

**Tecnologia, inovação e sustentabilidade:
50 anos de Cursos de Tecnologia no Brasil.**

**Estudos das propriedades estruturais, magnéticas e
fotoluminescentes das nanopartículas de $ZnFe_2O_4$**

Bruno Hangai¹, Alexandre Zirpoli Simões¹

Resumo - No presente trabalho, foram avaliadas as propriedades estruturais, morfológicas, fotoluminescentes e magnéticas do $ZnFe_2O_4$ obtidas pelo método hidrotérmico assistido por microondas (*HTMW*). A análise da fase quantitativa revelou que os nanopós são livres de fases secundárias e cristalizam na estrutura cristalina cúbica pura. As medições por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica revelam fatores *g* experimentais ($g=1,89$) que foram ligeiramente desviados do valor teórico de $g=2$ da posição do sítio cúbico de Fe^{3+} na estrutura espinélica cúbica. O loop de histerese magnética das nanopartículas de $ZnFe_2O_4$ registradas à temperatura ambiente mostra o comportamento levemente ferromagnético devido ao tamanho de partícula em torno de 3 nm.

Palavras-chave: ferrita de zinco, materiais multifuncionais, propriedades magnéticas, espinélio, fotoluminescência.

Abstract - In the present work, the structural, morphological, photoluminescent and magnetic properties of the $ZnFe_2O_4$ obtained by the microwave assisted hydrothermal method (*HTMW*) were evaluated. Quantitative phase analysis revealed that the nanopowders are free of secondary phases and crystallize in the pure cubic crystal structure. Measurements by electron paramagnetic resonance spectroscopy revealed experimental *g* factors ($g=1.89$) that were slightly deviated from the theoretical value of $g=2$ of the position of the Fe^{3+} cubic site in the cubic spinel structure. The magnetic hysteresis loop of the $ZnFe_2O_4$ nanoparticles recorded at room temperature shows the slightly ferromagnetic behavior due to the particle size at around 3 nm.

Keywords: zinc ferrite, multifunctional materials, magnetic properties, spinel, photoluminescence.

¹ UNESP - Universidade Estadual Paulista 1

1. Introdução

As ferritas espinélicas são materiais fascinantes no mundo dos nanomateriais. As incomuns propriedades magnéticas, ópticas e dielétricas associadas a estas ferritas espinélicas na forma nano as tornam adequadas para aplicações biomédicas, telecomunicações, transformadores de alta frequência, meios de gravação magnéticos, etc.[1-2]. Por exemplo, a aplicação em hipertermia magnética como forma de auxiliar no tratamento de carcinomas tem sido alvo de muitos estudos na área, devido ao baixo custo e alta tecnologia desenvolvida (propriedades magnéticas que favorecem essa aplicação, além da biocompatibilidade favorável). Devido à presença de ferro em dois locais catiônicos, chamados de sítios tetraédricos e octaédricos, as propriedades destes espinélios podem ser variadas em grande medida, variando as condições de síntese, bem como reduzindo o tamanho das partículas. Devido à sua alta resistividade elétrica, baixa perda de corrente de Foucault (corrente parasita), alta magnetização de saturação e ótimas propriedades ópticas na região visível, as ferritas de espinélio são usadas em uma variedade de aplicações. Há vários métodos para preparar esses materiais em forma nano. Entre eles, o método hidrotérmico / solúvel é um método muito atraente para materiais de síntese com diferentes morfologias. Se a água é usada como solvente, ela é referida como método hidrotérmico, enquanto se qualquer líquido orgânico é usado como solvente, é referido como método solvotérmico. Além dessas, existem outras metodologias utilizadas, como por exemplo, o método sol-gel, co-precipitação, bolas de moagem, entre outros.

