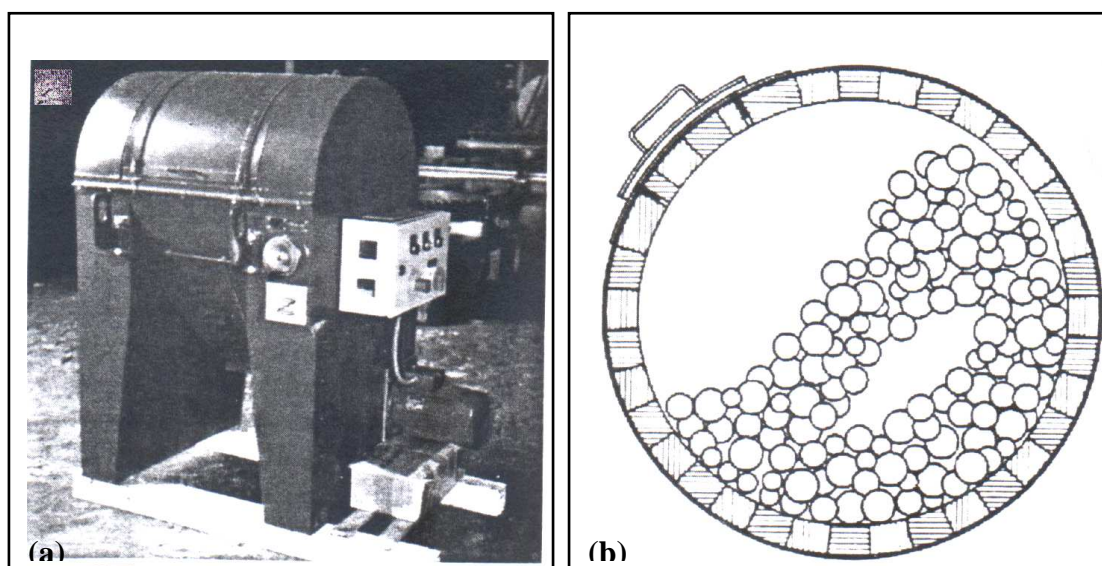


Figura 2.9: (a) Moinho *canhão de bolas* marca *drummil*; (b) Ilustração da ação de moer da câmara de moagem [2].

Finalmente, o moinho *simoloyer*[®] [28] é uma máquina com ótimas características de moagem, devido ao seu bom *design*. A capacidade varia desde 0,5 até 400 l, sendo as de menor capacidades específicas para laboratórios. A figura 2.10 mostra um aparelho

simoloyer[®], cujo princípio de funcionamento se baseia em um rotor horizontal com hastes que transferem alta energia ao pó de forma homogênea, através da energia cinética das bolas.



Figura 2.10: Um aparelho de moagem *simoloyer*[®] em funcionamento [2].

Usualmente, há possibilidade de controle de atmosfera por uma entrada de gás e há, também, um mecanismo de resfriamento, que normalmente consiste de paredes duplas em que circula água. A operação horizontal do *simoloyer*[®] evita zonas mortas, especialmente por gravidade. A transferência de energia ao pó pode ser controlada pela variação da velocidade do rotor. Neste aparelho as bolas podem alcançar velocidades acima de 14 m/s, o que o insere na categoria dos moinhos de alta energia.

Outro fator que se deve atentar num procedimento de moagem é a contaminação do pó, que pode se dar por meio de dois fatores: O primeiro é pela ação mecânica da moagem em que esferas e vasa se desgastam durante o processo, contaminando o pó sob processamento. Uma das soluções para este fator de desgaste está na otimização da intensidade de moagem no sentido de diminuir o tempo necessário para se chegar ao resultado desejado. O segundo fator de contaminação se dá por reações químicas do material em pó com a atmosfera, cuja solução está na adoção de atmosferas de moagem apropriadas (ver (v)).

2.2 Exchange Bias (EB)

A dependência da magnetização com o campo magnético externo, $M(H)$, de um material ferromagnético ordinário em uma temperatura abaixo de T_c (temperatura de ordenamento magnético) é conhecida como curva de histerese magnética [29,30]. Na figura 2.11 é mostrada a curva de histerese para o caso do ferro metálico. Usualmente, esta curva é centrada com respeito ao campo nulo ($H=0$).

Em um material ferromagnético (FM), os *spins* estão alinhados paralelamente uns com os outros (fig. 2.11 (b)), resultando em uma magnetização espontânea abaixo de T_c . Por outro lado, em um material antiferromagnético (AFM), a magnetização média sempre é zero, ainda que se esteja abaixo da temperatura de Néel T_N (temperatura de ordenamento do AFM). Isto se deve ao fato de que, para cada *spin* em particular de uma rede, há outro spin em um sítio vizinho (na outra sub-rede), que aponta em sentido contrário ao primeiro e com mesma magnitude.

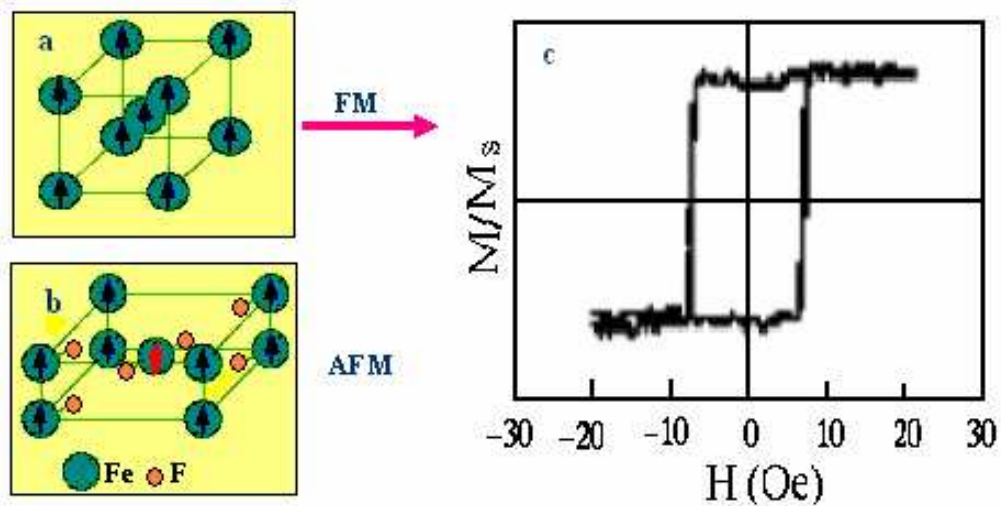


Figura 2.11: (a) Célula unitária do ferro; (b) Célula unitária do antiferromagnético FeF₂; (c) Curva de histerese do ferro [29].

A existência de um acoplamento interfacial entre estes dois materiais (FM e AFM), induzido pela diminuição controlada da temperatura na presença de um campo externo, pode levar ao fenômeno do magnetismo conhecido como *exchange bias* (EB). Sua descoberta se deu em 1956 quando Meiklejohn e Bean [31] estudavam o sistema Co–CoO, (FM–AFM,

respectivamente), tendo assim surgido um novo tipo de anisotropia magnética: a anisotropia unidirecional de troca. A figura 2.12 mostra a curva de histerese medida pelos autores no referido trabalho.

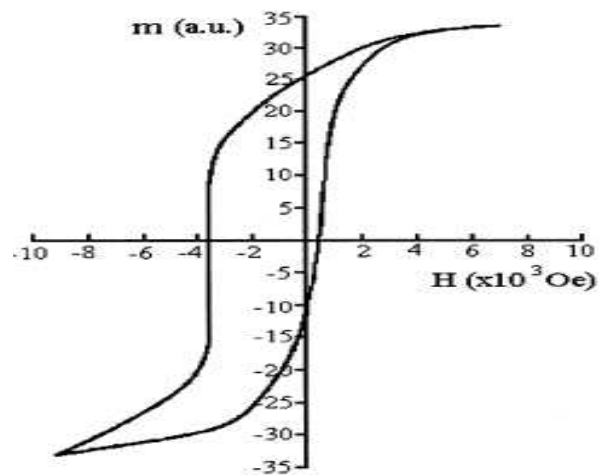


Figura 2.12: Curva de histerese apresentando *exchange bias* para o sistema particulado Co-CoO, medida a 77 K [31].

Experimentalmente, a presença do fenômeno evidencia-se por um deslocamento da curva de histerese no eixo do campo magnético (figura 2.13), geralmente para a esquerda e, quase sempre, acompanhado de um aumento na coercividade [32,33,34,35,36].

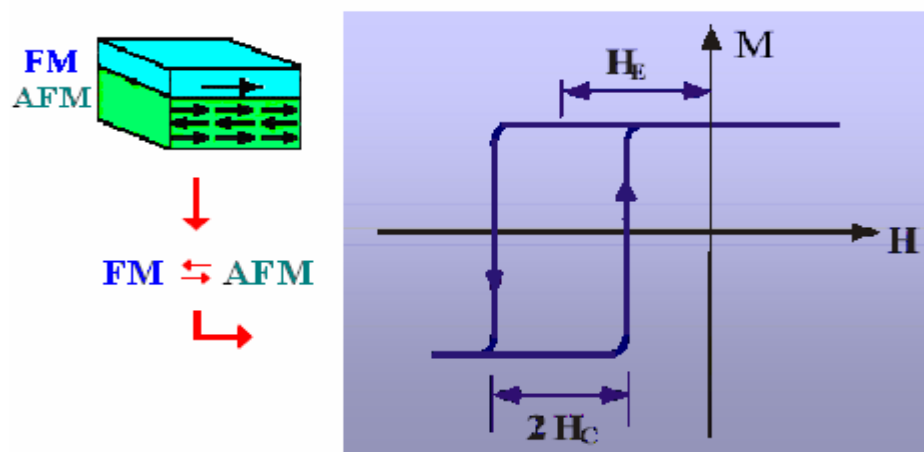


Figura 2.13: Acoplamento FM-AFM levando a uma curva de histerese com o deslocamento característico do fenômeno *exchange bias* [36].

Desde sua descoberta, a propriedade tem sido objeto de intenso estudo por parte dos pesquisadores, devido principalmente às suas diversas aplicações tecnológicas, tais como: incremento das propriedades de ímãs permanentes, fabricação de cabeças de leitura em discos de gravação magnética, controle e detecção de variações em campos magnéticos, etc [31,32,33,34]. Como o fenômeno é causado pelo acoplamento de troca entre as interfaces de materiais FM e AFM, as amostras mais estudadas são aquelas na forma de filmes finos. Entretanto, nos últimos anos também ganhou impulso o estudo em materiais na forma de pó, com duas fases magnéticas [31,32].

As propriedades das nanopartículas magnéticas são muito diferentes da forma *bulk*. A literatura relata que o acoplamento de partículas FM com partículas AFM pode levar ao efeito de *exchange bias*, mas o efeito é maior, ou só é observável, quando o material se encontra em escala nanométrica, devido à maior razão superfície/volume [11,37- 44]. A figura 2.14 mostra esta relação para o sistema Fe-FeO.

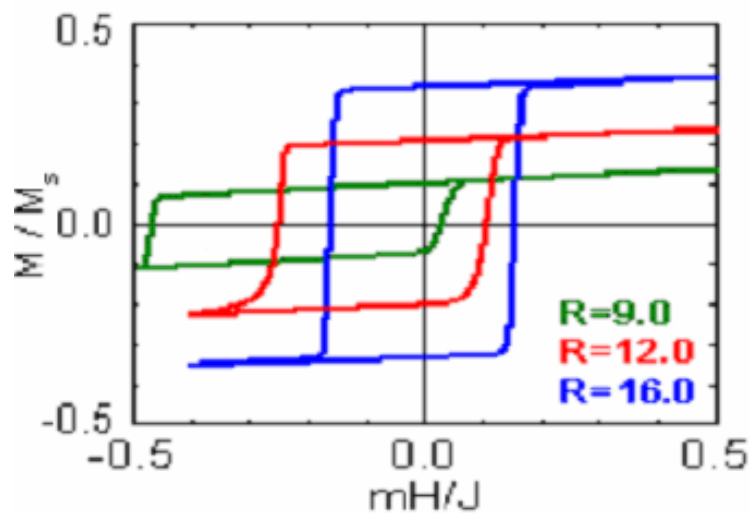


Figura 2.14: Dependência do efeito de *exchange bias* em função do raio médio (nm), em nanopartículas de ferro revestidas por uma camada do antiferromagnético FeO [44].

Este comportamento vem do fato de que a razão da interface entre os *spins* dos materiais se torna maior com a diminuição dos raios das partículas.

Também neste caso o fenômeno mais estudado é o efeito EB, mas o aumento do coercividade tem merecido especial atenção nestas amostras.

Isto é devido, em parte, a que em muitos sistemas em pó o incremento do H_c pode ser observado somente abaixo da temperatura ambiente, pois os AFMs tem sua T_N abaixo dessa temperatura e seus cristalitos estão muito pequenos, com comportamento superparamagnético à TA. Tem sido recentemente demonstrado que, por meio da moagem destes sistemas, o aumento na coercividade pode se apresentar à temperatura ambiente ou maior (37,38,39). Estes materiais podem ser aplicados, por exemplo, na melhoria das propriedades de magnetos permanentes e para estender o limite superparamagnético em nanopartículas isoladas [37,38,39,40,41].

O acoplamento de troca entre materiais FM-AFM pode ser observado quando existe uma suficiente área de interface entre eles, e quando a T_C do FM é maior do que a T_N do AFM. O procedimento usual é colocar os materiais com estas características citadas sob a presença de um campo magnético estático chamado de campo de resfriamento H_{FC} [32], e levar a temperatura dos mesmos acima da temperatura de ordenamento da fase antiferromagnética, mas abaixo da temperatura de ordenamento do material ferromagnético, ou seja, no intervalo $T_N < T < T_C$. Partindo desta situação, a temperatura é então diminuída até $T < T_N$, onde a histerese é medida. Se o material apresentar a anisotropia de troca, a curva de histerese do sistema FM-AFM apresentará um deslocamento ao longo do eixo do campo, geralmente para a esquerda, chamado de EB normal ou negativa. Além disto, o valor absoluto do campo coercitivo H_C geralmente aumenta, alargando a curva de histerese, como mostra a figura 2.15.

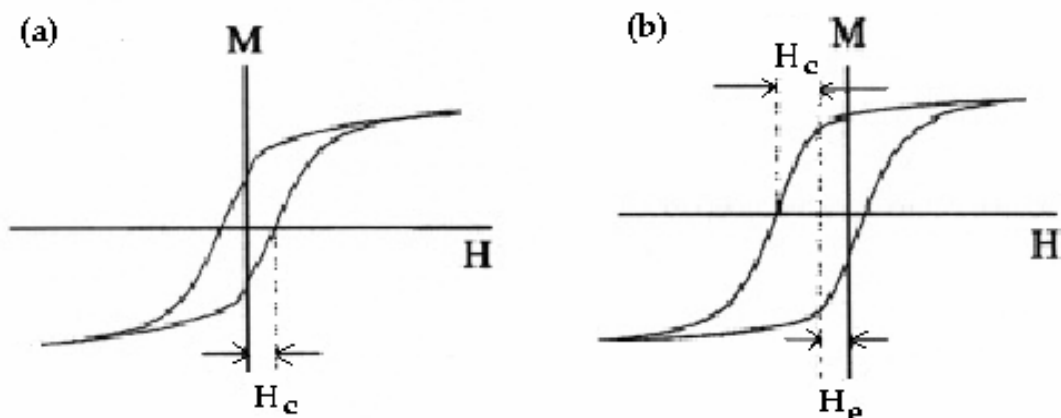


Figura 2.15: Curva de histerese (a) de um material sem acoplamento de troca FM-AFM, e (b) apresentando o acoplamento, onde se pode ver tanto o deslocamento H_E , como o aumento do campo coercivo (H_C) [32].

Ambos os efeitos desaparecem na temperatura de Néel, devido à transição da fase antiferromagnética, o que confirma que a presença do material AFM causa a anisotropia.

Os detalhes do acoplamento de um material FM com um AFM ainda não é perfeitamente compreendido, especialmente no que toca ao aumento da coercividade, tornando difícil o aperfeiçoamento dos dispositivos que se utilizam do efeito. Uma excelente revisão do assunto é dada nas referências [32,33,34].

Em curvas de torque, a força necessária para rotacionar a magnetização da amostra fora do eixo fácil de magnetização pode ser plotada em função do ângulo de rotação. Considerando que a amostra tem a forma de um disco, i.e., com anisotropia no plano do disco (eixo fácil no plano), a energia anisotrópica por unidade de volume será dada aproximadamente por

$$E = K_u \sin^2 \theta$$

onde θ é o ângulo entre o campo aplicado e a direção do campo de resfriamento e K_u é a constante de anisotropia da amostra. Derivando em relação à θ obtém-se o torque macroscópico Γ :

$$\Gamma = -\frac{dE}{d\theta} = -2K_u \sin \theta \cos \theta = -K_u \sin 2\theta$$

O torque gerado pelo campo aplicado na magnetização da amostra é dado por $\sin 2\theta$, no caso de amostras com anisotropia uniaxial. Ou seja, um torque puramente uniaxial tem dois mínimos absolutos separados por 180° . A figura 2.16 (a) mostra a combinação da componente $\sin^2 \theta$ (anisotropia uniaxial) com uma componente $\sin \theta$ para uma camada de Co oxidado [32]. A presença da componente $\sin \theta$ faz com que o sistema passe a apresentar apenas um mínimo absoluto ou, em outras palavras, somente um sentido de fácil magnetização. A anisotropia passa a ser *unidirecional*.

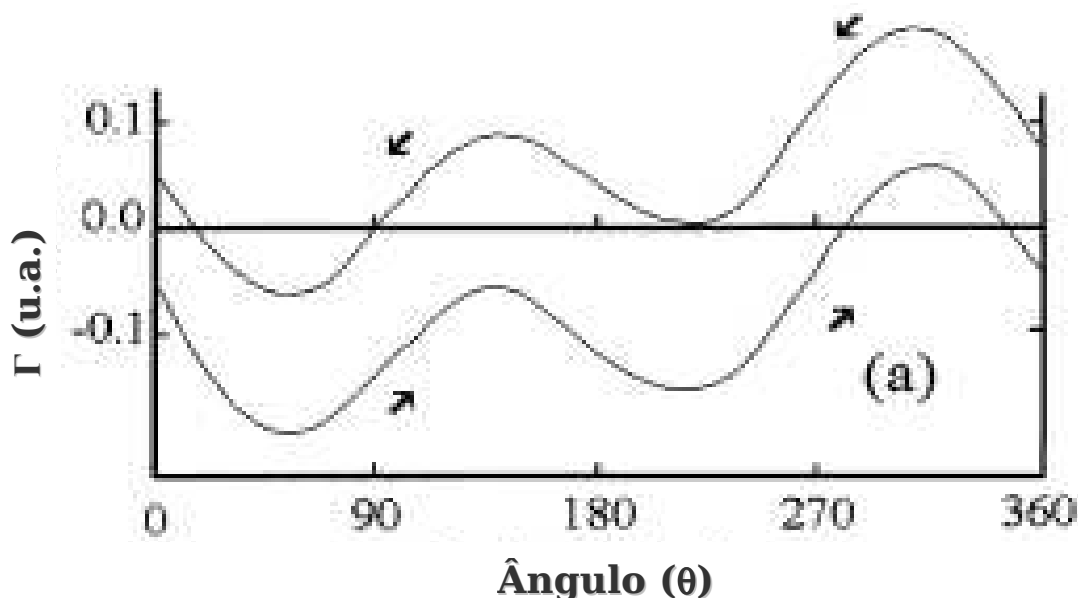


Figura 2.16: Torque de magnetização no acoplamento FM-AFM, em $T < T_N$ [32].

Uma compreensão intuitiva do fenômeno da *EB* pode ser dada olhando para a interação de troca entre os *spins* na interface AFM-FM, como ilustrada na figura 2.17. As linhas grossas (iii e v) que são mostradas ligando os *spins* na interface representam “forças” contrárias à inversão, e que favorecem a volta dos *spins* à configuração original.

Se um campo magnético é aplicado à temperatura T (onde $T_N < T < T_C$), e o campo é forte o suficiente, todos os *spins* do FM se alinharão paralelamente ao campo aplicado H (i) até que o alinhamento esteja completo (saturação). Neste momento, os *spins* do material AFM continuam direcionados aleatoriamente, já que $T > T_N$. Quando o sistema é resfriado até a temperatura $T < T_N$, na presença do campo, ocorre o ordenamento antiferromagnético, mas na interface dos dois materiais há uma interação mútua e os *spins* do AFM próximos ao FM se alinham ferromagneticamente com este (ii). Os outros *spins* planos do AFM vão se alinhar pela ordem antiferromagnética de modo a não resultar em magnetização líquida.

Quando o campo, nesta temperatura, é revertido, os *spins* do material ferromagnético começam a girar tentando se alinhar com o campo novamente, enquanto os *spins* do material antiferromagnético devem permanecer na mesma posição (iii), até que ocorra a completa inversão (iv).

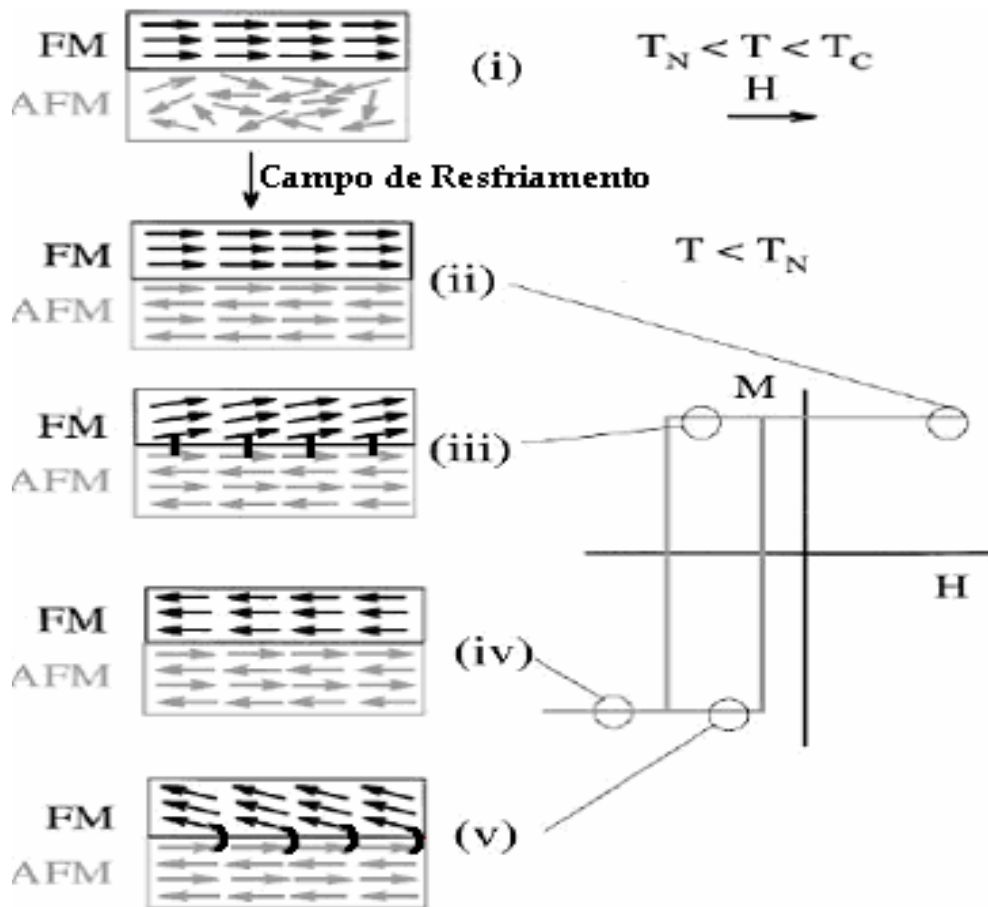


Figura 2.17: Diagrama esquemático da configuração de *spin* numa interface FM-AFM (bicamada) em diferentes estágios da curva de histerese, num acoplamento de troca [32].

O acoplamento que existe entre essas primeiras camadas de *spins*, na interface, tenta alinhar de maneira ferromagnética os *spins* FM com os AFM, surgindo uma força, um torque contrário a essa inversão. Em termos físicos, isto quer dizer que o campo necessário para a completa inversão da magnetização do FM é maior do que seria necessário se não houvesse o acoplamento com o AFM, i.e., os *spins* tem somente uma configuração estável, um mínimo absoluto de energia - a anisotropia é unidirecional. Do mesmo modo, o retorno à configuração original (v) exige um campo menor do que seria necessário se não houvesse acoplamento. Como resultado, estes fatos podem ser graficamente visualizados como um deslocamento da curva de histerese, geralmente para a esquerda, o campo de *exchange bias*.

2.3 Sistemas Compostos Fe-Cr-O

Esta combinação de elementos e sua dinâmica de reação/oxidação foi estudada por vários pesquisadores, geralmente com ênfase em diagramas de fases e de energia [45,46,47].

Na figura 2.18, vê-se dois diagramas de equilíbrio de fases Fe-Cr-O.

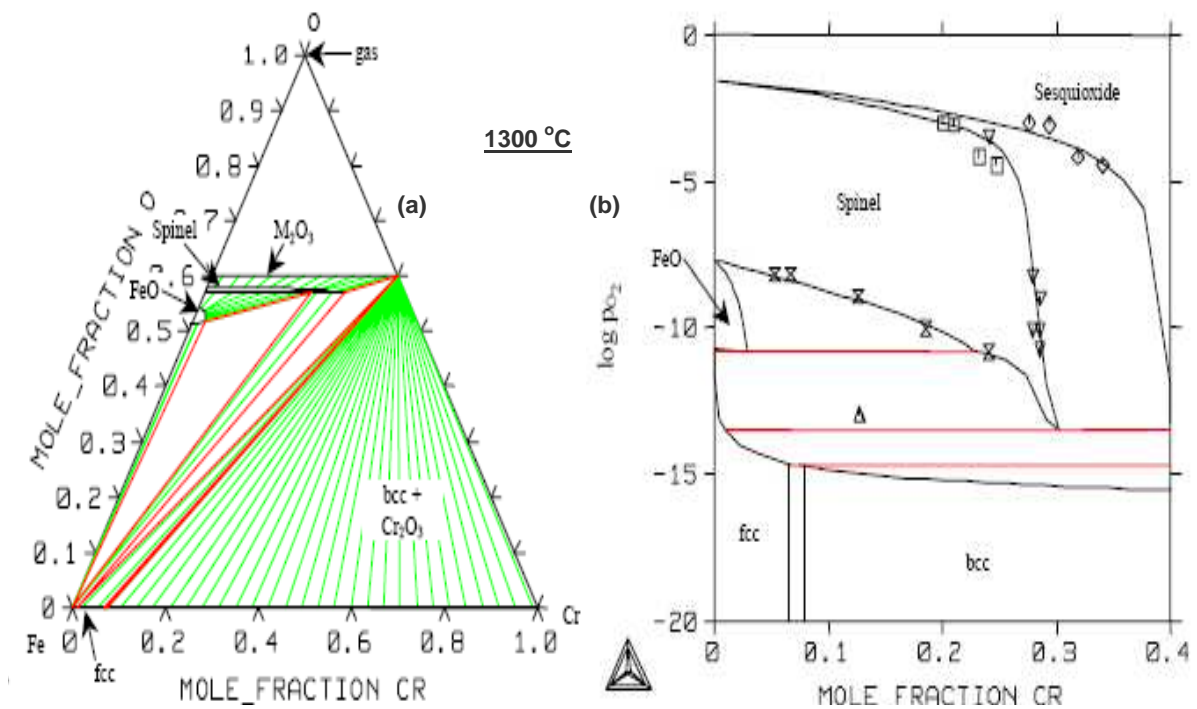


Figura 2.18: (a) Diagrama de equilíbrio de fases isotérmico e (b) diagrama de pressão de oxigênio do sistema Fe-Cr-O, ambos a 1300 °C [45].

2.3.1 Propriedades dos Precursores

A tabela 2.2 apresenta diversos parâmetros dos metais e óxidos, importantes nas reações ocorridas nas amostras realizadas no presente trabalho [30].

| Material | Estrutura cristalina | Raio iônico/atôm. (Å) | Par. de rede (nm) | Ponto de fusão (°C) | Magnetismo (TA) | 1 – T_N 2 – T_C (°C) |
|--------------------------------------|-----------------------------|------------------------------|--------------------------|----------------------------|------------------------|---|
| α-Fe₂O₃ | Hexagonal (Curundum) | 0,67 | a = 5,034 c = 13,740 | 1.475-1.565 | AFM | 1 – 87 |
| Cr₂O₃ | Hexagonal (Curundum) | 0,64 | a = 4,958 c = 13,593 | 2.330 | AFM | 1 – 37 |
| α-Fe | CCC | 1,16 | a = 2,8664 | 1.537 | FM | 2 – 769 |
| Cr | CCC | 1,17 | a = 2,8839 | 1.857 | AFM | 1 – 584 |

Tabela 2.2: Parâmetros importantes dos materiais relacionados a este trabalho.

O ferro (Fe) é o metal de maior utilização pelo homem. A abundância dos seus minerais na natureza, o custo consideravelmente baixo de produção e as inúmeras propriedades físico-químicas que podem ser obtidas com a adição de outros elementos são fatores que dão a ele uma importância tecnológica muito grande. É um metal de transição, de número atômico 26 e de configuração eletrônica $3d^64s^2$ (átomo isolado). É ferromagnético à temperatura ambiente com um momento magnético de $2.2 \mu_B$. O ferro é um elemento extremamente caracterizado, sendo desnecessário descrevê-lo aqui.

A hematita (Fe₂O₃) é antiferromagnética abaixo da transição de Morin, (-13 °C) e ferromagnética fraca entre -13 e 687 °C, onde esta última representa a temperatura de Néel do composto. É largamente utilizada como pigmento, na catálise de reações químicas, em materiais abrasivos ou refratários, etc [48,49].

Já o cromo (Cr) é o 21º elemento em abundância da crosta da terra [50], muito usado em aplicações metalúrgicas, especialmente nos aços inoxidáveis e materiais refratários. É um metal de transição com configuração eletrônica $3d^54s^1$ (átomo isolado), antiferromagnético à temperatura ambiente com um momento magnético de $0.6 \mu_B$. Existe em diversos estados de oxidação, de +2 à +6, mas a forma mais estável e mais natural é o óxido trivalente (Cr³⁺), que é muito pouco reativo. A forma mineral mais abundantemente é a cromita (FeCr₂O₄), um óxido com estrutura de espinélio.

A crômia é o sexto óxido mais abundante da terra. É antiferromagnética abaixo de 37 °C [4,5]. No caso de nanoestruturação das partículas, estas exibem um pequeno ferromagnetismo que aumenta com a diminuição do tamanho das partículas, fato este que é atribuído às imperfeições da rede e/ou íons magnéticos não-compensados na superfície das nanopartículas [51,52,53,54].

A figura 2.19 mostra o diagrama de equilíbrio de fases Cr – O.

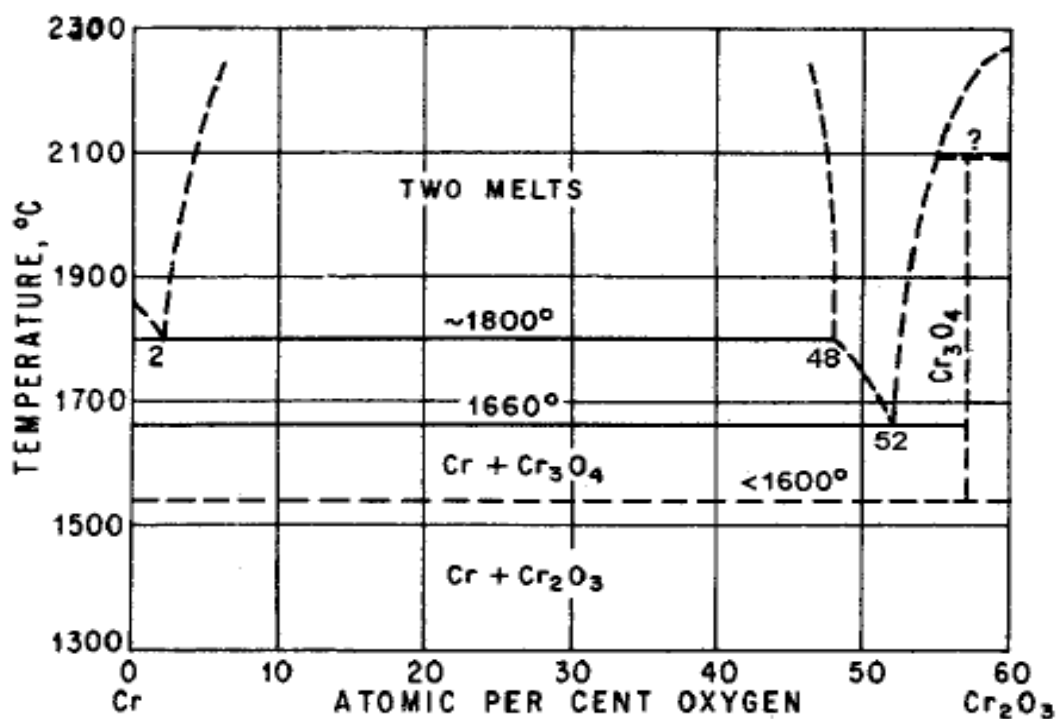


Figura 2.19: Diagrama de equilíbrio de fases Cr–O [45].

2.3.2 Sistemas Fe – Cr

A figura 2.20 mostra o diagrama de equilíbrio de fases para o sistema Fe-Cr.

Como se pode notar, na temperatura ambiente o diagrama apresenta um grande intervalo de imiscibilidade. Vindo da região de altas para a região de baixas temperaturas, a amostra pode ser separada em duas fases distintas, uma rica em ferro (α_1) e outra rica em

cromo (α_2) [55,56]. Este fenômeno pode ocorrer tanto por ação mecânica quanto por tratamento térmico.

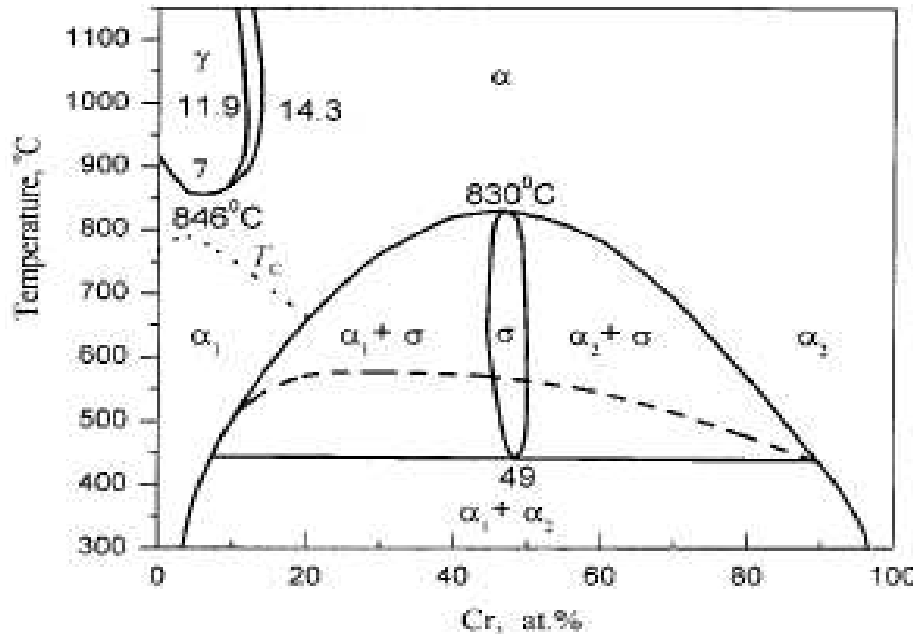


Figura 2.20: Diagrama de fases de equilíbrio da liga Fe-Cr [55].

Cieślak e Dubiel [55] fizeram um amplo estudo sobre esta decomposição, onde colocaram dois caminhos possíveis para que o processo ocorra: (a) nucleação e crescimento de grão ou (b) decomposição espinodal.

Para uma liga do tipo $Fe_{1-x}Cr_x$, o comportamento magnético mais observado é o da difusão atômica de ferro em uma matriz de cromo, induzindo o ferromagnetismo na liga com o aumento da concentração do ferro. Isto ocorre para uma concentração de cromo abaixo de aproximadamente 70% [57,58,59].

Num processamento por moagem a reação da amostra, segundo muitos autores [57,58,60,61], é a formação completa da liga em tempos de moagem que dependem da energia do moinho. Com ação mecânica em tempos insuficientes para a reação completa, a EM mostra um sexteto relativo ao α -Fe, e uma fase paramagnética correspondendo à liga Fe-Cr que pôde ser formada. A figura 2.21 (a) mostra os espectros Mössbauer para a moagem da amostra $Cr_{80}Fe_{20}$, que se insere na região onde a ordem magnética do ferro não existe devido à

alta concentração de cromo. Pode-se observar que a EM para uma liga pura de Fe-Cr com mais de 70% de cromo (paramagnético) resulta em um singleto bem definido, com um deslocamento isomérico em torno de -0.10 mm/s, fato que será importante neste trabalho.

Em 2.21 (b), vê-se o gráfico da fase magnética (Mössbauer) versus tempo de moagem (moinho planetário, Pulverisette 5), feitas por Lemoine *et al* [57], mostrando que com aproximadamente 8,5 horas de moagem a contribuição magnética deixou de existir, ou seja, ocorreu a completa reação entre os elementos ferro e cromo.

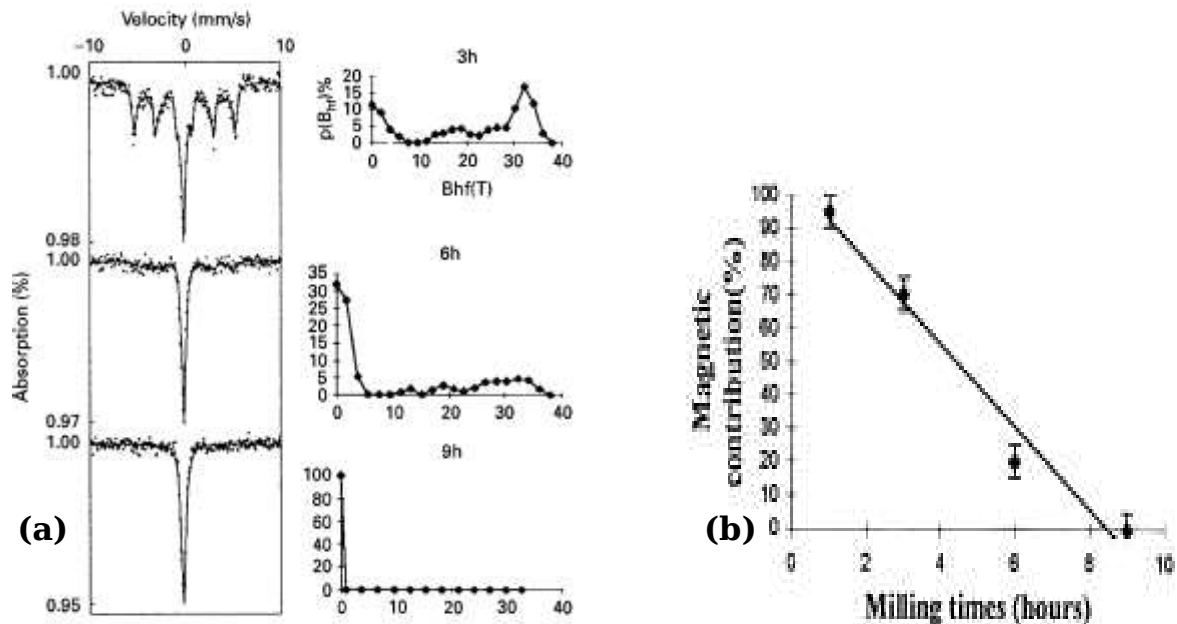


Figura 2.21: (a) Espectros Mössbauer (TA) para $\text{Cr}_{0.80}\text{Fe}_{0.20}$, em diferentes tempos de moagem e (b) contribuição magnética (%) em função do tempo de moagem [57].

Já Petrov *et al* [62] fizeram um estudo bastante completo envolvendo a variação da concentração, em ligas Fe-Cr na forma volumétrica (*bulk*) e também nanoestruturadas (~ 27 nm), de onde alguns resultados Mössbauer significativos estão mostrados nas figuras 2.22 e 2.23, mostrando que ocorre uma transição ferromagnética/paramagnética na liga na forma volumétrica a aproximadamente 70% de Cr, e para a nanoparticulada a 35% Cr. Os autores discutem os resultados com base na hipótese da ocorrência de decomposição da liga em duas fases de distintas concentrações e formação de precipitados.

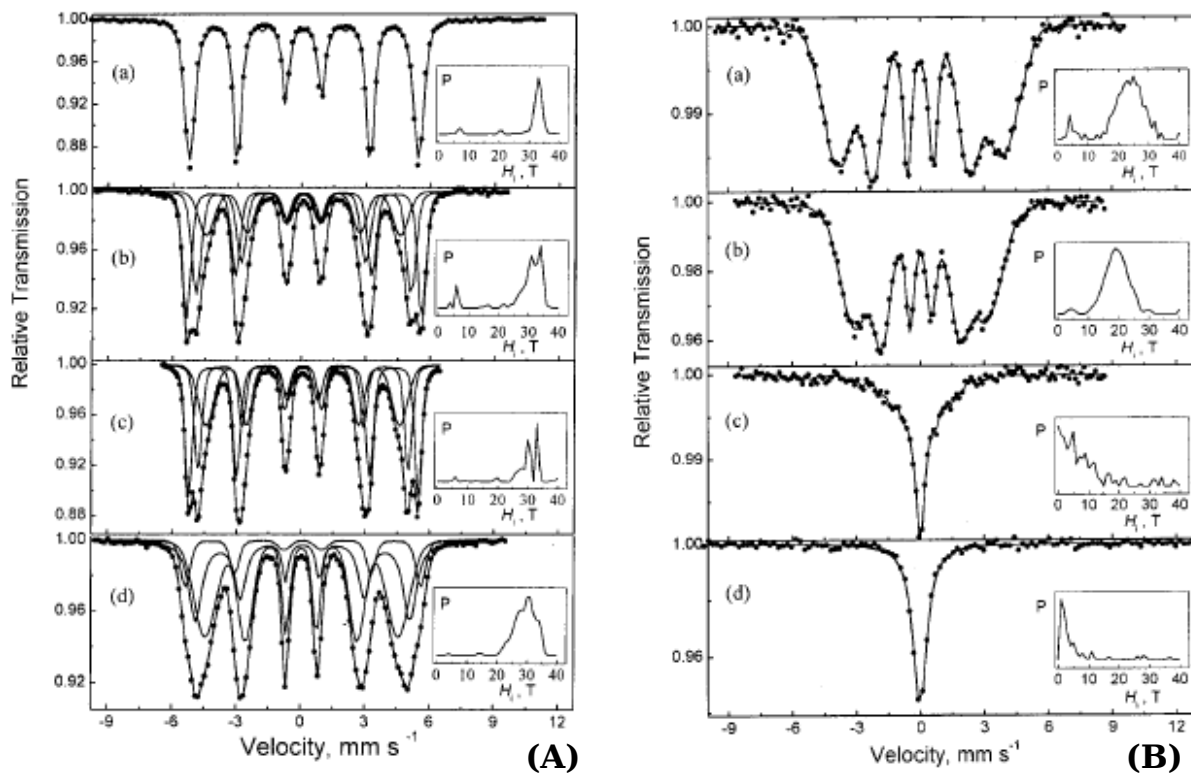


Figura 2.22: Espectros Mössbauer de partículas de Fe–Cr volumétricas (*bulk*) com [62]:

(A) X_{Cr} = (a) 2.36 %, (b) 7.69 %, (c) 8.86 % e (d) 13,62 %;

(B) X_{Cr} = (a) 23.4 %, (b) 47.68 %, (c) 66.02 % e (d) 83.03 %.

