

UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
MESTRADO EM FÍSICA

DAYANE DE SOUZA CHAVES

SÍNTESE E ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DO
NANOCOMPÓSITO $\gamma - Fe_2O_3/Ag$

MOSSORÓ/RN
ABRIL/2010

DAYANE DE SOUZA CHAVES

SÍNTESE E ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DO
NANOCOMPÓSITO $\gamma - Fe_2O_3/Ag$

Dissertação apresentada ao Mestrado em Física da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

ORIENTADOR: Prof. Dr. João Maria Soares.

MOSSORÓ/RN
ABRIL/2010

DAYANE DE SOUZA CHAVES

SÍNTESE E ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DO
NANOCOMPÓSITO $\gamma - Fe_2O_3/Ag$

Dissertação apresentada ao Mestrado em Física da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovado em: 22/04/2010 .

Banca Examinadora

Orientador

Prof. Dr. João Maria Soares
UERN

Examinador Externo

Prof. Dr. Fernando Luís de Araújo Machado
UFPE

Examinador Interno

Prof. Dr. Marco Antônio Morales Torres
UFERSA

AGRADECIMENTOS

Durante a realização deste trabalho muitos desafios tiveram que ser cumpridos e uma das grandes lições foi aprender nem sempre é possível fazer tudo sozinha.

Agradeço aos meus pais (Ribamar e Socorro) por todo o apoio e pelo fato de estarem presentes em todos os momentos da minha vida me incentivando e me dando o alicerce que eu preciso. São pessoas nas quais eu me inspiro e me encho de orgulho a cada dia, pelo amor e por nossa família.

À minha irmã (Hellen) pelas ajudas e conselhos, por sempre ter estado presente nos momentos que eu precisei, eu agradeço simplesmente por ser quem você é. Ao meu irmão (Júnior), por todas as vezes que rimos juntos, pelo seu bom humor, pela paciência e carinho. E a minha pequena sobrinha (Helena) por ser uma criança adorável que me proporciona muitas alegrias.

À minha grande amiga (Ana Lúcia) a quem eu devo muito. Por toda a sua amizade, companheirismo, pelas suas palavras de conforto, pela ajuda nos trabalhos no laboratório, por todos os momentos de alegria e de tristeza nesses dois anos de mestrado, por ser um anjo que apareceu na minha vida. E a minha grande amiga (Clara) pela sua amizade que nem mesmo a distância conseguiu desmanchar, pelos momentos alegres, pela sua sempre disponibilidade, por ser incomparável. O meu muito obrigada a vocês duas por todos os momentos de compreensão, por terem estado ao meu lado sempre dando apoio em todas as minhas decisões, fossem elas fáceis ou difíceis.

As minhas amigas (Ana Kátia e Eloise) por tudo os momentos que passamos juntas, por todas as refeições sempre muito divertidas, pelas nossas aventuras e pelo carinho. Ao meu amigo (Adan), pelas conversas e compreensão.

Ao meu querido (Vinícius) por ter estado comigo nesta reta final deste trabalho, me apoiando, compreendendo minhas limitações e fazendo a minha vida muito mais feliz.

À dedicação do meu orientador (Dr. João Maria), pela confiança depositada em mim, pela sua calma e paciência comigo.

Ao professor (Dr. Marco Morales) pela colaboração com as medidas de espectroscopia Mössbauer e pelas discussões que enriqueceram as interpretações neste trabalho. Ao professor (Dr. Milton Xavier) por suas contribuições sempre muito construtivas e instrutivas a este trabalho.

Ao professor (Dr. Thomas Dumelow) por toda a sua ajuda.

À professora (Dr. Elisa Baggio-Saitovitch) pela colaboração através das medidas de espectroscopia Mössbauer realizadas no CBPF.

Ao professor (Dr. José Humberto) pela disponibilidade do Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos da UFRN.

Ao professor (Dr. Fernando Machado) pelas medidas realizadas no Laboratório de Microscopia e Microanálise no CETENE.

Aos colegas de laboratório (Ozivam, Leonardo, Sinval), por sempre estarem dispostos a ajudar sempre que preciso.

Ao núcleo de professores da UERN por seus ensinamentos e por sua acolhida.

Às secretárias (Emanuella e Rosita) por todo o apoio durante o período do mestrado.

À CAPES e a UERN, pelo apoio financeiro durante o período de curso.

À Deus, obrigada pela minha família e pelos meus amigos. Agradeço-Te por tudo, pela proteção e por todas as coisas boas que o Senhor tem proporcionado na minha vida.

A todos, que foram ou não mencionados acima, mas que, de alguma forma, contribuíram com este trabalho o meu muito obrigada.

Dayane de Souza Chaves

RESUMO

Foi realizada neste trabalho a síntese do nanocompósito $(\gamma - Fe_2O_3)_x Ag_{100-x}$ pelo método de reação por coordenação iônica modificado, onde variamos a concentração dos sais utilizados na solução. Dividimos em duas séries. A primeira série de três amostras de $(\gamma - Fe_2O_3)_x Ag_{100-x}$ ($25 \leq x \leq 42$), onde obtivemos partículas com o diâmetro variando de 9 a 13 nm para a maguemita e de 130 a 142 nm para a prata. Medidas de magnetização foram feitas e observado o aumento da magnetização de saturação, devido ao volume relativo da fase de maguemita. Observamos a amostra sem campo coercitivo, e concluímos que estava, portanto, no regime superparamagnético. As outras duas amostras, mostrando coercividade, indicando que existem interações. As interações magnéticas foram estudadas através dos plots de Henkel e gráficos de δM . Foram realizadas medidas de espectroscopia Mössbauer e foi analisado a evolução de um dubleto em um sexteto em função da área de cada fase correspondente. A outra série de amostras foi composta por cinco de $(\gamma - Fe_2O_3)_x Ag_{100-x}$ ($42 \leq x \leq 96$). Nesta série, os tamanhos médios das partículas de maguemita são de $13,4 \pm 1,2$ nm e os da prata variaram de 94 a 163 nm. Mostramos a evolução do pico da maguemita pela difração de raios-x. Fizemos medidas de magnetização, comparamos qualitativamente o gráfico de M_r/M_s em função do volume relativo da fase de maguemita. Mostramos também o gráfico do campo coercitivo (H_c) em função do volume relativo da fase de maguemita. E fizemos uma análise da energia dipolar no nosso sistema. Foram feitos ajustes para a magnetização, usando a função de Lagevin modificada por um termo de interação antiferromagnética e pesadas por uma função de distribuição do tamanho de partículas do tipo log-normal.

Palavras-chave: superparamagnetismo, nanocompósito, interação magnética.

ABSTRACT

In this work the nanocomposite $(\gamma - Fe_2O_3)_x Ag_{100-x}$ was synthesized by the modified ionic coordination technique, in which we varied the salt concentration used in the solution. We divided the samples into two series. The first was a series of three samples of $(\gamma - Fe_2O_3)_x Ag_{100-x}$ ($25 \leq x \leq 42$) in which we obtained particles with diameters ranging from 9 to 13 nm for the maghemite and from 130 to 142 nm for the silver. Magnetization measurements were performed and an increase in saturation magnetization due to the relative volume of the maghemite phase was observed. We observed one sample with no coercive field, which we concluded to be in the superparamagnetic regime, the other two samples exhibiting coercivity, showed that interactions are present. The magnetic interactions were studied through Henkel plots and δM graphs. Mössbauer spectroscopy measurements were performed and the evolution of a doublet to a sextet as a function of the area of each corresponding phase was analyzed. The other series was composed of five samples of $(\gamma - Fe_2O_3)_x Ag_{100-x}$ ($42 \leq x \leq 96$). In this series the mean diameters of the maghemite particles were 13.4 ± 1.2 nm and the silver ones varied from 94 to 163 nm. We showed the evolution of the maghemite peak from x-ray diffraction. We made magnetization measurements, observed qualitatively the Mr/Ms graph as a function of the relative volume of the maghemite phase, and showed the graph of the coercive field (Hc) as a function of the relative volume of the maghemite phase. We also analyzed the dipolar energy of our system. We made adjustments to the magnetization curves using Langevin functions modified by an antiferromagnetic interaction term and weighted by a log-normal distribution function of the particle sizes.

Keywords: superparamagnetism, nanocomposite, magnetic interaction.

Sumário

Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	ix
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	4
2.1 Introdução	4
2.2 Materiais Nanoestruturados	4
2.3 Materiais Granulares	7
2.4 Anisotropia Magnética	8
2.5 Superparamagnetismo	9
2.5.1 Conjunto de partículas e a função de Langevin	15
2.6 Modelo de Stoner-Wohlfarth	18
2.6.1 Descrição do Modelo do Stoner-Wohlfarth	18
2.7 Interações Magnéticas	20
2.7.1 Como obter curvas $M_r(H)$ e $M_d(H)$	22
2.7.2 Gráficos de δM	23
2.8 Propriedades da Maguemita ($\gamma - Fe_2O_3$)	25
3 Procedimento Experimental	27
3.1 Introdução	27
3.2 Produção de Amostras pela técnica de Reação por Coordenação Iônica Modificado (RCI - Modificado)	27
3.2.1 Cálculo para Concentração Micelar Crítica - (CMC)	29
3.2.2 Produção do nanocompósito $(\gamma - Fe_2O_3)_x Ag_{100-x}$	30
3.3 Difractometria de Raios - X (DRX)	33
3.3.1 Refinamento Rietveld	34
3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão - MET	37
3.5 Magnetometria de Amostra Vibrante	39

3.6	Espectroscopia Mössbauer	40
4	Resultados Experimentais e Discussões	44
4.1	Série de nanocompósito $(\gamma - Fe_2O_3)_x Ag_{100-x}$ ($25 \leq x \leq 42$) pela técnica de Reação por Coordenação Iônica Modificada (RCI - Modificada).	45
4.1.1	Caracterização Estrutural	45
4.1.2	Caracterização Magnética	51
4.2	Série de nanocompósito $(\gamma - Fe_2O_3)_x Ag_{100-x}$ ($42 \leq x \leq 96$) pela técnica de Reação por Coordenação Iônica Modificada (RCI - Modificada).	58
4.2.1	Caracterização Estrutural	58
4.2.2	Caracterização Magnética	60
5	Conclusões	69
5.1	Considerações Finais	69
	Referências Bibliográficas	72

Lista de Figuras

2.1	Varição esquemática do campo coercivo H_c versus diâmetro ou dimensão d do grão, mostrando os valores críticos de d [7,8].	6
2.2	Partícula magnética com o eixo de fácil magnetização bem definido.	10
2.3	Barreira de energia que o momento magnético deve ultrapassar para sofrer a reversão. . .	10
2.4	Dependência com a temperatura do tempo de relaxação τ para partículas esféricas de ferro e do diâmetro crítico D_p de partículas esféricas de Fe	13
2.5	Partícula monodomínio elipsoidal em um campo magnético H, mostrando os ângulos relevantes entre o campo, o eixo de anisotropia e a magnetização [17].	20
2.6	Curvas de histerese da magnetização reduzida (M/M_s) e de elipsóides homogeneamente magnetizados, versus campo magnético reduzido, para diferentes ângulos θ (α na figura), no modelo Stoner-Wohlfarth (Cullity(1972)).	21
2.7	Energia de uma partícula magnética monodomínio com anisotropia em presença de um campo H aplicado, em função do ângulo θ do campo com o eixo de anisotropia, para diferentes valores do campo. Note a mudança da forma da curva em função da intensidade de H [17].	21
2.8	Comportamento de δM em função de H.	25
3.1	Estrutura da Quitosana	28
3.2	Tensão superficial do Tween 20.	30
3.3	Organograma mostrando as etapas do processo de síntese de amostras pelo método (RCI - modificado).	31
3.4	Difratômetro Rigaku MiniFlex II.	34
3.5	Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET).	38
3.6	Diagrama do magnetômetro de amostra vibrante.	40
3.7	Esquema de um arranjo experimental e o espectro típico da medida Mössbauer.	41
3.8	Figura esquemática dos níveis de energia do núcleo de ^{57}Fe da fonte (a) e para o absorvedor em três situações distintas: (b) espectro do deslocamento isomérico,(c) espectro de interação quadrupolar elétrica e (d) espectro relacionado ao efeito Zeeman nuclear.	43

4.1	(a)Difratograma da amostra feita com o uso do tween. (b)Amostra feita sem o uso do tween.	45
4.2	Difratograma de Raio-X das amostras AM1,AM2 e AM3.	46
4.3	Refinamento da amostra AM1.	47
4.4	Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão para a amostra AM3. . .	50
4.5	Histograma fitado pela distribuição lognormal para a amostra AM3.	50
4.6	Curvas de Magnetização à temperatura ambiente das amostras AM1, AM2 e AM3.	51
4.7	Plots de Henkel a temperatura ambiente para a AM1, AM2 e AM3.	54
4.8	Gráficos δM a temperatura ambiente para a AM2 e AM3.	55
4.9	Espectro Mössbauer à temperatura ambiente das amostras AM1, AM2 e AM3.	57
4.10	Difratogramas de Raios-X destacando a evolução dos picos $\gamma - Fe_2O_3(311)$ e $Ag(111)$ para todas amostras preparadas.	59
4.11	Curvas de Magnetização à temperatura ambiente das amostras AMa, AMb, AMc, AMd e AMe.	61
4.12	Campo coercitivo H_c em função da fração de volume da maguemita ($\gamma - Fe_2O_3$) para as amostras AMa, AMb, AMc, AMd e AMe.	62
4.13	Razão Mr/Ms em função da fração de volume da maguemita ($\gamma - Fe_2O_3$) para as amostras AMa, AMb, AMc, AMd e AMe.	63
4.14	Energia dipolar em função do produto Ms^2x_v para as amostras AMa, AMb, AMc, AMd e AMe.	64
4.15	Resultados obtidos experimentalmente e com o ajuste da curva de magnetização para a amostra AMa. Curva de magnetização <i>versus</i> campo magnético aplicado e distribuição de tamanho de partículas de maguemita obtida a partir do ajuste da curva de magnetização.	67
4.16	Resultados obtidos experimentalmente e com o ajuste da curva de magnetização para a amostra AMe. Curva de magnetização <i>versus</i> campo magnético aplicado e distribuição de tamanho de partículas de maguemita obtida a partir do ajuste da curva de magnetização.	68

Lista de Tabelas

3.1	Características específicas da quitosana.	28
3.2	Valores obtidos a partir do Tensiômetro, Phmetro e termômetro para o Tween 20.	29
3.3	Valores das massas dos nitratos utilizado para a síntese das amostras AM1, AM2 e AM3.	33
3.4	Valores das massas dos nitratos utilizado para a síntese das amostras AMa, AMb AMc, AMd e AMe.	33
4.1	Tamanho médio D_m e fração de volume relativo obtidos por análise de Rietveld.	48
4.2	Densidade e valor para o parâmetro de rede obtidos por análise de Rietveld.	48
4.3	Parâmetros de magnetização obtidos à temperatura ambiente.	52
4.4	Porcentagem das áreas do dubleto e sexteto obtidas das medidas de espectroscopia Mössbauer.	56
4.5	Tamanho médio D_m e fração de volume relativo obtidos por análise de Rietveld.	59
4.6	Densidade e valor para o parâmetro de rede obtidos por análise de Rietveld.	59
4.7	Parâmetros de magnetização obtidos à temperatura ambiente das amostras AMa, AMb, AMc, AMd e AMe.	61
4.8	Parâmetros retirados dos ajustes das amostras AMa, AMb, AMc, AMd e AMe.	66

Capítulo 1

Introdução

Em 9 de dezembro de 1959, tivemos um marco no ramo da pesquisa que hoje chamamos de Nanotecnologia. Foi quando o físico Richard Phillips Feynman, em uma palestra visionária com o título de “*There’s plenty of room at the bottom: an invitation to enter a new field of Physics.*” em um encontro anual da Sociedade Americana de Física no Instituto de Tecnologia da Califórnia (Caltech), proferiu que os princípios da física não falam contra a possibilidade de manipular as coisas, átomos por átomos. Logo, não seria uma violação da lei.

Em sua visão, assim como o homem aprendeu a manipular o barro, utilizando este elemento essencial na fabricação de tijolos e com esses construir casas, o homem também seria capaz de manipular diretamente os átomos e, a partir desta manipulação, construir novos materiais que não ocorrem de forma natural. A idéia de Feynman é que não precisamos aceitar os materiais com que a natureza nos provê como os únicos possíveis no universo, desde de que as leis da natureza não sejam violadas.

Devido a sua ampla visão futurística, hoje o físico Richard Feynman, é considerado o “Pai da Nanotecnologia”.

Temos a definição de Nanotecnologia como um conjunto de ações de pesquisa, desenvolvimento e inovação que são obtidas graças as especiais propriedades da matéria organizada a partir de estruturas de dimensões nanométricas [1]. Assim, a Nanotecnologia significa de uma maneira geral, a habilidade de manipular os átomos na escala compreendida entre 0,1 e 100 nm, a fim de criar estruturas maiores, fundamentalmente com nova organização

estrutural.

Já a Nanociência refere-se aos estudos dos fenômenos e da manipulação dos materiais em escala atômica, molecular e macromolecular, onde as propriedades diferem as de grande escala [2]. O impacto da Nanociência na sociedade vem refletindo o enorme crescimento do interesse da comunidade científica em explorar materiais com composição em escala nanométrica. Ao físico, químico, engenheiro e ao cientista de materiais, coube os desafios de se controlar a morfologia de compostos em dimensões nanométricas.

Devido às dimensões extremamente pequenas, os materiais nanoestruturados são estruturalmente caracterizados por uma grande fração volumétrica de átomos nos contornos de grãos ou interfaces, esta condição pode causar alterações significativas nas propriedades físicas, mecânicas e químicas do material nanoestruturado, quando comparados aos materiais cristalinos convencionais.

O que parecia a princípio apenas uma ficção de Feynman, a nanotecnologia está presente no dia-a-dia, dada por aplicações presentes em diversos setores como em nanomateriais, nanoeletrônica, nanobiotecnologia, entre outros. O homem já é capaz de manipular os átomos, visando a obtenção de novas e complexas estruturas.

A busca de métodos e técnicas que possam beneficiar algumas propriedades desses materiais magnéticos nanoestruturados é um dos objetivos deste trabalho, que será exposto sistematicamente em cinco capítulos, que serão relatados abaixo.

No capítulo 2, há uma abordagem de alguns conceitos que serão necessários para o entendimento deste trabalho como: superparamagnetismo, diâmetro crítico superparamagnético e partícula monodomínio.

No capítulo 3, falamos sobre os procedimentos experimentais que deram origem a este trabalho. Descrevemos uma nova técnica para a síntese de um material nanoestruturado dado pelo método de Reação por Coordenação Iônica modificado, que nos trouxe na etapa final o nanocompósito $(\gamma - Fe_2O_3)_x Ag_{100-x}$. Descrevemos também as medidas de caracterização estrutural e magnética deste nanocompósito.

O capítulo 4, trata-se dos resultados experimentais e das discussões sobre o trabalho. Inicialmente, mostramos os resultados de uma série de amostras de $(\gamma - Fe_2O_3)_x Ag_{100-x}$ com x variando entre 25 e 42%. Nestas amostras os diâmetros médios das partículas variam de 9 a 13 nm para a maguemita e de 130 a 142 nm para a prata. Em outra seção, são apresentados e discutidos os resultados obtidos para uma nova série deste nanocompósito magnético. Nesta série os tamanhos médios das partículas de maguemita são de $13,4 \pm 1,2$ nm e os da prata variam de 94 a 163 nm. Nestas amostras, x varia entre 42 e 96%.

No capítulo 5, finalmente temos as conclusões.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Introdução

A nanoescala nos surpreende com fenômenos que em macroescala não observamos. E essa mudança no comportamento dos materiais não se deve apenas pela ordem de magnitude de redução de tamanho, mas pelos novos fenômenos intrínsecos observados que se tornam predominantes em nanoescala e que não são comportamentos previsíveis em relação ao comportamento observável em escalas maiores.

Neste capítulo, iremos apresentar alguns conceitos que nos fazem entender melhor como esses comportamentos são observados. Sendo eles importantes para o entendimento deste trabalho.

2.2 Materiais Nanoestruturados

Podemos dizer que os materiais nanoestruturados são todos os materiais que se apresentam por uma ou mais dimensões <100 nm. Esses materiais geralmente exibem propriedades diferenciadas em relação a outros materiais. Neste tipo de material é possível potencializar algumas propriedades físicas e químicas em escala nanométrica, a partir da manipulação. Isto desperta um imenso interesse e crescente importância para futuras aplicações tecnológicas.

Com um vasto tipo de materiais (metal, cerâmicos, polímeros, semicondutores, vidro, entre outros) é possível fazer esse tipo de manipulação em nanoescala e constituir blocos

(nanopartículas, nanotubos, nanocamadas, etc.) que são sintetizados a partir de átomos e moléculas.

