

Propriedades magnéticas de ferritas mistas $MnZnFeO_4$ e $MnAlFeO_4$: um estudo comparativo

R S de Biasi^{*a}, G B M Melo^b, M Torquato^a, D G Carvalho^c, M L N Grillo^d, A B S Figueiredo^a

^a Seção de Engenharia de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

^b Programa de Apoio Técnico às Atividades de Ensino, Pesquisa e Extensão, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

^c Instituto Tocantinense Presidente Antônio Carlos, Araguaína, TO, Brasil

^d Instituto de Física, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, RJ, Brasil

*rsbiasi@ime.eb.br

RESUMO: Partículas nanométricas de $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, em que $0 \leq x \leq 1$, e $MnAl_xFe_{2-x}O_4$, em que $0 \leq x \leq 2$, foram sintetizadas pelo método sol-gel/combustão e as propriedades magnéticas desses compostos foram investigadas e comparadas. A magnetização de saturação das amostras de $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ foi obtida na literatura e a magnetização de saturação das amostras de $MnAl_xFe_{2-x}O_4$ foi estimada a partir da distribuição catiônica; espectros de ressonância ferromagnética foram usados para determinar a anisotropia magnetocristalina. Os resultados mostraram que a magnetização de saturação e a anisotropia magnetocristalina das ferritas mistas $MnZnFeO_4$ e $MnAlFeO_4$ variam muito com as concentrações de Zn e Al, respectivamente, um resultado que pode ser útil para aplicações práticas desses materiais.

ABSTRACT: Nanosized particles of $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, where $0 \leq x \leq 1$, and $MnAl_xFe_{2-x}O_4$, where $0 \leq x \leq 2$, were synthesized by the sol-gel combustion method and the magnetic properties of these compounds were investigated and compared. The saturation magnetization of the samples of $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ was taken from the literature and the saturation magnetization of the samples of $MnAl_xFe_{2-x}O_4$ was estimated from the cation distribution; ferromagnetic resonance spectra were used to determine the magnetocrystalline anisotropy. The results show that the saturation magnetization and the magnetocrystalline anisotropy of the mixed ferrites $MnZnFeO_4$ and $MnAlFeO_4$ vary over a wide range with Zn and Al concentrations, a result that could be useful for practical applications of these materials.

PALAVRAS-CHAVE: Processo sol-gel. Nanopartículas. Ferritas. Propriedades magnéticas.

KEYWORDS: Sol-gel process. Nanoparticles. Ferrites. Magnetic properties.

1. Introdução

A ferrita de manganês ($MnFe_2O_4$) é um material cerâmico com a estrutura cristalina do mineral espinélio ($MgAl_2O_4$) que, na forma nanométrica, tem sido muito estudado nos últimos anos devido ao grande número de aplicações, como gravação magnética, absorção de micro-ondas e administração de medicamentos [1]. As propriedades magnéticas da ferrita de manganês pura podem não ser as ideais para certas aplicações, mas elas podem ser modificadas substituindo parte dos íons Mn^{2+} por outro íon divalente ou parte dos íons Fe^{3+} por outro íon trivalente. Neste trabalho,

usamos medidas de ressonância magnética, dados da literatura e cálculos teóricos para determinar, usando íons divalentes e trivalentes típicos, quais são os valores de magnetização e anisotropia magnetocristalina é possível obter com essas misturas.

2. Método experimental

2.1 Preparação das amostras

O método de preparação das amostras foi o mesmo da referência [2]. As matérias-primas foram $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ e $C_6H_8O_7$ de alta pureza. Dois conjuntos de amostras

foram preparados: um de ferritas mistas de Mn e Zn, de composição $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, em que $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ e $1,0$, e outro de composição $MnAl_xFe_{2-x}O_4$, em que $x = 0; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6$ e $2,0$.

2.2 Medidas

O equipamento utilizado para executar as medidas de difração de raios X (DRX) e ressonância ferromagnética (RFM) foi o mesmo da referência [3].

3. Resultados

3.1 Medidas de difração de raios X

O objetivo das medidas de difração de raios X foi assegurar que as amostras continham apenas a fase cristalina desejada.