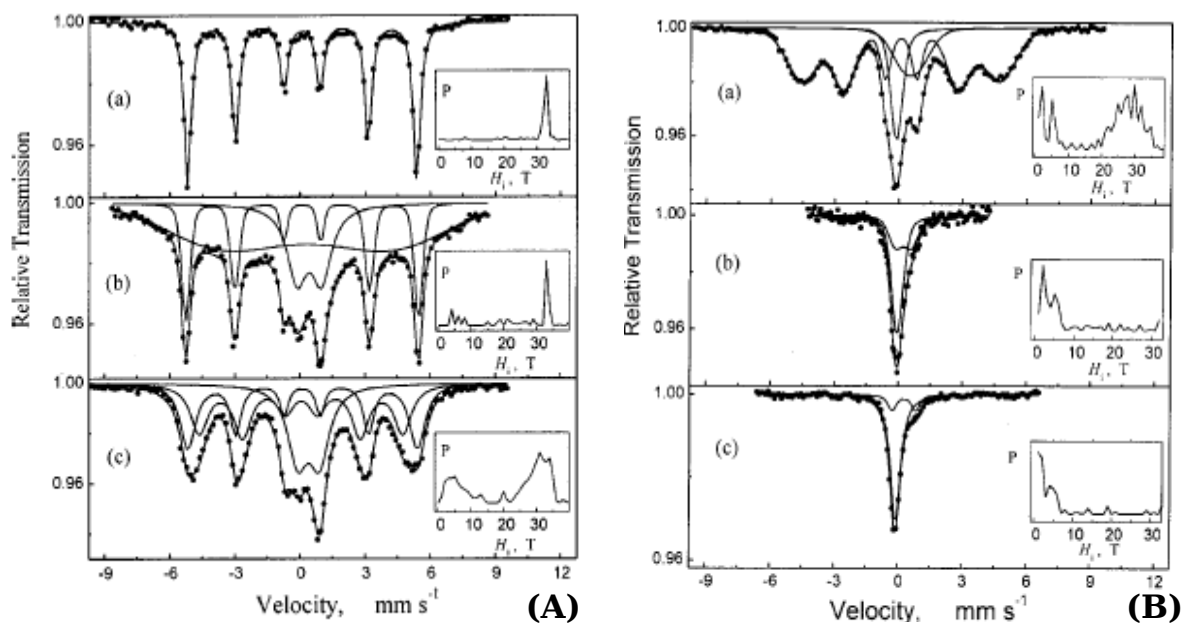


Figura 2.23: Espectros Mössbauer de nanopartículas de Fe–Cr com ~ 27 nm de tamanho, com [62]: (A) X_{Cr} = (a) Fe puro, (b) 2.36% e (c) 7.69%;

(B) X_{Cr} = (a) 23.4 %, (b) 47.68 % e (c) 83.03 %.

Para o caso em que a concentração de ferro é muito alta na liga, os resultados obtidos pelos pesquisadores mostram que as partículas, mesmo muito pequenas, dificilmente perdem sua ordem magnética. Gongopadhy *et al* [63], por exemplo, realizaram medidas Mössbauer a várias temperaturas em ferro nanoparticulado puro e óxido (i.e., $X_{Cr} = 0$), preparado pelo método da deposição de vapor. O diâmetro médio das partículas (obtido via TEM) foi de 9,6 nm. O espectro Mössbauer da figura 2.24 mostra a presença do sexteto característico do ferro mesmo à temperatura ambiente.

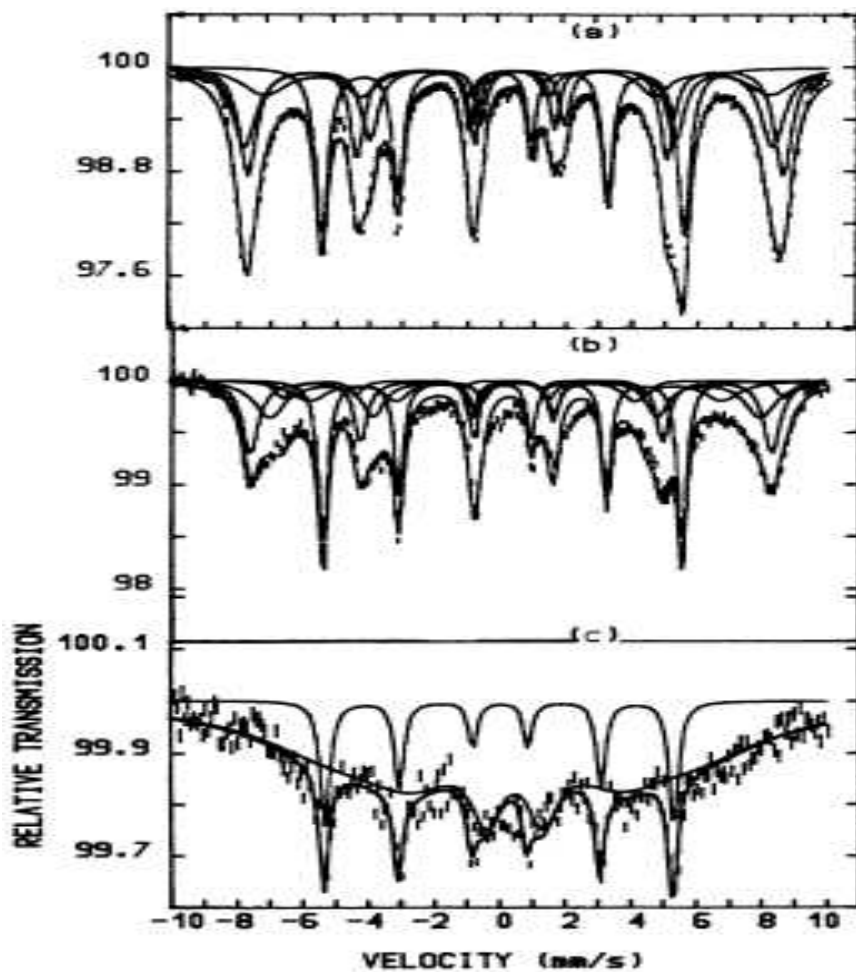


Figura 2.24: Espectro Mössbauer de nanopartículas de ferro puro mais ferro óxido, com diâmetro de 9,6 nm, medidas a (a) 4,2 K, (b) 85 K e (c) 300 K [63].

2.3.3 Óxidos de Ferro – Cromo

(i) Solução Sólida α -(Fe,Cr)₂O₃

Como visto acima (2.3.1), a crômia (α -Cr₂O₃) e a hematita (α -Fe₂O₃) são materiais antiferromagnéticos com uma estrutura isomórfica do tipo corundum. No estado sólido formam entre si uma solução sólida contínua em praticamente toda escala de concentração, o que é uma característica pouco comum entre esta classe de óxidos. A solução sólida ilimitada pode ser explicada porque existe uma certa similaridade entre os raios iônicos dos cátions metálicos e também devido à isomorfia, o que é favorável à formação da solução sólida [30].

A literatura é bastante rica em trabalhos de caracterização do sistema (Fe,Cr)₂O₃ [48,49,64,65,66,67,68,69,70,71,72]. Murakami *et al* [65], por exemplo (1999), determinaram a temperatura de cristalização e a energia de ativação para a cristalização da solução sólida amorfa, Fe₂O₃-Cr₂O₃, em função da concentração de Fe₂O₃. Encontraram um máximo de cristalização em aproximadamente 560 °C e na concentração (Cr₂O₃)_{0.40}(Fe₂O₃)_{0.60}, e que a curva da energia de cristalização é mínima perto de (Cr₂O₃)_{0.50}(Fe₂O₃)_{0.50}.

Quanto ao diagrama de fases do sistema, existem dados controversos na literatura. Diversos autores afirmam que a solução sólida tem solubilidade ilimitada para toda a escala de concentração [49,64,69,70], enquanto outros obtêm como resultado, além da solução sólida, a decomposição do composto em pequenas regiões onde coexistem duas fases, uma rica em crômia e a outra em hematita [71,73,74]. Srivastava e Sharma [75] sugeriram que um tratamento térmico ineficaz da matriz Cr₂O₃ contendo Fe³⁺ produz uma distribuição não uniforme desses Fe³⁺ na matriz, que leva à formação de aglomerados de Fe₂O₃. Este tema foi tratado no recente trabalho de Grygar *et al* (2003), intitulado “Fe₂O₃-Cr₂O₃ system revised” [64], em que os autores concluíram que a aparente não formação de solução sólida em toda a escala, encontrada por alguns pesquisadores, é devido à deficiente cristalização das amostras produzidas por eles. Dos mesmos autores são os gráficos da figura 2.25, onde são mostrados os parâmetros de rede e o campo hiperfino magnético B_{hf} (T) em função da concentração Cr/(Cr+Fe).

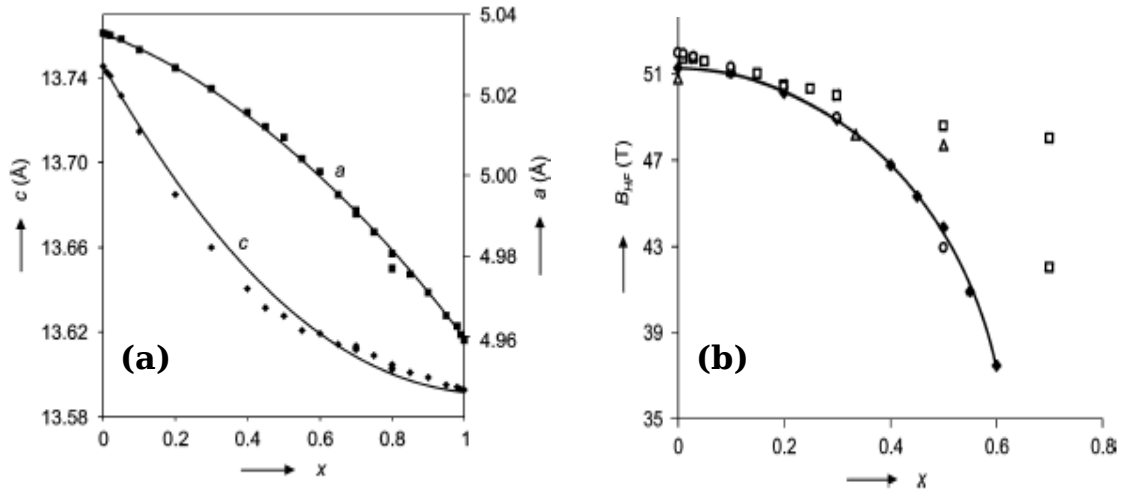


Figura 2.25: (a) Parâmetros de rede e (b) campo hiperfino magnético da solução sólida $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$, ambos em função da concentração, $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Fe})$ [64].

Como se pode ver, os parâmetros de rede decrescem suavemente com o aumento da concentração de crômia, o que se deve ao fato de que o íon Cr^{3+} tem o raio iônico menor do que o do Fe^{3+} , como foi indicado na tabela 2.2.

Já na figura 2.26 vê-se um diagrama magnético de fases proposto por Loudghiri *et al* [66] para o sistema $\text{Fe}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_3$, onde x varia entre 0 e 1.

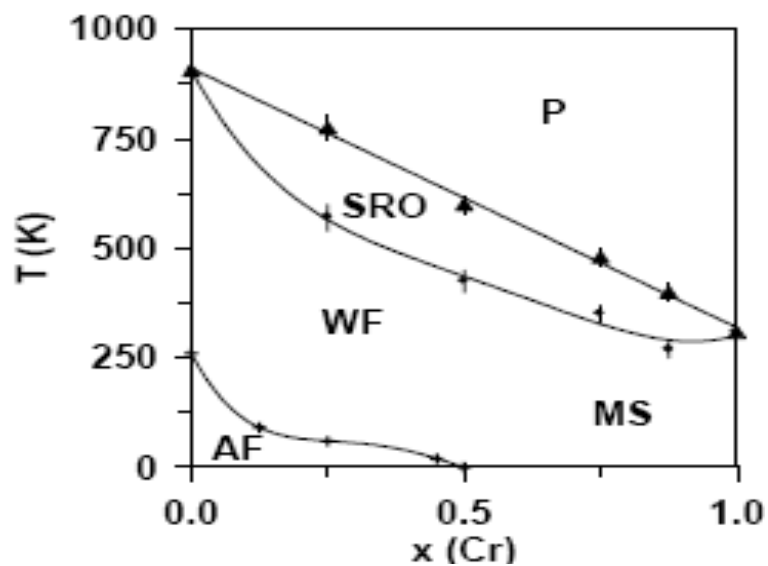


Figura 2.26: Diagrama de fases magnético do sistema $\text{Fe}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_3$ [66].

Diversos pesquisadores estudaram o sistema por espectroscopia Mössbauer [67,68,69,70,72,76]. De Klinger *et al* [68] são os espectros Mössbauer da figura 2.27 (a) e (b). Estas amostras foram produzidas por co-precipitação e posterior tratamento térmico dos precipitados.

Como pode ser visto em 2.27 (a), numa concentração de cromo na amostra de $X = 0,20$, ocorre uma transição sexteto-dubleto, indicando que o material passou de magnético a paramagnético. Isto vem do fato de que a substituição do ferro pelo cromo perturba a ordem magnética, que colapsa na referida concentração. Já a figura 2.27 (b) mostra os espectros Mössbauer em função da temperatura, para a amostra $(\text{Fe}_{0,20}\text{Cr}_{0,80})_2\text{O}_3$, a qual apresenta ordenamento magnético (i.e., uma transição paramagnética – antiferromagnética) abaixo de aproximadamente 120K.

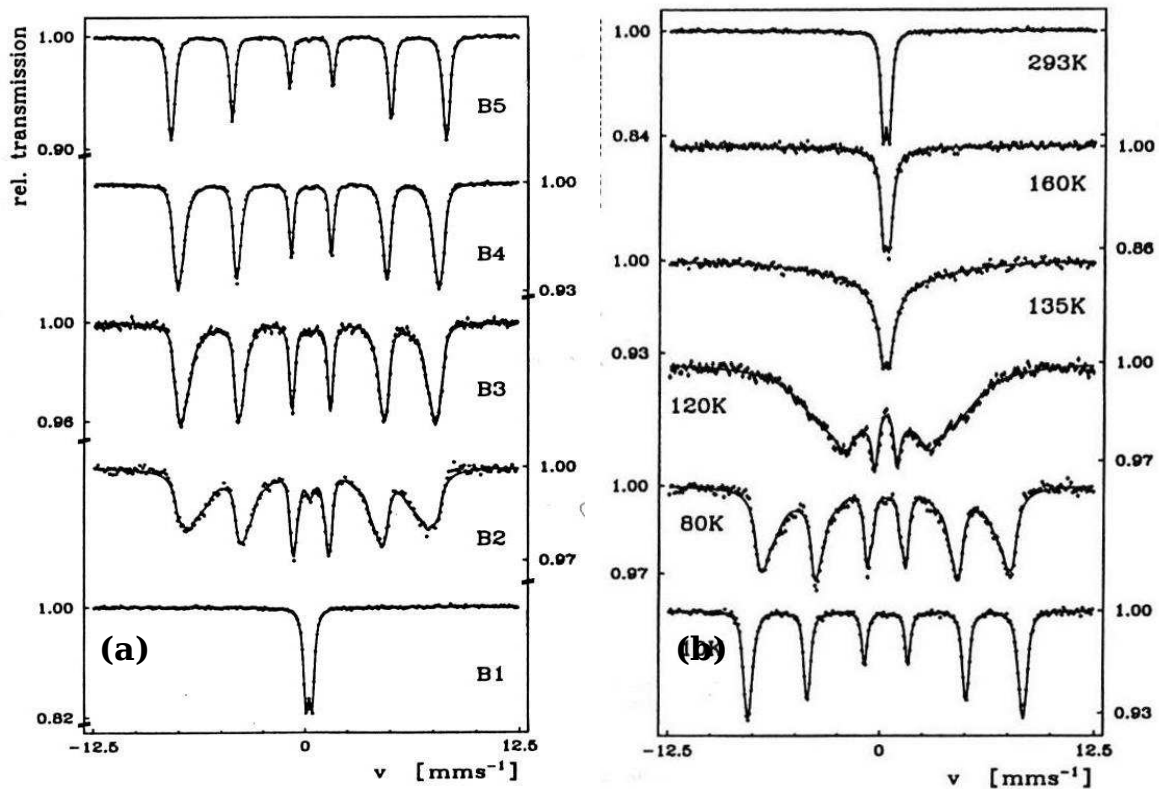


Figura 2.27: (a) Espectros Mössbauer (TA) para $(\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_3$, onde: B1 \rightarrow $X = 0.20$; B2 \rightarrow $X = 0.40$; B3 \rightarrow $X = 0.50$; B4 \rightarrow $X = 0.60$; B5 \rightarrow $X = 0.80$. (b) Espectros Mössbauer para a amostra B1, $(\text{Fe}_{0,20}\text{Cr}_{0,80})_2\text{O}_3$, em diferentes temperaturas [68].

Um exemplo de trabalho envolvendo ativação mecânica desse sistema é o feito por Tsokov *et al* [49]. Os autores prepararam duas séries de amostras, variando a concentração de crômia, sendo uma série processada em um moinho de bolas planetário, seguido de tratamento térmico, e outra apenas tratada termicamente. Concluíram que o procedimento de moagem diminui a temperatura de ativação para a formação da solução sólida de 723 K para 623 K, devido à aceleração do processo de difusão da fase sólida. A figura 2.28 mostra o comportamento do campo hiperfino magnético versus a concentração, onde se vê claramente o decréscimo do mesmo com o aumento da quantidade relativa de cromo.

Óxidos mistos de Fe – Cr encontram larga aplicação como pigmentos, catalisadores de reações químicas e na tecnologia de sensores [48,49]. Podem ser aplicados também para gravação magnética, ou como materiais abrasivos ou refratários [65].

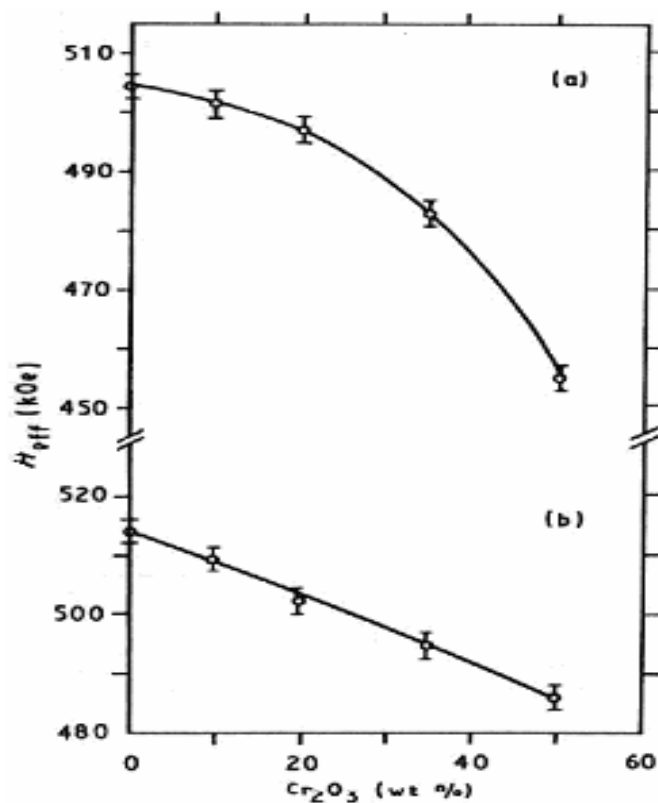


Figura 2.28: Campo hiperfino magnético da solução sólida $(Fe,Cr)_2O_3$ moídas e tratadas termicamente a (a) 623 K e (b) 723 K [68].

(ii) O Espinélio de Ferro-Cromo

A denominação espinélio vem do mineral *spinel* ($MgAl_2O_4$) para óxidos cuja fórmula geral é AB_2O_4 [29,30,77,78]. Os espinélios constituem uma importante classe de compostos que possuem uma grande variedade de propriedades e aplicações tecnológicas. Pode-se destacar a produção de ímãs permanentes, de absorvedores de microondas, sistemas de gravação de dados e sensores químicos [79].

A célula unitária tem oito unidades da fórmula básica AB_2O_4 . Os cátions A têm quatro oxigênios vizinhos, ao passo que os cátions B têm seis. Ao todo são 32 íons de oxigênio e 24 cátions na célula unitária, ou seja, oito cátions em coordenação A e 16 em coordenação B. A estrutura cristalina é cúbica de faces centradas, com o oxigênio formando a rede **ccf**. A figura 2.29 mostra a estrutura de um espinélio.

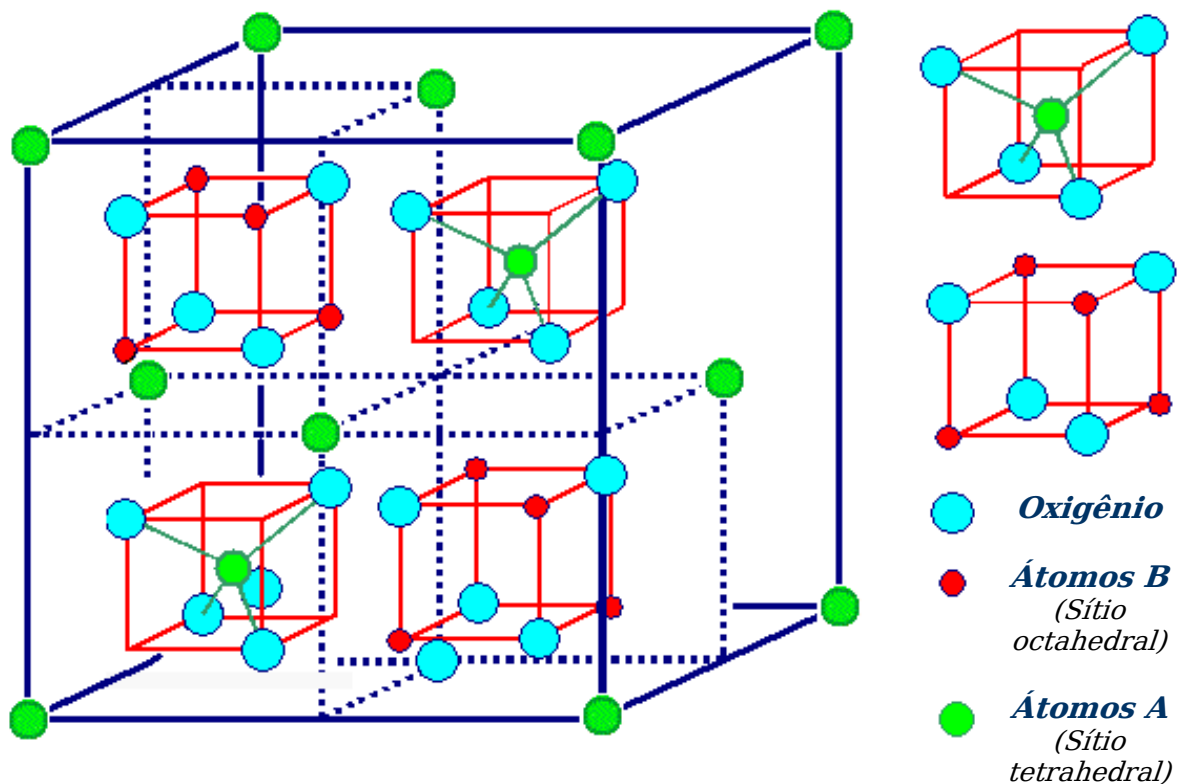
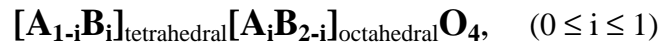


Figura 2.29: Representação da estrutura de um espinélio [80].

A rede do espinélio é muito flexível com respeito aos cátions que pode incorporar; existem mais de 100 compostos conhecidos, e ainda os cátions **A** e **B** podem se misturar dentro da mesma estrutura cristalina, a depender da história térmica do material.

Uma representação cristalina do espinélio, em uma forma mais geral é:



onde i é o chamado parâmetro de inversão [81,82,83]. Com $i = 0$, quando todos os íons 2+ estão nas posições tetrahédricas pertencentes ao sítio A e todos os íons 3+ ocupam as posições octahédricas no sítio B, a estrutura é dita de um espinélio *normal*. Quando $i = 1$, os íons 2+ ocupam as posições octahédricas e os íons 3+ estão igualmente distribuídos nas duas posições, octahedral e tetrahedral, e o espinélio é chamado *invertido*. A literatura cita como exemplos da estrutura normal o espinélio natural $\mathbf{Mg}^{2+}(\mathbf{Al}_2^{3+})\mathbf{O}_4$ e a cromita, $\mathbf{Fe}^{2+}(\mathbf{Cr}_2^{3+})\mathbf{O}_4$, e de espinélios invertidos a jacobsita, $\mathbf{Fe}^{3+}(\mathbf{Mn}^{2+}\mathbf{Fe}^{3+})\mathbf{O}_4$, e a magnetita, $\mathbf{Fe}^{3+}(\mathbf{Fe}^{2+}\mathbf{Fe}^{3+})\mathbf{O}_4$. Entre estes dois extremos o composto pode assumir qualquer grau de inversão.

Curiosamente, a estrutura espinélio pode conter vacâncias (vac) como parte regular de sua estrutura. Por exemplo, se a magnetita, em seu processo de formação, tem seus \mathbf{Fe}^{2+} convertidos em \mathbf{Fe}^{3+} , o balanço de carga requer a fórmula $\mathbf{Fe}_{21,67}\mathbf{O}_{32}$ por célula unitária, o que significa que 2,33 posições vacantes, no que é chamado de **espinélio defeituoso**. De certo modo, a composição é agora $\mathbf{Fe}_{21,67}\mathbf{Vac}_{2,33}\mathbf{O}_{32}$, ou seja, as vacâncias ficam como parte integrante da estrutura [80].

Outra característica interessante dos espinélios é a possibilidade de misturas ou soluções sólidas ilimitadas com outros compostos com mesma estrutura. Estas misturas são capazes de induzir alterações nos momentos magnéticos, na temperatura de Néel e no grau de inversão dos compostos [84].

Historicamente, o **ferrimagnetismo** foi descoberto em materiais com estrutura espinélio. Uma representação simples dos spins magnéticos em um óxido ferrimagnético é mostrada na figura abaixo:

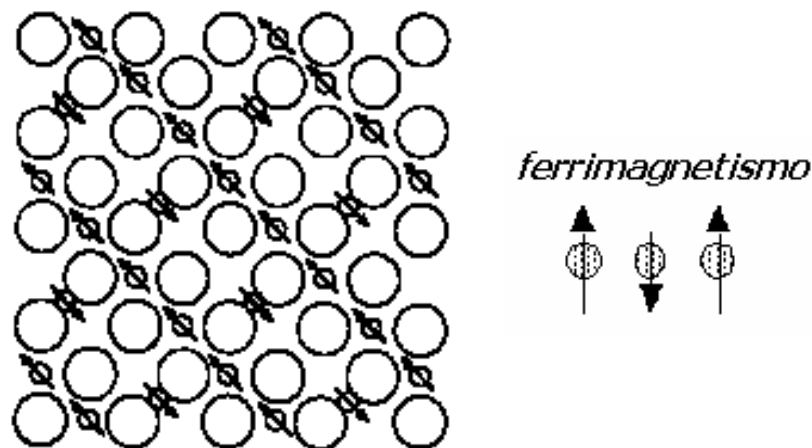


Figura 2.30: Arranjo de spins no ferrimagnetismo [80].

Se os sítios tetrahedral A e octahedral B são ocupados por íons metálicos que possuem um momento de dipolo magnético, o fenômeno cooperativo conhecido como **ferrimagnetismo** pode ser observado abaixo de uma determinada temperatura. Do ponto de vista do magnetismo, a característica ferrimagnética vem de interações entre os sítios do espinélio: Ferromagnética (A-A) entre os íons do sítio A e antiferromagnética (A-B) entre os íons do sítio A e B [85,86].

Neste caso, a estrutura magnética é composta de duas sub-redes magnéticas A e B separadas por átomos de oxigênio, conforme se viu na figura 2.29. As interações de troca são mediadas pelos ânions do oxigênio, e quando isso acontece, as interações são chamadas de indiretas ou de supertroca. A principal causa para o comportamento cooperativo dos dipolos magnéticos em um espinélio é a interação antiferromagnética de supertroca A-B, que leva a um alinhamento antiparalelo dos spins nas sub-redes A e B. Como os momentos magnéticos não são iguais, o resultado é um momento magnético líquido, o ferrimagnetismo.

A espectroscopia Mössbauer aplicada a estes compostos, além de revelar bastante das características magnéticas descritas acima, como a determinação da temperatura onde ocorre a transição ferrimagnética, permite um estudo mais detalhado do comportamento dos cátions, podendo revelar desvios da estrutura na sua forma normal, como, por exemplo, a ocorrência de algum grau de inversão [87,88,89]. Em um espinélio normal o sítio tetrahedral tem simetria cúbica e, portanto, não possui gradiente de campo elétrico no cátion. Contudo, o sítio octahedral possui simetria trigonal, apresentando um gradiente de campo elétrico que a espectroscopia Mössbauer pode auferir.

Dentro desta ampla família dos espinélios, a **cromita** (FeCr_2O_4) tem uma estrutura cristalina normal com cromo trivalente e ferro divalente [50,82,84,90,91]. A figura 2.31 mostra uma fotografia do mineral, bem como a forma geométrica-cristalógica que costuma assumir, e a figura 2.32 um diagrama estrutural de fases $\text{FeO-Cr}_2\text{O}_3$.



Figura 2.31: (a) Minério de cromita [92].

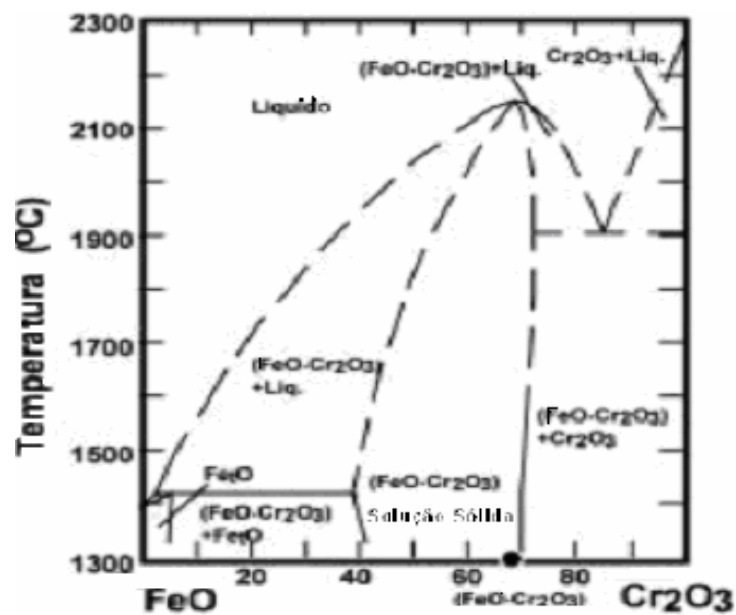


Figura 2.32: Diagramas estrutural de fases $\text{FeO-Cr}_2\text{O}_3$ [93].

A estrutura da cromita é bastante estável e por isso é muito usado em aplicações para altas temperaturas, especialmente como moldes para a fabricação de ladrilhos cerâmicos [92]. É muito utilizada também como pigmentos em tintas [79], além das aplicações comuns da classe dos espinélios, já comentadas.

A cromita apresenta algumas transições de fase em regiões de baixa temperaturas [84,94,95]. O sistema apresenta uma complexa distorção cristalina atribuída ao efeito cooperativo Jahn-Teller, em aproximadamente 135 K, onde a rede cristalina passa de cúbica para tetragonal. Já abaixo de 80 K ocorre uma transição magnética, onde a substância deixa de ser paramagnética para ser magneticamente ordenada, apresentando ferrimagnetismo, que, como se viu acima, é comum nos espinélios.

A figura 2.33 traz os diagramas estrutural e magnético da fase $Fe_{1+x}Cr_{2-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 0.4$) feito por Kose e Lida [95].

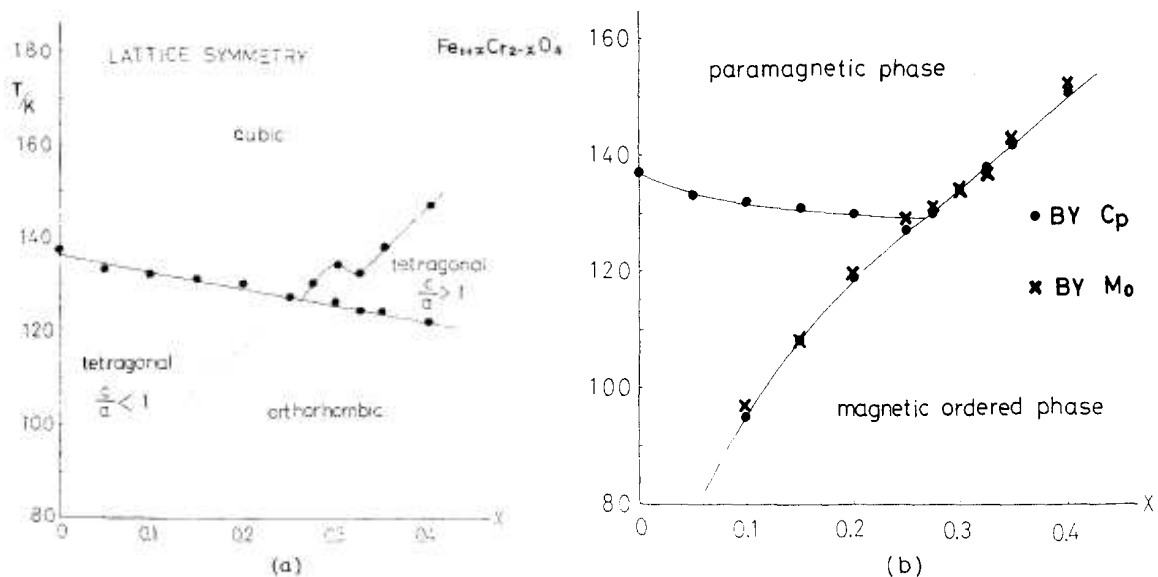


Figura 2.33: Diagramas (a) estrutural e (b) magnético para o sistema $Fe_{1+x}Cr_{2-x}O_4$ ($0 \leq X \leq 0.4$) [95].

Para $X = 0$, i.e., $FeCr_2O_4$, valem as considerações feitas no parágrafo anterior. Quando se aumenta a concentração, até $X = 0,275$, observa-se que a transição estrutural se dá em uma temperatura mais alta do que a magnética, mas acima desta concentração, a situação é

mais complexa, como, por exemplo, a ocorrência das transições estrutural (cúbica-tetragonal) e magnética na mesma temperatura. Também foi se verifica mais uma transição, tetragonal-ortorrômbica, na extrapolação da linha de transição cúbica-tetragonal. Pelos dados apresentados, os autores concluem que o ponto com as coordenadas $X = 0,275$ e $T = 130$ K é um ponto crítico para o sistema.

As cromitas sintéticas, bem cristalizadas, apresentam como espectro Mössbauer típico uma linha simples característico do Fe^{2+} no sítio A [82,88,96,97]. Já o minério de cromita, intensamente estudada por esta técnica [98,99,100,101], se apresenta bastante desestruturada cristalograficamente, sendo geralmente ajustada com quatro dubletos, respectivos a cátions divalentes e trivalentes do ferro se apresentando nos dois sítios, A e B.

Tanaka e Tokoro [94] fizeram medidas Mössbauer para a cromita em função da temperatura, mostradas na figura 2.34.

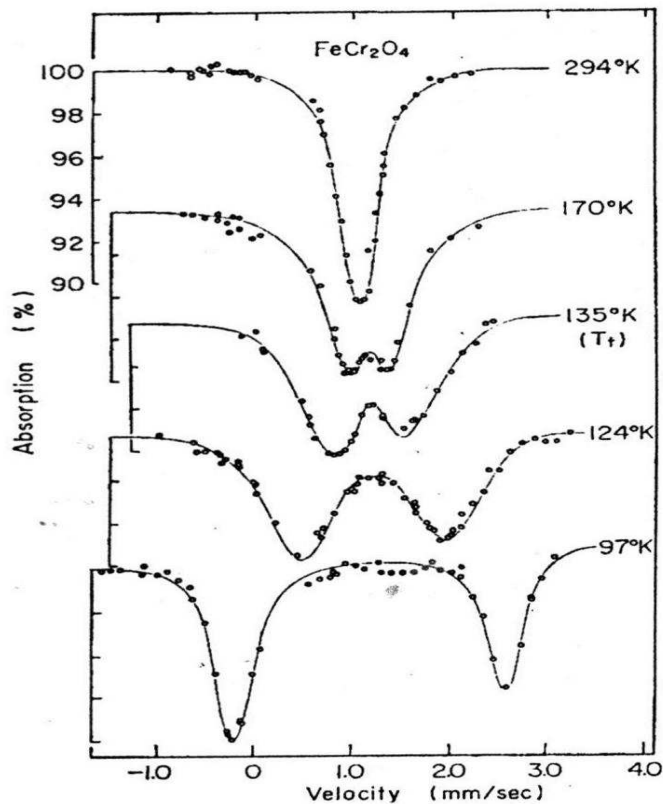


Figura 2.34: Espectros Mössbauer para a cromita a várias temperaturas [94].

À temperatura ambiente, o subspectro característico é de uma linha simples (singlete), originado do Fe^{2+} no sítio A. Em 135 K observa-se a transição cúbica-tetragonal já comentada, com o surgimento de um desdobramento quadrupolar e, conseqüentemente, do desdobramento do singlete em um dubleto.

A figura 2.35 (a), (b) e (c) mostra os espectros Mössbauer respectivos às concentrações FeCr_2O_4 , $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$, Fe_2CrO_4 , Fe_3O_4 , respectivamente, bem como um gráfico da distribuição catiônica *versus* a concentração (d), retirados do trabalho de Robbins *et al* [91], que pesquisaram o sistema $\text{FeCr}_2\text{O}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$, i.e., a solução sólida $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_x^{3+}\text{Cr}_{2-x}^{3+}\text{O}_4$ [91].

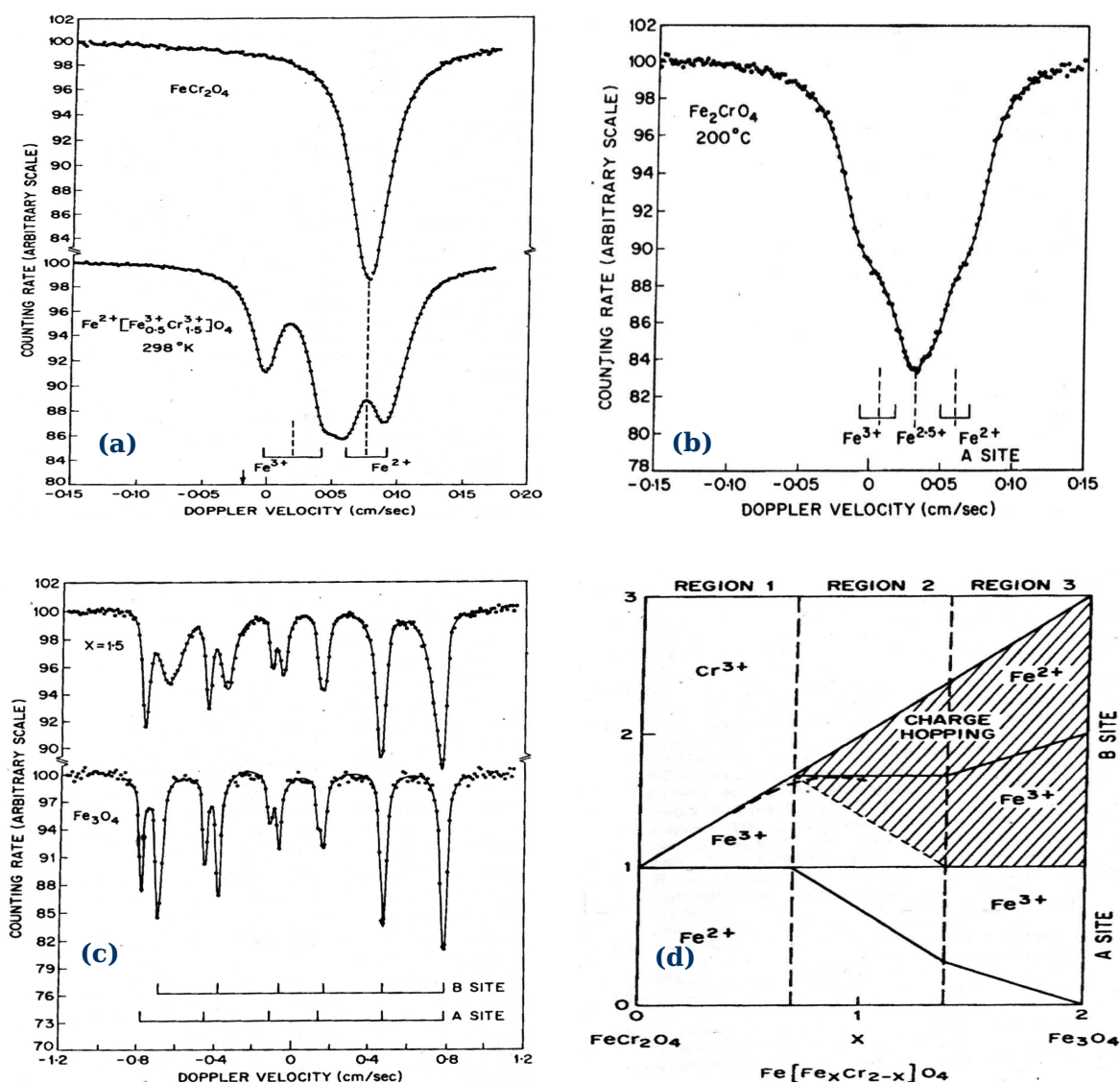


Figura 2.35: (a) Espectros Mössbauer para FeCr_2O_4 e $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$, (b) para Fe_2CrO_4 e (c) $\text{Fe}_{2.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_4$ e Fe_3O_4 . (d) Distribuição dos cátions nos sítios em função da concentração [91].

Para a amostra do primeiro grupo (a) o sítio octahedral B é ocupado por cátions Fe^{3+} (quando houver, i.e., $x > 0$) e os Fe^{2+} se colocam no sítio tetrahedral A, exclusivamente. A substituição do cromo pelo ferro resulta no surgimento de dois dubletos, um com um deslocamento isomérico (δ) característico do Fe^{2+} (sítio A), e outro característico de Fe^{3+} (sítio B). Já para o segundo grupo (b), a EM apresenta, além de espectros correspondentes aos descritos acima, uma contribuição com δ correspondendo a uma valência $\text{Fe}^{+2.5}$, indicando, segundo as conclusões destes pesquisadores, um processo de salto eletrônico entre átomos de ferro vizinhos no sítio B (*electronic hopping*).

Finalmente, na região 3, os espectros Mössbauer apresentam dois sextetos que correspondem aproximadamente aos da magnetita.

Estes autores também estudaram, assim como outros [78,86], a distribuição catiônica, ou seja, a distribuição dos íons do metal A e do metal B entre os sítios octahedral e tetrahedral. As amostras foram divididas em 3 grupos, de acordo com os seguintes intervalos de concentração: (1) $0 \leq X \leq 0,68$, (2) $0,68 \leq X \leq 1,38$ e (3) $1,38 \leq X \leq 2,0$. O diagrama da figura 2.35 (d) resume a distribuição dos cátions nos sítios A e B como função da concentração, como obtida pelos autores a partir dos resultados Mössbauer e das medidas magnéticas. Na região 1, todo o ferro se encontra no sítio A, tetrahedral, com valência 2+. Ao se inserir mais ferro, ele só pode entrar no sítio B como Fe^{3+} . O aumento da concentração leva à região 2, onde o fenômeno de *hopping* aparece e a dinâmica de movimento dos cátions começa a mudar, levando o Fe^{2+} a se mover do sítio A para o B.

Mas qual a causa deste movimento? Os autores argumentam que a explicação do fenômeno está nas mudanças no campo cristalino devido a alterações dos vizinhos próximos. Um ferro no sítio B com seis cromos próximos será trivalente, mas o aumento de vizinhos ferro é favorável ao estado divalente. Com quatro ou mais ferros na vizinhança, o cátion terá valência 2+, mesmo inserido no sítio B.

(iii) Sistema Fe – MT_2O_3

Estudos sobre sistemas granulares do tipo $\text{Fe-MT}_2\text{O}_3$, preparados por métodos químicos (sol-gel, co-precipitação, etc.), por deposição de filmes [102,103] ou em condições extremas (p, ex.: moagem de alta energia) [106,107] são relativamente escassos na literatura.

O grupo de Materiais Especiais do DFI/UEM, investigou sistemas como Fe-Mn₂O₃, Fe-Al₂O₃, processados mecanicamente em um moinho de bolas [6,7,8,9].

Medeiros *et al*, por exemplo, [9] estudaram o sistema Fe_x(Mn₂O₃)_{1-x}, com as amostras preparadas no intervalo de concentração $0,10 \leq X \leq 0,70$ e submetidas à moagem. Para $x = 0,30$, a moagem resultou na formação do espinélio MnFe₂O₄, e para $x = 0,50$ se formou uma fase tipo wustita (Fe,Mn)_{1-x}O (i.e., manganowustita). O espectro Mössbauer indicou que o espinélio formado, ferrimagnético para amostras volumétricas, deve se encontrar em um estado nanoestruturado, o que justificaria a presença de um dubleto à temperatura ambiente (TA). As curvas de histerese magnética (fig. 2.19 (a)) apresentaram um comportamento superparamagnético, atribuídas ao pequeno tamanho de partículas obtidas na moagem. A magnetização a 10 kOe, em função da concentração nominal, mostrou que inicialmente a magnetização aumenta com o aumento da concentração, seguida por um decréscimo em $X = 0,50$ (fig. 2.36 (b)). Este comportamento foi atribuído à presença do espinélio sintetizado, cujo conteúdo de ferro aumenta com a concentração, seguido da conversão gradativa da amostra em wustita (paramagnética em T.A.) no sentido de maiores concentrações.