No nanoestruturamento, podemos criar materiais com propriedades magnéticas. Nanopartículas magnéticas, dependendo do tamanho, apresentam diferentes comportamentos magnéticos. Em particular, apresentam diferentes mecanismos para a reversão da direção da magnetização sob efeito de um campo magnético externo [3–6]. Uma forma de análise desses comportamentos pode ser feita através do estudo da coercividade dessas partículas.

Lembrando que o estudo que faremos neste momento é apenas um caso aproximado, uma vez que, ao admitirmos o resultado de uma partícula para um conjunto de partículas, estamos desprezando qualquer interação interpartículas de qualquer origem magnetostática e que certamente não teremos um conjunto de partículas idênticas sendo esferóides perfeitamente alinhados com o campo. Porém, mesmo assim, o resultado será capaz de fazermos entender o mecanismo da magnetização.

A figura 2.1 [7, 8] mostra de forma qualitativa como o campo coercivo varia em função do tamanho das partículas. Fazendo o estudo sobre o tamanho de partícula podemos observar quatro regiões de diferentes mecanismos de magnetização: relaxação térmica, rotação coerente, enrolamento (“curling”) e processos de domínios. Abordaremos os casos separadamente.

Para o caso da *relaxação térmica*, temos partículas pequenas, com a anisotropia uniaxial e a preferência de ficarem uniformemente magnetizadas. Com a ausência de campo externo, essas partículas mantêm-se indefinidamente em seu estado inicial e a única possibilidade delas saírem deste estado de equilíbrio, seria através de flutuações térmicas capaz de vencer a barreira de energia. Como veremos nas seções seguintes, essa barreira de energia é dado pelo produto KV , onde K é a constante de anisotropia efetiva e V o volume da partícula.

Com base neste parâmetro, partículas com volume abaixo de um volume crítico, não possuem ciclo de histerese, uma vez que, apenas com as flutuações térmicas em qualquer que seja a variação do campo externo, até mesmo na ausência deste campo, essas flutuações serão

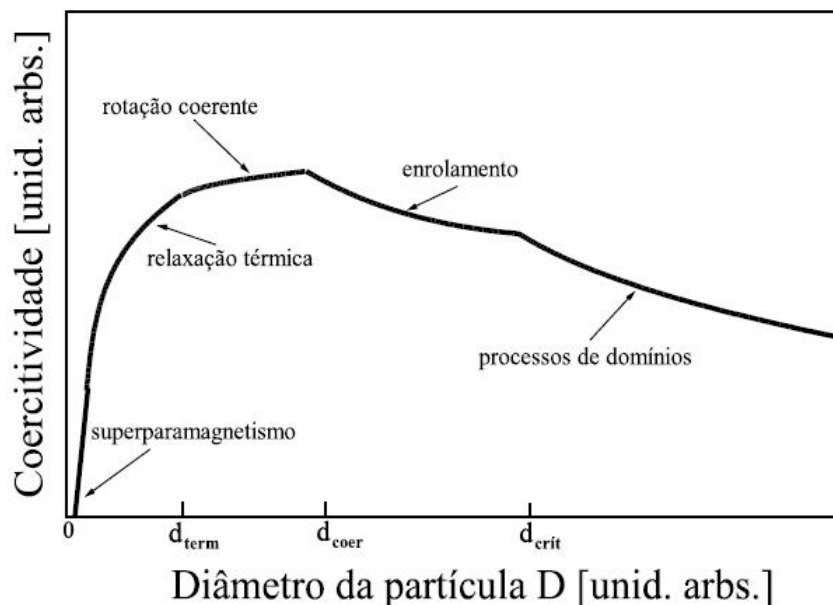


Figura 2.1: Variação esquemática do campo coercivo H_c versus diâmetro ou dimensão d do grão, mostrando os valores críticos de d [7,8].

maiores que a barreira de energia e as partículas serão capazes de reverter espontaneamente a magnetização. Esse tipo de comportamento foi denominado de *superparamagnetismo*.

Porém, se aumentarmos o volume aproximando ao volume crítico é esperado uma transição entre um comportamento e outro, como observamos, onde a coercividade aumenta progressivamente até atingir o volume crítico. Neste limite encontramos o valor previsto para *rotação coerente*. Se continuarmos a aumentar o volume da partícula, a rotação coerente deixará o comportamento homogêneo, e observaremos o *enrolamento*.

Sabendo que a coercividade diminui na presença de domínios, visto que o movimento das paredes de domínio proporcionam um caminho relativamente fácil para a reversão da magnetização, e observando o gráfico, temos uma região onde a coercividade diminui aproximadamente com $1/d$, onde podemos dizer que temos o *processo de domínio*.

As quatro regiões de diferentes mecanismos de magnetização, discutidas acima, podem ser resumidas em termos de tamanho de partícula. Como mostrado abaixo [7]:

1. Partículas com $d < d_{term}$; reversão por ativação térmica;

2. Partículas com $d_{term} < d < d_{coer}$; reversão por processo de rotação coerente;
3. Partículas com $d_{coer} < d < d_{crit}$; reversão por rotação não coerente;
4. Partículas com $d_{crit} < d$; reversão de magnetização por movimento de paredes de domínio.

2.3 Materiais Granulares

Nas últimas décadas muitos métodos têm sido explorados para produzir nanopartículas com um pequeno número de átomos em um tamanho finito. O interesse científico nos materiais granulares vem sendo muito instigado pelos avanços tecnológicos. É possível encontrar sistemas com uma distribuição de tamanho nanométrico em sólidos, esses são chamados de sólidos granulares, que se caracterizam por se constituírem de pequenos grãos de um certo material disperso em uma matriz sólida.

A partir desta configuração, sucessos consideráveis têm sido alcançados na produção de sólidos granulares consistindo de nanopartículas de metais ferromagnéticos (como Fe, Co e Ni) dispersas em uma matriz metálica, como Ag, Cu, Au e óxidos. O conjunto dessas partículas é o que chamamos de sistemas magnéticos. Esse tipo de sistema apresenta propriedades físicas interessantes, e têm motivado muitos estudos, em particular na sua aplicação em meios para gravação magnética [9], refrigeração magnética, fabricação de sensores magnéticos, nanodispositivos spintrônicos entre outras aplicações.

Se este sistema for constituído por monodomínios magnéticos, usualmente estando na faixa de 10 - 100 nm, a medida da anisotropia magnética se torna importante, pois é dela que depende o grau de dificuldade de alinhamento da magnetização do material devido a um campo externo, como veremos na seção seguinte.

De forma geral, essas nanopartículas estão distribuídas em diferentes tamanhos assim como também, em diferentes distâncias inter-partículas. E advindo destas distribuições podemos determinar a resposta magnética desse sistema ao ser submetido a um campo magnético externo. Iremos ver que, para altas temperaturas ou a volumes pequenos, as

partículas magnéticas monodomínios não interagentes com anisotropia uniaxial encontram-se em um regime superparamagnético, comumente descrito pela função de Langevin [10,11], que pode ser pesada por uma função de distribuição de tamanho de partículas.

2.4 Anisotropia Magnética

A anisotropia magnética é um dos parâmetros mais importantes utilizado para melhorar a performance de materiais magnéticos. De um modo mais simples podemos dizer que, a anisotropia magnética é essencialmente a direção mais favorável que a amostra se magnetiza. Decorrente disto, dizemos que existem eixos preferenciais ao longo dos quais os momentos magnéticos se alinham, chamados de eixos de fácil magnetização. Esta orientação se deve à variação da energia interna quando a magnetização aponta em diferentes direções.

Os principais tipos de anisotropia magnética relevantes para as partículas magnéticas, são: a anisotropia cristalina, anisotropia de forma e a anisotropia de tensão [3,7].

A anisotropia cristalina, é a única propriedade intrínseca do material. A ela associamos uma energia cristalina que em primeira aproximação, tendo a magnetização formando um ângulo θ com a direção do eixo de fácil magnetização, podemos escrevê-la como:

$$E_B = K_a V \sin^2\theta \quad (2.1)$$

onde K_a é a chamada constante de anisotropia.

Já a anisotropia de forma, está relacionada às condições geométricas da amostra. Para um elipsóide com a magnetização formando um ângulo θ com o eixo de simetria e em função dos fatores de desmagnetização N_i , temos portanto:

$$E_k = \frac{\mu_0}{2} N_c M^2 + \frac{\mu_0}{2} (N_a - N_c) M^2 \sin^2\theta \quad (2.2)$$

onde N_a é o fator de desmagnetização na direção do eixo mais curto.

E para finalizar, temos que a energia de anisotropia de tensão é descrita por:

$$E_A = K_\sigma \sin^2\theta \quad (2.3)$$

onde a anisotropia de tensão é definida por uma anisotropia uniaxial com constante de anisotropia K_σ , sendo $K_\sigma = (3/2) \lambda_s \sigma$, com λ_s a magnetostricção de saturação e σ a tensão.

2.5 Superparamagnetismo

Considere um conjunto de partículas magnéticas não interagentes e suas propriedades magnéticas, no caso mais simples, em que a direção de momento magnético é determinada por uma anisotropia uniaxial e pelo campo externo. Considerando também que os momentos magnéticos atômicos no interior de uma partícula se movam coerentemente, isto é, que o momento magnético total possa ser representado por um único vetor clássico de magnitude $\mu = \mu_{at}N$, onde μ_{at} é o momento magnético atômico e N o número de átomos magnéticos na partícula, podemos estudar o que chamamos superparamagnetismo, termo introduzido por Bean e Livingston [12] como uma analogia ao paramagnetismo, que ficará mais claro na seção 2.5.1 .

Considerando partículas monodomínio com anisotropia uniaxial, a energia pode ser escrita como [3]:

$$E_B = K_a V \sin^2\theta \quad (2.4)$$

onde θ é o ângulo entre o vetor momento magnético $\vec{\mu}$ e o eixo de fácil magnetização como podemos observar na Figura 2.2.

Cada partícula dessas possuem dois estados de mínima energia separados por uma barreira de energia ΔE_B dada pelo produto da densidade de energia de anisotropia K_a e pelo volume V da partícula (Fig.2.3), onde temos que o tempo médio para reverter o momento magnético de um mínimo para outro chamamos de tempo de relaxação τ . Este tempo τ poderá ser muito maior que o tempo característico de uma medida, neste caso percebemos que a partícula permanece bloqueada em um dos dois mínimos locais de energia, assim dizemos que a partícula está no estado bloqueado. Porém, se o tempo τ for menor que o tempo desta

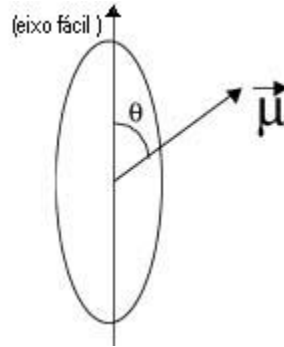


Figura 2.2: Partícula magnética com o eixo de fácil magnetização bem definido.

medida, a partícula “saltará” de um mínimo local para outro por diversas vezes durante uma mesma medida, logo a partícula se encontrará no estado superparamagnético. Desta forma, utilizando do argumento que em qualquer material ocorrem flutuações de energia térmica em escalas microscópicas da ordem de $k_B T$ e se $k_B T \ll \Delta E_B$ a partícula permanecerá bloqueada em um mínimo local, como já foi citado, e estará portanto no estado bloqueado. No entanto, se $k_B T \gg \Delta E_B$ (partículas em altas temperaturas ou em volumes pequenos) a partícula estará no estado superparamagnético.

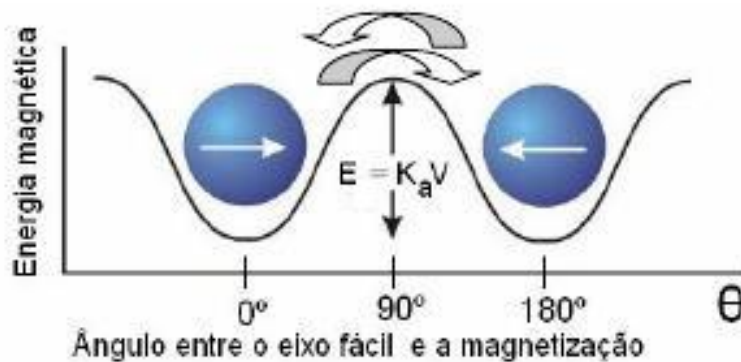


Figura 2.3: Barreira de energia que o momento magnético deve ultrapassar para sofrer a reversão.

Logo, nesses sistemas o comportamento magnético observado depende do valor de um tempo típico de medição τ_m de uma técnica experimental de medida em relação ao tempo de relaxação τ . Porém, devido as flutuações de energia térmica, existe uma temperatura que separa esses dois regimes, regime bloqueado para o regime superparamagnético, que

chamamos de temperatura de bloqueio T_B que também depende deste tempo característico de medida τ_m , onde podemos fazer a relação que, a temperatura de bloqueio T_B definida por aquela que $\tau_m = \tau$, está relacionada com a barreira de energia que poderá aumentar se aumentarmos o tamanho das partículas, por outro lado, se fixarmos o tamanho das partículas, T_B diminuirá com o aumento do tempo característico da medida τ_m .

Por exemplo, podemos destacar alguns tempos característicos de medidas, para medidas magnéticas convencionais, para simplificar, consideramos que esse tempo seja $\tau_m = 100s$, já para o caso de Espectroscopia Mössbauer este tempo será da ordem de $10^{-8}s$, de forma que podemos obter resultados diferentes para os diferentes tipos de medidas, a partícula que poderá encontrar-se no regime bloqueado em medidas de Espectroscopia Mössbauer poderá ser superparamagnética em medidas de magnetização convencionais.

Desta forma, para determinar o tipo de comportamento magnético das partículas, calcularemos o valor aproximado do diâmetro crítico para partículas superparamagnéticas diante das expressões que veremos em seguida.

O tempo de relaxação é dado por uma equação da forma:

$$\tau = \tau_0 + \exp\left(\frac{E_B}{k_B T}\right) \quad (2.5)$$

conhecida pela Lei de de Néel-Arrhenius.

Se definirmos um volume crítico V_c a uma certa temperatura constante (esta podendo ser a temperatura ambiente) T_0 e fazendo $\tau_m = \tau$, temos:

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{K_a V_c}{k_B T_0} = \left\{ \begin{array}{c} \ln 10^2 \\ \dots \\ \ln 10^{-8} \end{array} \right\} \quad (2.6)$$

Valores dos quais depende do tipo de medida, porém neste caso faremos para $\tau_m = 100s$, logo tem-se que:

$$V_c = \frac{25k_B T}{K_a} \quad (2.7)$$

Porém, para encontrar a temperatura de bloqueio T_B fixamos o volume a um certo volume V qualquer e ainda utilizando que $\tau_m = \tau$, podemos fazer um cálculo análogo a partir da equação (2.6) e admitindo que $\tau_m = 100s$, chegaremos a expressão:

$$T_B = \frac{K_a V}{25k_B} \quad (2.8)$$

Dos resultados obtidos das equações (2.7) e (2.8) podemos citar alguns aspectos importantes. Começando pela equação anterior (2.8) observamos que, a temperatura de bloqueio é diretamente proporcional a constante de anisotropia e ao volume da partícula, de maneira que, quanto maior a partícula for, maior será a sua temperatura de bloqueio, o que significa dizer que, o estado superparamagnético será a uma temperatura mais elevada para partículas maiores. Da mesma forma, podemos tirar as conclusões dada pela equação (2.7), onde o volume crítico para o superparamagnetismo é diretamente proporcional a temperatura, de maneira que, para que essas partículas sejam superparamagnéticas a altas temperaturas será necessário que essas partículas sejam maior que o volume crítico.

Estes resultados estão esquematizados na Figura 2.4 , onde temos a dependência da temperatura com o tempo de relaxação τ para partículas esféricas de ferro. A figura também mostra a relação de dependência com o diâmetro crítico D_p . A partir do gráfico vimos que, se fixarmos o diâmetro da partícula de Fe em 16nm, encontramos que a temperatura correspondente a esse diâmetro é em $T = 293K$ seguindo a equação (2.7) no ponto onde $\tau = 100s$, desta forma, $T = 293K$ será portanto, a temperatura de bloqueio T_B . Por outro lado, fazendo o processo inverso, fixando agora a temperatura em 293K podemos ver o diâmetro em função da temperatura e observar que este diâmetro se encontra em $D_p = 16nm$, desta forma, torna-se mais claro o comportamento de transição do regime bloqueado para o

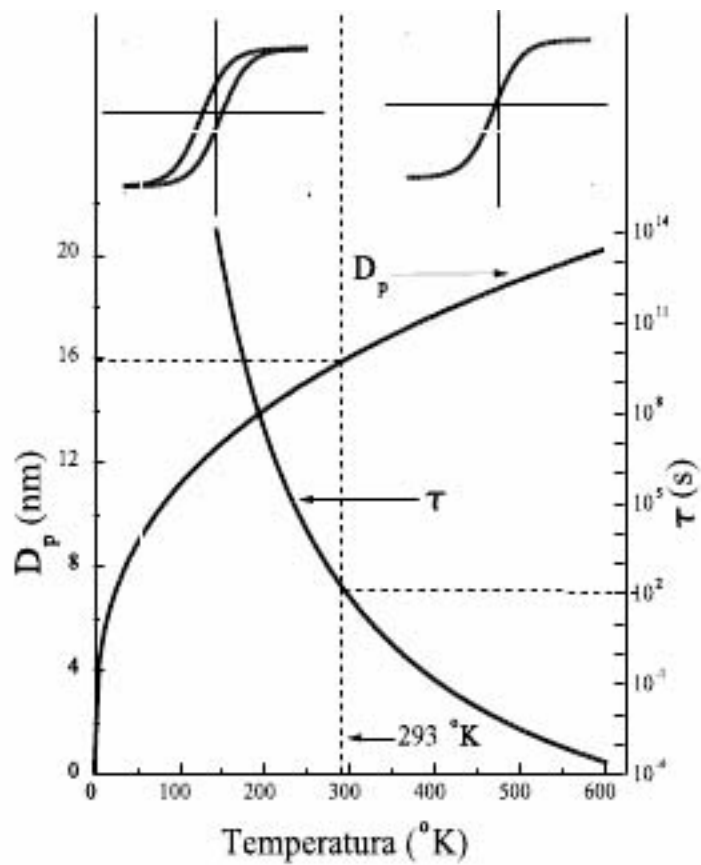


Figura 2.4: Dependência com a temperatura do tempo de relaxação τ para partículas esféricas de ferro e do diâmetro crítico D_p de partículas esféricas de Fe

regime superparamagnético. Onde, observamos que a baixas temperaturas ($T < 293K$) a escala temporal τ torna-se cada vez maior, de modo que, seja muito maior que o tempo característico de qualquer medida, assim estando portanto no regime bloqueado, uma vez que, a energia térmica não é suficiente para que a partícula ultrapasse a barreira de energia ΔE_B .

Porém, para altas temperaturas, o tempo de relaxação τ vai para valores cada vez menores que o torna menor que um tempo característico de uma medida, portanto, tendo que os momentos magnéticos podem “saltar” de um mínimo para outro várias vezes durante uma única medida, e assim o sistema se encontrará em um regime superparamagnético.

Daí temos que, quando estamos em algum regime, como por exemplo, o regime bloqueado, o regime superparamagnético desaparecerá. Supondo agora um sistema de partículas uniaxiais que esteja em um estado de magnetização inicial M_i depois de ser submetida a um campo, porém quando este campo for desligado em um tempo $t = 0$ as partículas começaram a reverter os seus momentos magnéticos, de modo que a magnetização do sistema tende a diminuir e proporcional a essa redução da magnetização é que temos o fator de Boltzmann $\exp\left(\frac{K_a V}{K_B T}\right)$, portanto podemos escrever essa variação temporal da magnetização é como [3]:

$$-\frac{dM}{dt} = \frac{1}{\tau_0} M \exp\left(\frac{-K_a V}{K_B T}\right) = \frac{M}{\tau} \quad (2.9)$$

Neste caso τ_0 é um fator de frequência tendo valor em torno de $10^{-9} - 10^{-10}s$ [3, 13]. Agora se rearranjarmos os termos da equação (2.9) encontraremos como a magnetização remanente M_r diminui com o tempo.

$$\int_{M_i}^{M_r} \frac{dM}{M} = - \int_0^t \frac{dt'}{\tau}$$

Integrando:

$$M_r = M_i \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.10)$$

Agora podemos entender τ como o tempo necessário para que a magnetização de remanência M_r diminua de $(1/e)$ de seu valor inicial.