De acordo com os difratogramas, todas as amostras continham apenas uma fase, com os picos característicos da estrutura de espinélio das ferritas cúbicas. Um difratograma representativo, o da ferrita mista $MnAl_{1,2}Fe_{0,8}O_4$, é mostrado na **figura 1**. Os tamanhos médios de cristalito, mostrados na **tabela 1**, foram estimados usando o método descrito na referência [4]. O fato de que não existe uma variação regular do tamanho de cristalito com as concentrações de zinco e alumínio provavelmente é uma característica intrínseca do método de sol-gel/combustão. A falta de controle da temperatura durante o processo de combustão pode levar a uma dispersão significativa dos tamanhos de cristalito. Entretanto, as conclusões do presente trabalho não foram afetadas por essa dispersão.

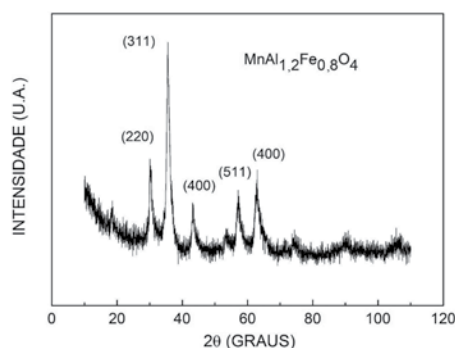


Fig. 1 – Difratograma de raios X de uma amostra de $MnAl_{1,2}Fe_{0,8}O_4$.

Tab 1 – TAMANHOS MÉDIOS DE CRISTALITO DE NANOPARTÍCULAS DE $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ E $MnAl_xFe_{2-x}O_4$.

Fração de Zn	d (nm)	Fração de Al	d (nm)
0,0	7	0,0	7
0,2	6	0,4	19
0,4	3	0,8	10
0,6	6	1,2	11
0,8	5	1,6	10
1,0	8	2,0	17

3.2 Medidas de ressonância magnética

Os espectros de ressonância magnética das amostras dopadas com Zn e com Al são mostrados, respectivamente, nas **figuras 2 e 3**. As variações da largura de linha com a concentração de Zn e de Al são mostradas, respectivamente, nas **figuras 4 e 5**. No caso das amostras dopadas com Zn, os resultados estão em boa concordância com os obtidos por Prasad et al. [5] e por Deepty et al. [6]. Os campos de anisotropia correspondentes, H_a , foram determinados usando a relação proposta por Griscom [7], $H_a = 3\Delta H_{pp}/5$, e o fato de que a parte de baixo campo do espectro é mais larga que a parte de alto campo quando H_a é positivo e mais estreita quando H_a é negativo. Os resultados são mostrados nas **tabelas 2 e 3**.

Tab. 2 – Parâmetros Magnéticos de Nanopartículas de $Mn_xZn_xFe_2O_4$.

Fração de Zn	ΔH_{pp} (T)	H_a (T)	M_s (MA/m)	K (MJ/m ³)
0,0	0,111	0,067	0,333	0,140
0,2	0,187	0,112	0,217	0,153
0,4	0,138	-0,083	0,180	0,094
0,6	0,104	-0,062	0,108	-0,042
0,8	0,094	-0,056	0,030	-0,011
1,0	0,040	-0,024	0,019	-0,03