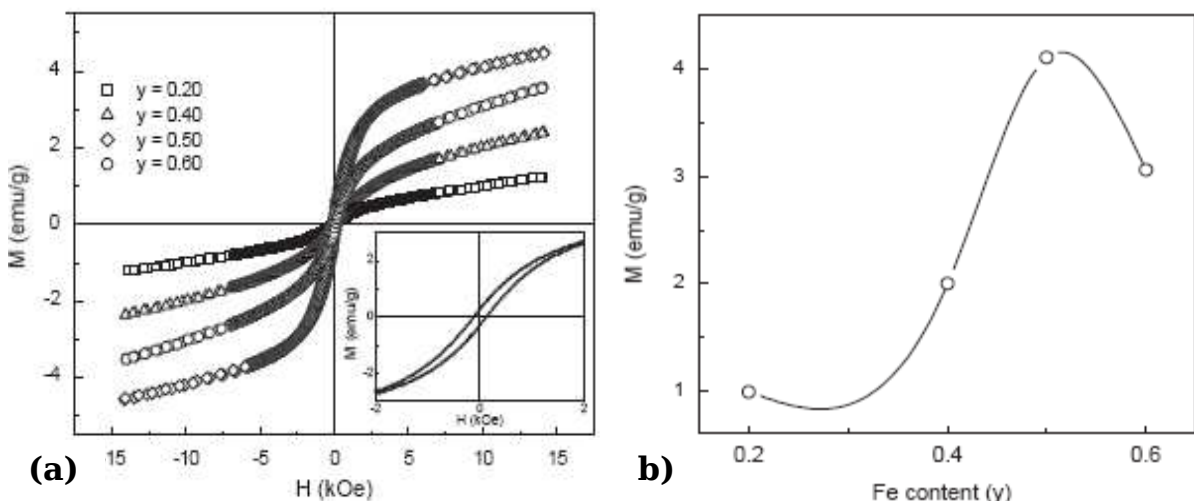


Figura 2.36: Medidas de magnetização da amostra Fe_x(Mn₂O₃)_{1-x}: (a) Curvas de histerese magnética e (b) magnetização a 10 kOe [9].

O sistema Fe–Al₂O₃ é um sistema ferro-sesquióxido relativamente pesquisado [6,108,109]. Paesano *et al* [6], por exemplo, estudaram o comportamento do sistema Fe_X(Al₂O₃)_{1-X} processado por 24 h em um moinho de bolas, para várias composições nominais. Variou também o tempo de moagem na concentração fixa de X = 0,10. Os espectros Mössbauer obtidos estão mostrados na figura 2.37.

Os resultados revelaram, além de sobra dos precursores, a formação da fase espinélio FeAl₂O_{3+W} (hercinita) e de ferro nanoestruturado (superparamagnético). Foi também observado que a quantidade relativa de nanoprecipitados e hercinita sintetizados foi proporcional à quantidade de óxido, com o ferro sendo mais eficientemente convertido nestas fases para baixas concentrações. Os autores também relataram um aumento na produção destas fases para maiores tempos de moagem.

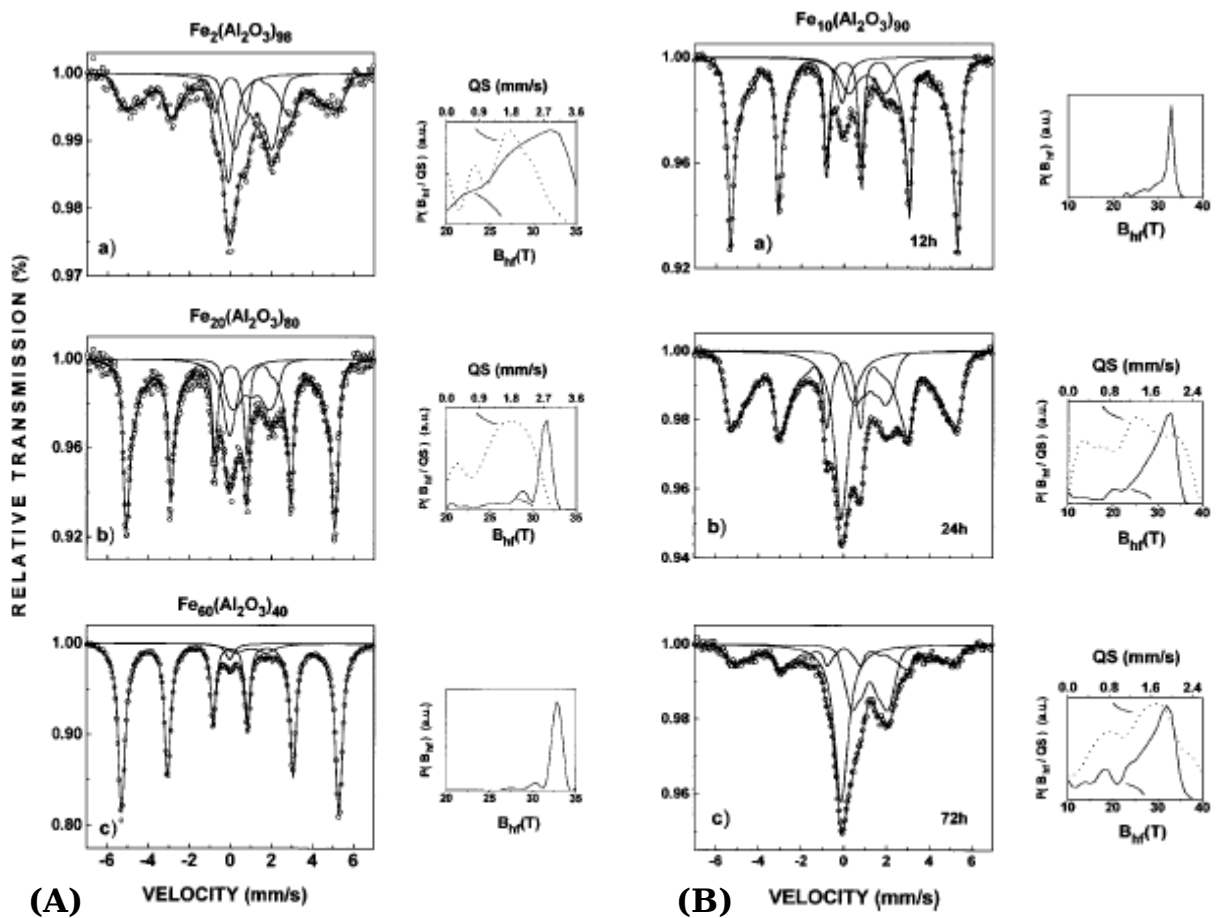


Figura 2.37: Espectros Mössbauer do sistema Fe_X(Al₂O₃)_{1-X} submetido à moagem [6].
 (A) Nas concentrações X = 2 e X = 20 e para 60 e 24 h de moagem;
 (B) Na concentração X = 10 e moagem por 12, 24 e 72 h.

O sistema Fe-Cr₂O₃, em particular, nunca foi explorado quando processado mecanicamente. No entanto, recentemente, Sort *et al* [11] pesquisou a propriedade de *exchange bias* no sistema Cr_{1,8}Fe_{0,2}O₃, produzido por decomposição térmica e calcinação a 1100 °C, levando a solução para um estado cristalino. Subseqüentemente, a amostra foi reduzida em atmosfera de hidrogênio a 1200 °C por 2 h, obtendo assim um composto de Fe-Cr₂O₃ nanoestruturado. A partir das técnicas de caracterização de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão verificou-se a presença de duas fases, α-Fe e Cr₂O₃, na forma de partículas de ferro metálico de aproximadamente 7 nm e totalmente embebidas na matriz de crômia, esta como micropartículas de forma arredondada e com aproximadamente 200 nm de diâmetro, mostradas na figura 2.38 (a). Um campo H_E de 9 Oe foi observado na temperatura de 10 K, como mostra o gráfico da figura 2.38 (b). Efeito característico do incremento do campo coercitivo, ΔH_C, também foi observado pelos autores, e estimado como sendo de 73 Oe, em 10 K.

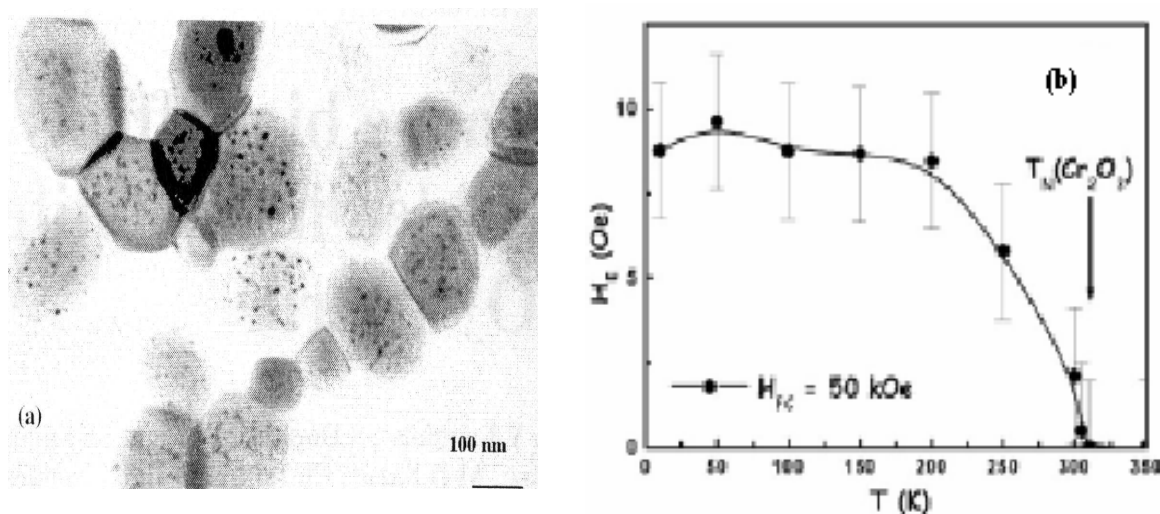


Figura 2.38: (a) Microfotografia (TEM) das nanopartículas de Fe embebidas em uma matriz de Cr₂O₃; (b) Dependência do campo de *exchange bias* (H_E) com a temperatura [11].

O mesmo autor também usa a moagem para induzir a interação magnética de troca, através da produção de nanopartículas FM embebidas em uma matriz AFM [37,38,39,40,41,42]. Isto, porque se sabe que materiais FM podem interagir com materiais AFM, de modo a exibir uma anisotropia de troca na interface, resultando no fenômeno denominado *exchange bias* (seção 2.2).

3 O Efeito Mössbauer

3.1 Emissão e “Absorção Ressonante Nuclear”

Núcleos em estados excitados, com energia E_e , podem liberar o excesso de energia ao decair para o estado fundamental, de energia E_f , emitindo radiação γ de energia $E_\gamma (=E_e - E_f)$ [110,111,112,113]. Se o gama emitido atinge um outro núcleo idêntico (igual nº de prótons e nêutrons), no estado fundamental, pode ser absorvido ressonantemente passando ao estado excitado, como ilustrado na figura 3.1.

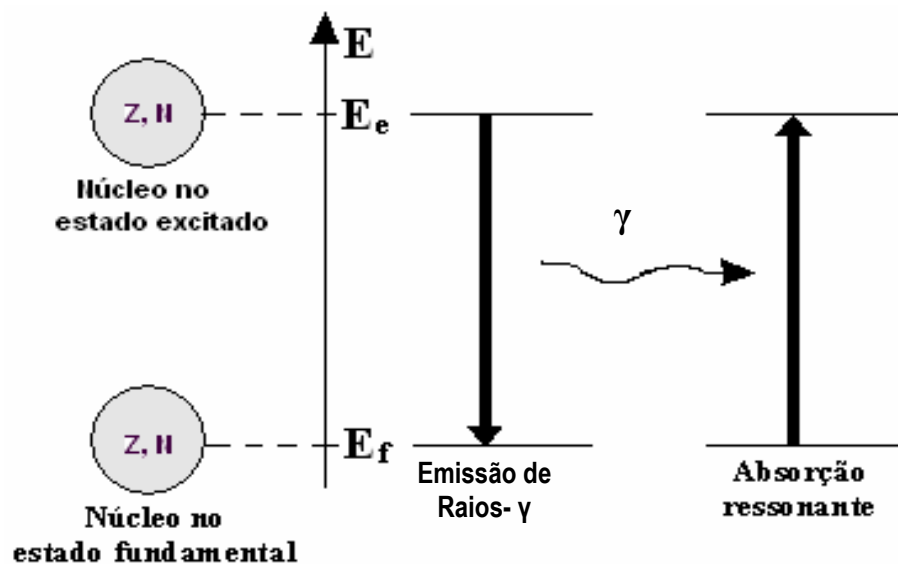


Figura 3.1: Absorção nuclear ressonante de um fóton gama [110].

Para núcleos fixos, esse decaimento por emissão γ (ou a absorção γ), deve envolver majoritariamente todos os valores possíveis da energia no intervalo $E_f \pm \Gamma/2$, onde Γ é a “largura natural da linha” [110-113]. Chamando de $I(E)$ a probabilidade de que o decaimento ou, mesmo, a excitação do núcleo ocorra com energia E , a linha espectral apresenta a forma de uma lorentziana (fig.3.2), como previsto pela lei de Breit-Wigner [110-115]:

$$I(E) = \frac{\Gamma/2\pi}{(E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (3.1)$$

onde E_0 é o valor mais provável na transição.

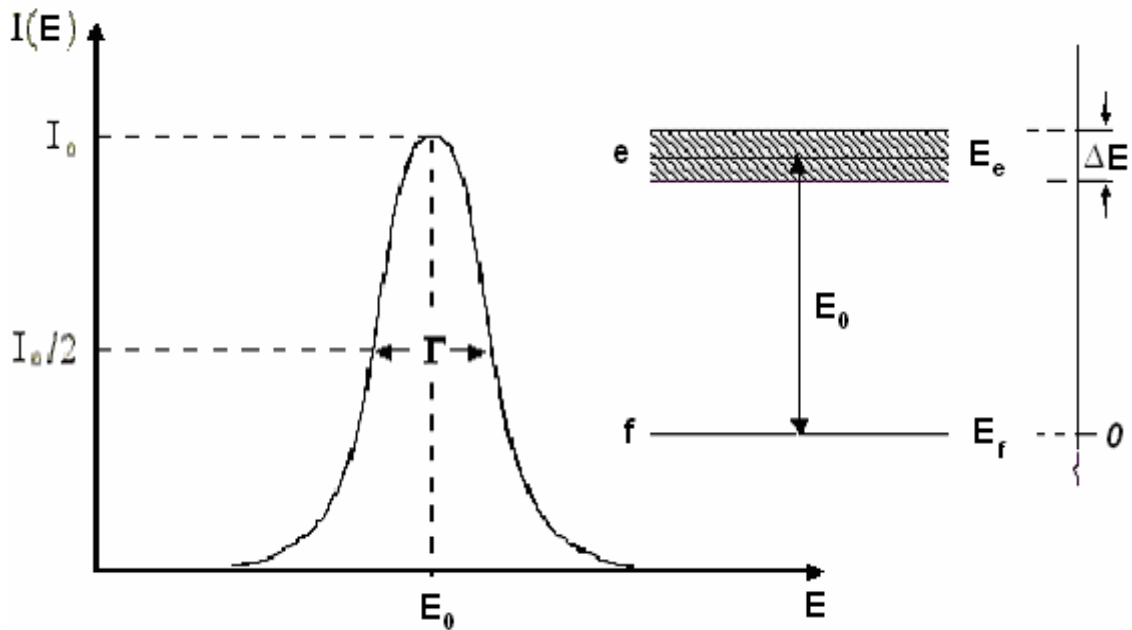


Figura 3.2: $I(E)$ como função da energia de transição. Γ representa a incerteza na energia do estado excitado [110].

A existência de um intervalo de possíveis energias para uma emissão em determinado decaimento γ baseia-se no princípio da incerteza de Heisenberg, que relaciona as variáveis tempo e energia para um sistema quântico através da relação

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \eta, \quad (3.2)$$

onde ΔE é a incerteza na energia de um determinado estado e Δt é a incerteza quanto ao tempo que o sistema permanecerá naquele estado.

Como o estado fundamental é estacionário, tem sua energia bem definida. Já o estado excitado, possui associado um tempo de vida média, τ , o que representa, no princípio de

Heisenberg, a incerteza na energia do estado. De outro lado, a largura da linha natural a meia altura, Γ , é associada à incerteza na energia do estado excitado, permitindo que se reescreva a relação de Heisenberg como:

$$\Gamma \cdot \tau \geq \hbar \quad (3.3)$$

Por esta expressão, pode-se ver que estados com longa vida média produzem emissões com pequena largura de linha.

Outro fator importante na absorção ressonante nuclear é o possível recuo dos núcleos envolvidos no processo. Isto, porque um núcleo livre e em repouso que emite um fóton- γ , adquirirá uma velocidade v em sentido contrário à direção do fóton, como representado na figura 3.3.

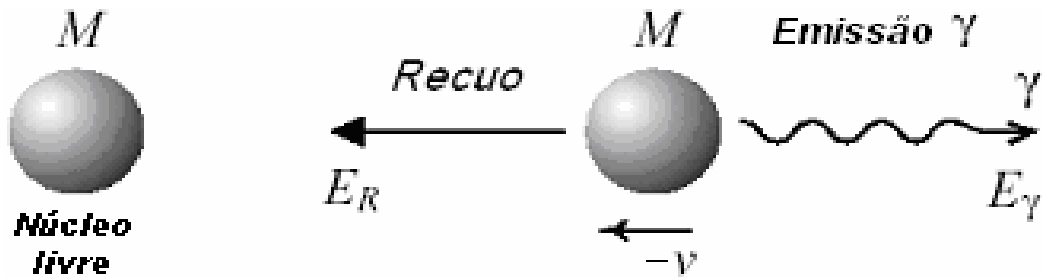


Figura 3.3: Emissão nuclear de um fóton γ por um núcleo pertencente a um átomo livre.

Pelo princípio da conservação do momento linear, escreve-se:

$$\vec{P}_n = -\vec{P}_\gamma = -\frac{E_\gamma}{c} \quad (3.4)$$

onde \vec{P}_n é o momento relativo ao recuo do núcleo, \vec{P}_γ é o momento relativo ao fóton γ , c é a velocidade da luz e E_γ é a energia do γ emitido.

Considerando que a massa do núcleo é suficientemente grande para uma aproximação não relativística, expressa-se a energia de recuo do átomo, E_R , como:

$$E_R = \frac{P_n^2}{2M} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \quad (3.5)$$

Outra aproximação que se pode fazer, considerando E_R pequeno se comparado com E_0 , é:

$$E_\gamma = E_0 - E_R \Rightarrow E_\gamma \cong E_0 \quad (3.6)$$

Deste modo,
$$E_R \cong \frac{E_0^2}{2Mc^2} \quad (3.7)$$

Por estas considerações vê-se que um átomo livre ao emitir (ou absorver) um fóton γ sofre um recuo e a centróide da linha de emissão (ou absorção) se desloca por uma quantidade E_R . Se houver recuo tanto do emissor quanto do absorvedor, as linhas de emissão e de absorção ficam separadas por um fator $2E_R$. Na figura 3.4 está representada esta situação.

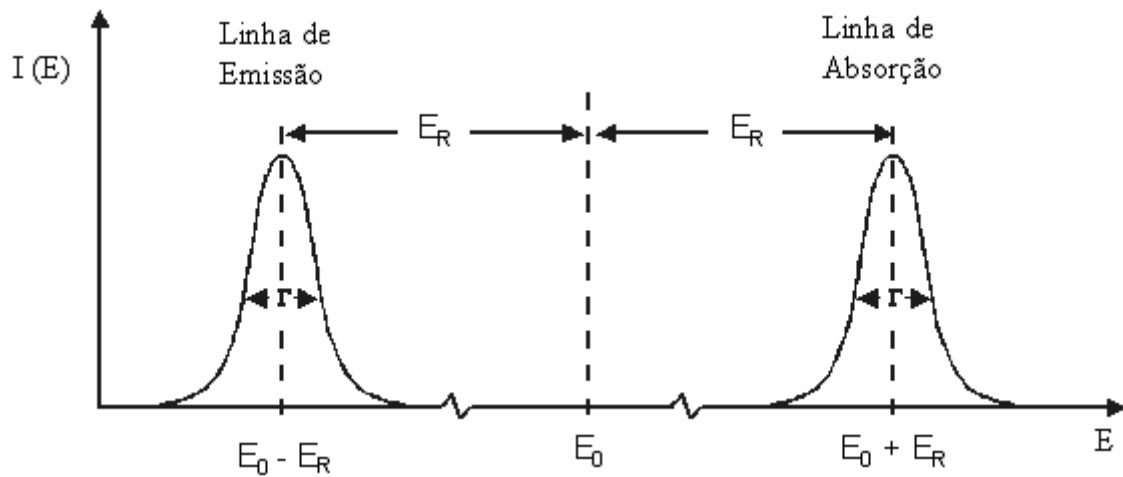


Figura 3.4: Efeito do recuo nas linhas de emissão e absorção de átomos livres [110].

Assim, Só haverá ressonância se $\Gamma \geq 2E_R$, condição esta que torna virtualmente impossível a ressonância para a maioria dos elementos existentes, como é o caso de ^{57}Fe , onde $\Gamma = 4,55 \times 10^{-9}$ eV e $E_R = 1,95 \times 10^{-3}$ eV.

O movimento térmico é outra consideração relevante na absorção ressonante nuclear. Como se sabe, em uma temperatura finita os átomos na rede vibram, oscilando em torno de uma posição de equilíbrio. Com isto, têm uma distribuição de velocidades que provoca o alargamento das linhas devido ao efeito Doppler. Nos estudos de absorção ressonante realizados até o fim da década de 50, os pesquisadores utilizavam-se deste efeito para a obtenção de uma maior superposição das linhas (fig. 3.5), aumentando a temperatura dos átomos da fonte ou do absorvedor.

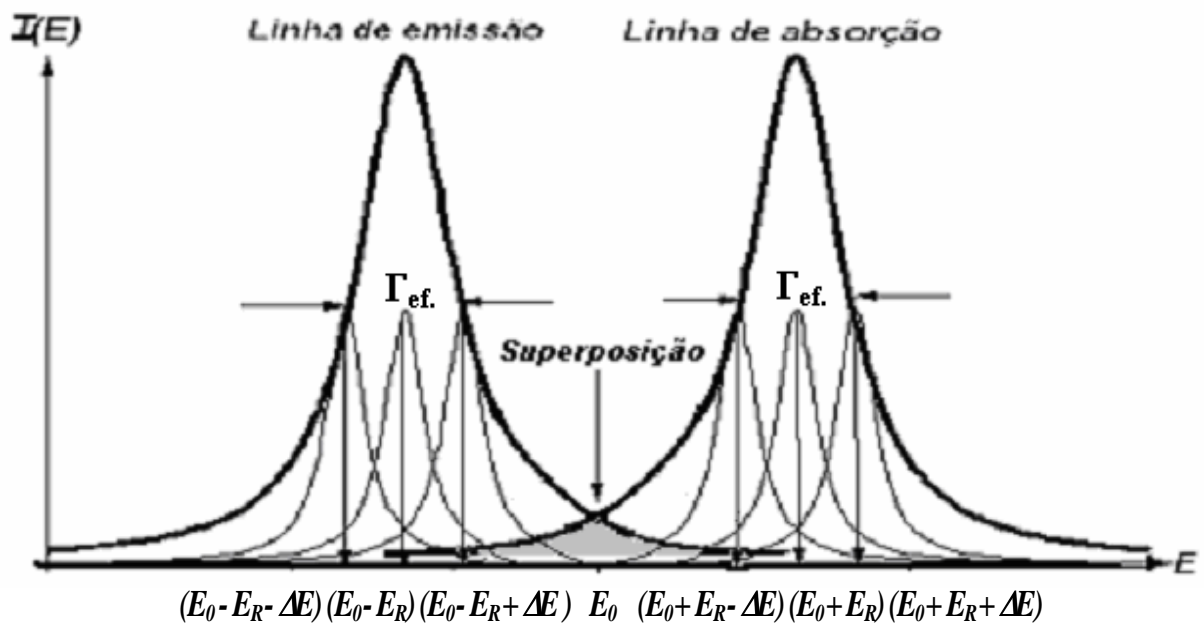


Figura 3.5: Alargamento e superposição das linhas de emissão e absorção devido à distribuição de velocidades, resultante do movimento térmico. Γ_{ef} é a largura de linha efetiva.

No entanto, para uma observação efetiva da absorção ressonante nuclear, há a necessidade de uma significativa área de superposição dos espectros, o que só foi obtido após as pesquisas realizadas pelo cientista R. L. Mössbauer.

3.2 O Efeito Mössbauer

3.2.1 A Descoberta do Efeito

Ganhador do prêmio Nobel em 1961, pela descoberta do efeito da absorção nuclear ressonante, Rudolf Ludwig Mössbauer nasceu em Munique, em 31 de janeiro de 1929. Entre 1954 e 1957, desenvolveu sua tese de doutorado no Institute for Physics, do Max Plank Institute for Medical Research, em Heidelberg [116, 117].

Em um dos experimentos para sua tese, Mössbauer fazia medições relativas à absorção ressonante e ao espalhamento da radiação emitida na transição do estado excitado de 129 keV do ^{191}Ir , por meio de um cristal natural do elemento. Num experimento em baixas temperaturas, esperava-se que, com um efeito Doppler menos intenso devido à diminuição da agitação térmica, a largura das linhas diminuísse. Isto levaria a uma menor superposição entre as linhas de absorção e emissão e, conseqüentemente, menos absorção de fótons. No entanto, Mössbauer observou exatamente o contrário, ou seja, um aumento na absorção ressonante em baixas temperaturas.

Para explicar o fenômeno verificado, Mössbauer recorreu ao conceito do *fator f*, número que descreve a fração sem recuo nas transições nucleares, e que constitui a essência do efeito que se chamou posteriormente, em homenagem ao pesquisador, de efeito Mössbauer [116,117].

3.2.2 O Fator f

Se o átomo Mössbauer está inserido em uma matriz sólida e emite um fóton γ , a energia de recuo pode ser representada por [110]:

$$E_R = E_{tr} + E_{vib} = E_{tr} + \langle E_{vib} \rangle, \quad (3.8)$$

onde E_{tr} é a energia transferida ao cristal como um todo, via momento linear, e E_{vib} se refere à energia transferida à rede na forma de fônons.

Uma vez que a massa do cristal é muito grande, E_{tr} é muito menor do que Γ e, assim, pode ser desprezada. Então, havendo efetivamente recuo, a maior parte da energia deve ser transformada em energia vibracional, $\langle E_{vib} \rangle$, porque é da mesma ordem de grandeza ($\approx 10^{-2}$ eV) das energias características de vibração da rede, isto é, dos fônons.

Considerando o sólido de acordo com o modelo de Einstein, onde cada átomo vibra com frequência bem definida, ω_E , em quantidades que são múltiplos inteiros de $\hbar\omega_E$ ($0\hbar\omega_E, \hbar\omega_E, 2\hbar\omega_E, \dots$), há três casos principais a considerar, no que toca à transferência de energia:

1) $E_R > E_{lig}$: A energia de recuo E_R é maior que a energia de ligação característica da rede (≈ 25 eV). Neste caso, o átomo se deslocará de sua posição ao emitir ou receber um raio-gama;

2) $\hbar\omega_E \leq E_R < E_{lig}$: A energia de recuo é menor que a energia de ligação do átomo e maior que o quantum da rede. O átomo permanece em seu sítio e E_R é dissipada como energia térmica da rede (fônons).

3) $E_R < \hbar\omega_E$: A energia de recuo é menor que a energia mínima de vibração. Para este último caso, há uma certa probabilidade f (que será a fração livre de recuo) de não haver geração de fônons, no chamado “evento a zero-fônon”. Assim, a energia será transferida para o cristal como um todo, pois o núcleo Mössbauer se encontra ”preso” ao cristal o qual, na presente situação, é considerado como tendo uma massa infinita. Deste modo, a emissão (ou absorção) ocorre sem recuo e, virtualmente, nenhuma energia é transferida à matriz.

Considerando, agora, um sólido pelo modelo de Einstein, pode-se escrever a fração livre de recuo, quando $E_R < \hbar\omega_E$, como [110-113]:

$$E_R = (1 - f)\eta\varpi_E \quad (3.9)$$

ou,

$$f = 1 - \frac{E_R}{\eta\varpi_E} = 1 - k^2 \langle x^2 \rangle \quad (3.10)$$

onde $\langle x^2 \rangle$ é definido como o valor esperado da amplitude de vibração do núcleo na direção do raio- γ , ou a amplitude quadrática média de oscilação do núcleo [110]. Uma expressão mais geral para f é:

$$f = \exp[-k^2 \langle x^2 \rangle] \quad (3.11)$$

Apesar da vantagem da simplicidade do modelo de Einstein, em um sólido real o modelo de Debye é quem descreve melhor as propriedades de vibração, pois tem um intervalo de frequências muito maior que o de Einstein. Por este modelo, após desenvolver (3.11), representa-se o fator f através da seguinte expressão [110]:

$$f = \exp \left[\frac{E_R}{k_B \Theta_D} \left(\frac{3}{2} + \frac{\pi^2}{\Theta_D} T^2 \right) \right], \text{ para } T \ll \Theta_D, \quad (3.12)$$

onde Θ_D é a temperatura de Debye e K_B é a constante de Boltzmann.

Pela fórmula, vê-se que o fator f , também conhecido como “fator Lamb-Mössbauer”, aumenta com:

- i) A diminuição da energia de recuo E_R ;
- ii) A diminuição da temperatura;
- iii) O aumento da temperatura de Debye do sólido.

Mesmo levando em conta essa fração sem recuo nas transições nucleares, as linhas de emissão e absorção dificilmente se superpõem completamente. Devido às interações hiperfinas, que serão analisadas mais adiante, apenas uma superposição parcial das linhas ocorre naturalmente. A espectroscopia Mössbauer consegue contornar este problema combinando, no seu instrumental, o *efeito Mössbauer* ao *efeito Doppler* [118], como se verá na seção que segue.

3.2.3 Considerações Experimentais

Em um experimento Mössbauer busca-se a máxima superposição das linhas de absorção e emissão. Esta superposição é obtida imprimindo-se à fonte radioativa uma velocidade relativa ao absorvedor, o que leva a uma modulação da energia do raio γ através do efeito Doppler.

Na figura 3.6 ilustra-se um arranjo experimental simplificado da espectroscopia Mössbauer, na geometria de transmissão, que é a mais utilizada. A fonte radioativa é fixada na ponta de um eixo ligado a um transdutor de velocidade, que executa um movimento oscilatório longitudinal, de velocidade máxima ajustável. Uma fina camada da amostra absorvedora é posta no caminho da radiação colimada e atrás da mesma um detector para os fótons γ transmitidos. Quando o fóton chega à amostra pode ou não ser absorvido ressonantemente. No caso de ter a energia requerida para a ressonância, o fóton é absorvido e, posteriormente, a reemissão ocorre sem direção preferencial, tal que somente uns poucos fótons incidem no detector.

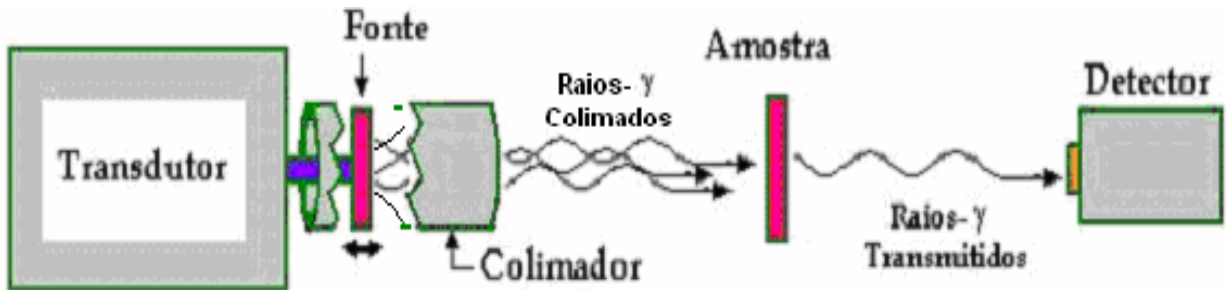


Figura 3.6: Arranjo experimental simplificado da espectroscopia Mössbauer, na geometria de transmissão.

A velocidade pode variar linearmente com o tempo (i.e., aceleração constante) ou senoidalmente. A variação da energia do γ como função da velocidade instantânea da fonte é dada pela equação [110-115,118]:

$$\Delta E = E_0 \frac{v}{c} \quad (3.13)$$

Para avaliar esta variação, aponte-se que uma velocidade de 1 mm/s corresponde a $\Delta E = 4.8 \times 10^{-8}$ eV, para o caso da radiação de 14.4 keV do ^{57}Fe .

Assim, para uma dada velocidade instantânea da fonte, o efeito Doppler fará com que as curvas de emissão e absorção se superponham momentaneamente, quando a ressonância será máxima e, conseqüentemente, a transmissão mínima, com o que a taxa de contagem cai sensivelmente, criando os chamados vales de ressonância.

A técnica pode ser usada para caracterizar compostos que possuam uma sonda Mössbauer, como o ^{57}Fe [114-124]. Neste caso, a fonte usada é a de ^{57}Co que transmuta, por emissão radioativa, para um dos estados excitados do ^{57}Fe . Em seguida o núcleo de ^{57}Fe decai para o estado fundamental. Tipicamente este isótopo tem fator f de 0,91 na transição gama de 14,4 keV.

A espectroscopia Mössbauer apresenta várias características e propriedades interessantes. Entre elas, pode-se citar:

- i) Alta sensibilidade, possibilitando efetuar medidas em intervalos extremamente pequenos de energia, com altíssima precisão;
- ii) Não-destrutividade do sistema em estudo;
- iii) Possibilidade de medidas qualitativas e quantitativas de fases cristalizadas, amorfas ou de cristalização pobre;
- iv) Alta seletividade para compostos ou fases contendo o isótopo Mössbauer.

Considerando-se a razão entre a largura natural da linha com a energia total do fóton gama, encontra-se para o ^{57}Fe :

$$\frac{\Gamma}{E_0} \cong 3.1 \times 10^{-13}$$

Esta capacidade da EM de medir intervalos de energia extremamente pequenos, impossível em outras técnicas, foi imediatamente reconhecida pelos pesquisadores do mundo todo, e a técnica se difundiu rapidamente, tornando-se muito importante nas pesquisas em Física do Estado Sólido, Química, Biologia, Geologia, em aplicações industriais, etc [117,118,120,122-126].

3.3 Interações Hiperfinas

Campos elétricos e magnéticos que se originam nos elétrons e cargas das vizinhanças mais próximas do núcleo ou do próprio átomo produzem perturbações nos níveis nucleares chamadas de “interações hiperfinas nucleares” [110-113,118-124,127,128,129].

Como a absorção ressonante nuclear é muito sensível a qualquer variação da energia dos níveis nucleares, a espectroscopia Mössbauer permite a análise da vizinhança eletrônica do núcleo, através das principais interações hiperfinas, que são:

- 1) Deslocamento isomérico (δ);
- 2) Desdobramento quadrupolar (ΔE_q);
- 3) Interação hiperfina magnética (B_{hf}).

3.3.1 Interações Eletrostáticas

Seja um núcleo de carga $+Ze$ esfericamente distribuída, com o centro das coordenadas coincidindo com o centro de simetria das cargas nucleares. A energia total da interação eletrostática entre o núcleo e as cargas elétricas ao seu redor é dada por:

$$E_{el} = \int \rho_n(r) V(r) d\tau \quad (3.14)$$

onde ρ_n é a densidade de carga nuclear em um ponto de coordenadas $r = (x_1, x_2, x_3)$, $V(r)$ é o potencial coulombiano no ponto r , cuja origem são todas as outras cargas que envolvem o núcleo, e $d\tau = dx_1 \cdot dx_2 \cdot dx_3$ representa o elemento infinitesimal de volume.

Fazendo uma expansão de $V(r)$ em série de Taylor, em torno do ponto $r = 0$, obtém-se a expressão:

$$V(r) = V_0 + \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial V}{\partial x_j} \right)_0 x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 x_i x_j + \dots \quad (3.15)$$

Inserindo (3.15) em (3.14), resulta:

$$E_{el} = V_0 \int \rho_n(r) d\tau + \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial V}{\partial x_j} \right)_0 \cdot \int \rho_n(r) x_i d\tau + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 \cdot \int \rho_n(r) x_i x_j d\tau + \dots \quad (3.16)$$

O primeiro termo de (3.16) representa a interação eletrostática entre o núcleo de carga eZ ($= \int \rho_n(r) d\tau$) tomado como um ponto, e o potencial na origem, V_0 . Como se verá à frente, somente quando houver diferenças entre os estados fundamental e excitado é que variações de energia devem ser consideradas o que, aqui, não ocorre pois eZV_0 independe do estado. Portanto, o primeiro termo da equação (3.16) será omitido daqui em diante. O segundo termo anula-se por representar a interação elétrica do dipolo nuclear, que não existe devido à simetria do núcleo. O interesse fundamental reside no terceiro termo, já que representa a interação quadrupolar. Os termos de ordem superior não são de interesse para a espectroscopia Mössbauer ou porque são nulos, ou porque provocam variações muito pequenas nos níveis de energia [110,111,112,119,124,128].

Reconhecendo que os elementos $\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}$ compõem o tensor $\overleftrightarrow{\nabla E}$ e escolhendo o

sistema de coordenadas em que todos os elementos do tensor, exceto os da diagonal principal, V_{ii} , se anulam, reescreve-se o terceiro termo da energia de interação eletrostática, a partir de agora denominado E' , como:

$$E' = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 V_{ii} \int \rho_n(r) x_i^2 d\tau = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 V_{ii} \int \rho_n(r) \left(x_i^2 - \frac{r^2}{3} \right) d\tau + \frac{1}{6} \sum_{i=1}^3 V_{ii} \int \rho_n(r) r^2 d\tau = E'_1 + E'_2 \quad (3.17)$$

onde $r^2 = \sum_{i=1}^3 x_i^2$.

Usando-se a equação de Poisson:

$$\left(\sum_{i=1}^3 V_{ii} \right) = (\nabla^2 V)_0 = 4\pi e \rho_e(0) \quad (3.18)$$

onde ρ_e é a densidade de carga dos elétrons, que pode ser representada por $\rho_e = -e|\Psi(0)|^2$, onde $|\Psi(0)|^2$ é a densidade de probabilidade de ocorrência eletrônica na região nuclear (origem).

Pode-se reescrever a equação 3.17 como:

$$E' = \frac{2}{3}\pi e|\Psi(0)|^2 \int \rho_n(r)r^2 d\tau + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 V_{ii} \cdot \int \rho_n(r) \left(x_i^2 - \frac{r^2}{3} \right) d\tau \equiv E_I + E_Q \quad (3.19)$$

3.3.2 O Deslocamento Isomérico (δ)

O primeiro termo de (3.19) representa a interação eletrostática coulombiana entre a carga nuclear e os elétrons da nuvem eletrônica que penetram a região nuclear, principalmente os elétrons s .

Considerando que

$$\int \rho_n(r)r^2 d\tau \equiv \frac{\int \rho_n(r)r^2 d\tau}{\int \rho_n(r)d\tau} Ze = \langle r^2 \rangle Ze, \quad (3.20)$$

onde $\langle r^2 \rangle$ é o valor quadrático médio do raio nuclear, reescreve-se

$$E_I = \frac{2}{3}\pi Ze^2 |\Psi(0)|^2 \langle r^2 \rangle \equiv \delta E \quad (3.21)$$

Assim, a diferença de energia entre os níveis fundamental e excitado de um núcleo é modificada, pois os raios nucleares nos dois estados são diferentes. Deste modo,

$$\Delta E = E_e - E_f = (\delta E)_e - (\delta E)_f = \frac{2}{3}\pi Ze^2 |\Psi(0)|^2 \left(\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_f \right) \quad (3.22)$$

Uma expressão geral para as diferenças relativas entre a fonte e o absorvedor fica, então, dada por:

$$\delta = (\Delta E)_A - (\Delta E)_E = \frac{2}{3} \pi Z e^2 \left[|\Psi(0)|_A^2 - |\Psi(0)|_E^2 \right] \left(\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_f \right) \quad (3.23)$$

onde δ é chamado deslocamento isomérico (*Isomer shift*), e $(\Delta E)_A$ e $(\Delta E)_E$ referem-se às diferenças de variações de energia entre os níveis do estado fundamental e excitado nos núcleos emissor (E) e absorvedor (A), respectivamente [110].

Assumindo, agora, um núcleo com simetria esférica, raio R e densidade de carga constante, $\rho_n(r) = 3Ze/4\pi R^3$, obtém-se para o raio quadrático médio:

$$\langle r^2 \rangle = \frac{1}{Ze} \int \rho_n(r) r^2 d\tau = \frac{3}{4\pi R^3} \int r^2 d\tau \quad (3.24)$$

Substituindo $d\tau$ por um elemento de volume em coordenadas esféricas, $r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$, e fazendo a integração, chega-se à:

$$\langle r^2 \rangle = \frac{3}{5} R^2, \quad (3.25)$$

com o que a expressão (3.23) fica:

$$\delta = \frac{2}{5} \pi Z e^2 \left[|\Psi(0)|_A^2 - |\Psi(0)|_E^2 \right] (R_e^2 - R_f^2) \quad (3.26)$$

Representando $R_e - R_f = \delta R$ e considerando $R_e + R_f \cong 2R$, a eq. (3.26) toma a forma:

$$\delta = \frac{4}{5} \pi Z e^2 R^2 \left\{ |\Psi(0)|_A^2 - |\Psi(0)|_E^2 \right\} \left(\frac{\delta R}{R} \right) \quad (3.27)$$

Assim, δ é uma medida de densidade eletrônica no núcleo absorvedor. Sendo a densidade eletrônica no núcleo função do estado de valência e da ligação química, o deslocamento isomérico (fig. 3.7) também é chamado de desvio químico.

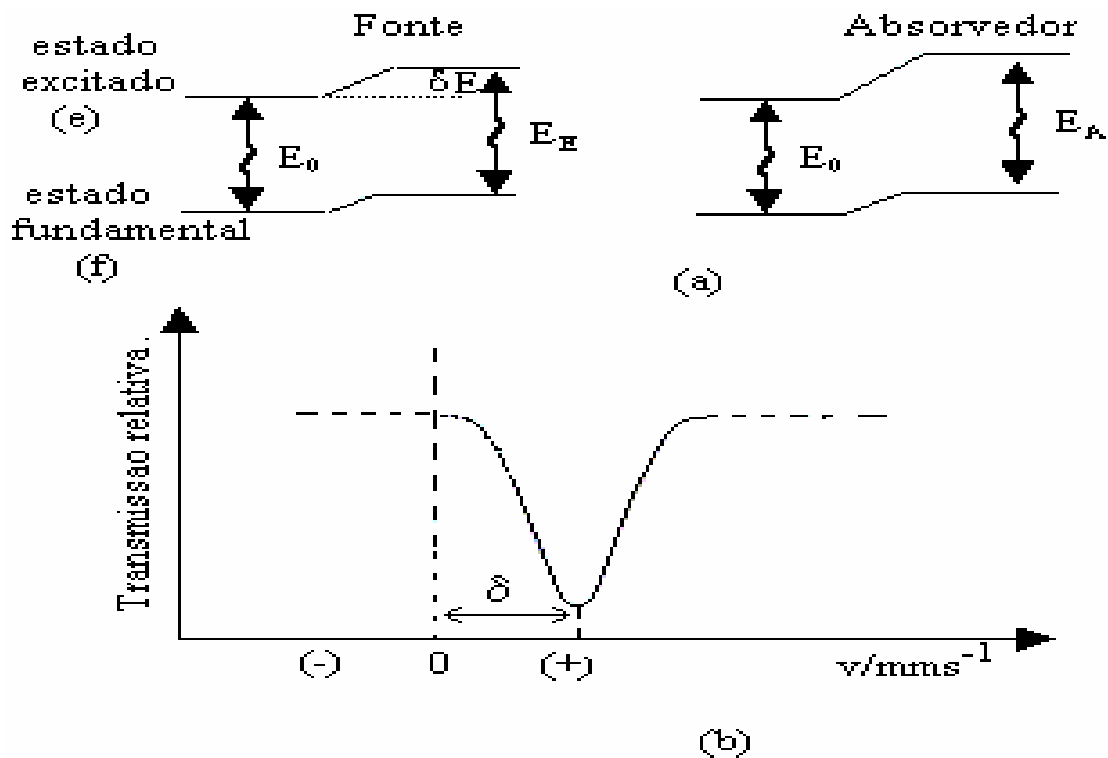


Figura 3.7: (a) Desvio dos níveis energéticos, diferentes para o estado excitado e fundamental; (b) deslocamento isomérico (δ) em um espectro Mössbauer [110].

