

**UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE (UERN)**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA (PPGF)**

**MESTRADO EM FÍSICA**

**FRANCISCO HOLANDA SOARES JÚNIOR**

**EFEITOS DE SUPERFÍCIE NAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS  
DO NANOCOMPÓSITO DE  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}$**

**Mossoró-RN, 2012**

FRANCISCO HOLANDA SOARES JÚNIOR

**EFEITOS DE SUPERFÍCIE NAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS  
DO NANOCOMPÓSITO DE  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}$**

Dissertação apresentada à  
Universidade do Estado do Rio  
Grande do Norte como parte dos  
requisitos para obtenção do grau de  
mestre em física da matéria  
condensada – materiais magnéticos.

**Orientador:** Prof. Dr. João Maria Soares

Mossoró-RN, 2012

### Catálogo da Publicação na Fonte.

Soares Júnior, Francisco Holanda.

Efeitos de superfície nas propriedades magnéticas do nanocompósito de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}$  . / Francisco Holanda Soares Júnior .  
– Mossoró, RN, 2012.

89 f

Orientador(a): Prof. Dr. João Maria Soares.

Dissertação (Mestrado em Física). Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. Programa de Pós-graduação em Física.

1. Nanopartículas - Dissertação. 2. Superparamagnetismo - Dissertação. 3. Ferrita de cobalto - Dissertação. I. Soares, João Maria. II. Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. III. Título.

UERN/BC

CDD 530.12

Bibliotecária: Elaine Paiva de Assunção CRB 15 / 492

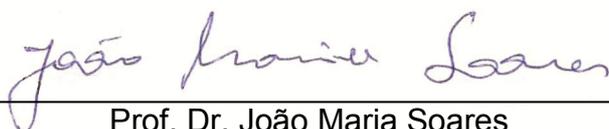
FRANCISCO HOLANDA SOARES JÚNIOR

**EFEITOS DE SUPERFÍCIE NAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS  
DO NANOCOMPÓSITO DE  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}$**

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.

Data da Aprovação: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_.

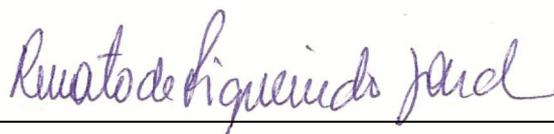
**BANCA EXAMINADORA**



---

Prof. Dr. João Maria Soares

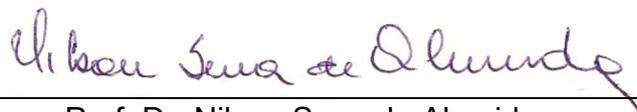
(Orientador-UERN)



---

Prof. Dr. Renato de Figueiredo Jardim

(Examinador Externo-IF/USP)



---

Prof. Dr. Nilson Sena de Almeida

(Examinador Interno-UERN)

## Dedicatória

---

*À DEUS, por ter me dado a capacidade de amar.*

*À minha amada esposa, Samila, por acreditar sempre em meu potencial.*

*Ao meu filho, Artur, por ser fonte de alegria e amor.*

*Aos meus pais, Holanda e Maria José, pelo apoio incondicional.*

*Aos meus irmãos, Jorge e Joice, pelo companheirismo e incentivo.*

*Aos meus queridos familiares e amigos, pelas palavras de estímulo.*

*Dedico a todos com amor,  
OBRIGADO.*

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, causa primeira de todas as coisas.

Ao professor Dr. João Maria Soares, por me orientar nesse trabalho.

A equipe de professores do mestrado.

Aos amigos do mestrado, por compartilhar momentos de estudo e de descontração.

A Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.

A Universidade Federal Rural do Semi-Árido.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de pessoal de Nível Superior (CAPES).

Aos meus professores da graduação Carlos Braga e Aureliano.

Ao meu amigo Vladson, por repassar seus conhecimentos sobre o aparato do laboratório.

A minha amiga Veruska, por me ajudar na síntese das amostras.

Ao meu amigo Ozivam, por me ajudar em algumas medidas.

Aos meus colegas do mestrado, Raphael, Falcão, Leonardo e Renato.

Aos demais colegas de outras turmas do mestrado.

Aos professores Marcos Morales e Nilson Sena, pelos conselhos e ensinamentos.

*Os homens fazem sua própria história, mas não a fazem sob circunstâncias de sua escolha e sim sob aquelas com que se defrontam diretamente, legadas e transmitidas pelo passado.*

**Karl Marx**

*Ser suficiente artista é ter capacidade de desenhar a imaginação. A imaginação é mais importante que o conhecimento. O conhecimento é limitado. A imaginação envolve ao mundo.*

**Albert Einstein**

## RESUMO

Nós desenvolvemos um método para preparar uma série de nanocompósitos  $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_x\text{Ag}_{100-x}$  com  $14 \leq x \leq 90$ . Foram sintetizadas nanopartículas de ferrita de cobalto e prata usando quitosana, um biopolímero. As nanopartículas foram preparadas pelo método de co-precipitação de sais metálicos em solução alcalina. Os tamanhos das nanopartículas de Ag variaram de 7 a 13 nm e as partículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  de 7 a 10 nm. Os pós foram analisados através de difração de Raios X (DRX), magnetometria de amostra vibrante (MAV) e espectroscopia Mössbauer. O refinamento foi feito utilizando o método Rietveld, o qual revelou que as amostras são formadas por nanopartículas de Ag e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  cujos grupos espaciais são: Fm-3m e Fd-3m: 1, respectivamente. As medidas de magnetização, tomadas na temperatura ambiente, indicam campo coercitivo ( $H_c$ ) crescendo com a percentagem de ferrita de cobalto,  $H_c = 38 - 99$  Oe. Os diâmetros das partículas estão em torno do diâmetro crítico da ferrita de cobalto revelando o fenômeno do superparamagnetismo, mas neste caso com  $H_c \neq 0$ . Isto indica que as interações entre as partículas do pó contribuem fortemente para esta coercividade. Além disso, as medidas de ciclo de histerese em baixa temperatura dessas amostras indicam um comportamento magnético atípico, atribuído aos efeitos de superfície das nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Espectros Mössbauer à temperatura ambiente sugerem a presença de partículas superparamagnéticas e bloqueadas dependendo da concentração de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  no nanocompósito.

**PALAVRAS CHAVES:** Ferrita de cobalto, nanopartículas, superparamagnetismo, efeitos de superfície.

## ABSTRACT

We have developed a method to prepare a series of  $\text{Ag}_{100-x}(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_x$  nanocomposites with  $14 \leq x \leq 90$ . Cobalt ferrite and silver nanocomposites were synthesized in the pores of the chitosan biopolymer. The nanoparticles were prepared by co-precipitation of metal salts in alkaline solution. The mean sizes of the nanoparticles varied from 7-13 nm for Ag and 7-10 nm for  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . The powders were analyzed by X-ray diffraction (XRD), vibrating sample magnetometer (VSM) and Mössbauer spectroscopy. The refinement was done using the Rietveld method, which revealed that the samples consist of Ag and  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles, whose space groups are: Fm-3m and Fd-3m:1, respectively. The magnetization measurements were taken at room temperature, indicating the coercive field ( $H_c$ ) increasing with the quantity of cobalt ferrite,  $H_c = 38-99$  Oe. The particle diameters are around the critical diameter for superparamagnetism of cobalt ferrite. However, in this case, the coercive field is nonzero. This indicates that the interparticle interactions should contribute strongly to this coercive field. Additionally, measurements of the hysteresis loop at low temperature show an atypical magnetic behavior attributed to the effects surface of the  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles. Mössbauer spectra at room temperature show the presence of superparamagnetic and blocked particles depending on the concentration of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  in the nanocomposite.

**Keywords:** Cobalt ferrite, nanoparticles, superparamagnetism, effects surface.

## LISTA DE FIGURAS

2.1: Domínios magnéticos distribuídos aleatoriamente em uma amostra policristalina.....	4
2.2: Ilustração mostrando dois domínios com magnetização antiparalela separados por uma parede de Bloch.....	6
2.3: (a) Multidomínios com diâmetro (D) maior que o diâmetro crítico ( $D_{\text{Crít}}$ ); (b) Monodomínios com diâmetro (D) menor que o diâmetro crítico ( $D_{\text{Crít}}$ ).....	6
2.4: Curvas de magnetização (M) em função de um campo aplicado (H) mostrando as direções fácil, média e difícil para a magnetização do ferro metálico.....	8
2.5: Amostra na forma elipsoidal com magnetização ao longo de uma direção que forma um ângulo $\theta$ com o eixo maior.....	10
2.6: Configuração dos momentos magnéticos superficiais correspondendo a $K_S > 0$ (tangencial) e $K_S < 0$ (radial).....	11
2.7: Barreira de energia com mínimos em 0 e $\pi$ rad.....	13
2.8: Momentos magnéticos nos materiais; (a) Ferromagnéticos; (b) Anti-ferromagnéticos; (c) Ferrimagnéticos.....	15
2.9: Estrutura espinélio com as posições dos sítios.....	17
2.10: Espectro Mössbauer de partículas ultrafinas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ em 5 K: (a) sem e (b) com um campo magnético aplicado de 50 kOe.....	19
3.1: Curvas (ZFC) de várias amostras de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .....	22
3.2: Magnetização em função do campo magnético para as amostras preparadas nas temperaturas 140°C (Am1), 160°C (Am2), 180°C (Am4) e 200°C (Am6).....	23

3.3: Laços de histerese calculados para uma partícula de $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ de $25\text{Å}$ , com uma anisotropia de superfície de $4 k_B/\text{spin}$ .....	28
3.4: Laço de histerese calculado para uma partícula de $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ de $40\text{Å}$ , com uma anisotropia de superfície de $4 k_B/\text{spin}$ , SVD = 0,1/0,1/0,1 e BBD = 0,8.....	29
4.1: Preparo da solução de quitosana.....	31
4.2: Etapas da preparação das amostras.....	32
4.3: Forno mufla marca Jung.....	34
4.4: Gráfico temperatura versus tempo.....	35
4.5: Forno tubular.....	35
4.6: Ilustração da obtenção de raios X em níveis atômicos.....	36
4.7: A relação entre a diferença de potencial entre os terminais do tubo e as intensidades de cada comprimento de onda produzido.....	37
4.8: Os níveis atômicos de energia e as emissões de radiação referentes a cada transição.....	38
4.9: Difração de raios X.....	39
4.10: Goniômetro com os principais componentes.....	40
4.11: Diagrama de raios X característico da ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ).....	41
4.12: Difratorômetro de raios X do LAMOp.....	42
4.13: Esquema de funcionamento do MAV.....	44
4.14: Magnetômetro de amostra vibrante (MAV) do LAMOp.....	47
4.15: Efeito Mössbauer.....	48

4.16: Esquema de funcionamento do espectrômetro Mössbauer.....	48
4.17: Espectro obtido experimentalmente.....	49
4.18: Espectrômetro Mössbauer do LABOp.....	50
5.1: Difractogramas de raios-X das amostras: (a) AM1, (b) AM2, (c) AM3 e (d) AM4 sem a sinterização do copolímero quitosana.....	52
5.2: Análises termogravimétricas das amostras AM1, AM2, AM3 e AM4.....	54
5.3: Difractogramas de raios-X das amostras: (a) AM1, (b) AM2, (c) AM3 e (d) AM4 com e sem a sinterização do copolímero quitosana.....	55
5.4: Tela do programa MAUD com os resultados de refinamento Rietveld da amostra AM3 (a) sem a desordem estrutural na superfície e (b) considerando uma camada superficial.....	58
5.5: Ciclos de histerese medidos a temperatura ambiente de todas as amostras estudadas.....	60
5.6: Variação da magnetização de campo máximo ( $M_{Hmáx}$ ), remanência ( $M_r$ ) e coercividade ( $H_c$ ) em função da concentração de ferrita de cobalto ( $x_{CoFe_2O_4}$ ).....	61
5.7: Espectros das amostras AM1, AM2, AM3 e AM4.....	63
5.8: Curvas de ZFC e FC das amostras AM1 e AM2 medidas com $H = 100Oe$ .....	64
5.9: Curvas de ZFC normalizadas pelo valor da magnetização em $T = 315 K$ para as amostras AM1, AM2, AM3 e AM4.....	65
5.10: Ciclos de histerese das amostras (a) AM1, AM2 e (b) AM4, medidos na temperatura de 9 K, resfriados com $H = 0 Oe$ .....	67
5.11: Ciclos de histerese da amostra AM1, medido na temperatura de 9 K resfriado com $H = 0 Oe$ (círculos vermelhos) e $H = 11 kOe$ (círculos pretos).....	69

5.12: Ciclos de histerese das amostras (a) AM2 e (b) AM4, medidos na temperatura de 9 K, resfriados com $H = 0$ (círculos vermelhos) e $H = 11$ kOe (círculos pretos)....	71
5.13: Ciclos de histerese da amostra AM1, medido em várias temperaturas, resfriado com $H = 11$ kOe.....	73
5.14: Ciclos de histerese da amostra AM1 em 9K, 50K e 140 K, resfriadas com campo de 11 kOe.....	74
5.15: (a) Curvas de susceptibilidade magnética obtidas a partir dos ciclos de histerese da amostra AM1, resfriado com $H = 11$ kOe e medido em várias temperaturas. (b) Máximo da susceptibilidade ( $\chi_{\text{máx}}$ ) versus temperatura.....	75
5.16: Curvas de ZFC normalizadas pelo valor da magnetização máxima para as amostras AM3a e AM3b.....	76
5.17: Ciclos de histerese das amostras AM3a e AM3b, medidos na Temperatura de 9 K, resfriados com $H = 0$ (círculos vazios) e $H = 11$ kOe (círculos preenchidos).....	77
5.18: Histereses à temperatura ambiente das pastilhas.....	78
5.19: Histereses magnéticas em várias temperaturas (Pas. 01).....	79
5.20: Histereses magnéticas em várias temperaturas (Pas. 03).....	80
5.21: Core/Shell em forma esférica.....	80
5.22: Histereses magnéticas em várias temperaturas, resfriadas com campo magnético de 10 kOe.....	81

## LISTA DE TABELAS

2.1: Classificação de algumas ferritas quanto ao arranjo cristalino.....	16
2.2: Esquema de distribuição dos momentos magnéticos da $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .....	18
4.1: Dados das quatro amostras estudadas nessa dissertação.....	33
5.1: Dados estruturais da ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) e da prata Ag .....	57
5.2: Tabela com valores de coercividade e remanência.....	77

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. FENÔMENOS MAGNÉTICOS E NANOPARTÍCULAS DE FERRITA.....	3
2.1 Domínios magnéticos.....	4
2.2 Anisotropia magnética.....	7
2.2.1 Anisotropia magneto-cristalina.....	7
2.2.2 Anisotropia de forma.....	9
2.2.3 Anisotropia de superfície.....	10
2.3 Superparamagnetismo.....	12
2.4 Ferritas.....	15
2.5 Ferrita de cobalto $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .....	17
3. EFEITOS DE SUPERFÍCIE.....	21
3.1 Modelo Magnético em Escala Atômica.....	24
4. MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	30
4.1 Síntese da ferrita de cobalto com prata ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ )Ag pelo método de co-precipitação.....	30
4.2 Fabricação das pastilhas.....	34
4.3 Difractometria de raios X.....	35
4.4 Magnetometria de amostra vibrante (VSM).....	43
4.5 Espectometria Mössbauer.....	47
5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES.....	51
5.1 Difração de Raios X.....	51
5.2 Magnetometria de amostra vibrante.....	59
5.3 Histereses magnética em temperatura ambiente.....	59
5.4 Medidas de Espectroscopia Mössbauer.....	62

5.5 Medidas ZFC e FC com campo magnético aplicado de 100 Oe.....	63
5.6 Histereses magnéticas obtidas após resfriamento a Campo Nulo.....	66
5.7 Histereses magnéticas obtidas após resfriamento a Campo Máximo....	68
5.8 Medidas Magnéticas da amostra AM3.....	75
5.9 Medidas de Magnetização Versus Campo magnético (H) nas pastilhas .....	77
6. CONCLUSÕES.....	82
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	84

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

As nanociências, as nanotecnologias e os nanomateriais são novas abordagens à investigação e desenvolvimento, que têm como objetivo controlar a estrutura fundamental e o comportamento da matéria em nível dos átomos e das moléculas. Estes campos possibilitam a oportunidade de compreender diversos fenômenos que carregam intrinsecamente novas propriedades utilizadas em escala microscópica e macroscópica com vasto leque de aplicações. Tais aplicações têm mostrado sua face ainda que timidamente na sociedade, mas com um potencial impactante na vida dos indivíduos, manifestadas em áreas como a nanoeletrônica, nanobiotecnologia, nanomateriais e etc. “As nanotecnologias revela-se um dos domínios mais promissores e de expansão mais rápida para proporcionar um novo ímpeto à realização dos objetivos dinâmicos previstos em matéria de conhecimentos” [1].

Muitos atribuem o nascimento dessa mudança de paradigma na ciência ao famoso físico norte-americano Richard Feynman, que em 1959 durante um congresso nos Estados Unidos proferiria um discurso eloqüente, que tinha como título a seguinte frase “there’s plenty of room at the bottom” (Há muito espaço lá embaixo). Porém a história das ciências revelam que esse discurso de Feynman se quer influenciou os verdadeiros fundadores da nanotecnologia. Paul Shlichta, um físico americano presente no congresso, testemunha: A reação geral da sala era de divertimento. A maioria das pessoas achava que ele estava tentando ser original. Nos anos seguintes, suas afirmações não tiveram maiores impactos, caindo no esquecimento” [2].

Na verdade essa nova fase da ciência deixa de ser um sonho para tornar-se uma realidade, a partir da invenção do microscópio de tunelamento pelos físicos europeus Gerd Binnig e Heinrich Rohrer em 1981. Com ele foi possível não apenas visualizar imagem de uma molécula, assim como tocá-la com a ponta do microscópio.

Nesse cenário promissor da nanotecnologia, uma das principais classes de materiais de interesse estratégico são os materiais magnéticos. As

propriedades magnéticas de partículas nanométricas mostram grandes diferenças quando comparado a materiais volumosos e são amplamente estudados por causa da crescente demanda por miniaturização e o aumento na densidade de armazenamento de dados. Quando o tamanho das partículas é reduzido, a relação superfície-volume se torna maior e as características magnéticas são fortemente afetadas devido à influência da energia térmica sobre ordenamento do momento magnético, dando origem ao fenômeno do superparamagnetismo.

Devido as suas propriedades magnéticas particulares, nanopartículas de ferrita de cobalto tem uma vasta aplicação tecnológica, dentre elas podemos destacar: dispositivos de estocagem magnética, carregador de fármacos, imagem por ressonância magnética e devido a sua dureza magnética é uma forte candidata para o uso em gravações de alta densidade [3].

Diante desse leque de aplicações, esse trabalho teve o propósito de sintetizar nanopartículas de ferrita de cobalto com prata (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)-Ag. Foram sintetizadas quatro amostras pelo método de co-precipitação de sais de ferro, cobalto e sais de prata usando a técnica de reação por coordenação iônica em um meio polimérico, o detalhamento do processo está no capítulo 03. Ainda nesse capítulo comentamos a respeito da fabricação de pastilhas.

A série das quatro amostras produzidas foi submetida à caracterização estrutural e magnética, onde os parâmetros obtidos foram analisados, discutidos e comparados com a literatura existente. Vale destacar o comportamento atípico das histereses da amostra (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>14</sub>Ag<sub>86</sub>, com um estreitamento no seu laço possibilitando coercividade nula. Esse comportamento foi discutido com base nos efeitos de superfície, que ocorrem em nanopartículas quando as mesmas têm seu tamanho reduzido, favorecendo assim, um crescimento da razão superfície/volume.

## CAPÍTULO 2

### FENÔMENOS MAGNÉTICOS E NANOPARTÍCULAS DE FERRITA

Neste capítulo nós explicamos conceitos e modelos físicos que são importantes no entendimento das propriedades magnéticas dos sistemas de partículas nanométricas. Em especial é dada atenção às nanopartículas constituídas de monodomínio magnético, com dimensões tão pequenas que a organização dos momentos magnéticos em uma estrutura multidomínios não seja energeticamente favorável. Para estabilizar termicamente a magnetização dessas nanopartículas é necessário observar a relação entre a energia térmica,  $k_B T$ , e a energia de anisotropia  $k_S V$ . A energia de anisotropia decresce com o volume e está relacionada a oposição oferecida pelo material a alterações na sua magnetização. Quando o volume da partícula é pequeno o suficiente para que a energia de anisotropia seja muito menor do que  $k_B T$ , o momento magnético fica espontaneamente mudando sua orientação entre dois mínimos de energia. Este comportamento é conhecido como superparamagnetismo e será explicado com mais detalhes no decorrer deste capítulo juntamente com os conceitos de anisotropia e relaxação magnética que são fundamentais para a sua compreensão. Também comentamos neste capítulo sobre as principais características magnéticas das ferritas que apresentam o comportamento ferrimagnético. São apresentadas as principais propriedades magnéticas das ferritas que estão diretamente relacionadas com os elétrons da camada incompleta dos cátions do metal. Dentre alguns grupos que as ferritas podem ser classificadas, foi detalhado o grupo tipo espinélio com fórmula geral  $1Fe_2O_3 : 1GO$ , onde GO é um óxido de um metal de transição. Por último, foi destacado as propriedades magnéticas da ferrita de cobalto  $CoFe_2O_4$ , que é classificada como um material magneticamente duro, apresentando alta coercividade e moderada magnetização de saturação. Em particular as nanopartículas de ferrita de cobalto são bastante valorizadas, devido a presença de propriedades como magneto-óptica e magneto-resistividade, além da aplicabilidade em dispositivo de gravação magnética, carregadores de fármacos, ferrofluidos, imagens por ressonância magnética dentre outras [3].

## 2.1 DOMÍNIOS MAGNÉTICOS

Materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos podem existir, tanto no estado magnetizado quanto desmagnetizado, e isto se deve a orientação (alinhamento) dos momentos magnéticos atômicos ou moleculares no material. Cada átomo se comporta como um minúsculo ímã permanente e, eventualmente, se alinha paralelamente aos seus vizinhos em regiões dentro do material [4]. Tais regiões são denominadas de domínios magnéticos. O conceito de domínio tem sua origem na necessidade de explicar o comportamento de materiais magnéticos desmagnetizados, mesmo possuindo magnetização espontânea diferente de zero. O fato é que embora certas regiões no interior do material estejam magnetizadas em uma direção, de forma espontânea, os domínios estão arranjados aleatoriamente uns em relação aos outros (ver Fig. 2.1), assim a energia total do conjunto é minimizada e como resultado tem-se uma magnetização nula.

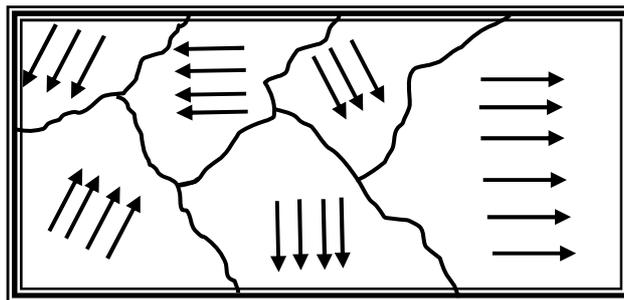


Figura 2.1 – Domínios magnéticos posicionados aleatoriamente em uma amostra policristalina.

Um material ferromagnético, após ser aquecido acima da temperatura de Curie ( $T_C$ ) e resfriado, se divide, espontaneamente, em domínios magnéticos nos quais os momentos magnéticos estão alinhados paralelamente, mas sem resultar em um campo externo uma vez que os domínios encontram-se dispostos aleatoriamente. A razão para que isto ocorra é encontrada no balanço de energia envolvida nesse processo. Quatro contribuições energéticas básicas estão envolvidas nesse fenômeno:

- Energia de troca;
- Energia magnetostática;

- Energia de anisotropia;
- Energia magnetostritiva

Assim, a energia total é dada por:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_{\text{troca}} + \mathbf{E}_{\text{magnetostática}} + \mathbf{E}_k + \mathbf{E}_{\text{magnetostritiva}} \quad (2.1)$$

Um sistema sempre tende para o estado de menor energia e, para que a energia de um material ferromagnético ou antiferromagnético ou ferrimagnético seja mínima, deve haver a formação de domínios magnéticos em seu interior [4]. Dessa forma, cada uma das energias acima é minimizada de acordo com certas particularidades. Para a energia de troca, é necessário alinhar todos os momentos de dipolos atômicos paralelamente. Em se tratando da energia magnetostática, que é a energia de um campo magnético externo, será mínima quando o campo magnético externo for reduzido, isso pode ocorrer quando se reduz o tamanho das partículas. A energia de anisotropia é mínima, quando a magnetização ocorrer numa direção cristalográfica, denomina de fácil magnetização. A energia magnetostritiva associada à deformação de um corpo, provocada pela ação de um campo magnético, é minimizada quando o material estiver orientado de tal maneira que ocorrerão mudanças em suas dimensões ao longo do eixo de magnetização.