2. Referencial Teórico

A parte estrutural da ferrita de zinco corresponde à estrutura espinélica cúbica, em que os sítios tetraédricos são ocupados por Zn^{2+} (sítio A) e os sítios octaédricos ocupados por Fe^{3+} (sítio B), normalmente. Neste estágio estrutural e estado de bulk, o comportamento magnético predominante não é interessante, pois é um comportamento antiferromagnético (a temperatura abaixo da temperatura de Neel - 10K)[3] e sua fórmula estrutural pode ser descrita como: $(Zn^{2+}) [Fe^{3+} \uparrow Fe^{3+} \downarrow] O_4$. No entanto, quando as interações estruturais diminuem em massa e à temperatura ambiente, o comportamento se torna paramagnético. Quando a inversão estrutural ocorre, isto é, parte dos sítios tetraédricos são ocupados pelos íons Fe^{3+} e parte dos sítios octaédricos são ocupados pelos íons Zn^{2+} , há uma mudança no comportamento magnético muito interessante. Esta inversão ocorre em função da diminuição do tamanho das partículas e o comportamento magnético pode ser entre superparamagnético ou fracamente ferromagnético. O que determina o tipo de comportamento será como a histerese magnética se comportará, contra um campo magnético externo aplicado.

Na síntese hidrotérmica, a formação dos núcleos dos cristais inicia-se quando a concentração do óxido atinge a super saturação, devido à desidratação

dos íons intermediários complexos, que atuam como a unidade de crescimento das nanoestruturas da ferrita de zinco. Como resultado, o rápido crescimento de nanoestruturas leva a áreas de superfície menores e as faces cujas direções normais correspondem ao crescimento lento dominam a morfologia final. Num forno de aquecimento convencional, o calor atinge primeiro a superfície do material. À medida que o aquecimento é mantido, a temperatura dentro da amostra aumenta gradualmente para atingir o equilíbrio com a superfície. Na preparação da fase líquida de nanoestruturas inorgânicas, o aquecimento condutivo com uma fonte externa de calor, como um banho de óleo, uma manta de aquecimento ou um forno, realiza a maior parte das sínteses. Estes são muito lentos e bastante ineficientes, porque dependem das correntes de convecção e da condutividade térmica dos vários materiais que têm de ser penetrados, e muitas vezes a temperatura do vaso de reação é consideravelmente maior do que a mistura de reação. A irradiação de microondas, por outro lado, produz aquecimento interno eficiente, aumentando a temperatura de todo o volume simultaneamente e uniformemente.

Além das propriedades magnéticas [4-8], considera-se que a emissão de fotoluminescência (PL) [5] está intimamente relacionada à estrutura cristalina e seus correspondentes poliedros metal-oxigênio distorcidos. Entre as propriedades das nanopartículas de ferrite de zinco, a PL tem sido objeto de diversas publicações. Nesta base, a interação entre a fotoluminescência experimental, a ressonância paramagnética eletrônica e as medições magnéticas permite obter uma compreensão profunda da influência dos sistemas $ZnFe_2O_4$ defeituosos. Assim, o objetivo do presente trabalho foi estudar a influência das vacâncias de oxigênio sobre os espectros de fotoluminescência das nanopartículas de $ZnFe_2O_4$ obtidas pelo método assistido por microondas.

3. Método

Os reagentes usados na síntese de ferrita de zinco foram citrato de ferro (III) (pureza 99,5%) e acetato de zinco di-hidratado (pureza 99,9%). Todos os reagentes utilizados obedecendo a estequiometria apropriada para $ZnFe_2O_4$. A solução obtida pela mistura do citrato com o acetato adicionou algumas gotas de ácido nítrico em água a 90°C e, após esse processo, foi constantemente misturado. Quando atingiu o pH 3, a solução resultante foi adicionada a um autoclave selado e colocada em microondas (2,45 GHz e potência máxima de 200 W) para iniciar a síntese hidrotérmica [2]. A síntese ocorreu a uma temperatura de 140°C por 32 minutos, mantendo a pressão constante em 2 atm. Após este processo, o autoclave arrefeceu até à temperatura ambiente e o sólido policristalino obtido de $ZnFe_2O_4$ foi lavado com água desionizada e seco em estufa a 100°C para eliminar a humidade. Estes nanopós foram também estruturalmente caracterizados por padrões de difração de raios X (DRX) gravados num difratômetro Rigaku-D / max 2500 (Japão) com radiação de $Cu K\alpha$ grafitizada com grafite ($\lambda = 0,15405$ nm). Os refinamentos Rietveld dos

padrões de DRX medidos de 20° a 130° com uma velocidade de varredura de 1°min⁻¹ foram realizados usando o programa de análise de estrutura geral (GSAS). A morfologia das amostras preparadas como foi observada, utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura com tubo de emissão de campo de alta resolução (FEG-SEM) Supra 35-VP, Carl Zeiss, Alemanha.