Na prática, em um espectro Mössbauer somente são medidos diferenças entre deslocamentos relativos. De modo universal, o zero do deslocamento total é relacionado ao ^{57}Fe ($\alpha\text{-Fe}$ metálico, T.A.).

3.3.3 Desdobramento Quadrupolar (ΔE_Q)

O momento de quadrupolo elétrico $\overset{\leftrightarrow}{Q}$ é um tensor de segunda ordem, isto é, uma matriz (3x3), com os elementos dados por:

$$Q_{ij} = \int \rho_n(r) (x_i x_j - \delta_{ij} r^2) dV \quad (3.28)$$

onde ρ_n é densidade de carga, x_i, x_j são coordenadas cartesianas e δ_{ij} o delta de Kronecker.

Escolhendo-se x_i, x_j como coordenadas retangulares no sistema principal de eixos, os elementos fora da diagonal Q_{ij} ($i \neq j$) se tornam zero. Elegendo o eixo z como eixo de quantização, o momento de quadrupolo elétrico da distribuição nuclear de carga de simetria axial fica definido por:

$$Q = \frac{1}{e} \int \rho_n(r) (3z^2 - r^2) dV = \int \rho_n(r) r^2 (3\cos^2\theta - 1) dV \quad (3.29)$$

com $z = r \cos\theta$, sendo θ o ângulo entre o eixo de simetria (z) e o vetor \vec{r} .

Q é positivo quando o núcleo tiver forma alongada (i.e., elipsóide de revolução oblato), negativo na forma achatada (i.e., elipsóide de revolução prolato) e será nulo em uma distribuição esférica de carga. Esta última possibilidade ocorre sempre que o momento angular nuclear I assumir valores nulos ou $\frac{1}{2}$ [110-113,119,128].

O Hamiltoniano da interação do gradiente de campo elétrico com o momento de quadrupolo pode ser expressa como [110]:

$$H_Q = \vec{Q} \cdot \vec{\nabla} E \quad (3.30)$$

onde \vec{Q} é o tensor momento de quadrupolo elétrico e $\vec{\nabla} E$ é o tensor gradiente de campo elétrico (GCE).

$$\vec{\nabla} E = -\vec{\nabla} \vec{\nabla} V = \begin{bmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{bmatrix}, \quad (3.31)$$

cujas componentes são as derivadas duplas do potencial elétrico, ou seja:

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial i \partial j} = q(3ij - r^2 \delta_{ij}) r^{-5}, \quad (i, j = x, y, z). \quad (3.32)$$

Devido a condições de simetria (i.e., $V_{ij} = V_{ji}$), apenas cinco componentes são independentes, além do que um dos elementos diagonais pode ser expresso pelos outros dois, já que a equação de Laplace requer que o GCE tenha traço nulo:

$$\sum_i V_{ii} = 0 \quad (3.33)$$

Além disto, expressando $\nabla^2 E$ no sistema principal de eixos, e tomando $|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$, pode-se definir o parâmetro de assimetria, η , como

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}, \quad (3.34)$$

de forma que $0 \leq \eta \leq 1$. η é zero sempre que o G.C.E. tiver simetria axial.

Assim, o tensor GCE será univocamente descrito por dois parâmetros independentes, V_{zz} e η , isto é, o gradiente de campo elétrico na direção z existente na região nuclear, e o parâmetro de assimetria, respectivamente.

As contribuições para o G.C.E vêm, fundamentalmente, de duas fontes:

1) As cargas de íons distantes, que estão em volta do átomo em simetria não-cúbica, chamada de contribuição da rede;

2) Distribuição não-cúbica de elétrons nos orbitais de valência, parcialmente cheios do próprio átomo, conhecida como contribuição dos elétrons de valência.

O hamiltoniano que expressa a interação quadrupolar no sistema de eixos principais pode ser escrita como função de V_{zz} e η [110]:

$$\vec{H}_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \frac{\eta(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2)}{2} \right] \quad (3.35)$$

onde os \hat{I} 's correspondem aos operadores de spin nuclear e suas componentes com relação ao sistema principal de eixos e $\hat{I}_+ = \hat{I}_x + i\hat{I}_y$ e $\hat{I}_- = \hat{I}_x - i\hat{I}_y$.

Os autovalores do Hamiltoniano resultam ser:

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3m_l^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (3.36)$$

onde $m_I = I, I-1, \dots, -I$ é o número quântico magnético de spin nuclear [110].

Para o caso $I = 3/2$ (i.e., primeiro estado excitado do ^{57}Fe), os autovalores são:

$$E_Q(\pm 3/2) = \frac{e^2 q Q}{4} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \quad m_I = \pm 3/2 \quad (3.37)$$

$$E_Q(\pm 1/2) = -\frac{e^2 q Q}{4} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \quad m_I = \pm 1/2$$

Assim, esta interação desdobra os níveis nucleares e levanta parcialmente sua degenerescência.

A diferença de energia ΔE_Q entre os dois subníveis do estado $I=3/2$, será:

$$\Delta E_Q = E_Q(\pm 3/2) - E_Q(\pm 1/2) = \frac{e^2 q Q}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.38)$$

O diagrama da Figura 3.8 mostra o deslocamento isomérico e o desdobramento quadrupolar para o ^{57}Fe .

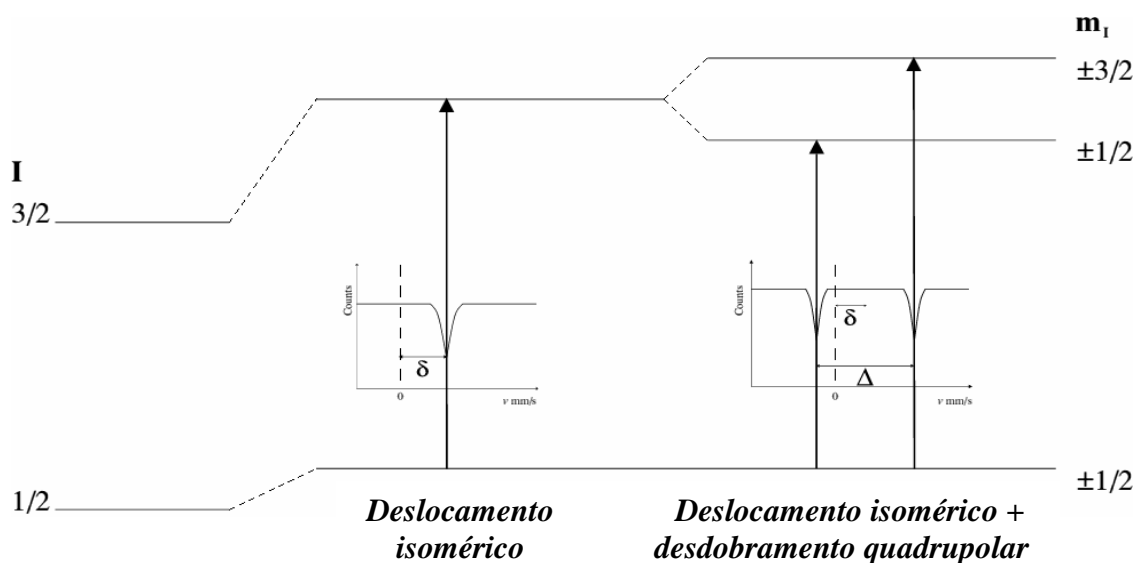


Figura 3.8: Efeito nos níveis nucleares do deslocamento isomérico e do desdobramento quadrupolar do ^{57}Fe , e os espectros resultantes [110].

O estado fundamental tem spin $1/2$, que não se desdobra, pois $Q = 0$. Já no primeiro estado excitado, o spin é $3/2$ e se separa em dois subníveis com separação ΔE_Q . A distância Δ entre as duas linhas de ressonância corresponde a diferença de energia ΔE_Q da equação (3.38) e é chamada de desdobramento quadrupolar, um dos parâmetros que a espectroscopia Mössbauer mede.

Quando as cargas extranucleares, ou seja, elétrons do próprio átomo e íons da rede, têm simetria cúbica, todos os elementos do G.C.E. são nulos. Fora disto, haverá um gradiente de campo elétrico (GCE) na região nuclear deste átomo produzindo, conseqüentemente, uma interação com o momento de quadrupolo nuclear (acoplamento quadrupolar nuclear). Deste modo, informações sobre a estrutura molecular e eletrônica de um átomo podem ser tirada da medida de energia de interação quadrupolar originada da mudança do GCE.

3.3.4 A Interação Magnética Hiperfina

Se um núcleo atômico tem spin $I > 0$, ele possui um momento de dipolo magnético, $\vec{\mu}$, que deve interagir com o campo magnético, \vec{H}_{hip} , eventualmente existente na região nuclear e originado pela vizinhança eletrônica. Esta interação é chamada de interação dipolar magnética ou efeito Zeeman nuclear.

As principais contribuições para o campo magnético na região nuclear são [110-113,119,120,128]:

- 1) O campo de contato de Fermi, H_c , que se origina na diferença de densidades de s-elétrons com *spin-up* ou *spin-down* no núcleo, derivado da polarização do spin;
- 2) O campo magnético oriundo do movimento orbital dos elétrons de valência com momento angular orbital L , H_L ;
- 3) O campo de spin dipolar, H_d , produzido pelo spin eletrônico do átomo em consideração.

A soma de todas estas contribuições em um átomo isolado pode ser escrita como:

$$\vec{H}_{hip} = \vec{H}_c + \vec{H}_L + \vec{H}_d \quad (3.39)$$

Se houver um campo magnético externo aplicado, o campo efetivo na região nuclear será dado por:

$$\vec{H}_{ef.} = \vec{H}_{hip} + \vec{H}_{ext} \quad (3.40)$$

A interação magnética é descrita pela Hamiltoniana [110, 112]:

$$\vec{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -g_N \beta_N \vec{I} \cdot \vec{H} \quad (3.41)$$

onde g_N é o fator nuclear de Landé, e β_N é o magnéton nuclear de Bohr.

Diagonalizando a matriz de primeira ordem, os autovalores da Hamiltoniana são dados por [110]:

$$E_M(m_I) = -\mu H m_I / I = -g_N \mu_N \beta_N H m_I \quad (3.42)$$

A consequência direta desta interação é um desdobramento dos estados nucleares em $(2I + 1)$ subestados não degenerados e igualmente espaçados $|I, m_I\rangle$, caracterizados por um número quântico magnético nuclear de spin m_I . A expressão (3.41) mostra claramente que a magnitude do desdobramento magnético é proporcional ao campo magnético H_{hip} que o núcleo experimenta.

As seis transições possíveis entre os subníveis do estado fundamental e excitado são ditadas pela regra de seleção $\Delta I = 1, \Delta m = 0, \pm 1$. A cada transição permitida está associada uma probabilidade de ocorrência $P(I, m)$, que é a causa das diferentes intensidades das linhas na figura. As probabilidades relativas também dependem do ângulo, θ , entre a direção de absorção (emissão) do fóton emitido e do campo magnético e valem [110]:

$$P(\pm 1/2, \pm 1/2) = \sin^2 \theta \quad (3.43) \text{ (a)}$$

$$P(\pm 1/2, \mu 1/2) = 1/4 (1 + \cos^2 \theta) \quad (3.43) \text{ (b)}$$

$$P(\pm 3/2, \pm 1/2) = 3/4 (1 + \cos^2 \theta) \quad (3.43) \text{ (c)}$$

De acordo com a equação 3.43 (a), se a direção dos raios γ for paralela à direção do campo hiperfino, as linhas referentes às transições $(\pm 1/2, \pm 1/2)$ não aparecerão no espectro. E, ainda, as linhas referentes às transições $(\pm 1/2, \mu 1/2)$ e $(\pm 3/2, \pm 1/2)$ apresentarão intensidades relativas 1 e 3, respectivamente. No caso da direção dos raios γ ser perpendicular à direção de $H_{hip.}$, ou seja, $\theta = 90^\circ$, as intensidades relativas serão 3:4:1:1:4:3. O mais comum é que a amostra absorvedora seja policristalina, com domínios multidirecionais, fazendo com que as intensidades sejam uma média sobre todas direções, resultando em intensidades relativas do tipo 3:2:1:1:2:3 [110,112,128].

A Figura 3.9 representa o diagrama de níveis de energia e o respectivo espectro Mössbauer para um núcleo de ^{57}Fe que, quando na presença de campo magnético, tem o nível excitado ($I_e=3/2$) desdobrado em quatro subestados e o estado fundamental ($I_f=1/2$) em dois subestados.

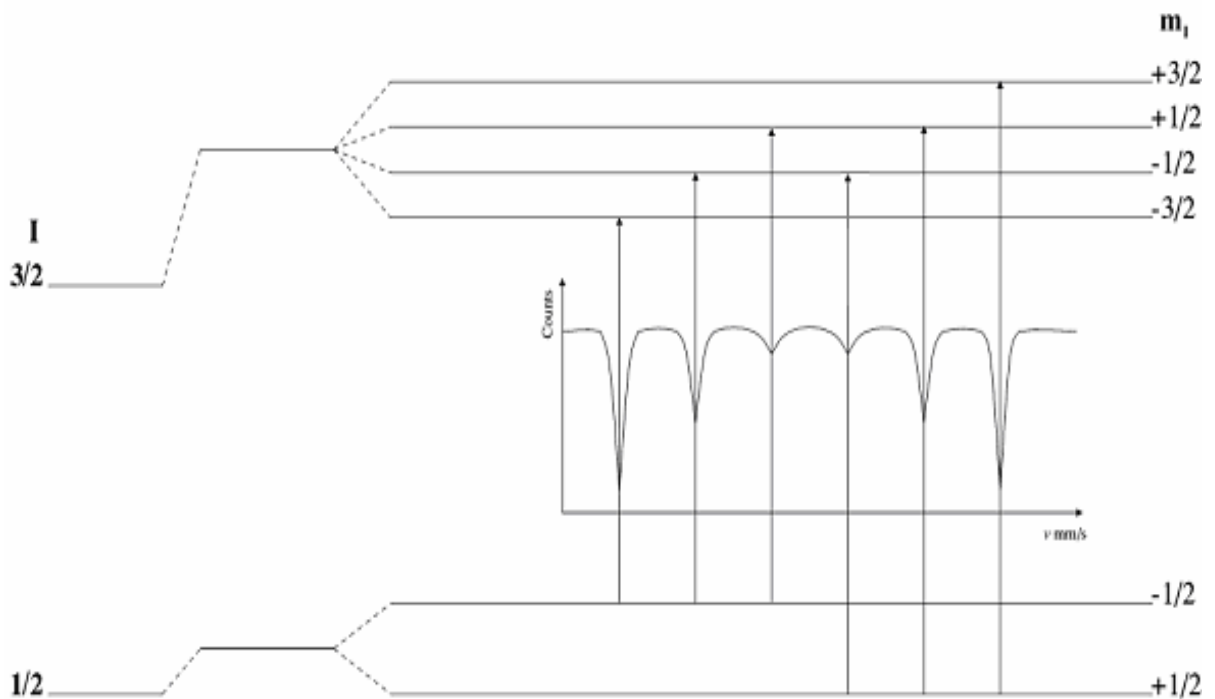


Figura 3.9: Níveis nucleares desdobrados devido à interação hiperfina magnética (efeito Zeeman nuclear) no ^{57}Fe e o espectro Mössbauer resultante [110].

3.3.5 Interação Magnética e Desdobramento Quadrupolar Combinados

Freqüentemente, um estado nuclear é perturbado pelos três tipos de interações hiperfinas, isto é, o deslocamento isomérico, o desdobramento quadrupolar e a interação magnética.

A figura 3.10 ilustra essa condição, onde os subníveis não são mais igualmente espaçados e, sim, assimétricos. Os subníveis $\left| \frac{3}{2}, \pm \frac{3}{2} \right\rangle$ são desviados por um valor E_Q ($\pm m_I$) = $\Delta/2$ para as energias mais altas, e os subníveis $\left| \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle$ desviados por E_Q para energias menores, considerando que V_{zz} tenha sinal positivo. Como a direção do deslocamento de energia se reverte se V_{zz} trocar de sinal, pode-se determinar seu sinal através do ajuste do espectro resultante [110].

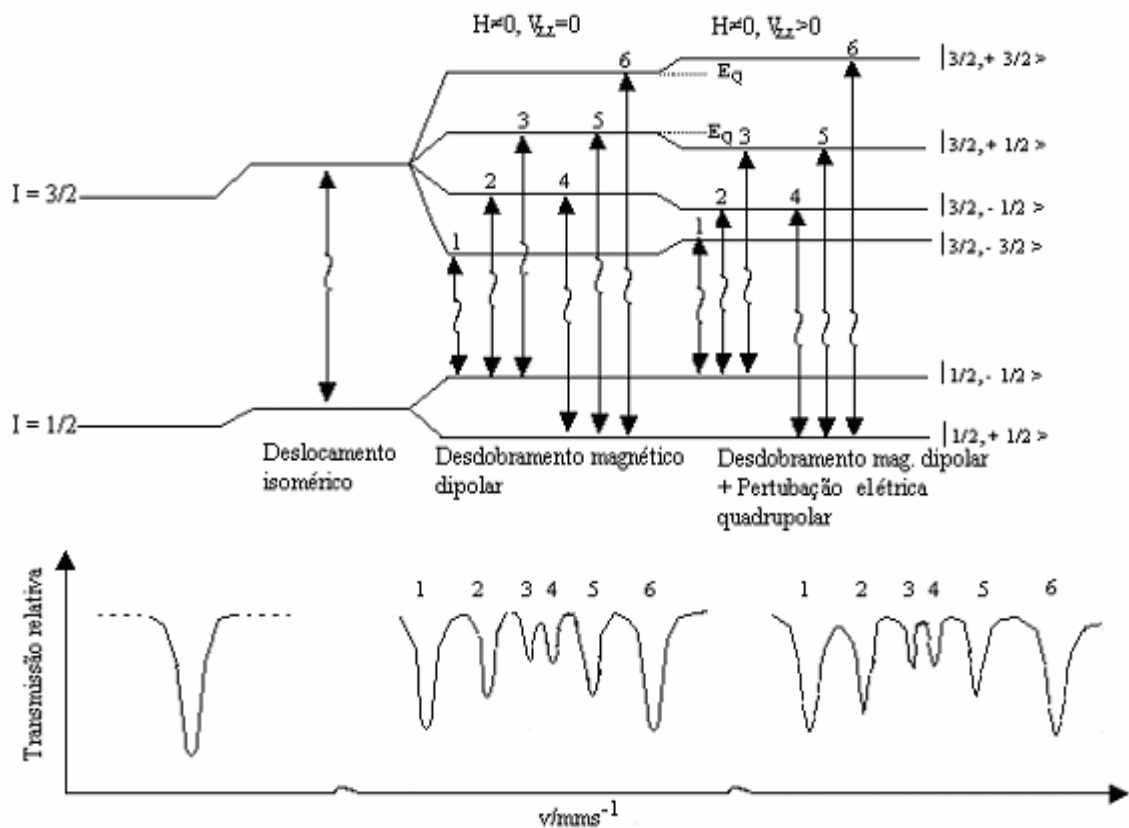


Figura 3.10: Interação magnética (efeito Zeeman) no ^{57}Fe , somada à interação quadrupolar ($V_{zz} > 0$). Os espectros Mössbauer resultantes são mostrados [110].

Apesar de não existirem soluções analíticas gerais para o hamiltoniano neste tipo de interação, há casos especiais que aproveitam condições de simetria e que possuem soluções simples [110,112]. Os dois mais comuns são:

i) Tensor gradiente de campo elétrico com simetria axial, $\eta = 0$, e eixo de simetria paralelo ao H_{ef} . Considerando o estado $I=3/2$, os autovalores da energia são dados por:

$$E = -g\mu_N H m_I + (-1)^{|m_I| + \frac{1}{2}} e V_{zz} Q / 4 \quad (3.44)$$

ii) Tensor gradiente de campo elétrico com simetria axial, $\eta = 0$, eixo principal fazendo um ângulo θ com H_{ef} . e $|eV_{zz}| / |g\mu_N H| \ll 1$, e interação quadrupolar muito pequena comparada com a magnética. Com $I = 3/2$, os autovalores da energia são:

$$E = -g\mu_N H_{efetivo} m_I + (-1)^{|m_I| + \frac{1}{2}} e V_{zz} Q / 8 (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (3.45)$$

4 Descrição Experimental

São apresentados neste capítulo os procedimentos empregados na fabricação e caracterização das amostras. Os equipamentos utilizados são descritos brevemente.

Um diagrama mostrando todas as etapas percorridas no decorrer do trabalho é mostrado na figura 4.1.

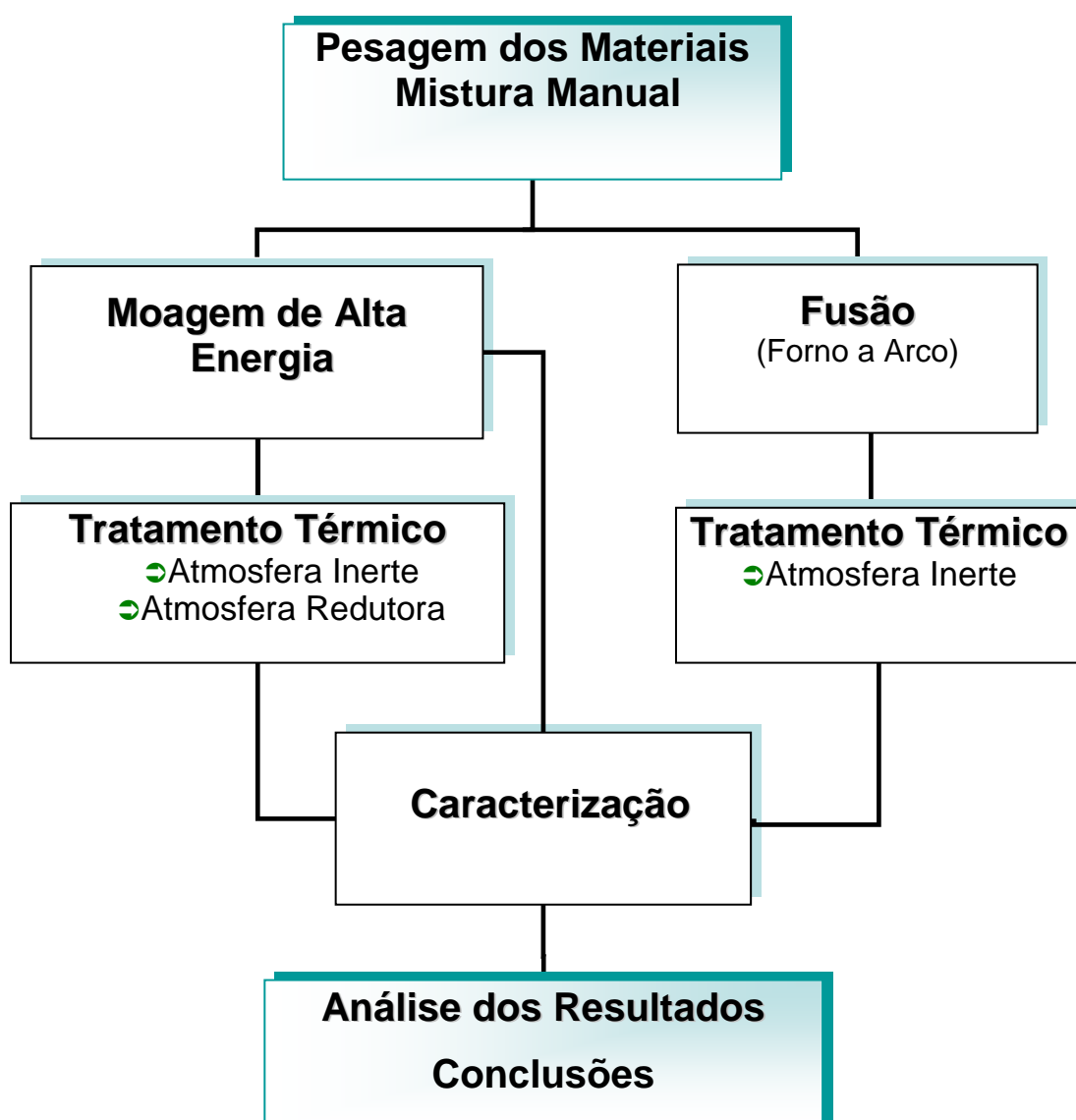


Figura 4.1: Diagrama dos procedimentos experimentais conduzidos neste trabalho.

Foram preparadas, a partir da crômia e do ferro metálico em pó, amostras do sistema $\text{Fe}_x(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{1-x}$, com concentração nominal no intervalo $0.10 \leq x \leq 0.80$.

As marcas e purezas dos precursores e gases utilizados na preparação das amostras estão especificados na tabela 4.1:

| Precursor | Fabricante | Pureza (%) |
|--|-------------------|-------------------|
| Cr_2O_3 | Alfa Aesar | 99,99 |
| $\alpha\text{-Fe}$ | Alfa Aesar | 99,99 |
| $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | Alfa Aesar | 99,945 |
| Argônio | White Martins | U |
| Hidrogênio | White Martins | U |

Tabela 4.1: Precursores e gases utilizados na preparação das amostras.

4.1 Preparação das Amostras

Inicialmente, os precursores foram pesados individualmente em uma balança analítica de acordo com as relações estequiométricas pré-estabelecidas. A seguir foram misturados manualmente.

4.1.1 Moagem de Alta Energia

O material em pó foi colocado no vaso de moagem para ser processado no moinho de bolas juntamente com n bolas de aço, em atmosfera controlada, e submetido ao processamento mecânico, com as condições mantidas fixas para todas as amostras, de acordo com a tabela 4.2. Uma foto do moinho utilizado está na figura 4.2.

| | |
|--|------------------------------|
| Tipo de aparelho | Moinho de bolas (planetário) |
| Tempo de moagem | 24 horas |
| Velocidade de rotação | 300 rpm |
| Razão MEMP | 30/01 |
| Pausa de moagem | 10 min/ hora |
| Material do cadinho e das bolas | Aço endurecido |
| Atmosfera | Inerte (argônio) |

Tabela 4.2: Parâmetros de moagem.



Figura 4.2: Moinho de bolas utilizado (marca Fritsch, modelo Pulverisette 6).

O material obtido na moagem (como-moído) foi a seguir armazenado em dessecadores até a caracterização final ou processamento por tratamento térmico.

4.1.2 Tratamento Térmico

Para o tratamento térmico de amostras como-móidas, foi utilizado um forno resistivo tubular da marca *Sanchis*, com montagem para suporte de um tubo de quartzo e controle da atmosfera, conforme mostra a foto da figura 4.3. O controle da temperatura foi realizado por meio de um controlador do tipo PID.

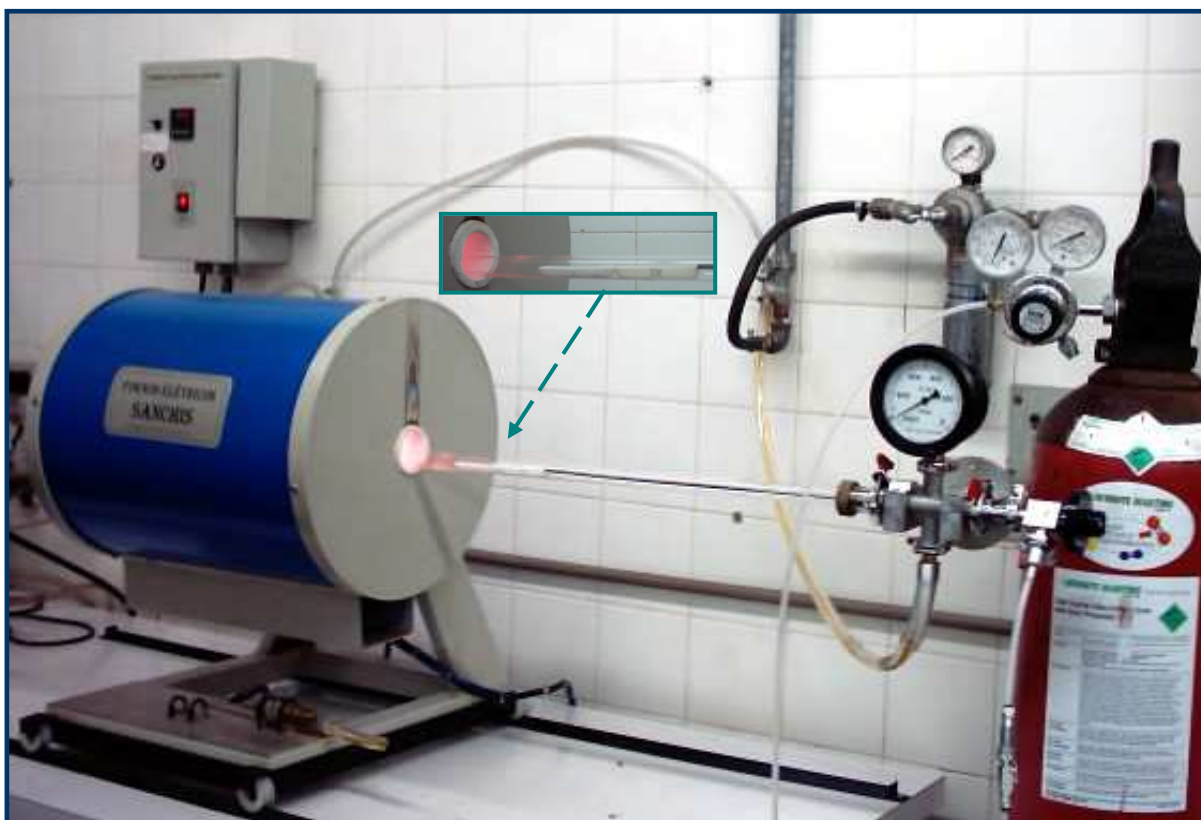


Figura 4.3: Montagem experimental do sistema de tratamento térmico empregado.

As amostras, depositadas em recipientes de alumina, foram inseridas dentro do tubo de quartzo e tratadas na pressão de 1 atm para as duas atmosferas utilizadas.

As condições de tratamento para a obtenção das duas classes de amostras como-tratadas foram as seguintes:

- i) Atmosfera inerte (argônio) por 12 horas, a 800 °C;
- ii) Atmosfera redutora (hidrogênio), por 3 horas, a 1100 °C.

As amostras assim produzidas foram armazenadas em dessecadores e posteriormente levadas para caracterização.

4.1.3 Fusão em Forno de Arco

Objetivando produzir uma fase do tipo espinélio, FeCr_2O_4 , para servir como amostra-padrão, foi utilizado um forno de arco, cujo desenho está na figura 4.4. Este é um equipamento muito utilizado para a fusão de materiais por ser capaz de atingir altas temperaturas quase instantaneamente, através de um arco voltaico projetado em cima da amostra. A alta corrente elétrica utilizada ($i = 180 \text{ A}$) é provida por uma fonte de solda retificada e o sistema de resfriamento é realizado por fluxo de água.

No caso desta amostra, além do ferro e da crômia, foi utilizado também hematita para equalizar a estequiometria do espinélio.

Procedida a etapa de fusão, a amostra foi submetida a um tratamento térmico em atmosfera inerte de argônio por 24 horas, a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, para melhorar a cristalização do espinélio FeCr_2O_4 .

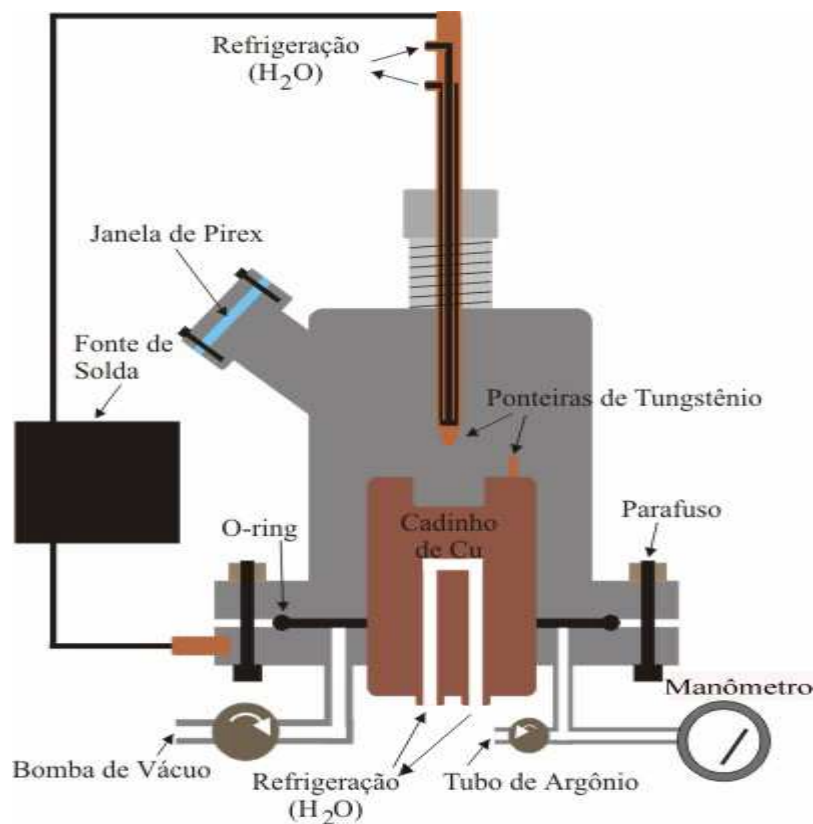


Figura 4.4: Desenho esquemático do forno a arco.

4.2 Técnicas de Medida

Foram utilizadas três técnicas de medida nas amostras preparadas neste trabalho:

1) Difractometria de raios-X. As medidas foram realizadas em um difratômetro automático SIEMENS, modelo D-500 em temperatura ambiente, operando na geometria $\theta - 2\theta$ e utilizando a radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda_1 = 1.54060 \text{ \AA}$ e $\lambda_2 = 1.54439 \text{ \AA}$). Como elemento auxiliar na análise dos difratogramas obtidos foram utilizados os arquivos JCPDS [130].

2) Magnetometria. Para as medidas das curvas de histerese magnética utilizou-se um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) nas seguintes condições:

- a) Campo variando de - 15 a 15 kOe, para medidas em temperatura ambiente [Lab. Magn. IF-UFRGS];
- b) Campo variando de $- 50 \text{ kOe} \leq H \leq 50 \text{ kOe}$, para medidas no intervalo de temperaturas de $10 \text{ K} \leq T \leq 315 \text{ K}$ [Lab. de baixas Temp. IF-UFRJ];

3) Espectroscopia Mössbauer. As medidas foram realizadas em um espectrômetro localmente disponível, operando na geometria de transmissão, com fonte de ^{57}Co em matriz de **Rh**, adquirida da Rietverc GmbH-V Khlopin Radium Institute, Rússia.

Foram fabricados pela Halder Elektronik GmbH módulos eletrônicos como:

- O transdutor de velocidade, do tipo MA-250;
- O controlador do transdutor, do modelo MR-351;
- Detector do tipo contador proporcional, 454X;
- Pré-amplificador modelo PEA6;
- Amplificador modelo 575A.

O analisador monocanal, modelo 550A e o analisador multicanal MCS-Plus foram fabricados pela EG&G-ORTEC.

Além das medidas em temperatura ambiente, feitas para todas as amostras, foi realizada uma medida em 4,2 K na amostra de concentração $x = 0,10$ tratada em atmosfera redutora. Para este procedimento utilizou-se um criostato a He líquido da marca *Janis*, modelo SVT – 400T, com controle de temperatura PID. A figura 4.5 mostra uma fotografia

da montagem experimental utilizada.



Figura 4.5: Montagem experimental utilizada para medidas Mössbauer em baixas temperaturas.

A análise de dados foi realizada com o programa de ajuste NORMOS, que roda em ambiente DOS e aplica o critério dos mínimos quadrados. Neste programa, cada sítio é representado por um subespectro individual, e a soma de todos os subespectros (sítios) deve ajustar o espectro total. Além disto, o programa tem como ferramenta a opção de ajuste com distribuições histográficas, o que foi utilizado em alguns casos.

5 Resultados

Neste capítulo, os resultados para as diferentes classes de amostras produzidas são apresentados na seguinte ordem:

- i) Como-moídas;
- ii) Moídas e tratadas termicamente, em duas atmosferas diferentes, (a) inerte e (b) redutora.

Dentro da disposição acima, as técnicas de medidas também seguem uma ordem:

- i) Difractometria de raios-X;
- ii) Espectroscopia Mössbauer;
- iii) Magnetometria, subdividida em dois grupos: (a) realizada em temperatura ambiente e (b) em temperaturas reduzidas, sob um campo de resfriamento H_{FC} .

Na tabela 5.1, estão indicadas as fichas JCPDS [130] que foram utilizadas na indexação dos picos que os difratogramas de raios-X apresentaram:

| Nome | Metal/Composto | Arquivo JCPDS |
|-----------------------|-----------------------|----------------------|
| Ferro metálico | α -Fe | 06-0696 |
| Crômia | Cr_2O_3 | 06-0504 |
| Cromita | $FeCr_2O_4$ | 34-0140 |
| Cromo | Cr | 06-0694 |

Tabela 5.1: Arquivos do JCPDS utilizados na identificação das fases nos difratogramas de raios-X.

Os picos dos difratogramas correspondentes às fases que foram identificadas de acordo com as fichas acima estão indexados no gráfico, com os respectivos índices de Miller (h,k,l). Os espectros Mössbauer ajustados são apresentados contendo os pontos experimentais

e os subespectros que compõem o espectro teórico total. No caso do uso de distribuições no ajuste, estas foram apresentadas ao lado do espectro ajustado. O eixo de velocidades de todos os espectros Mössbauer já considera a correção isomérica referente ao α -Fe.

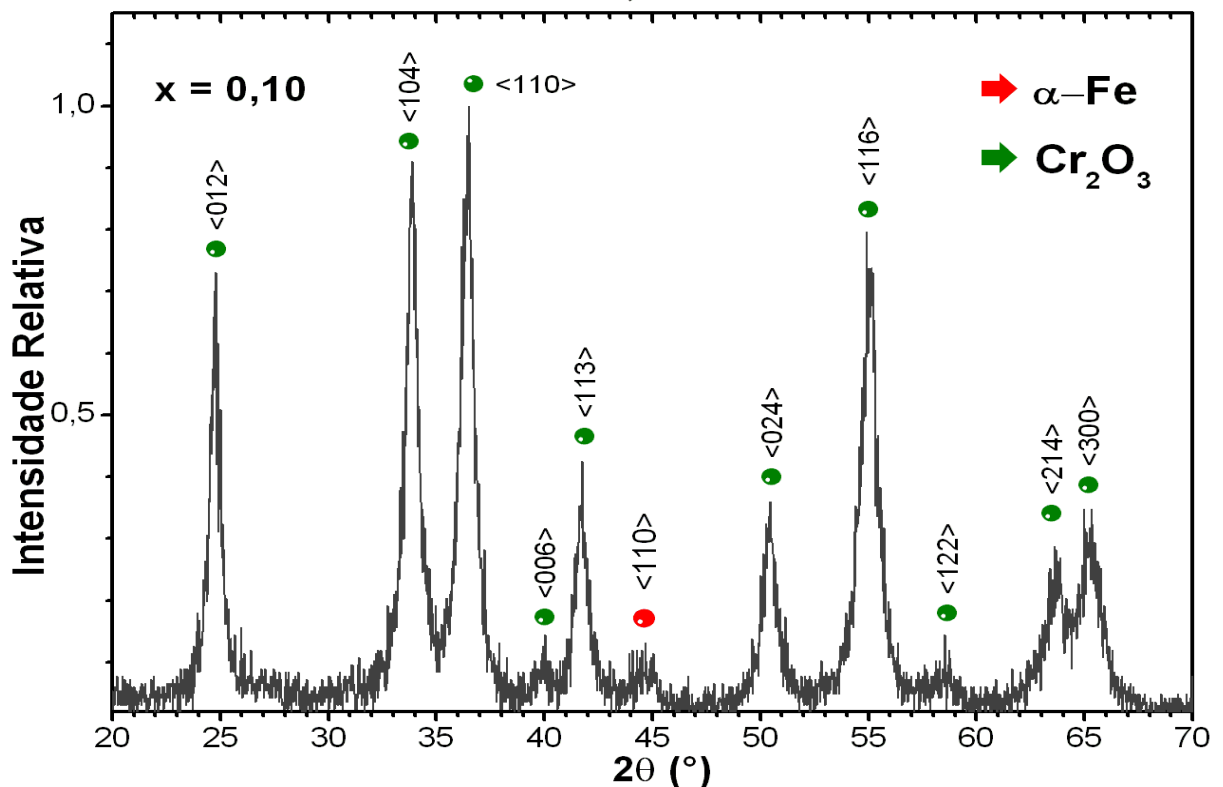
Quando não estiver indicada a temperatura da medida, subentende-se que a mesma foi feita em temperatura ambiente ($TA \cong 300$ K). Os parâmetros obtidos foram dispostos em tabelas, agrupados para os diferentes tipos de amostras preparadas.

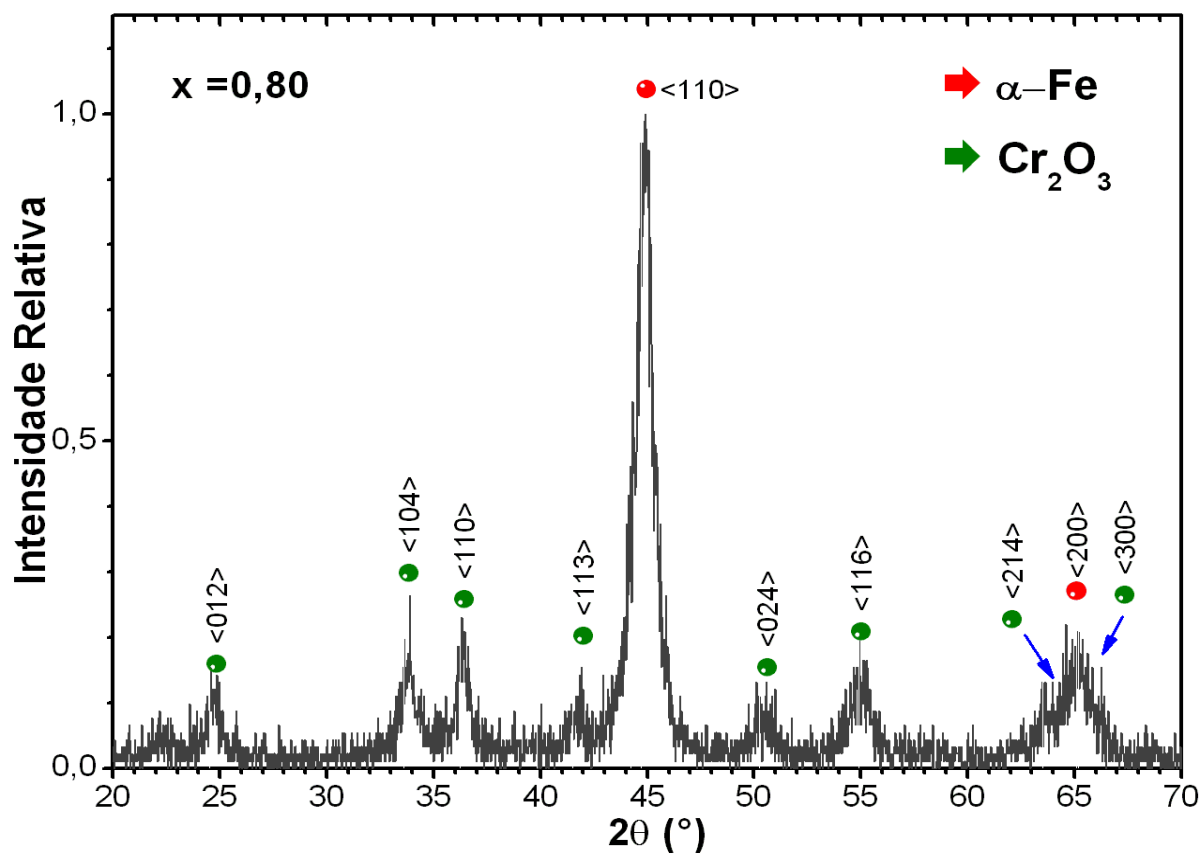
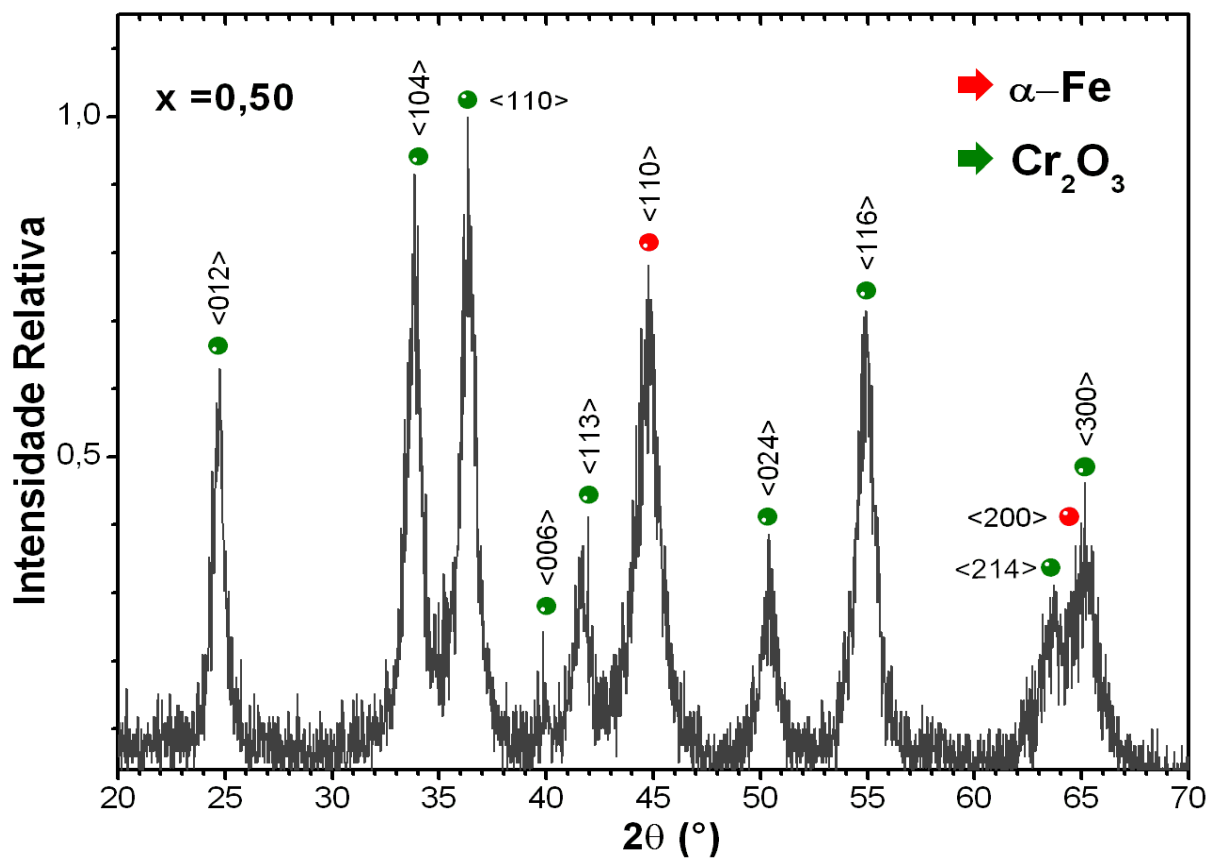
5.1 Amostras Como-Moídas

Os difratogramas de raios-X para 3 concentrações desta série ($x = 0,10$; $0,50$ e $0,80$), são mostrados na figura 5.1.