A região que separa dois domínios vizinhos magnetizados (ver Fig. 2.2) em direções diferentes é conhecida como parede de domínios. A mudança na direção dos spins não ocorre de forma descontínua de um plano cristalino para o seguinte, mas sim de modo gradual, ao longo de vários planos atômicos [5]. Embora dois domínios se encontrem em direções diferentes, eles podem permanecer na mesma direção, devido a interação de troca entre os mesmos, portanto a redução da energia total é provocada devido a anulação dos momentos entre os domínios. Quando o tamanho de uma partícula é reduzido, a densidade de spins presentes na parede de domínio aumenta. Sendo assim, abaixo de um determinado “diâmetro crítico” ( $D_{\text{crit}}$ ) a fração de spins é tal que o aumento da energia de troca é maior que a diminuição da energia dipolar,

fazendo com que a criação de domínios fique dispendiosa do ponto de vista energético, então a partícula torna-se um monodomínio.

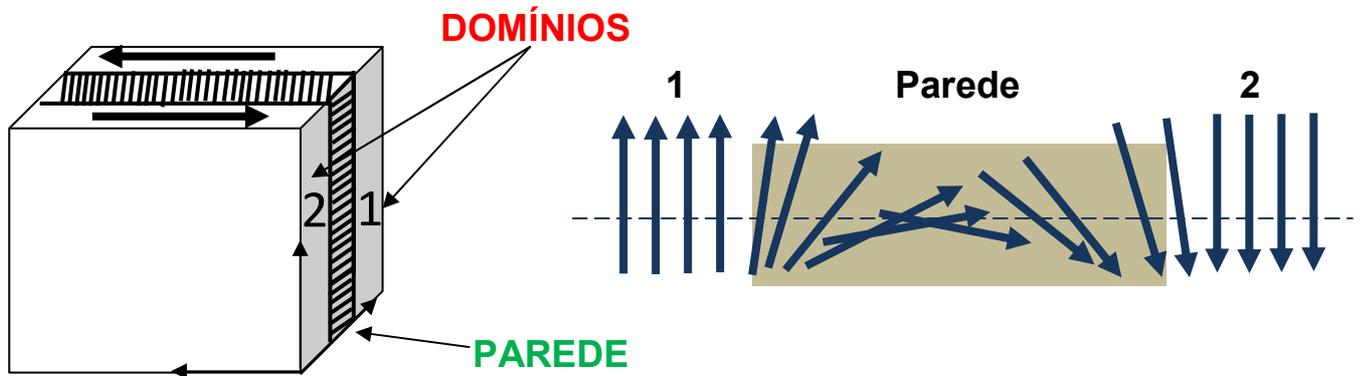


Figura 2.2 - Ilustração mostrando dois domínios com magnetização antiparalela separados por uma parede de Bloch.

Utilizando a equação 2.2, pode-se determinar se as nanopartículas de dado material são multidomínios ou monodomínios. Na expressão,  $A$  é a constante de energia de troca e  $M_s$  é magnetização de saturação do material.

$$D_{\text{crit}} = \frac{2\sqrt{A}}{M_s} \quad (2.2)$$

Assim, se o diâmetro da nanopartícula for inferior ao diâmetro crítico ( $D < D_{\text{crit}}$ ) ela será monodomínio, do contrário a mesma será multidomínio. Com isso, os momentos magnéticos num monodomínio possuem uma mesma direção. A Figura 2.3 mostra a relação do diâmetro da nanopartícula ( $D$ ) com o diâmetro crítico ( $D_{\text{crit}}$ ), assim como, a orientação dos momentos em cada caso.

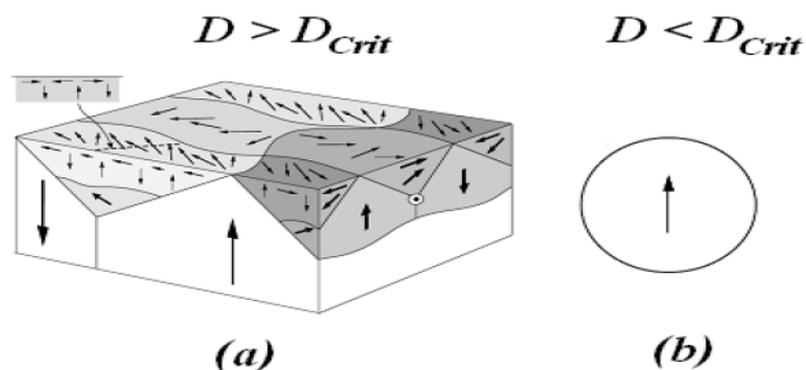


Figura 2.3 – (a) Multidomínios com diâmetro ( $D$ ) maior que o diâmetro crítico ( $D_{\text{crit}}$ ); (b) Monodomínios com diâmetro ( $D$ ) menor que o diâmetro crítico ( $D_{\text{crit}}$ ).

## 2.2 ANISOTROPIA MAGNÉTICA

Um fator que pode afetar fortemente a forma das curvas de  $M \times H$  (ou  $B \times H$ ), ou a forma do ciclo de histerese, é a anisotropia magnética [6]. Este termo significa simplesmente que as propriedades magnéticas dependem da direção em que elas são medidas. É fundamental o conhecimento dessa propriedade devido a anisotropia está presente na essência dos materiais magnéticos. Existe vários tipos de anisotropia, aqui destacaremos as seguintes:

- Anisotropia magneto-cristalina;
- Anisotropia de forma;
- Anisotropia de superfície;

Destas, a única que é uma característica intrínseca do material, é a anisotropia magneto-cristalina. As demais são extrínsecas ou induzidas.

### 2.2.1 ANISOTROPIA MAGNETO-CRISTALINA

A origem dessa anisotropia consiste no fato, de que os momentos magnéticos no interior de um material magnético não apontam aleatoriamente para quaisquer direções cristalográfica. Existe, para cada estrutura magnética (cristal) uma direção preferida, conhecida como direção de fácil magnetização, ou direção fácil [7]. Como exemplo, podemos citar a estrutura do ferro metálico que para alcançar a magnetização máxima ou magnetização de saturação ( $m_s$ ) tem como direção fácil [100] além de das direções [010] e [001] como equivalentes. Para a magnetização mudar de uma direção preferencial (direção fácil) para um outro eixo menos favorável (direção média ou difícil) é necessário uma considerável quantidade de energia. A diferença de energia para a magnetização de um cristal nestas mudanças de direção é a energia de anisotropia. Esta dificuldade de magnetização entre outras direções é representada pelos obstáculos enfrentados na rotação dos momentos atômicos, que devido a anisotropia magneto-cristalina é responsável pela retenção da

magnetização em algumas estruturas. A Figura 2.4 mostra as direções fácil, média e difícil para a magnetização do ferro metálico.

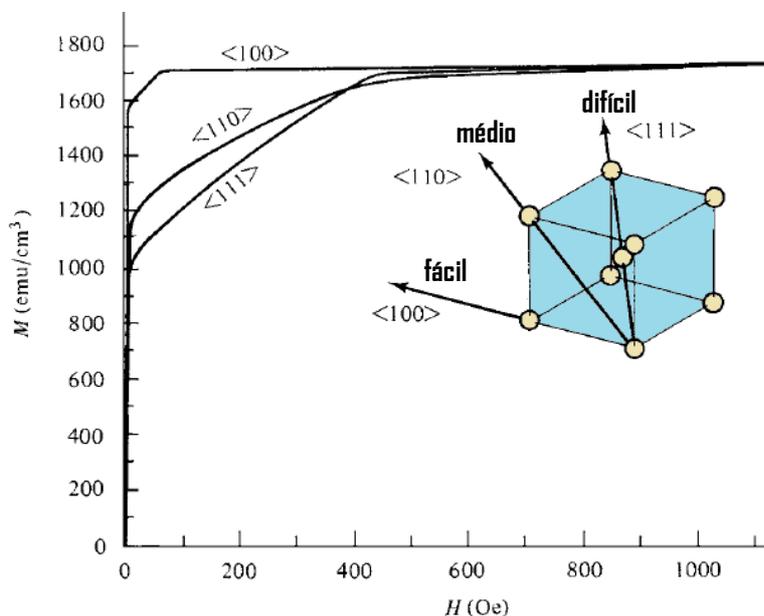


Figura 2.4 – Curvas de magnetização (M) em função de um campo aplicado (H) mostrando as direções fácil, média e difícil para a magnetização do ferro metálico [7].

A energia de anisotropia magneto-cristalina é “provavelmente” decorrente do acoplamento spin-órbita que tende a acoplar o spin eletrônico ao estado eletrônico orbital, esse último estando fortemente relacionado com a estrutura cristalina. O acoplamento entre os elétrons de um íon das camadas magnéticas e o campo elétrico irradiado pelos íons vizinhos (campo cristalino) conduz a uma orientação preferencial da distribuição eletrônica e do momento orbital associado [8]. Pelo acoplamento spin-órbita, o movimento de spins acompanha o movimento orbital. É, portanto o momento magnético global que se orienta paralelamente a uma direção cristalográfica particular.

O físico russo Akulov mostrou, em 1929, que a energia de anisotropia ( $E_k$ ) pode ser expressa em termos de uma expansão em série dos chamados cossenos diretores ( $\alpha$ ) relativos aos eixos da magnetização de um cristal [6]. A equação (2.3) mostra a energia de anisotropia ( $E_k$ ) e os cossenos diretores, o termo K é a constante de anisotropia inerente a um determinado material e a

uma temperatura específica que pode ser expressada em  $\text{erg/cm}^3$  (CGS) ou  $\text{J/m}^3$  (SI).

$$E_k = k_0 + k_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + k_2 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2) + \dots \quad (2.3)$$

Para uma anisotropia uniaxial temos a situação mais simples, a energia de anisotropia pode ser escrita como na equação 2.4.

$$E_k = k_1 \text{sen}^2\theta \quad (2.4)$$

Onde  $\theta$  é o ângulo entre a energia e o eixo de magnetização. Nesse caso em particular se  $\theta = 0$ , a energia de anisotropia é mínima. Assim, a magnetização aponta ao longo do eixo do cristal.

## 2.2.2 ANISOTROPIA DE FORMA

A forma de uma amostra afeta sua energia de anisotropia magnética. Quando um material é sujeito a um campo magnético os seus dipolos magnéticos se orientam na direção do campo para minimizar a energia. A partir disso, pólos magnéticos são criados na superfície do material, que por sua vez induz um campo magnético chamado de campo desmagnetizante. Esse campo atua em sentido oposto ao campo aplicado (H). Quando o material tem forma esférica o campo desmagnetizante tem a mesma intensidade em qualquer direção. No entanto, quando as partículas constituinte desse material não apresenta geometria esférica, isso não ocorre. Se o material possuir outra forma, elipsoidal por exemplo, o campo desmagnetizante não será uniforme e dependerá da direção [5]. Assim, o campo desmagnetizante é menor ao longo de uma dimensão maior e maior ao longo da menor dimensão (ver Fig. 2.5). Em outras palavras, a direção de maior dimensão é um eixo que apresenta um maior campo desmagnetizante. Nas direções onde ele é menor é mais fácil induzir uma magnetização do que nas outras. Em resumo, por não apresentar geometria esférica, o material se torna magneticamente anisotrópico que é definida pela forma.

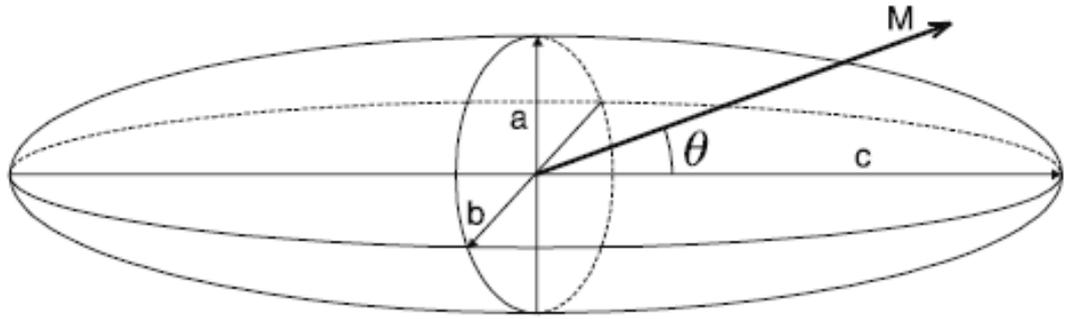


Figura 2.5 - Amostra de forma elipsoidal com magnetização ao longo de uma direção que forma um ângulo  $\theta$  com o eixo maior [7].

A energia de anisotropia de forma para um elipsóide de eixo maior  $c$  e eixos menores  $a = b$  pode ser calculada projetando-se as componentes da magnetização  $\mathbf{M}$  ao longo dos três eixos [7]. O conjunto dessas contribuições é dado por:

$$E_k = \frac{\mu_0}{2} N_c M^2 + \frac{\mu_0}{2} (N_a - N_c) M^2 \sin^2 \theta \quad (2.5)$$

Em que  $\theta$  é o ângulo entre o eixo  $c$  e a direção de magnetização, e os termos  $N_a$  e  $N_c$  são fatores de desmagnetização correspondentes aos eixos  $a$  e  $c$ .

### 2.2.3 ANISOTROPIA DE SUPERFÍCIE

A anisotropia de superfície está relacionada com o tamanho nanométrico das partículas. Experimentalmente, tem sido observado um aumento da anisotropia magnética de partículas finas quando se reduz o tamanho das mesmas [9]. Esse efeito é atribuído a chamada anisotropia de superfície. Ela também surge da combinação do acoplamento spin-órbita com a interação entre a densidade eletrônica e o campo cristalino, mas tem como elemento adicional

a redução da simetria da rede na superfície. Os átomos localizados na superfície possuem um número de ligações inferior ao dos átomos que estão em camadas mais internas. Por consequência disto o campo cristalino nas proximidades de um átomo da superfície é diferente, em direção e intensidade do campo presente em torno de um átomo localizado em camadas mais internas. Esta mudança no campo cristalino altera a energia de anisotropia dos átomos da superfície e induz direções preferenciais de alinhamento do momento magnético atômico que pode variar de ponto a ponto ao longo da superfície de acordo com a forma e a quantidade de defeitos do material [10].

Fenomenologicamente, esta anisotropia de superfície pode ser descrita por um termo do tipo:

$$E_S = K_S S_{\text{per}}^2 \quad (2.6)$$

Onde  $S_{\text{per}}$  é a componente de spin perpendicular a superfície e  $K_S$  é a constante de anisotropia de superfície que, se maior que zero, descreve um plano de fácil magnetização (ver Fig. 2.6) e, se menor que zero, um eixo perpendicular de fácil magnetização [9].

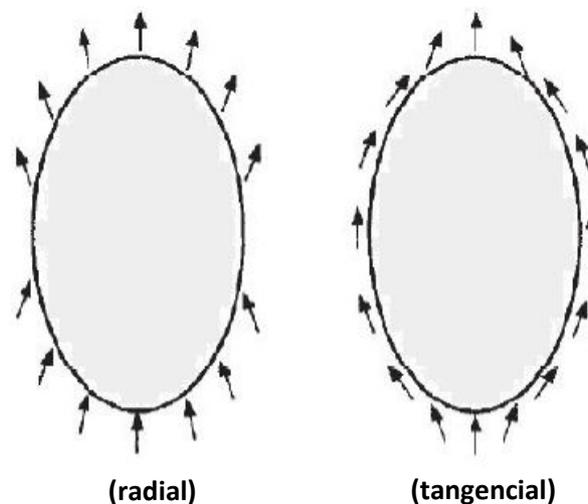


Figura 2.6 - ConFiguração dos momentos magnéticos superficiais correspondendo a  $K_S > 0$  (tangencial) e  $K_S < 0$  (radial).

Para partículas esféricas, ao combinarem-se as anisotropias de superfície e volumétricas (*bulk*), uma constante de anisotropia total efetiva se comporta empiricamente como [9]:

$$K_{\text{ef}} = K_b + \frac{6}{d} K_s \quad (2.7)$$

Onde  $K_b$ , é a constante de anisotropia de volume (densidade volumétrica de energia de anisotropia) e  $d$  é o diâmetro da partícula.

### 2.3 SUPERPARAMAGNETISMO

Considere agora uma partícula com anisotropia uniaxial, na presença de um campo magnético aplicado na direção do eixo de fácil magnetização ( $\theta = 0$ ). Em uma temperatura não nula, podem ocorrer mudanças de direção dos momentos devido à ativação térmica, e se o volume da partícula for suficientemente pequeno para que a barreira de energia oferecida pela anisotropia a reversão da magnetização seja da ordem ou menor do que  $k_B T$ , a magnetização das partículas flutua aleatoriamente entre os mínimos ( $\theta = 0$  e  $\theta = \pi$ ) apenas com a energia das flutuações térmicas (ver Figura 2.7). Quando aplicamos um campo magnético em um conjunto destas partículas ocorre uma competição entre o campo, que tenta alinhá-los, e as flutuações térmicas, que tentam desalinhá-los. Com possibilidade dos spins se orientarem numa outra direção de fácil magnetização, ou seja, o sistema de spins relaxa num certo intervalo de tempo  $\tau$  entre as direções de equilíbrio. Este tempo de relaxação  $\tau$  foi introduzido por Néel em 1949 e foi definido como sendo o tempo médio para reverter o momento magnético entre dois estados de equilíbrio, dado pela equação (2.8) de Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{K_a V}{k_B T}\right) \quad (2.8)$$

Onde  $\theta$  é o ângulo entre a direção fácil e a magnetização,  $K_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura,  $K_a$  é a constante de anisotropia

magnética,  $\tau_0$  é a frequência da magnetização de flutuação e  $V$  é o volume do monodomínio.

Este comportamento, de reversão de magnetização, é semelhante ao de um paramagneto. A principal diferença é que aqui o momento magnético resultante da composição do momentos de cada átomo que compõe a partícula pode ter milhares de magnétons de Bohr. A esse comportamento magnético dessas partículas, denominou-se de superparamagnetismo.

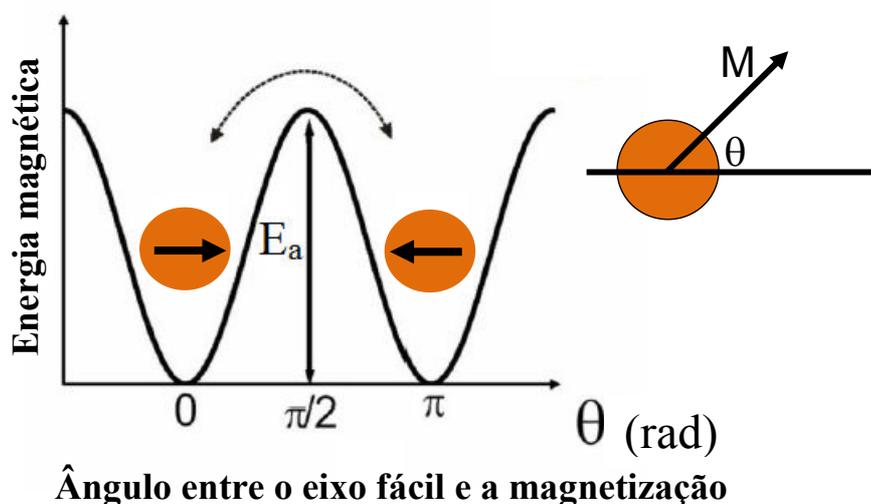


Figura 2.7 - Barreira de energia com mínimos em 0 e  $\pi$  rad.

Além da comparação entre a energia térmica e a energia de anisotropia, outro parâmetro muito importante é o tempo de medida. Se o tempo necessário para realizar uma medida for inferior ao tempo de relaxação de uma partícula, se diz que a partícula se encontra no estado bloqueado, ou seja, a magnetização tem uma direção fixa. Do contrário, se o intervalo de tempo utilizado para a realização da medida for superior ao tempo de relaxação, a partícula se encontra no estado superparamagnético. Por exemplo, sistemas macroscópicos convencionais demoram da ordem de 100 s para realizar uma medida enquanto que espectroscopia Mössbauer obtém informação em até  $10^{-8}$  s, portanto, uma partícula que se encontra bloqueada em medidas de Mössbauer pode ser percebida no estado superparamagnético em medidas convencionais [11].

Se a anisotropia magnetocristalina das partículas for desprezível, será igualmente provável encontrar os momentos magnéticos em qualquer direção do espaço e a magnetização do sistema poderá ser descrita da mesma forma que em um sistema paramagnético. O momento magnético de um conjunto de  $N$  partículas idênticas em equilíbrio termodinâmico a uma temperatura  $T$  e na presença de um campo magnético  $H$  será dado então dado por :[5]

$$M = N\mu \left[ \coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu H} \right] = M_S \mathcal{L}\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right), \quad (2.9)$$

onde  $\mathcal{L}$  é a função de Langevin.

O superparamagnetismo é observado em partículas com anisotropia uniaxial que exibem coercividade igual a zero. Sendo a constante  $\tau_0$  aproximadamente  $10^{-9}$ s. O inverso do tempo de relaxação, pode ser interpretado como a frequência com que a magnetização da partícula assume estados energéticos, indo de um estado a outro de mínima energia [11].

Para o tempo de relaxação de aproximadamente 100 segundos, a barreira de energia para o equilíbrio térmico é:

$$k_a V = 25k_B T \quad (2.10)$$

A partir desta relação, para a ferrita de cobalto, podemos calcular o diâmetro mínimo crítico onde, a partir deste, as partículas passam a ser superparamagnéticas através da relação:

$$V = \frac{25T k_B}{k_a} \quad (2.11)$$

Tomando, para ferrita de cobalto,  $k_a = 3,23 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$  [12],  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ , e  $T = 300\text{K}$ , temos que o diâmetro onde as partículas, nessas condições, passam a ser superparamagnética é em torno de 5,7 nm. Assumindo  $k_a = 2,1 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$  [13], o diâmetro crítico passa a ser de 9,8 nm. De acordo com as duas referências [12], [13], o diâmetro crítico superparamagnético à temperatura ambiente é esperado estar no intervalo compreendido entre 5,7nm e 9,8 nm.

## 2.4 FERRITAS

As ferritas são materiais magnéticos, caracterizado pela presença dos elementos ferro, oxigênio e um outro íon metálico divalente (G), com fórmula química  $G^{2+}[Fe_2^{3+}]O_4$ . As propriedades magnéticas das ferritas estão diretamente relacionadas com os elétrons da camada incompleta dos cátions do metal. Nessas camadas, os números quânticos orbitais e de spin dos elétrons desemparelhados combinam com os momentos magnéticos dos demais elétrons [14]. A combinação desses momentos resulta no momento magnético do átomo [15]. Nas ferritas ferrimagnéticas o alinhamento dos momentos magnéticos antiparalelos, com números desiguais de spins nas duas direções, é que fornece o momento magnético resultante diferente de zero. Nos materiais ferromagnéticos, os momentos magnéticos dos elétrons constituintes estão espontaneamente alinhados em paralelo (ver Fig. 2.8) e o momento magnético resultante se torna diferente de zero [16]. Em alguns casos, os momentos magnéticos estão dispostos antiparalelamente, levando a um momento magnético integral nulo. Esses materiais são chamados antiferromagnéticos, como por exemplo, o  $MnO_2$  [17].

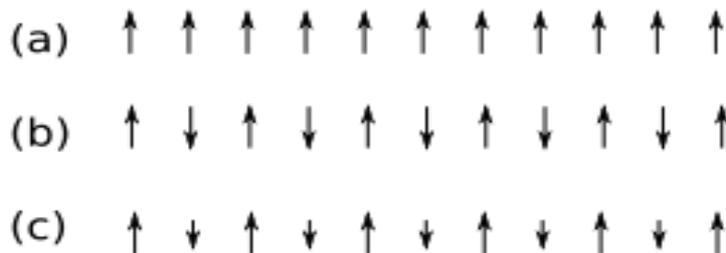


Figura 2.8 – Momentos magnéticos nos materiais; (a) Ferromagnéticos; (b) Anti-ferromagnéticos; (c) Ferrimagnéticos.