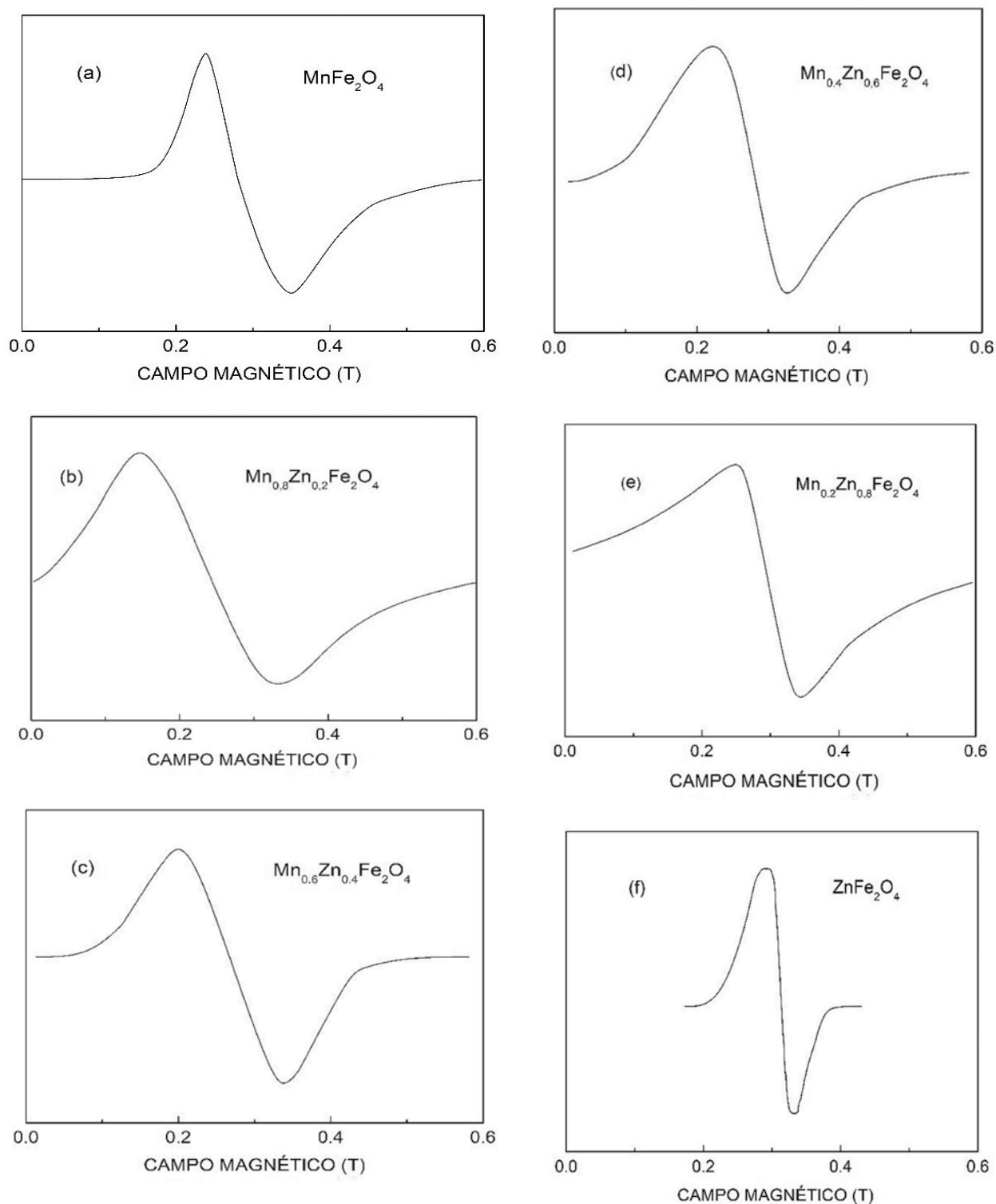


Fig. 2 – Espectros de ressonância de $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ para vários valores de x . (a) MnFe_2O_4 ; (b) $\text{Mn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$; (c) $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$; (d) $\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$; (e) $\text{Mn}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$; (f) ZnFe_2O_4 .