Os espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) dos pós foram registados num espectrômetro Bruker EMX-300 operando na banda-X (9 GHz) com uma potência de microondas de 2 mW; modulação de amplitude de 1 Gauss; constante de tempo 2,56 ms, tempo de conversão de 10,24 ms e frequência de modulação de 100 kHz. O fator-g foi referenciado em relação ao MgO:Cr³⁺ (g = 1,9797) como padrão externo. Medição de EPR realizada em temperatura ambiente (298K) e os espectros avaliados usando o programa SimFonia.

4. Resultados e Discussão

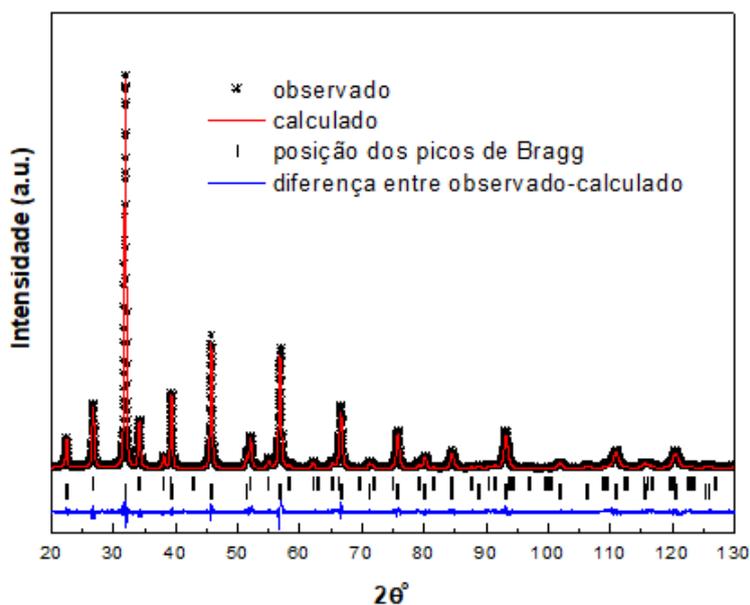
A análise quantitativa da fase das nanopartículas de ZnFe₂O₄ sintetizadas a 140°C durante 32 minutos é mostrada na Figura 01. Todos os picos podem ser bem indexados com o padrão para ZnFe₂O₄ reportado no cartão PCPDF # 73-1963 e nenhum pico não indexado foi observado. Estes picos revelaram que os cristalitos tinham uma estrutura espinélica pertencente ao grupo espacial *Fd3m*, o que indica que a técnica hidrotérmica foi usada com sucesso para produzir nanopartículas cristalinas cúbicas puras. Pequenas variações observadas no padrão XRD podem estar associadas a distorções na rede que possivelmente podem ser associadas à rápida formação cinética de pós de ZnFe₂O₄ devido à influência da radiação de microondas durante o processamento de HTMW. O método de Rietveld empregado indica um bom ajuste entre os padrões calculados e os obtidos experimentalmente, o que é suportado pelos parâmetros estatísticos (R_{bragg} , R_{wp} e R_{exp}), Tabela 1. Valores de GoF que evidenciam que o refinamento está de acordo com o mesmo foi divulgado na literatura. Tanto o parâmetro de rede (*a*) como os volumes de célula unitária da estrutura experimental estão muito próximos do (cartão PCPDF # 73-1963) para o pó de ZnFe₂O₄, no qual a teórica *a* ≈ 8.4407 Å e aos parâmetros recentemente publicados na literatura. Pequenas variações entre esses valores podem estar relacionadas ao método de síntese, que pode ser afetado pela temperatura e tempo de processamento, taxa de aquecimento e solventes. Além disso, essas variáveis podem aumentar ou reduzir a ocorrência de defeitos estruturais, como as vacâncias de oxigênio, que desempenham o papel principal nesses mecanismos. Além do refinamento, obteve-se o tamanho de cristalito (*d*) calculado pela equação de Debye Scherrer e o valor observado de 10,42 nm. Notamos que os nossos valores obtidos para a constante de rede enquanto são consistentes com o cartão de dados acima referido estão no tamanho menor em comparação com os valores típicos citados na literatura. Tais defeitos causam