As ferritas podem ser classificadas em:

- estrutura tipo granada, com fórmula geral  $5Fe_2O_3 : 3G_2O_3$ , onde  $G_2O_3$  = óxido metálico de terras raras;
- estrutura tipo espinélio, com fórmula geral  $1Fe_2O_3 : 1GO$ , onde  $GO$  = óxido de metal de transição;

- estrutura tipo hexagonal, com fórmula geral  $6\text{Fe}_2\text{O}_3 : 1\text{GO}$ , onde GO = óxido de metal divalente, grupo II A da tabela periódica.

As ferritas com fórmula geral  $\text{GFe}_2\text{O}_4$  (onde G = Co, Ni, Mn etc.) são do tipo espinélio, por analogia à estrutura do mineral espinélio ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ). Esse tipo de estrutura possibilita uma distribuição dos cátions no retículo cristalino, em sítios tetraédricos e octaédricos, cujos vértices são ocupados por átomos de oxigênio formando um arranjo cúbico de face centrada. Nessa estrutura, os íons metálicos ocupam os interstícios entre os átomos de oxigênio [17]. Esses sítios podem ser tetraédricos (sítio A), devido ao cátion metálico estar localizado no centro de um tetraedro, e octaédrico (sítio B), quando o cátion metálico localiza-se no centro de um octaedro. Sua cela unitária tem oito unidades da fórmula básica  $\text{GFe}_2\text{O}_4$ , os cátions G têm quatro oxigênios vizinhos, ao passo que os cátions Fe tem seis, totalizando 32 íons de oxigênio e 24 cátions na cela, ou seja, 56 íons (ver Fig. 2.9). Os espinélios possuem uma distribuição de cátions do tipo  $(\text{A}_x\text{B}_{1-x})\text{tetra}[\text{A}_{1-x}\text{B}_{1+x}]\text{octa}$ . No espinélio normal,  $x = 1$ . A  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  apresenta estrutura de espinélio invertido ou parcialmente invertido (ver tabela 2.1), com  $x \approx 0$  [18,19 e 20]. O parâmetro  $(1-x)$  é considerado o grau de inversão.

<b>Fórmula geral</b>	<b>Tipo</b>
<b><math>\text{MnFe}_2\text{O}_4</math></b>	<b>Normal</b>
<b><math>\text{ZnFe}_2\text{O}_4</math></b>	<b>Normal</b>
<b><math>\text{FeFe}_2\text{O}_4</math></b>	<b>Inverso</b>
<b><math>\text{CoFe}_2\text{O}_4</math></b>	<b>Inverso</b>

Tabela 2.1: Classificação de algumas ferritas quanto ao arranjo cristalino.

As propriedades físico-químicas das ferritas tipo espinélios não dependem somente do tipo de cátion, mas também da distribuição desses nos sítios disponíveis no retículo cristalino. Essa estrutura influencia as propriedades magnéticas desses materiais, permitindo a sua utilização nas indústrias de cabo telefônico, televisão, transformadores, antenas de rádio, ímãs permanentes em alto-falantes, filtros de microondas etc.

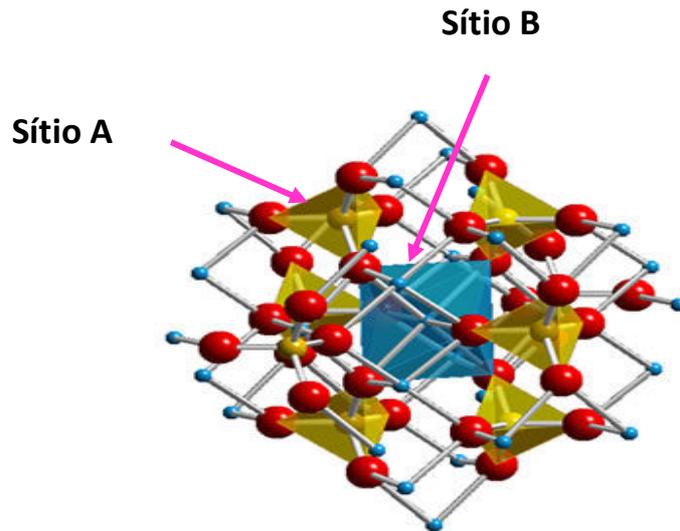


Figura 2.9 – Estrutura espinélio com as posições dos sítios [3].

As propriedades características das ferritas, (permeabilidade, coercividade, perdas por histerese), sofrem consideráveis variações com a mudança do tipo de microestrutura [21], ou seja, a variação do tamanho das partículas e suas formas (aproximadamente esféricas ou não) podem alterar as características magnéticas de determinados tipos de ferritas.

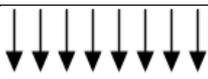
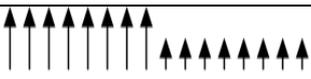
## 2.5 FERRITAS DE COBALTO

Devido as suas propriedades magnéticas particulares, nanocompósitos de ferrita de cobalto tem uma vasta aplicação tecnológica, dentre elas podemos destacar: dispositivos de estocagem magnética, carregador de fármacos, imagem por ressonância magnética e devido a sua dureza magnética, é uma forte candidata para o uso em gravações de alta densidade [3].

A ferrita de cobalto é um material ferrimagnético com spins ao longo da direção [110], dependendo do método de síntese [21]. A temperatura ambiente apresenta estrutura cúbica tipo espinélio invertido pertencente ao grupo espacial  $Fd-3m$ , com parâmetro de rede de aproximadamente 0,834 nm. Como os momentos magnéticos dos íons  $Co^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  são respectivamente  $3,8 \mu_B$  e  $5 \mu_B$ , o momento magnético por cela unitária dependerá do grau de inversão  $\delta$ . Os momentos magnéticos dos íons da posição B estão alinhados paralelamente na

direção de uma magnetização líquida e antiparalelamente aos momentos dos íons da posição A, gerando, desta forma, uma magnetização líquida de  $24 \mu_B$  (Tabela 2.2).

Tabela 2.2 : Esquema de distribuição dos momentos magnéticos da  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Tetraedro (Sítio A)	Octaedro (Sítio B)
	
$8 \text{Fe}^{3+} (8 \times 5\mu_B)$	$8 \text{Fe}^{3+} (8 \times 5\mu_B) + 8 \text{Co}^{2+} (8 \times 3\mu_B)$
$-40 \mu_B$	$+40 \mu_B + 24 \mu_B$
$-40 \mu_B + 40 \mu_B + 24 \mu_B = 24 \mu_B$ (Magnetização líquida)	

De acordo com Chinnasamy [22], a ferrita de cobalto à temperatura ambiente apresenta um diâmetro crítico monodomínio em torno de 40nm, uma coercividade ao redor de 4,65 kOe, uma relação  $M_r/M_s$  de aproximadamente 0,66.

Ferrita de cobalto,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , é conhecido por ser um material magneticamente duro, que tem sido estudado em detalhes, devido à sua alta coercividade (5,4 kOe) e magnetização de saturação moderada (80 emu/g) em temperatura ambiente [23]. No entanto, no caso de partículas nanométricas  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , diferentes valores de coercividade e magnetização de saturação foram relatados [24,25,26]. A razão é que as propriedades magnéticas de partículas nanométricas dependem do tamanho das partículas e do método de preparação.

Coey (1971) [27] explica a redução da magnetização de saturação de ferritas nanométricas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  com tamanho médio de 6 nm, considerando uma configuração de rotação que difere da tipo Néel encontrado em partículas grandes. Assim, valores da magnetização medidos em materiais volumosos não podem ser aplicados a partículas muito pequenas. A Figura 2.20 mostra os espectros Mössbauer medidos em 5 K na ausência e presença de um campo

aplicado de 50 kOe obtidos por Coey. O espectro da Fig. 2.20(a) difere da maguemita volumétrica somente nas larguras de linha que são maiores por 0,2 mm/s. No entanto, se os spins de ferro estão todos paralelos ao campo aplicado, as transições  $\Delta M = 0$ , as linhas 2 e 5 deveriam desaparecer. Isto é observado em ferritas volumétricas com a configuração de spins de Néel [28, 29 e 30].

Para esses resultados, ele propôs que os spins estão inclinados na superfície das nanopartículas, ou seja, os íons na camada superficial estão inclinados de vários ângulos com respeito a direção do momento magnético líquido. Desta forma, a magnetização de partículas não pode ser tratada como uniforme através de toda a nanopartícula que é o resultado de um núcleo magnético ordenado e uma camada superficial cercada de spins desordenados.

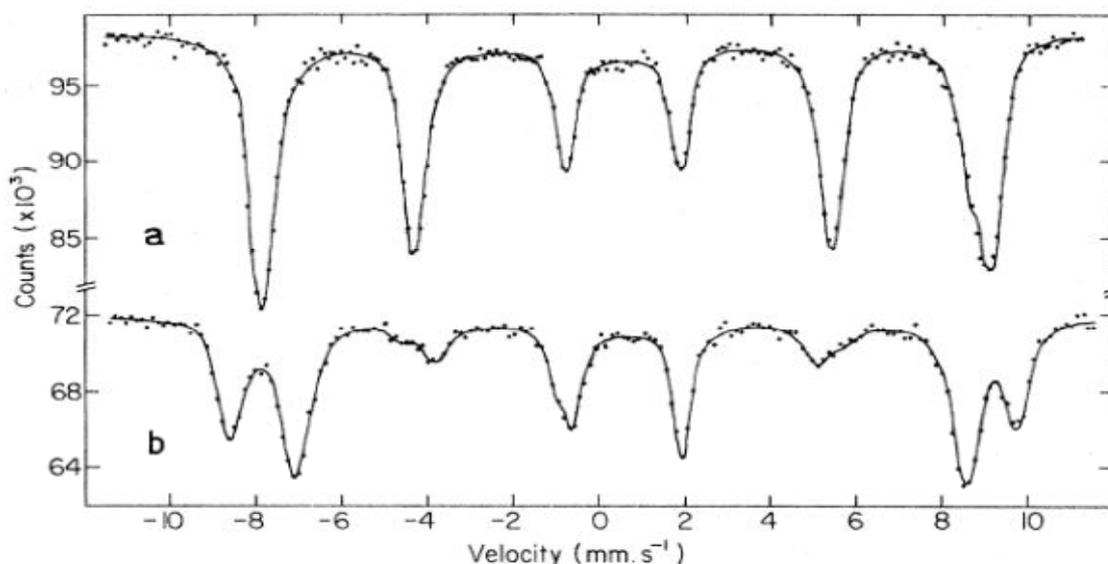


Fig. 2.10 – Espectro Mössbauer de partículas ultrafinas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  em 5 K: (a) sem e (b) com um campo aplicado de 50 kOe [27].

Usando difração de nêutrons polarizados, Lin e outros (1995)[31] estudaram uma amostra coloidal de 4,3 nm de tamanho de nanopartículas de ferrita de cobalto revestida com ácido oleico. Eles observaram que uma camada superficial magneticamente desordenada com espessura de 1,2 nm é necessária para um melhor refinamento dos dados de nêutrons. Kodama e outros (1996) [32] estudaram uma amostra coloidal de nanopartículas de ferrita de níquel (65 Å de tamanho) e sugeriram que os resultados são consistentes

com a configuração de spins inclinados (canting). Foi então proposto um modelo onde os spins inclinados estão em uma camada de superfície e eles congelam em uma fase tipo vidro-de-spin em temperaturas abaixo de 50 K. Como uma consequência, os spins de superfície apresentam várias configurações para qualquer orientação da magnetização do núcleo. Com este modelo eles propuseram a explicação de algumas anomalias magnéticas, tais como a irreversibilidade e a dependência no tempo do momento em altos campos e da relaxação magnética em baixas temperaturas. Eles também discutiram várias razões para suportar a desordem de spin superficial em nanopartículas de ferrita. O principal motivo é a redução da coordenação efetiva dos cátions de superfície. A interação de supertroca entre os cátions magnéticos é antiferromagnética e é mediada por um íon de oxigênio intermediário. Em materiais volumosos, a ordem ferrimagnética é devido à prevalência da troca inter-subredes com respeito à troca intra-subredes. A mudança da coordenação efetiva dos cátions de superfície resulta numa distribuição de campos de troca, ambos positivos e negativos com relação a um cátion de sub-rede.

## CAPÍTULO 3

### EFEITOS DE SUPERFÍCIE EM NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

As propriedades magnéticas de partículas nanométricas mostram grandes diferenças quando comparado a materiais volumosos e são amplamente estudados por causa da crescente demanda por miniaturização e o aumento na densidade de armazenamento de dados. Quando o tamanho das partículas é reduzido, a relação superfície-volume se torna maior e as características magnéticas são fortemente afetadas devido à influência da energia térmica sobre ordenamento do momento magnético, dando origem ao fenômeno superparamagnético [33].

A magnetização das nanopartículas e sua variação térmica estão diretamente relacionados a dois tipos de fenômenos que são ampliados quando a razão superfície-volume torna-se grande: tamanho finito e efeitos interface [34; 35]. Os efeitos de tamanho finito do núcleo magnético estão relacionados ao pequeno número de spins interligados num comportamento cooperativo dentro do núcleo das nanopartículas. De acordo com a lei de Bloch, a medida que a temperatura aumenta, a magnetização espontânea deve se desviar de seu valor de saturação por uma quantidade proporcional à  $T^{3/2}$ . Para as nanopartículas suficientemente pequenas, desvios da lei Bloch  $T^{3/2}$  têm sido observados. Por exemplo, uma lei efetiva  $T^\alpha$ , com  $\alpha \approx 2$ , foi encontrada para partículas com tamanho de 3,1 nm de ferro-carbono amorfo [36] e para ferrofluidos a base de magnetita [37]. Por outro lado, os efeitos de superfície (ou interface) estão relacionados a perda da simetria translacional nas fronteiras das partículas, ao número de coordenação reduzido e a ruptura dos acoplamentos de troca nas fronteiras.

Efeitos relacionados a superfície são de extrema importância quando consideramos partículas magnéticas de poucos nanômetros de dimensão. Por exemplo, uma partícula de Co com 1,6 nm de diâmetro (aproximadamente 200 átomos) possui a superfície composta por 60% dos átomos, o que faz com que seu comportamento magnético seja totalmente dominado por efeitos de superfície. Esses efeitos podem afetar o alinhamento dos momentos

magnéticos atômicos causando mudanças profundas no modelo magnético superficial e reservando desordem e frustração magnética em virtude da ruptura dos acoplamentos de troca.

Estudos recentes tem detalhado as propriedades magnéticas de nanopartículas de ferrita de cobalto,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , preparadas por uma rota não-aquosa [38]. Este estudo mostra que o tamanho reduzidos das nanopartículas conduz a um reforço dos efeitos de tamanho finito e dos efeitos de superfície. As variações térmicas da magnetização de saturação se encaixa para uma ampla lei Bloch, que leva em conta tanto o tamanho finito como a contribuição extra da superfície para  $T \leq 160$  K. A dependência do campo de magnetização sugere a presença de uma tendência de troca dos momentos da superfície com os momentos do núcleo. Nisso, a dependência da temperatura com a susceptibilidade magnética ac indica a presença de fortes interações magnéticas.

Para essas amostras de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , curvas de magnetização em função da temperatura conhecidas como *Zero Field Cooling* (ZFC) mostraram uma variação da temperatura de bloqueio ( $T_B$ ) com a redução do diâmetro das partículas, quando medidas com um campo aplicado de 100 Oe. As curvas foram obtidas com uma variação de temperatura de 5 a 325 K e com amostras de tamanhos variáveis de 4,5 nm a 11,0 nm (ver Figura 3.1).

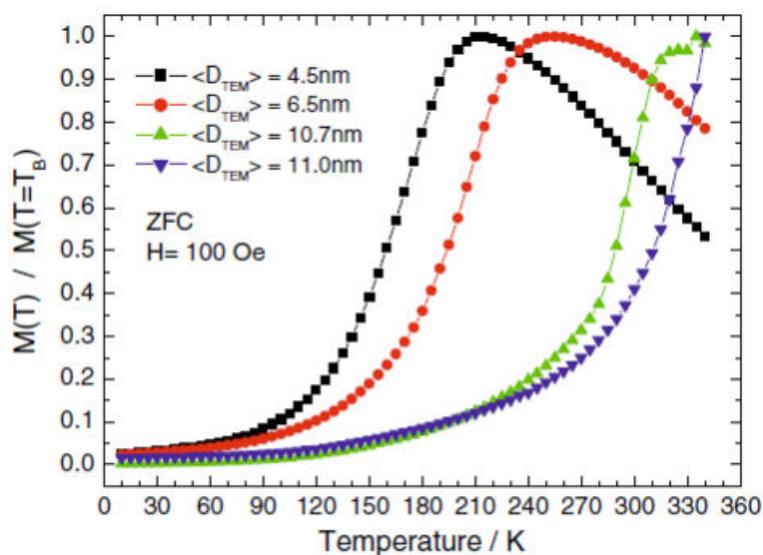


Figura 3.1 - Curvas (ZFC) de várias amostras de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . [38]

Para essas mesmas amostras, curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado em diferentes temperaturas são mostradas nas Figs. 3.2 (a, b, c e d). Observa-se laços de histerese com um comportamento complexo em baixas temperaturas ( $T_B \leq 160$  K). As histereses apresentam deformações nos laços que se acentuam nas Figuras (c) e (d). No caso das amostras preparadas à temperaturas mais elevadas ( $Am_4$  e  $Am_6$ ), uma histerese de pequeno porte é ainda apresentada a 300 K devido ao fato de que a suas temperaturas de bloqueios são observadas acima de 300 K. Comportamentos semelhantes dos ciclos de histerese têm sido relatado para nanocristais de sílica-revestidos por FePt [39]. Neste caso, a forma dos laços de histerese foi explicado pela mudança das interações dos dipolo magnético quando a espessura da casca de sílica é modificado.

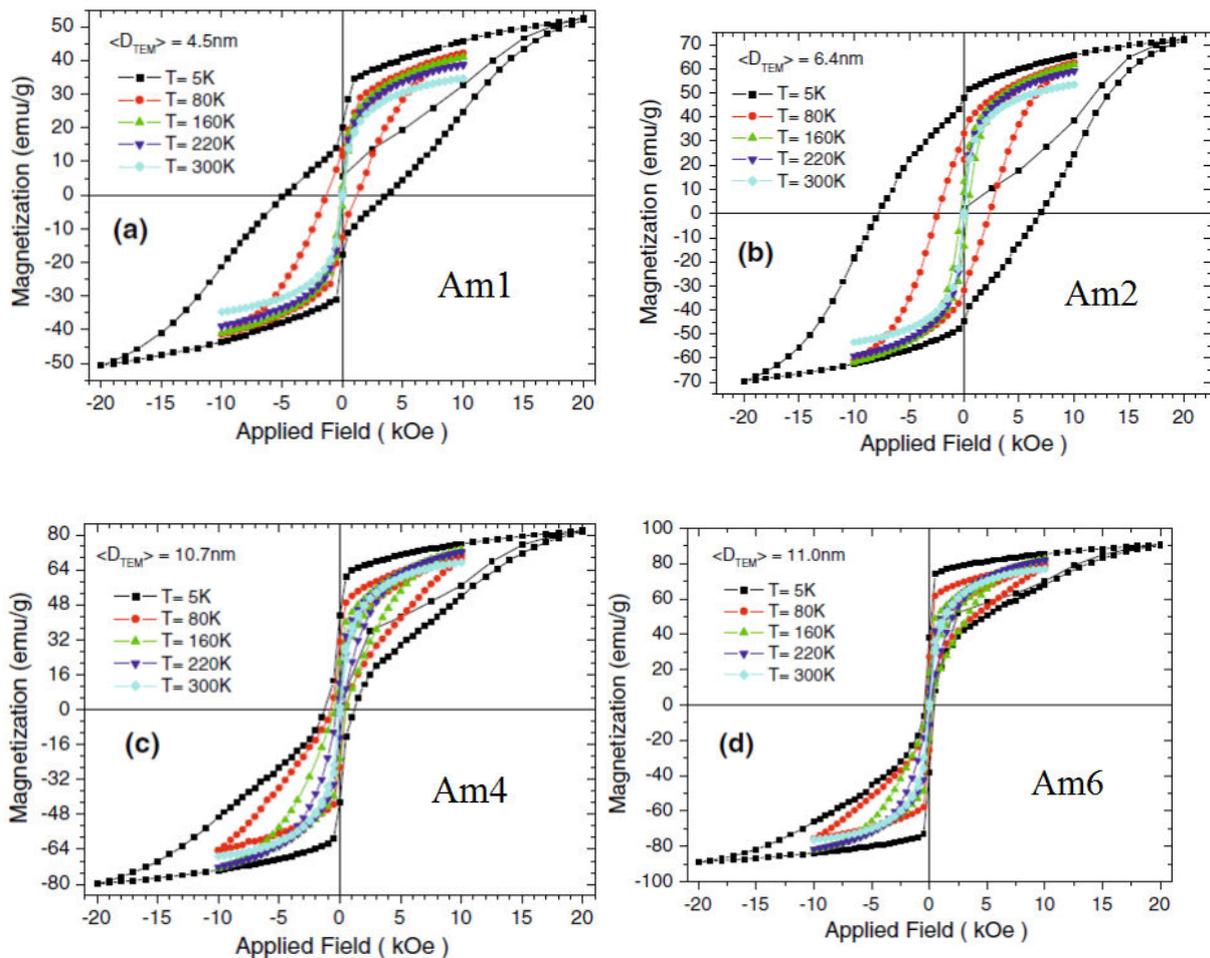


Figura 3.2 – Magnetização em função do campo magnético para as amostras preparadas a 140°C ( $Am_1$ ), 160°C ( $Am_2$ ), 180°C ( $Am_4$ ) e 200°C ( $Am_6$ ).[38]

### 3.1 Modelo Magnético em Escala Atômica

Modelagem de elemento-finito de materiais magnéticos, conhecido como “modelagem micromagnética” tem sido usada extensivamente nos últimos anos. Ele tem sido aplicado para estudar os problemas tais como o ruído de transição em mídia de gravação magnética, [40] os modos de reversos de partículas magnéticas, [41,42] e a estrutura de domínio em filmes magneticamente moles [43,44]. Tipicamente, o corpo magnético é subdividido em várias centenas ou milhares de elementos de volume que são considerados magneticamente uniformes. Energias de troca, de anisotropia, magnetostáticas, e Zeeman são calculadas com base na orientação da magnetização de cada elemento. A energia total é, então, minimizada por algum algoritmo para obter a distribuição de magnetização. Tais técnicas são particularmente adequadas para o estudo dos sistemas macroscópicos, com dimensões na ordem de microns, uma vez que a razão superfície-volume é relativamente pequena, fazendo uma consideração detalhada da microestrutura de superfície e do magnetismo na superfície menos importante na determinação do comportamento total. Na prática, está além do poder computacional atual tratar individualmente cada momento atômico em sistemas deste tamanho, onde um micron cúbico contém aproximadamente  $10^{11}$  átomos.

No trabalho de Kodama e Berkowitz [45], é considerado o comportamento magnético de partículas com diâmetro compreendido entre 1 – 7 nm. Nesta escala, átomos da superfície perfazem, pelo menos, 25% do número total de átomos em uma partícula. A alta razão superfície-volume faz com que uma consideração detalhada da microestrutura de superfície e os comportamentos individuais dos momentos atômicos sejam críticos na compreensão do comportamento global. Uma vez que o número total de átomos magnéticos é menor do que  $10^4$  para esses tamanhos de partículas, também se torna prático tratar os átomos individualmente em cálculos de distribuições de magnetização.

Ainda sobre o trabalho de Kodama, foi considerado que os pares com interações de troca têm a mesma magnitude para os átomos de volume e da superfície, mas que a interação de troca total é menor para átomos da

superfície por causa de sua baixa coordenação (isto é, poucos vizinhos). Assim, foi postulado a existência de "ligações de troca quebradas" devido a vacâncias de oxigênio ou ligações com outros oxigênios ligantes na superfície. Em suma, foi definida a constante de troca por pares de átomos iguais ao valor do volume, ou igual a zero para alguma fração de pares de spins na superfície. Essa fração de "ligações de troca quebradas" entre os átomos da superfície foi denominada densidade de quebra de ligações (BBD).