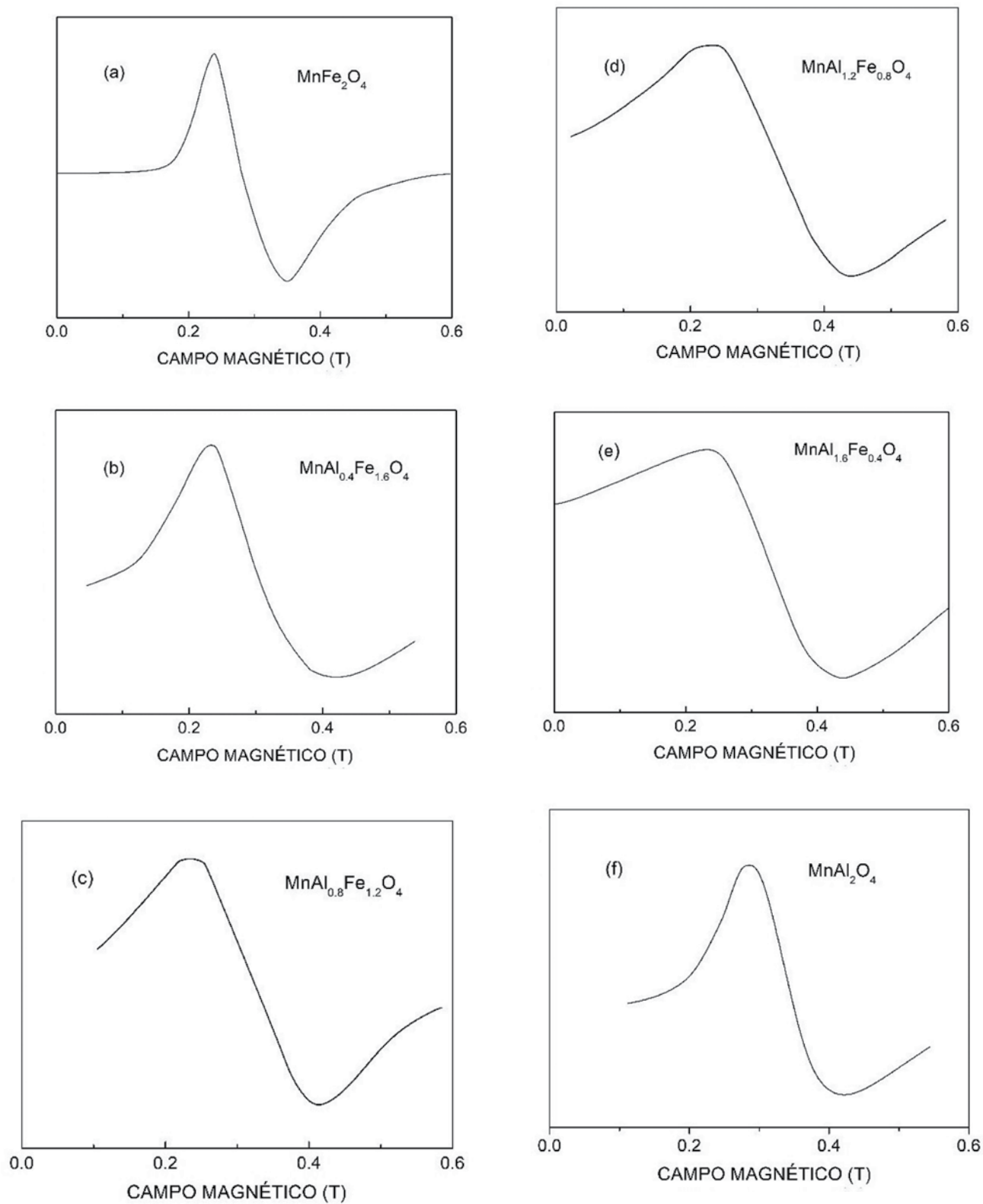


Fig. 3 – Espectros de ressonância de $\text{MnAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ para vários valores de x . (a) MnAl_2O_4 ; (b) $\text{MnAl}_{0.4}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_4$; (c) $\text{MnAl}_{0.8}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_4$; (d) $\text{MnAl}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_4$; (e) $\text{MnAl}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_4$; (f) MnAl_2O_4 .

3.3 Magnetização de saturação

A magnetização de saturação das nanopartículas de $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ foi calculada convertendo os valores relatados por Padmpriya et al [8] de emu/g para MA/m supondo uma massa específica de 5 g/cm^3 para todas as amostras. Os resultados são mostrados na **tabela 2**.

No caso das nanopartículas de $MnAl_xFe_{2-x}O_4$, os dados de magnetização de saturação foram estimados, como na referência [9], supondo que a distribuição dos cátions Mn^{2+} e Fe^{3+} e a constante de rede variam linearmente com a fração de Al^{3+} . O cálculo é simples e os detalhes não serão repetidos neste trabalho, a não ser para observar que as distribuições catiônicas e as constantes de rede usadas nos cálculos foram $(Mn_{0,64}Fe_{0,36})[Mn_{0,36}Fe_{0,64}]e$ 0,848 nm para $MnFe_2O_4$ [10] e $(Mn_{0,90}Al_{0,10})[Mn_{0,10}Al_{0,90}]$ e 0,821 nm para $MnAl_2O_4$ [11]. O fator usado para determinar a magnetização de saturação a 300 K a partir da magnetização de saturação a 0 K foi calculado comparando a saturação estimada a 0 K para $x = 0$ com o valor experimental relatado na referência [8]. O resultado é a **equação 1**:

$$M_s(x) = \frac{0,183x - 0,203}{(0,848 - 0,014x)^3} \text{ MA/m} \quad (1)$$

Os valores de M_s calculados para $x = 0; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6$ e $2,0$ usando a **equação 1** são mostrados na **tabela 3**.