um aumento da energia superficial e podem levar ao encolhimento da constante da rede. Além disso, uma diminuição na constante da rede de ferritas com maior grau de inversão dos cátions também foi relatada. As constantes de rede relativamente menores podem ser reflexivas dessa tendência, como discutido mais adiante no contexto das medições magnéticas.

Tabela 1 – Parâmetros de Rede

Fórmula Refinada	Parâmetros de Rede		indexados Vol. Cél. Unitária (Å ³)	refina mento R _B (%)	GoF (%)	R _{wp} (%)	R _{exp} (%)
	a = b = c (Å)	α = β = γ					
ZnFe ₂ O ₄	8.4134 (6)	90	595.54 (6)	3.06	1.05	12.18	9.04

Figura 01: Análise da fase quantitativa de ZnFe₂O₄

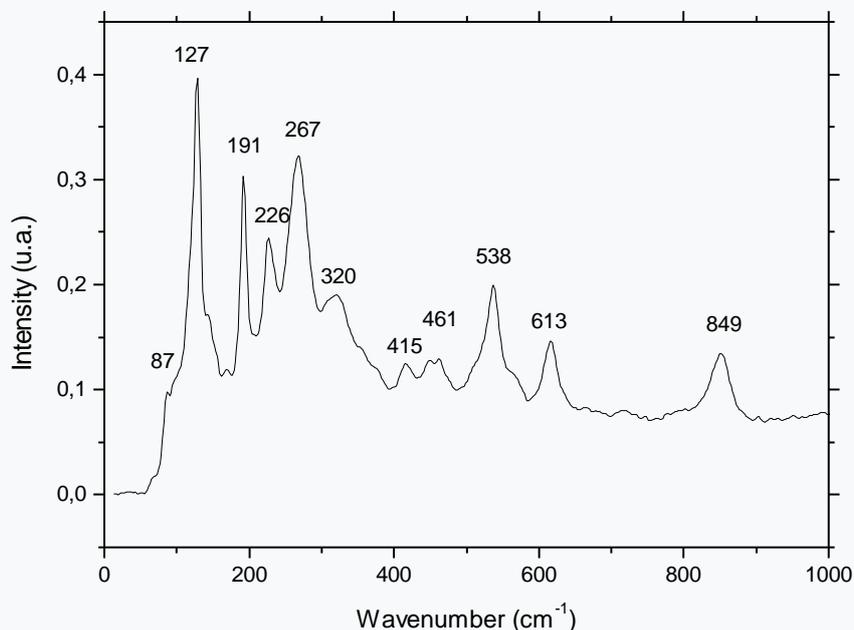


O espalhamento Raman provou ser uma técnica valiosa para obter informações sobre estruturas locais dentro de materiais. O espectro Raman da nanopartícula de ZnFe₂O₄ obtido no reator hidrotérmico é ilustrado na Figura 02, revelando uma fase espinélio com uma estrutura cúbica que pertence ao grupo espacial O_h⁷ (*Fd-3m*).

Nos espinélios cúbicos, incluindo as ferritas, os modos acima de 600 cm⁻¹ correspondem, em grande parte, ao movimento do oxigênio nos grupos AO₄ tetraédricos. Os outros modos de baixa frequência representam as características dos sítios octaédricos (BO₆). Os três modos Raman de primeira ordem em 266, 536 e 846 cm⁻¹ exibem as características gerais. No entanto, a origem do alargamento desses modos de primeira ordem ainda não está clara. Supomos que a rápida organização estrutural do pó de ZnFe₂O₄ processado em

HTMW possa estar relacionada ao processo de aquecimento que ocorre do interior até a superfície. A energia de microondas transformada em calor através da interação entre moléculas e átomos com o campo eletromagnético. Essa interação resulta em um aquecimento interno e volumétrico dos pós, o que promove a formação de gradientes de temperatura e fluxos de calor.