2.5.1 Conjunto de partículas e a função de Langevin

Vamos considerar partículas monodomínios com anisotropia desprezível e cada partícula com momento magnético μ . Fazendo o tratamento estatístico para este sistema, usaremos a mesma formulação para o paramagnetismo clássico, com a diferença que o momento magnético terá valores muito maiores. Estando os momentos magnéticos acoplados fortemente durante uma rotação do momento magnético total μ conhecido como rotação coerente e considerando que o momento magnético de cada átomo dentro da partícula está acoplado ferromagneticamente, podemos tratar o momento magnético μ como um vetor clássico. Agora, estando este sistema a uma temperatura T onde todas as partículas se encontraram no regime superparamagnético e submetendo-as a um campo magnético H que de alguma maneira entrará em equilíbrio térmico, temos então, uma distribuição de Boltzmann dos momentos magnéticos μ com relação ao campo H de forma análoga ao paramagnetismo. Assim, a energia da partícula nessas condições será [3]:

$$E_p = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\mu H \cos\theta \quad (2.11)$$

O número de momento magnético entre θ e $\theta + d\theta$ é proporcional ao ângulo sólido dA multiplicado pelo fator de Boltzmann, assim:

$$dn = K dA \exp\left(-\frac{E_p}{k_B T}\right)$$

$$dn = 2\pi K \exp\left[\frac{(\mu H \cos\theta)}{k_B T}\right] \sin\theta d\theta \quad (2.12)$$

onde K é um fator de proporcionalidade, determinado pela condição:

$$\int_0^n dn = n$$

E tendo:

$$a = \frac{\mu H}{k_B T}$$

Logo, ficamos com:

$$2\pi K \int_0^\pi \exp(a \cos\theta) \sin\theta \, d\theta = n \quad (2.13)$$

Para obtermos a magnetização total M , basta multiplicarmos o número de momentos magnético dn pela contribuição $\mu \cos\theta$ e integrar sobre o número total de momentos, dessa forma temos que:

$$M = \int_0^n \mu \cos\theta \, dn \quad (2.14)$$

$$\begin{aligned} M &= 2\pi K \mu \int_0^\pi \exp(a \cos\theta) \sin\theta \cos\theta \, d\theta \\ &= \frac{n\mu \int_0^\pi \exp(a \cos\theta) \sin\theta \cos\theta \, d\theta}{\int_0^\pi \exp(a \cos\theta) \sin\theta \, d\theta} \end{aligned} \quad (2.15)$$

$$M = n\mu \left(\coth a - \frac{1}{a} \right) \quad (2.16)$$

Onde, quando todos os momentos magnéticos tiverem completamente alinhados com o campo, teremos o valor máximo que $n\mu$ pode ter. Essa magnetização é a chamada magnetização de saturação M_0 , logo temos que:

$$M = M_0 \left(\coth a - \frac{1}{a} \right)$$

Fazendo a substituição do valor de a temos:

$$\frac{M}{M_0} = \coth\left(\frac{\mu H}{K_B T}\right) - \frac{K_B T}{\mu H} = L\left(\frac{\mu H}{K_B T}\right) \quad (2.17)$$

onde L é a conhecida função de Langevin. E a partir desta equação vimos que fica relativamente fácil analisar se o sistema está no regime superparamagnético ou não. Se fizéssemos uma medida de magnetização *versus* campo magnético a diversas temperaturas e construíssemos o gráfico de M/M_0 *vs* H/T , e se essas curvas convergirem a uma única curva (curva de Langevin), o sistema estaria em regime superparamagnético perfeito. Não ocorrendo isso, podemos inferir que os desvios da lei de Langevin estará relacionada com partículas que ainda aparecem bloqueadas no sistema, ou anisotropia relativamente alta, ou ainda a interação entre partículas. Assim, o motivo principal de um bom ajuste a uma curva experimental depende do conhecimento da distribuição de tamanho de partículas.

Se considerarmos que as partículas possuem uma forma esférica, e se conhecemos a distribuição de tamanho de partículas $f(\mu)$, a magnetização macroscópica será dada por [14, 15]:

$$M(H, T) = \int_0^\infty \mu L\left(\frac{\mu H}{K_B T}\right) f(\mu) d\mu \quad (2.18)$$

Porém, para aplicarmos esta equação 2.18 é necessário que façamos uso de uma distribuição apropriada. Para o caso de sistemas granulares as observação de medidas de microscopia eletrônica de transmissão indicam que essa função de distribuição é do tipo log-normal dada por:

$$f(\mu) = \frac{N}{\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{\ln^2(\mu/\mu_0)}{2\sigma^2}\right] \quad (2.19)$$

Sendo $N = \int f(\mu) d\mu$ e $M_s = \int \mu f(\mu) d\mu = N \langle \mu \rangle$ a definição de magnetização de saturação do sistema em termos do momento magnético médio da distribuição $\langle \mu \rangle$ e do número N de partículas por unidade de volume da amostra. Lembrando que $\mu = M_s V$, torna-se explicitamente clara a importante dependência do momento magnético com o vo-

lume da partícula. Evidentemente, a distribuição de volumes do sistema é um importante parâmetro para o estudo do comportamento magnético de um conjunto de partículas superparamagnéticas.

Em geral, a distribuição de partículas é ajustada da seguinte forma:

$$f(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sigma d} \exp \left[-\frac{[\ln(d) - \ln(d_0)]^2}{2\sigma^2} \right] \quad (2.20)$$

na qual d_0 é o diâmetro da meia altura de partículas da distribuição com um desvio σ .

2.6 Modelo de Stoner-Wohlfarth

O primeiro modelo utilizado para descrever o magnetismo de pequenas partículas e que até hoje continua sendo utilizado foi desenvolvido por Stoner e Wohlfarth (1948) [16]. Este modelo corresponde uma abordagem mais simples, onde é desprezado o termo de troca na função da energia total. Uma das teorias mais elementares e conhecidas para o estudo de pequenas partículas magnéticas considerada monodomínio, com anisotropia uniaxial e com a forma de elipsóides alongados.

2.6.1 Descrição do Modelo do Stoner-Wohlfarth

Será considerada uma partícula monodomínio com eixo de fácil magnetização na direção z , com magnetização homogênea e na forma de um elipsóide alongado. Na presença de um campo magnético \vec{H} formando um ângulo θ com a direção da magnetização \vec{M} , e um ângulo ψ com a direção do eixo de fácil magnetização, onde podemos ver pela Figura 2.5 que \vec{H} está no plano yz e \vec{M} se encontra fora deste plano, desta maneira podemos escrever a seguinte expressão para a energia [17]:

$$E_B = K_a V \sin^2\theta - \mu_0 M_s H (\cos\theta \cos\psi + \sin\theta \sin\psi \cos\varphi) \quad (2.21)$$

sendo K_a a constante de anisotropia, V o volume da partícula, M_s a magnetização de saturação e φ o ângulo da projeção de \vec{M} com o eixo y . Admitindo $H = 0$ teríamos ape-

nas a magnetização apontando para o eixo da anisotropia, porém se tivermos um campo magnético não-nulo, a magnetização girará para $\varphi = 0^\circ$ de modo que, teremos uma configuração planar. E chegando na expressão:

$$E_B = K_a V \sin^2\theta - \mu_0 M_s H(\cos\theta \cos\psi + \sin\theta \sin\psi)$$

$$E_B = K_a V \sin^2\theta - \mu_0 M_s H(\cos(\psi - \theta)) \quad (2.22)$$

Onde o primeiro termo desta equação está relacionada a energia magnetocristalina e o segundo termo correspondendo a energia Zeeman devido a interação do momento com o campo magnético. Como forma de obter a magnetização *versus* campo magnético para cada valor de θ , minimizaremos a energia em função de θ . Ao somarmos sobre todos os ângulos, obtemos a curva de histerese que tem (a $T = 0$ K) uma remanência magnética de $\frac{1}{2}M_s$ e uma coercividade $H_c = 0,48h$, onde este h será o campo magnético reduzido dado por:

$$h = \frac{H}{H_a} = \frac{\mu_0 H M_s}{2K_a V}$$

A curva apresentada no modelo de Stoner-Wohlfarth (Figura 2.6) está normalizada pela magnetização de saturação, onde chamamos de magnetização reduzida (M/M_s).

Com o intuito de minimizar a energia, calculamos $\frac{\partial E(\theta)}{\partial \theta} = 0$:

$$2 K_a V \sin\theta \cos\theta - \mu_0 M_s H(\sin(\psi - \theta)) = 0 \quad (2.23)$$

$$\sin 2\theta = -\frac{\mu_0 M_s H}{K_a V} \sin(\theta - \psi) \quad (2.24)$$

E é desta forma que encontramos o ponto de equilíbrio da magnetização, através da segunda derivada achamos os pontos de máximo, mínimo e os pontos de inflexão. No caso mais simples, no qual o campo magnético é aplicado ao longo do eixo de anisotropia, ou seja,

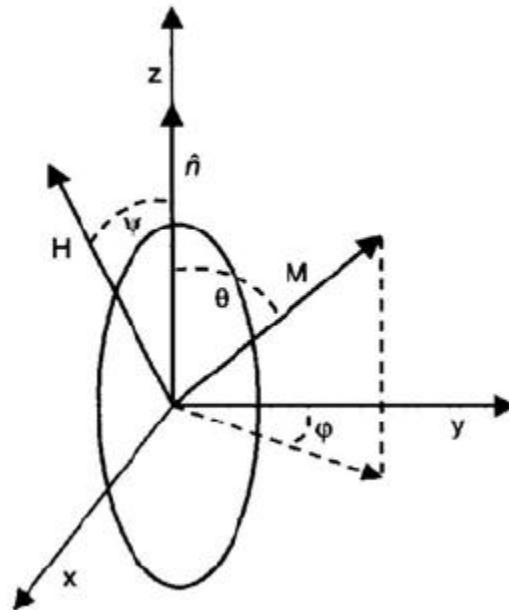


Figura 2.5: Partícula monodomínio elipsoidal em um campo magnético H , mostrando os ângulos relevantes entre o campo, o eixo de anisotropia e a magnetização [17].

em ($\psi = 0$) teremos dois mínimos no gráfico da energia total *versus* ângulo, para campos menores que:

$$H_k = \frac{2K_a V}{\mu_0 M_s} \quad (2.25)$$

Admitindo um campo magnético com a mesma magnitude de H_k ele apenas será suficiente para girar a magnetização, e sendo portanto, igual ao campo coercivo, esquematizado na Figura 2.7. E assim, diante do que foi visto podemos dizer que, no modelo Stoner-Wohlfarth, os momentos magnéticos atômicos rotacionam de forma homogênea ou coerente sob aplicação de um campo magnético H , de tal modo que, os momentos locais permanecem paralelos durante a rotação.

2.7 Interações Magnéticas

A partir deste momento faremos uma análise de como as partículas se comportarão quando um campo magnético é aplicado a elas, assim como também, qual será a configuração

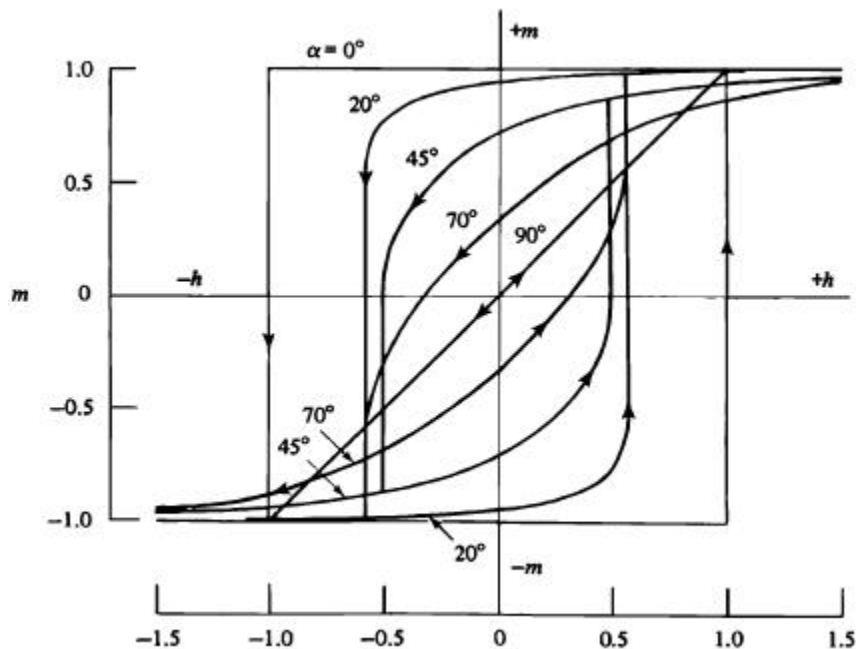


Figura 2.6: Curvas de histerese da magnetização reduzida (M/M_s) e de elipsóides homoganeamente magnetizados, versus campo magnético reduzido, para diferentes ângulos θ (α na figura), no modelo Stoner-Wohlfarth (Cullity(1972)).

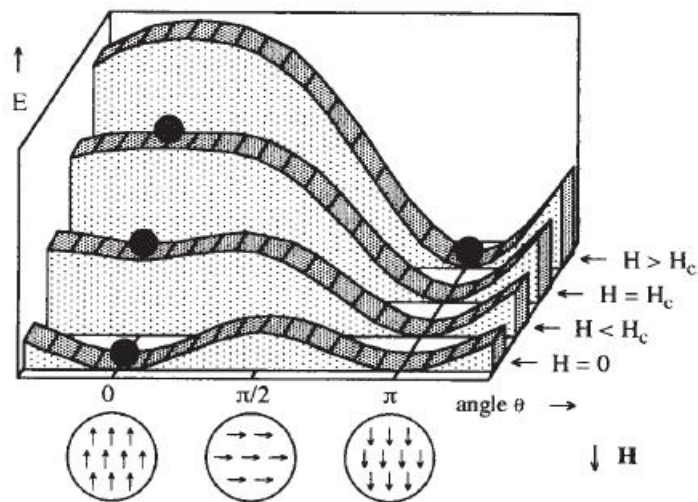


Figura 2.7: Energia de uma partícula magnética monodomínio com anisotropia em presença de um campo H aplicado, em função do ângulo θ do campo com o eixo de anisotropia, para diferentes valores do campo. Note a mudança da forma da curva em função da intensidade de H [17].

após a remoção deste campo. Já foi visto que, as partículas uniaxiais possuem dois estados de magnetização equivalentes, sendo esses estados opostos. Primeiramente, adotando a situação

que as partículas estarão no estado desmagnetizados e submetido a um campo magnético nulo, essas partículas possuirão dois estados de mínima energia equivalentes, o que dará uma probabilidade de $1/2$ para encontrar a partícula em um desses estados, uma vez que, a direção de magnetização dessas partículas é dada apenas pelo eixo de anisotropia e que o efeito que o campo magnético seria determinar qual orientação que essas partículas iriam ter.

Se agora considerarmos a aplicação de um campo magnético h_0 ao longo de uma direção, algumas partículas se alinharão na mesma direção deste campo aplicado h_0 e ao remover este campo algumas partículas ficarão em um novo estado, assim a medida de remanência M_r demonstra essa nova configuração que as partículas irão ter.

Da mesma forma, se aplicarmos um campo magnético oposto a h_0 , algumas partículas reverterão o seu estado inicial, e como no estado desmagnetização a probabilidade de encontrar uma partícula em um dos dois estados era igualmente prováveis, teremos que o número de partículas invertidas será a mesma para um campo magnético h_0 positivo e para o campo magnético negativo, o que podemos observar pela simetria do ciclo de histerese de cada partícula, como veremos nas seções seguintes.

2.7.1 Como obter curvas $M_r(H)$ e $M_d(H)$

As curvas das quais iremos estudar adiante são de grande importância para a investigação de materiais particulados, que são utilizados como mídia de gravação magnética. Para a obtenção dessas curvas as medidas são realizadas no intervalo de $-H_{max} < H < H_{max}$.

A remanência isotérmica $M_r(H_i)$ é obtida a partir de um estado inicialmente desmagnetizado da amostra, ou seja, magnetização nula. Logo após esta medida um campo magnético H_i será aplicado e medido a sua magnetização, subsequente a esta medida é removido o campo magnético e medido a remanência correspondente ao campo anteriormente aplicado H_i , repetindo este mesmo processo para valores crescentes de H_i , lembrando que H_i é um campo magnético de intensidade positiva, iremos repetir a medida até chegarmos a saturação do sistema. E desta forma, obtêm-se os valores de $M_r(H_i)$ que ao graficarmos estes valores

versus campo magnético H_i chegaremos a curva $M_r(H_i)$.

Depois de termos chegado ao valor máximo do campo, faremos medidas análogas as anteriores, porém esta medida vai de valores do campo magnético máximo até chegarmos no caso de campo nulo. Este tipo de medida nos dará o segundo braço da curva de histerese e são chamadas de remanência desmagnetizantes.

A remanência desmagnetizantes $M_d(H_i)$ é obtida a partir do estado saturado do sistema, onde aplicaremos o campo magnético H_i , que agora terá uma intensidade negativa, mediremos a magnetização e subsequente removeremos este campo medindo a remanência desmagnetizante referente ao campo que estava aplicado, é aplicado um campo inverso e maior e medida a magnetização, logo após removendo o campo e medindo a remanência desmagnetizante relacionada a este segundo campo, e repetindo este processo para intensidades crescentes de H_i chegaremos a saturação do sistema no sentido contrário ao original.

Após chegarmos ao campo máximo inverso, são realizadas medidas análogas aos processos acima para a construção do terceiro e quarto braço da curva de histerese, indo agora do campo magnético nulo chegando até o campo máximo e assim sucessivamente.

2.7.2 Gráficos de δM

Através das curvas de δM , podemos ter informações quanto as interações dominantes em um sistema magnético. Como foi visto na seção anterior, é possível obtermos as curvas $M_r(H_i)$ e $M_d(H_i)$.

Previsto por Wohlfarth em 1958 [18], existe uma relação entre a remanência isotérmica $M_r(H_i)$ e a remanência desmagnetizante $M_d(H_i)$ para um sistema de partículas monodômios uniaxiais não-interagentes. Esta relação é dada por:

$$M_d(M_r) = M_R - 2M_r \quad (2.26)$$

onde para esta equação as curvas de $M_r(H_i)$ e $M_d(H_i)$ foram parametrizadas pelo campo magnético H_i , e chamando de M_R a remanência obtida após a saturação do sistema.

É importante que tenhamos partículas monodomínio uniaxiais para que a relação 2.26 seja validada, uma vez que esta equação só considera a existência de dois mínimos de energia e que exista uma magnetização oposta para cada partícula. Torna-se imprescindível que essas partículas também não sejam interagentes, pois exploramos a simetria dos ciclos, fato que não será possível se as partículas forem interagentes.

Nestas situações, Henkel mostrou que a variação das medidas experimentais de $M_r(H_i)$ com $M_d(H_i)$ mostrava gráficos com curvaturas tanto positivas quanto negativas. Este gráfico, onde as partículas são desmagnetizadas pela aplicação de um campo magnético invertido, é apresentado por uma reta com coeficiente angular igual a -2 dado conforme a equação 2.26. Porém alguns desvios possam ocorrer, sendo deste modo interpretado como a existência de interações entre as partículas magnéticas, que como já falamos, não é considerada pela relação de Wohlfarth.

Com o intuito de representar esses desvios mostrando a presença de interação em sistemas de pequenas partículas magnéticas, é construído a curva δM [19], advindo também da relação de Wohlfarth, temos:

$$\delta M = M_d(H_i) - (M_R - 2M_r(H_i)) \quad (2.27)$$

Fazendo a análise temos que, quando para $\delta M > 0$, ou seja, $M_d(H_i) > M_R - 2M_r(H_i)$ as interações dominantes deste sistema são chamadas de “magnetizantes”, porém para quando $\delta M < 0$, ou seja, $M_d(H_i) < M_R - 2M_r(H_i)$ as interações dominantes neste caso são chamadas de “desmagnetizantes”, e para finalizar, tendo valores de $\delta M = 0$, temos uma situação onde as partículas são não interagentes.

Na figura 2.8 temos uma curva δM em função do campo, mostrando as regiões onde as interações dominantes são magnetizantes (valores menores de H) e desmagnetizantes (altos valores de H).

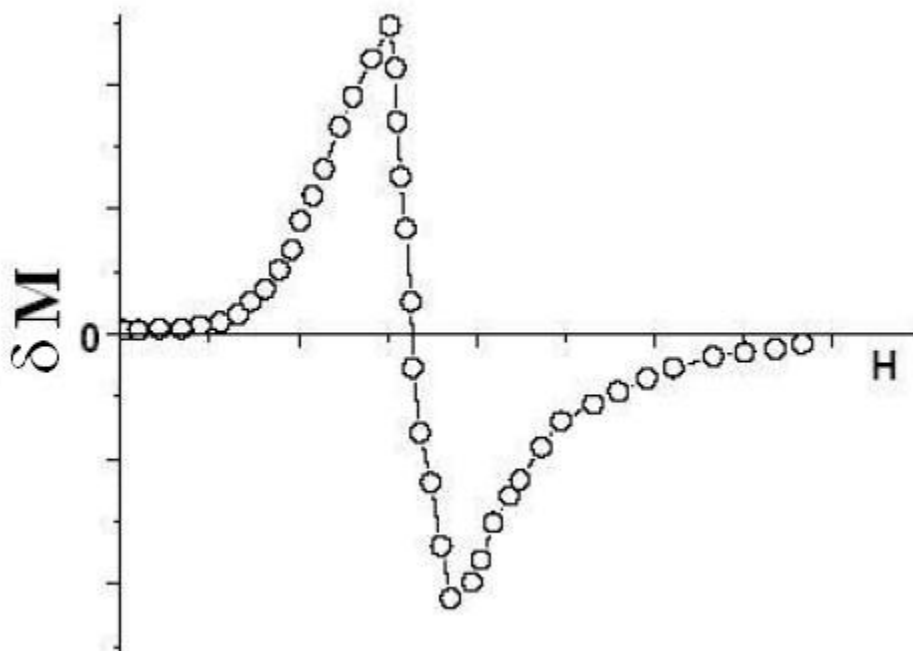


Figura 2.8: Comportamento de δM em função de H .