4. Discussão

Os valores dos parâmetros magnéticos magnetização de saturação M_s e anisotropia magnetocristalina K para nanopartículas das ferritas mistas $MnZnFeO_4$ e $MnAlFeO_4$ são comparados nas **figuras 6 e 7**. Como se pode ver na **figura 6**, as faixas de valores de magnetização que é possível obter misturando $MnFe_2O_4$ com Zn ou Al são praticamente iguais. Por outro lado, como mostra a **figura 7**, a mistura com Zn produz uma faixa maior de valores da anisotropia magnetocristalina que a mistura com Al. Vale a pena mencionar que esses parâmetros magnéticos não podem ser ajustados separadamente, já que a dopagem afeta simultaneamente os valores dos dois

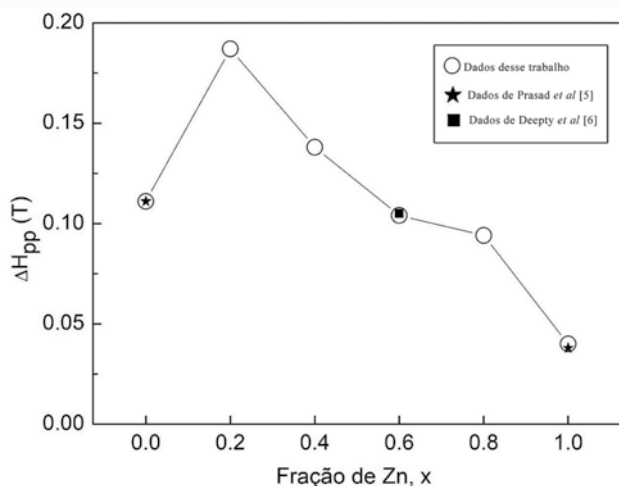


Fig. 4 – Largura de linha pico-a-pico de amostras de $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$. As retas são apenas guias para os olhos.

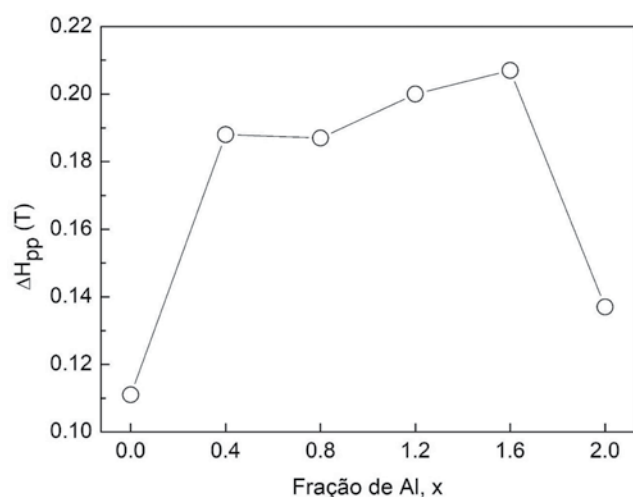


Fig. 5 – Largura de linha pico-a-pico de amostras de $MnAl_xFe_{2-x}O_4$. As retas são apenas guias para os olhos.

Tab. 3 – Parâmetros Magnéticos de Nanopartículas de $MnAl_xFe_{2-x}O_4$.