A anisotropia magnetocristalina reflete a simetria dos vizinhos de cada átomo, portanto, é razoável usar a anisotropia de volume para átomos no núcleo da partícula. Por simplicidade foi tomado os valores de anisotropia de volume em ergs/cm<sup>3</sup> e dividiu-se pelo número de átomos por cm<sup>3</sup>. Foi utilizada a anisotropia de um único íon para todos os átomos no núcleo. No entanto, as grandes perturbações para a simetria cristalina nas superfícies deverão conduzir a anisotropia magnetocristalina de diferente magnitude e simetria para os sítios da superfície. Néel propôs este fenômeno de anisotropia de superfície em 1954 [46]. Nos cálculos, não se utilizou uma teoria detalhada da anisotropia em cada sítio particular da superfície. Em vez disso, pode-se dizer que a simetria de um sítio da superfície é uniaxial para a mais baixa ordem, daí

$$E_K = -k_S \cos^2 \theta \quad (3.1)$$

("k" minúsculo é usado porque ele está em unidades de energia por cátion, ao invés de energia por unidade de volume indicada por "K" maiúsculo) e foi considerada anisotropia de eixo fácil, ou seja,  $k_S > 0$ , ao invés de uma anisotropia de plano fácil. Foi definido o eixo fácil  $\mathbf{u}$  como o momento de dipolo das posições dos primeiros vizinhos (íon de oxigênio) relativas a um átomo da superfície como se segue:

$$\hat{u}_i \propto \sum_j^{nn} (\mathbf{P}_j - \mathbf{P}_i) \quad (3.2)$$

onde  $\mathbf{P}_i$  é a posição do i-ésimo átomo e a soma é sobre os primeiros vizinhos do i-ésimo átomo. Uma vez que alguns dos vizinhos estão faltando para um átomo de superfície,  $u_i$  será diferente de zero e com direção

aproximadamente normal a superfície. A magnitude da anisotropia da superfície foi determinada experimentalmente em óxidos magnéticos. Não obstante, alguma indicação da magnitude de anisotropias de superfície pode ser obtida examinando a literatura sobre medidas de EPR (ressonância paramagnética) de íons magnéticos diluídos em cristais volumoso de óxidos não magnéticos [47,48]. É encontrado que, quando os íons magnéticos são substituídos em sítios com pouca simetria, preferivelmente grandes anisotropias são obtidas, até mesmo para íons como  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  que têm singletos no estado fundamental (isto é, baixa anisotropia) em sítios cúbicos. Valores de  $k_S$  entre 1 e 4  $k_B/\text{cátion}$  foram utilizados nos cálculos, e são representativos das magnitudes encontradas por EPR. O Hamiltoniano de spin total é, então

$$H = \sum_i^{\{\text{todos spins}\}} -g_i \mu_B S_i \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \left[ \mathbf{H} + \frac{1}{2} \mathbf{H}_{\text{int},i} \right] + E_{A,i}, \quad (3.3)$$

$$E_{A,i} = \begin{cases} E_{A,\text{volume}}(\hat{\mathbf{S}}_i), & \text{cátions do núcleo} \\ -k_S (\hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_i)^2, & \text{cátions da superfície,} \end{cases} \quad (3.4)$$

$$\mathbf{H}_{\text{int}} = \sum_j^{\{nn\}} \frac{2J_{ij} S_j}{g_i \mu_B} \hat{\mathbf{S}}_j + \sum_{j \neq i}^{\{\text{todos spins}\}} g_i \mu_B S_j \frac{3\hat{\mathbf{r}}_{ji}(\hat{\mathbf{r}}_{ji} \cdot \hat{\mathbf{S}}_j) - \hat{\mathbf{S}}_j}{|\mathbf{r}_{ji}|^3}, \quad (3.5)$$

onde  $g_i \mu_B S_i$  é a magnitude do momento iônico e a unidade de vetor unitário  $\mathbf{S}_i$  dá a sua direção. O somatório sobre  $\{nn\}$  denota os primeiros e segundos vizinhos. Os termos dipolares estão incluídos por completeza, mas eles são desprezados para os cálculos das nanopartículas já que as interações dipolares intra-partículas estão incluídos nas determinações experimentais da anisotropia magnetocristalina de volume, e a anisotropia de forma será pequena, uma vez que considerado apenas partículas quase esféricas.

A nanopartícula do modelo é gerada colocando íons magnéticos em sítios da rede correspondentes a estrutura cristalina volumétrica. A superfície da partícula é inicialmente definida como um elipsóide de seção transversal fixa, e os sítios da rede dentro deste volume são ocupados com os íons apropriados. Uma variedade de partículas distintas da mesma forma pode ser obtida

variando a posição de centro do elipsóide dentro da cela unitária cristalina. Ligações de troca são geradas entre vizinhos utilizando as constantes de troca volumétrica obtidas da literatura. Tipicamente, isso inclui os primeiros e segundos vizinhos, e diferentes constantes de troca entre as diferentes espécies de íons, no caso das ferritas. Os “cátions de superfície” aqui referidos são aqueles menores que a coordenação de volume. Rugosidade da superfície é criada através da remoção de cátions de superfície de forma aleatória. A fração de cátions superficiais removidos desta forma é referida como a densidade de vacância da superfície (SVD). Após este procedimento, são removidas quaisquer asperezas definidas como cátions com menos de dois primeiros vizinhos. Como indicado acima, uma fração de interações de troca entre os cátions de superfície são removidos a partir do primeiro somatório na Eq.(2.3), efetivamente quebrando a ligação de troca entre eles.

Partículas aproximadamente esféricas foram geradas através da inclusão de todos os sítios numa rede espinélio dentro de um volume esférico. Na discussão a seguir, cátions de superfície são aqueles com menor coordenação de volume. Rugosidade de superfície foi criada através da remoção de cátions da superfície de forma aleatória. A fração de cátions removidos da superfície desta forma é referido como a densidade de vacância da superfície (SVD). A fração de quebra de ligações de troca relativa ao número total de pares vizinhos de cátions de superfície foi denominada densidade de quebra de ligações (BBD).

Como discutido anteriormente, espera-se grandes perturbações para o campo cristalino em sítios da superfície, resultando em anisotropia de superfície. Valores de  $k_S$  entre 1-4  $k_B$ /spin foram escolhidos para os cálculos, e são representativos das magnitudes determinadas por meio de medidas de EPR da anisotropia de  $Ni^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  diluídos em vários cristais de óxidos. Foi tratada esta anisotropia de superfície como uniaxial, com o eixo definido pelo momento de dipolo dos íons vizinhos. Daí, o eixo fácil para esses íons é aproximadamente radial. É intuitivamente claro que se os spins foram perfeitamente alinhados (isto é, nenhuma desordem de spin de superfície), que o efeito de uma anisotropia de superfície radialmente simétrica seria em média

zero. Isso é demonstrado na Fig. 3.3(a), que mostra um ciclo de histerese calculado para uma partícula de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  de 25 Å com  $\text{BBD} = 0$  e  $\text{SVD} = 0$ , mas com uma anisotropia de superfície incluída de  $4 k_B/\text{spin}$ . Para este caso, não há nenhuma desordem de spin de superfície e foi encontrado que o efeito da anisotropia de superfície de fato em média deve ser zero, daí a coercividade é infinitamente pequena. Em contraste, a Fig. 3.3(b) mostra um ciclo de histerese calculada para o mesmo tamanho de partícula com  $\text{SVD} = 0,15$  e  $\text{BBD} = 0,8$ , acrescido de uma anisotropia de superfície de  $4 k_B/\text{spin}$ . Encontrou-se que quando há desordem de spin superficial os resultados da anisotropia de superfície aumenta a coercividade (1800 Oe, neste exemplo), bem como a irreversibilidade até cerca de 10 kOe.

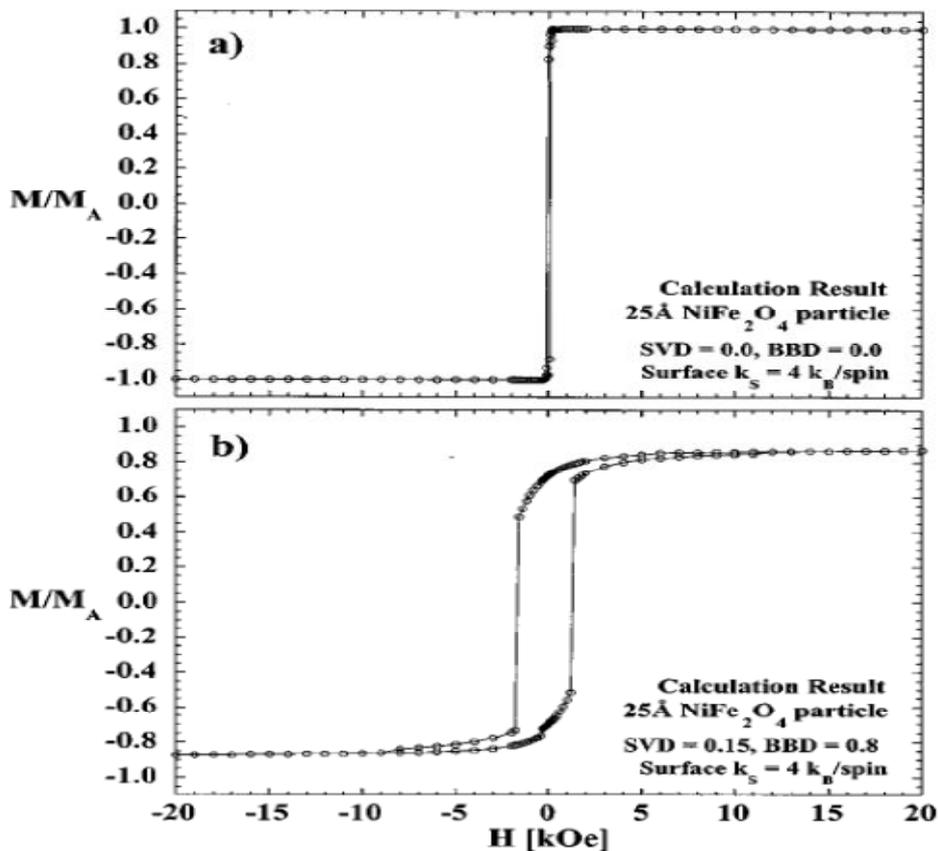


Fig. 3.3 – Laços de histerese calculados para uma partícula de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  de 25Å, com uma anisotropia de superfície de  $4 k_B/\text{spin}$ . (a) Partícula sem quebra de ligações e rugosidade adicional, portanto sem desordem superficial de spin. (b) Partícula com  $\text{SVD} = 0,15$  e  $\text{BBD} = 0,8$ , portanto significativa desordem superficial de spin. A combinação da anisotropia de superfície e da desordem superficial de spin leva a irreversibilidade em altos campos.[45]

O efeito da anisotropia de superfície torna-se mais pronunciado quando mais rugosidade é adicionada. Por exemplo, a Fig. 3.4, mostra o ciclo de histerese para uma partícula de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  com 40 Å de tamanho com  $\text{SVD} = 0,1/0,1/0,1$  e  $\text{BBD} = 0,8$ . Esta tríplex densidade de vacância de superfície indica que os primeiros 10% dos cátions de superfície foram removidos tal como descrito anteriormente, em seguida, os cátions são reclassificados para determinar quais cátions estão sobre a superfície e o procedimento é repetido duas vezes. Finalmente, quaisquer asperezas são removidas como descrito anteriormente. Este procedimento iterativo cria uma superfície mais irregular, uma vez que a rugosidade não é mais limitada à monocamada externa da esfera inicial. A irreversibilidade em altos campos é bastante pronunciada, o laço começa a abrir em aproximadamente 60 kOe. A configuração de spin em +50 kOe, durante a varredura de campo para baixo.

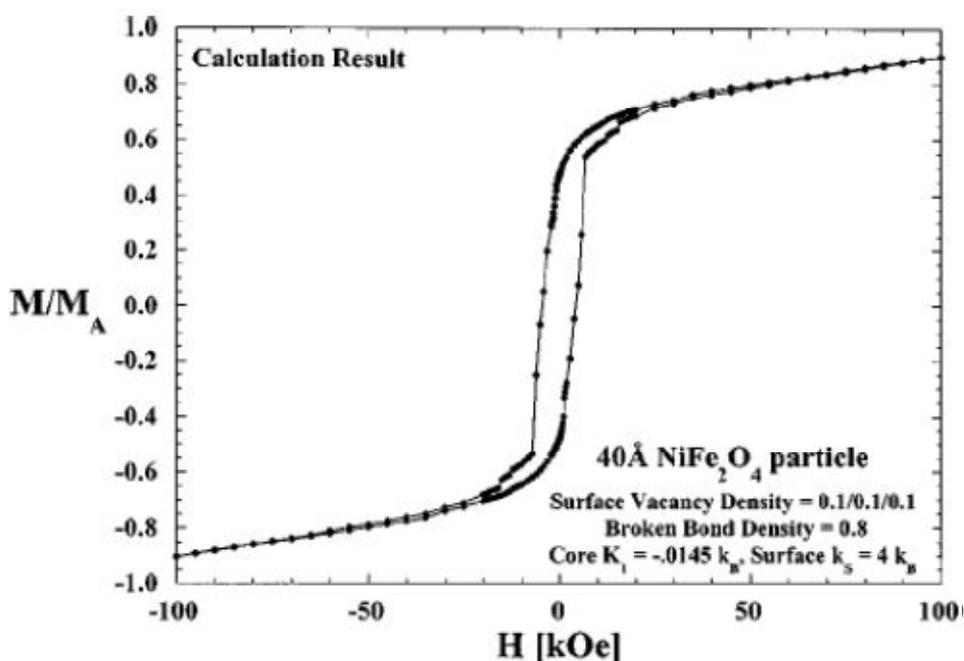


Fig. 3.4 - Laço de histerese calculado para uma partícula de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  de 40Å, com uma anisotropia de superfície de  $4 k_B/\text{spin}$ ,  $\text{SVD} = 0,1/0,1/0,1$  e  $\text{BBD} = 0,8$ . [45]

## CAPÍTULO 4

### MÉTODOS EXPERIMENTAIS

#### 4.1 Síntese da ferrita de cobalto com prata (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)Ag pelo método de co-precipitação

As amostras foram preparadas pelo método de co-precipitação de sais de ferro, cobalto e sais de prata usando a técnica de reação por coordenação iônica em um meio polimérico. O método consiste na reação a temperatura ambiente dos reagentes numa rede porosa de uma matriz de quitosana. Inicialmente uma solução de copolímero de quitosana foi preparada para a qual foram adicionadas os sais metálicos de Ag, Fe e Co. Uma nova solução foi preparada a base de água deionizada, hidróxido de sódio e um reticulante denominado glutardialdeído. Tal solução foi aquecida em banho-maria a 70°C. Com as duas soluções prontas foi iniciado o gotejamento da solução inicial na nova solução, assim obteve-se a precipitação de nanopartículas de prata e ferrita de cobalto. O precipitado foi lavado várias vezes com água deionizada até atingir o pH compreendido entre 8 e 9 e secado em uma estufa a 60 °C durante 4 horas. A seguir são descritos os passos com mais detalhes.

##### 1° PASSO: Preparo da solução de quitosana

O preparo da solução de quitosana foi feito a partir da diluição de 2% de quitosana em uma solução de água deionizada com 5% de ácido cítrico. Esta solução contou com as seguintes quantidades:

- 500 ml de água deionizada;
- 10 g de quitosana;
- 25 g de ácido cítrico.

Após medir a água deionizada e o ácido, misturou-se no agitador magnético, primeiramente a água e o ácido cítrico, depois acrescentou-se aos poucos a quitosana. Após isso, a solução ficou no agitador magnético por 24 h,

onde depois foi coada para retirar resíduos ainda existentes. A Figura 4.1, resume o processo:

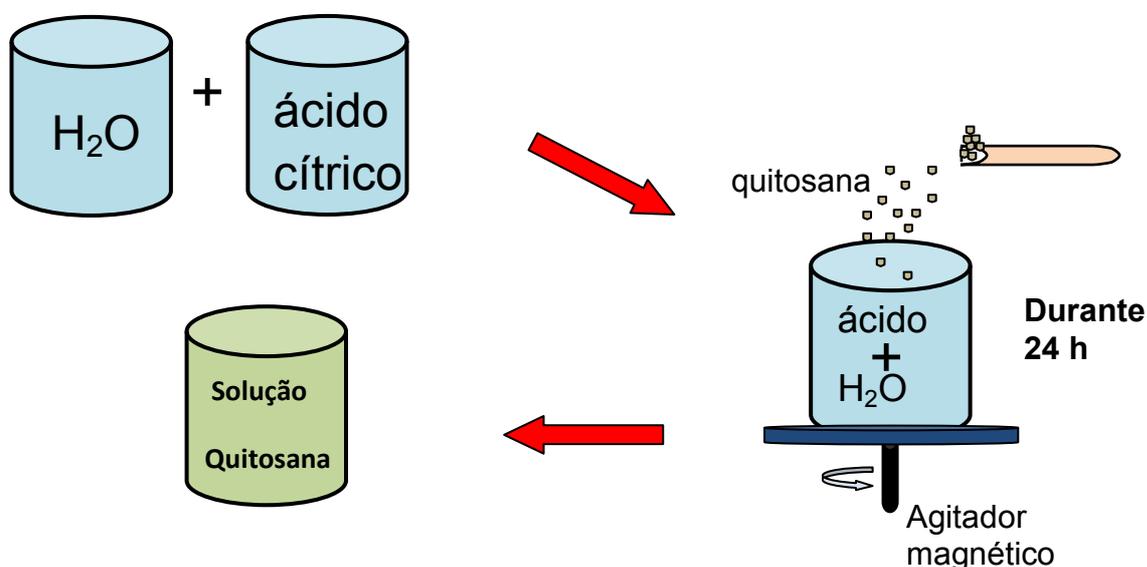


Figura 4.1 – Preparo da solução de quitosana.

2° PASSO: Preparo da solução com sais metálicos.

A preparação da solução de sais foi iniciada separando 25 ml da solução anterior de quitosana em um béquer. Em seguida a mesma foi colocada no agitador magnético e aos poucos foram adicionados os sais metálicos, representados na seqüência por nitrato de prata, nitrato de cobalto e por último nitrato de ferro. No total, 2 g de sais foram depositados na solução, que por sua vez, ficou durante 20 minutos no agitador magnético.

3° PASSO: Preparo da solução de hidróxido de sódio.

Inicialmente foram separados 90 ml de água deionizada e 18 g de hidróxido de sódio (NaOH). Os dezoito gramas de hidróxido foram dissolvidos em 60 ml de água, em seguida foram adicionados os 30 ml restantes de água deionizada. Por último foi colocado 2,5 ml de um reticulante chamado “glutardialdeído”. Essa solução ficou em banho-maria até atingir a temperatura de 70 °C.

Com as duas últimas soluções prontas e atingindo a temperatura de 70°C do banho-maria, iniciou-se o gotejamento da solução a base de sais metálicos na solução de hidróxido, que ainda se encontrava em banho. Feito isso, foram surgindo “sementes” precipitadas de ferrita de cobalto e prata ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ )Ag. Estas se submeteram ao processo de lavagem com o propósito de deixar o pH neutro das mostras entre 8 e 9. Depois as amostras foram secadas numa estufa à 60°C por 4 h e só então foram retiradas e moídas até obtenção de um pó fino. A Figura 4.2, resume as etapas para a obtenção da ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ )Ag .

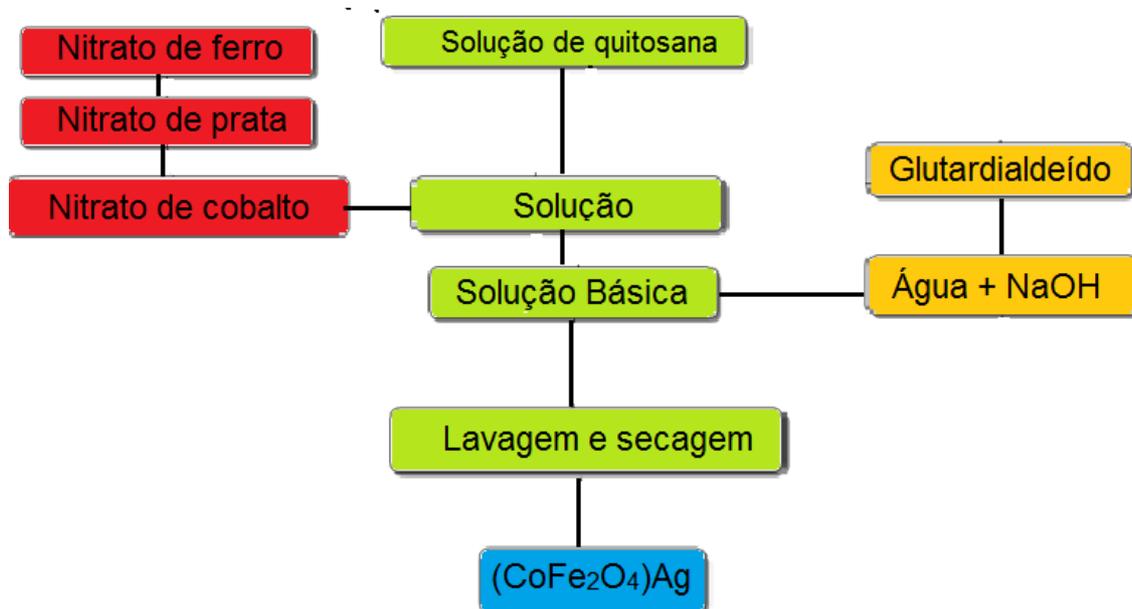


Figura 4.2 - Etapas da preparação das amostras.

Foram preparadas quatro amostras de ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ )Ag variando a concentração dos sais. Detalhamos os cálculos dos percentuais de massa para amostra AM1. A tabela 4.1, fornece dados referentes aos percentuais das quatro amostras.

### Amostra 1 – 10% de (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) e 90% de Ag

Usamos 2 g de sais totais sendo que 0,2g para ferrita de cobalto e 1,8 para a prata.

Peso molar dos sais:

- Nitrato de prata - AgNO<sub>3</sub> → 169,87 mg/mol;
- Nitrato de cobalto hexa-hidratado - Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O → 291,03 mg/mol;
- Nitrato de ferro nano-hidratado - Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O → 404 mg/mol.

$$\begin{array}{l}
 - 01 \text{ Co} \rightarrow 291,03 \\
 - 02 \text{ Fe} \rightarrow \frac{+ 808,00}{1.099,03} \quad (\times 0,1) = 109,9 \text{ mg/mol} \\
 - 01 \text{ Ag} \rightarrow 169,87 \quad (\times 0,9) = 152,88 \text{ mg/mol}
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 \nearrow \\
 \nearrow \\
 \nearrow
 \end{array}
 \text{ total} \rightarrow 262,78 \text{ mg/mol}$$

Determinação do Fator :  $2\text{g} = 2.000 \text{ mg} / 262,78 = 7,61$

Fator multiplicado pela porcentagem de massa da CoFe<sub>2</sub>.

$$109,90 \times 7,61 = 836,3 \text{ mg} = 0,8363 \text{ g} \text{ (26\% de Co e 74\% de Fe)}$$

Fator multiplicado pela porcentagem de massa de Ag.

$$152,88 \times 7,61 = 1.163,41\text{mg} = 1,16341\text{g}$$

Portanto temos : Ag → 1,1634 g; Co → 0,2175 g; Fe → 0,6188 g.

Amostra	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (%)	Ag (%)	Fator	Massa dos elementos (g)		
				Co	Fe	Ag
1	10	90	7,61	0,2175	0,6188	1,1630
2	30	70	4,46	0,3820	1,0880	0,5300
3	50	50	3,15	0,4490	1,2800	0,2670
4	90	10	1,99	0,5120	1,4560	0,0338

Tabela 4.1 – Dados das quatro amostras.