2.8 Propriedades da Maguemita ($\gamma - Fe_2O_3$)

A maguemita tem a célula unitária cúbica simples com o valor para o parâmetro de rede a igual a 0,834nm. Ela é ferrimagnética a temperatura ambiente. A temperatura de Curie T_c é medida com dificuldade devido a maguemita se transformar em hematita a temperaturas em torno de 700 - 800K [20]. Porém tem sido estimada entre 820K e 986K [21].

A estrutura magnética consiste em duas sub-redes correspondente ao Fe localizado no sitio tetrahedral (A) e no sitio octahedral (B) [22]. O momento atômico dentro de cada sub-rede são paralelos, mas as duas sub-redes são antiparalela. Partículas com tamanhos $< 10\text{nm}$ são superparamagnéticas a temperatura ambiente [23]. Tendo a constante de anisotropia de $4,7 \times 10^4 \text{erg/cm}^3$ [24].

Os efeitos de superfície influenciam nas propriedades magnéticas das partículas de maguemita. A magnetização de saturação decresce linearmente com o aumento da área da superfície [25].

Diversas são as técnicas utilizadas como método para a preparação do nanocompósito $(\gamma - Fe_2O_3)_x Ag_{100-x}$ tais como: moagem mecânica [26], micela reversa [27], Reação por Coordenação Iônica [28] entre outras técnicas, porém a técnica que utilizaremos neste trabalho é o método de Reação por Coordenação Iônica modificado do qual falaremos em detalhes na seção 3.2.

As nanopartículas de maguemita são interessantes em muitas áreas da ciência e tecnologia. Elas podem ser usadas com diversas aplicações na biomedicina, na refrigeração magnética, sensores, catálise, entre outros, [29, 30]. Desta forma, controlar as propriedades destes sistemas nanométricos, tais como o tamanho das partículas, a concentração de cada fase, torna importante para as diversas aplicações desse sistema.

Esse nanocompósito $(\gamma - Fe_2O_3)_x Ag_{100-x}$ apresentam propriedades características, tais como, superparamagnetismo, interações interpartículas, efeitos de superfície [31], propriedades de transporte como: magnetoresistência [24].

Algumas dessas propriedades serão estudadas neste trabalho.

Capítulo 3

Procedimento Experimental

3.1 Introdução

Neste capítulo iremos descrever os procedimentos utilizado para a síntese de duas séries de nanocompósito : $(\gamma - Fe_2O_3)_x Ag_{100-x}$ ($25 \leq x \leq 42$) e $(\gamma - Fe_2O_3)_x Ag_{100-x}$ ($42 \leq x \leq 96$).

O nanocompósito $(\gamma - Fe_2O_3)_x Ag_{100-x}$ foi preparado pela técnica de Reação por Coordenação Iônica Modificada, onde foi utilizado uma solução de partida a base de quitosana.

Iremos descrever também algumas técnicas de caracterização estrutural e magnéticas que utilizamos para caracterização dessas amostras.

3.2 Produção de Amostras pela técnica de Reação por Coordenação Iônica Modificado (RCI - Modificado)

A técnica de Reação por Coordenação Iônica Modificada (RCI - Modificada) utiliza uma solução com um polímero onde os íons metálicos ligam-se a sua cadeia. Neste caso, usamos o biopolímero chamado quitosana para fazer a solução, uma vez que, possui habilidade para formar complexos com íons de metais de transição.

A quitosana [32] é obtida a partir da desacetilação da quitina por processos de hidrólise básica e composta pelas unidades 2-amino-2-desoxi-D-glicopiranosose e 2-acetamido-2-desoxi-D-glicopiranosose, as quais são unidas por ligações glicosídicas do tipo $\beta(1 \rightarrow 4)$.

A quitosana, além de abundante e de baixo custo, é um ótimo adsorvente de metais

pesados [33], possui capacidade para formar complexos com íons de metais de transição devido à presença de amino-grupos presentes em sua estrutura, como mostra a Figura 3.1.

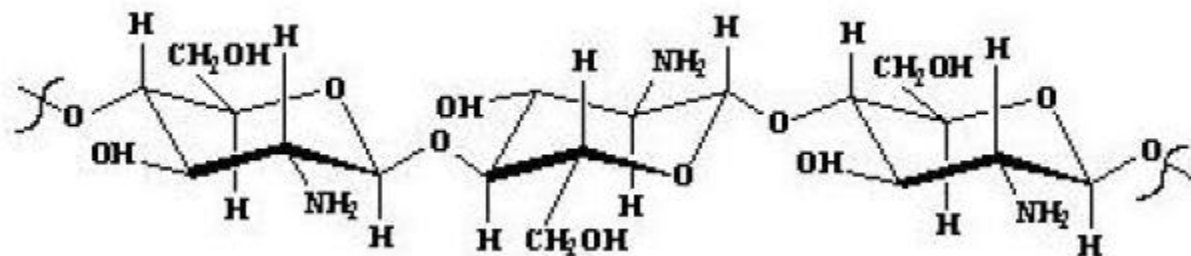


Figura 3.1: Estrutura da Quitosana

Fatores como: cristalinidade, afinidade por água, porcentagem de desacetilação e quantidade de amino-grupos tornam-se importantes em respeito a capacidade de absorção da quitosana. O grau médio de desacetilação é definido como o número de grupos amino em relação aos grupos amida da cadeia polimérica. A determinação deste parâmetro implica na propriedade da quitosana em adsorver maior ou menor concentração de íons metálicos (o grupo amino disponível pode complexar alguns íons metálicos) [34].

Neste trabalho utilizamos a quitosana produzida pela Polymar Indústria e Com. Imp. e Exp. LTDA, seguindo as especificações dada pela tabela 3.1, lembrando que a quitosana foi armazenada a temperatura ambiente de 20 - 30°C, em recipiente fechado e protegido da luz e umidade.

Tabela 3.1: Características específicas da quitosana.

Descrição	Valores
Densidade aparente	0,31g/ml
pH	8,5
Grau de Desacetilização	86,5%

Sabendo que a quitosana é insolúvel em pH neutro e alcalino, dissolvemos a quitosana em meio ácido e em seguida adicionamos os nitratos à solução.

Após este processo, adicionamos à solução o Tween 20, um surfactante que possui em sua estrutura molecular uma região hidrofóbica (cauda), que não apresenta solubilidade em

água e uma região hidrofílica (cabeça) tendo uma solubilidade significativa em água. A adição do Tween é dado em uma concentração específica, onde as moléculas do surfactante passam a se agregar sob forma de micelas. As regiões hidrofóbicas formam núcleos apolar, mantendo afastadas as moléculas de água, as quais irão interagir com a parte externa da micela, formada pela região hidrofílica. Essa concentração específica para a formação das micelas são chamadas de Concentração Micelar Crítica (CMC) que mostraremos na seção seguinte.

Depois de agitada a solução por alguns minutos, os complexos ligantes da quitosana foram reticulados com o Glutardialdeído, deixando a solução em descanso por algumas horas, onde teremos um gel ao final do processo.

Em seguida, o gel foi calcinado e após a queima encontramos um pó que analisaremos as suas propriedades estruturais e magnéticas.

3.2.1 Cálculo para Concentração Micelar Crítica - (CMC)

Para encontrarmos a concentração micelar crítica - CMC do Tween 20, adicionamos o Tween à 20ml de água deionizada, e variamos sua concentração afim de, observar o valor correspondente da concentração do Tween que forma as micelas. Para isso, medimos a tensão superficial, o pH da solução e a temperatura, valores observados na tabela 3.2.

Tabela 3.2: Valores obtidos a partir do Tensiômetro, Phmetro e termômetro para o Tween 20.

Vol solução(ml)	Tensão(mN/m)	PH	Temperatura (°C)
0	42,5	1,00	22,2
0,05	36,7	1,07	22,0
0,10	37,4	1,07	22,4
0,15	37,8	1,03	-
0,20	37,7	1,01	20,1
0,25	38,2	-	-

Procuramos com isso determinar o valor mínimo de tensão superficial, para que assim possamos conseguir formar as micelas. Construímos um gráfico de tensão superficial *versus* concentração do Tween em (g/l) e realmente conseguimos observar um mínimo de tensão

superficial, observe na figura 3.2.

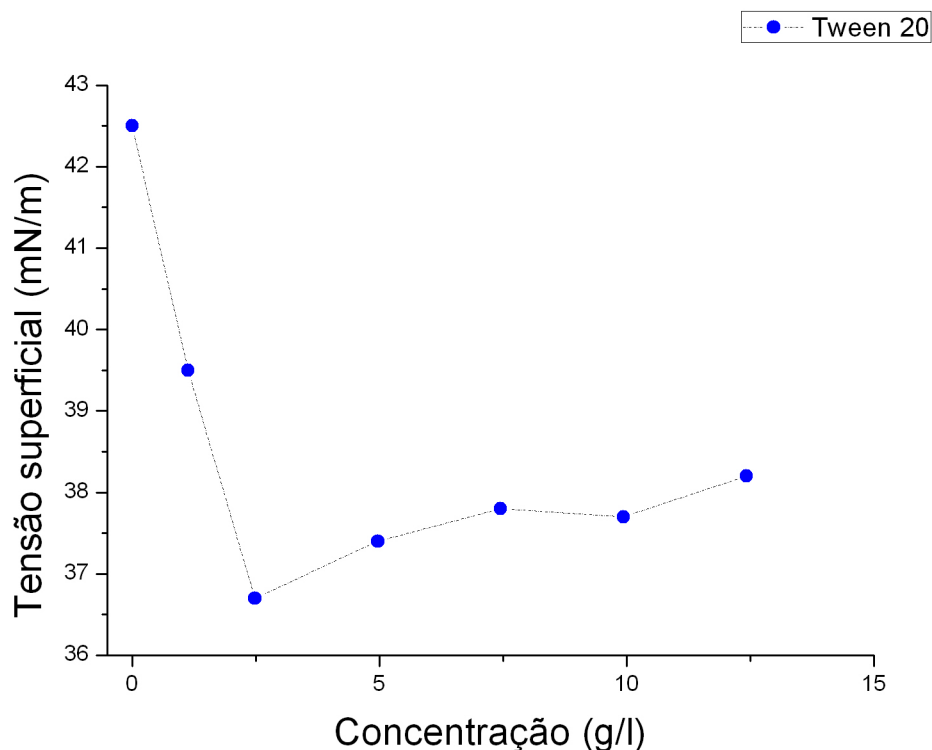


Figura 3.2: Tensão superficial do Tween 20.

Fazendo as devidas transformações, observamos que a concentração do Tween onde existe a formação das micelas é de 0,07ml de Tween 20 para 20ml de água deionizada. Sabemos também que, este é o valor mínimo onde conseguimos formar as micelas, qualquer concentração acima deste valor também iremos conseguir formar as micelas. Lembrando também que neste caso, fizemos um estudo da concentração do Tween em água deionizada e não em solução de quitosana, por esta razão que utilizamos uma concentração um pouco maior do que a prevista neste estudo.

3.2.2 Produção do nanocompósito $(\gamma - Fe_2O_3)_x Ag_{100-x}$

Uma série de amostras do nanocompósito $(\gamma - Fe_2O_3)_x Ag_{100-x}$ foram produzidas utilizando o método RCI - modificado. Na figura 3.3 temos um organograma que mostra as

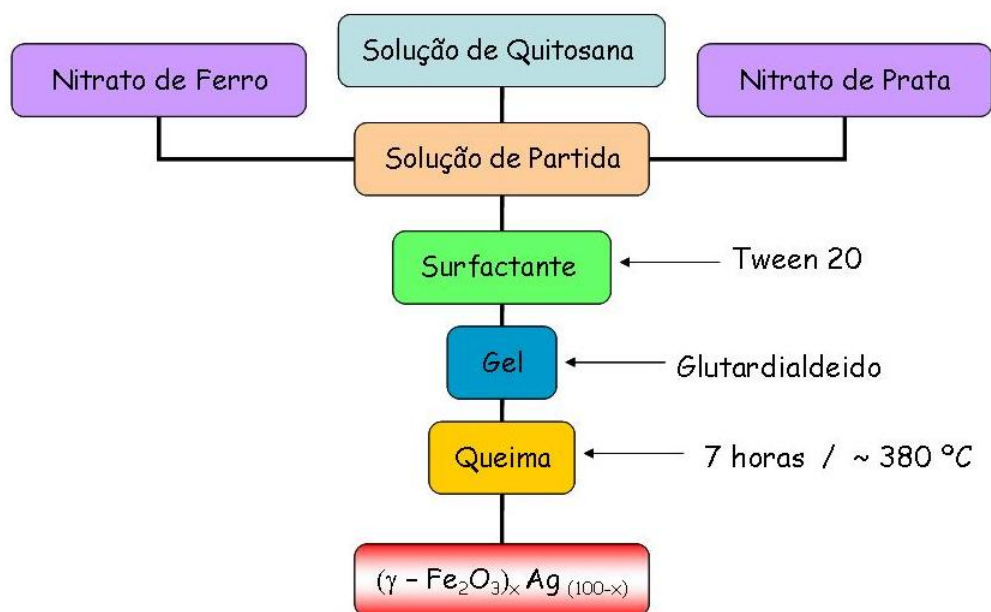


Figura 3.3: Organograma mostrando as etapas do processo de síntese de amostras pelo método (RCI - modificado).

etapas desse processo de síntese. Um exemplo detalhado do processo da preparação de uma das amostras com a concentração $(\gamma - Fe_2O_3)_{31}Ag_{69}$ será mostrado a seguir.

Para a preparação da solução de partida à base do biopolímero quitosana, pegamos um Becker com 100 ml de água deionizada adicionamos 5 ml de Ácido Cítrico Monoidratado ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) sob agitação magnética durante 5 minutos, em seguida adicionamos aos poucos 2g de quitosana e deixamos ainda sob agitação magnética por 24 horas. Passadas as 24 horas, deixamos a solução em descanso por 1 hora para decantar as impurezas que existirem na solução que em seguida serão coadas para que apenas assim a solução esteja pronta para ser usada.

No Becker com a solução de quitosana, adicionamos, no total, 1g dos sais. Sob agitação magnética começamos à adicionar 0,827g do nitrato de ferro ($Fe(NO)_3 \cdot 9H_2O$) agitando por 5 minutos, em seguida adicionamos 0,173g do nitrato de prata ($Ag(NO)_3$) deixando agitar por mais 5 minutos. Desta forma, ficamos com uma solução homogênea, onde temos os complexos ligantes da estrutura da quitosana ligando-se aos íons de ferro.

Depois da solução homogeneizada, adicionamos 0,4 ml, de acordo com a (CMC), do Tween 20 à solução sob agitação magnética por 30 minutos para que as micelas se formem. Em seguida, adicionamos 15ml de Glutardialdeído, sendo este, um reticulante que levará à formação de um gel no processo final após 72 horas de descanso. Durante o tempo de espera a solução ficou em uma capela protegida contra a luz.

Após as 72 horas, o gel foi colocado em uma chapa quente, por 7 horas com a temperatura chegando em torno de $380^\circ C$. Ao final do processo de calcinação, um pó marrom foi encontrado no fundo do Becker, composto por uma mistura de prata já reduzida e um óxido de ferro $(\gamma - Fe_2O_3)$.

Produção do nanocompósito $(\gamma - Fe_2O_3)_x Ag_{100-x}$ ($25 \leq x \leq 42$)

Para essa série feita por três amostras, utilizamos o método descrito acima, onde o único parâmetro mudado no processo de síntese foi quantidade de massa dos nitratos, que foram calculados em relação as massas molares, onde para o nitrato de ferro monoidra-

tado $(Fe(NO)_3 \cdot 9H_2O)$ - $PM = 404.00 \text{ g mol}^{-1}$ e o nitrato de prata $(Ag(NO)_3)$ - $PM = 169.87 \text{ g mol}^{-1}$.

Na tabela 3.3 mostramos as massas em grama utilizadas para a preparação da amostra.

Tabela 3.3: Valores das massas dos nitratos utilizado para a síntese das amostras AM1, AM2 e AM3.

<i>Amostra</i>	Massa(g)	
	$Fe(NO)_3 \cdot 9H_2O$	$Ag(NO)_3$
AM1	1,514	1,486
AM2	0,704	0,296
AM3	2,112	0,888

Produção do nanocompósito $(\gamma - Fe_2O_3)_x Ag_{100-x}$ ($42 \leq x \leq 96$)

Foi feita outra série de amostras com a concentração maior de maguemita $(\gamma - Fe_2O_3)$ pelo método descrito na seção 3.2.2, onde o único parâmetro que foi modificado foram as massas dos nitratos, também calculados em relação as massas molares.

Na tabela 3.4 mostramos as massas em grama utilizadas para a preparação da amostra.

Tabela 3.4: Valores das massas dos nitratos utilizado para a síntese das amostras AMa, AMb AMc, AMd e AMe.

<i>Amostra</i>	Massa(g)	
	$Fe(NO)_3 \cdot 9H_2O$	$Ag(NO)_3$
AMa	2,112	0,888
AMb	1,834	0,166
AMc	1,900	0,100
AMd	1,954	0,046
AMe	1,978	0,022

3.3 Difractometria de Raios - X (DRX)

A caracterização por difratometria de raios-X de pó foi utilizada como a primeira determinação da análise estrutural das amostras após o processo de síntese. Advindo da análise desse tipo de medida é possível através do refinamento dos DRX, que veremos na seção

3.3.1, onde podemos fazer a determinação do tamanho médio da partículas, bem como, a porcentagem de cada fase encontrada na amostra, entre outros aspectos importantes para a análise da estrutura cristalina. Por essa razão a difratometria de raios-X tem sido uma medida importante para a caracterização estrutural.

A medida foi realizadas pelo difratômetro Rigaku MiniFlex II, veja na figura 3.4, com fonte de radiação $CuK\alpha(\lambda = 1,5418\text{\AA})$ obtida por uma diferença de potencial de $30kV$ e uma corrente de $15mA$ e utilizando a varredura $\theta - 2\theta$, em todas as medidas o ângulo de varredura variou entre 25° a 85° com o passo de $0.02^\circ/\text{min}$. Essas medidas foram realizadas no Laboratório de Análises Magnéticas e Ópticas (LAMO_p) do Departamento de Física da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN).



Figura 3.4: Difratômetro Rigaku MiniFlex II.

3.3.1 Refinamento Rietveld

O método Rietveld vem se destacando como um método indispensável na caracterização de materiais cristalinos. Estudos sobre as propriedades estruturais dos materiais magnéticos cristalinos são umas das grandes aplicabilidades desse método. Nos últimos anos, o método

Rietveld tem mostrado como uma ferramenta poderosa na análise quantitativa de diversos parâmetros estruturais de materiais cristalinos.

Alguns aspectos interessantes podem ser tirados a partir do refinamento, como a identificação de fase, análise quantitativa de fase, alguns parâmetros sobre a estrutura cristalina como tamanho médio das partículas, podemos determinar também que tipo de estrutura temos, refinar a célula unitária, mostrando os parâmetros de rede, o grupo espacial, entre outros aspectos importantes para a caracterização estrutural de uma amostra.

A maneira encontrada pelo método para as quantificações é dado por comparação do espectro real de amostra com espectro teórico simulados a partir de uma mistura hipotética das fases, para isso, a comparação é feita ponto a ponto e as diferenças encontradas são ajustadas pelo método dos mínimos quadrados.

Para poder aplicar o método com boa aproximação é importante conhecer a estrutura das fases componentes da amostra analisada.

Uma vez obtido o difratograma, procede-se com o ajuste pelo método Rietveld usando uma aproximação dos mínimos quadrados residual dada pela equação (3.1).

$$Sy = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (3.1)$$

onde y_i é a intensidade observada para o i -ésimo ponto, y_{ci} é a intensidade calculada o i -ésimo ponto e $w_i = \frac{1}{y_i}$.

Neste caso, tentamos minimizar a função Sy dada pela soma sobre todos os pontos do padrão de difração de raios-X e a diferença entre a intensidade observada e a calculada [35].

O Refinamento consiste em aproximar o padrão de difração calculado ao padrão observado, minimizando a diferença entre eles. Quando atingimos um bom ajuste entre os padrões, obtemos valores para o conjunto dos parâmetros refinados que melhor representam a solução para o refinamento, sendo assim, os valores que representam a estrutura do material analisado.

Um espectro de difração de pó de um material cristalino pode ser constituído através

de uma coleção de picos de reflexões individuais, cada qual com uma altura, posição, uma largura, bordas e uma área integrada, que é proporcional à intensidade de Bragg, I_k , em que K representa os índices de Miller, h,k,l de um determinado plano cristalino de uma fase.