Todos os picos dos difratogramas puderam ser indexados como pertencendo aos precursores utilizados, i.e., α -Fe e Cr_2O_3 . Nenhuma outra fase, além destas duas, foi revelada através desta técnica de medida.

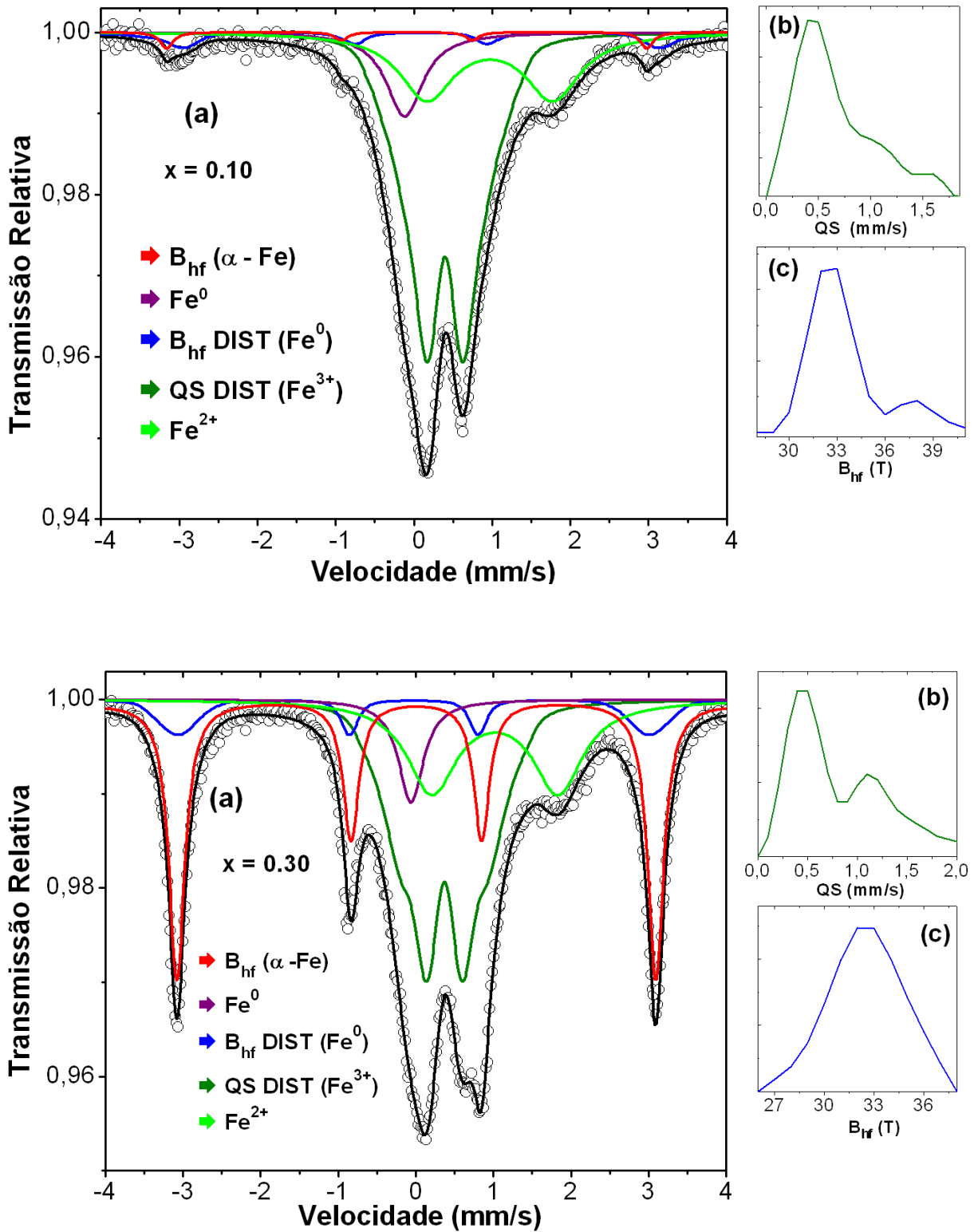
Figura 5.1: Difratogramas de raios-X das amostras como-moídas.

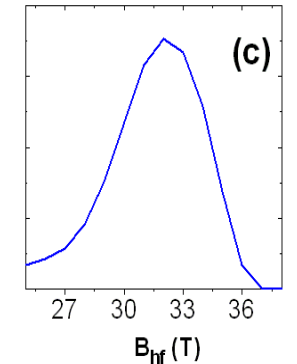
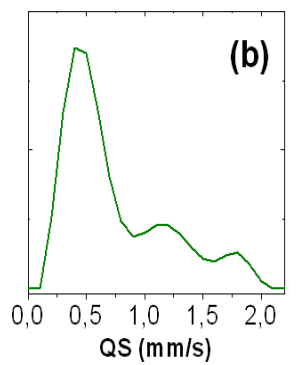
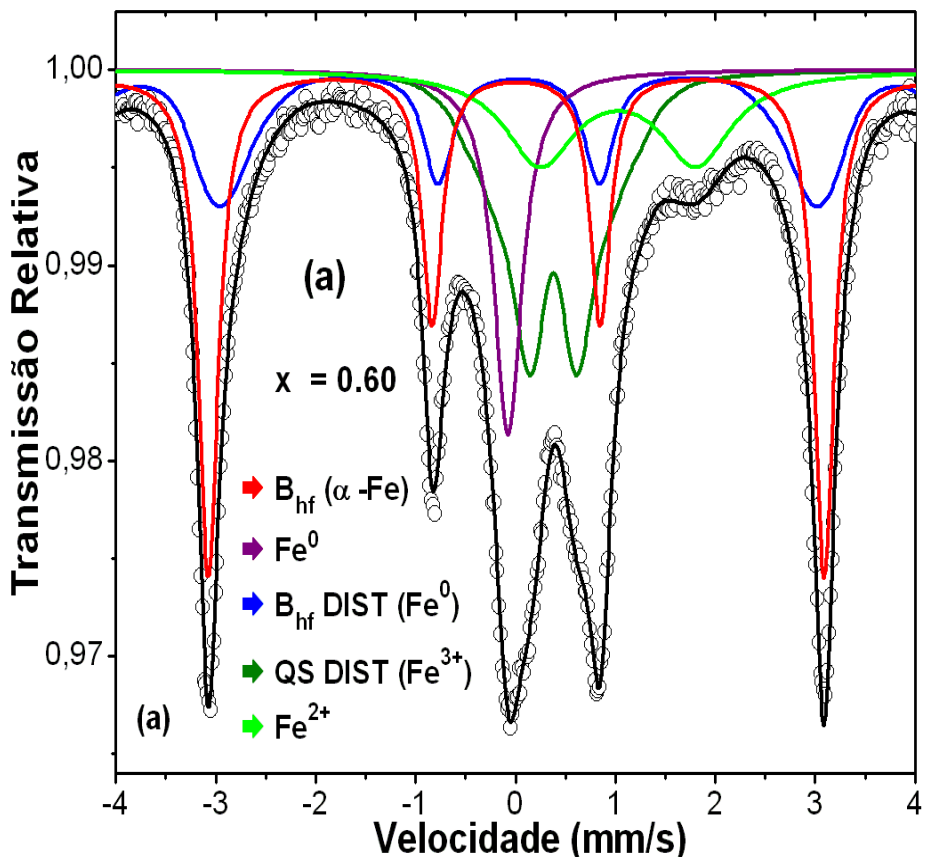
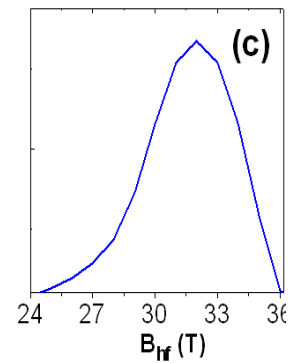
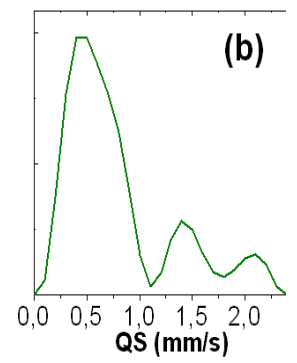
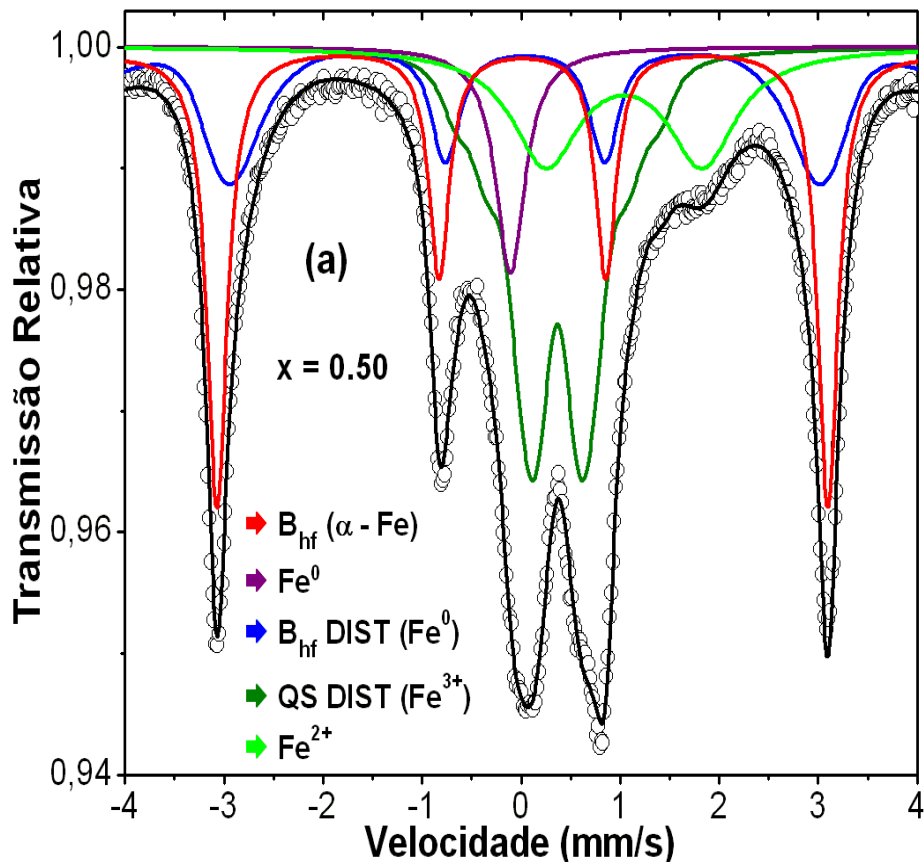


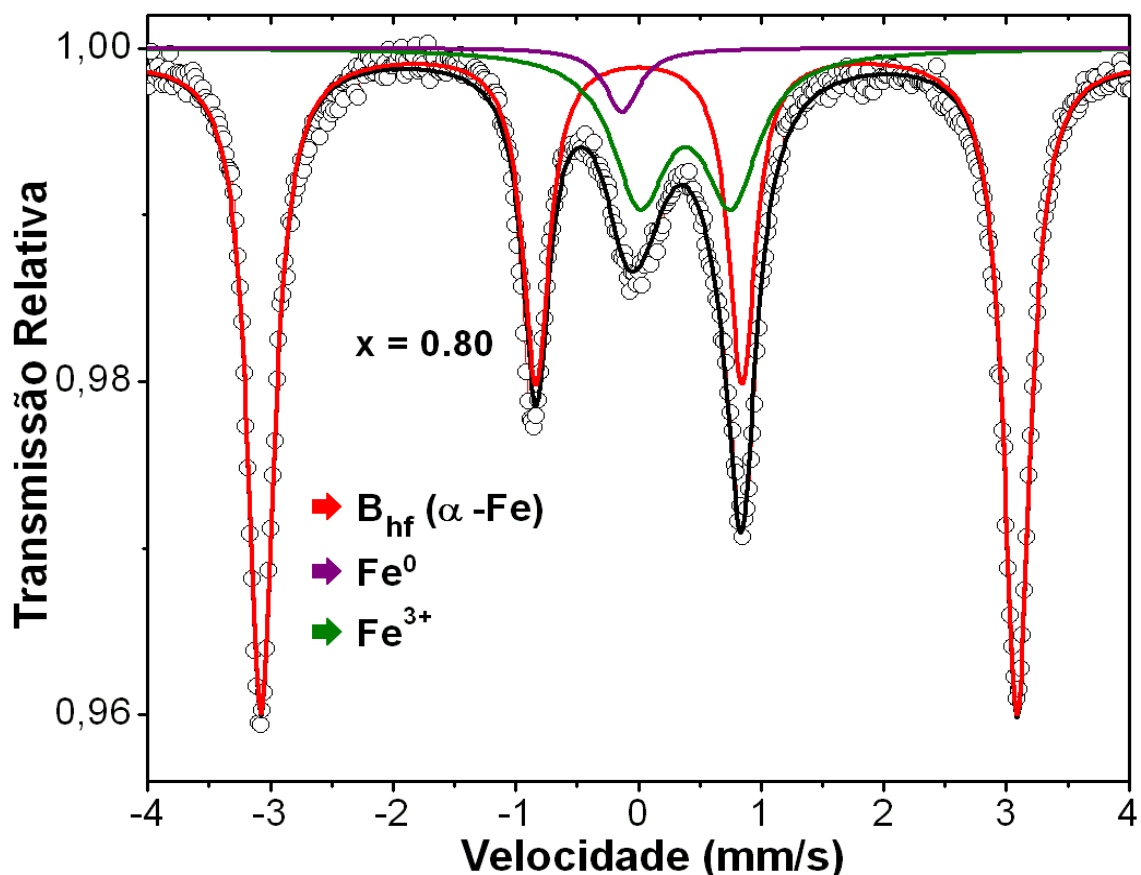


Os espectros Mössbauer correspondendo às concentrações $x = 0,10$; $0,30$; $0,50$; $0,60$; e $0,80$ estão apresentados na figura 5.2. A tabela 5.2 dispõe os parâmetros hiperfinos ajustados.

Figura 5.2: Espectros Mössbauer das amostras como-moídas.







Para o ajuste dos espectros referentes às amostras com concentração $0,10 \leq x \leq 0,60$, foram considerados: um sexteto (α -Fe), uma distribuição magnética (Fe^0) e um singleto (Fe^0), além de um dubleto e uma distribuição quadrupolar característicos do Fe^{2+} e do Fe^{3+} , respectivamente.

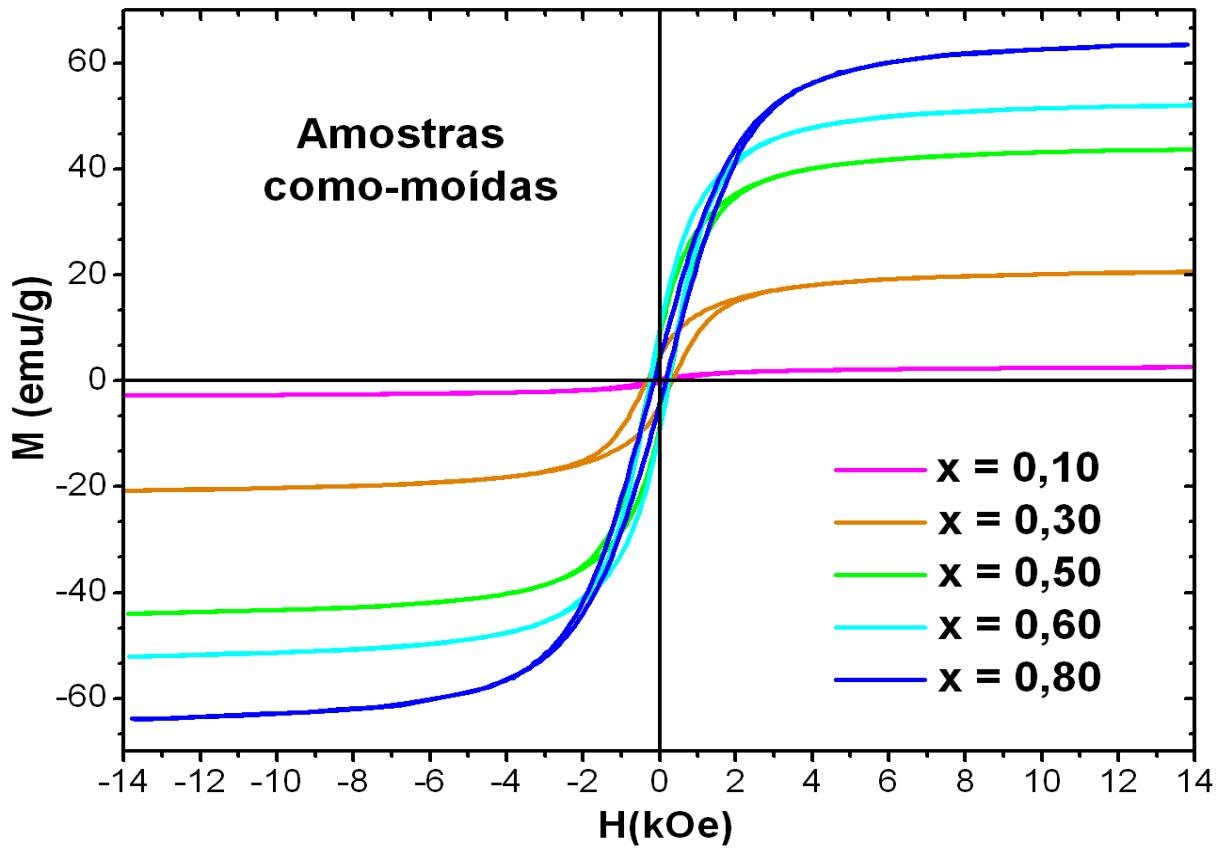
Já a amostra $x = 0,80$ pôde ser ajustada com o uso de apenas três subspectros: um sexteto para o α -Fe, um dubleto (Fe^{3+}) e um singleto, igualmente com deslocamento isomérico típico do Fe^0 .

| Amostra | Subespectro | B_{hf} (T) | IS (mm/s) | QS (mm/s) | Área (%) | Γ (mm/s) |
|--|-----------------------------|------------------------------|---------------------|---------------------|--------------------|--------------------|
| Fe_{0,10}(Cr₂O₃)_{0,90} | Sexteto (α -Fe) | 33,0 | 0,02 | 0,0 | 3,1 | 0,17 |
| | Singleto (Fe ⁰) | – | - 0,11 | – | 9,6 | 0,55 |
| | Dist BHF (Fe ⁰) | 32,8 | 0,05 | – | 9,0 | 0,27 |
| | Dubleto (Fe ²⁺) | – | 0,97 | 1,61 | 22,2 | 0,82 |
| | Dubleto (Fe ³⁺) | – | 0,40 | 0,60 | 56,1 | 0,21 |
| Fe_{0,30}(Cr₂O₃)_{0,70} | Sexteto (α -Fe) | 33,0 | 0,01 | 0,0 | 43,5 | 0,25 |
| | Singleto (Fe ⁰) | – | - 0,06 | – | 4,2 | 0,39 |
| | Dist BHF (Fe ⁰) | 32,5 | -0,03 | – | 10,1 | 0,18 |
| | Dubleto (Fe ²⁺) | – | 1,02 | 1,63 | 14,7 | 0,77 |
| | Dubleto (Fe ³⁺) | – | 0,37 | 0,67 | 27,5 | 0,24 |
| Fe_{0,50}(Cr₂O₃)_{0,50} | Sexteto (α -Fe) | 33,0 | 0,01 | 0,0 | 38,9 | 0,25 |
| | Singleto (Fe ⁰) | – | - 0,11 | – | 4,6 | 0,36 |
| | Dist BHF (Fe ⁰) | 31,7 | 0,04 | – | 24,7 | 0,28 |
| | Dubleto (Fe ²⁺) | – | 1,04 | 1,58 | 10,7 | 0,82 |
| | Dubleto (Fe ³⁺) | – | 0,37 | 0,63 | 21,1 | 0,26 |
| Fe_{0,60}(Cr₂O₃)_{0,40} | Sexteto (α -Fe) | 33,0 | 0,00 | 0,0 | 43,0 | 0,24 |
| | Singleto (Fe ⁰) | – | -0,08 | – | 7,3 | 0,34 |
| | Dist BHF (Fe ⁰) | 31,8 | 0,03 | – | 25,4 | 0,29 |
| | Dubleto (Fe ²⁺) | – | 1,03 | 1,56 | 9,0 | 0,85 |
| | Dubleto (Fe ³⁺) | – | 0,38 | 0,59 | 15,3 | 0,28 |
| Fe_{0,80}(Cr₂O₃)_{0,20} | Sexteto (α -Fe) | 33,0 | 0,0 | 0,0 | 85,5 | 0,26 |
| | Singleto (Fe ⁰) | – | -0,13 | – | 1,8 | 0,34 |
| | Dubleto (Fe ³⁺) | – | 0,39 | 0,75 | 12,7 | 0,54 |

Tabela 5.2: Parâmetros hiperfinos das amostras como-móidas.

Na figura 5.3 são mostradas as curvas de histerese magnética, M(H), das amostras tomadas em TA.

Figura 5.3: Curvas de histerese magnética das amostras como-móidas, tomadas à temperatura ambiente.



| Amostra | *M (emu/g) | M _R (emu/g) | H _C (kOe) |
|--|---------------|---------------------------|-------------------------|
| Fe _{0,10} (Cr ₂ O ₃) _{0,90} | 2,65 | 0,31 | 0,19 |
| Fe _{0,30} (Cr ₂ O ₃) _{0,70} | 20,51 | 4,77 | 0,33 |
| Fe _{0,50} (Cr ₂ O ₃) _{0,50} | 43,64 | 8,85 | 0,25 |
| Fe _{0,60} (Cr ₂ O ₃) _{0,40} | 51,97 | 9,48 | 0,24 |
| Fe _{0,80} (Cr ₂ O ₃) _{0,20} | 64,03 | 4,24 | 0,15 |

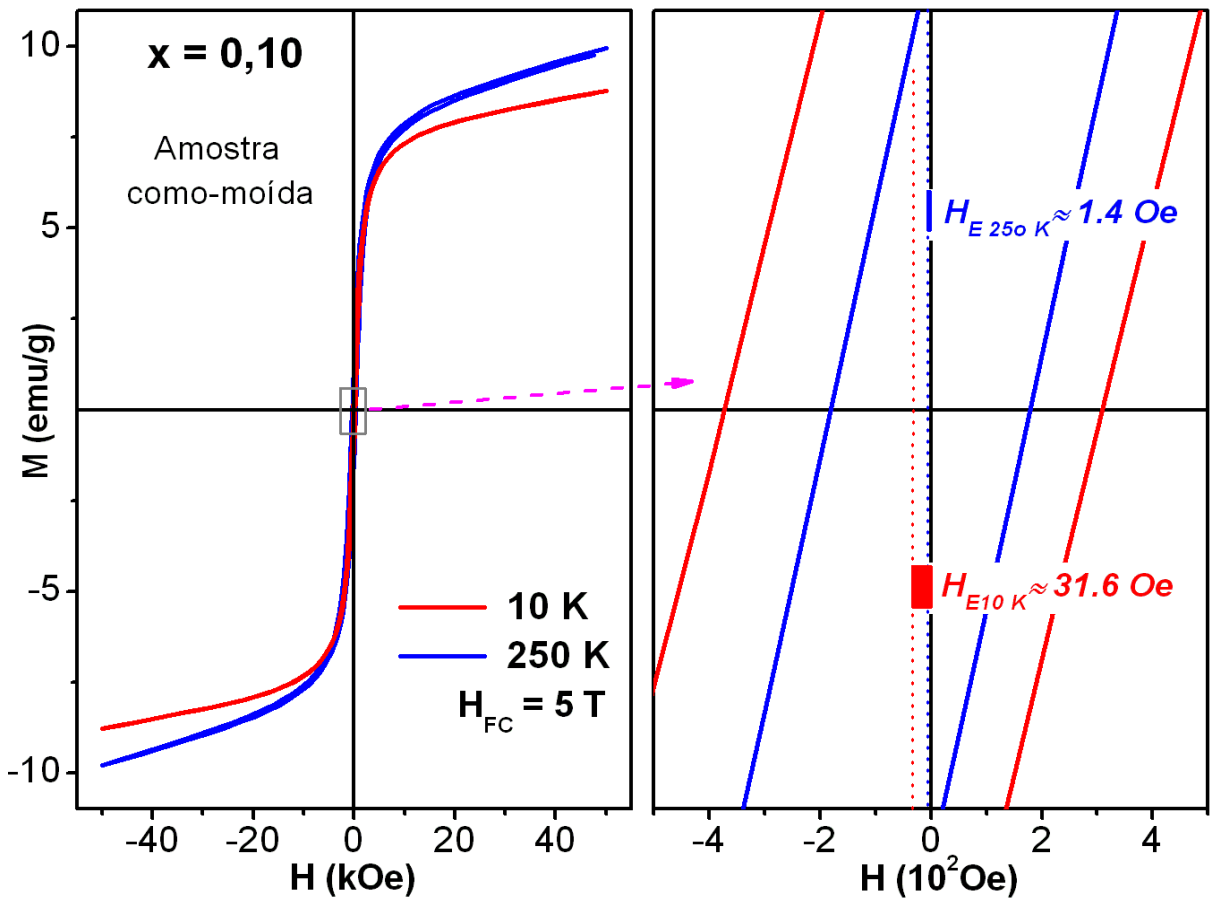
* Em 12,5 kOe

Tabela 5.3: Parâmetros de magnetização (TA) das amostras como-móidas.

Na figura 5.4 estão mostradas as curvas de M(H) medidas em baixas temperaturas

com campo de resfriamento (H_{FC}). Uma ampliação da região central foi feita para visualização e quantificação do campo de *exchange bias*, cujo valor é indicado na figura. Os dados obtidos a partir das medidas em TA foram dispostos nas tabelas 5.3.

Figura 5.4: Curvas de histerese magnética da amostra como-moída, $x = 0,10$, obtidas em temperaturas reduzidas sob campo de resfriamento (H_{FC}).

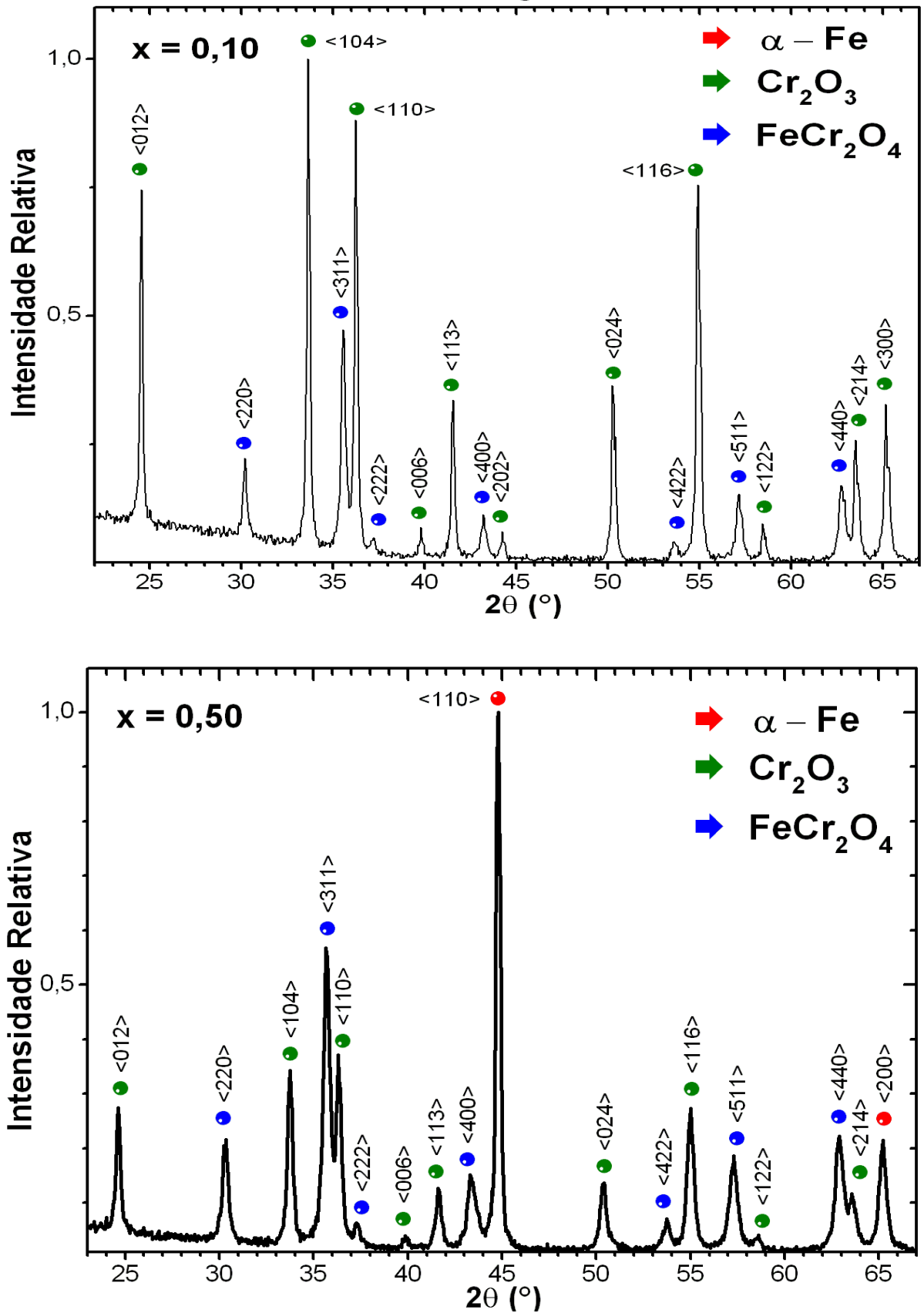


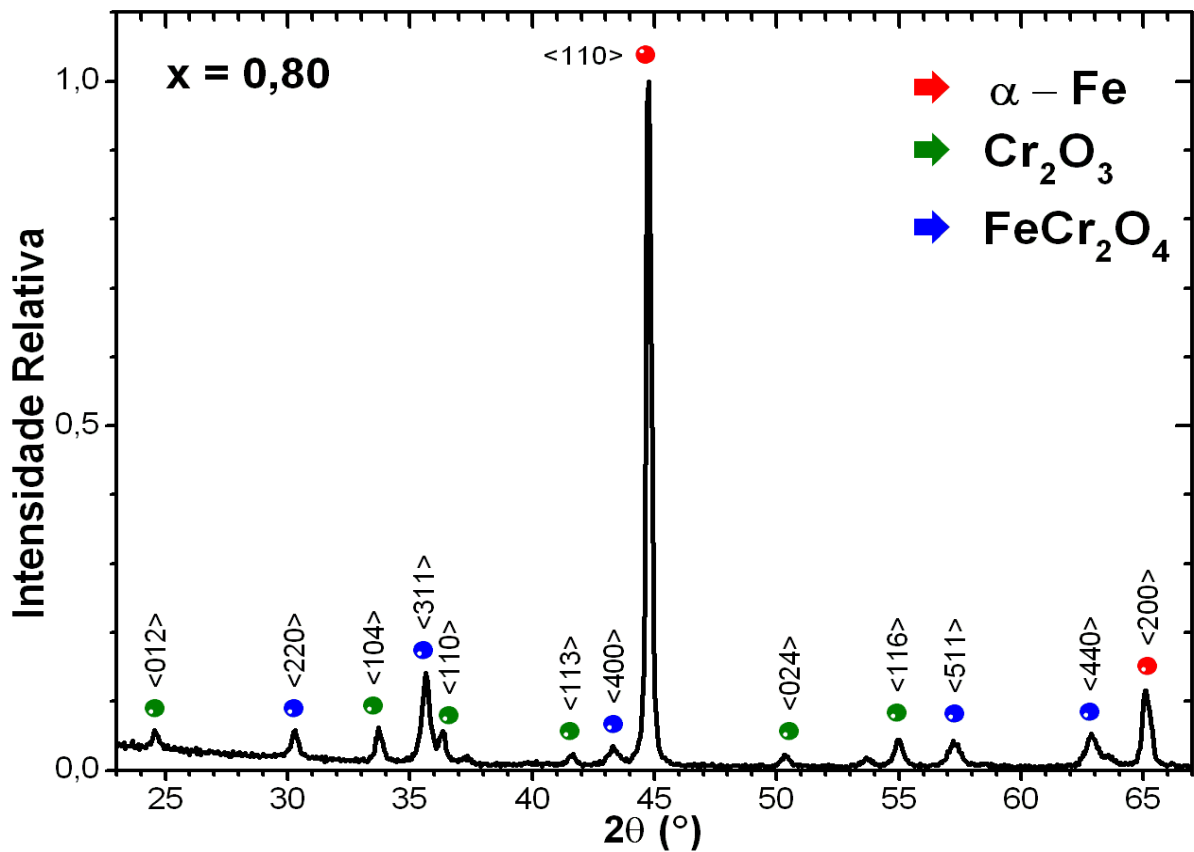
5.2 Amostras Moídas e Tratadas Termicamente

5.2.1 Atmosfera Inerte

Na figura 5.5 estão os difratogramas das amostras tratadas em atmosfera inerte, nas concentrações $x = 0,10$; $0,50$; e $0,80$.

Figura 5.5: Difratoogramas de raios-X das amostras moídas e tratadas termicamente em atmosfera inerte.



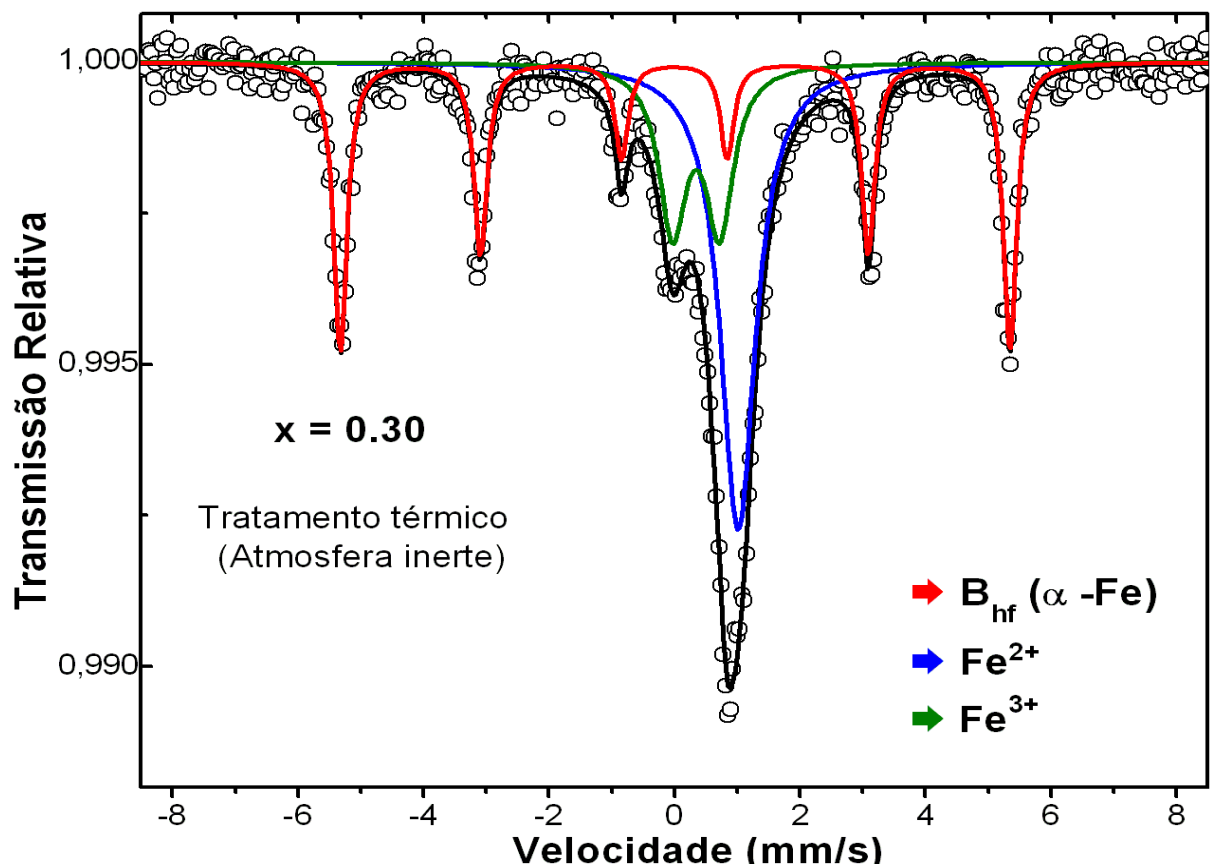
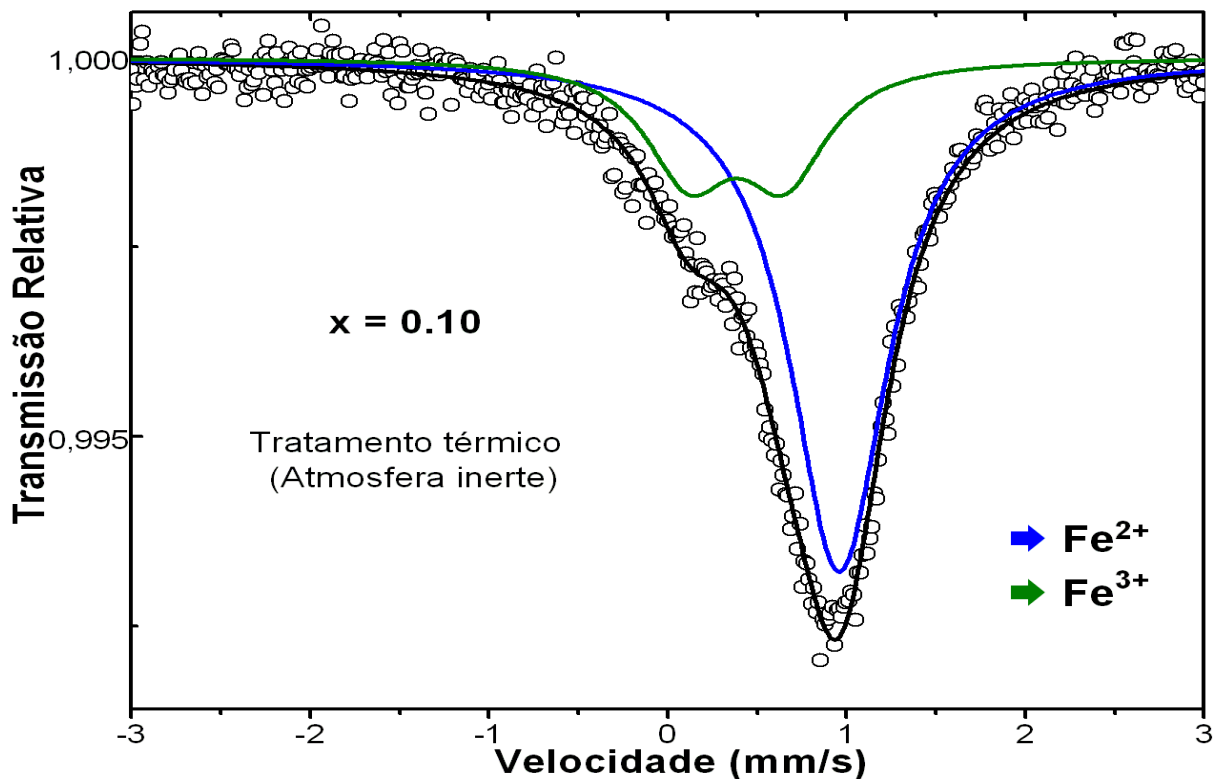


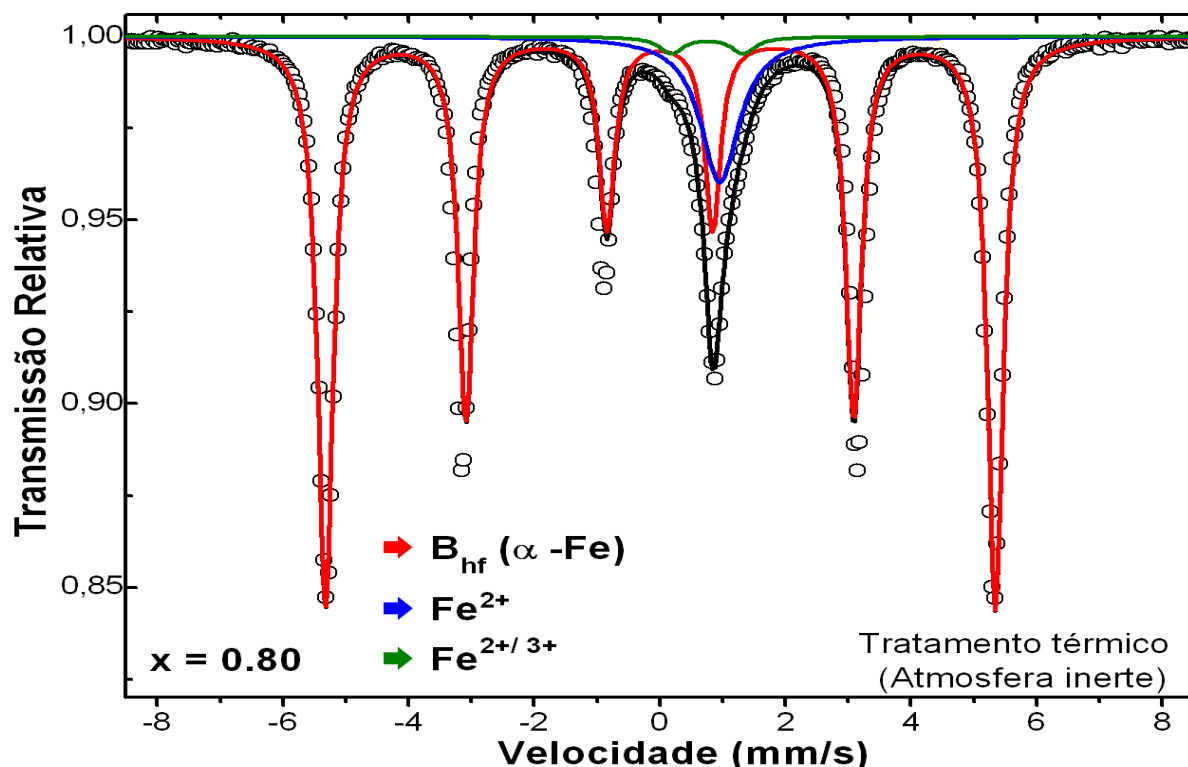
Os difratogramas de raios-X deste grupo de amostras puderam ser indexados utilizando os arquivos *JCPDS* referentes aos precursores, α -Fe e Cr_2O_3 , e ao composto FeCr_2O_4 (cromita).