## 4.2 Fabricação de pastilhas

Parte do pó obtido foi submetido a tratamento térmico para eliminar a quitosana. Foi utilizado um forno mufla da marca JUNG (ver Figura 4.3) com capacidade de aquecimento até 1.300°C. As amostras foram calcinadas à 350 °C e após o resfriamento certas quantidades da massa resultante foram prensadas, sob uma pressão de 3 Ton (toneladas), e utilizando um pastilhador foram feitas pastilhas. Para cada amostra uma pastilha foi confeccionada e as mesmas foram aquecidas de acordo com o gráfico temperatura *versus* tempo (ver Figura 4.4), num forno tubular marca JUNG (ver Figura 4.5). As pastilhas foram colocadas num tubo de cerâmica sendo aquecidas inicialmente de 27 °C à 350 °C em um intervalo de tempo de 30 minutos. Em seguida ficaram 220 minutos em temperatura constante de 350 °C e por último foram resfriadas até 40 °C a uma taxa de 0,5 cm<sup>3</sup>/min. Todo esse processo de sinterização foi feito em fluxo de Argônio, com a finalidade de variar a temperatura numa atmosfera inerte e inibir a formação de fases. Após esse tratamento térmico as pastilhas foram submetidas a caracterização estrutural e magnética.



Figura 4.3 – Forno mufla marca Jung.

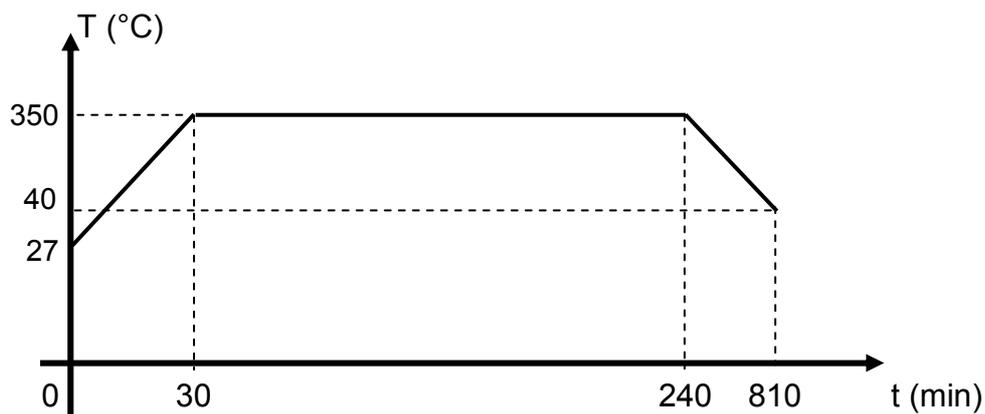


Figura 4.4 – Gráfico temperatura versus tempo.



Figura 4.5 – Forno tubular.

### 4.3 Difratomia de Raios X

Os raios X são ondas eletromagnéticas com natureza semelhante a da luz, porém, com um maior poder de penetração, devido possuir comprimento de onda da ordem de  $10^{-10}$  m (1 angstrom).

A sua descoberta é atribuída ao físico Alemão Wilhelm Conrad Rontgen em 1895. Observando os trabalhos sobre raios catódicos, desenvolvidos pelos

físicos alemães Heinrich Hertz e Phillip Lenard, Rontgen repetindo os experimentos com raios catódicos observou uma estranha radiação sendo emitida, que veio marcar, com certa luminosidade, uma chapa fotográfica. Sem conseguir classificar a misteriosa radiação Rontgen a chamou de raios X, que mais tarde em 1910, tal descoberta lhe renderia o primeiro prêmio Nobel de física. Rapidamente os raios X ganharam notoriedade devida diversas aplicações, principalmente na medicina utilizado na radiologia para identificação de fraturas, irregularidades nos órgãos internos, observação de tumores cancerígenos e etc.

A origem dos raios X está relacionada a uma brusca desaceleração de uma partícula com alta energia cinética. Normalmente ocorre quando elétrons acelerados (alta velocidade) chocam-se com eletrodos metálicos. O choque do feixe de elétrons (que saem do catodo com energia de dezenas de KeV) com o anodo (eletrodo metálico) produz dois tipos de raios X. Um deles constitui o espectro contínuo, e resulta da desaceleração do elétron durante a penetração no anodo. O outro tipo é o raio X característico do material do anodo. Assim, cada espectro de raios X é a superposição de um espectro contínuo e de uma série de linhas espectrais características do anodo. A Figura 4.6, ilustra esse fenômeno a nível atômico:

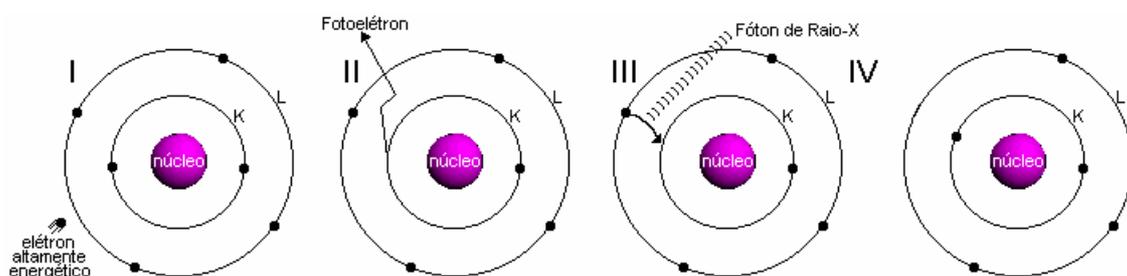


Figura 4.6 – Ilustração da obtenção de raios X em níveis atômicos .[49]

- I - O elétron atinge o átomo;
- II - Um fotoelétron é liberado da camada K deixando vacância;
- III - Um elétron de uma camada mais externa ocupa a vaga na camada K;

IV – liberação de um fóton de raio X.

A energia desse fóton é dada pela diferença entre as energias das camadas

externa e interna: 
$$E_{\text{fóton}} = E_{\text{ext}} - E_{\text{int}} = \frac{h c}{\lambda} \quad (4.1)$$

(h) constante de Planck; (c) velocidade da radiação; ( $\lambda$ ) comprimento de onda da radiação.

Observa-se que para diferenças de potenciais maiores, obtêm-se maiores intensidades, assim como maiores comprimentos de onda. A Figura 4.7, mostra essa relação entre intensidade e o comprimento de onda da radiação.

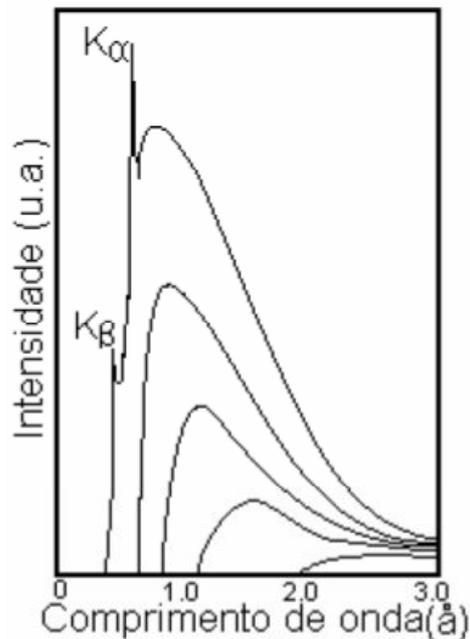


Figura 4.7- A relação entre a diferença de potencial entre os terminais do tubo e as intensidades de cada comprimento de onda produzido.[49]

Na Figura acima K $\alpha$  e K $\beta$  representa diferentes radiações com diferentes comprimentos de ondas ( $\lambda$ ). Essa mudança de radiações representa as distintas transições que ocorrem entre os níveis de energia, garantindo a emissão de fótons com comprimentos de onda ( $\lambda$ ) diferentes. A Figura 4.8, mostra um esquema ilustrando bem essas transições.

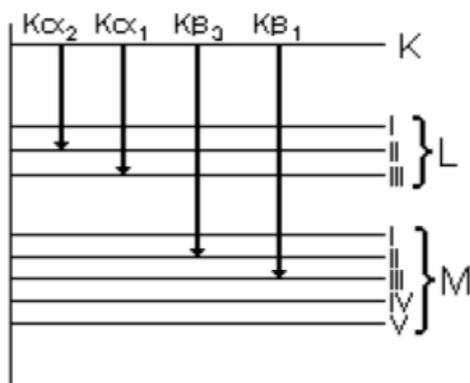


Figura 4.8 - Os níveis atômicos de energia e as emissões de radiação referentes a cada transição.[49]

Analisando a Figura percebemos que a radiação  $K\alpha_1$  é originada a partir da transição do nível K para o nível  $L_{II}$ , assim como,  $K\beta_1$  é a transição entre os níveis K e  $M_{II}$ .

A difração de raios X é fundamental na determinação de estruturas cristalinas. Essa técnica não é microscopia, pois fornece uma imagem indireta das moléculas. Como seu nome indica, ela se baseia no fenômeno de difração, o mesmo que tanto instiga a microscopia. Raios X, enviados sobre um cristal da amostra a ser analisada, fornecem uma imagem geométrica, de acordo com as distâncias interatômicas, que permite remontar à estrutura do cristal.

Num cristal, bilhões de moléculas idênticas são empilhadas. Mantidas no lugar por suas vizinhas, elas pouco se mexem, este é um ponto crucial para obter uma imagem. Quando o cristal é suficientemente fino, a luz visível consegue atravessá-lo. Entretanto, o seu comprimento de onda (de 400 a 800 nanômetros) é grande demais para transmitir uma informação. É necessário utilizar comprimentos de onda equivalentes às distâncias entre átomos num cristal, ou seja, alguns nanômetros, até menos. As distâncias interatômicas possuem ordem de grandeza de  $10^{-8}$  cm, assim como dito anteriormente a radiação eletromagnética deve ter comprimento de onda da mesma ordem. Em termos energéticos esses comprimentos correspondem a uma energia de aproximadamente  $12 \times 10^3$  eV, caracterizando os raios X.

A difração de raios X foi explicada pelos físicos ingleses Sir W.H. Bragg e seu filho Sir W.L. Bragg, em 1913. “Em metais cristalinos, por determinados comprimentos de onda e direções incidentes nitidamente definidos, picos intensos de radiação espalhadas (picos de Bragg) foram observados [50]. Estas observações são exemplos de interferência de ondas de raios-X, e é evidência direta da estrutura periódica dos cristais. Por seus trabalhos com raios X, os Bragg receberam o prêmio Nobel de física em 1915. A Figura 4.9, mostra como ocorre o fenômeno:

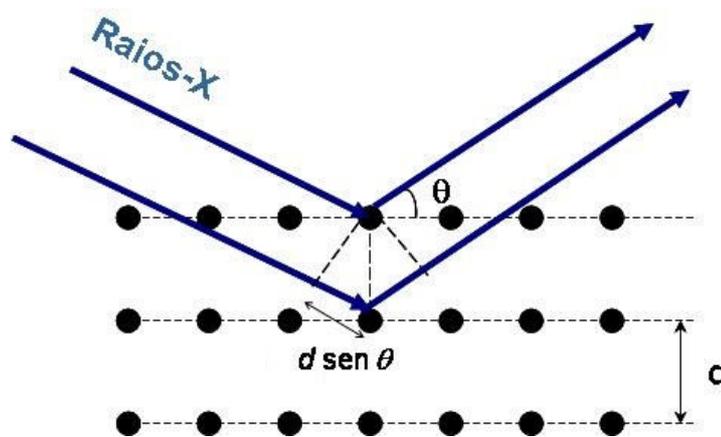


Figura 4.9 – Difração de raios X

Na Figura considere os raios X incidindo em um cristal constituído por planos paralelos de íons, separados por uma distância  $d$ . Para a obtenção do padrão de raios X é necessário que os raios sejam refletidos de forma especular nos íons, ou seja, que o ângulo de incidência ( $\theta$ ) seja igual ao ângulo de reflexão. Além disso, os raios refletidos devem interferir construtivamente. A diferença de caminhos percorridos pelos raios deve ser um número inteiro de seus comprimentos de ondas ( $\lambda$ ) para garantir a concordância de fase. Toda essa explicação é resumida na famosa Lei de Bragg para a difração de raios X por um cristal:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.2)$$

No estudo das propriedades cristalinas dos cristais, a partir da difração de raios X, pode ser utilizado o difratômetro. Para a realização das medidas uma amostra é girada de um ângulo  $\theta$ , enquanto o detector é girado de um ângulo  $2\theta$ . A Figura 4.10, mostra um goniômetro com os componentes fundamentais para o funcionamento do difratômetro.

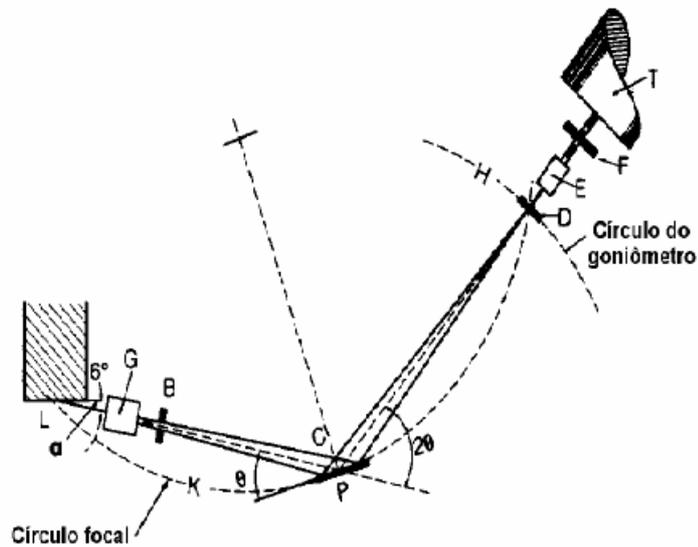


Figura 4.10 – Goniômetro com os principais componentes: L – fonte de raios X, G – fendas soller, B – fenda divergente, C – amostra, D - fenda receptora, E – fendas soller, F – fenda de espalhamento e T – detector de raios-X.

Uma vez observada a Lei de Bragg na realização do experimento é encontrado os picos relativos aos planos cristalinas da amostra. Vale salientar que determinadas informações são conhecidas previamente, como o valor de  $2\theta$  e o comprimento de onda dos raios X. Sendo assim a distância entre os planos cristalinos que difrataram o mesmo é obtida.

A distância interplanar ( $d$ ) em estruturas cristalinas cúbicas pode ser encontrada através da relação:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2} \quad (4.3)$$

onde  $a$  é o parâmetro de rede e  $h$ ,  $k$  e  $l$  são os índices de Miller (indicam os planos).

Lembrando da Lei de Bragg e substituindo  $d$  obtemos:

$$\frac{\text{sen}^2 \theta}{(h^2 + k^2 + l^2)} = \frac{\lambda^2}{a^2} = \text{constante} \quad (4.4)$$

Conclui-se que com o parâmetro de rede do cristal podemos determinar os índices dos planos cristalinos correspondentes a cada um dos picos presentes no espectro de difração.

Um espectro característico é mostrado na Figura 4.11.

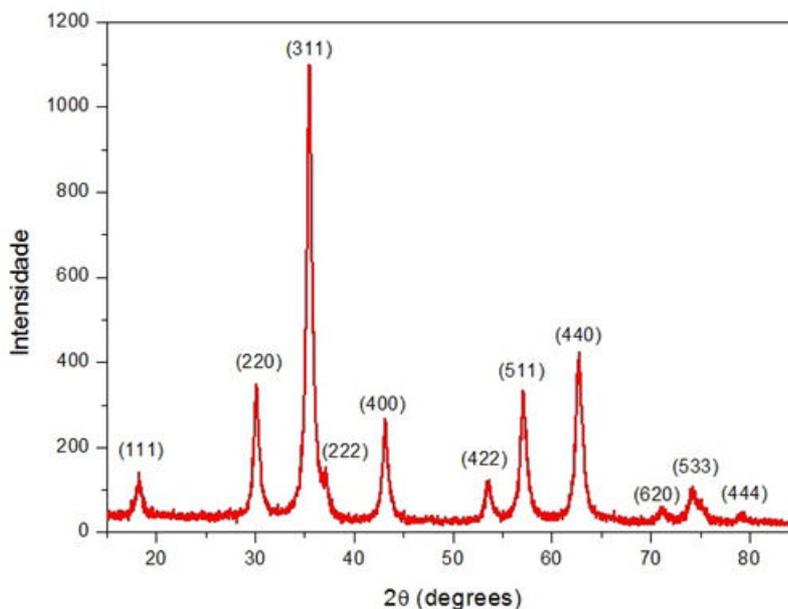


Figura 4.11 - Espectro característico da ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ).

No Laboratório de Análises Magnéticas e Ópticas (LAMOp) da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte / UERN, é utilizado um difratômetro de raios-X modelo Miniflex II da marca Rigaku. A Figura 4.12, mostra o equipamento em questão.

Algumas especificações dos componentes são citadas abaixo:

- Tensão de saída do tubo : 30 kV (fixa);
- Corrente de saída do tubo: 15 mA (fixa)

- Fonte de raios X: cobre (Cu)

Características do Goniômetro:

- 1) Tipo: vertical
- 2) Raio: 150 mm
- 3) Ângulo de varredura:  $- 3^{\circ} \sim + 145^{\circ}$
- 4) Velocidade angular:  $500^{\circ}/\text{min}$
- 5) Velocidade de leitura:  $0,01 \sim 100^{\circ}/\text{min}$



Figura 4.12 – Difratômetro de raios X do LAMOp.

#### 4.4 Magnetometria de Amostra Vibrante (MAV)

As propriedades magnéticas podem ser medidas com um equipamento que tem como característica fazer uma amostra vibrar em um campo magnético [4]. Tal equipamento é conhecido como magnetômetro de amostra vibrante (VSM), foi desenvolvido por S. Foner em 1955. O VSM é provavelmente o magnetômetro mais usado nos laboratórios de pesquisa e caracteriza-se pela sua boa performance, baixo custo e simplicidade de funcionamento [51].

O objetivo geral de um magnetômetro é obter a resposta magnética de uma amostra que está sendo analisada na presença de campo magnético aplicado ( $H$ ). Para realização da medida se faz necessário a presença de um conjunto de dispositivos apropriados e bem ajustados, para garantir o mínimo de influência externa, uma vez que o aparato é muito sensível. Os principais componentes para o bom funcionamento do magnetômetro de amostra vibrante (MAV) são a fonte de corrente, bomba à vácuo, eletroímã, bobinas captadoras, sistema para vibração da amostra, sensor de campo magnético, amplificador Lock-in, sistema de refrigeração, gerador de funções e computador.

O funcionamento básico de um magnetômetro de amostra vibrante pode ser descrito da seguinte forma: uma amostra é presa a extremidade de uma haste de material não magnético, a outra extremidade fica fixa a um auto-falante que fornece uma frequência de oscilação para o sistema haste-amostra. Uma fonte envia uma corrente elétrica para as bobinas do eletroímã que prontamente gera um campo magnético na região que se encontra a amostra. A magnetização da mesma ocorre quando o campo magnético atua perpendicular ou paralelamente a sua direção de oscilação. A amostra magnetizada gera uma voltagem alternada de mesma frequência nas bobinas de detecção que se encontram arranjadas de tal forma a maximizar o sinal induzido. Esse sinal é captado pela bobinas captadoras e enviado a um amplificador lock-in que possibilita uma amplificação do sinal e melhoria na sensibilidade, a partir da seleção de fases e frequências apropriadas. A Figura 4.13, mostra de forma simplificada o funcionamento de um MAV.

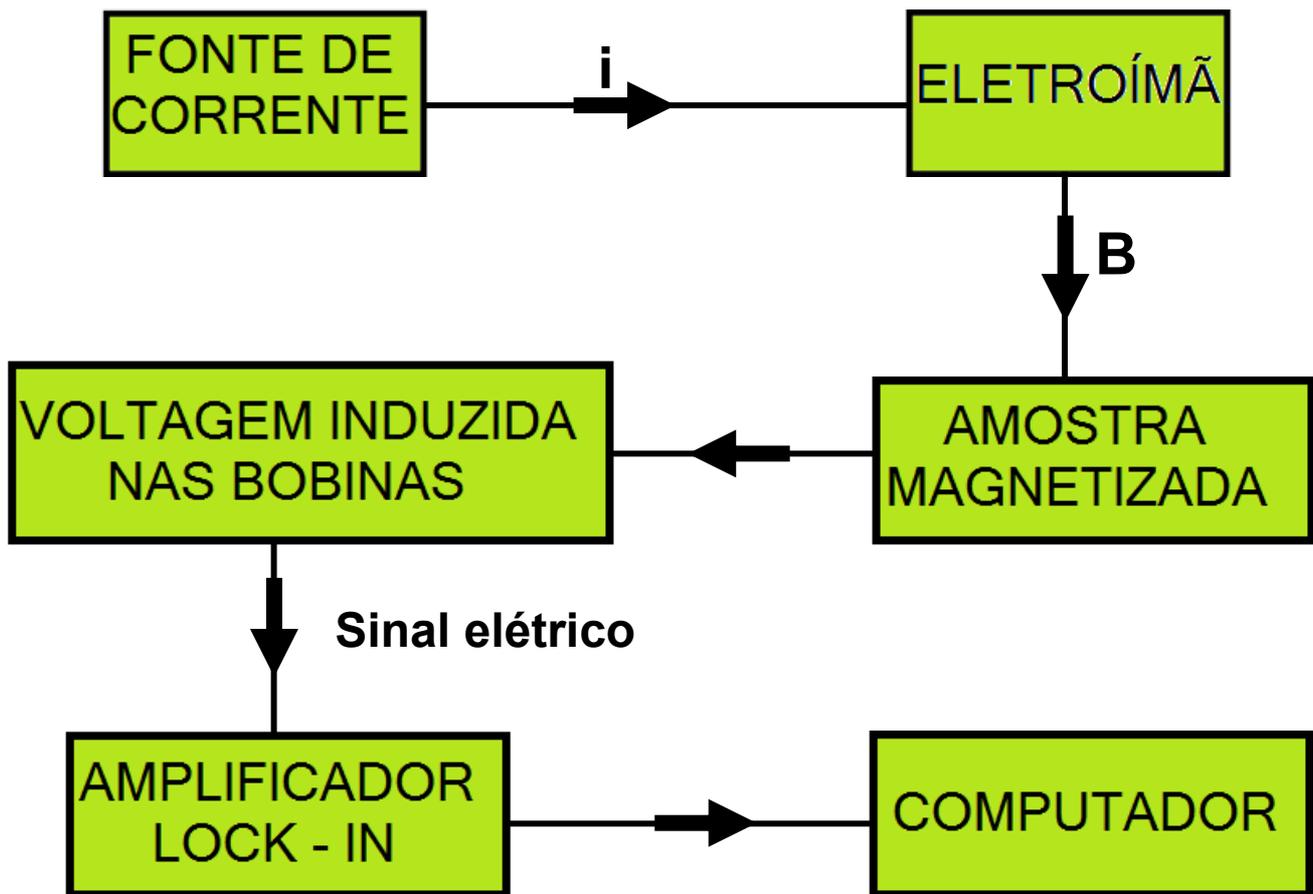


Figura 4.13 - Esquema de funcionamento do MAV

O princípio de funcionamento do MAV é baseado na Lei de Faraday, na qual a voltagem induzida ( $\varepsilon$ ) nas bobinas de detecção pode ser dada pela expressão:

$$\varepsilon (t) = - \frac{d\Phi}{dt} \quad (4.5)$$

Onde  $\frac{d\Phi}{dt}$  é a variação do fluxo magnético nas bobinas em função do tempo.

De acordo com o campo magnético aplicado o MAV detecta o campo AC produzido pela oscilação do momento magnético ( $\mathbf{m}$ ) da amostra. O princípio da reciprocidade pode ser usado para calcular o fluxo do campo de um dipolo, usando a lei de Biot-Savart

$$\mathbf{H} \cdot \mathbf{m} = I\Phi \quad (4.6)$$

Onde  $I$  é a corrente induzida nas bobinas.

Para um momento  $\mathbf{m}$  movendo-se com velocidade  $\mathbf{v}(t)$  a voltagem induzida é dada por:

$$\varepsilon(t) = \frac{d\Phi}{dt} = \text{grad} \left( \frac{\mathbf{H}(r) \cdot \mathbf{m}}{I} \right) \cdot \mathbf{v}(t) = mG(r) \mathbf{v}(t) \quad (4.7)$$

Onde  $G(r)$  é chamada função sensibilidade, que representa a variação espacial da sensibilidade da bobina de detecção [52].

Considerando o movimento do momento magnético dado por

$$\mathbf{v}(t) = A\omega \cos(\omega t) \quad (4.8)$$

Onde  $A$  é a amplitude e  $\omega$  é freqüência angular de vibração.