Figura 02: Espalhamento Raman



Micrografias de FEG-SEM de nanopartículas de ZnFe_2O_4 são mostradas na Figura 3a). O processo de síntese pelo método HTMW acelera a cristalização, o que leva à formação de material a baixa temperatura e a um curto tempo de reação. Embora a aglomeração na ferrita aconteça porque as partículas primárias têm alta energia superficial e assim um estado estável é obtido por agregação, no nosso caso fracamente agregação entre as partículas é observada, indicando que os precursores foram transformados em ZnFe_2O_4 após tratamento hidrotérmico e forças de Van der Waal são reduzidos. Durante o tratamento hidrotérmico, os hidróxidos de Zn^{2+} e Fe^{3+} foram dissolvidos e reagiram a altas temperaturas e pressões, e então precipitados como partículas de óxido de cerâmica insolúvel do fluido hidrotermal supersaturado. Além disso, a distribuição em tamanho parece ser homogênea e a forma é composta por ZnFe_2O_4 . É claramente visto na micrografia que as partículas do ZnFe_2O_4 estão em nanoescala. Isto é muito vantajoso para aplicações magnéticas, pois as partículas menores têm uma área superficial maior e são de grande importância para uma melhor interação das moléculas no meio líquido. O tamanho médio das partículas estava entre 2,5 e 3 nm, como mostra a Figura 3b).

Figura 03 a: Micrografia FEG-SEM.

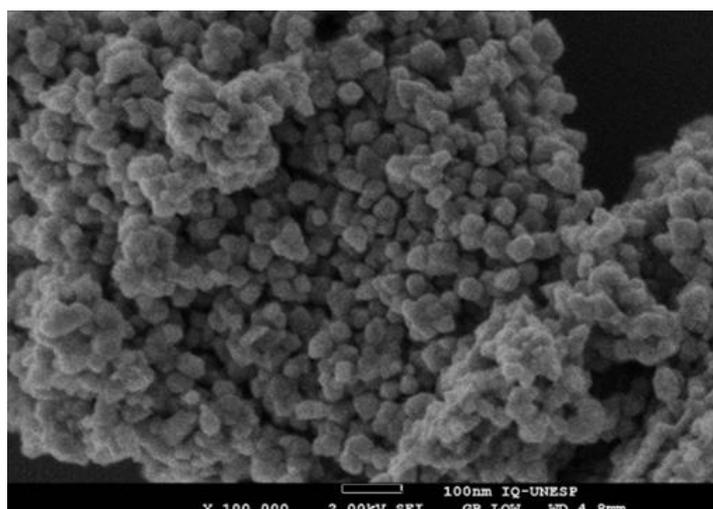
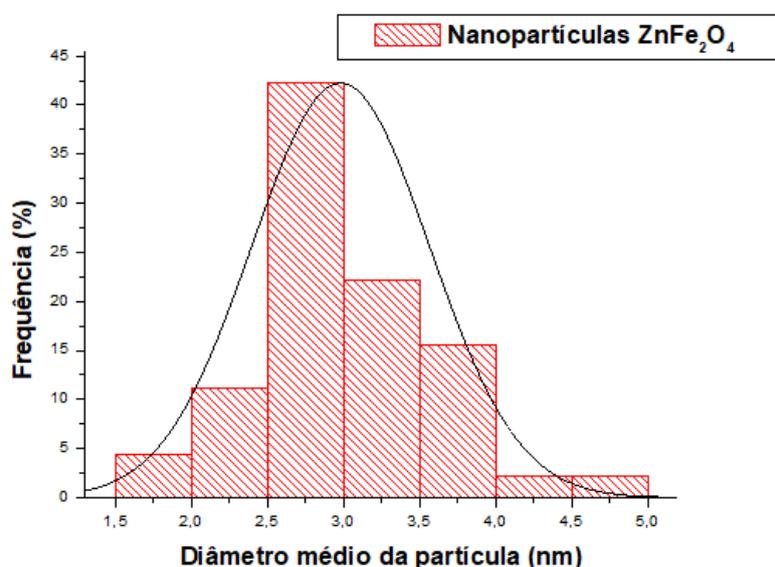