Os espectros Mössbauer estão mostrados na figura 5.6, com os parâmetros hiperfinos correspondentes relacionados na tabela 5.4.

Em todas as concentrações, o ajuste das curvas dos espectros Mössbauer considerou, além do sexteto referente ao campo hiperfino do α -Fe, um singlete com IS característico do Fe^{2+} , um dubleto Fe^{3+} (para $x = 0,10$ e $0,30$), ou Fe^{2+} (para $x = 0,50$; $0,60$ e $0,80$).

Figura 5.6: Espectros Mössbauer das amostras moídas e tratadas termicamente em atmosfera inerte.





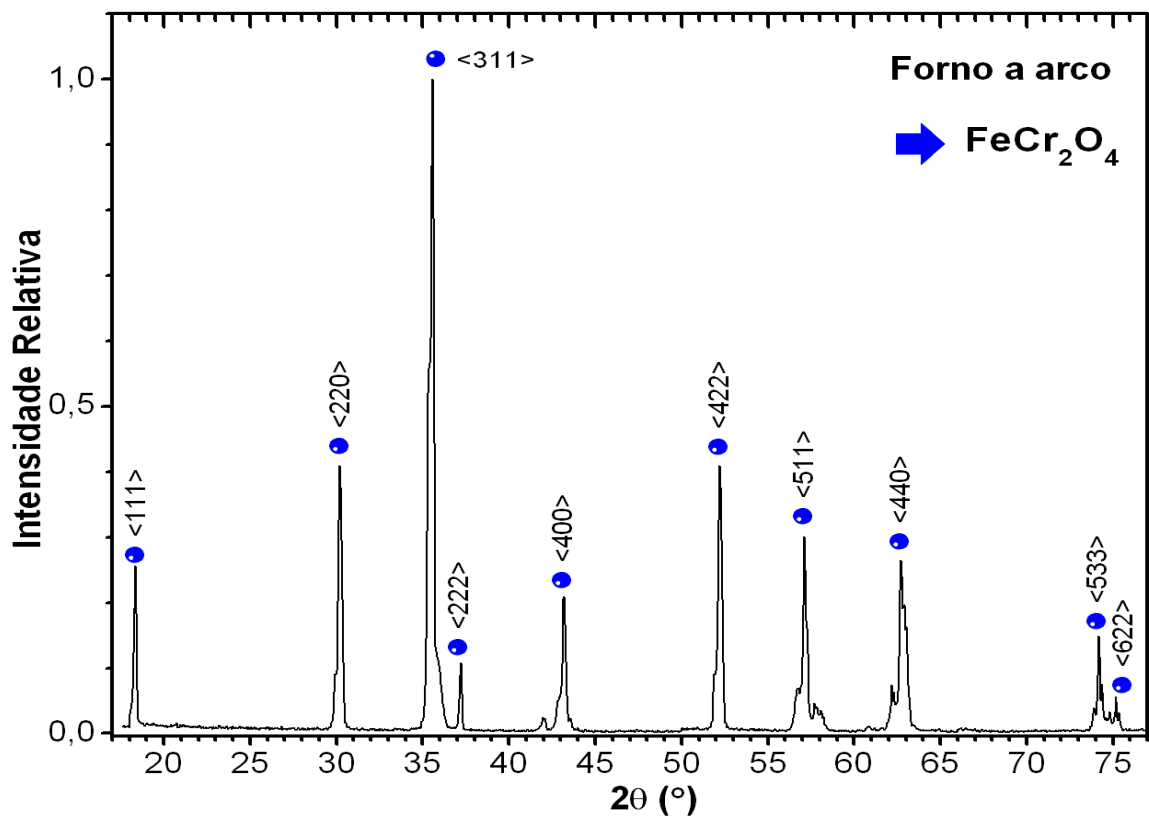
| Amostra | Subspectro | B_{hf} (T) | IS (mm/s) | QS (mm/s) | Área (%) | Γ (mm/s) |
|--|---------------------------------------|-----------------|--------------|--------------|-------------|--------------------|
| Fe_{0,10}(Cr₂O₃)_{0,90} | Singleto Fe ²⁺ (cromita) | – | 0,96 | – | 72,5 | 0,67 |
| | Dubleto Fe ³⁺ (cromita) | – | 0,38 | 0,54 | 27,5 | 0,58 |
| | Sexteto (α - Fe) | – | – | – | – | – |
| Fe_{0,30}(Cr₂O₃)_{0,70} | Singleto Fe ²⁺ (cromita) | – | 1,01 | – | 40,2 | 0,82 |
| | Dubleto Fe ³⁺ (cromita) | – | 0,34 | 0,75 | 22,0 | 0,53 |
| | Sexteto (α - Fe) | 33,1 | 0,00 | 0,00 | 37,8 | 0,26 |
| e_{0,50}(Cr₂O₃)_{0,50} | Singleto Fe ²⁺ (cromita) | – | 0,76 | – | 29,2 | 0,94 |
| | Dubleto Fe ³⁺ (cromita) | – | 0,54 | 1,23 | 12,2 | 0,37 |
| | Sexteto (α - Fe) | 33,3 | 0,00 | 0,00 | 58,6 | 0,30 |
| Fe_{0,60}(Cr₂O₃)_{0,40} | Singleto Fe ²⁺ (cromita) | – | 0,96 | – | 20,6 | 0,80 |
| | Dubleto Fe ^{2+/3+} (cromita) | – | 0,66 | 1,18 | 3,0 | 0,46 |
| | Sexteto (α - Fe) | 33,1 | 0,00 | 0,01 | 76,4 | 0,31 |
| e_{0,80}(Cr₂O₃)_{0,20} | Singleto Fe ²⁺ (cromita) | – | 0,96 | – | 13,1 | 0,75 |
| | Dubleto Fe ^{2+/3+} (cromita) | – | 0,75 | 1,11 | 2,1 | 0,51 |
| | Sexteto (α - Fe) | 33,1 | 0,00 | 0,01 | 84,8 | 0,30 |

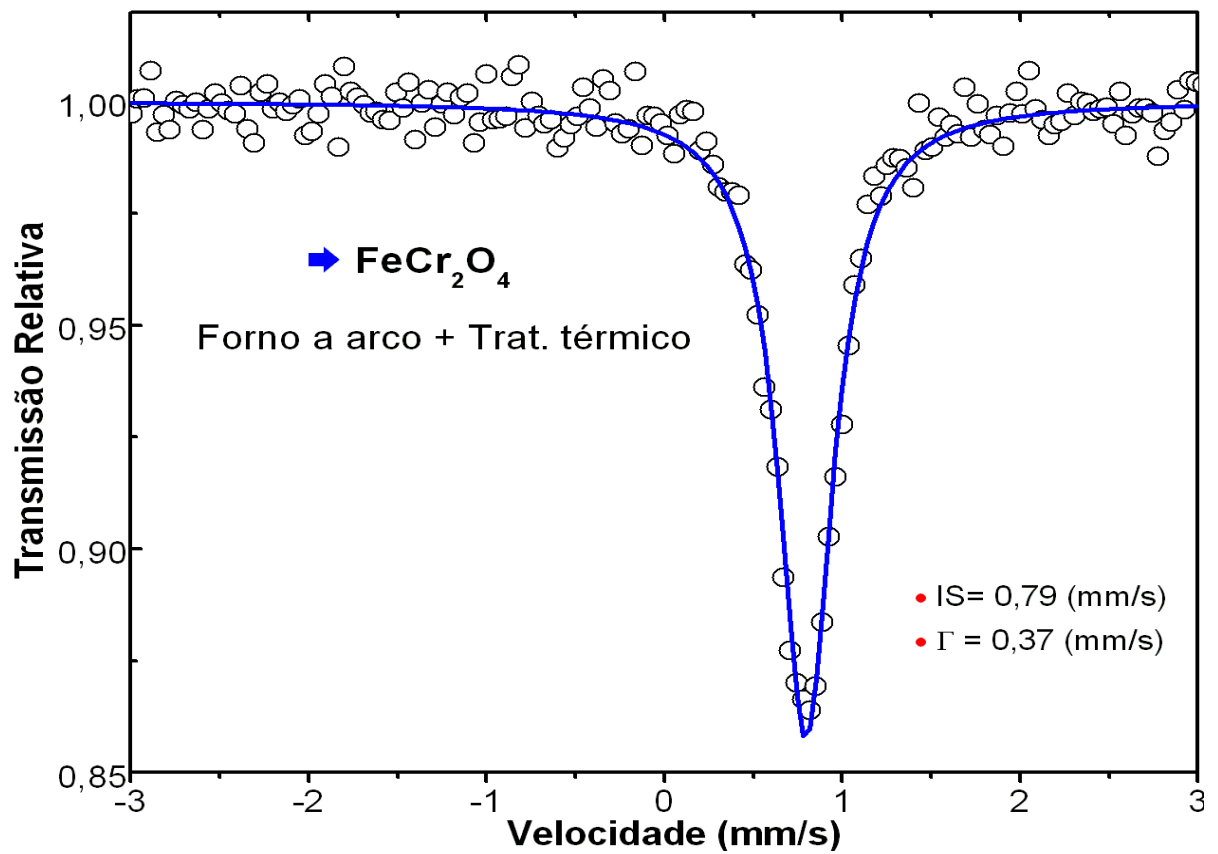
Tabela 5.4: Parâmetros hiperfinos das amostras moídas e tratadas termicamente em atmosfera inerte.

A amostra padrão para a cromita, fabricada no forno a arco, tem seu difratograma de raios-X e espectro Mössbauer mostrados na figura 5.7.

Para esta amostra, somente os picos referentes ao espinélio de ferro-cromo (FeCr_2O_4) revelaram-se nos difratogramas. Consistentemente, o espectro Mössbauer mostra um singlete Fe^{2+} (sítio A), característico da cromita bem cristalizada.

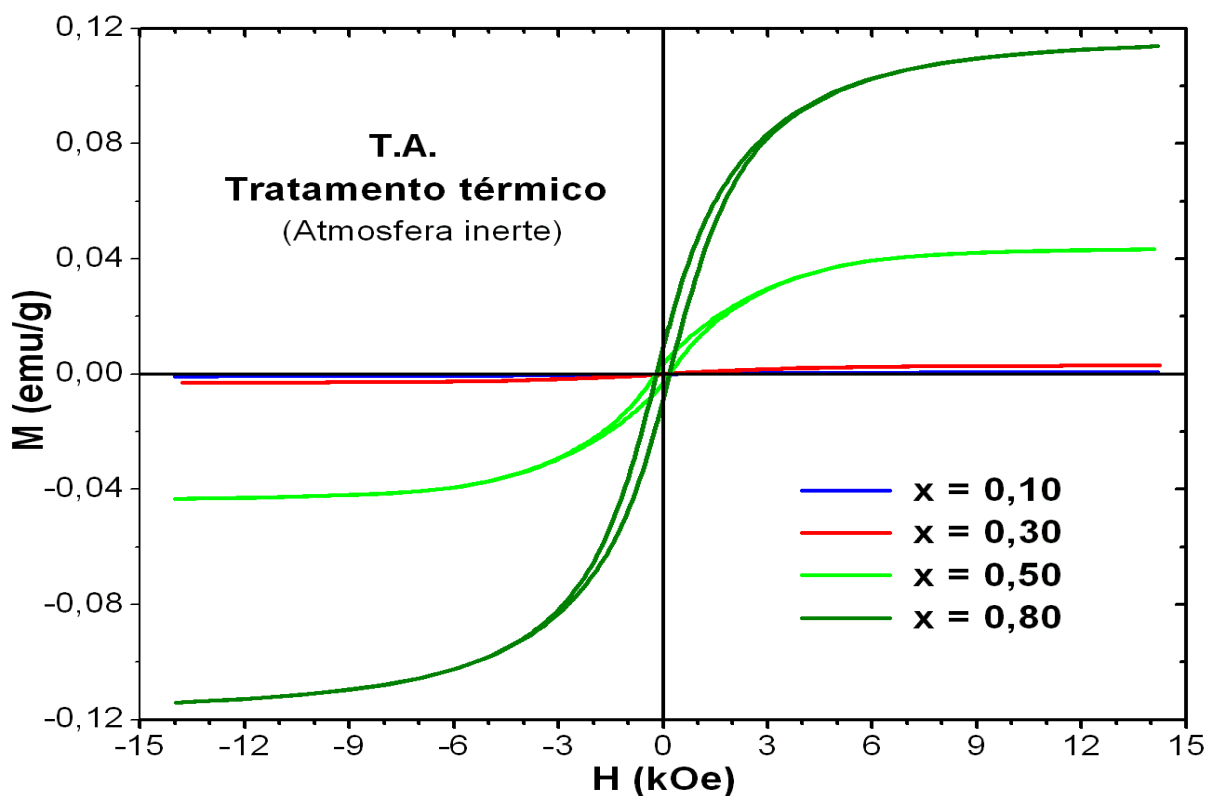
Figura 5.7: Difratograma de raios-X e espectro Mössbauer da amostra fabricada no forno a arco.





As curvas de histerese em temperatura ambiente foram dispostas na figura 5.8, e as efetuadas em um campo H_{FC} na 5.9, e os dados obtidos a partir das medidas (TA) estão na tabela 5.5.

Figura 5.8: Curvas de histerese magnética (TA) das amostras moídas e tratadas termicamente em atmosfera inerte.

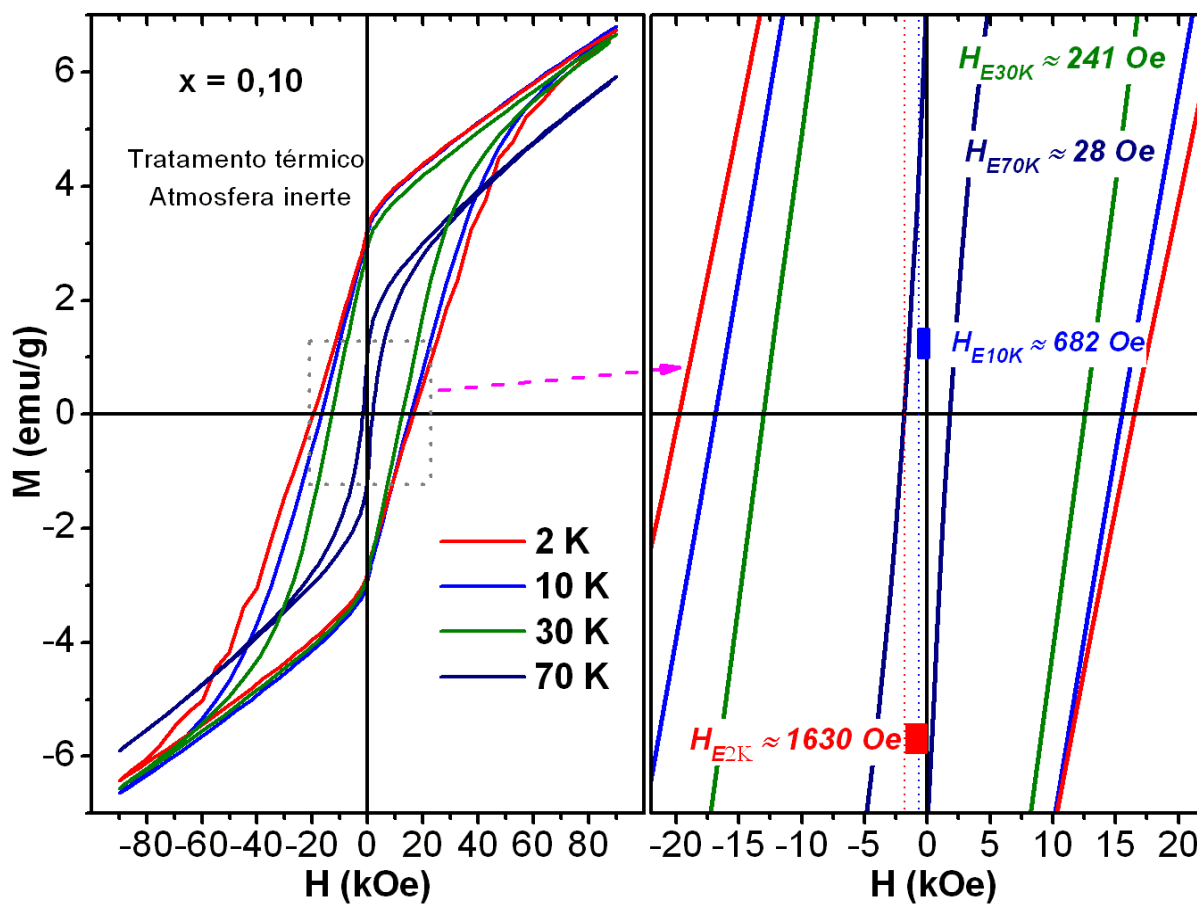


| Amostra | *M (emu/g) | M _R (emu/g) | H _C (kOe) |
|--|---------------|---------------------------|-------------------------|
| Fe _{0,10} (Cr ₂ O ₃) _{0,90} | 0,73 | 0,107 | 286,5 |
| Fe _{0,30} (Cr ₂ O ₃) _{0,70} | 2,98 | 0,09 | 110,3 |
| Fe _{0,50} (Cr ₂ O ₃) _{0,50} | 43,02 | 3,16 | 184,1 |
| Fe _{0,80} (Cr ₂ O ₃) _{0,20} | 113,03 | 8,69 | 194,8 |

* Em 12,5 kOe

Tabela 5.5: Parâmetros de magnetização das amostras moídas e tratadas termicamente em atmosfera inerte.

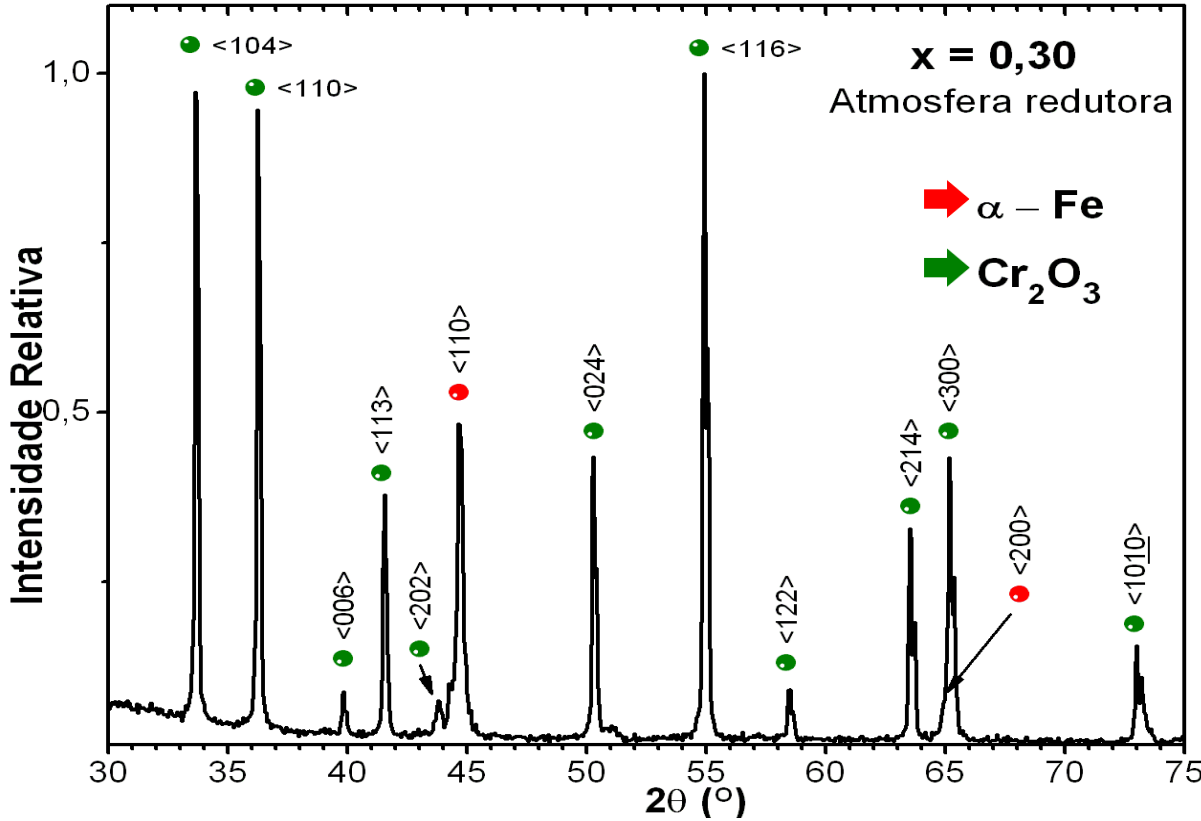
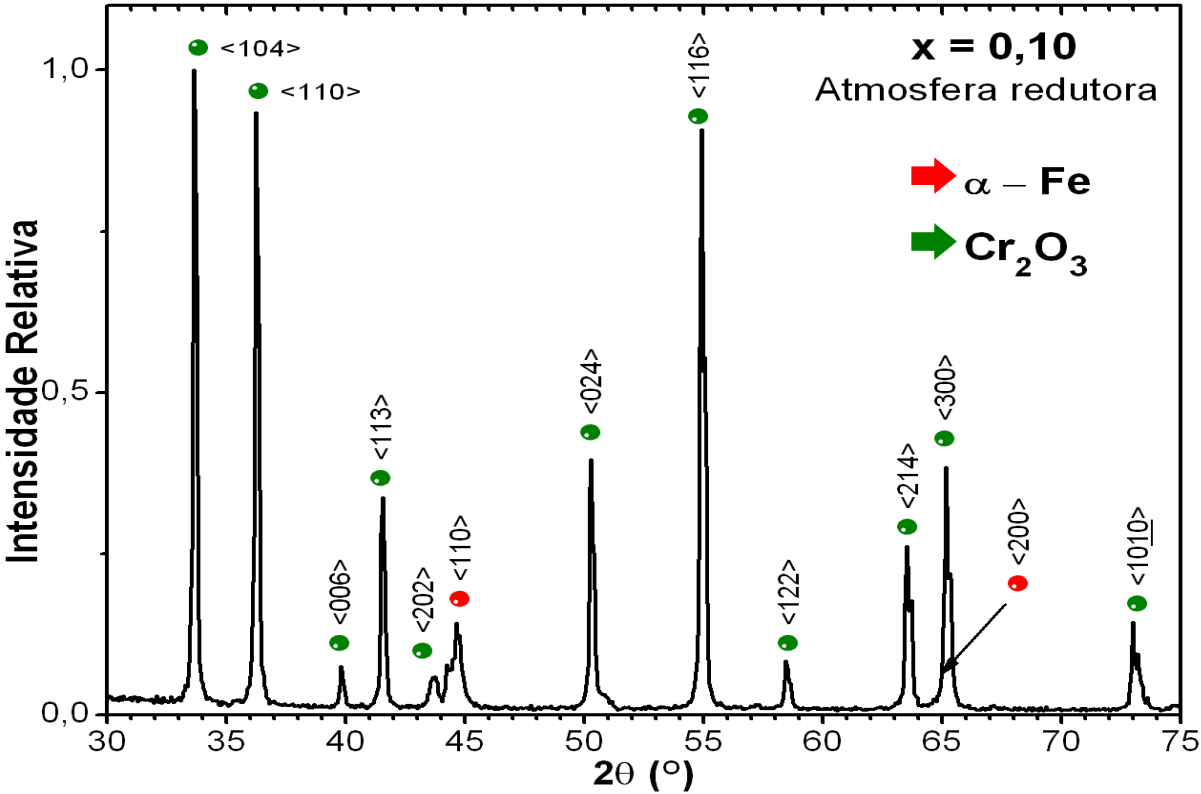
Figura 5.9: Curvas de histerese magnética da amostra moída e tratada termicamente em atmosfera inerte, obtida em temperatura reduzida, sob campo de resfriamento H_{FC} .

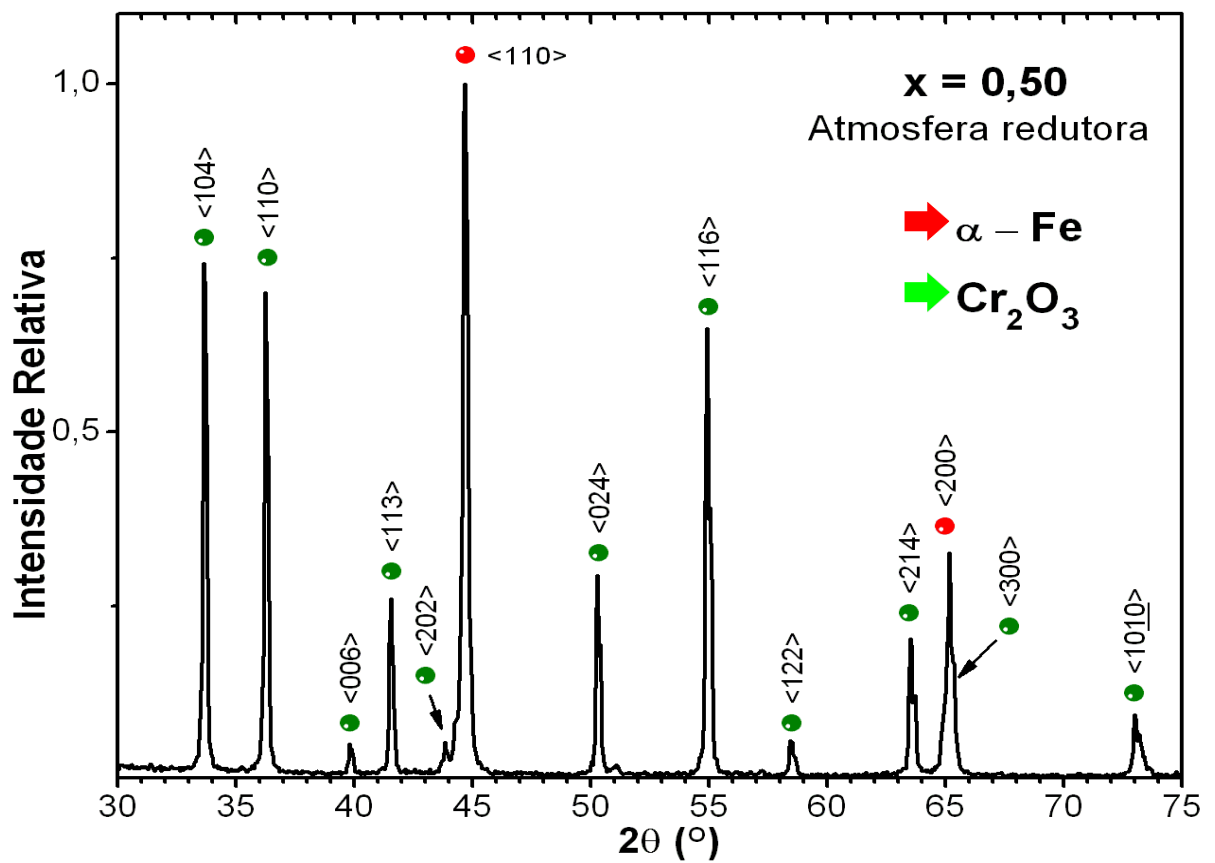


5.2.2 Atmosfera Redutora

Os raios-X para as concentrações $x = 0.10, 0.30$ e 0.50 desta série estão mostrados na figura 5.10.

Figura 5.10: Difratogramas de raios-X das amostras moídas e tratadas termicamente em atmosfera redutora.

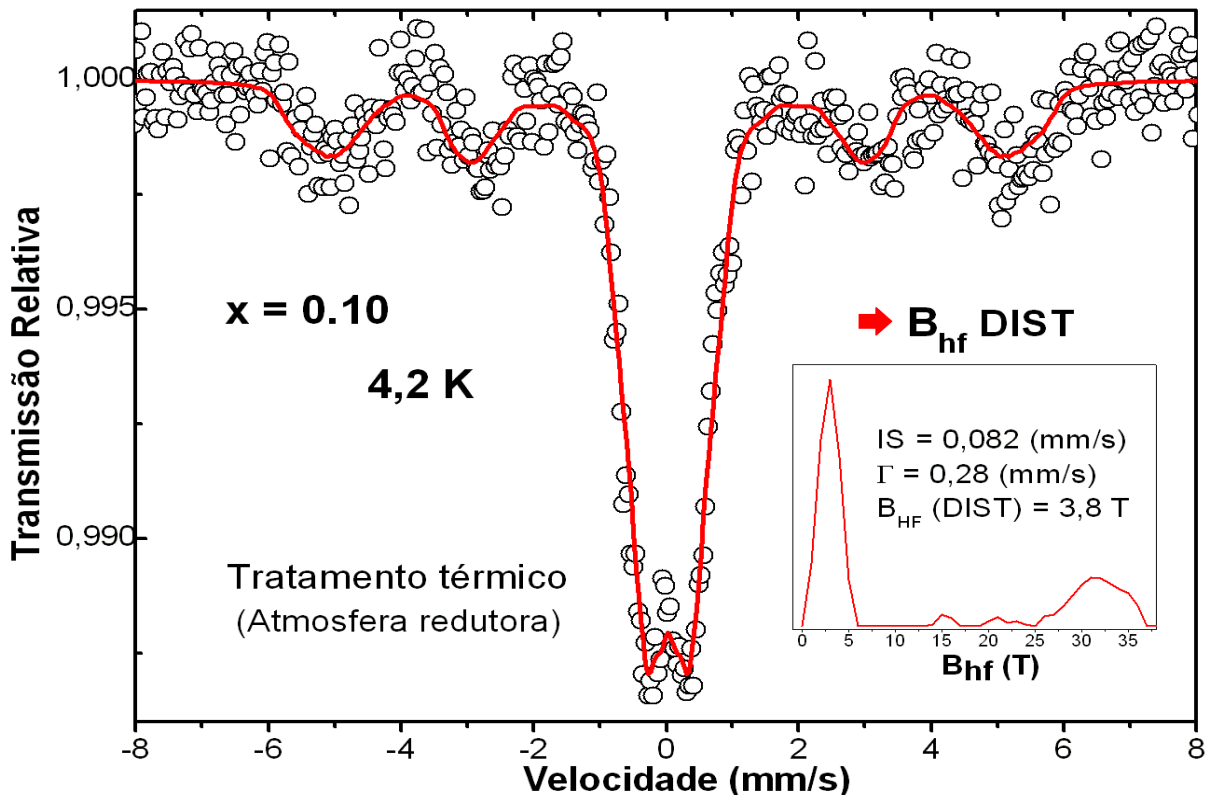
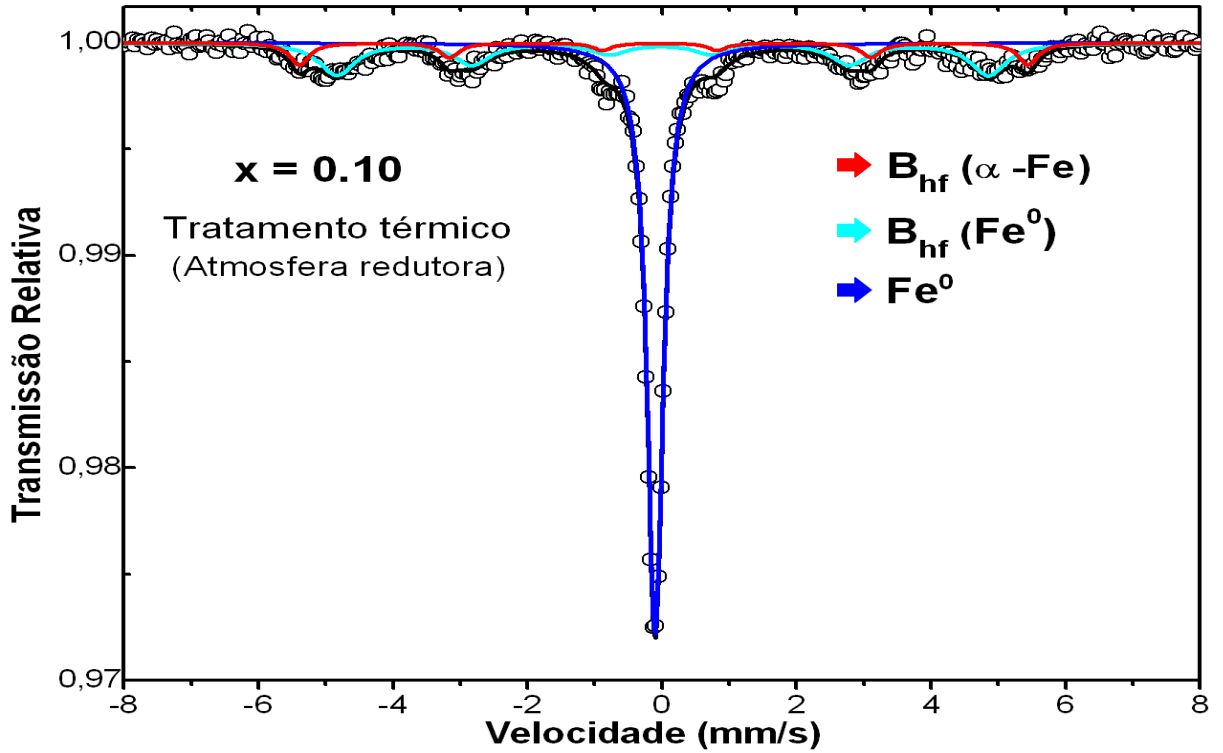


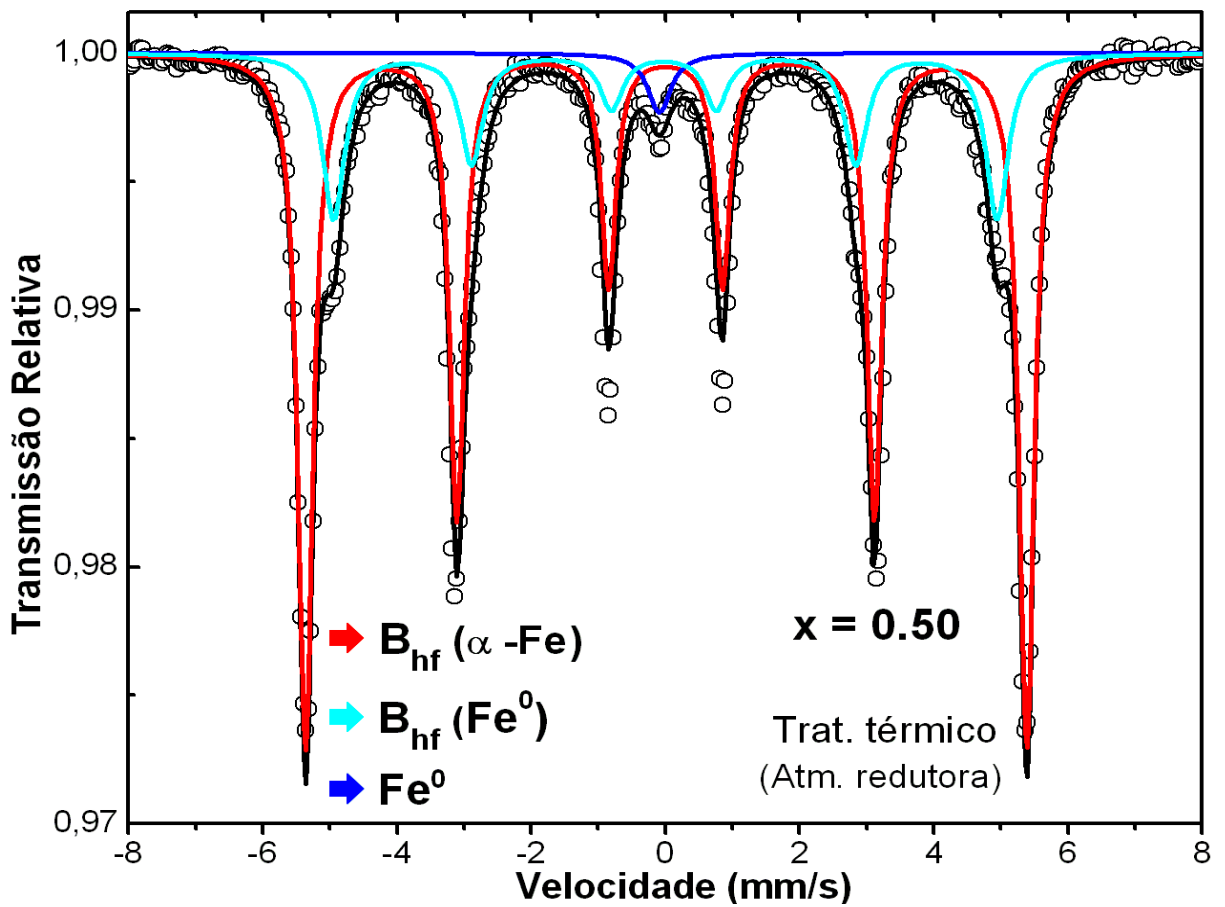
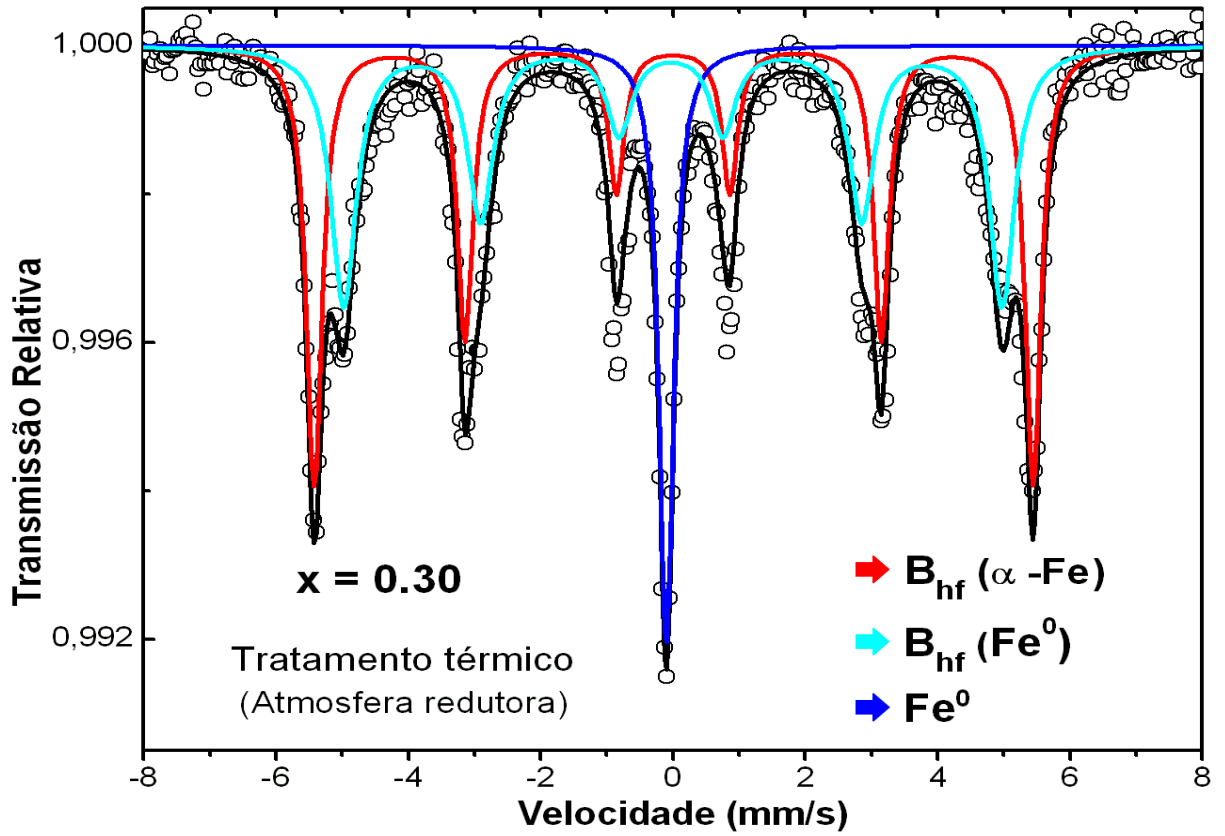


Verifica-se que, para esta série, todos os picos nos difratogramas de raios-X foram indexados considerando apenas as fases $\alpha\text{-Fe}$ e Cr_2O_3 .

Os espectros Mössbauer para as concentrações indicadas acima encontram-se na figura 5.11.

Figura 5.11: Espectros Mössbauer das amostras moídas e tratadas termicamente em atmosfera redutora.





Para o ajuste dos espectros Mössbauer em temperatura ambiente foram empregados um sexteto referente ao α -Fe, uma distribuição magnética com campo hiperfino médio em torno de 10% menor que o do ferro metálico, e um singleto, também com valência zero. A tabela 5.6 contém os parâmetros hiperfinos correspondentes.

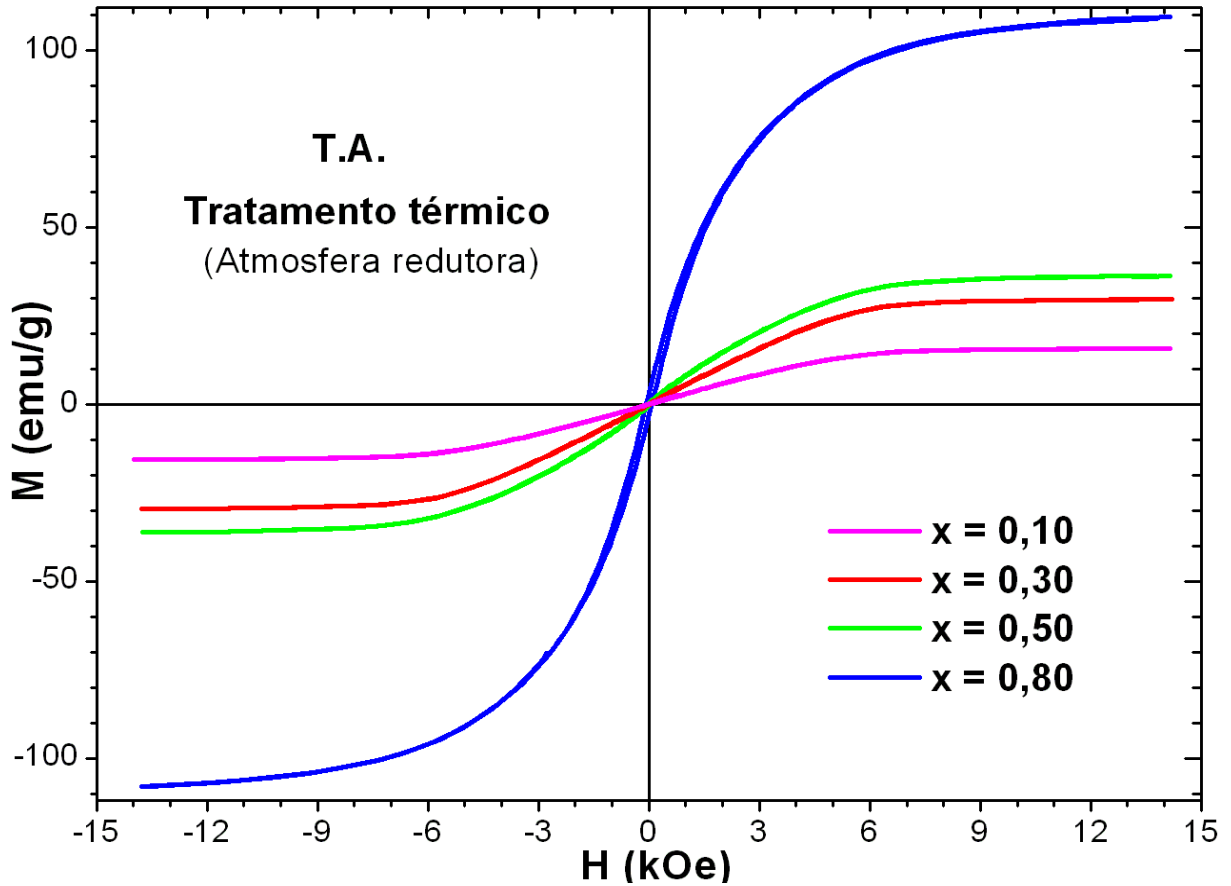
A amostra medida na temperatura de 4,2 K ($x = 0,10$) foi ajustada com uma distribuição magnética.

| Amostra | Subespectro | B_{hf} (T) | IS (mm/s) | QS (mm/s) | Área (%) | Γ (mm/s) |
|--|------------------------------|------------------------------|---------------------|---------------------|--------------------|--------------------------------------|
| Fe_{0,10}(Cr₂O₃)_{0,90} | Singleto (Fe ⁰) | – | - 0,11 | – | 59,6 | 0,28 |
| | Sexteto (Fe ⁰) | 30,0 | 0,00 | 0,00 | 29,3 | 0,64 |
| | Sexteto α -Fe | 33,6 | 0,00 | 0,00 | 11,1 | 0,36 |
| Fe_{0,30}(Cr₂O₃)_{0,70} | Singleto (Fe ⁰) | – | - 0,10 | – | 13,9 | 0,27 |
| | Sexteto (Fe ⁰) | 30,9 | - 0,02 | 0,00 | 41,7 | 0,46 |
| | Sexteto α -Fe | 33,7 | 0,00 | 0,00 | 44,4 | 0,29 |
| Fe_{0,50}(Cr₂O₃)_{0,50} | Singleto (Fe ⁰) | – | - 0,09 | – | 2,4 | 0,42 |
| | Sexteto (Fe ⁰) | 30,7 | - 0,01 | 0,02 | 25,7 | 0,41 |
| | Sexteto α -Fe | 33,3 | 0,01 | 0,00 | 71,9 | 0,27 |
| Fe_{0,80}(Cr₂O₃)_{0,20} | Singleto (Fe ⁰) | – | 0,02 | – | 1,7 | 0,54 |
| | Sexteto (α -Fe) | 33,3 | 0,00 | 0,00 | 91,2 | 0,28 |
| | Singleto (Fe ²⁺) | – | 0,90 | – | 7,1 | 0,63 |

Tabela 5.6: Parâmetros hiperfinos das amostras moídas e tratadas termicamente em atmosfera redutora.