Fração de Al	ΔH_{pp} (T)	H_a (T)	M_s (MA/m)	K (MJ/m ³)
0,0	0,111	0,067	0,333	0,140
0,2	0,188	0,113	0,217	0,154
0,4	0,187	0,112	0,097	0,068
0,6	0,200	0,120	0,029	0,022
0,8	0,207	0,124	0,160	0,125
1,0	0,137	0,082	0,296	0,153

parâmetros. Nas aplicações em que os dois parâmetros são importantes, as **figuras 8 e 9**, nas quais os valores de M_s e K são plotados no mesmo gráfico em função das concentrações de Zn e Al, respectivamente, permitem uma visão mais clara das possibilidades. Um usuário em potencial pode recorrer a esses gráficos para escolher o dopante e a concentração que oferecem a combinação de propriedades mais adequada para a aplicação desejada.

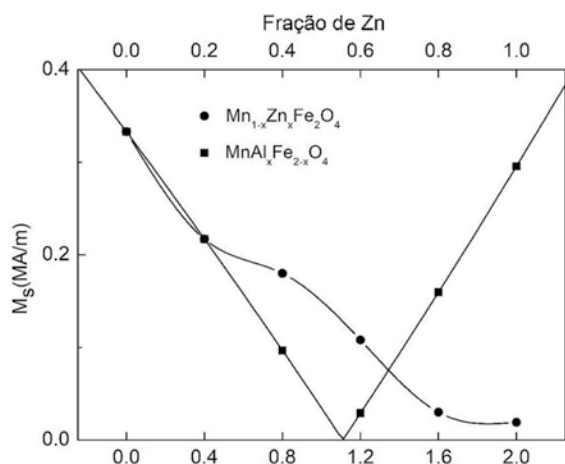


Fig. 6 – Magnetização de saturação das ferritas mistas $MnZnFeO_4$ e $MnAlFeO_4$ em função da fração dos dopantes.

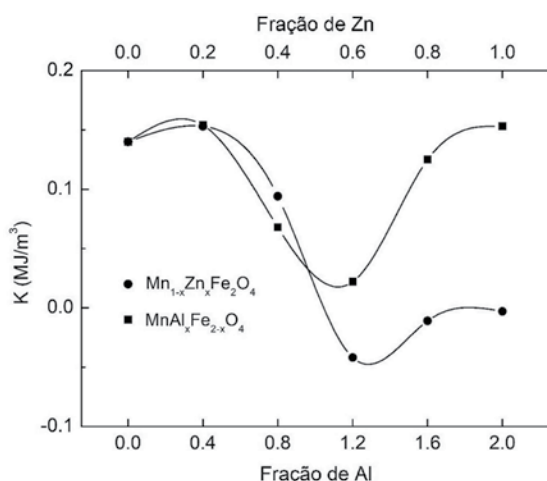


Fig. 7 – Anisotropia cristalina das ferritas mistas $MnZnFeO_4$ e $MnAlFeO_4$ em função da fração dos dopantes.

4. Conclusões

Nanopartículas de ferrita de Mn ($MnFe_2O_4$), em que os íons Mn^{2+} são substituídos por íons Zn^{2+} ou os íons Fe^{3+} são substituídos por Al^{3+} , foram preparadas

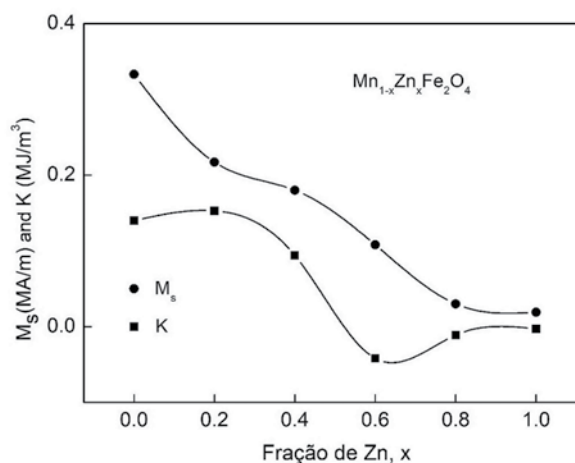


Fig. 8 – Magnetização de saturação e anisotropia magnetocristalina da ferrita mista $MnZnFeO_4$ em função da fração de Zn.