A seguir, serão apresentados um conjunto de parâmetros variáveis que são calculados e refinados em relação aos dados do difratogramas utilizando o método Rietveld [36].

- Fator de escala: corresponde à correção de proporcionalidade entre o padrão difratométrico calculado e observado.
- Linha de base (*background*): corrigida a partir de dados do próprio difratograma e da interpolação entre estes pontos. A linha de base é importante por que nos dá informações sobre a presença de fase amorfa na amostra.
- Perfil do pico: Os picos são ajustados utilizando algumas equações analíticas, como no caso da equação Gaussiana, Lorentziana e alguma equação que corrija a assimetria. Essas função irão se modelar para atingir o perfil observado do difratograma.
- Parâmetros da célula: Esses parâmetros são corrigidos pela Lei de Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$), onde o espaçamento d está relacionado aos índices de Miller e, portanto, aos parâmetros de célula ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$).
- Fator de estrutura: os parâmetros variáveis deste fator incluem posições atômicos, fatores de temperatura isotrópicos ou anisotrópicos e o número de ocupação.
- Deslocamento: parâmetros de correção dos deslocamentos devido à fuga do ponto focal da óptica do difratômetro.

Para o refinamento utilizamos um programa desenvolvido por Luca Lutterotti, chamado MAUD (Material Analysis Using Diffraction). Este programa é baseado no método Rietveld, porém não limitado apenas a esse método, onde é possível realizar refinamento de estruturas, análises quantitativa, de tensão, de sítios, entre outras.

3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão - MET

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) possibilita, a partir das imagens de alta resolução, fazer uma análise de alguns parâmetros estruturais, tais como tamanho e a forma das partículas.

As medidas de MET consiste em um feixe de elétrons com um conjunto de lentes magnéticas além de várias bobinas eletromagnéticas de deflexão e abertura localizadas ao longo do caminho do feixe eletrônicos que serão responsáveis para controlar o feixe afim que este atravesse a amostra sofrendo diversos tipos de espalhamento dependendo das características do material. Nesta técnica a imagem de campo claro é formada com elétrons que sofrem pouco desvio, já as de campo escuro são formadas por elétrons difratados pelos planos cristalinos do material.

A medida foi feita pelo um microscópio eletrônico de transmissão fabricado pela FEI, Tecnai20 com:

- Tensão entre 20 e 200 kV
- Emissor LAB6 ou de W
- Suporte alta inclinação até +/-700
- Câmera CCD.
- Lentes de Lorentz
- Módulo EDAX com interface externa de varredura
- Módulo de Tomografia Xplore3D
- Suporte simples com alto ângulo de visão.
- Suporte de dupla inclinação.
- Suporte de aquecimento controlado.

- Resolução de ponto 0.2 nm.
- Resolução de linha 0.1 nm.
- Magnificação entre 20 e 1 milhão de vezes.



Figura 3.5: Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET).

As medidas foram realizadas pelo Laboratório de Microscopia e Microanálise (LAMM) do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE).

Para fazermos a análise das imagens, utilizamos um software de domínio público chamado de ImageJ em Java, desenvolvido por Wayne Rasband no National Institute of Mental Health, USA. Com ele é possível realizar várias tarefas de processamento e análises uma vez que, o programa possui ferramentas de ajuste de brilho e contraste, ferramentas de segmentação e análise, medição de distâncias e ângulos, possibilidade de processar e analisar imagens de uma só vez, entre outros.

3.5 Magnetometria de Amostra Vibrante

O Magnetômetro de Amostra Vibrante usa a Lei de Indução de Faraday para a medida de momento magnético. A medida é realizada quando a amostra é posta para vibrar em um campo magnético externo. Bobinas captadoras são colocadas próximas à amostra de tal maneira que seja possível captar qualquer campo produzido por ela. Este campo induzido se manifesta como uma tensão alternada nos materiais das bobinas captadoras. Esta tensão é proporcional à magnetização da amostra.

Para isso, a amostra é fixada na extremidade de uma haste rígida e o campo pode ser aplicado tanto na direção transversal como na longitudinal na direção de vibração. Na outra extremidade, a haste é fixada a uma membrana de alto-falante responsável pela vibração da amostra, veja na figura 3.6. A parte eletrônica é responsável em filtrar e amplificar o sinal elétrico induzido pela amostra vibrante nas bobinas.

Quando a amostra está vibrando surge um sinal nas bobinas cuja amplitude é proporcional ao momento magnético da amostra, à frequência de vibração e a amplitude de vibração. Portanto, para se obter uma medida do momento magnético é preciso que as dependências com amplitude e frequência de vibração sejam eliminadas. Neste caso, utilizamos o lock-in onde ele é sintonizado na frequência de vibração usando um sinal de referência do controlador de vibração. Assim, ele detecta e registra a voltagem em fase a partir do sinal da bobina na frequência de operação do vibrador. O lock-in é capaz de medir tensões da ordem de nanovolts, além de fazer a filtragem do sinal e eliminar sinais de realimentação e ruídos provenientes da bobina [37].

O Magnetômetro basicamente registra a diferença da indução magnética entre uma região do espaço com uma amostra e outra sem amostra, assim permitindo o cálculo do momento magnético.

As medidas foram realizadas no Laboratório de Magnetismo do Departamento de Física Teórica e Experimental da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

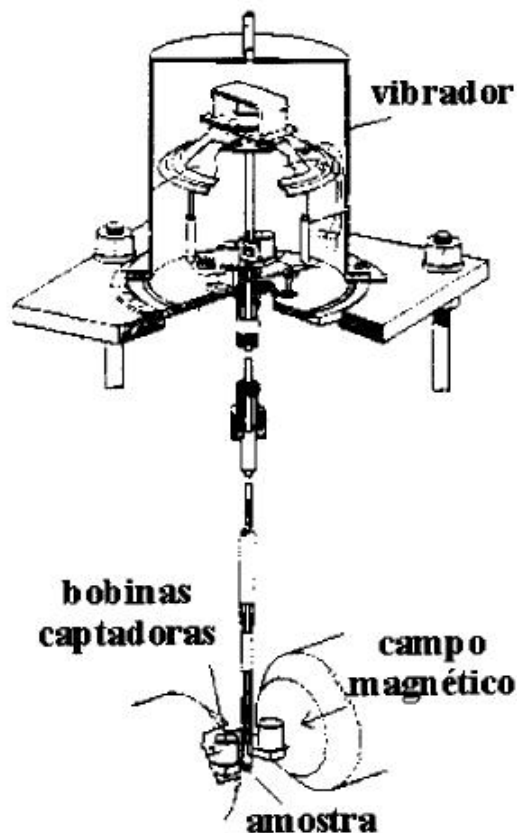


Figura 3.6: Diagrama do magnetômetro de amostra vibrante.

3.6 Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica que permite detectar e medir as interações hiperfinas, ou seja, as interações eletromagnéticas entre as distribuições de carga eletrônicas e as nucleares. Essas interações provocam alterações nos níveis de energia nucleares.

As interações hiperfinas geradas pelos diferentes ambientes das amostras podem ser compensadas através de uma modulação Doppler na energia do fóton gama dada por [38]:

$$E(\nu) = E_0 \left(1 + \frac{v}{c}\right) \quad (3.2)$$

Para que possamos estudar os níveis de energia em diferentes ambientes, movemos a fonte em relação ao absorvedor, ou vice e versa. Com isso, associamos o efeito Doppler ao

deslocamento na energia do raio γ emitido pela fonte, fazendo com que o fóton seja absorvido ressonantemente por um núcleo semelhante no absorvedor. O experimento consiste, portanto em traçar uma curva da radiação transmitida através da fonte em função da velocidade relativa entre a fonte e o absorvedor. Na figura 3.7 podemos ver o esquema da montagem e o espectro típico desta medida.

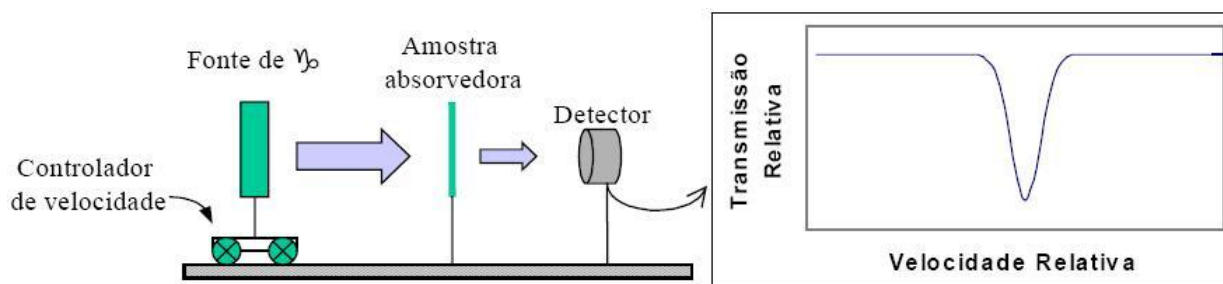


Figura 3.7: Esquema de um arranjo experimental e o espectro típico da medida Mössbauer.

Assim temos que o espectro de Mössbauer é representado pela transmissão relativa em função da velocidade relativa da fonte em relação ao absorvedor (ou raios-X ou próprio raios γ emitido), vindos da absorção nuclear do fóton incidente, que são emitidos em função da velocidade da fonte emissora.

Como as interações hiperfinas deslocam os níveis de energia nuclear, nós podemos retirar informações estruturais e magnéticas sobre a amostra estudada. Temos então três interações hiperfinas que podemos observar diretamente da medida Mössbauer, são eles: deslocamento isomérico, desdobramento quadrupolar e o campo magnético hiperfino.

As densidades de probabilidade para funções de onda eletrônicas podem ter valores não nulos dentro da região nuclear. Se considerarmos este fato e calcularmos as energia para cada estado nuclear e compararmos com cálculos feito considerando-se o núcleos isolados e pontuais, notaremos uma pequena (de ordem hiperfina) diferença entre os valores correspondentes a cada estado. Nos espectros Mössbauer, se temos as amostras emissora e absorvedora ligeiramente diferentes teremos densidades também ligeiramente diferentes, o que provoca um deslocamento no valor da energia em que ocorre a absorção ressonante [39]. Esse deslocamento é conhecido como deslocamento isomérico mostrado na figura 3.8(b).

Temos uma interação quadropolar elétrica quando o momento quadropolo interage com o gradiente do campo elétrico local de forma a provocar um desdobramento de níveis de energia. A interação quadropolar levanta parcialmente a degenerescência do estado excitado em duas linhas e os autovalores de energia desta interação são quadráticos em relação aos valores de m_I (projeção do momento angular de spin do núcleo na direção de quantização), que podem ser vista no espectro Mössbauer como um dubleto, veja na figura 3.8(c). A fonte radioativa é confeccionada com átomos emissores em ambiente com gradiente de campo elétrico e campo magnético nulos, de modo que toda mudança da energia do fóton de 14,4 keV venha do efeito Doppler [40].

A última interação é a magnética, dada pela interação entre o momento magnético do núcleo e o campo magnético hiperfino, conhecida como interação Zeeman nuclear. O desdobramento Zeeman dos estados excitado e fundamental exhibe seis linhas espectrais para o $\alpha - Fe$ (sexteto) como mostra a figura 3.8(d), devido à transição ser do tipo dipolar elétrica ($\Delta m_I = 0 \pm 1$) [40].

As medidas realizadas de espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe com fonte radioativa comercial de ^{57}Co foram realizadas no Laboratório de Efeito Mössbauer do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF.

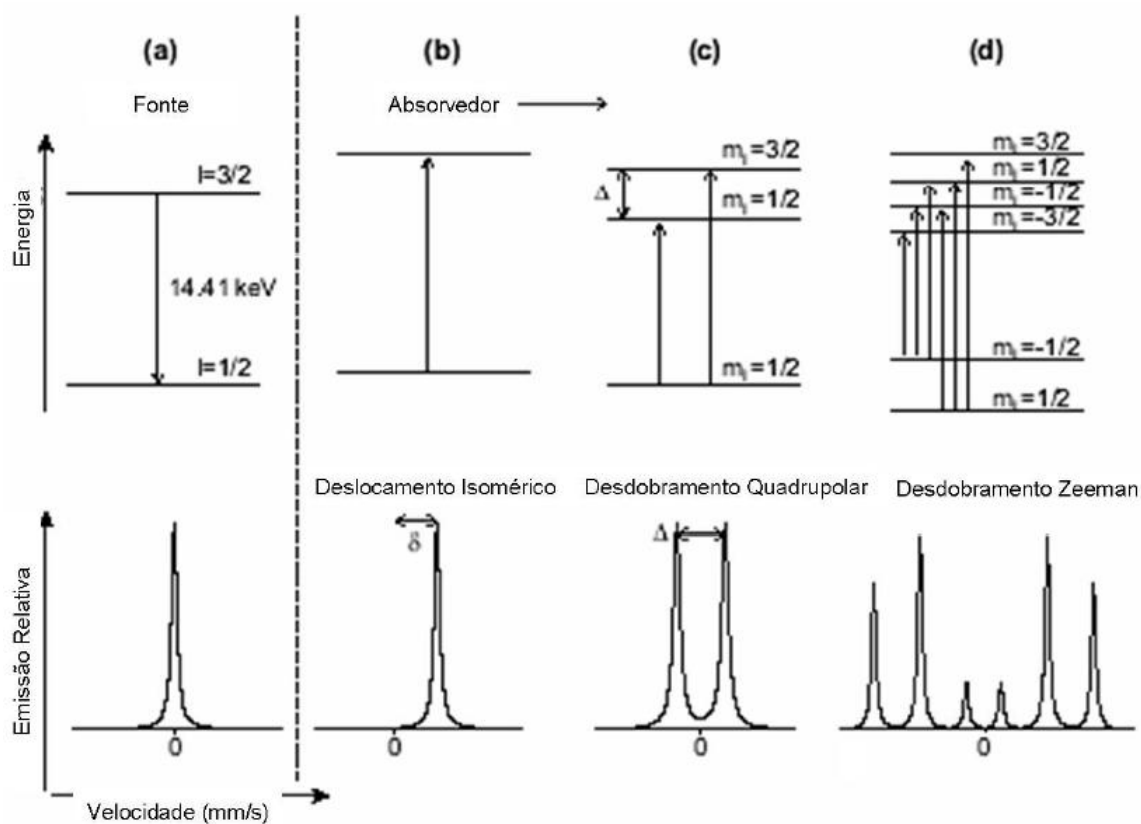


Figura 3.8: Figura esquemática dos níveis de energia do núcleo de ^{57}Fe da fonte (a) e para o absorvedor em três situações distintas: (b) espectro do deslocamento isomérico, (c) espectro de interação quadrupolar elétrica e (d) espectro relacionado ao efeito Zeeman nuclear.

Capítulo 4

Resultados Experimentais e Discussões

Durante o processo de síntese das séries de amostras que apresentaremos a seguir, algumas observações foram feitas. Podemos perceber que com este método, ao final do processo, temos amostras com um alto grau de pureza com picos bem definidos. O uso do Tween teve um importante papel para preservarmos a estrutura da maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). A referência [28] mostra que a síntese pelo método RCI, onde não temos o uso do Tween, formou ao final do processo um pó com partículas de prata metálica e dois óxidos de ferro: maguemita e hematita.

No nosso caso, com a adição do surfactante, formamos apenas a prata metálica e uma única fase cristalina de óxido de ferro, ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Assim, o tween 20 inibiu a formação de outros óxidos de ferro, formando uma camada protetora que reveste essas partículas. Essa camada superficial foi preservada mesmo após a queima. Na figura 4.1 (a) temos uma amostra feita com o uso do tween, e na figura 4.1 (b), temos uma amostra feita sem o uso do tween. Podemos notar que outros óxidos foram formados quando fizemos a amostra sem o tween. E vimos que, conhecida, a partir da análise termogravimétrica, a temperatura de decomposição da quitosana é cerca de 313°C [41], apenas com o processo de calcinação, conseguimos eliminar a quitosana da amostra, uma vez que, a temperatura no processo de calcinação chega aproximadamente a 380°C .

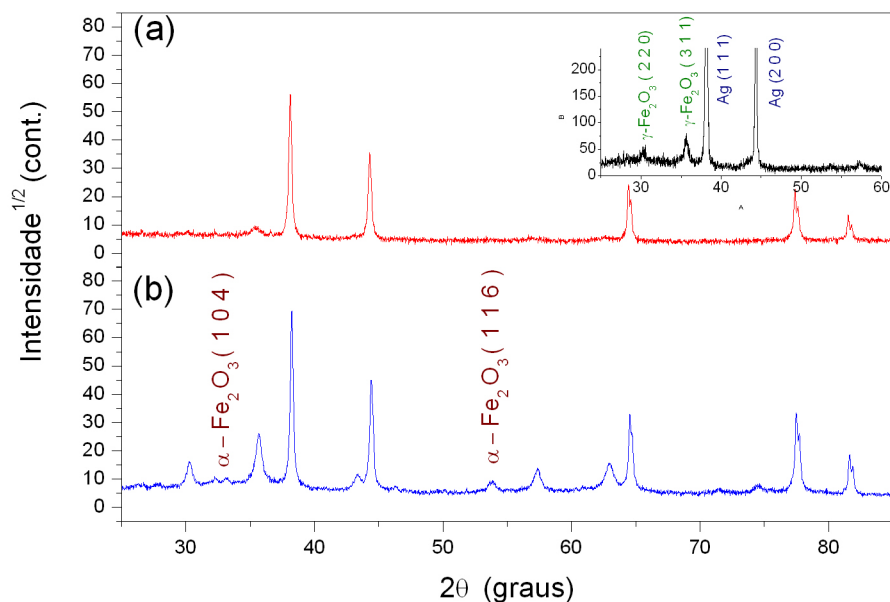


Figura 4.1: (a)Difratograma da amostra feita com o uso do tween. (b)Amostra feita sem o uso do tween.

4.1 Série de nanocompósito $(\gamma - Fe_2O_3)_x Ag_{100-x}$ ($25 \leq x \leq 42$) pela técnica de Reação por Coordenação Iônica Modificada (RCI - Modificada).

4.1.1 Caracterização Estrutural

Difratometria de Raios-X

A partir da difratometria de pó, fizemos a caracterização estrutural das amostras do nanocompósito $(\gamma - Fe_2O_3)_x Ag_{100-x}$. Os difratogramas revelaram que as amostras produzidas pelo método (RCI - modificado) tem um alto grau de pureza. Desta forma, podemos dizer que o método é indicado para a síntese de amostras de boa qualidade.

Três amostras foram analisadas, onde denominamos de AM1, AM2 e AM3, que será discutido nesta seção a caracterização estrutural de cada uma dessas amostras.

Na figura 4.2 temos os difratogramas das amostras AM1, AM2 e AM3, a fim de fazermos

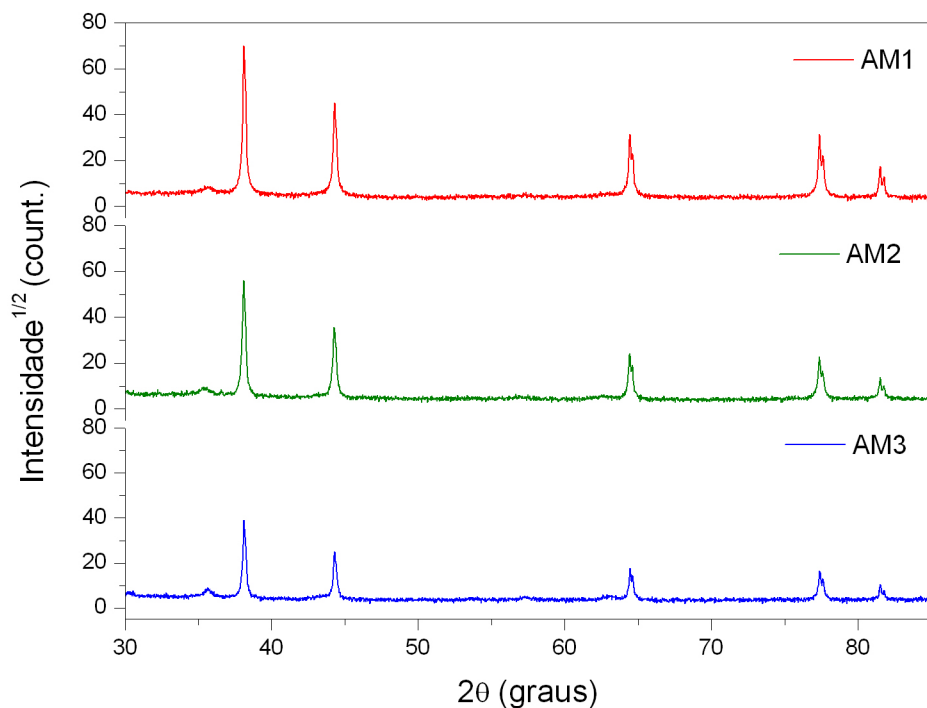


Figura 4.2: Difratoograma de Raio-X das amostras AM1,AM2 e AM3.

a comparação entre as três amostras.