Logo, para uma amostra magnetizada vibrando com uma freqüência angular  $\omega$ , induzirá uma voltagem alternada nas bobinas captadoras dada pela expressão:

$$\varepsilon(t) = mG(r)A\omega \cos(\omega t) \quad (4.9)$$

No LAMOp da UERN foi montado um magnetômetro de amostra vibrante mostrado na Figura 4.14. Como dito anteriormente o magnetômetro é composto por vários dispositivos com funções diferentes que contribuem para a segurança do sistema e asseguram a realização de medidas de natureza diferenciada.

Os componentes mais importantes são destacados a seguir, com suas respectivas marcas:

- Gerador de funções (marca Perron, modelo MT 4070);
- Amplificador Lock-in (marca Signal Recovery, modelo 7265);
- Gaussímetro (marca LakeShore);
- Controlador de temperatura (marca LakeShore);
- Fonte de tensão DC (marca Agilent technologies, modelo N8736A);
- Compressor;
- Criostato (marca Cryogenics);
- Bomba de vácuo turbo molecular ( marca Pfeiffer vacuum);
- Eletroímã (marca LakeShore);
- Auto-falante de 14" (marca Sellenium);
- Haste de fibra de carbono;
- Computador.

Com esse aparato conseguem-se medidas magnéticas em temperatura ambiente e em baixas temperaturas ao redor de 8K. Para garantir esse resfriamento existe o sistema de refrigeração a base de gás hélio que é bombeado pelo compressor (criostato). Para resfriar as bobinas do eletroímã é utilizada água contida num reservatório e mantida em temperaturas que varia de

5°C a 15°C. Este sistema funciona como um ciclo fechado garantindo uma variação de temperatura adequada, além de reaproveitar a água.

As medidas de magnetização podem ser feitas em função do campo magnético aplicado, como a histerese, assim como, em função da temperatura como o zero-field-cooling (ZFC) e field-cooling (FC). O campo magnético aplicado tem valor máximo de 1,2 T. Tais medidas são lidas e interpretadas graficamente pelo programa Labview 8.5 e mostradas no computador.

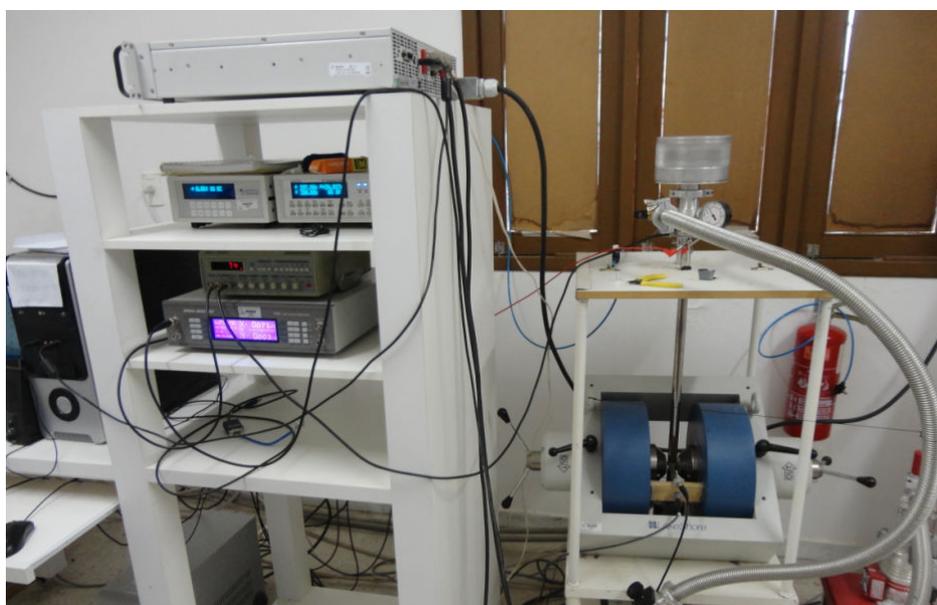


Figura 4.14 – Magnetômetro de amostra vibrante (MAV) do LAMOp

#### 4.5 Espectroscopia Mössbauer

Em 1958 um estudante de pós-graduação chamado Mössbauer fez uma descoberta que permitiu o uso de razões extremamente pequenas entre a largura e a energia dos primeiros estados excitados com um espectrômetro de altíssima resolução [53]. A técnica desenvolvida por Mössbauer relaciona a emissão e absorção ressonante de raios gama ( $\gamma$ ) por núcleos de vários elementos presentes na tabela periódica, sendo assim essa técnica tem um caráter nuclear, mas não é ressonância magnética nuclear (RMN). Basicamente

o fenômeno ocorre quando um núcleo excitado decai para o estado fundamental emitindo um fóton (raio  $\gamma$ ), em seguida esse raio  $\gamma$  é absorvido por outro núcleo, similar ao primeiro, não excitado que efetua uma transição para um estado idêntico ao átomo emissor. A Figura 4.15, ilustra o fenômeno.

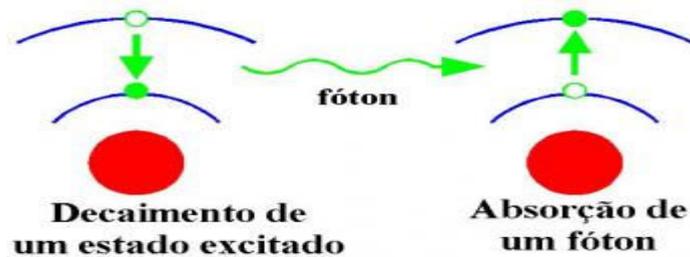


Figura 4.15 – Efeito Mössbauer.

O arranjo experimental, mostrado na Figura 4.16, consiste na utilização de uma amostra fina sólida núcleos ( $^{57}\text{Fe}$ ) no estado fundamental que podem absorver a radiação  $\gamma$  emitida por outra amostra contendo os mesmos núcleos ( $^{57}\text{Co}$ ) inicialmente em seus estados excitados. Um detector de radiação  $\gamma$  é posicionado após a amostra absorvedora e observa-se a ressonância ou não. O experimento consiste em traçar uma curva da radiação transmitida através dessa última amostra em função da velocidade relativa entre as duas amostras (ver Fig. 4.17).

Para existir a absorção ressonante, a velocidade relativa entre as amostras deve ser igual a zero, obtendo-se assim uma curva da radiação  $\gamma$  bem definida. Esta é a maneira mais comum de se obter uma curva que passa pela condição de ressonância quando da variação de outro parâmetro, mas pode-se obter curva semelhante, por exemplo, variando a temperatura de uma das amostras.

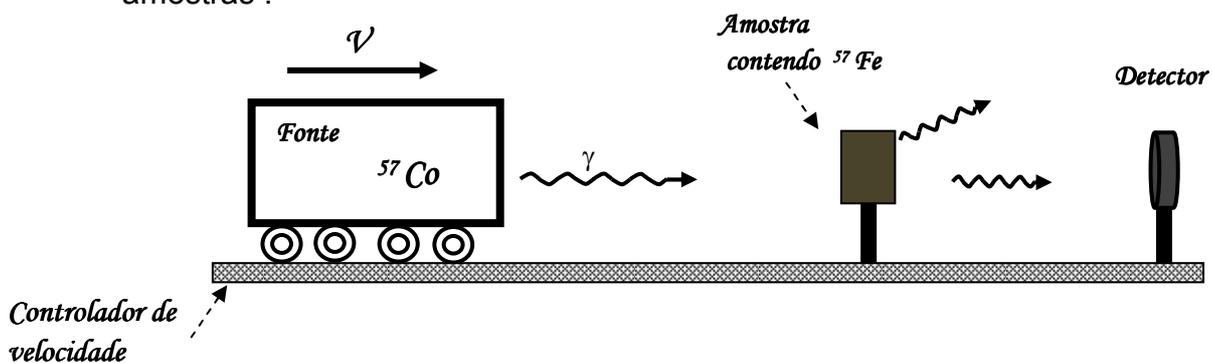


Figura 4.16 – Esquema de funcionamento do espectrômetro Mössbauer.

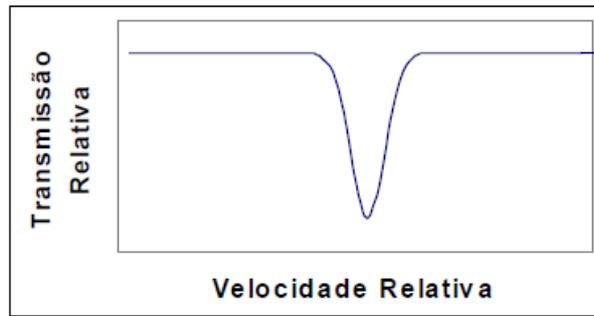


Figura 4.17 – Espectro obtido experimentalmente.

Como dito anteriormente a amostra pode absorver a radiação  $\gamma$ , mas também se deve considerar que alguns fótons não são absorvidos, atravessando a amostra e chegando ao detector. Além disso, os fótons que são absorvidos podem ser reemitidos em direções diferentes não atingindo o detector. Em síntese podemos dizer que o espectro Mössbauer consiste em uma coleção de dados de contagem versus velocidade .

A espectroscopia Mössbauer tem uma enorme aplicabilidade na determinação de características estruturais, químicas e magnéticas dos materiais. Em particular, no magnetismo essa técnica é utilizada para encontrar a temperatura de transição de fase, analisar fases e transições, relacionar estruturas cristalinas e os campos magnéticos internos dos materiais. Para conseguir esses objetivos geralmente usa-se uma fonte de  $\text{Co}^{57}$  que decai para o isótopo  $^{57}\text{Fe}$ .

A partir do espectro Mössbauer pode-se obter parâmetros importantes como o deslocamento isomérico, desdobramento quadrupolar e campo hiperfino. O espectro de um composto puro de Fe pode apresentar uma única linha de ressonância (singleto), duas linhas (dubleto), seis linhas (sexteto magnético, com ou sem uma pequena interação quadrupolar), ou, muito mais raramente, oito linhas (caso de interações magnéticas e quadrupolar de intensidades comparáveis).

A Figura 4.18 abaixo nos mostra o Espectômetro Mössbauer do Laboratório de análises ópticas e magnéticas (LAMO) da Universidade do

Estado do Rio Grande do Norte (UERN), usado para a caracterização das amostras.

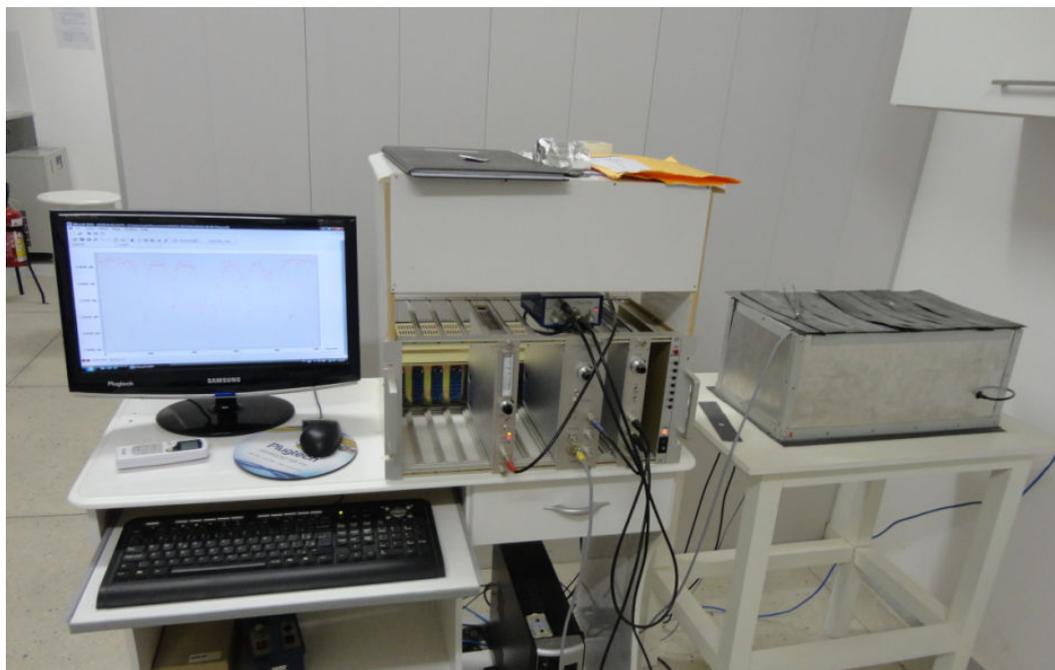


Figura 4.18 – Espectrômetro Mössbauer do LAMOp.

## CAPÍTULO 5

### RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES

Como citado no capítulo anterior foram preparadas quatro amostras variando as concentrações de Ferrita de Cobalto e de prata obedecendo a relação:  $Ag_{100-x}(CoFe_2O_4)_x$ , com  $10 \leq x \leq 90$ . Inicialmente foi feita a caracterização estrutural com o propósito de identificar a formação das fases e estimar o tamanho das nanopartículas de  $CoFe_2O_4$  e Ag, para tanto foi utilizado a difração de raios-X. Também foram realizadas medidas de análise termogravimétrica (TGA) com a finalidade de verificar a perda de massa do polímero quitosana, que a princípio revestia as nanopartículas. Posteriormente as amostras foram submetidas à caracterização magnética usando a técnica de magnetometria por amostra vibrante como opção de análise inicial. As propriedades magnéticas também foram avaliadas por espectroscopia Mössbauer, acentuando mais ainda o conhecimento do comportamento magnético a nível atômico.

#### 5.1 Difração de Raios X

As análises de raios X foram realizadas no Laboratório de análises ópticas e magnéticas (LAMOp) na Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN) em um equipamento da empresa Rigaku, com anodo de Cu, radiação  $K\alpha$ , tensão 30kV e corrente 15 mA. O equipamento é destacado na Figura 4.12. Os parâmetros utilizados para a difração do pó foram: variação angular de  $2\theta = 15-85^\circ$  com taxa de  $0,02^\circ/s$ . Os dados coletados foram verificados por análise microestrutural isotrópica através do refinamento Rietveld utilizando o programa Maud.

O pó preparado através do método de co-precipitação em meio polimérico, como descrito no Capítulo 4, foi inicialmente caracterizado com a presença do polímero quitosana. A Figura 5.1 mostra os resultados de DRX para a série de 4 (quatro) amostras, denominadas AM1, AM2, AM3 e AM4.

11, (b)  
itosana.

Na Figura 5.1(a) podemos observar que na amostra AM1 temos picos característicos da fase cristalina de prata, como indicado através dos planos cristalinos [110], [200], [220] e [311]. Este resultado está de acordo com o esperado, uma vez que esta amostra foi preparada com 90 % em massa de nitrato de prata e 10 % com os nitratos de ferro e cobalto na solução inicial. O mais interessante neste resultado é que conseguimos formar nanopartículas de Ag. A formação dessas nanopartículas acontece quando os íons do sal de Ag se ligam a alguns grupos aminas ( $\text{NH}_2$ ) em monômeros de quitosana, bem como em algumas hidroxilas (OH). Assim, os íons de prata ficam ligados na cadeia de quitosana e quando gotejados em meio básico precipitam formando as nanopartículas. A partir da Figura 5.1(b) podemos observar um aumento gradativo de outros picos referentes à  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Na Figura 5.1(d) destacamos

os índices de Miller referentes aos planos cristalinos da ferrita de cobalto. Pelas intensidades e larguras dos picos é possível afirmar que essas partículas têm dimensões nanométricas.

Como mostramos, as nanopartículas de Ag e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  foram formadas simultaneamente e a mistura ocorreu em nível iônico, com isso, acreditamos ter formado um nanocompósito composto por partículas uniformemente distribuídas, ou seja, igualmente espaçadas. Com isso, algumas propriedades magnéticas da ferrita de cobalto poderão ser melhoradas e controladas variando o percentual dessas partículas no compósito. Isto será estudado com mais detalhes nas próximas sessões.

Como visto nas Figuras 5.1(a-d), temos a presença do copolímero quitosana. A seta em destaque na Figura 5.1(d) mostra a posição do pico da quitosana, ao redor de  $2\theta = 20^\circ$ . No estudo das propriedades magnéticas destes nanocompósitos não é desejada a presença da quitosana. Assim, com a finalidade de obtermos a temperatura ideal para a calcinação da quitosana e ao mesmo tempo não desencadear uma difusão entre as nanopartículas utilizou-se medidas termogravimétricas em função da temperatura. A Figura 5.2 mostra os resultados obtidos por TGA para as amostras em estudo. Em todas as curvas a perda de massa mais acentuada é iniciada em torno de  $200^\circ\text{C}$  e termina entre  $320$  e  $350^\circ\text{C}$ , acima dessas temperaturas não foram observadas novas perdas de massa. Vale destacar que existe uma relação entre a perda de massa da quitosana, com a concentração de ferrita de cobalto. As curvas de TGA mostram um aumento gradativo desta perda de massa quando aumentamos a quantidade de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Isso acontece porque a quitosana é mais fortemente adsorvida na superfície da ferrita, formando uma estrutura tipo núcleo-camada. Assim, quanto maior for a quantidade de partículas da ferrita mais quitosana será calcinada.

Usando com referência os resultados de TGA, escolhemos a temperatura de  $350^\circ\text{C}$  para realizarmos os tratamentos térmicos no tempo de 1 hora para todas as amostras. Após esta calcinação, os pós foram analisados novamente por DRX. Na figura 5.3 são mostrados esses resultados, onde também é feita uma comparação com os DRX's das amostras antes do tratamento térmico.

Todos os difratogramas mostram que o pico referente à quitosana desapareceu, indicando que o tratamento térmico feito nas condições já citadas (350°C/1h) foi suficiente para a eliminação do polímero. Além disso, o processo de calcinação também não criou outras fases cristalinas indesejadas. A quitosana é um polímero que tem características amorfas. Como mostrado nos resultados de TGA, parte deste polímero deve ter estado revestindo, inicialmente, a superfície das nanopartículas, principalmente de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Com a sua calcinação, as partículas tornam-se mais cristalinas. Podemos observar em todos os difratogramas da Fig. 5.3 que as intensidades dos picos da ferrita de cobalto e da prata aumentam, e conseqüentemente, a cristalinidade das amostras. No entanto, as larguras e as posições dos picos poucos variam, com isso, devemos ter poucas variações nos tamanhos médios das partículas, em relação às amostras como preparadas e após o tratamento térmico. Uma análise mais detalhada da microestrutura dessas amostras será feita através do método Rietveld, usando os resultados de DRX.

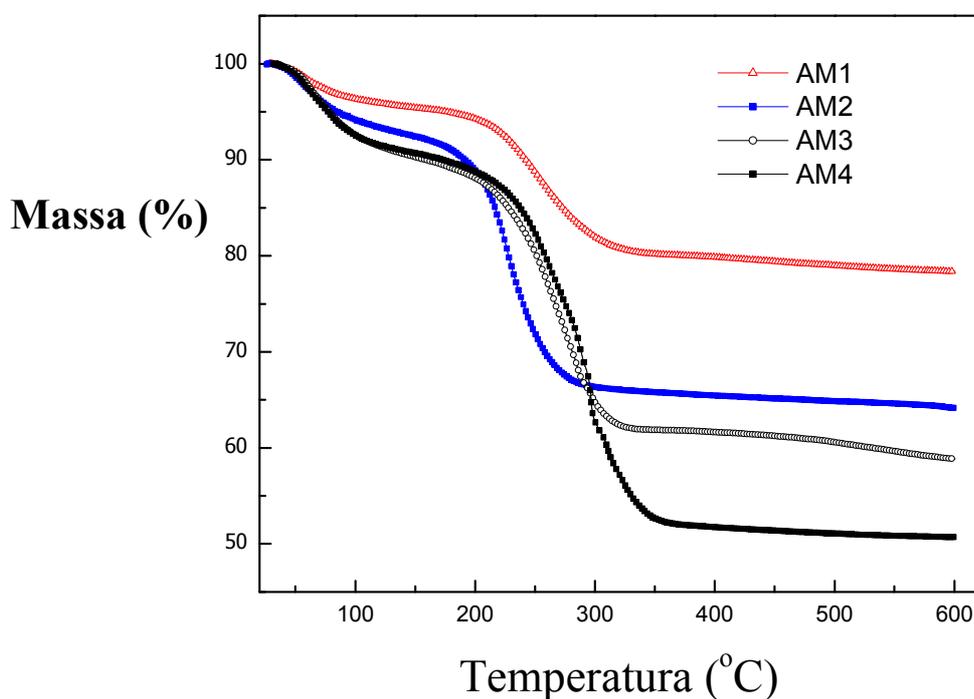


Figura 5.2 – Análises termogravimétricas para as amostras AM1, AM2, AM3 e AM4.

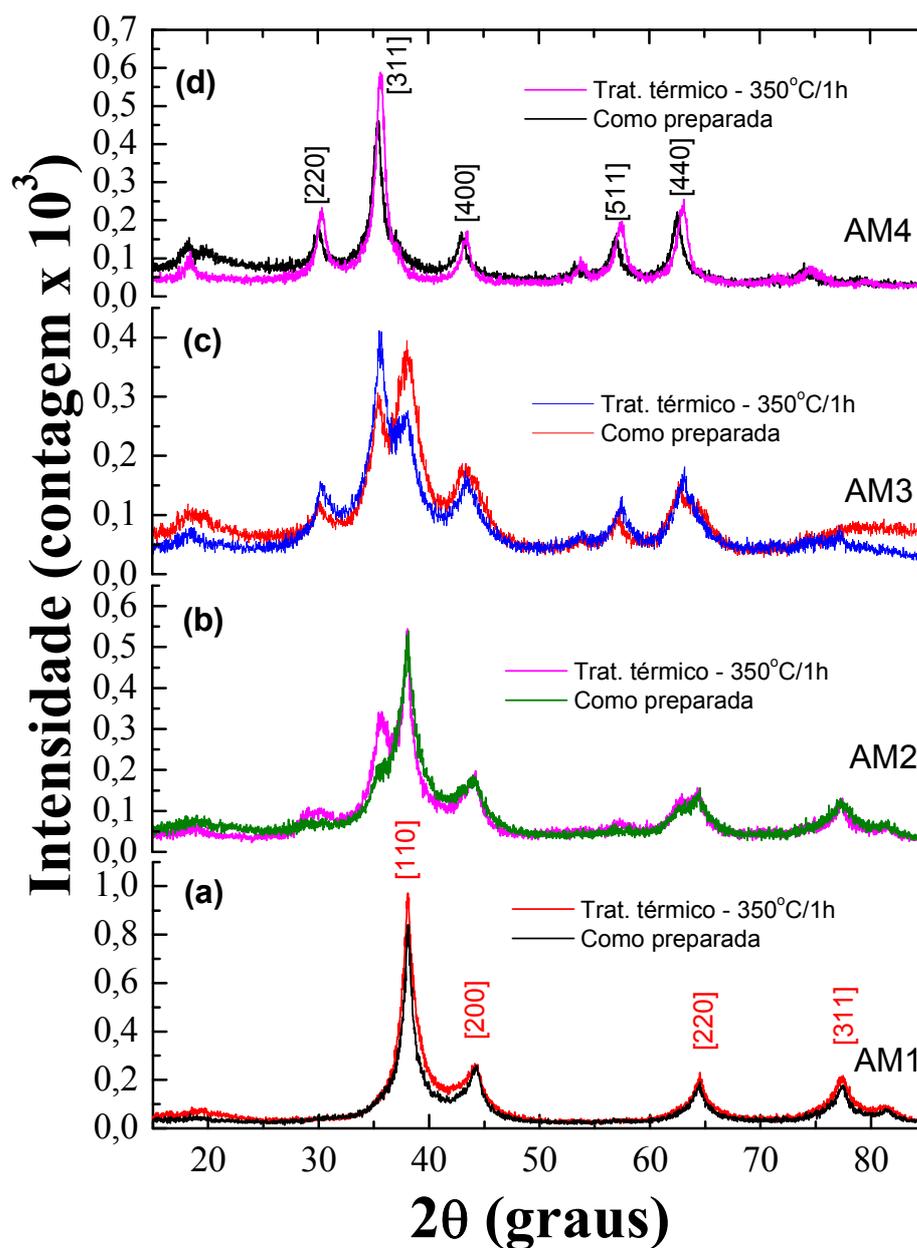


Figura 5.3 – Difratomogramas de raios-X das amostras: (a) AM1, (b) AM2, (c) AM3 e (d) AM4 com e sem a sinterização do copolímero quitosana.