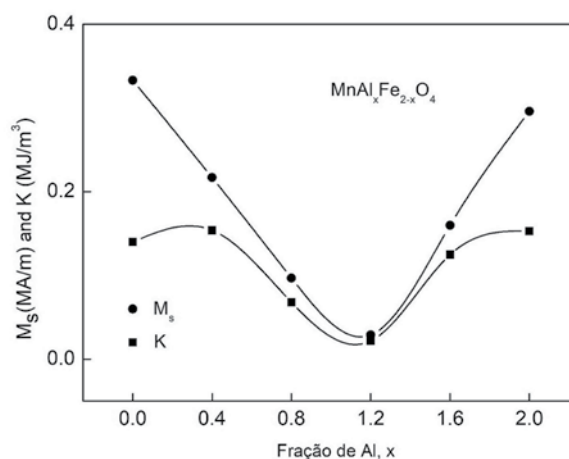


Fig. 9 – Magnetização de saturação e anisotropia magnetocristalina da ferrita mista $MnAlFeO_4$ em função da fração de Al.

diferentes concentrações desses íons e as propriedades magnéticas das ferritas mistas foram determinadas e comparadas.

Os resultados mostraram que substituir Mn por Zn ou Fe por Al pode mudar significativamente a magnetização de saturação e a anisotropia magnetocristalina da ferrita de manganês. Os resultados deste trabalho podem ser usados para ajustar as propriedades magnéticas de ferritas à base de manganês para aplicações específicas.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- [1] K. Zipare, J. Dhumal, S. Bandgar, V. Mathe e G. Shahane, Superparamagnetic Manganese Ferrite Nanoparticles: Synthesis and Magnetic Properties, *J. Nanosci.Nanoeng.* 1 (2015) 178.
- [2] R.S. de Biasi e L.H.G. Cardoso, A simple model for the magnetocrystalline anisotropy in mixed ferrite nanoparticles, *Physica B* 407 (2012) 3893.
- [3] R.S. de Biasi e H.F. Santos, Cation distribution, saturation magnetization and magnetocrystalline anisotropy of mixed ferrite $\text{NiAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ nanoparticles, *Ceram. Int.* 43 (2017) 4557.
- [4] R.S.de Biasi e R.D.S. Lopes, Magnetocrystalline anisotropy of $\text{NiCoFe}_2\text{O}_4$ nanoparticles, *Ceram. Int.* 42 (2016) 9315.
- [5] S.A.V. Prasad, M. Deepty, P.N. Ramesh, G. Prasad, K. Srinivasarao, Ch. Srinivas, K. Vijaya Babu, E. Ranjith Kumar, N. Krishna Mohan e D.L. Sastry, Synthesis of MFe_2O_4 ($\text{M}=\text{Mg}^{2+}$, Zn^{2+} , Mn^{2+}) spinel ferrites and their structural, elastic and electron magnetic resonance properties, *Ceram. Int.* 44 (2018) 10517.
- [6] M. Deepty, Ch. Srinivas, K.V. Babu, E.R. Kumar, S.S. Meena, C.L. Prajapat, N.K. Mohang e D.L. Sastry, Structural and electron spin resonance spectroscopic studies of $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.5, 0.6, 0.7$) nanoferrites synthesized by sol-gel auto combustion method, *J. Magn. Magn. Mat.* 466 (2018) 60.
- [7] D.L. Griscom, Ferromagnetic resonance of precipitated phases in natural glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 67 (1984) 81.
- [8] G. Padmapriya, A. Manikandan, V. Krishnasamy, S.K. Jaganathan e S.A. Antony, Enhanced Catalytic Activity and Magnetic Properties of Spinel $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) Nano-Photocatalysts by Microwave Irradiation Route, *J. Supercond. Nov. Magn.* 29 (2016) 2141.
- [9] G.B.M. Melo, M.L.N. Grillo and R.S. de Biasi, Synthesis and magnetic properties of $\text{CoAlFe}_2\text{O}_4$ nanoparticles, *Ceram. Int.* 44 (2018) 22744.
- [10] S.M. Attia, Study of Cation Distribution of Mn-Zn Ferrites, *Egypt. J. Solids* 29 (2006) 329.
- [11] U. Hålenius, F. Bosi e H. Skogby, Galaxite, MnAl_2O_4 , a spectroscopic standard for tetrahedrally coordinated Mn^{2+} in oxygen-based mineral structures, *Am. Mineral.* 92 (2007) 1225.