Nas figuras 4.3, mostramos o refinamento Rietveld da amostras AM1 onde, podemos observar que os picos são intensos e bem definidos da prata, indicando uma boa cristalização e homogeneidade das amostras.

Pelo padrão de difração de raios-X de todas as amostras, essencialmente mostra duas fases correspondente ao esperado $\gamma - Fe_2O_3$ e Ag , tendo uma estrutura cúbica e grupo espacial $P4132$ e $Fm - 3m$, respectivamente. Na figura destacamos os pico $\gamma - Fe_2O_3$ (220) e (311) do plano da maguemita e o pico $Ag(111)$ e (200) do plano da prata.

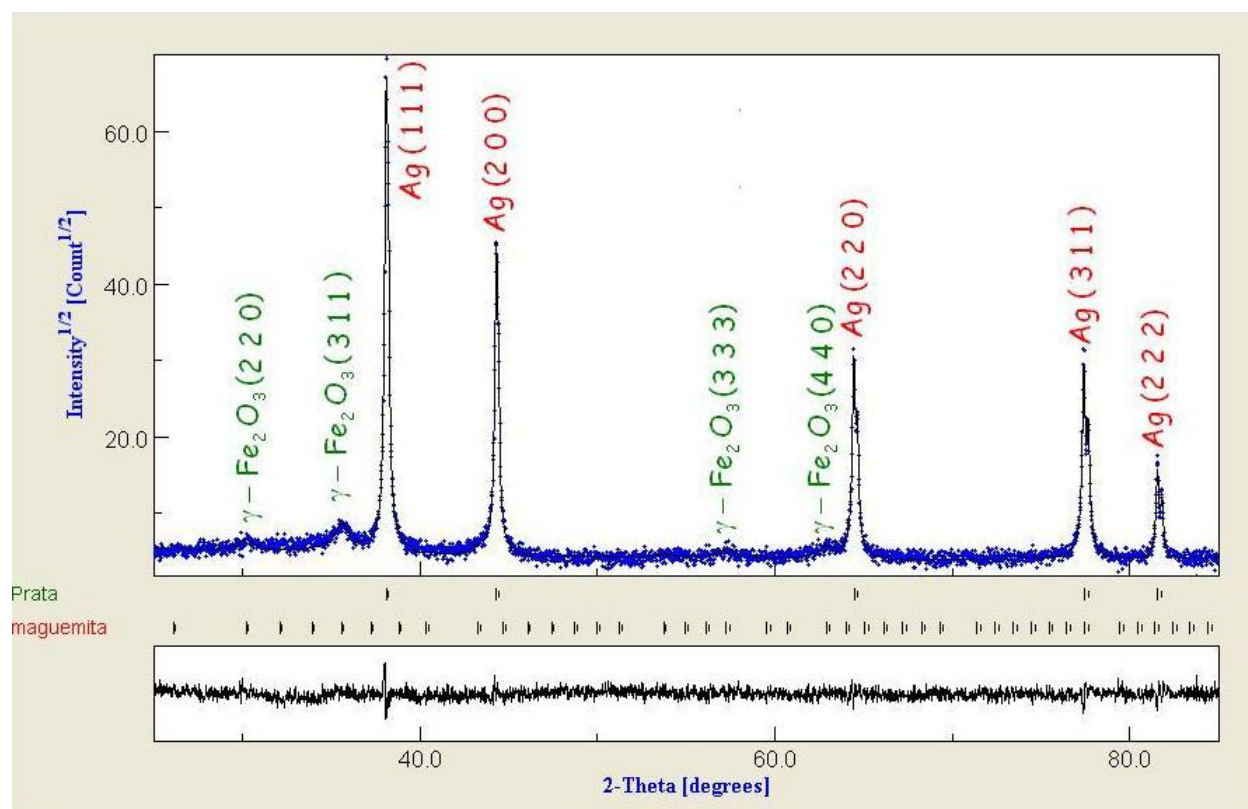


Figura 4.3: Refinamento da amostra AM1.

Os parâmetros obtidos com o refinamento Rietveld dos difratogramas de raios-X dessas amostras são mostrados nas tabelas 4.1 e 4.2.

Podemos ver que o tamanho médio de partícula, D_m , da maguemita varia de 8,9 nm na amostra AM1 para 12,9 nm na amostra AM3, levando a um aumento de 44%. Já para o tamanho das partículas de prata, encontramos uma variação de 130 nm até 141 nm, dando um aumento de 8%.

A partir da fração de volume obtidos pelo refinamento Rietveld e da densidade da maguemita e da prata, foi possível calcular a massa relativa dessas amostras, onde encontramos as composições finais dada por:

- AM1 - $(\gamma - Fe_2O_3)_{25}Ag_{75}$
- AM2 - $(\gamma - Fe_2O_3)_{31}Ag_{69}$
- AM3 - $(\gamma - Fe_2O_3)_{42}Ag_{58}$

Tabela 4.1: Tamanho médio D_m e fração de volume relativo obtidos por análise de Rietveld.

Amostra	V(%)		D_m (nm)	
	$\gamma - Fe_2O_3$	Ag	$\gamma - Fe_2O_3$	Ag
AM1	41,7	58,3	$8,9 \pm 0,5$	$130,9 \pm 2,0$
AM2	49,0	51,0	$9,0 \pm 0,5$	$141,5 \pm 2,3$
AM3	61,2	38,8	$12,9 \pm 0,7$	$132,3 \pm 3,6$

Tabela 4.2: Densidade e valor para o parâmetro de rede obtidos por análise de Rietveld.

Amostra	Densidade		Parâmetro de rede - a(nm)	
	$\gamma - Fe_2O_3$	Ag	$\gamma - Fe_2O_3$	Ag
AM1	4,85	10,50	0,835	0,408
AM2	4,77	10,49	0,840	0,408
AM3	4,85	10,49	0,835	0,408

Microscopia Eletrônica de Transmissão - MET

A figura 4.4, mostra micrografia MET da amostra AM3. Pela imagem, podemos ver claramente que temos uma distribuição bimodal, onde visualmente podemos ver que temos partículas de dois diâmetros distintos, como era previsto, a partir das análises feitas por difração de raios-X.

Fazendo uso do programa ImageJ, foi possível construir o histograma para a distribuição de diâmetro das partículas na amostra. A partir deste histograma podemos observar que, a distribuição de tamanho de partículas pode ser descrita pela função lognormal, $f(d)$:

$$f(d) = \frac{1}{\sigma d \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(\ln(d/d_0))^2}{2\sigma^2} \right] \quad (4.1)$$

onde σ e d_0 são a largura da distribuição e a média estatística, respectivamente. Desta forma, o diâmetro médio D_m pode ser calculado a partir da equação:

$$D_m = \frac{\sum df(d)}{\sum f(d)} \quad (4.2)$$

A figura 4.5 faz referência ao histograma com o ajuste da curva utilizando a função lognormal. Podemos observar que temos partículas com diâmetro médio D_m de 13,9 nm, correspondente as partículas de maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e o valor de 110 nm para as partículas de prata (Ag). Estes resultados mostram as tendências observadas no refinamento Rietveld dos difratogramas de raios-X, onde tivemos o diâmetro médio D_m de 12,9 nm para a maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e de 132.2 nm para partículas de prata (Ag).

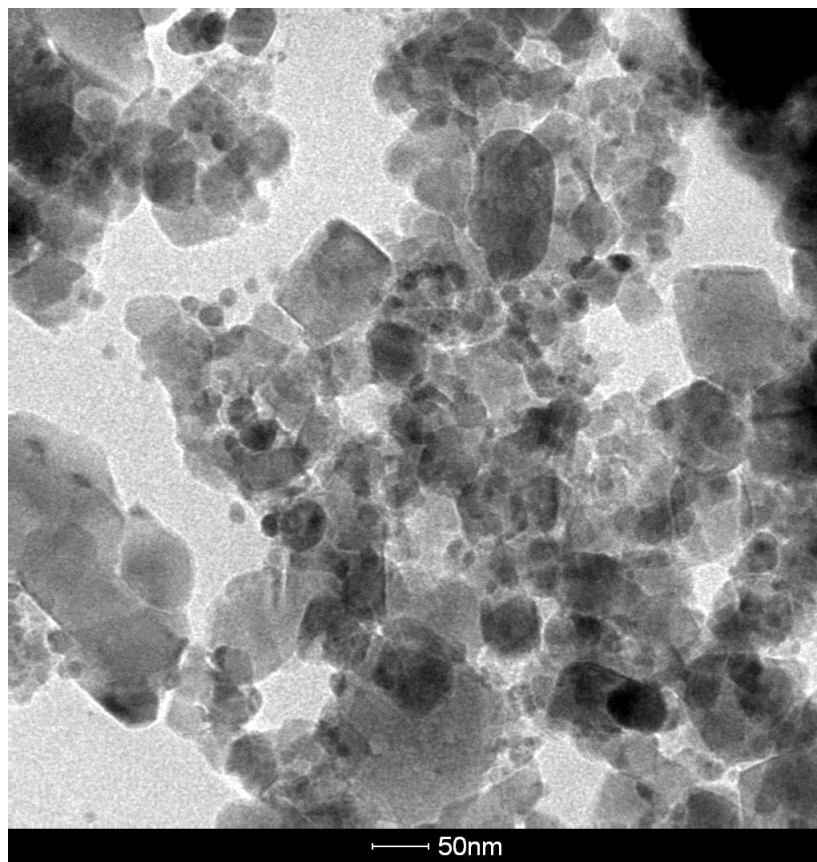


Figura 4.4: Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão para a amostra AM3.

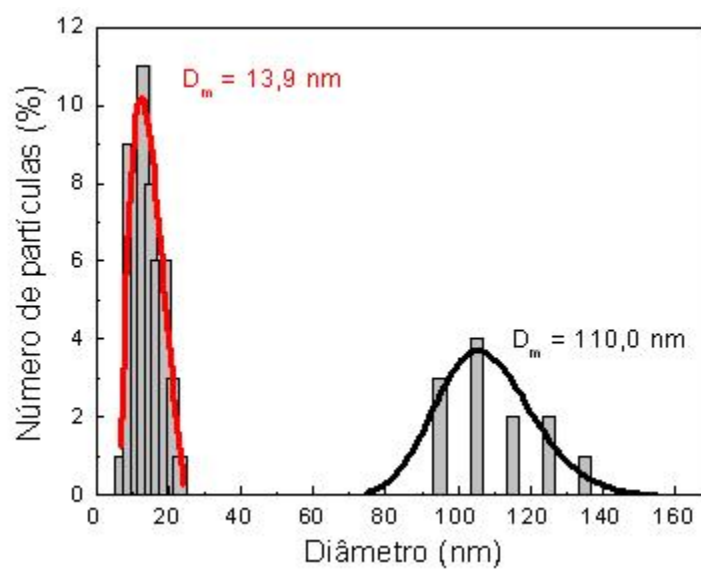


Figura 4.5: Histograma fitado pela distribuição lognormal para a amostra AM3.

4.1.2 Caracterização Magnética

Magnetometria de Amostra Vibrante

As medidas de magnetização exibidas na figura 4.6, mostram a magnetização *versus* campo magnético em temperatura ambiente. Como esperado, observamos um aumento do momento magnético por grama da amostra AM1 para a AM3, uma vez que, o volume relativo da fase da maguemita aumenta. A tabela 4.3 mostra os valores da magnetização em relação as massas totais e o respectivo campo coercivo e a razão da energia de anisotropia em relação a energia térmica.

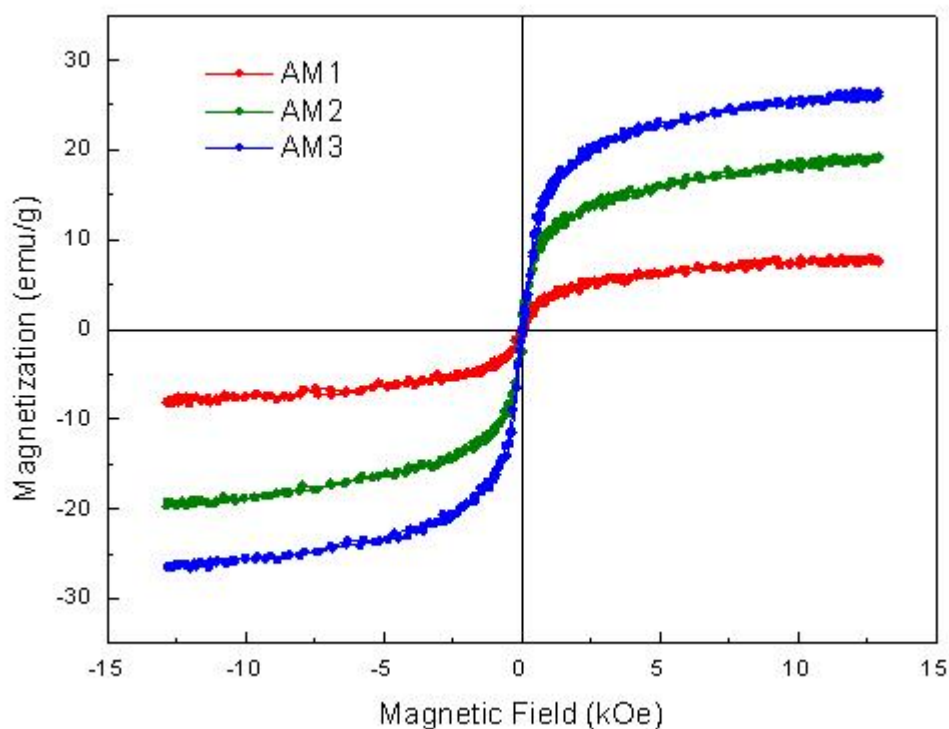


Figura 4.6: Curvas de Magnetização à temperatura ambiente das amostras AM1, AM2 e AM3.

O diâmetro crítico (D_c) para o comportamento superparamagnético à temperatura ambiente da maguemita é aproximadamente 8,6 nm [42]. Este valor é aproximadamente igual aos diâmetros médios obtidos pela análise de DRX para as amostras AM1 e AM2, mostrados na tabela 4.1. A amostra AM1, como é possível observar na tabela 4.3, possui um campo coercitivo H_c nulo, não tendo histerese, indicando que a amostra está no regime superpa-

ramagnético, porém a amostra AM2 mesmo tendo o diâmetro médio similar ao da amostra AM1, possui um campo coercitivo de 28,4 Oe.

Esta diferença no comportamento magnético pode está relacionada ao maior número de partículas de maguemita em AM2, uma vez que, o volume relativo desta fase é maior que em AM1. Assim, a histerese magnética presente em AM2 pode ter sido criada por interações magnética entre essas nanopartículas.

Para um estudo mais detalhado do comportamento magnético dessas amostras a temperatura ambiente, começamos comparando a razão entre as energias de anisotropia ($E_k = K_a V$) e térmica ($E_T = k_B T$), mostrada na tabela 4.3, dada por [43]:

$$\frac{E_k}{E_T} = \frac{K_a V}{K_B T} \quad (4.3)$$

onde $K_a = 4,7 \times 10^4 \text{erg/cm}^3$ é a constante de anisotropia da maguemita, V o volume da partícula, k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura. Sendo V o volume da partícula dado por:

$$V = \frac{\pi D_m^3}{6} \quad (4.4)$$

com D_m o diâmetro médio da partícula de maguemita.

Tabela 4.3: Parâmetros de magnetização obtidos à temperatura ambiente.

Amostra	Peso(%)		$M_{Hmax}(emu/g)$	$H_c(Oe)$	E_k/E_T
	$\gamma - Fe_2O_3$	Ag			
AM1	25	75	7,2	0	0,41
AM2	31	69	19,4	28,4	0,43
AM3	42	58	26,2	44,9	1,27

Para a amostra AM1 e AM2, utilizando os valores do diâmetro encontrados na tabela 4.1, encontramos uma razão mostrada na tabela 4.3, onde $E_k/E_T < 1$ o que supostamente teríamos partículas superparamagnéticas, uma vez que, a energia térmica seria suficiente para ultrapassar essa barreira de energia de anisotropia, porém na amostra AM2 temos um

campo coercitivo.

Já para a amostra AM3 encontramos a razão $E_k/E_T > 1$, indicando que temos partículas bloqueadas no nosso sistema.

No caso da amostra AM3, temos que o tamanho médio das partículas são maiores que na amostra AM2, logo o seu momento magnético também é maior, assim como também, encontramos valores ainda maiores para a concentração da fase de maguemita. E nesta amostra temos um campo coercitivo de 44,9 Oe.

A energia de interação dipolar magnética para duas partículas esféricas magnéticas é dada por [44]:

$$E_{dip} = \frac{-\pi M_s^2 D_m^6}{72L^3} \quad (4.5)$$

onde M_s é a magnetização de saturação, D_m é o diâmetro e L a distância entre as partículas.

Esses resultados mostram que a energia dipolar magnética para a amostra AM3 será maior que para a amostra AM2. Uma vez que, como a concentração da fase de maguemita aumenta, essas partículas ficaram cada vez mais próximas e interações de trocas deveriam ser esperadas.

Para fazer o estudo das interações interpartículas usamos técnicas especiais de magnetometria como plots de Henkel e de δM . Para isso foi necessário medidas de remanência direta, Mr , e da remanência inversa, Md , que são obtidas simultaneamente com a curva de magnetização.

A figura 4.7, mostra os plots de Henkel para as amostras AM1, AM2 e AM3. Podemos observar que para a amostra AM1, o gráfico não corresponde aos padrões de Henkel, uma vez que, vimos que essa amostra está no regime superparamagnético. Sabendo que, o comportamento linear de $Md(H) \times Mr(H)$ indica que não há interação interpartículas. A amostra AM2 não temos esse comportamento linear, isso deve-se ao fato de que as distâncias médias entre as partículas de maguemita diminuíram e elas começaram a interagir de alguma forma, essa interação ainda é mais evidente para a amostra AM3.

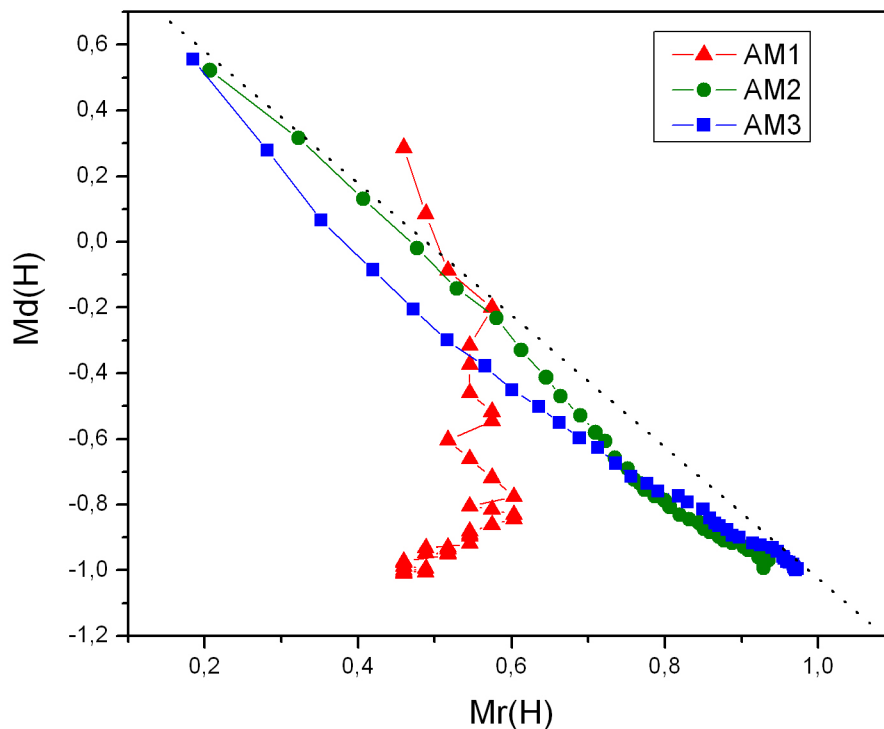


Figura 4.7: Plots de Henkel a temperatura ambiente para a AM1, AM2 e AM3.

A fim de estudar esse tipo de interação, plotamos um gráfico de δM . Onde obtivemos a partir da relação de Wohlfarth dada pela equação 2.27.

Na figura 4.8 temos os valores de δM em função do campo magnético aplicado para as amostras AM2 e AM3.

É possível observar que para ambas amostras temos que as curvas de δM mostram um pico negativo, sugerindo que essas partículas tenham interação magnetostática [45]. Porém, observamos também que o pico da amostra AM3 é um pouco mais intenso do que para a amostra AM2, indicando portanto, que na amostra AM3 temos uma forte interação dipolar. Tais resultados concordam com que havíamos dito anteriormente em relação a maior concentração da fase de maguemita na amostra AM3.

