

Transição de fase em ferritas de gadolínio nanoestruturadas

Giselle Giovanna do Couto (PG)* e Miguel Jafelicci Junior (PQ)

*ggcouth@iq.unesp.br

Instituto de Química de Araraquara, UNESP, LaMMC – CP 355, Araraquara 14801-970, SP - Brasil.

Palavras Chave: ferritas de gadolínio, transição de Verwey, composição química.

Introdução

A estrutura da magnetita (Fe_3O_4) é espinélio invertido (cúbica) à temperatura ambiente. A cela unitária consiste em um arranjo de oito átomos de Fe^{3+} em um sítio tetraédrico (sítios A) rodeado por quatro íons O^{2-} , e também os sítios octaédricos (sítio B) que consistem de oito íons Fe^{3+} e oito íons Fe^{2+} rodeados por seis íons de O^{2-} . Quando a magnetita é resfriada em torno de 120K algumas mudanças na estrutura do sítio B ocorrem e isso leva as mudanças nas propriedades da magnetita¹. A temperatura em que essa mudança ocorre é conhecida como temperatura de transição de Verwey (T_v) e foi primeiramente descrita por Verwey em 1939². Na magnetita essa transição está diretamente relacionada à razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e ocorre apenas para amostras estequiométricas³. Esse trabalho mostra que é possível modular as propriedades magnéticas de ferritas de gadolínio mudando a composição química do material.

Resultados e Discussão

A síntese das NP de ferrita de gadolínio foi realizada sob atmosfera de nitrogênio adicionando-se a um balão de três bocas os precursores metálicos $\text{Fe}(\text{acac})_3$ e $\text{Gd}(\text{acac})_3$ em diferentes proporções, 1%, 3% e 5% em mol, visando obter nanopartículas de ferritas de gadolínio. Foi realizada a síntese usando apenas o precursor de ferro para comparação. Em seguida foi feita a adição de 25 mL de tetraetileno glicol. O balão, sob vigorosa agitação, foi conectado a um sistema de refluxo e a temperatura elevada até 110°C, com uma taxa de aquecimento de 3°C min⁻¹, e então adicionado ácido oléico e oleilamina. A temperatura foi elevada até 327°C, mantendo-se agitação e aquecimento por 30 minutos. Passados esse tempo o aquecimento e a agitação foram desligados e as partículas foram lavadas utilizando acetona, secas e analisadas. Foram obtidas 4 amostras diferentes, sendo essas denominadas de **FeGdX**, onde **X** indica a porcentagem de gadolínio adicionada.

Os resultados de DRX mostram picos referentes à formação de magnetita, sendo que picos referentes a qualquer outra fase cristalina não foram detectados. O tamanho de cristalito foi calculado usando a

equação de Scherrer e os valores obtidos para as amostras estão em torno de $6,6 \pm 0,2$ nm.

Os dados de TG/DTA mostram, de uma maneira geral, que a perda de massa mais acentuada está na região entre 200°C e 400°C, sendo de aproximadamente 7,5% da massa total. Esse evento foi atribuído à decomposição dos agentes de superfície, ácido oléico e oleilamina, pois os fragmentos de massa liberados durante a queima do material foram referentes à água (MS 18), gás carbônico (MS 44) e óxido de nitrogênio (MS 46), previstos da decomposição dos materiais na presença de oxigênio.

As curvas de *Field Cooling* (FC) e *Zero Field Cooling* (ZFC) referentes ao comportamento magnético foram obtidas com um campo de 100 Oe. As amostras **FeGd0**, **FeGd1** e **FeGd5** apresentam perfil de curva característico de nanomateriais e a temperatura de bloqueio está em torno 75K. Para a amostra **FeGd3**, entretanto, o perfil de curva é bastante diferente, sendo que foi possível detectar uma mudança abrupta no valor de magnetização em temperatura de 127K, indicando que para a amostra com 3% de Gd pode ser observada a transição de Verwey. Ao adicionar 3% de Gd^{3+} a razão estequiométrica entre $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, justifica a referida transição, enquanto para as outras composições a quantidade de carga inserida por Gd não proporciona quantidades estequiométricas de íons $\text{Fe}(\text{II})$ e $\text{Fe}(\text{III})$, portanto não foi notada a transição de fase de Verwey.

Conclusões

Ferritas de gadolínio foram obtidas através do processo poliol. O teor de gadolínio na composição da amostra induz a estrutura espinélio inverso da ferrita com estequiometria entre os íons de ferro e permitem modular as propriedades magnéticas.

Agradecimentos

CAPES/PDEE processo número 0653-09-8, Dr. Yuriy Mozharivskiy (McMaster University) pela caracterização magnética, FAPESP.

¹ I. Dézsi, e col.; *J Appl Phys*, 2008, **103**, 104312.

² E. J. W. Verwey, *Nature*, 1939, **144**, 327.

³ W. Friedrich, *J Phys Cond Mater*, 2002, **14**, 285.