As medidas de histerese magnética, realizadas em temperatura ambiente, estão dispostas na figura 5.12, e a tabela 5.7 relaciona os dados retirados a partir destas medidas. Na figura 5.13 estão as medidas feitas em baixas temperaturas, em um campo de resfriamento, H_{FC}, de 5 T.

Figura 5.12: Curvas de histerese magnética (TA) das amostras moídas e tratadas termicamente em atmosfera redutora.

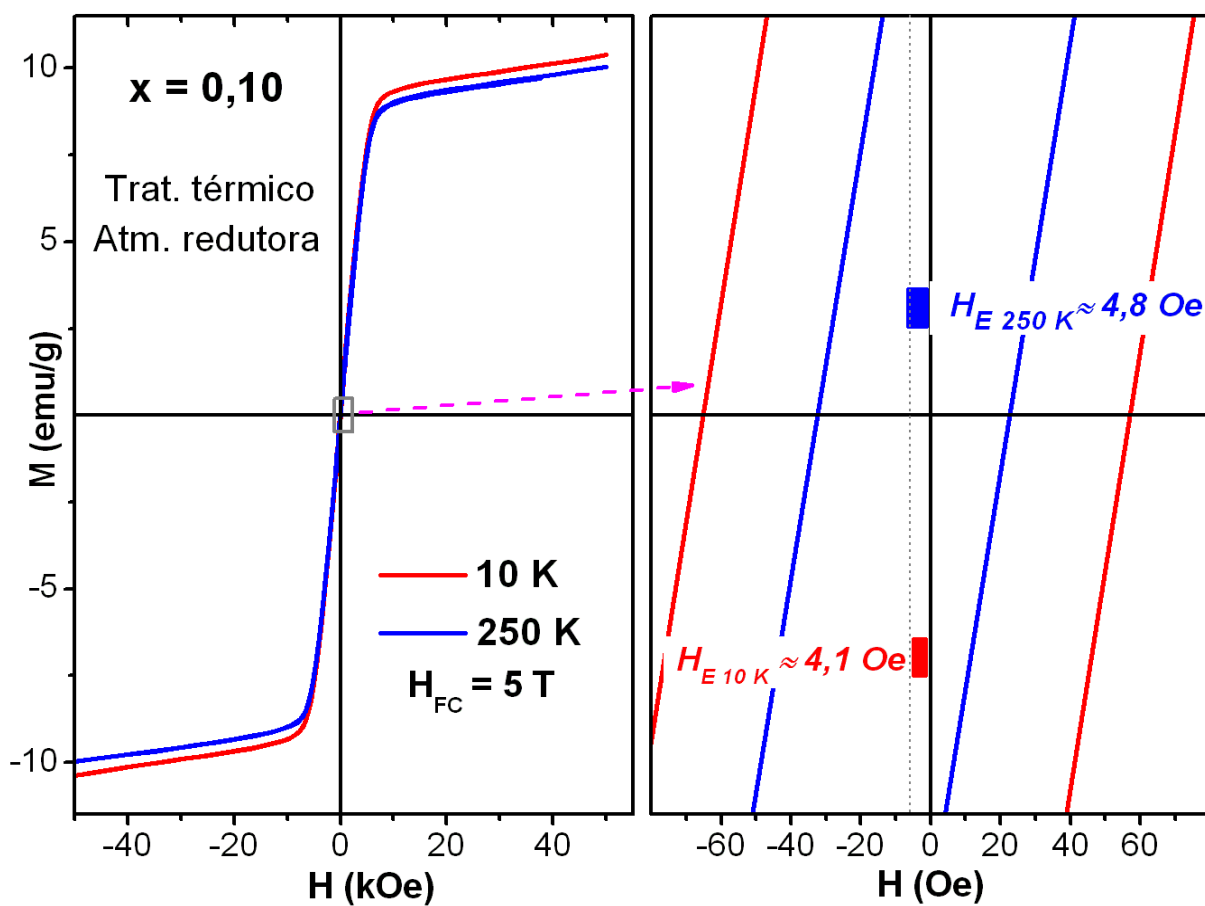


| Amostra | *M (emu/g) | M _R (emu/g) | H _C (kOe) |
|--|---------------|---------------------------|-------------------------|
| Fe _{0,10} (Cr ₂ O ₃) _{0,90} | 15,7 | 0,07 | 25,1 |
| Fe _{0,30} (Cr ₂ O ₃) _{0,70} | 29,6 | 0,18 | 31,3 |
| Fe _{0,50} (Cr ₂ O ₃) _{0,50} | 36,2 | 0,38 | 40,0 |
| Fe _{0,80} (Cr ₂ O ₃) _{0,20} | 108,0 | 3,94 | 75,3 |

* Em 12,5 kOe

Tabela 5.7: Parâmetros de magnetização (TA) das amostras moídas e tratadas termicamente em atmosfera redutora.

Figura 5.13: Curvas de histerese magnética da amostra moída e tratada termicamente em atmosfera redutora ($x = 0,10$), obtidas em baixas temperaturas, sob campo de resfriamento H_{FC} de 5 T.



6 Análise e Discussão dos Resultados

As análises e discussões aqui desenvolvidas têm como base os resultados apresentados no capítulo anterior e a revisão bibliográfica do capítulo 5, e é apresentada em quatro seções:

- 1) Amostras como-moídas;
- 2) Amostras moídas e tratadas termicamente em atmosfera inerte (argônio);
- 3) Amostras moídas e tratadas termicamente em atmosfera redutora (hidrogênio);
- 4) Medidas magnéticas.

6.1 Amostras Como-Moídas

Pelos difratogramas de raios-X destas amostras (fig. 5.1) não se evidencia qualquer processo de síntese de novos compostos. Todos os picos de difração puderam ser indexados como pertencentes às fases precursoras α -Fe e Cr_2O_3 . Além disto, verifica-se que a intensidade dos picos característicos do ferro, relativamente aos picos do Cr_2O_3 , aumenta com a concentração nominal inicial do ferro.

Embora não haja evidências de reação entre o ferro e a crômia, a ocorrência de alterações estruturais é revelada pelo alargamento dos picos, que indicam a inclusão de defeitos na estrutura cristalina e uma efetiva redução no tamanho das partículas dos compostos iniciais. Isto, aliás, como uma consequência prevista para um processamento por moagem de alta energia.

Já os espectros Mössbauer (fig. 5.2) mostraram resultados diferenciados e que, se não formou algum composto bem cristalizado (caso que seria revelado nos difratogramas de raios-X), parte do ferro metálico precursor foi consumido em algum tipo de “pré-reação”, de uma ou mais fases bastante desordenadas estruturalmente.

Como estabelecido no capítulo anterior, a maior parte dos espectros das amostras como-moídas foi ajustada com um sexteto característico do α -Fe, uma distribuição magnética

com um campo médio menor que aquele do ferro metálico puro, um singlete e duas contribuições quadrupolares.

Outros sistemas ferro–sesquióxido já estudados apresentaram comportamento semelhante frente à moagem, como os sistemas ferro-alumina e ferro-sesquióxido de manganês [8,9].

Se a presença do sexteto de campo hiperfino de 33 T é, obviamente, atribuída ao ferro metálico não consumido, a atribuição do singlete (ou mesmo a das outras componentes) não é de pronto evidente. Primeiramente, com base em outros trabalhos encontrados na literatura e, também, pela experiência do Grupo com sistemas semelhantes [6,7,9], sabe-se que a moagem de alta energia do ferro metálico com óxidos de metais de transição pode levar parte do α -Fe, puro ou em solução sólida com outro metal, à nanoestruturação. Se a diminuição do tamanho das partículas ultrapassa um tamanho crítico (da ordem de alguns poucos nanômetros, no caso do α -Fe), levando o sistema abaixo do chamado volume de bloqueio, ocorre o que se denomina por relaxação de *spin*. Neste caso, o momento magnético da partícula monodomínio flutua com uma frequência que, para determinado composto, depende do volume da partícula e da temperatura. Se este for o caso do ferro metálico, com ou sem outro metal dissolvido (i.e., α -Fe(M) ou α -Fe), verifica-se pela espectroscopia Mössbauer, o colapso do padrão magnético em uma linha simples com $IS \approx 0$, isto é, como característico do ferro com estado de oxidação zero. Neste caso, é dito que a temperatura de medida está por sobre a temperatura de bloqueio [30].

Sabe-se, no entanto, que a nanoescala não é facilmente alcançada. Viu-se na revisão sobre moagem que este procedimento normalmente resulta em uma distribuição de tamanhos de partículas produzindo, ao longo da mesma amostra, pós com cristalitos de poucos nanômetros até vários micrômetros. Por esta razão, deve-se levar em consideração que, enquanto houver α -Fe não-reagido na amostra obtida, possivelmente apenas uma fração da fase será (super) paramagnética (singlete), devido ao pequeno tamanho das partículas, e outra apresentará a ordem ferromagnética usual (sexteto). Os resultados vistos para o sistema como-móido $Fe_x(Al_2O_3)_{1-x}$ na revisão bibliográfica, são bastante interessantes para efeitos de comparação, particularmente no que toca à presença inequívoca de um singlete com $IS \approx 0$.

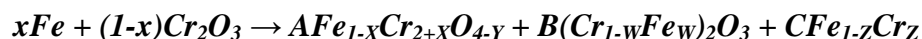
Quanto à outra contribuição magnética (distribuição), algumas considerações preliminares envolvendo as componentes não-magnéticas devem ser feitas para justificar a presença da primeira.

Neste sentido, entendeu-se que os dubletos incluídos nos ajustes (componente discreta + distribuição), e cujos parâmetros hiperfinos remetem aos cátions Fe^{2+} e Fe^{3+} , podem ser associados a um óxido misto (i.e., **Fe-Cr-O**) que poderia ser uma fase espinélio “tipo-cromita”, $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_{2+x}\text{O}_{4-y}$, bastante desordenada e, possivelmente, hipostequiométrica com relação ao oxigênio (i.e., $Y \geq 0$), devido à atmosfera inerte da moagem. Na fórmula admitem-se valores negativos para X à medida que x cresce.

Com base em trabalhos reportados na literatura (resumidos na seção 2.3), sabe-se que o ferro ocupa ou, ao menos, prefere ocupar na rede cristalina da cromita o sítio tetrahedral A, na forma de cátions Fe^{2+} . Por outro lado, como vimos, é sabido que cátions trivalentes e divalentes podem ocupar em determinados espinélios simultaneamente os dois sítios cristalográficos, A (tetrahedral) e B (octahedral), de acordo com o parâmetro de inversão *i*. Aliado ao fato de que a estrutura cristalina tipo-cromita obtida deve apresentar muitos defeitos, um alto grau de inversão é possível e esperado, como observado em outros espinélios submetidos à moagem [81,82,83].

Esta fase, com uma estrutura de espinélio desordenado e invertido, explicaria a presença das duas contribuições quadrupolares presentes em, praticamente, toda a série de amostras como-móidas. Outra consideração que deve ser feita é que esta fase também deve apresentar partículas muito pequenas, nanoestruturadas, justificando deste modo o não aparecimento de picos característicos do composto nos difratogramas de raios-X (já que esta técnica de medida não “enxerga” partículas muito pequenas), mas cuja formação os espectros Mössbauer apontam.

Além do mais ocorre que, em sendo a cromita provavelmente hipostequiométrica com relação ao oxigênio, qualquer $Y \neq 1$ implica na disponibilização de cromo metálico como revela uma inspeção da reação expressa por:



Vemos pela equação acima que está contemplada a possibilidade de uma substituição de cromo na crômia, formando uma solução sólida do tipo $(Cr_{1-w}Fe_w)_2O_3$, talvez desordenada, mas que pode acolher cátions férricos numa vizinhança certamente muito semelhante àquela propiciada pela cromita.

Valores de parâmetros hiperfinos reportados previamente (particularmente os de desdobramento quadrupolar) [68] contemplam esta possibilidade, como se pode aferir pelos perfis de distribuição do desdobramento quadrupolar, obtidos nas diferentes concentrações [fig. 5.2]. O fato que em ambas as fases as vizinhanças do ferro são similares justifica inclusive, o uso da distribuição com um único IS para os dois cátions férricos (i.e., da cromita e da crômia).

Assim, o cromo disponibilizado deve combinar-se em liga com o ferro, numa concentração, em princípio, desconhecida. Vale lembrar que a moagem de alta energia é um processo extremamente reativo, e, assim, parte da crômia pode ser reduzida até que o processo de mecanossíntese torne-se estacionário, num estado termoquímico representado pelo lado direito da equação estequiométrica acima. A energia livre do sistema pode aumentar, já que moagem não conduz o sistema a um estado de equilíbrio.

Outra questão importante de ser aqui discutida, justamente em função da liga de ferro-cromo formada, é a do próprio diagrama de fases de equilíbrio do sistema Fe-Cr (fig. 2.20). Ao examiná-lo, verifica-se a ocorrência de duas soluções sólidas, uma rica em ferro e a outra em cromo, separadas por uma região bifásica ($4 < x\% < 96$), cuja temperatura máxima para estabilidade é de 490 °C. Ora, para qualquer concentração total de uma liga dentro deste intervalo teremos duas “fases” de distintas concentrações, $\alpha_1-Fe(Cr)$ e $\alpha_2-Cr(Fe)$.

Uma liga deste tipo, em fração minoritária na amostra, seria difícil de ser identificada em suas duas componentes nos difratogramas que se apresentam. Isto, porque o cromo tem picos de difração muito próximos ao do ferro metálico e poderiam estar “escondidos” nas linhas alargadas dos difratogramas de raios-X.

Considerando a formação desta solução nas amostras produzidas por moagem, juntamente com o pequeno tamanho médio de partícula, a permanência ou não da ordem magnética pode ser colocada em questão em função de dois fatores:

1. Concentração de cromo na liga;
2. Distribuição de tamanho dos cristalitos na fase.

Como visto na fundamentação teórica, deve-se considerar que a ligação do ferro com o cromo reduz a ordem magnética, mas esta só colapsa quando a quantidade de cromo na liga ultrapassa 70% [57,58,59]. Ainda segundo a literatura, esta liga rica em cromo, mesmo na forma volumétrica, traz como espectro Mössbauer característico também um singlete, similarmente ao ferro nanoestruturado, e com deslocamento isomérico pequeno e negativo [57,62]. Deste modo, considera-se que o tamanho crítico e, conseqüentemente, o volume de bloqueio, tende a ficar maior com o incremento de cromo, levando a estados superparamagnéticos em escalas de tamanho onde o ferro metálico puro estaria com sua ordem magnética bem estabelecida. Em outras palavras: a partícula já não precisa ser tão pequena para ocorrer relaxação de spin. Vale aqui ressaltar os resultados vistos na revisão bibliográfica, em que foi encontrada uma transição ferromagnética/paramagnética da liga Fe-Cr, quando na forma volumétrica, em uma concentração de cromo de aproximadamente 70% [57,58,59.], e quando esta se encontra nanoestruturada (~27 nm) a 35% [62]. No caso do ferro puro, reportou-se a permanência da ordem magnética, mesmo com tamanho de partículas médio de 9,6 nm [63].

Levando em conta todas as considerações acima, e que o campo hiperfino magnético médio encontrado para a distribuição magnética foi de 32,2 T, menor do que o campo do α -Fe ordinário ($B_{hf} = 33$ T), pode-se concluir que esta contribuição tem sua origem em uma solução sólida rica em ferro, α -Fe(Cr), provavelmente em escala volumétrica.

Como o singlete que aparece em todas as medidas apresenta um deslocamento isomérico médio de aproximadamente - 0,1 mm/s, e pelas colocações feitas acima, pode-se supor que uma parte da liga α -Fe(Cr) rica em ferro que se formou tenha deixado a escala *bulk*, sendo reduzida à escala nanométrica. Ou, então, que também tenha se formado uma liga rica em cromo (perto ou acima de 70%), caso este que não exige a nanoestruturação para justificar o aparecimento do singlete.

Resumindo, pode-se afirmar que as amostras como-moídas apresentam até 4 fases distintas:

- 1) $\alpha\text{-Fe}$ (precursor) \rightarrow Sexteto $B_{\text{hf}} \approx 33$ T;
 $\alpha_1\text{-Fe}(\text{Cr}) \rightarrow$ Distribuição $B_{\text{hf}} \approx 32,2$ T + Singleto;
- 2) $\alpha_2\text{-Cr}(\text{Fe}) \rightarrow$ Singleto;
- 3) Cr_2O_3 (precursor); $(\text{Cr}_{1-\text{w}}, \text{Fe}_{\text{w}})_2\text{O}_3 \rightarrow$ Distribuição QS Fe^{3+} ;
- 4) $\text{Fe}_{1-\text{x}}\text{Cr}_{2+\text{x}}\text{O}_{4\text{y}} \rightarrow$ Distribuição QS Fe^{3+} + Dubleto Fe^{2+} .

A figura 6.1 mostra a evolução das áreas subspectrais Mössbauer quando se varia a concentração nominal inicial do ferro (x). Pode-se perceber como é a cinética de reação entre o ferro e o sesquióxido de cromo, quando submetidos a um processo de moagem de alta energia.

Nota-se que, de $x = 0,10$ para $x = 0,30$, cresce a área relativa ao $\alpha\text{-Fe}$ e que, entre $x = 0,30$ e $x = 0,60$, estabiliza-se a fração subspectral do mesmo, ocorrendo uma maior formação da liga $\alpha(\text{Fe}, \text{Cr})$. É no fim deste intervalo de concentração, especialmente em $x = 0,60$, que mais cromo está dissolvido em solução sólida no ferro.

Por outro lado, a solução sólida $\alpha(\text{Fe}, \text{Cr})$ praticamente desaparece na mais alta concentração (x), certamente devido à menor disponibilidade de Cr_2O_3 e, conseqüentemente, da liberação de cromo para a formação da solução sólida.

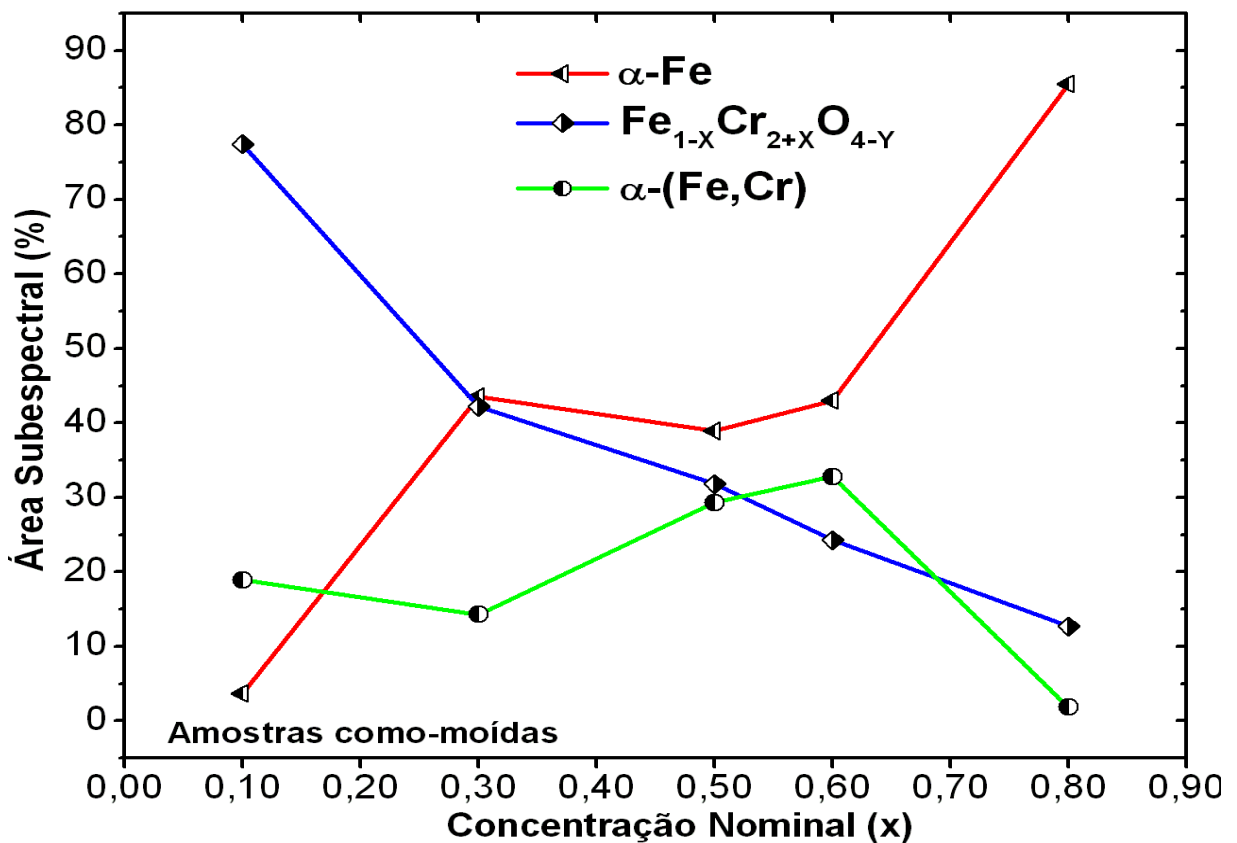


Figura 6.1: Áreas subespectrais Mössbauer das fases formadas na moagem. Obs.: as linhas sólidas são apenas guias.

O comportamento talvez mais interessante é o da fase tipo-cromita, cuja área subespectral decresce monotonicamente com o aumento de x. Ou seja, o ferro metálico é mais facilmente convertido em óxido de ferro-cromo quando reunido com maiores quantidades de crômia, ao menos até 90% de Cr₂O₃.

6.2 Amostras Moídas e Tratadas em Atmosfera Inerte

Os difratogramas de raios-X mostrados na figura 5.5 indicam a formação de uma estrutura tipo-cromita, e a presença de estruturas correspondentes às fases precursoras α-Fe (com possível exceção para x = 0,10) e Cr₂O₃, recristalizadas. Como a atmosfera utilizada não é reativa pode-se admitir, afastada a hipótese de oxidação durante alguma etapa do processamento, a cristalização ainda hipostequiométrica com relação ao oxigênio da fase

espinélio $Fe_{1-x}Cr_{2+x}O_{4-y}$. Os valores assumidos por X' e Y' certamente dependem de x e são determinados, também, pelas condições específicas em que a moagem foi conduzida. Chama a atenção nos difratogramas que a intensidade dos picos de difração referentes à fase tipo cromita é maior para baixas concentrações iniciais de ferro, indicando ter uma maior fração desta fase.

Os espectros Mössbauer mostram três sítios ocupados pelo ferro (figura 5.6), sendo um deles (Fe^0 / sexteto) imediatamente atribuído ao α -Fe (novamente com exceção para $x = 0,10$) e os outros dois (Fe^{2+} / singlete e Fe^{3+} ou $Fe^{3+/2+}$ / dubleto) relacionados a fases óxidas. A constância no valor de B_{hf} do sexteto ($\geq 33,0$ T) e a inexistência de singlete Fe^0 sugerem que não há mais cromo dissolvido em ferro. Além disto, em todas as concentrações houve um consumo de fases metálicas em favor das óxidas (ver Tabela 5.4). Também não há dúvida que o singlete surgido com o tratamento térmico reproduz a linha única reportada por outros autores sobre cromitas bem cristalizadas [82,88,96,97] e também a medida obtida com a amostra aqui preparada em forno a arco [fig. 5.7]. Com exceção do valor obtido para $x = 0,50$, o deslocamento isomérico mantém-se em torno de 0,98 mm/s para as outras concentrações. Por outro lado, considerando que a fase espinélio resultante agora está próxima de uma configuração de equilíbrio, seria lícito supor que só o sítio tetragonal está ocupado por cátions de ferro e que estes são divalentes, ao menos para $X' > 0$.

Assim, restaria designar o dubleto Fe^{3+} o qual, num primeiro momento, poderia ser atribuído à fase $(Cr_{1-w},Fe_w)_2O_3$, isto é, ao ferro substituindo o cromo na crômia. Identificado nas amostras como-moídas apenas enquanto possibilidade, a formação deste óxido misto continua plausível, pois se entende que a crômia em solução sólida bem cristalizada pode acomodar ferro trivalente. Os parâmetros hiperfinos aqui obtidos, mesmo considerando o espalhamento nos valores reportados na literatura para a fase $(Cr_{1-w},Fe_w)_2O_3$, corroboram esta proposição [68]. Por outro lado é fato que, para os maiores valores de x, IS e QS começam a se afastar daquilo que é típico de Fe^{3+} . A figura 6.2 (a) mostra o gráfico do IS do dubleto (Fe^{3+}) em função da concentração nominal x.

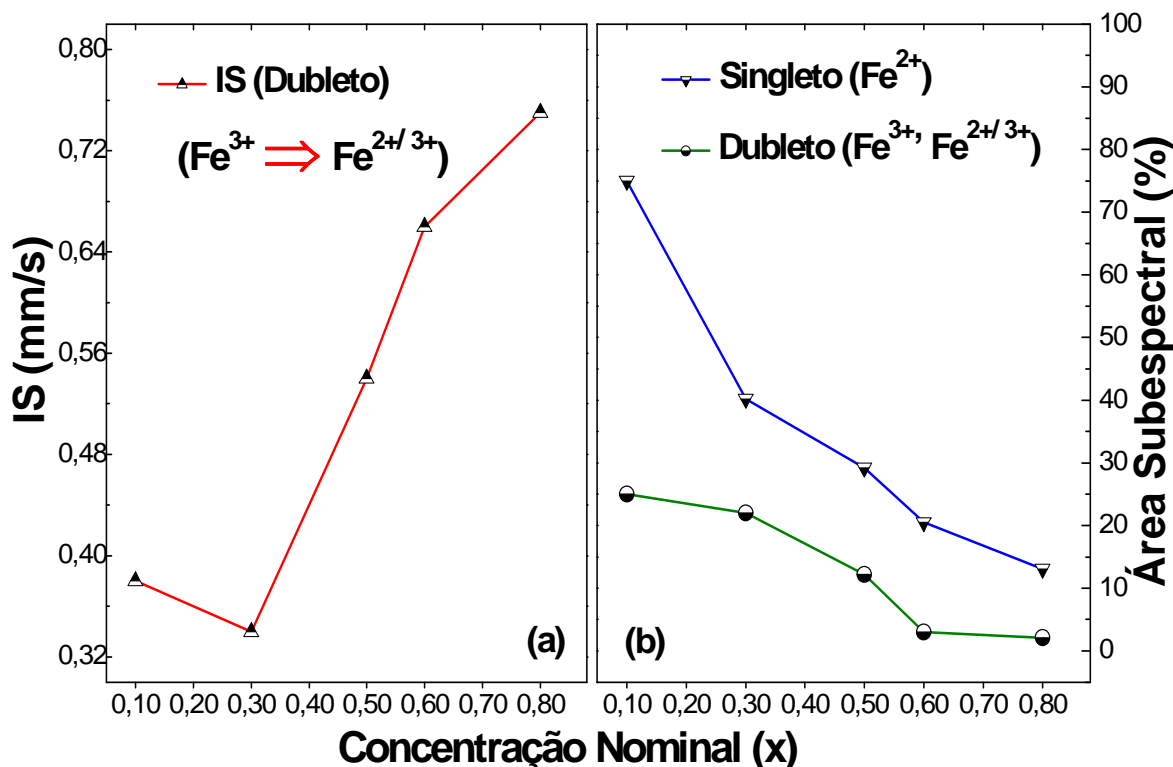


Figura 6.2: (a) Deslocamento isomérico do dubleto e (b) áreas subspectrais do dubleto (Fe^{3+}) e do singlete (Fe^{2+}), ambos pela concentração x , para as amostras moídas e tratadas termicamente em atmosfera inerte. Obs.: as linhas sólidas são apenas guias.

Observa-se um crescimento aproximadamente linear do deslocamento isomérico com a concentração inicial de ferro. Até $x = 0,50$, o dubleto tem **IS** característico de um Fe^{3+} mas, para $x \geq 0,60$, de um cátion $\text{Fe}^{2+/3+}$, indicando um possível processo de delocalização eletrônica (*electron hopping*) [30] nestas concentrações. Isto faz retornar o foco para o modelo do cátion férrico pertencendo ao espinélio. Segundo Robbins *et al* [91], quando $X < 0$, o composto pode ser representado por $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_{|x|}^{3+}\text{Cr}_{2-|x|}^{3+}\text{O}_4$, quando ocorre a presença de ferro trivalente. Para $|X| > 0,68$, os autores verificaram que o ferro divalente passa a ocupar também o sítio B. Assim, ocorre uma inversão no espinélio, como visto na seção 2.1. Produz-se então a delocalização eletrônica, a qual, como se sabe ocorrerá até $|X| = 2$.

Segundo os autores, superando a concentração da cromita normal FeCr_2O_4 , um ferro passa a ter cada vez mais como vizinhos próximos outros ferros, favorecendo o estado divalente mesmo para o sítio B, o que parece ser o caso do dubleto visto aqui, quando aumenta a disponibilidade de ferro inicial.

Na figura 6.2 (b) verifica-se uma significativa diminuição da relação singleto/dubleto com o aumento da disponibilidade de ferro de onde se deduz que está havendo um aumento da concentração relativa de Fe^{2+} , de acordo com o modelo de Robbins *et al* discutido acima.

Como a largura de linha do dubleto (Fe^{3+} ou $Fe^{2+/3+}$) não é grande o suficiente para sugerir a presença superposta de outro sítio de mesma valência, mas pertencente a outra fase química, descarta-se finalmente outras possibilidades de óxidos contendo ferro que não a do espinélio.

Foi feita uma discussão na sessão das como-moídas sobre as condições em que a cromita foi fabricada, levando o ferro metálico a uma conversão mais eficiente em $FeCr_2O_4$, quando reunido em maiores quantidades de crômia. Outra consideração que pode ser feita, em cima disso, é que na fabricação do espinélio talvez o ferro não “considere” toda a crômia presente como disponível para reação. Em $x = 0,10$, por exemplo, se este raciocínio for válido, a relação molar ferro:cromo será bem mais alta do que 1:18. Considerando que nesta concentração nem todo ferro é $2+$, pois existe o dubleto $3+$, pode-se supor um x “efetivo” maior do que 1:2, pois, de acordo com o diagrama visto acima, isto justificaria a presença de ferro $3+$ no sítio A, origem do quadrupolo.

Para visualização do efeito do tratamento térmico apresenta-se na figura 6.3 a variação das áreas subespectrais do espinélio (Singleto + Dubleto) *versus* x , para as amostras tratadas e as só moídas. Pode-se ver que para concentrações nominais iniciais abaixo de 0,50, a área Mössbauer do composto cresce rapidamente e que, em $x = 0,10$, 100% de todo ferro disponível foi utilizado na formação do espinélio. Confirma-se, pois, o indicado nos difratogramas, onde também se percebe nas baixas concentrações iniciais de ferro um aumento na quantidade relativa do composto. Desta forma, quando comparado com a curva da fase $Fe_{1-x}Cr_{2+x}O_4$ nas amostras como-moídas, o comportamento se mostra semelhante, apenas com o diferencial de que, para as menores concentrações a sobra de ferro metálico é menor ou nula. Isto significa (i) que há uma incorporação extra de ferro ao óxido induzido pelo tratamento térmico e (ii) que há uma “irreversibilidade” no processo como um todo, pois um retorno ao estado original, onde ferro puro coexiste com óxido de cromo puro, seria teoricamente previsto, a valer a minimização da energia livre de Gibbs.

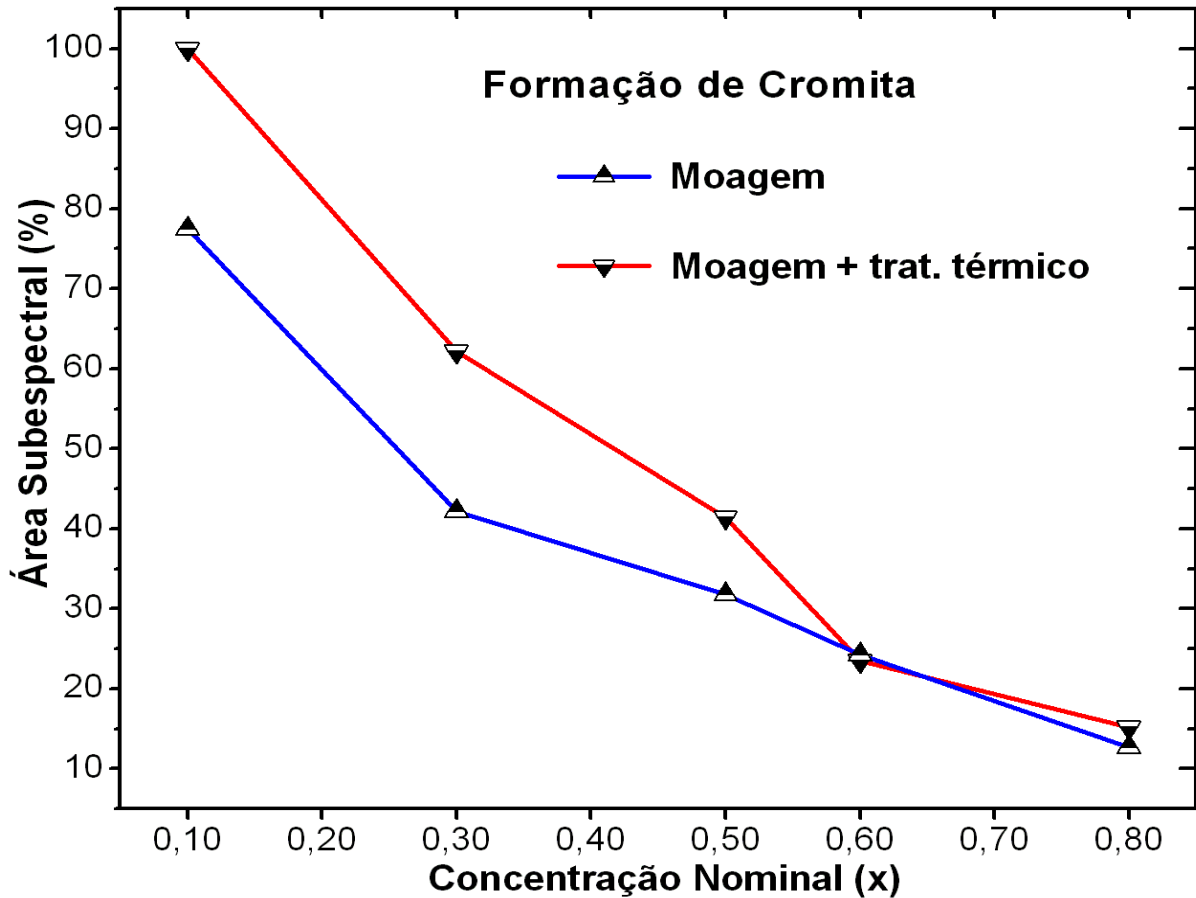


Figura 6.3: Áreas subespectrais do espinélio *versus* concentração – amostras somente moídas e moídas e tratadas termicamente (atmosfera inerte). Obs.: as linhas sólidas são apenas guias.

6.3 Amostras Moídas e Tratadas em Atmosfera Redutora

Os difratogramas de raios-X (fig. 5.10) mostram o desaparecimento da fase espinélio, como consequência da redução química, e a recuperação da cristalinidade da fase b.c.c, i.e., ferro, com ou sem cromo, e da crômia, as duas únicas fases detectadas.

Nesta reação gás-sólido, ferro e cromo separam-se a partir do óxido misto de acordo com a equação¹:



¹ Testes realizados com o precursor óxido aqui utilizado mostram que ele não é reduzido por H₂ mesmo em temperaturas acima de 1000 °C.

É possível, mas não óbvio, que a fração $Fe_{1-x}Cr_x$ possa estar separada em parte rica em cromo (i.e., α_2 -Cr(Fe)), parte rica em ferro (i.e., α_1 -Fe(Cr)) e mesmo, em ferro puro (α -Fe).

Analisando na seqüência os espectros Mössbauer (fig.5.11), vemos que mostram como subespectros, além do sexteto característico do α -Fe outro, com um campo hiperfino um pouco menor do que o do ferro metálico, o qual junto com o singleto claramente visível, podem ser atribuídos a uma liga $Fe_{1-x}Cr_x$. Como foi visto na seção referente às amostras como-moídas, estas contribuições foram relacionadas a soluções sólidas do tipo α_1 -Fe(Cr) e α_2 -Cr(Fe). Os parâmetros hiperfinos aqui são semelhantes ao caso anterior (tabela 5.7), mas a fração correspondente a fases metálicas que contém ferro atinge 100% devido à redução da fase tipo cromita.

A figura 6.4 mostra a evolução das áreas subespectrais Mössbauer das fases que contém ferro com a concentração nominal x. Verifica-se que uma menor disponibilidade inicial de ferro permite uma maior conversão relativa do mesmo na forma de liga de Fe-Cr.

Na medida Mössbauer em baixa temperatura (4,2 K), feita na amostra de concentração x = 0,10 (fig. 5.11), observou-se um desdobramento incipiente e supostamente magnético do singleto original. Possivelmente, a temperatura de ordenamento magnético, se este existir, está abaixo de 4,2 K. Assim, isto é um indicativo da “alta” concentração de cromo na amostra, pois uma liga rica em ferro, mesmo nanométrica, deveria ter readquirido sua ordem magnética até a temperatura desta medida, de acordo com resultados reportados na literatura [63].

Portanto, ratifica-se que o singleto observado nesta e em outras concentrações deve ser designado à fase α_2 -Cr(Fe) (cf. fig. 2.20).

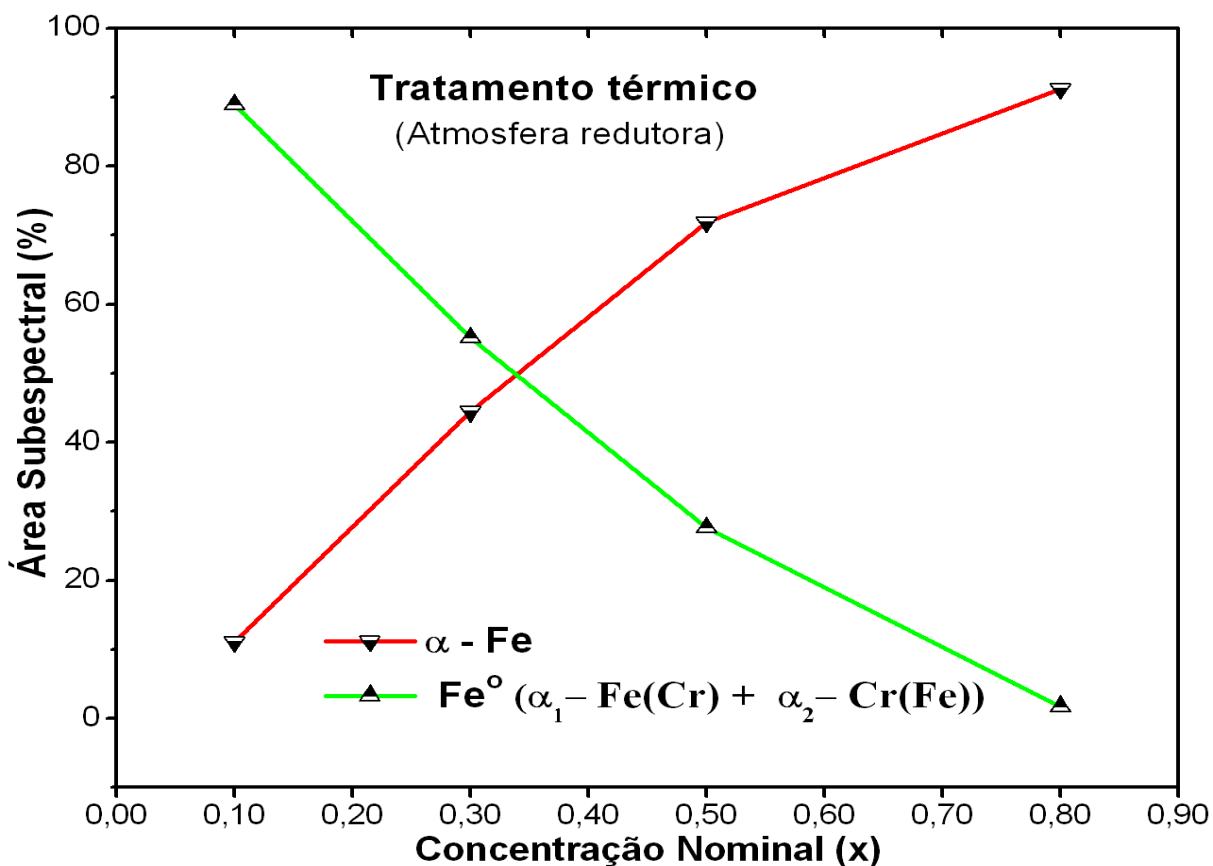


Figura 6.4: Áreas subespectrais *versus* concentração das amostras tratadas termicamente em atmosfera redutora. Obs.: as linhas sólidas são apenas guias.

6.4 Medidas Magnéticas

6.4.1 Amostras Como-Moídas

As medidas de magnetização para as amostras como-moídas (fig. 5.3) revelam curvas que são características de sistemas superparamagnéticos (i.e., do tipo curvas de Langevin), o que pode ser atribuído ao pequeno tamanho das partículas produzidas na moagem. As curvas também indicam a presença de uma fração magneticamente ordenada, como indicado pela pequena contribuição histerética, a qual pode ser atribuída à presença residual de ferro puro ou de partículas massivas de $\alpha\text{-Fe}(\text{Cr})$. Além destes, a crômia e/ou o espinélio podem contribuir minoritariamente com um ferromagnetismo fraco, posto que também agregam partículas de tamanhos variados (seção 2.3).

A figura 6.5 mostra a soma das fases magnéticas segundo a espectroscopia Mössbauer, e o comportamento da magnetização a 12,5 kOe, como função de x . As duas “curvas” crescem proporcionalmente com o aumento da fração inicial de ferro no material, apesar das escalas de tempo de ambas as técnicas de medida serem diferentes [30,131].

Já a figura 6.6 mostra o comportamento da magnetização remanente M_R (a) e do campo coercivo H_C (b), ambos em função da concentração nominal inicial. A curva M_R aumenta monotonicamente até $x \leq 0,60$, atinge seu valor máximo e depois decresce. A curva H_C apresenta um comportamento similar, mas tendo seu máximo em $x = 0,30$.