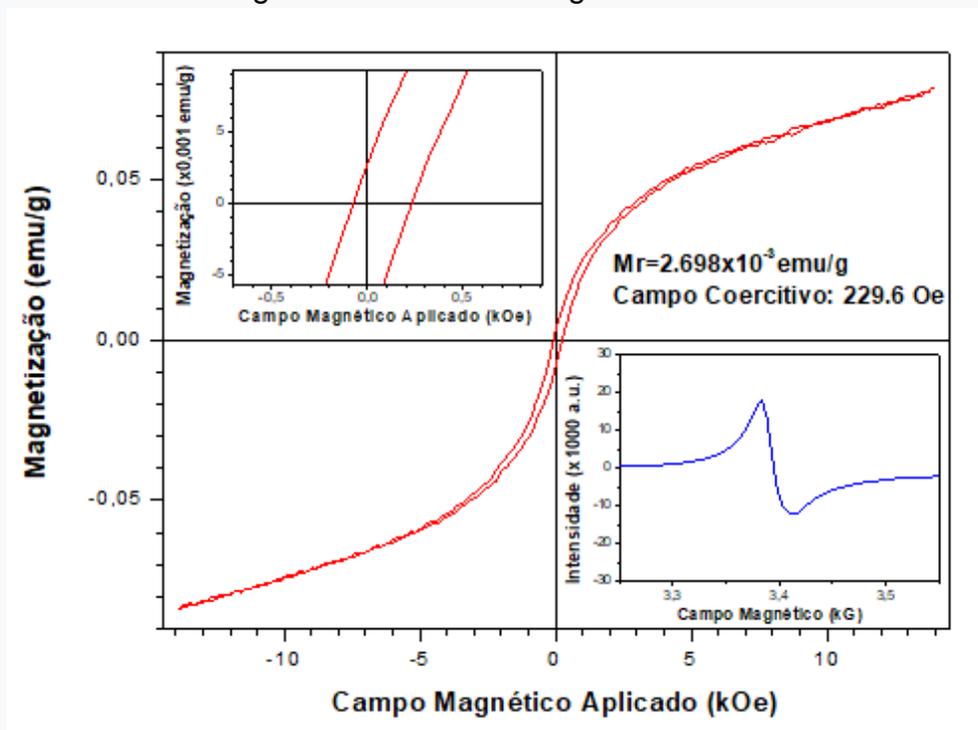
Figura 03 b: Distribuição média dos tamanhos de partículas



Loop de histerese magnética (loop M-H) foi gravado usando o magnetômetro de amostra vibrante (VSM). A Figura. 04 mostra as curvas de histerese das nanopartículas de $ZnFe_2O_4$ gravadas à temperatura ambiente. As coercividades das nanopartículas de $ZnFe_2O_4$ revelaram um campo coercitivo de 229,6 Oe e a magnetização remanescente (M_r) de 2.698×10^{-3} emu/g. Assim, os resultados indicam claramente o comportamento levemente ferromagnético das amostras preparadas devido à diminuição do tamanho das partículas abaixo de um valor crítico (inferior a 50 nm) e a presença do campo coercitivo. Com um campo magnético aplicado em torno de 14 kOe, o valor observado da magnetização (M_s) é de 0,079 emu/g. O tamanho da natureza cristalina influencia as propriedades magnéticas das nanopartículas. O campo interno pode ser gerado devido à distribuição assimétrica das vagas de oxigênio. Em geral, os sinais de EPR podem resultar de espécies de oxigênio adsorvidas em íons de ferro ou de vacâncias cheias de oxigênio, que formam contornos com

simetrias diferentes. Os espectros têm um comportamento típico de amostras com elétrons desemparelhados, o que corresponde a apenas um evento de absorção, plotado como sua primeira derivada. O sinal observado, em um campo magnético próximo a $B_0 = 0,3388$ G, diz respeito à presença de espécies paramagnéticas, como Fe^{3+} , de acordo com relatórios anteriores. O padrão de pico altamente simétrico, característico de um sistema isotrópico, é consistente com a alta simetria observada nos resultados de DRX.