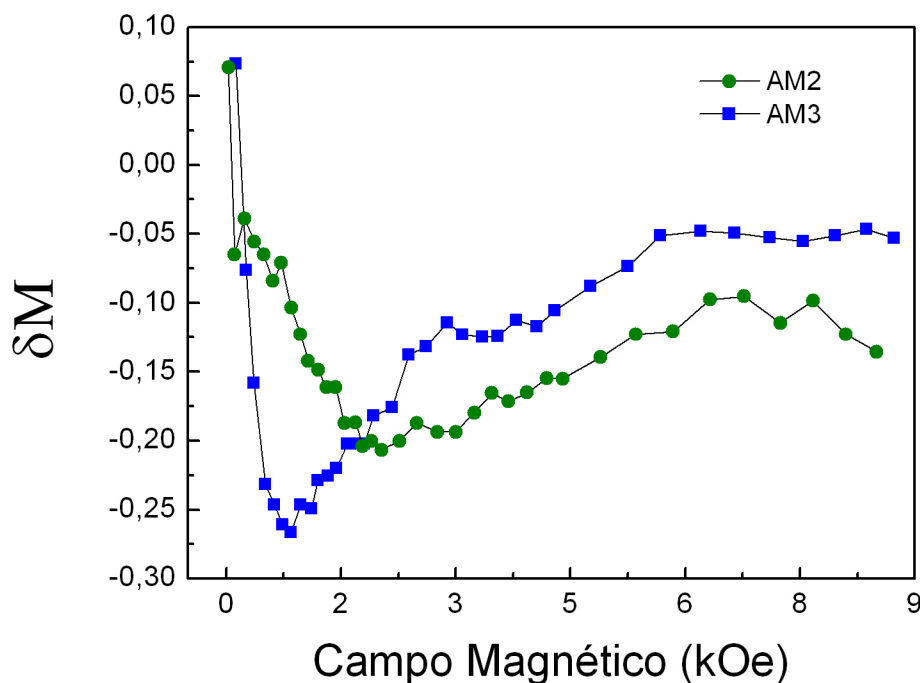


Figura 4.8: Gráficos δM a temperatura ambiente para a AM2 e AM3.

Espectroscopia Mössbauer

Medidas de espectroscopia de Mössbauer à temperatura ambiente foram realizadas para as três amostras. O principal efeito que pode-se observar foi a evolução de um dubleto em um sexteto nessa série de amostra.

Como já observado nas seções anteriores, os resultados de difração de raios-X da amostra AM1 revelaram um diâmetro médio das partículas de maguemita em torno de D_c . O ciclo de histerese magnética mostrou um comportamento SPM, com $H_c = 0$. Diante desses resultados foram feitas medidas de espectroscopia Mössbauer que puderam confirmar tais informações, uma vez que, como podemos observar na figura 4.9, temos apenas um dubleto, indicando que temos partículas no regime superparamagnético.

Já para a amostra AM2, os resultados de difração de raios-X mostram valores de diâmetro da maguemita em torno do diâmetro crítico, porém nas curvas de magnetização mostramos que existe um campo coercitivo, implicando que existem algumas partículas que estão no

regime bloqueado. Quando ajustamos os espectros de Mössbauer realmente obtivemos um dubleto acompanhado de um sexteto, onde o dubletos indicam a presença de partículas superparamagnéticas com uma porcentagem de partículas no regime bloqueado representado pelo sexteto, indicando que existem interações dipolares entre as partículas que sobrepõe a energia térmica, criando um estado magnético parcialmente bloqueado.

A medida que aumentamos o diâmetro das partículas e a concentração da fase de maguemita, ficamos com o espectro Mössbauer com a área relativa do dubleto cada vez menor, portanto aumentando a área correspondente ao sexteto. Assim como foi observado na amostra AM3, onde a maior parte das amostras estão no regime bloqueado justificado pelo diâmetro das partículas estarem acima do diâmetro crítico e por elas apresentarem interações dipolares. Esses resultados estão representados na tabela 4.4.

Tabela 4.4: Porcentagem das áreas do dubleto e sexteto obtidas das medidas de espectroscopia Mössbauer.

<i>Amostra</i>	<i>Área(%)</i>	
	<i>Dubleto</i>	<i>Sexteto</i>
AM1	100	0
AM2	58	42
AM3	38	62

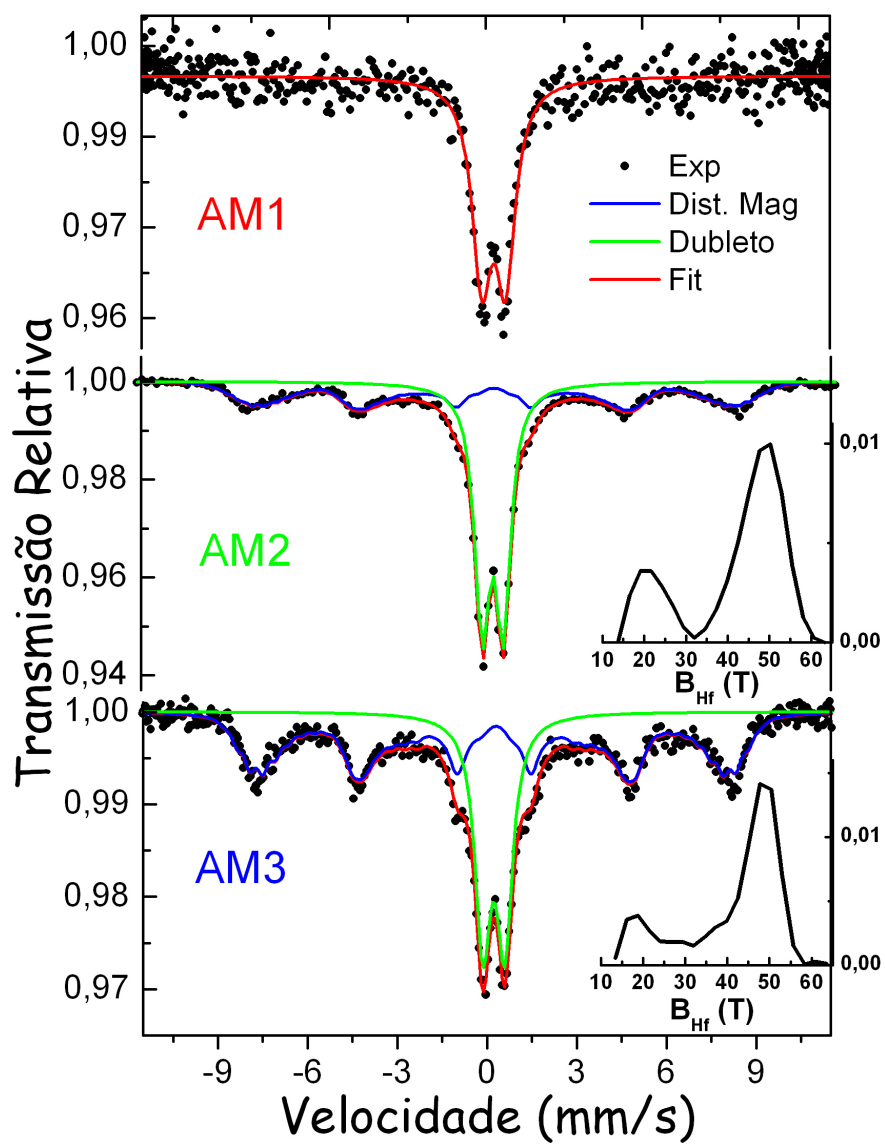


Figura 4.9: Espectro Mössbauer à temperatura ambiente das amostras AM1, AM2 e AM3.

4.2 Série de nanocompósito $(\gamma - Fe_2O_3)_x Ag_{100-x}$ ($42 \leq x \leq 96$) pela técnica de Reação por Coordenação Iônica Modificada (RCI - Modificada).

4.2.1 Caracterização Estrutural

Difratometria de Raios-X

Como já foi mostrado anteriormente, os difratogramas de raios-X revelaram que as amostras produzidas pelo método (RCI - modificado) tem um alto grau de pureza. Para esta nova série, composta por cinco amostras, também foram feitos os refinamentos Rietveld dos difratogramas. Observamos picos são intensos e bem definidos, indicando uma boa cristalização e homogeneidade da amostras.

Neste caso analisamos cinco amostras, onde denominamos de AMa, AMb, AMc, AMd e AMe, que será discutido nesta seção a caracterização estrutural de cada uma delas.

Na figura 4.10 podemos observar a evolução dos picos de maguemita ($\gamma - Fe_2O_3$) da amostra AMa para AMe. A intensidade dos picos aumenta com o volume relativo da fase de maguemita, como mostrado na Tabela 4.5. Assim como também foi possível observar que a intensidade do pico da prata (Ag) decresce, pelo motivo análogo ao anterior, uma vez que a massa correspondente da prata diminui.

Assim como as amostras anteriores, nessas amostras também esperamos duas fases $\gamma - Fe_2O_3$ e Ag , tendo uma estrutura cúbica simples e grupo espacial P4132 e Fm - 3m, respectivamente.

Fazendo o refinamento encontramos os parâmetros descritos na tabela 4.5 e 4.6.

Podemos ver que o tamanho médio de partícula D_m da maguemita varia de 12,2 nm da amostra AMa até 14,6 nm para AMd, uma variação em torno de 16%, assim, é possível dizer que conseguimos controlar o tamanho médio das partículas de maguemita em torno de um

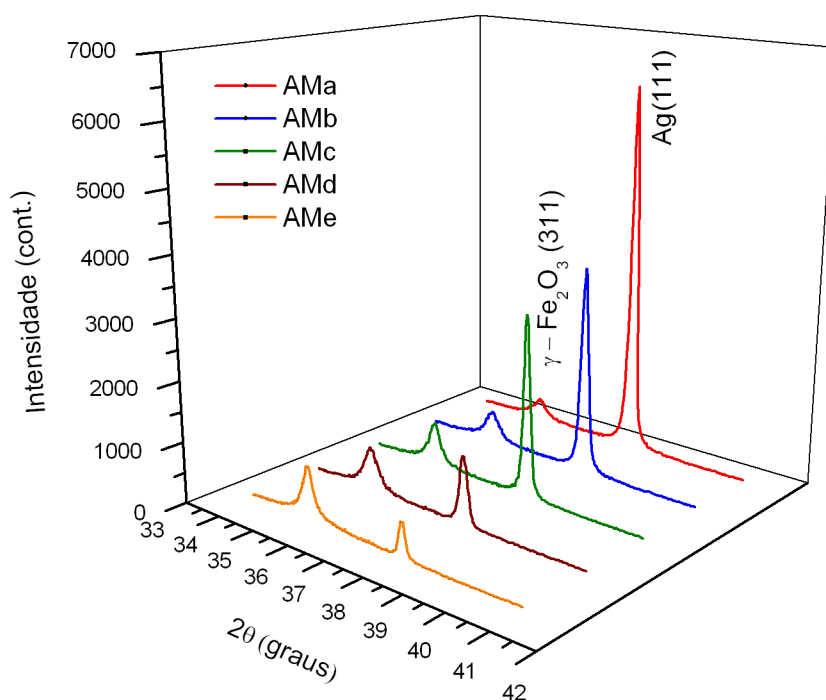


Figura 4.10: Difratogramas de Raios-X destacando a evolução dos picos $\gamma - Fe_2O_3(311)$ e $Ag(111)$ para todas amostras preparadas.

Tabela 4.5: Tamanho médio D_m e fração de volume relativos obtidos por análise de Rietveld.

Amostra	V(%)		$D_m(nm)$	
	$\gamma - Fe_2O_3$	Ag	$\gamma - Fe_2O_3$	Ag
AMa	61,2	38,8	12,9	132,3
AMb	81,1	18,9	12,2	94,0
AMc	86,2	13,8	14,5	163,3
AMd	93,3	6,7	14,0	106,5
AMe	97,8	2,2	14,6	112,7

Tabela 4.6: Densidade e valor para o parâmetro de rede obtidos por análise de Rietveld.

Amostra	Densidade		Parâmetro de rede - $a(nm)$	
	$\gamma - Fe_2O_3$	Ag	$\gamma - Fe_2O_3$	Ag
AMa	4,85	10,49	0,83505	0,40867
AMb	4,87	10,54	0,83410	0,40810
AMc	4,86	10,50	0,83486	0,40856
AMd	4,86	10,49	0,83488	0,40858
AMe	4,85	10,50	0,83503	0,40855

diâmetro fixo. Já para as partículas de prata, encontramos uma variação de 94nm até 163,3nm.

A partir da fração de volume obtidos pelo refinamento Rietveld e da densidade da maguemita e da prata, foi possível calcular a massa relativa dessas amostras, onde encontramos as composições finais dada por:

- AMa - $(\gamma - Fe_2O_3)_{42}Ag_{58}$
- AMb - $(\gamma - Fe_2O_3)_{66}Ag_{34}$
- AMc - $(\gamma - Fe_2O_3)_{74}Ag_{26}$
- AMd - $(\gamma - Fe_2O_3)_{87}Ag_{13}$
- AMe - $(\gamma - Fe_2O_3)_{96}Ag_4$

4.2.2 Caracterização Magnética

Magnetometria de Amostra Vibrante

As medidas de magnetização exibidas na figura 4.11, mostram a magnetização *versus* campo magnético em temperatura ambiente. Observamos um aumento do momento magnético por grama da amostra AMa para a AMe, uma vez que, o volume relativo da fase da maguemita aumenta. A tabela 4.7 mostra os valores da fração de volume de maguemita (x_v), da magnetização de saturação, campo coercitivo e a razão da magnetização de saturação (Ms) pela magnetização remanente (Mr). Observamos que todos os parâmetros aumentam em função da concentração de maguemita na amostras.

Também foi feita um estudo sobre o campo coercitivo H_c em função do volume relativo da fase de maguemita na figura 4.12, e analogamente ao caso anterior, observamos um acréscimo no campo coercitivo H_c a medida que a fração de volume da fase da maguemita vai aumentando.

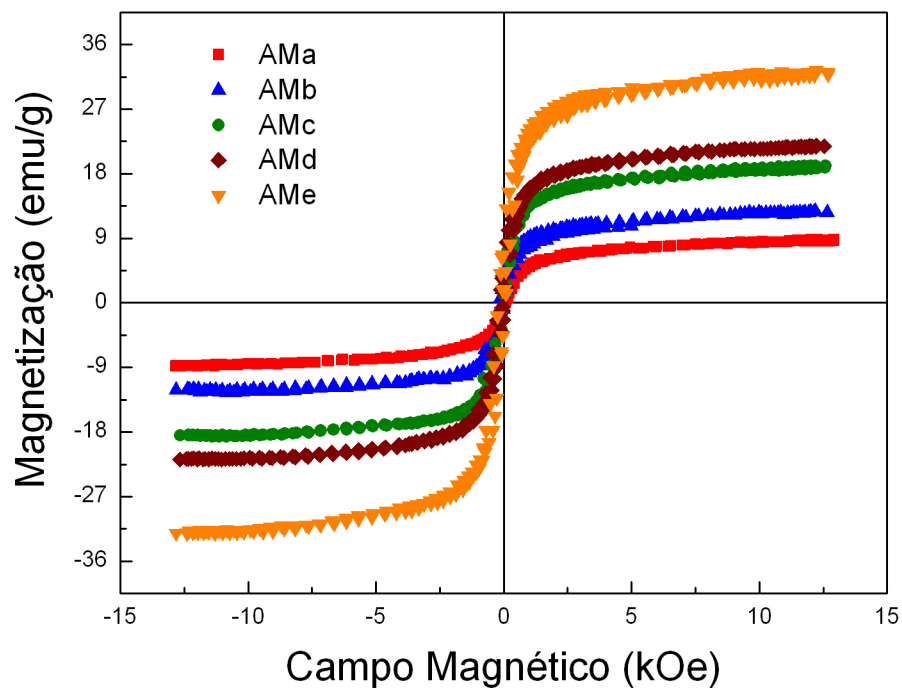


Figura 4.11: Curvas de Magnetização à temperatura ambiente das amostras AMa, AMb, AMc, AMd e AMe.

Tabela 4.7: Parâmetros de magnetização obtidos à temperatura ambiente das amostras AMa, AMb, AMc, AMd e AMe.

Amostra	x_v	$M_s(emu/cm^3(\gamma - Fe_2O_3))$	$H_c(kOe)$	$Ms^2x_v(emu^2/cm^6 \times 10^6)$	Mr/Ms
AMa	0,61	69,88	45	0,188	0,038
AMb	0,81	73,70	72	0,158	0,130
AMc	0,86	105,99	101	0,307	0,138
AMd	0,93	113,55	113	0,326	0,165
AMe	0,98	159,01	142	0,610	0,184

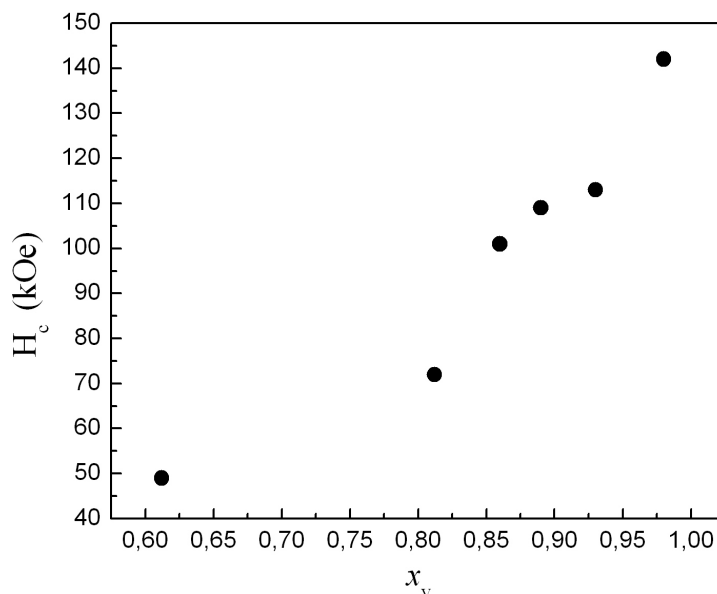


Figura 4.12: Campo coercitivo H_c em função da fração de volume da maguemita ($\gamma - Fe_2O_3$) para as amostras AMa, AMb, AMc, AMd e AMe.

Fizemos uma análise qualitativa do comportamento da razão M_r/M_s em função do volume relativo da fase de maguemita mostrado na figura 4.13 e encontramos um aumento linear desta razão. Uma vez que, temos um sistema de tamanho quase fixo, este aumento deve-se apenas a variação concentração da fase da maguemita.

Este aumento de x_v cria aglomerados mais densos de partículas de maguemita espaçados pela prata. Isto faz com que a distância entre as partículas de maguemita diminua e conseqüentemente, um aumento nas interações magnetotástica entre elas é esperado.

Para fazermos um estudo mais detalhado sobre essa relação com a fração de volume de maguemita e a magnetização desse nanocompósito utilizamos a expressão para energia dipolar para duas esferas de diâmetro iguais e mesma magnetização de saturação dada por [44]:

$$E_{dip} = \frac{-\pi M_s^2 D^6}{72L^3} \quad (4.6)$$

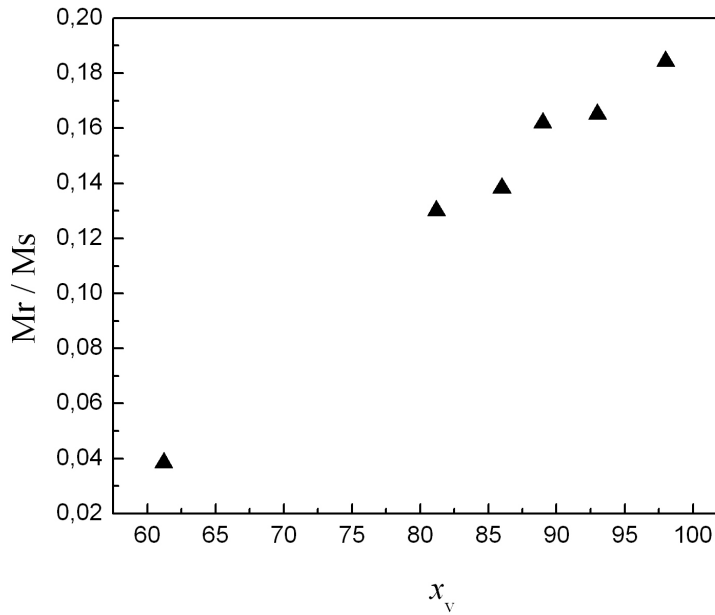


Figura 4.13: Razão M_r/M_s em função da fração de volume da maguemita ($\gamma - Fe_2O_3$) para as amostras AMa, AMb, AMc, AMd e AMe.

onde M_s é a magnetização de saturação, D é o diâmetro e L a distância entre as partículas.

Na referência [46], encontramos que para um sistema granular a distância entre as partículas L é dada por:

$$L \approx \left(\frac{1}{2x_v} \right)^{\frac{1}{3}} D_m \quad (4.7)$$

onde X_v é a fração volumétrica e D_m o tamanho médio das partículas.

Fazendo as devidas substituições da equação 4.7 em 4.6 encontramos a equação:

$$E_{dip} = -\frac{\pi D_m^3 M_s^2 x_v}{36} \quad (4.8)$$

Sabendo que temos um sistema de tamanho de partículas fixo, os parâmetros que irão variar é o produto $M_s^2 x_v$, logo podemos perceber que a energia dipolar irá variar em função da concentração de maguemita.