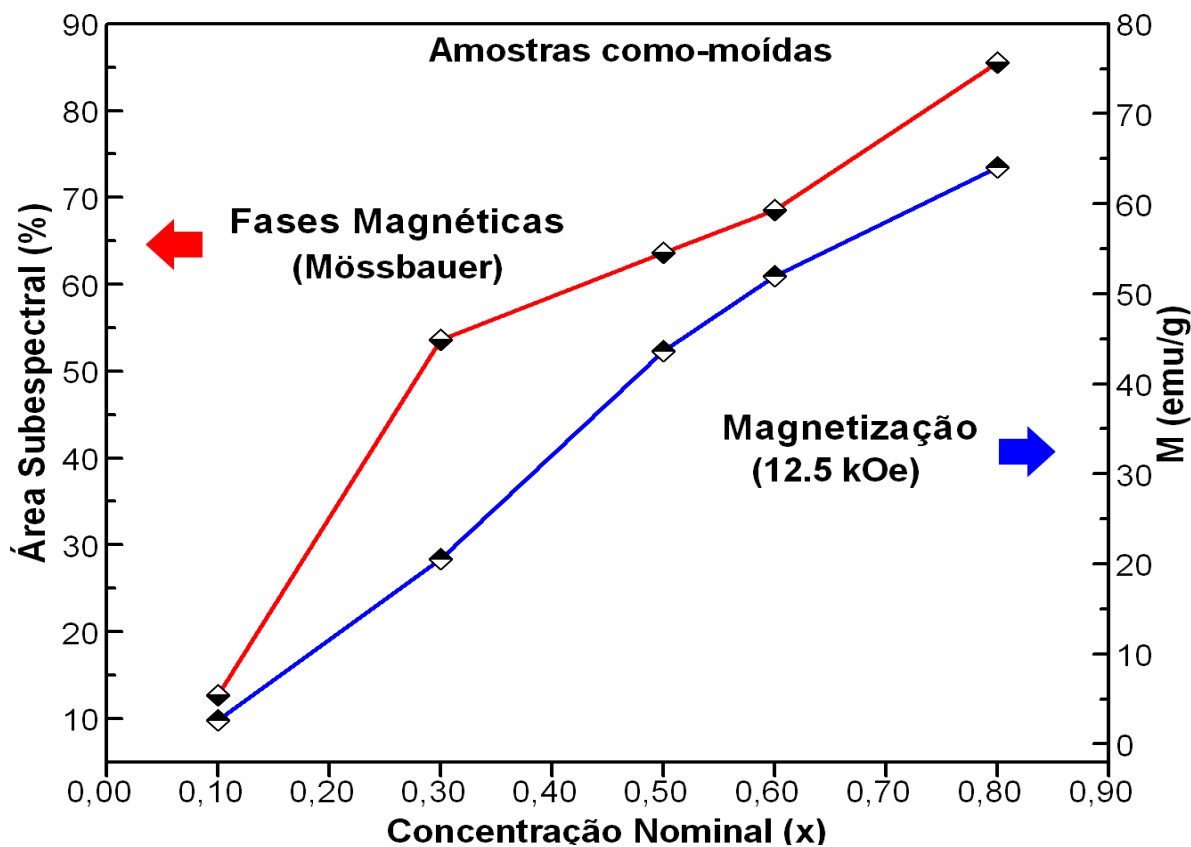


Figura 6.5: Gráfico da magnetização 12,5 kOe (eixo direito) e das fases magnéticas Mössbauer (eixo esquerdo) versus concentração para as amostras como-móidas. Obs.: as linhas sólidas são apenas guias.

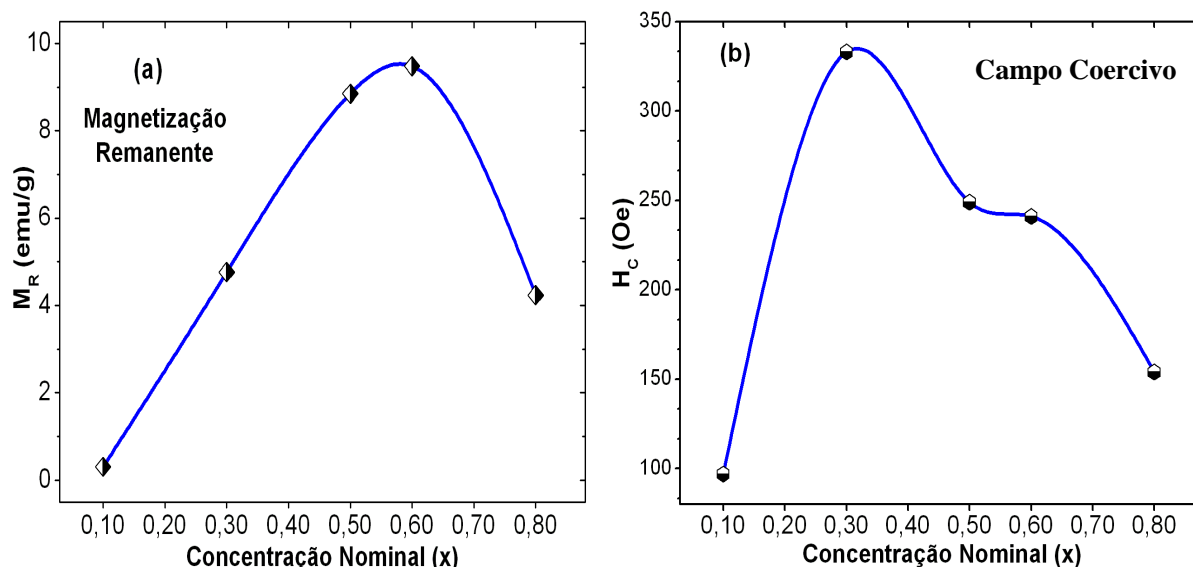


Figura 6.6: Magnetização remanente (a) e campo coercivo (b) em função da concentração nominal das amostras como-móidas. Obs.: as linhas sólidas são apenas guias.

Aqui, as propriedades magnéticas são ditadas pela complexa combinação das quatro fases identificadas nas amostras como-móidas. No entanto, a coercividade é sensível a variações estruturais, enquanto a magnetização tende a ser definida pela composição da amostra [30]. Por isto, é relevante perceber que o máximo de remanência ocorre quando há um máximo de $\alpha(Fe,Cr)$ devendo estar, assim, refletindo esta presença. Particularmente, a inclusão de defeitos nas estruturas formadas tendem a restringir o movimento das paredes dos domínios, e deste modo aumentar a coercividade. Verifique-se, também, que o campo coercivo é máximo onde a concentração absoluta da fase tipo-cromita é maior na amostra.

6.4.2 Amostras Móidas e Tratadas Termicamente em Atmosfera Inerte

As curvas de magnetização das amostras móidas e tratadas termicamente em atmosfera inerte (fig. 5.8), de outra parte, também indicam um comportamento superparamagnético superposto a uma contribuição histerética. A figura 6.7 mostra a variação da fração Mössbauer magnética junto da magnetização (p/ campo de 12,5 kOe) como função de x.

Aqui também se vê, identicamente às amostras como-móidas, um crescimento de ambas as quantidades com o aumento da fração inicial de ferro no material. Há agora uma maior variação na magnetização a 12,5 kOe devido, possivelmente, ao maior tamanho de grão do ferro metálico presente, em função do tratamento térmico.

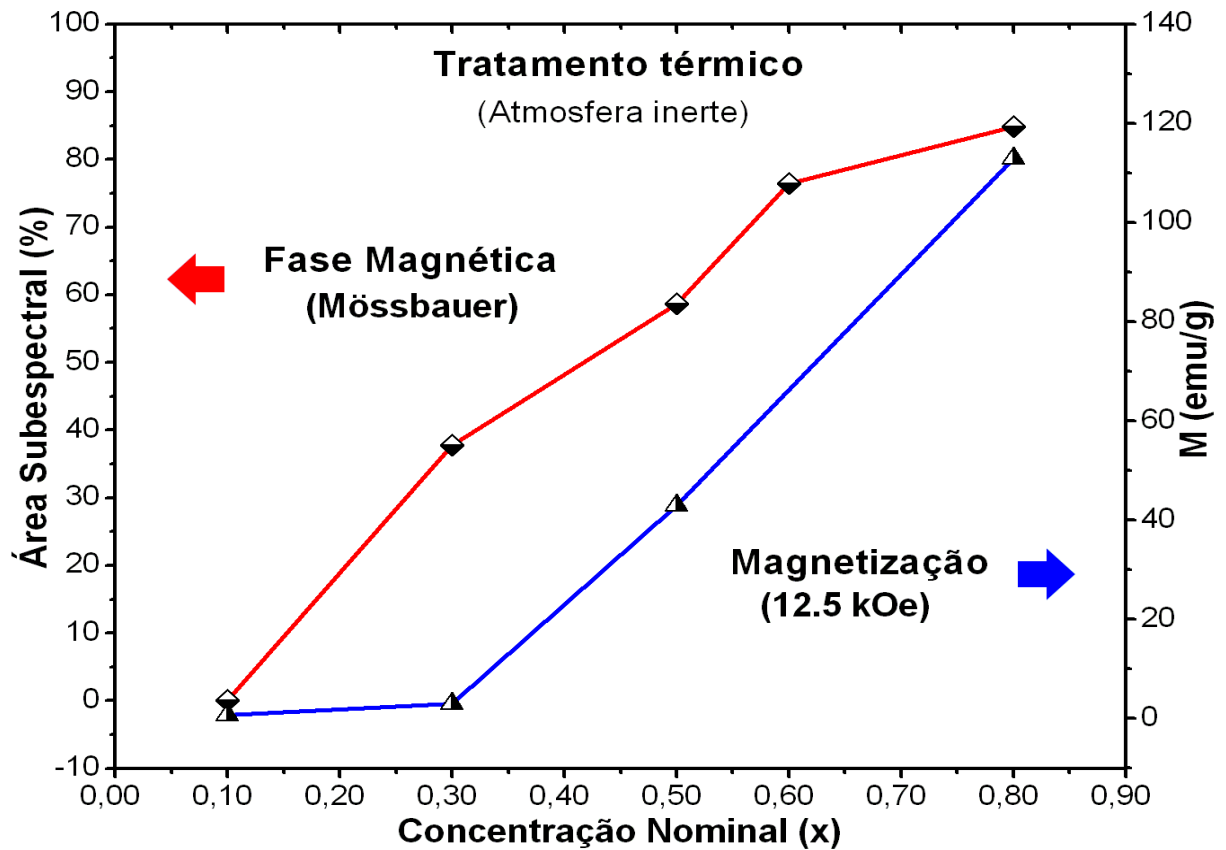


Figura 6.7: Magnetização 12,5 kOe, (eixo direito) e área Mössbauer da fase magnética (eixo esquerdo) *versus* concentração inicial para as amostras móidas e tratadas em atmosfera inerte. Obs.: as linhas sólidas são apenas guias.

Na figura 6,8 se mostra o comportamento da magnetização remanente M_R (a) e do campo coercivo H_C (b), pela concentração nominal

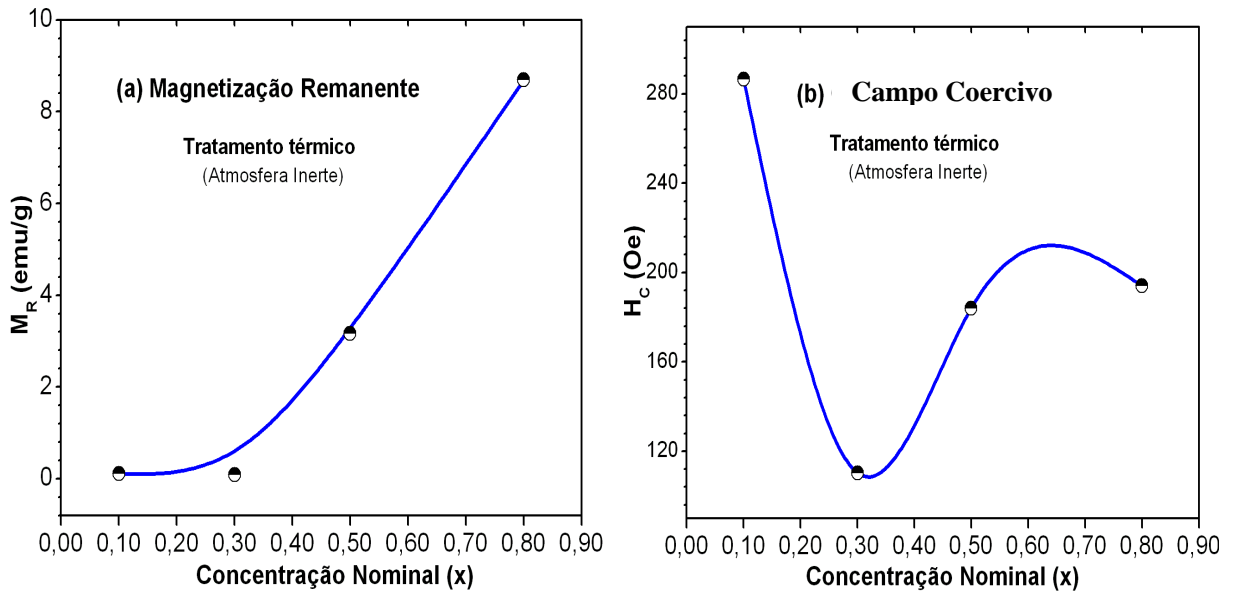


Figura 6.8: Magnetização remanente (a) e campo coercivo (b), em função da concentração nominal x , para as amostras moídas e tratadas termicamente em atmosfera inerte. Obs.: as linhas sólidas são apenas guias.

Se nas amostras como-moídas se relacionou o aumento da remanência com a liga Fe-Cr, aqui esta fase não existe mais, de onde o comportamento desta propriedade deve ser ditado pela única fase magnética existente, i.e., o ferro metálico.

De fato, a magnetização remanente, é proporcional ao aumento da magnetização a 12,5 kOe e cresce quando cresce a fração Mössbauer de ferro metálico que sobra no material tratado.

Já para o campo coercivo, vê-se um comportamento mais complexo, atingindo um valor máximo para o campo em $x = 0,10$, onde o ferro está todo na forma espinélio, caindo depois rapidamente, até atingir um valor mínimo em $x = 0,30$, voltando a crescer até $x = 0,60$. Ainda não se dispõe de um modelo satisfatório para explicar este comportamento.

6.4.3 Amostras Moídas e Tratadas Termicamente em Atmosfera Redutora

Já as curvas de magnetização das amostras moídas e tratadas termicamente em atmosfera redutora (fig. 5.12), à imagem dos casos anteriores, refletem mais uma vez comportamento superparamagnético. À exceção da curva obtida para $x = 0,80$, praticamente inexistem contribuições histeréticas. Isto deve estar vinculado ao desaparecimento da fase espinélio, cuja presença pode responder por campos coercivos maiores que qualquer fase isolada de Fe-Cr. A variação na magnetização para campo aplicado máximo em função de x ainda é grande, mas menor que no caso anterior.

A figura 6.9 mostra a variação da fração Mössbauer magnética junto da magnetização (p/ campo de 12,5 kOe) como função de x e na figura 6.10 se vê o comportamento da magnetização remanente (a), M_R , e do campo coercivo (b), H_C , contra a concentração nominal.

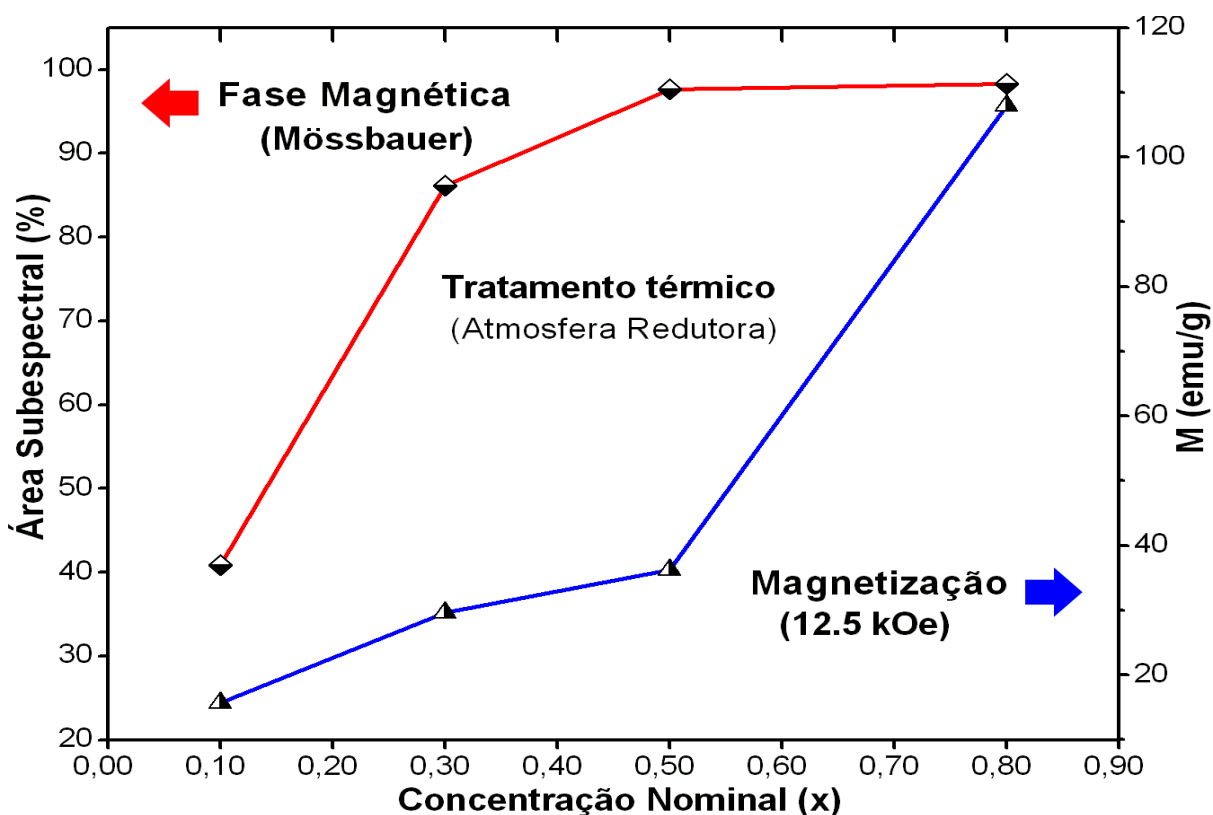


Figura 6.9: Magnetização (12,5 kOe, eixo direito) e fases magnéticas (Mössbauer, eixo esquerdo) *versus* concentração para as amostras moídas e tratadas em atmosfera redutora. Obs.: as linhas sólidas são apenas guias.

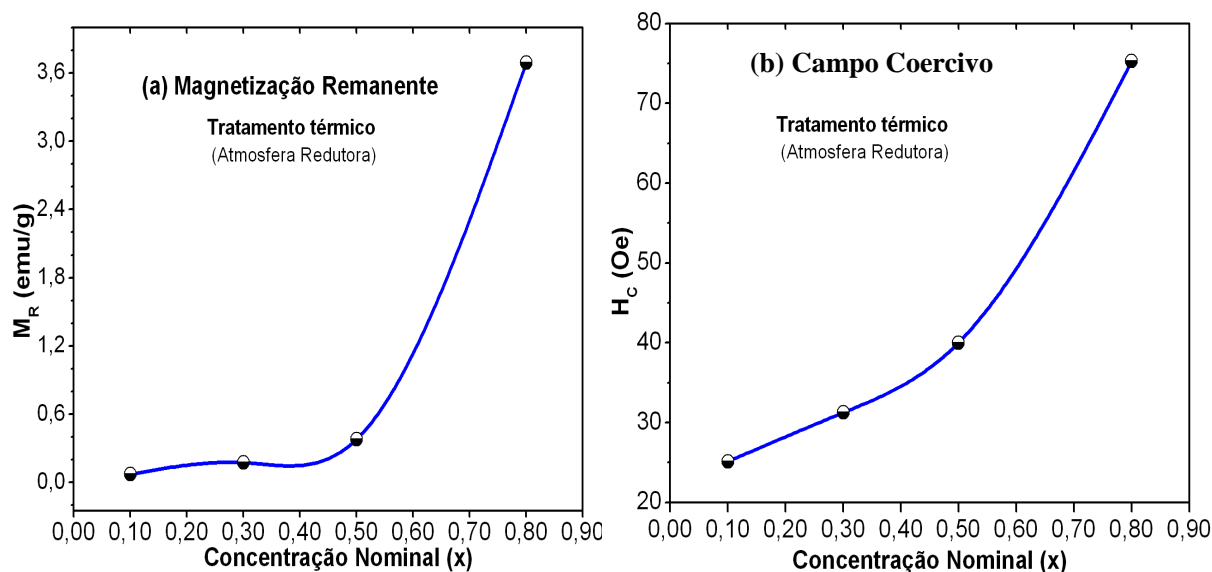


Figura 6.10: (a) Gráfico da magnetização remanente e (b) do campo coercivo, ambos em função da concentração nominal para as amostras moídas e tratadas termicamente em atmosfera redutora. Obs.: as linhas sólidas são apenas guias.

Para todos estes casos, novamente se apresenta o comportamento de aumento proporcional das “curvas” com o aumento da fração de ferro no material, o que se explica pela presença bem cristalizada do ferro, como fase separada após o tratamento térmico e, como foi dito, da ausência da fase espinélio. Para o caso específico da medida da remanência, não há variação significativa no intervalo $0,10 \leq x \leq 0,50$, passando a aumentar mais rapidamente no ponto onde o α -Fe passa a ser majoritário na amostra, como pôde ser visto na figura 6.4.

6.4.4 Exchange Bias

A tabela 6.1 apresenta os deslocamentos (“campos de troca” ou *exchange bias*) obtidos para as três amostras.

As curvas de magnetização obtidas em baixas temperaturas (figuras 5.4, 5.9 e 5.13) para amostras moídas ou tratadas com $x = 0,10$ revelaram, sem exceção, deslocamento na abscissa (eixo do campo aplicado) e, eventualmente, na ordenada (eixo de magnetização).

Pelos valores dispostos na tabela, verifica-se que H_E varia de maneira significativa entre amostras preparadas diferentemente e, também, em função da temperatura. Também se

verifica o aumento característico do campo coercivo H_C , para a ocorrência de um campo de *exchange bias* maior, conforme relata a literatura [32,33,34,35,36].

| Amostra | | Temp. (K) | H_E (Oe) | H_C (Oe) |
|----------------------|------------------------------|---------------------|------------------------------|------------------------------|
| Como-Moída | ¹ x = 0,10 | 10 | 31,6 | 340 |
| | | 250 | 1,4 | 179 |
| Atm. Redutora | ¹ x = 0,10 | 10 | 4,1 | 61 |
| | | 250 | 4,8 | 27 |
| Atm. Inerte | ² x = 0,10 | 2 | 1.630 | 18.138 |
| | | 10 | 682 | 16.234 |
| | | 30 | 241 | 12.787 |
| | | 70 | 28 | 1.818 |

1 H_{FC} = 5 T 2 H_{FC} = 9 T

Tabela 6.1: Resultados obtidos para o campo de *exchange bias*.

A amostra como-moída apresentou na temperatura de 10 K um $H_E \approx 32$ Oe, o que é um resultado comparativamente interessante, considerando que o único trabalho reportado na literatura que tratou desta propriedade no sistema ferro-crômica (seção 2.2), obteve um H_E de 9 Oe em 10 K [11].

No presente trabalho, a amostra tratada em atmosfera de hidrogênio revelou tão somente $4 \text{ Oe} < H_E < 5 \text{ Oe}$ e que perfaz metade do valor obtido por Sort *et al* [11].

Esta diferença pode ser atribuída, além da própria natureza desigual das amostras em comparação, e outras variáveis como o campo de resfriamento e temperatura de medida.

Mesmo estas diferenças nas condições da medida não explicam o alto valor obtido para o H_E para a amostra tratada em argônio, quando medida em 2 K. Trata-se de um valor (≈ 1.630 Oe) mais de 180 vezes maior que aquele obtido por Sort *et al* [11].

No atual estado da arte, é difícil explicar este surpreendente resultado, descrevendo exatamente as interações de troca que ocorrem nesta amostra, e que podem ocasionar anisotropia. Por um lado, de maneira simplificada pode-se descrever o material produzido como constituído por regiões ferrimagnéticas (i.e., espinélio) incrustadas na matriz antiferromagnética da Cr_2O_3 . Isto comporia uma geometria favorável ao surgimento de anisotropia de troca, levando-se em conta a presença de uma camada ferrimagnética em contato com outra, AFM (ver seção 2.2).

7 Conclusões

- ◆ A moagem de alta energia do sistema $(\alpha\text{-Fe})_x(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{1-x}$ resulta na mecano síntese de um composto com estrutura espinélio (tipo cromita), $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_{2+x}\text{O}_{4-y}$, com o tamanho dos cristalitos em escala nanométrica. Também desordena estruturalmente os precursores, dissolvendo cromo em ferro e, possivelmente, ferro em crômia, resultando na formação das soluções sólidas $\alpha_1\text{-Fe}(\text{Cr}) + \alpha_2\text{-Cr}(\text{Fe})$ e $(\text{Fe},\text{Cr})_2\text{O}_3$, respectivamente. A quantidade relativa da fase espinélio, entre aquelas que contém ferro, é maior para os menores valores de x;
- ◆ O tratamento térmico em atmosfera inerte do compósito moído levou à separação de fases das soluções sólidas formadas na moagem, restaurando a cristalinidade original dos precursores não consumidos, $\alpha\text{-Fe}$ e Cr_2O_3 , mas reteve e promoveu a cristalização da fase $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_{2+x}\text{O}_{4-y}$. Para os maiores valores de x, houve evidências de um processo de *hopping* na fase espinélio formada;
- ◆ O tratamento térmico em atmosfera redutora do compósito moído levou à redução química da fase espinélio, recristalizou e restaurou a formulação original da crômia não consumida, mas preservou a liga ferro-cromo, na forma de solução sólida com distribuição de concentração bimodal, i.e., $\alpha_1\text{-Fe}(\text{Cr})$ e $\alpha_2\text{-Cr}(\text{Fe})$;
- ◆ As amostras como-moídas ou tratadas em atmosfera inerte apresentaram, quando caracterizadas por magnetometria, uma fração superparamagnética e outra ferromagnética. Aquelas reduzidas em hidrogênio apresentaram apenas superparamagnetismo;
- ◆ Em todos os casos, foi observada a ocorrência do campo de *exchange bias*, particularmente em baixas temperaturas. O valor determinado para a amostra x = 0.10 tratada em atmosfera inerte, foi de 1630 Oe, isto é, um valor aproximadamente 180 vezes maior que o observado para o sistema Fe-Cr₂O₃, preparado quimicamente e medido na mesma faixa de temperatura.

Referências

- [1] T. L. Brown, H. E. LeMay Jr, B. E. Bursten. Química – Ciência Central; 7ª edição. LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S.A; Brasil (1997).
- [2] C. Suryanarayana. Progress in Materials Science 46 (2001) 1-184.
- [3] P. G. McCormick, W. F. Miao, P. A. I. Smith, J. Ding, R. Street. Journal of Applied Physics 83, nº 11 (1998) 6256-6261.
- [4] S. A. Makhlof. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 272–276 (2004) 1530–1532.
- [5] U. Balachandran, R. W. Siegel, Y. X. Liao, T. R. Askew. NanoStructured Materials 5 (1995) 505-512.
- [6] A. Paesano Jr., C. K. Matsuda, L. F. Cótica, S. N. de Medeiros. Journal of Applied Physics 96 nº 5 (2004) 2540-2546.
- [7] A. Luciano. Brasil, 2004, 134 páginas. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Estadual de Maringá.
- [8] C. K. Matsuda. Brasil, 2001, 103 páginas. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Estadual de Maringá.
- [9] S. N. de Medeiros, A. Luciano, L. F. Cótica, I. A. Santos, A. Paesano Jr., J. B. M. da Cunha. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 281 (2004) 227–233.
- [10] <<http://www.sciencedirect.com>>. Acessado em 22 de junho-2005.
- [11] J. Sort, V. Langlais, S. Doppiu, B. Dieny, S. Suriñach, J. S. Muñoz, M. D. Baró, Ch. Laurent, J. Nogués. Nanotechnology 15 (2004) 211–214.
- [12] A. E. Ermakov, E. E. Yurchikov, V. A. Barinov. Fizika Metallov i Metallovedenie 52, nº 6 (1981) 1184-1193.
- [13] C. C. Koch, O. B. Cavin, C. G. McKamey, J. O. Scarbrough. Applied Physics Letters 43 (1983) 1017–1019.
- [14] C. C. Koch, J. D. Whittenberge. Intermetallics 4 (1996) 339-355.
- [15] C. Suryanarayana. Non-equilibrium processing of materials, Pergamon Press (1999).
- [16] F. H. Froes, C. Suryanarayana, K. Russell, C. M. Ward-Close. Novel techniques in synthesis and processing of advanced materials. J. Singh and S.M. Copley, (1994) 1–21.
- [17] S. S. Weidenbaum. Handbook of Powder Science, pág. 345, 1987.
- [18] ASTM Committee on Milling. Metals Handbook 7 (1984) 56-70.
- [19] H. K. D. H. Bhadeshia. Material Science and Technology 16 (2000) 1404-1411.

- [20] C. Suryanarayana. ASM International, Materials Park vol. 7 (1998) 80–90.
- [21] G. Lecaër, P. Delcroix, S. Bégin-Colin, T. Ziller. *Hyperfine Interactions* 141/142 (2002) 63–72.
- [22] J. Y. Huang, Y. K. Wu, H. Q. Ye. *Microscopy Research and Technique* 40 (1998) 101–121.
- [23] C. C. Koch. In: Cahn, R.W. Editor. *Processing of metals and alloys*, Alemanha (1991) 193–245.
- [24] A. Calka, J. I. Nikolov, B. W. Ninham. *Materials Park*, ASM Int. (1993) 189-195.
- [25] G. B. Schaffer, J. S. Forrester. *Journal of Materials Science* 32 (1997) 3157 – 3162.
- [26] W. M Lima, C. C. Colucci, W. R Weinand, F. Velasco. *New Developments on Powder Technology* 3 p. 1243, Editado por Prof. José M. Torralba (2001).
- [27] J. He, J. M. Schoenung. *Materials Science and Engineering A336* (2002) 274–31.
- [28] G. Kaupp, J. Schmeyers, M. R. Naimi-Jamal, H. Zoz, H. Ren. *Organic Chemistry* 1, D-26111.
- [29] Exchange bias. Disponível em: <[Http://physics.nist.gov/Divisions/Div841/Gp3/Projects/Theory/theory_exbias.html](http://physics.nist.gov/Divisions/Div841/Gp3/Projects/Theory/theory_exbias.html)>. Acessado em 2 julho-2005.
- [30] B. D. Cullity. *Introduction to Magnetic Materials*; Addison-Wesley Publishing Company, Inglaterra (1972).
- [31] W. H. Meiklejohn, C. P. Bean. *Physical review* 102, nº 5 (1956).
- [32] I. Nogués, K. Schüller. Exchange Bias. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 192 203-232 (1999).
- [33] M. Kiwi. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 584 (2001) 234-237.
- [34] R. L. Stamps. *Journal of Physics D: Applied Physics* 33 (2000) 247–268.
- [35] A. Hochstrat, Ch. Binek, X. Chen, W. Kleemann. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 272–276 (2004) 325–326.
- [36] Theory of Exchange bias. Disponível em: <[Http://physics.nist.gov/Divisions/Div841/Gp3/Projects/Theory/theory_exbias.html](http://physics.nist.gov/Divisions/Div841/Gp3/Projects/Theory/theory_exbias.html)>. Acessado em 12 junho-2005.
- [37] Nogués, J. Sort, V. Langlais, S. Doppiu, B. Dieny, J. S. Muñoz, S. Suriñach, M. D. Baró, S. Stoyanov, Y. Zhang. *International Journal of Nanotechnology* 2 nº. 1/2, (2005).
- [38] J. Sort, J. Nogués, S. Suriñach, J. S. Muñoz, M. D. Baró. *Applied Physics Letters* 79 (2001).
- [39] J. Sort, J. Nogués, S. Suriñach, J. S. Muñoz, E. Chappel, F. Dupont, G. Chouteau, M. D. Baró. *Materials Science Fórum* 386-388 (2002) 465-472.

- [40] J. Sort, J. Nogués, X. Amils, S. Suriñach, J. S. Muñoz, M. D. Baró. *Applied Physics Letters* 75, nº 20 (1999).
- [41] V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord, J. Nogués. *Nature* 423 (2003).
- [42] J. Nogués, T. J. Moran, D. Lederman, I. K. Schüller. *Physical Review B* 59, nº 10 (1999).
- [43] C. Frandsen, C. W. Ostefeld, M. Xu, C. S. Jacobsen, L. Keller, K. Lefmann, S. Mørup. *Physical Review B* 70, (2004) 134416-7.
- [44] Magnetic properties of isolated nanoparticles. Disponível em <<http://www.ims.demokritos.gr/cmsgroup/Projects/proj1.htm>>. Acessado em 12 junho-2005.
- [45] R. Luoma. Finlândia , 2002, 91 páginas. Tese (Doutorado em Tecnologia); Helsinki University of Technology.
- [46] M. Hino, K. Takahashi, T. Itoh, I. Kikuchi and T. Nagasaka. *Scandinavian Journal of Metallurgy* 31 (2002) 169–177.
- [47] H. Davies, A. Dinsdale. NPL Materials Centre, National Physical laboratory - Teddington, Middlesex. Disponível em <<http://www.npl.co.uk/mtdata/mtrefs.html>>.
- [48] G. Busca, G. Ramis, M. de C. Prieto, V. S. Escribano. *Journal of Materials Chemistry* 3 nº 6 (1993) 665-673.
- [49] P. Tsokov, V. Blaskov, D. Klissurski, I. Tsolovski. *Journal of Materials Science* 28 (1993) 184-188.
- [50] J. Barnhart. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 26 (1997) S3-S7.
- [51] A. Rohrbach, J. Hafner, G. Kresse. *Physical Review B* 70 nº 125426, (2004) 1-16.
- [52] U. Balachandran, R. W. Siegel, Y. X. Liao, T. R. Askew. *Nanostructured Materials* 5 nº 5 (1995) 505-512.
- [53] C. Vázquez-Vázquez, M. Bañobre-López, M. A. López-Quintela, L. E. Hueso, J. Rivas. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 272–276 (2004) 1547–1548.
- [54] D. Vollath, D. V. Szab, J. O. Willis. *Materials Letters* 29 (1996) 271-279.
- [55] J. Cieślak, S. M. Dubiel. *Journal of Alloys and Compounds*, 269 nº1-2 (1998) 208-218.
- [56] B. F. O. Costa, G. Le Caër, B. Luyssaert. *Journal of Alloys and Compounds*, 350 (2003) 36–46.
- [57] C. Lemoine, A. Fnidiki, D. Lemarchand, J. Teillet. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 203 (1999) 184-186.
- [58] S. K. Xia, E. Baggio-Saitovitch, F. C. Rizzo Assunção, V. A. P. Rodriguez. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 76 (1993) 385-386.
- [59] I. Mihalca, M. Morariu, M. Liță, I. Bibicu, A. Ercuța, D. Luca. *Journal of Magnetism and*

Magnetic Materials 201 (1999) 53-57.

[60] Z. B. Wang, N. R. Tao, W. P. Tong, J. Lu, K. Lu. *Acta Materialia* 51 (2003) 4319-4329.

[61] S. Gang, M. Xueming, S. Wangzhou. *Physica B* 351 (2004) 96-101.

[62] Y. I. Petrov, E. A. Shafranovsky, F. Yu Krupyanskii, S. V. Essine. *Journal of Applied Physics* 91, n° 11 (2002) 352 a 361.

[63] S. Gangopadhyay, G. G. Hadjipanayis, B. Dale, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, V. Papaefthymius, A. Kosticas. *Physical Review B* 45, n° 17 (1992) 9778-9787.

[64] T. Grygar, P. Bezdicka, J. Dedecek, E. Petrovský, O. Schneeweiss. *Institute of Inorganic Chemistry* 250, n° 68 (2003) 32-39.

[65] Y. Murakami, A. Sawata, Y. Tsuru. *Journal of Materials Science* 34 (1999) 951– 955.

[66] E. Loudghiri, A. Belayachi, M. Nogues, M. Taibi, A. Dahmani, M. EL Yamani, J. Aride. *M.J. Condensed Matter* 3, n° 1 (2000) 98-105.

[67] A. Hartridge, A. K. Bhattacharya, C. K. Majumdar, D. Das, S. N. Chintalapudi. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 183 (1998) L1-L4.

[68] R. Klinger, J. Ensling, H. Jachow, W. Meisel, E. Schwab, P. Gütlich. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 150 (1995) 277-283.

[69] S. Musić, S. Popović, M Ristić. *Journal of Materials Science* 28 (1993) 632-638.

[70] A. K. Bhattacharya, A. Hartridge, K. K. Mallick. *Journal of Materials Science* 32 (1997) 557 – 560.

[71] R. R. Klinger, J. Ensling, H. Jachow, W. Meisel, E. Schwab, p. Gütlich. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 150 (1995) 277-283.

[72] G. Shirane, D. E. Cox, S. L. Ruby. *Physical Review* 125, n° 4, (1962) 1158-1165.

[73] S. Musić, M. Lenglet, S. Popović, B. Hannoyer, I. Czako-Nagy, M. Ristić, D. Balyar, F. Gashi. *Journal of Materials Science* 31 n° 15 ; (1996) 4067-4076.

[74] M. Ristić, S. Popović, M. Tonković, S. Musić. *Journal of Materials Science* 26 (1991) 4067–4076.

[75] J. K. Srivastava, R. P. Sharma. *J. Physique* 35 (1974) C6-663.

[76] L. S. Chen, G. L. Lü. *Journal of Materials Science* 34 (1999) 4193 – 4197.

[77] M. L. Huggins. *Physical Review* (1923) 589-516.

[78] R. J. Harrison, A. Putnis. *Surveys in Geophysics* 19 (1999) 461-520.

[79] G. N. Maslennikova. *Glass and Ceramics* 58, n° 5-6, (2001) 216-220.

[80] Ionic Crystals. Acessado em 5 de julho, 2005. Disponível em: <http://www.techfak.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/kap_2/basics/b2_1_6.html#_dum_1>.

[81] Y. Yu, D. J. Dunlop, Ö. Özdemir, H. Ueno. *Earth and Planetary Science Letters* 192

- (2001) 439-446.
- [82] D. Lenaz, H. Skogby, F. Princivalle, U. Hålenius. *Physics and Chemistry of Minerals* 31 (2004) 633–642.
- [83] A. V. Zubets. *Inorganic Materials* 38, n° 7, (2002). 718–722.
- [84] H. J. Levinstein, M. Robbins, C. Capio. *Materials Research Bulletin* 7 (1972) 27-34.
- [85] G. A. Sawatzky, F. Van Der Woude, A. H. Morrish. *Physical Review* 187 (1969) 747-757.
- [86] B.-H. Park, D.-S. Kim. *Korean Chemical Society* 1999, Vol. 20, n° 8, 939-942.
- [87] I. Dézsi, I. Szûcs, E. Sváb. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 246, n° 1 (2000) 15-19.
- [88] M. Bidyananda, S. Mitra. *Current Science*, 86, n° 9, (2004) 1293-1296.
- [89] V. Šepelàk, K. D. Becker. *Journal of Materials Synthesis and Processing* 8, n° 3/ 4, (2000) 155-165.
- [90] S. Klemme, H. ST. C. O'Neill, W. Schnelle, E. Gmelin. *American Mineralogist* 85 (2000) 1686–1693.
- [91] M. Robbins, G. K. Wertheim, R. C. Sherwood, D. N. E. Buchanan. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 32 (1971) 717-729.
- [92] Chromite. Acessado em 31 de setembro 2004. Disponível em: <<http://mineral.galleries.com/minerals/oxides/chromite/chromite.htm>>.
- [93] M.Hino, K. Takahashi, T. Itoh, I. Kikuchi, T. Nagasaka. *Scandinavian Journal of Metallurgy* 31, (2002)169–177.
- [94] M. Tanaka, T. Tokoro, Y. Aiyama. *Journal of the Physics Society Japan*, 21, n° 2 (1966) 262-267.
- [95] K. Kose, S. Lida. *Journal of Applied Physics* 55, n° 6, (1984) 2321-2323.
- [96] H. N. Ok, L. S. Pan, B. J. Evans. *Physical Review B*, 17, n° 1, (1978) 85-90.
- [97] F. Woude, G. A. Sawatzky, A. H. Morrish. *Physical Review* 167, n° 2, (1968) 533- 535.
- [98] D. Das, M. Sudarshan, S. N. Chintalapudi, K. L. Chakravarty and C. K. Majumdar. *Bulletin of Materials Science* 19 n° 6, (1996) 1095-1103.
- [99] A. Kuno, R. A. Santos, M. Matsuo, B. Takano. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 246, n° 1, (2000) 79-83.
- [100] H. C. Verma, J. K. Mohanty, R. P. Tripathi. *Journal of Alloys and Compounds* 326 (2001) 132–136.
- [101] V. Ravikant, T. Pal, D. Das. *Journal of Asian Earth Sciences* (2004) 1–8.
- [102] D. Foriani, J. L. Tholence, J. L. Dormann. *Physical Review B*, 22, n° 1 (1978) 85-90.

- [103] J. L. Dormann, P. Gibart, C. Suran, J. L. Tholence, C. Sella. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 15 (1980) 1121-1122.
- [104] A. C. S. Sabioni, A. M. Huntz, F. Silva, F. Jomard. *Materials Science and Engineering A* 392 (2005) 254–261.
- [105] Y. Liu, Li Xi, C. Liu, S. Ge. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 226-230 (2001) 685-687.
- [106] M. Pardavi-Horvath, L. Takacs. *IEEE Transactions on Magnetics* 28 (1992) 3186-3188.
- [107] M. Pardavi-Horvath, L. Takacs. *Scripta Metallurgica et Materialia* 33, n° 10/11 (1995) 1731-1740.
- [108] G. Molnár, Z. Homonnay, A. Vértes, J. Borossay, B. Serrano, P. Iacconi. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 62 (2001) 619-625.
- [109] D. S. Xue, Y. L. Huang, Y. Ma, P. H. Zhou, Z. P. Niu, F. S. Li. *Journal of Materials Science Letters* 22 (2003) 1817–1820.
- [110] P. Gülich, R. Link, A. Trautwein. *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*. Springer Verlag Berlin Heidelberg. Estados Unidos 280 p. (1978).
- [111] G. K. Wertheim – *Mössbauer Effect: Principles and Applications*. Academic Press. Estados Unidos 116 p. (1964).
- [112] H. Frauenfelder. *The Mössbauer Effect*. Benjamin Press. Estados Unidos 119 p. (1962).
- [113] N. N. Greenwood, T. C. Gibbs. *Mössbauer Spectroscopy*. Pergamon Press, 1965.
- [114] M. Knobel. Brasil, 1992, 187 páginas. Tese (Doutorado em Física). Instituto de Física “Gleb Wataghin” - UNICAMP.
- [115] A. Paesano Jr.. Brasil, 1979, 158 páginas. Dissertação (Mestrado em Física). IF-UFRGS.
- [116] Prêmio Nobel. Disponível em <<http://nobelprize.org/physics/laureates/1961/mossbauer-bio.html>>. Acessado em 02 de junho, 2005.
- [117] Mössbauer Effect Disponível em <<http://www.mossbauer.org/history.html>> Acessado em 08 de junho, 2005.
- [118] Mössbauer Spectroscopy. Disponível em <http://www.cmp.liv.ac.uk/techniques_mossbauer.php>, Acessado em 12 de maio, 2005.
- [119] R. L. Mössbauer. *Hyperfine Interactions* 126 (2000) 1-12.
- [120] V. I. Goldanskii, R. H. Herber. *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy*. Academic Press, 1968.
- [121] D. C. Cook. ICAME 2001, Oxford, UK. 2-7 September 2001.

- [122] E. Kuzmann, S. Nagy, A. Vertes. *Pure and Applied Chemistry* 75, nº 6, (2003) 801–858.
- [123] C. McCammon. *Mineral Physics and Crystallography*, Alemanha; (1995).
- [124] V. I. Goldanskii. *The Mössbauer effect and its applications in chemistry*. Consultants Bureau 119 p. (1964).
- [125] Notícia: Minerais em marte. Disponível em <<http://iacgu7.chemie.unimainz.de/klingelhoefer/mer.html>>.
- [126] Fotos, Nasa. Disponível em <<http://marsrovers.jpl.nasa.gov/home/index.html>>.
- [127] Disponível em <<http://macbeth.if.usp.br/~goya/mosseffecti.htm>>, Acessado em 02 de junho, 2005.
- [128] I. S. Oliveira, A. P. Guimarães. *Revista Brasileira de Ensino de Física* vol. 22, nº 3, (2000).
- [129] Condensed Matter Physics Group – University of Liverpool. Disponível em <http://www.cmp.liv.ac.uk/techniques_mossbauer.php> Acessado em 08 de junho, 2005.
- [130] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDF), International Centre for Diffraction Data (ICDD). *PCPDFWin DataBase 1.30* (1997).
- [131] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics – 7ª edição*. John Wiley & Sons (1996).