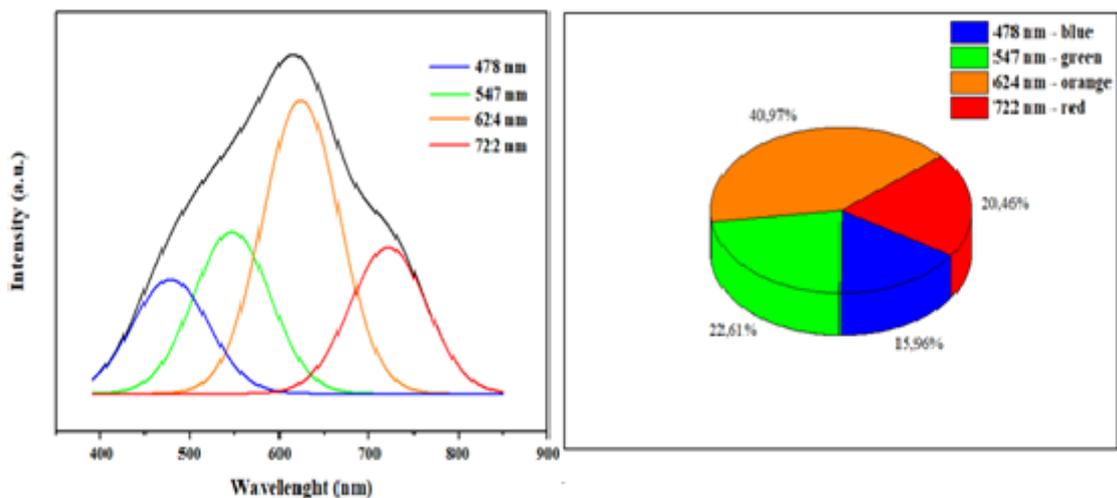
Figura 04: Histerese Magnética e EPR



A banda larga em espectros PL, representada pela figura 5, é típica da desordem estrutural na rede e indica que no decaimento radiativo ocorre um processo multifotônico, ou seja, a emissão ocorre por várias rotas relacionando estados dentro da banda proibida, originando-se de defeitos intrínsecos. Os estados de defeito no intervalo proibido (mobilidade) podem atuar como armadilha de elétrons ou de buracos, dependendo de seus estados de ocupação. A partir de nossos resultados, podemos observar uma forte preferência pela região verde-azulada (467-544 nm), que está associada ao aumento de defeitos superficiais. Esses resultados indicam que o estado de desordem dos aglomerados na estrutura tende a manter a presença de vagas de oxigênio monoionizadas, $VO \cdot$. Algo que deve ser considerado é que a emissão azul é menos pronunciada com a introdução devido à diminuição das cargas auto-aprisionadas, menor interação entre elétron e buraco e recombinação doador-receptor. Portanto, todo o sistema será caracterizado por uma distribuição de defeitos profundos e rasos, atribuídos principalmente a vagas de oxigênio ionizadas, $VO \cdot$. A banda larga nos espectros de PL é típica da desordem estrutural na rede e indica que, no decaimento radiativo, ocorre um processo

multifotônico, ou seja, a emissão ocorre por várias rotas relacionando estados dentro da banda proibida, originados por defeitos intrínsecos. A introdução de níveis quase-Fermi para elétrons e buracos aprisionados permite a classificação dos estados de aprisionamento como armadilhas rasas ou profundas. O envolvimento dos estados de elétrons no processo de reação diminui com o aumento da energia do nível quasi-Fermi para os elétrons aprisionados até a borda da banda de condução, ou com a diminuição da energia do nível quasi-Fermi para os orifícios aprisionados até o topo da valência banda. Portadores gratuitos que caem em um desses estados de captura serão reemitidos com alta probabilidade de volta à banda de onde vieram. Esses estados estão vazios e são geralmente denominados estados rasos. Evidentemente, a temperatura de estabelecimento do grau de ocupação determinará se ela age como uma armadilha superficial. Usamos essa definição de um estado de aprisionamento raso como um estado "estatístico" em contraste com a distinção entre estados de aprisionamento superficial e profundo fornecida por argumentos físicos, ou seja, que as armadilhas superficiais são caracterizadas por uma energia de ionização muito pequena que é da ordem da energia do fônon. As armadilhas profundas são aquelas cuja energia de ionização é muitas vezes a do fônon e, conseqüentemente, a captação de carregadores livres pode envolver transições multifônicas.