O refinamento Rietveld é uma técnica desenvolvida por Hugo Rietveld para o uso na caracterização de materiais cristalinos. A difração de nêutrons e de raios-X de amostras em pó resulta num padrão caracterizado por picos intensos em determinadas posições. A altura, a largura e a posição destes picos podem ser usadas para determinar muitos aspectos da estrutura dos materiais. Este usa a aproximação dos mínimos quadrados para refinar um perfil de linha

teórico até que combine com o perfil medido. A introdução desta técnica foi um passo significativo diante da análise da difração de amostras em pó como uma ferramenta que podia tratar de forma segura das reflexões fortemente sobrepostas. A partir do refinamento dos padrões de raios X, o método Rietveld pode ser usado para: indexação de fases cristalinas, refinamentos de cela unitária, determinação de tamanho de cristalito e microdeformação de rede (microestrutura), análise quantitativa de fases, determinação de estruturas cristalinas, refinamento de estruturas cristalinas, determinação de orientação preferencial (textura), etc.

Neste trabalho aplicamos o método Rietveld usando o programa MAUD (Material Analysis Using Diffraction), escrito em Java, que foi desenvolvido por Luca Lutterotti. O MAUD possui código aberto.

Para iniciarmos os refinamentos usando o MAUD inserimos as fichas cristalográficas das fases cristalinas. Estas fichas possuem as informações necessárias para o refinamento como: grupo espacial, simetria, parâmetros de rede, posição dos átomos/íons na cela unitária, etc. Para  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  usamos uma ficha com o grupo espacial  $\text{Fd-}3\text{m:}1$ , simetria cúbica e parâmetro de rede,  $a = 0,839$  nm. Já para Ag usamos uma ficha com grupo espacial  $\text{Fm-}3\text{m}$ , simetria cúbica e parâmetro de rede,  $a = 0,408$  nm.

Para compararmos os diâmetros médios ( $D_m$ ) das partículas antes e depois da calcinação, usamos os DRX's da amostra AM4. Os resultados indicam que os tamanhos médios dos cristalitos de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  variou de  $D_{\text{CFO}} = 8,4$  nm para a amostra como preparada para 9,5 nm para a calcinada, ou seja, uma diferença em torno de 1,0 nm após eliminação da quitosana. Já o tamanho dos cristalitos de Ag não foi alterado com o tratamento térmico,  $D_{\text{Ag}} = 13,5$  nm.

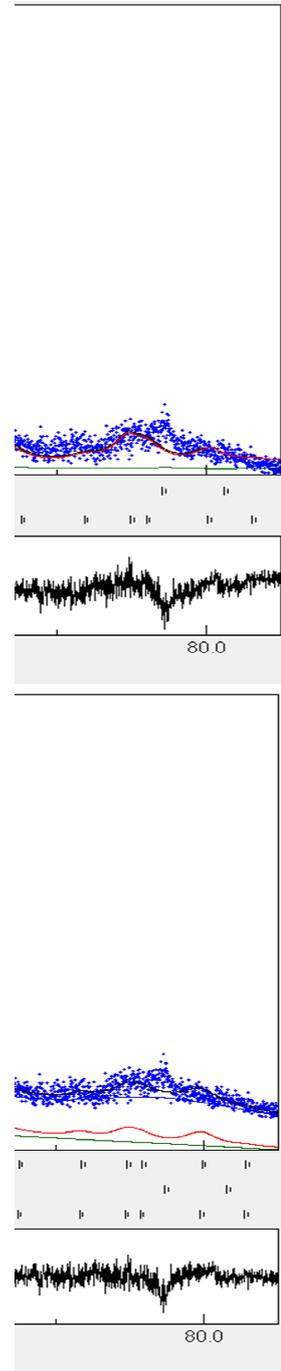
Na Tabela 5.1 são mostrados todos os parâmetros obtidos com os refinamentos do difratogramas de raios X de todas as amostras. Os parâmetros de rede obtidos estão de acordo com os valores esperados para nanopartículas (NPs) de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e Ag. Obteve-se NPs com diâmetros muito próximos, mesmo variando as concentrações. Para a ferrita de cobalto os diâmetros médios estão entre 9,5 e 10,8 nm, e para Ag varia de 8,6 a 13,6 nm. Assim,

embora a percentagem de massa da ferrita variasse de 14% a 90% nessas amostras,  $D_m$  permaneceu praticamente inalterado, variando apenas 1,3 nm entre as amostras.

Amostra	a (nm)		$D_m$ (nm)		Peso (%)	
	$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	Ag	$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	Ag	$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	Ag
AM1	0,8230	0,4104	9,8	8,6	14,0	86,0
AM2	0,8160	0,4030	10,4	8,7	33,8	66,2
AM3(*)	0,8313	0,4103	7,8	7,0	85,0	15,0
AM4	0,8346	0,4625	9,5	13,6	90,0	10,0

Na tabela 5.1 destacamos com (\*) a amostra AM3 que mostra uma discrepância com os resultados obtidos para o diâmetro médio de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , 7,8 nm, em relação as outras amostras. Na Figura 4.4(a) mostra a tela do programa MAUD para refinamento desta amostra. Neste ajuste utilizamos os mesmos procedimentos aplicados para as outras amostras, no entanto, a qualidade do refinamento obtido não foi semelhante aos anteriores. Como já é conhecido da literatura, nanopartículas podem apresentar defeitos estruturais na sua superfície devido a vacâncias e quebra de ligações iônicas durante a sua precipitação. Comentamos no Capítulo 3, o estudo de Lin e outros [31] em nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  com 4,3 nm de tamanho, usando difração de nêutrons. Neste artigo, eles tiveram que adicionar no seu refinamento uma camada de 1,2 nm para levar em conta uma camada superficial magneticamente desordenada. Nós mostramos que para a amostra AM3 não obtivemos um bom refinamento. Para melhorar a qualidade deste refinamento nós adicionamos outra fase de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  com tamanho de partícula bem menor, simulando a espessura da superfície da nanopartícula (Ver Figura 5.4(b)). Com isso, melhoramos bastante a qualidade do refinamento. O valor obtido agora para o tamanho médio do núcleo das partículas é de 6,4 nm e a espessura  $\delta = 2,0$  nm. Assim, se somarmos  $D_m + 2\delta$  obtemos o tamanho final da partícula, 10,4 nm. Este novo valor obtido para o diâmetro da amostra AM3 agora

concorda com os obtidos para as outras amostras. Nas próximas seções vamos mostrar que AM3 também possui propriedades magnéticas diferentes das demais amostras.



tveld da amostra AM3  
a superficial.

## 5.2 Magnetometria de amostra vibrante

As medidas de magnetização das amostras foram feitas num magnetômetro de amostra vibrante, instalado no LAMOp-UERN, com as respectivas condições:

- Histereses magnéticas à temperatura ambiente com campo máximo de +/- 12 kOe.
- Histereses magnéticas em 9K resfriada com campo nulo.
- Histereses magnéticas em 9K resfriada com campo máximo de 12 kOe.
- Zero Field Cooling (ZFC), com campo de 100 Oe com temperatura de 9K a 300K.
- Field Cooling (FC) com campo de 100 Oe e temperatura de 9K a 300K.
- Field Cooling (FC) com campo de 12 kOe e temperatura de 9K a 300K.
- Histereses magnéticas em 9K, 30K, 50K, 80K, 110K, 140K, 160K e 190K com resfriamento em campo máximo de 12 kOe.

## 5.3 Histereses magnéticas em temperatura ambiente

A figura 5.5 mostram as curvas de magnetização em função do campo aplicado ( $M \times H$ ) realizadas em temperatura ambiente (300 K) para as quatro amostras. A magnetização está em unidades de  $\text{emu/g}_{\text{CoFe}_2\text{O}_4}$ , estamos considerando somente a massa da ferrita de cobalto. Podemos observar um aumento na magnetização de campo máximo ( $M_{H_{\text{máx}}}$ ) da amostra AM1 para a AM4, ou seja,  $M_{H_{\text{máx}}}$  aumenta com o aumento da quantidade de ferrita de cobalto. Essa variação de  $M_{H_{\text{máx}}}$  foi de 11,9  $\text{emu/g}$  (AM1) para 36,5  $\text{emu/g}$  (AM4), vide Figura 5.6(a). As curvas mostram ciclos de histereses muito estreito para  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  que tem alta anisotropia magnetocristalina. Se usarmos a equação empírica para a constante de anisotropia magnética,

$$K = 19,6 \times 10^6 \exp(-1,9 \times 10^{-5} T^2) \text{ erg/cm}^3 \quad (5.1)$$

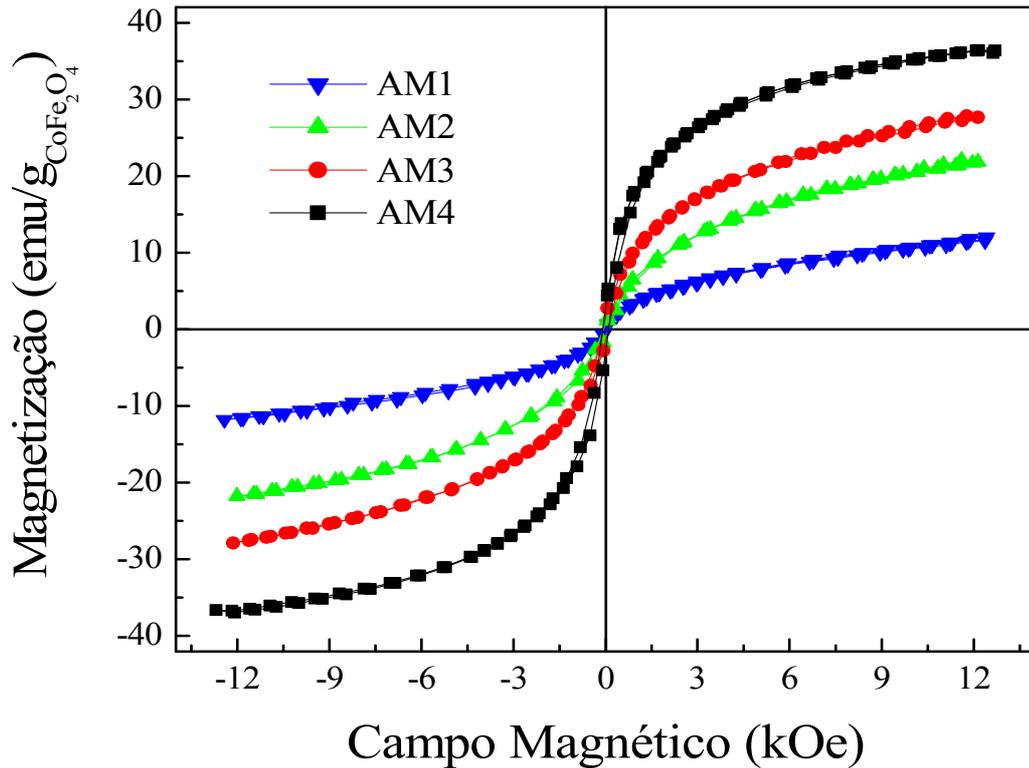


Figura 5.5 – Ciclos de histerese medidos a temperatura ambiente de todas as amostras.

obtida por H. Shenker [H. Shenker, Physical Review 107 (1957) 1246-1249], para a ferrita de cobalto na temperatura de 300 K, encontramos  $K = 3,54 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup>. Agora se calcularmos o diâmetro crítico superparamagnético,

$$d_c = \frac{150k_B T}{\pi K} \quad (5.2)$$

encontramos  $d_c = 8,2$  nm. Como mostramos anteriormente os diâmetros médios das partículas em estudo, obtidos por DRX, estão entre 9,5-10,4 nm, ou seja, as partículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> isoladas (bem diluídas) ou interagindo (em altas concentrações) devem ter componentes superparamagnéticas e bloqueadas, simultaneamente, à temperatura ambiente. Os ciclos de histereses mostram uma pequena coercividade que aumenta de 47 Oe (AM1) para 99 Oe (AM4), ou seja, valores muito pequenos que revelam o caráter predominantemente superparamagnético (SPM), principalmente nas amostras AM1, AM2 e AM3. Estes pequenos valores encontrados para  $H_c$  podem ser resultante das partículas que ainda estão bloqueadas devido ao tamanho, e do efeito das interações interpartículas quando aumentamos a quantidade de partículas de

CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> no nanocompósito. A Figura 5.6(b) mostra a magnetização remanente,  $M_r$ , aumenta linearmente com  $x_{\text{CoFe}_2\text{O}_4}$  variando de 0,26 emu/g para 3,04 emu/g. Este resultado mostra um aumento progressivo no número de partículas bloqueadas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Portanto, os resultados obtidos para os parâmetros magnéticos  $M_{H_{\text{máx}}}$ ,  $M_r$  e  $H_c$  em função de  $x_{\text{CoFe}_2\text{O}_4}$  mostram que suas variações são devidas ao aumento do número de partículas de ferrita e não a variações no tamanho das partículas.

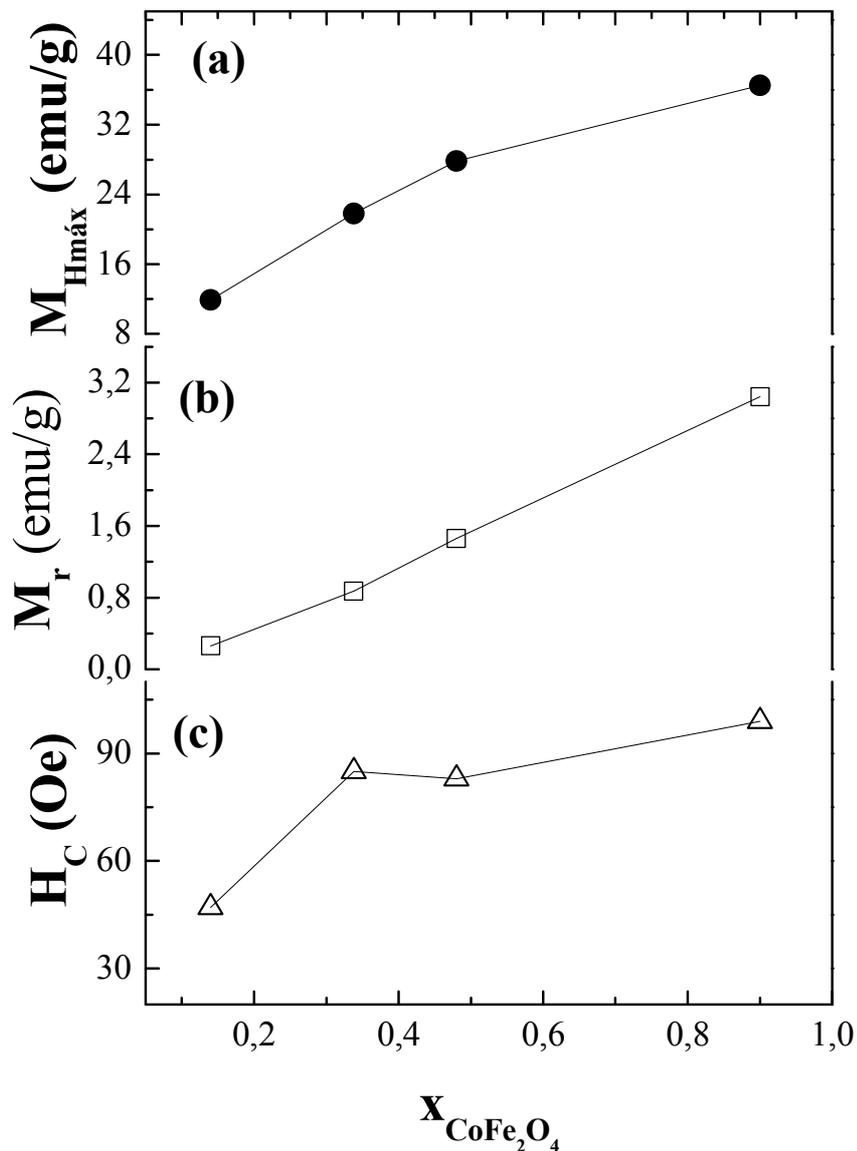


Figura 5.6 – Variação da magnetização de campo máximo ( $M_{H_{\text{máx}}}$ ), remanência ( $M_r$ ) e coercividade ( $H_c$ ) em função da concentração de ferrita de cobalto ( $x_{\text{CoFe}_2\text{O}_4}$ ).

## 5.4 Medidas de Espectroscopia Mössbauer

Como discutido no Capítulo 4, a espectroscopia Mössbauer (EM) é uma técnica que tem uma enorme aplicabilidade na determinação de características estruturais, químicas e magnéticas dos materiais. Neste trabalho usamos a EM para estudar alguns comportamentos magnéticos, a temperatura ambiente, das amostras em estudo.

Os espectros Mössbauer foram coletados utilizando o espectrômetro do LAMOp, com modo de transmissão de aceleração constante e fonte de  $\text{Co}^{57}$  de atividade 50mCi. O espectrômetro é equipado com um transdutor (Wissenschaftliche elektronik modelo MR 260) que varia a velocidade gerando um sinal de geometria triangular. Os deslocamentos isoméricos foram corrigidos em relação à folha de  $\alpha\text{-Fe}$ , padrão também utilizado para a calibração da escala de velocidade Doppler. O multicanal utilizado foi um CMCA 550, operando com 1024 canais. O detector do espectrômetro é alimentado com uma tensão de 1950 V. O programa utilizado para o ajuste dos espectros foi o Fit;o), desenvolvido por Jari í Hjøllum, University of Copenhagen and Risoe National Laboratory, Denmark [54].

No laboratório de análises magnéticas e ópticas (LAMOp) o Mössbauer foi utilizado para expressar o comportamento magnético das amostras em temperatura ambiente. A figura 5.7 mostra os espectros Mössbauer para as quatro amostras AM1, AM2, AM3 e AM4.

Os espectros mostram uma superposição de subespectros paramagnético e magnético para a amostra AM4, já para as amostras AM1, AM2 e AM3 temos apenas espectros paramagnéticos. A componente magnética, devida aos momentos magnéticos relaxando lentamente, são ajustados com uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos ( $H_{hf}$ ). A componente paramagnética é devida aos momentos magnéticos que relaxam rapidamente e são ajustados por um dubleto e refletem as interações elétricas devido ao gradiente de campo elétrico. A energia de desdobramento quadrupolar é dada por QS e o deslocamento isomérico é dado por IS. A temperatura de bloqueio da EM ( $T_{BM}$ ) é definida como a temperatura na qual as

áreas de absorções relativas para os subspectros paramagnético e magnético têm valores iguais.

A partir dos espectros Mössbauer, podemos concluir que as amostras AM1, AM2 e AM3 são SPM à temperatura ambiente. Já a amostra AM4, tem uma área absorção magnética igual a 52,7%, indicando que esta amostra está magneticamente bloqueada, em temperatura ambiente, na janela de tempo da medida Mössbauer,  $10^{-8}$  s.

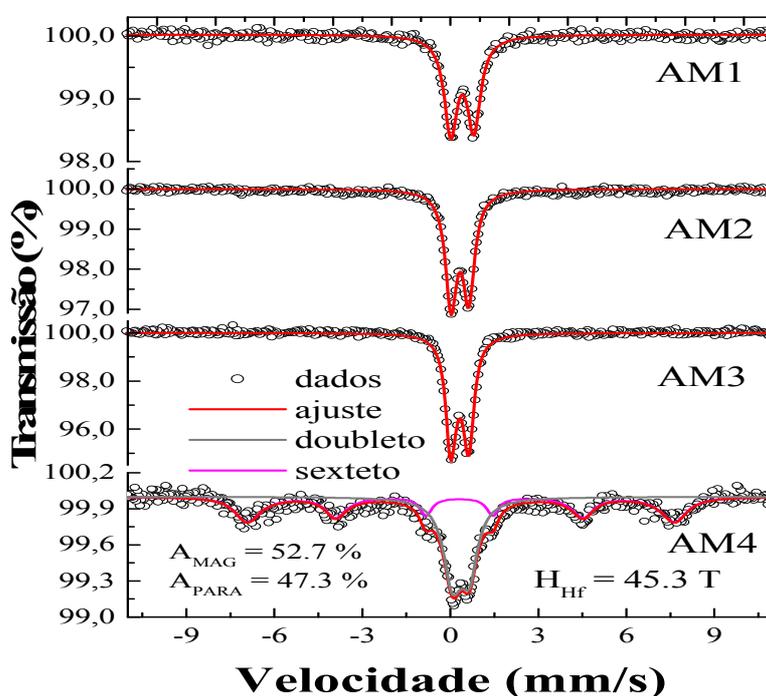


Figura 5.7 – Espectros das amostras AM1, AM2, AM3 e AM4.

### 5.5 Medidas ZFC e FC com campo aplicado de 100 Oe

A figura 5.8 mostra as medidas de Zero-Field-Cooling (ZFC) e Field-Cooling (FC) que tratam a variação da magnetização em função da temperatura. Na medida de ZFC, as amostras foram resfriadas a campo zero até a temperatura de 9K, em seguida foi aquecida executando a medida sob a influência de um campo magnético externo de 100 Oe, até a temperatura

ambiente. Para medida de FC as amostras foram resfriadas com campo de 100 Oe, até a temperatura de 9K, em seguida foi aquecida executando a medida sob a influência deste mesmo campo até a temperatura ambiente.

As medidas de FC e ZFC para as amostras AM1 e AM2 mostram que a temperatura de transição do estado bloqueado para o estado superparamagnético deve está um pouco acima de 300 K. Podemos fazer uma estimativa para a temperatura de bloqueio usando a equação,

$$T_B = \frac{\pi K d^3}{150 k_B} \quad (5.3)$$

Vamos calcular  $T_B$  para amostra AM4. Substituindo os valores de  $K = 2,64 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup>,  $d = 9,5$  nm e  $k_B = 1,38 \times 10^{-16}$  erg/K na equação acima encontramos  $T_B = 340$  K. Como estimado, a temperatura de bloqueio dessas amostras deve ser encontradas acima de 340 K, infelizmente o nosso sistema de medidas de magnetometria não possibilita medidas acima de 325 K.

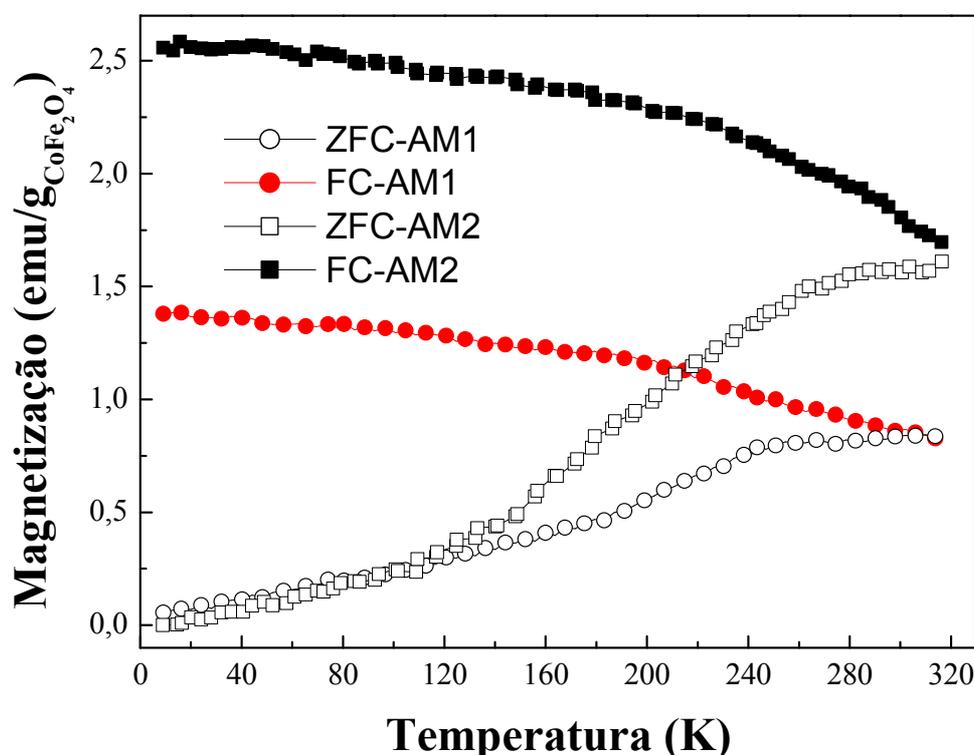


Figura 5.8 – Curvas de ZFC e FC das amostras AM1 e AM2 medidas com  $H = 100$  Oe.