Na figura 4.14, mostramos que a energia cresce linearmente devido a concentração da fase de maguemita, provando que quando aumentamos a fração de volume da fase, aumentamos

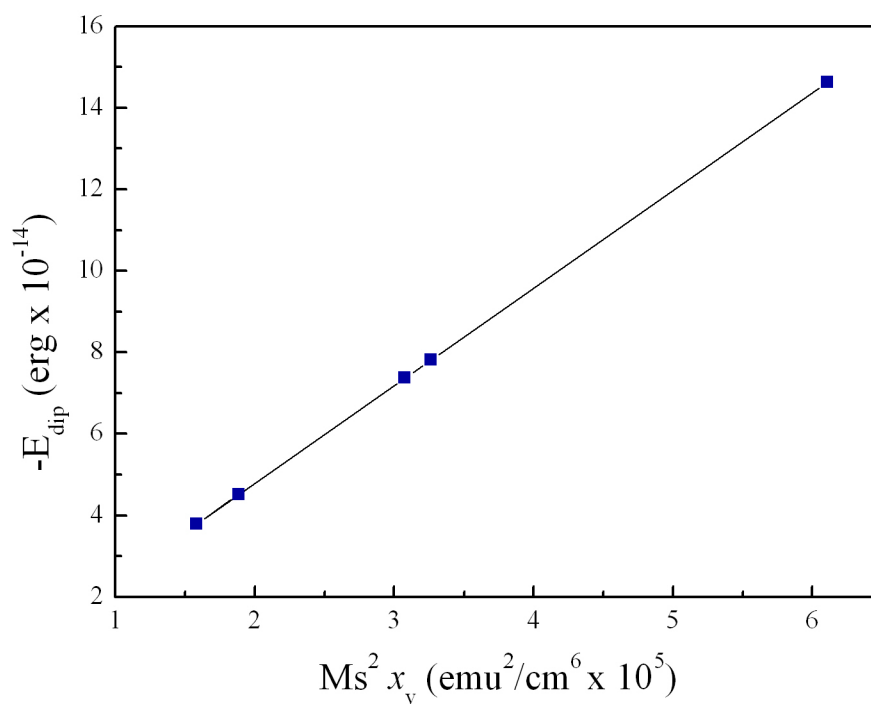


Figura 4.14: Energia dipolar em função do produto $Ms^2 x_v$ para as amostras AMa, AMb, AMc, AMd e AMe.

a magnetização de saturação, assim como a energia dipolar do sistema.

Também foram feitos alguns ajustes usando o programa computacional escrito na linguagem de programação *Fortran*, afim de obter alguns parâmetros à serem comparados com as outros tipos de análises como difração de raios-X. Esse programa consistiu em ajustar os dados para a magnetização usando a função de Langevin modificada [31] e pesadas por uma função de distribuição do tamanho de partículas do tipo log-normal. O programa resolveu a integral da equação 4.11, uma vez que ela não tem solução analítica e paralelamente foi ajustando aos dados experimentais, tendo os parâmetros como diâmetro médio D_m , magnetização de saturação M_s que será mostrada na tabela 4.8.

A expressão para a magnetização é dada por:

$$M(H) = M_s L \left(\frac{\mu H}{K_B T} \right) + \chi H \quad (4.9)$$

onde M_s é a magnetização de saturação e $\mu = M_s V$. A contribuição linear para a magnetização dada por χH , é decorrente da interação antiferromagnética do núcleo / casca.

A função de distribuição do tamanho de partículas do tipo log-normal é dada por:

$$f(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma d} \exp \left[-\frac{\ln^2(d/d_0)}{2\sigma^2} \right] \quad (4.10)$$

Logo, a magnetização é dada por:

$$M(H) = M_s \int L \left(\frac{\mu H}{K_B T} \right) f(v) dv + \chi H \quad (4.11)$$

Nas figuras 4.15 e 4.16 encontram-se as distribuições de tamanhos de partículas tiradas a partir dos parâmetros obtidos com os ajustes.

O diâmetro médio das partículas de maguema em todos os ajustes variam de 14,33nm até 14,6nm, tendo pouca variação podendo dizer que o diâmetro médio das partículas estão em torno de um valor fixo. Esses resultados concordam com os resultados de DRX, onde mostramos que os diâmetros médio variam de 12,2nm até 14,6nm.

Encontramos o valor de $\chi = 2,16 \times 10^{-4} \text{emu/g} - Oe$ para a amostra AMd mostrado na tabela 4.8, que concordam com a referência [31], onde foi encontrado para partículas de maguemita com diâmetro médio em torno de 15nm o valor de $\chi = 2,8 \times 10^{-4} \text{emu/g} - Oe$. E a medida que a fração de volume da maguemita aumenta, o termo do interação χ também aumenta.

Tabela 4.8: Parâmetros retirados dos ajustes das amostras AMa, AMb, AMc, AMd e AMe.

Amostra	x_v	$D_m(\text{nm})$	$M_s(\text{emu/cm}^3)$	$\chi(10^{-4} \text{emu/g} - Oe)$
AMa	0,61	14,33	115,0	4,32
AMb	0,81	14,60	121,2	1,30
AMc	0,86	14,51	127,2	2,09
AMd	0,93	14,49	125,3	2,16
AMe	0,98	14,50	208,6	6,04

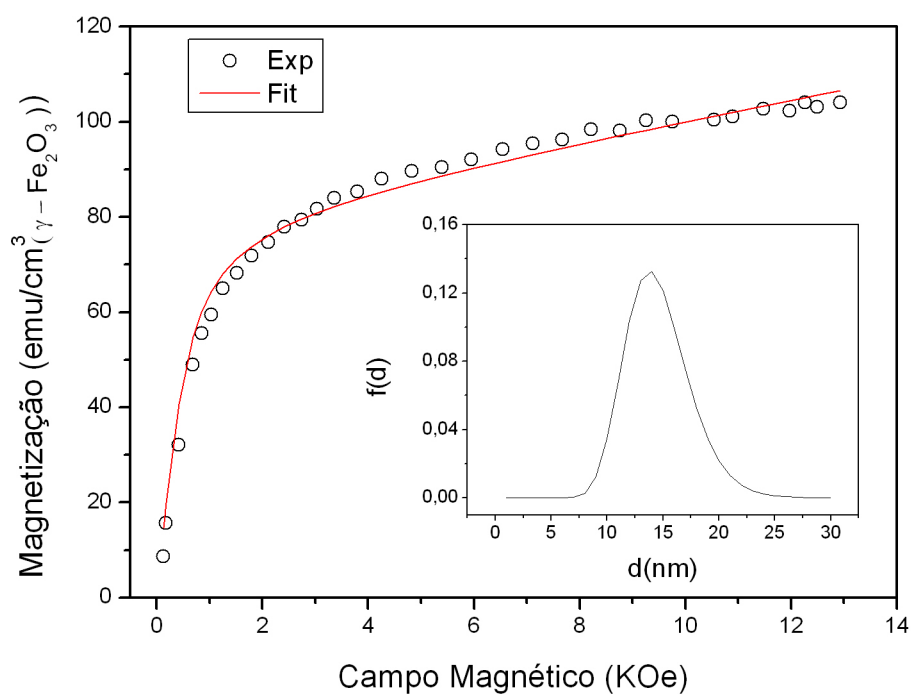


Figura 4.15: Resultados obtidos experimentalmente e com o ajuste da curva de magnetização para a amostra AMA. Curva de magnetização *versus* campo magnético aplicado e distribuição de tamanho de partículas de maguemita obtida a partir do ajuste da curva de magnetização.

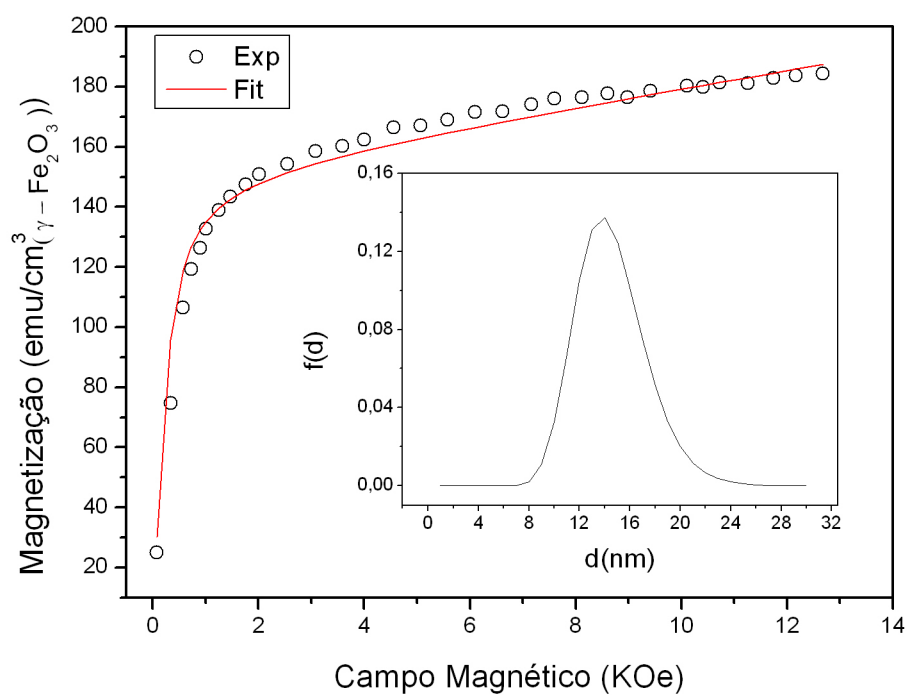


Figura 4.16: Resultados obtidos experimentalmente e com o ajuste da curva de magnetização para a amostra AMe. Curva de magnetização *versus* campo magnético aplicado e distribuição de tamanho de partículas de maguemita obtida a partir do ajuste da curva de magnetização.

Capítulo 5

Conclusões

5.1 Considerações Finais

Focalizamos nossos estudos neste trabalho em duas séries de amostras do nanocompósito de $(\gamma-Fe_2O_3)_xAg_{100-x}$ que foram sintetizadas pelo método de reação por coordenação iônica modificado, variando a concentração dos sais utilizadas para o preparo da solução. Com este método observamos que, ao final do processo, temos amostras com um alto grau de pureza com picos bem definidos.

Na primeira série onde temos $(\gamma-Fe_2O_3)_xAg_{100-x}$ ($25 \leq x \leq 42$), fizemos a caracterização estrutural por DRX e MET e observamos que o diâmetro médio das partículas variam de 9 a 13 nm para a maguemita e, de 130 a 142 nm para a prata.

Na caracterização magnética, observamos pelas curvas de magnetização um aumento na magnetização de saturação devido ao aumento do tamanho médio e do volume relativo da fase de maguemita. Vimos também que a amostra AM1 possui um campo coercitivo H_c nulo, não tendo histerese, indicando que a amostra está no regime superparamagnético, e nas outras duas amostras AM2 e AM3, a histerese magnética aparece podendo ter sido criada por interações magnética entre essas nanopartículas.

Para fazer o estudo das interações interpartículas usamos os plots de Henkel, onde realmente observamos a amostra AM1 no regime superparamagnético. As amostras AM2 e AM3 não possuem um comportamento linear indicando que existe interação entre as nano-

partículas, devendo-se ao fato de que as distâncias médias entre as partículas de maguemita diminuíram e elas começaram a interagir de alguma forma, porém na amostra AM3 essa interação fica ainda mais evidente.

A fim de estudar o tipo de interação, plotamos um gráfico de δM . Observamos que para ambas amostras (AM2 e AM3) tivemos picos negativos, sugerindo que essas partículas tenham interação magnetostática. Porém, o pico da amostra AM3 é um pouco mais intenso do que para a amostra AM2, indicando portanto, que na amostra AM3 temos uma forte interação dipolar. Concordando com que havíamos dito anteriormente devido concentração da fase de maguemita na amostra AM3 ser maior que AM2.

Medidas de espectroscopia de Mössbauer à temperatura ambiente também foram realizadas para as três amostras. O principal efeito que pode-se observar foi a evolução de um dubleto em um sexteto. Para a amostra AM1 temos apenas um dubleto, indicando que temos partículas no regime superparamagnético, como havíamos dito. Já para a amostra AM2, obtivemos um dubleto acompanhado de um sexteto, indicando que existem interações dipolares, criando um estado magnético parcialmente bloqueado devido algumas partículas estarem no regime superparamagnético. Na amostra AM3, a área do dubleto é menor, portanto aumentando a área correspondente ao sexteto, indicando que a amostra encontra-se regime bloqueado justificado pelo diâmetro das partículas estarem acima do diâmetro crítico e por elas apresentarem interações dipolares.

Na segunda série composta por 5 (cinco) amostras de $(\gamma - Fe_2O_3)_x Ag_{100-x}$ ($42 \leq x \leq 96$), fizemos a caracterização estrutural através de DRX onde observamos que os tamanhos médios das partículas de maguemita são de $13,9 \pm 1,2$ nm e os da prata variam de 94 a 163 nm. Vimos a evolução dos picos de maguemita da amostra AMa para AMe e a intensidade do pico da prata diminuindo para essas mesmas amostras, uma vez que a concentração de maguemita vai aumentando da amostra AMa para AMe e a prata diminuindo.

Para a caracterização magnética, observamos pelas curvas de magnetização um aumento na magnetização de saturação devido ao aumento do volume relativo da fase de maguemita.

Fizemos uma análise do comportamento da razão M_r/M_s em função do volume relativo da fase de maguemita e encontramos um acréscimo quase linear desta razão, justificada pela fração de volume aumentar da AMa para AMe e por termos tamanho médio das partículas de maguemita em valores quase fixos. Analisamos a energia dipolar e observamos que ela cresce linearmente em função da fração de volume da maguemita, uma vez que temos um sistema com tamanho de partículas fixo.

Também foram feitos ajustes para a magnetização usando a função de Langevin modificada por um termo de interação antiferromagnética e pesadas por uma função de distribuição do tamanho de partículas do tipo log-normal. Vimos que o diâmetro varia de 14,33nm até 14,6nm, podendo dizer que o diâmetro médio das partículas estão em torno de um valor fixo. Encontramos um aumento do termo de interação antiferromagnética χ em função do volume da maguemita.

Referências Bibliográficas

- [1] MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA (MCT). Desenvolvimento da nanociência e nanotecnologia. proposta do grupo de trabalho criado pela portaria mct n° 252, como subsidio ao programa de nanociência e nanotecnologia do ppa 2004-2007. Brasília, 2004.
- [2] A.C.M. Pacheco. Uma introdução a nanotecnologia. ica: Laboratório de inteligência computacional aplicada. Departamento de Engenharia Elétrica, PUC, Rio de Janeiro, 2005.
- [3] B.D. Cullity. *Introduction to Magnetic Materials*. Addison - Wesley, Reading, Massachusetts, 1972.
- [4] E.P. Wohlfarth. *Fine Particle Magnetism*. Magnetic Properties Of Low-Dimensional Systems, Springer Verlag, Berlim, 1986.
- [5] H. Kronmüller. *Micromagnetic Background of Hard Magnetic Materials*. Kluwer Academic, Amsterdam, 1990.
- [6] J. E. Schmidt. Magnetismo de pequenas partículas. Notas de Aula - I Escola Brasileira de Magnetismo, 1998.
- [7] A. P. Guimarães. *Magnetism and Magnetic Resonance in Solids*. John Wiley, Nova York, 1998.
- [8] G. Bertotti. *Hysteresis in Magnetism: For Physicists, Materials Scientists, and Engineers*, page 375. Academic Press, San Diego, 1998.
- [9] J. Evetts. *Concise Encyclopedia of Magnetica anda Superconducting Materials*. Pergamon, London, 1992.
- [10] W. F. Brown. Thermal fluctuations of a single-domain particle. *Physical Review*, 130(5):1677, 1963.
- [11] L. Néel. *Ann. Gephyys*, 5:99, 1949.
- [12] C. P. Bean and J. D. Livingston. *J. Appls. Phys*, 30:120, 1959.
- [13] P. Allia, M. Coisson, M. Knobel, P. Tiberto, and F. Vinai. *Phys. Rev. B*, 60:12207, 1999.

- [14] E.F. Ferrari, F.C.S. Silva, and M. Knobel. *Phys. Rev. B*, 49:7064, 1997.
- [15] M.G. Miranda, G.J. Bracho Rodríguez, A.B. Antunes, M.N. Baibich, E.F. Ferrari, F.C.S. da Silva, and M. Knobel. *Magn. Magn. Mater*, 1998.
- [16] E. C. Stoner; E. P. Wohlfarth. *Philos. Trans. R. Soc. London*, 240(599), 1948.
- [17] A. P. Guimarães. Introdução ao nanomagnetismo. Disponível em: <http://cbpfindex.cbpf.br>. Acessado em 17/12/2009.
- [18] E.P. Wohlfarth. *J. Appl. Phys.*, 29:595, 1958.
- [19] P. E. Kelly, K. O' Grady, P. I. Mayo, and R. W. Chantrell. *IEEE Trans. Magn.*, 25:3881, 1989.
- [20] R. M. Cornell; U. Schwertmann. *The Iron Oxides : Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. Wiley-VCH, 2003.
- [21] E. Murad. *Properties and behaviour of iron oxides as determined by Mössbauer spectroscopy*. 1988.
- [22] L. Néel. *Ann. Phys.*, 3, 1948.
- [23] J.M.D.Coey; D. Khalafalla. *Superparamagnetic ($\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$)*. *Phys. Stat. Sol.*, 1972.
- [24] J.A. Wiemann; E.E.Carpenter; J. Wiggins; W. Zhou; J.Tang; S.Li; V.T.John; G.J.Long; A.Mohan. *Journal of Applied Physics*, 87(9), 2000.
- [25] P. Mollard; P. Germi and A. Rousset. *Physica B+C*, 86-88:1393–1394, 1977.
- [26] J. Tang; L. Feng; and J. A. Wiemann. *Applied Physics Letters*, 74, 1999.
- [27] J.A. Wiemann; J. Dai; J. Tang; G.J. Long; L. Spinu. *Journal of Applied Physics*, 97, 2005.
- [28] J. M. Soares. *Micromagnetismo e Transporte Eletrônico em Materiais Magnéticos Nanocristalinos*. Tese de doutorado, UFRN, Março 2004.
- [29] S.V. Verdager; M.P. Morales; O.B. Miguel; et al. *J. Phys. D Appl. Phys.*, 37(2054), 2004.
- [30] A. Millan; et al. *Acta Mater*, 55(2201), 2007.
- [31] A. Millan; A. Urtizberea; N.J.O. Silva; F. Palacio; V.S. Amaral; E. Snoeck; V. Serin. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 312, 2007.
- [32] C. M. Shi; Y. Zhu; X. Z. Ran ;M. Wang;Y. P. Su;T. M. Cheng. *J. Surgical Res.*, 133:185, 2006.
- [33] A. J. Varma; S. V. Deshpande; J. F. Kennedy. *Carbohydr. Polym*, 57:77, 2004.

- [34] B. C. Janegitz; B. C. Lourenção; K. O. Lupetti; O. Fatibello Filho. *Quim. Nova*, 30(4):879–884, 2007.
- [35] C. T. Meneses. *Estudo da cristalização de nanopartículas de NiO por difração e absorção de raios-X*. Tese de doutorado, Universidade Federal do Ceará, Janeiro 2007.
- [36] L. A. Gobbo. *Aplicações da difração de raios-X e métodos de Rietveld no estudo de Cimento Portland*. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, 2009.
- [37] F. E. P. Santos. *Propriedades Magnéticas de Fluidos Magnéticos de Dupla Camada Elétrica à Base de Ferrita de Cobalto*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, Junho 2005.
- [38] N.N. Greenwood; T.C. Gibb. *Chapman and Hall Ltd*, 1971.
- [39] M. J. M. Pires. Espectroscopia mössbauer. Disponível em : <http://www.ifi.unicamp.br/knobel/FI204/mossbauer.pdf>. Acessado em 03/01/2010.
- [40] B. R. Segatto. *Origem do Acoplamento Não-Colinear nas Superestruturas tipo Fe/Mn/Fe Crescidas por Molecular Beam Epitaxy*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Espírito Santo, 2007.
- [41] K. Udaya Sankar F.S. Kittur, K. V. Harish Prashanth and R.N. Tharanathan. *Carbohydrate Polymers*, 49:185, 2002.
- [42] X. N. Xu; Y. Wolfus; A. Shaulov; Y. Yeshurun; I. Felner; I. Nowik; Yu. Koltypin and A. Gedanken. *Journal of Applied Physics*, 91, 2002.
- [43] A.L. Brandl; L.M. Socolovsky; J.C. Denardin; M. Knobel. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 294:127, 2005.
- [44] A. Shaulov Y. Yeshurun I. Felner I. Nowik Y Koltypin X. N. Xu, Y. Wolfus and A. Gedanken. *J. Appl. Phys.*, 91(4611), 2002.
- [45] J. G. Otero; M. Porto; J. Rivas. *Journal of Applied Physics*, 87(10), 2000.
- [46] A. P. Guimarães. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 22(3), 2000.