Figura 05: Espectro de emissão Fotoluminescente



Por fim, a análise quantitativa da fase confirmou que os cristalitos de $ZnFe_2O_4$ tinham uma estrutura de espinélio pertencente ao grupo espacial $Fd3m$. A reação hidrotérmica para o crescimento de cristalitos de $ZnFe_2O_4$ com uma fase pura pode ser descrita pelo mecanismo de crescimento de auto-montagem de cristalização-dissolução-recristalização. Análises FEG-SEM mostraram uma distribuição homogênea de tamanho de cristalitos nanométricos de $ZnFe_2O_4$ sem o uso de agente mineralizador. Isso pode ser explicado pela baixa quantidade de ligações de hidrogênio durante o processo de secagem e calcinação. A

imagem TEM mostra nanopartículas esféricas monodispersas com tamanho médio de 3 nm e quase nenhuma agregação. Comportamentos magnéticos e fotoluminescentes estão fortemente correlacionados à criação de espécies de vacância de oxigênio isoladas e duplamente ionizadas. Os dados de PL revelaram uma forte preferência pela região verde-laranja (547-624 nm), que está associada ao aumento de defeitos superficiais. Esses resultados indicam que o estado de desordem dos aglomerados na estrutura tende a manter a presença de vagas de oxigênio monoionizadas, VO • indicando que esses tipos de vagas são característicos de defeitos superficiais. Os fatores g experimentais ($g = 1,89$) foram levemente deslocados do valor g teórico = 2 da posição do sítio cúbico de Fe³⁺ na estrutura do espinélio cúbico. Esse comportamento pode ser atribuído a alterações no acoplamento de elétrons das espécies do tipo superóxido de superfície (O²⁻), devido ao aquecimento por microondas que induz mais vagas de oxigênio ionizadas isoladamente, gerando mais espécies de oxigênio ativas na superfície.

Referências

- [1] Jeong, U., Teng, X., Wang, Y., Yang, H., Xia, Y. *Superparamagnetic colloids: controlled synthesis and niche applications*. Adv. Mater. 19, 33–60, 2007.
- [2] Hazra, S., Ghosh, N. N., *Preparation of nanoferrites and their applications*. J.Nanosci. Nanotechnol. 14, 1983–2000, 2014.
- [3] Stewart, S. J., Al-Omari, I. A., et al., *Non-equilibrium cation influence on the Néel temperature in ZnFe₂O₄*. Journal of Alloys and Compounds, 495, 506-508, 2010.
- [4] Dey, S., Mondal, R., et al., *Superparamagnetic behavior of nanosized ZnFe₂O₄*. IC-FNM 2016 Science Direct, 5, 9855-9859, 2018.
- [5] Resch, U., Eychmuller, A., Hasse, M., Wellner, H., *Absorption and fluorescence behavior of re-dispersible cadmium sulfide colloids in various organic solvents*. Langmuir 8, 2215–2218, 1992.
- [6] Hangai, B., Borsari, E., Aguiar, E. C., Garcia, F. G., Longo, E., Simões, A. Z., *Superparamagnetic behaviour of zinc ferrite obtained by the microwave assisted method*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 28, 10772-10779, 2017.
- [7] O'Neill, H. S. C., *Temperature dependence of the cation distribution in zinc ferrite (ZnFe₂O₄) from powder XRD structural refinements*. Eur. J. Mineral. 4, 571–580, 1992.
- [8] Philip, J., Gnanaprakash, G., Panneerselvam, G., Antony, M.P., Jayakumar, T., Raj, B., *Effect of thermal annealing under vacuum on the crystal structure, size, and magnetic properties of ZnFe₂O₄ nanoparticles*. J. Appl. Phys. 102, 054305, 2007.