A figura 5.9 mostra as curvas de ZFC normalizadas para as quatro amostras. Podemos observar no gráfico da amostra AM1 uma mudança de curvatura bem acentuada, em torno de 255 K. Nas amostras AM2 e AM3 também observamos um comportamento semelhante, em torno de 265 K, só que menos acentuado. O gráfico ZFC da amostra AM4 não apresenta esta mudança na inclinação na curva ZFC. Esses valores de temperatura obtidos com a mudança na inclinação da curva ZFC não são as temperaturas de bloqueio dessas amostras como já mostramos anteriormente. Uma interpretação para esses resultados deve-se ao efeito das interações interpartículas que aumentam quando as distâncias entre elas diminuem.

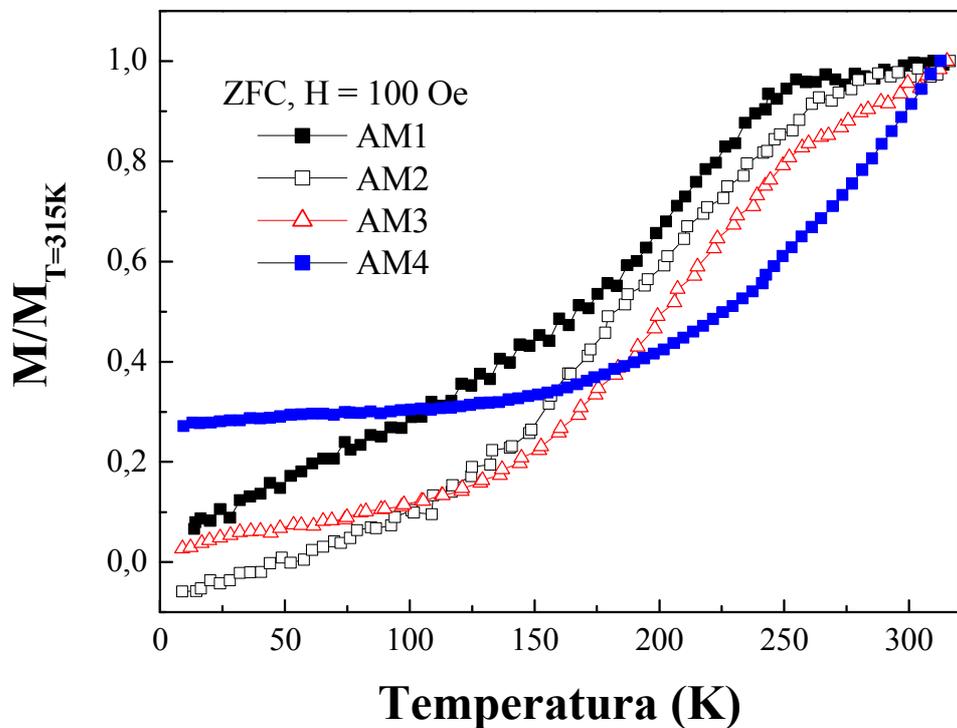


Figura 5.9 – Curvas de ZFC normalizadas pelo valor da magnetização em  $T = 315$  K para as amostras AM1, AM2, AM3 e AM4.

## 5.6 Histereses Resfriadas com Campo Nulo

A figura 5.10 mostra os laços de histerese medidas em 9 K, resfriadas com campo nulo. As amostras AM1, AM2 e AM3 mostram comportamentos complexos em relação às curvas de histereses na temperatura de 9 K. Os resultados de histerese magnética que vamos apresentar são muito interessantes e não são comumente vistos em nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , principalmente quando diluídas em meio não-magnético que é o caso da nanopartículas de prata.

A amostra AM1 ( $x_{\text{CoFe}_2\text{O}_4} = 0,14$ ) estranhamente não apresenta comportamento de histerese no intervalo de campo aplicado, +/- 12 kOe, ou seja, temos  $H_c = 0$  e  $M_r = 0$ . Este é um dos poucos casos já observado de uma curva de histerese de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  com uma constrição ideal. Alguns artigos reportados da literatura [38, 55] apresentam laços de histerese em baixa temperatura para a ferrita de cobalto com constrição, mas apresenta irreversibilidade em campos altos. A mudança na inclinação na curva de magnetização da amostra AM1 é observada em  $H = 30$  Oe. O modelo magnético em escala atômica de Kodama e Berkowitz [45] apresentam comportamento histerético similar em partículas de ferrita de níquel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) com 2,5 nm, usando para tanto um campo máximo de 20 kOe. A Figura 2.3(a) do artigo mostra um resultado similar quando se usa uma amostra idealizada de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  sem imperfeições estruturais, ou seja, sem vacância na superfície (SVD=0) e quebra de ligações de troca (BBD=0). Como dito anteriormente, no Capítulo 3, nessa condição os spins estão perfeitamente alinhados (isto é, não há desordem de spin de superfície), que o efeito de uma anisotropia de superfície radialmente simétrica seria em média zero. Para este caso, não há nenhuma desordem de spin de superfície e foi encontrado que o efeito da anisotropia de superfície de fato em média deve ser nulo, daí a coercividade é infinitamente pequena. O comportamento observado na Figura 5.9(a) ocorre para amostra AM1, se deve a pequena concentração de ferrita de cobalto onde as interações dipolares são praticamente desprezíveis. Assim, devido a uma anisotropia uniaxial (maior que a do  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) temos o congelamento desses spins na superfície favorecendo uma irreversibilidade da curva de histerese

(praticamente sem histerese). Esse intenso estreitamento ocorre para campos aplicados próximo a zero,  $H = 30$  Oe, mas ainda positivos.

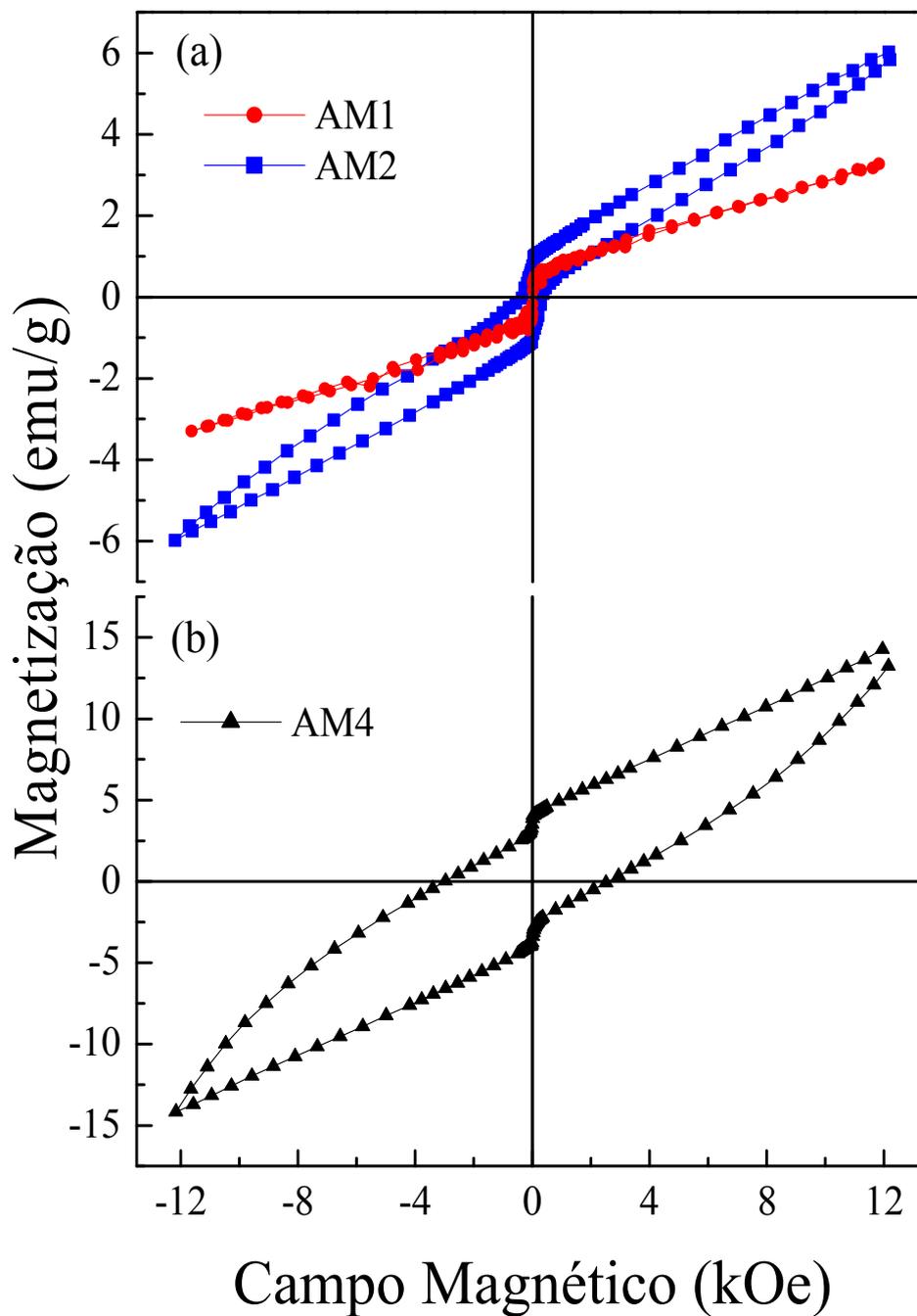


Figura 5.10 – Ciclos de histerese das amostras (a) AM1, AM2 e (b) AM4, medidos na temperatura de 9 K, resfriados com  $H = 0$  Oe.

Para amostra AM2 ( $x_{\text{CoFe}_2\text{O}_4} = 0,34$ ) já observamos coercividade,  $H_c = 340$  Oe, e magnetização remanente,  $M_r = 0,88$  emu/g, que se evidencia a partir do surgimento de interações dipolares devido a um aumento da concentração de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , favorecendo a uma nova configuração de spin na superfície. O campo dipolar magnético gerado por cada partícula individualmente passa a ter uma influência no comportamento magnético das partículas vizinhas criando um laço de histerese com  $H_c$  e  $M_r$  diferentes de zero. A mudança na inclinação na curva de magnetização da amostra AM2 também ocorre em  $H = 30$  Oe, como na amostra AM1. Na amostra AM4 ( $x_{\text{CoFe}_2\text{O}_4} = 0,90$ ), o estreitamento da curva de histerese não existe mais, isso se deve a um forte aumento das interações dipolares, pois, trata-se de uma amostra com uma grande concentração de ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ). Nesse último as partículas estão muito próximas umas das outras enfatizando essa interação e possibilitando uma grande coercividade  $H_c = 2780$  Oe e remanência de  $M_r = 3,65$  emu/g. Também é observado um campo de bias positivo de 200 Oe. Como visto nas amostras AM1 e AM2, o campo onde ocorre a mudança na inclinação da curva de histerese para AM4 é também 30 Oe.

## 5.7 Histereses Resfriadas com Campo Máximo

Na figura 5.11 são mostradas as curvas de histerese da amostra AM1 em 9K, ZFC e FC ( $H = 11$  kOe). A diferença básica entre os dois laços de histerese está na inclinação da parte linear da curva. Se fizermos um ajuste linear nas duas curvas encontramos os seguintes coeficientes angulares 0,221 emu/gkOe (ZFC,  $H = 0$ ) e 0,120 emu/gkOe (FC, 11 kOe). Se extrapolarmos estes pontos para um coeficiente angular igual 0 emu/gkOe, encontramos  $H_s = 24$  kOe, o campo de saturação da amostra.

Como discutimos anteriormente, a interação interpartículas na amostra AM1 é praticamente desprezível. Assim, a diferença entre as curvas de magnetização ZFC e FC é o efeito da energia Zeeman que tende a alinhar o momento magnético das nanopartículas na sua direção. Como vamos posteriormente, existe uma temperatura de congelamento ( $T_{\text{cong}}$ ) dos spins desordenados da superfície. Abaixo desta temperatura, na presença do campo aplicado, os spins da superfície congelam “ordenadamente” aumentando o momento magnético total das nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Portanto, temos um

$M_{H_{\text{máx}}}$  maior e uma menor inclinação da componente linear em relação ao ciclo de histerese resfriado a campo nulo. Se continuarmos aumentando o campo aplicado no resfriamento da temperatura, os spins da superfície deverão congelar e se orientar totalmente na direção do campo aplicado. Este campo é o que chamamos de  $H_S$  e estimamos ser igual a 24 kOe.

A curva MxH FC (Fig. 5.11) da amostra AM1 praticamente não apresenta campo de bias ( $H \approx 2$  Oe positivo) e deslocamento vertical (no eixo da magnetização,  $M \approx 0,1$  emu/g), ou seja, temos uma curva totalmente simétrica tanto para campos positivos quanto para campos negativos. No entanto, esta simetria não se reproduz nos ciclos de histerese das amostras AM2 e AM4, medidos nas mesmas condições, como podemos ver nas Figuras 5.11(a)-(b).

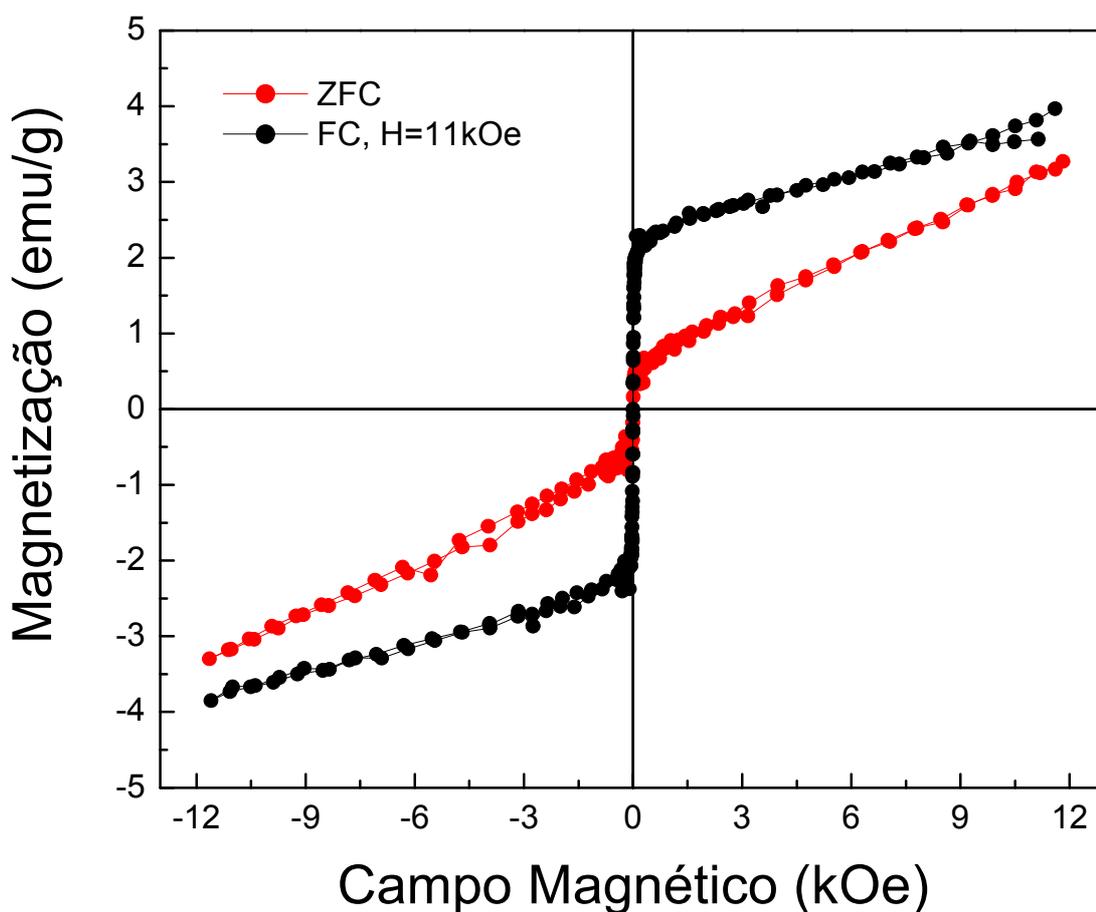


Figura 5.11 – Ciclos de histerese da amostra AM1, medido na temperatura de 9 K resfriado com  $H = 0$  (círculos vermelhos) e  $H = 11$  kOe (círculos pretos).

A partir dos ciclos de histerese da amostra AM2, ver Figura 5.12(a), obtemos que o campo coercitivo diminui de  $H_{c-ZFC} = 342$  Oe, quando resfriamos sem campo, para  $H_{c-FC} = 56$  Oe quando resfriamos na presença do campo de 11 kOe. A remanência aumentou de  $M_{r-ZFC} = 1,0$  emu/g (ZFC) para  $M_{r-FC} = 5,0$  emu/g (FC) e magnetização de campo máximo de  $M_{Hmáx} = 6,0$  emu/g (ZFC) para  $M_{Hmáx} = 11,6$  emu/g (FC). Também observamos um deslocamento na vertical (eixo da magnetização) de 6,3 emu/g. A variação no valor da coercividade pode estar relacionada a uma diminuição na anisotropia de superfície provocada pela a energia Zeeman. Para partículas monodomínios e bloqueadas temos que  $H_c$  é diretamente proporcional a constante de anisotropia ( $K$ ) e inversamente proporcional a magnetização de saturação ( $M_s$ ),  $H_c \sim K_{ef}/M_s$ . Os nossos resultados mostram que a razão  $H_{c-ZFC}/H_{c-FC} = 6,1$ , enquanto que a razão  $M_{Hmax-FC}/M_{Hmax-ZFC} = 1,9$ , ou seja, a razão entre as coercividades é 3,2 maior que a razão entre as magnetizações de campo máximo, se considerarmos que a constante de anisotropia é a mesma. Assim, a constante de anisotropia efetiva é diferente para as medidas ZFC e FC. Se fizermos algumas aproximações podemos encontrar que  $K_{ef-FC} \approx 0,3K_{ef-ZFC}$ . Portanto, o campo aplicado no resfriamento diminui o efeito da anisotropia de superfície, ao alinhar os spins da superfície na direção do campo.

A Figura 5.12(b) mostra os ciclos de histerese da amostra AM4, ZFC e FC ( $H = 11$  kOe). A partir dessas curvas obtemos o campo coercitivo de ZFC,  $H_{c-ZFC} = 2,78$  kOe, e o campo coercitivo de FC,  $H_{c-FC} = 2,54$  kOe. A diferença entre estes campos é menor que 10%, ou seja, o efeito da anisotropia de superfície torna-se muito pequeno comparado a outras contribuições provenientes das interações interpartículas que se tornam predominantes. O ciclo de histerese só possui valores positivos para a magnetização, mesmo com campos negativos de até 12 kOe. Assim, temos um deslocamento total na vertical (eixo da magnetização). Além disso, podemos observar que o laço de histerese é aberto para campos positivos.

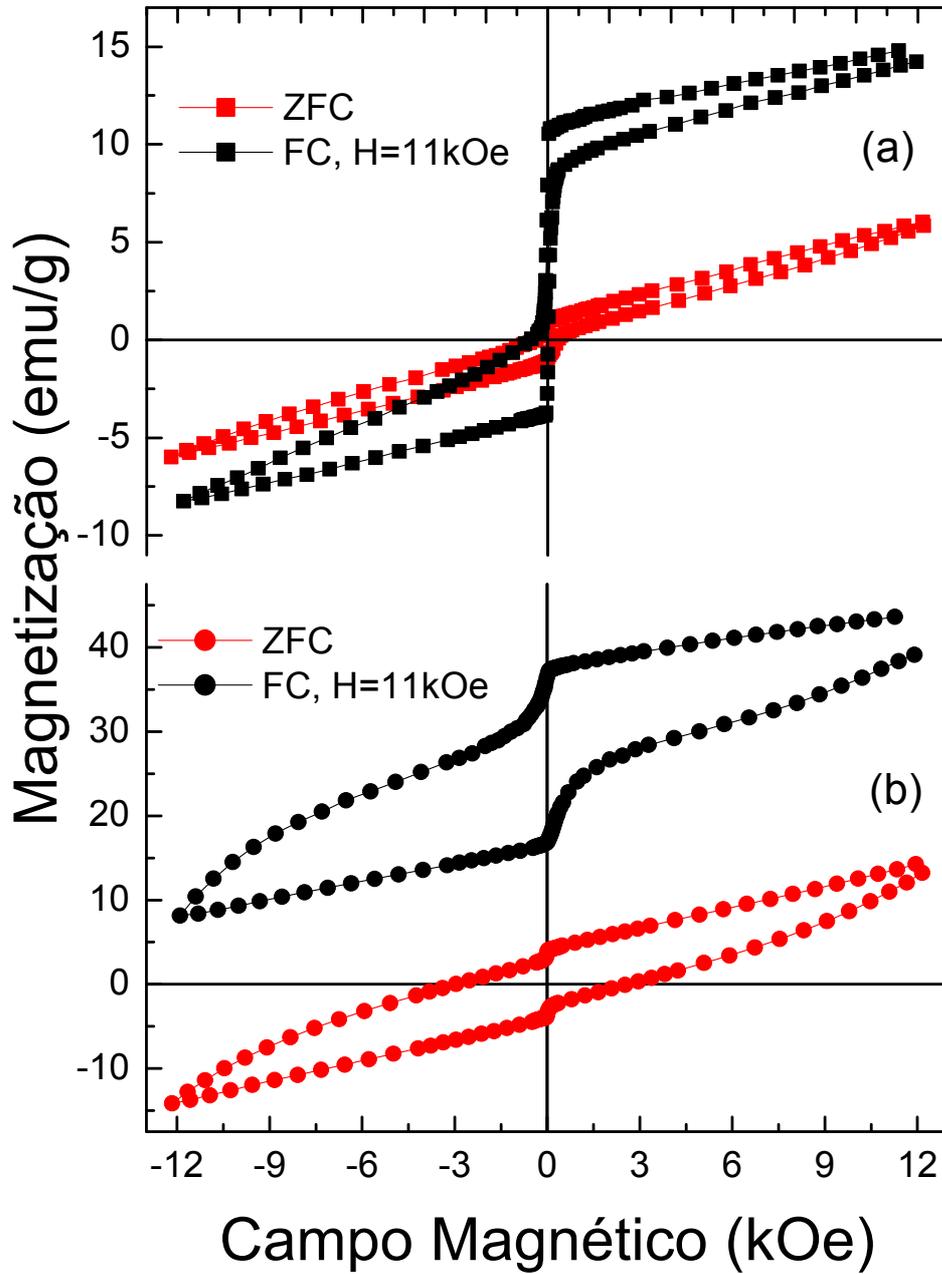


Figura 5.12 – Ciclos de histerese das amostras (a) AM2 e (b) AM4, medidos na temperatura de 9 K, resfriados com  $H = 0$  (círculos vermelhos) e  $H = 11$  kOe (círculos pretos).

A técnica de simulação de Monte Carlo foi utilizada por Vasilakaki e Trohidou [56] para investigar o efeito de uma superfície ferrimagnética (FiM) desordenada nos comportamentos de histereses de nanopartículas magnéticas com a morfologia de núcleo ferromagnético (FM) e camada FiM desordenada. As partículas são esféricas com raio  $R$  e expressas em espaçamentos de parâmetros de rede numa cela cúbica simples. O modelo em escala atômica utilizado leva em conta que os spins interagem com os primeiros vizinhos via interações de Heisenberg e que cada sítio cristalino tem anisotropia uniaxial. A energia do sistema inclui interação de troca entre os spins no núcleo, na casca e na interface. Alguns laços de histerese mostrados nas simulações são semelhantes ao laço de histerese da amostra AM4, medida em 9 K com ZFC. Os ciclos simulados onde se observa essas semelhanças são os que a espessura da camada desordenada é menor. Se considerarmos os nossos resultados obtidos por DRX e colocarmos nas unidades do artigo citado, teríamos para a amostra AM5 um núcleo com  $R_c = 5$  e espessura de 3 camadas FiM desordenada. Nós obtemos do laço de histerese uma razão  $M_r/M_s = 0,26$ , nas simulações citadas esta razão fica em torno de  $M_r/M_s = 0,30$ .

Na figura 5.13, temos as medidas de magnetização da amostra AM1 resfriada com campo de 11 kOe feitas em temperaturas diferentes. O processo acontecia da seguinte forma: resfriava-se a amostra com campo máximo até 9 K, e media a histerese. Após, aquecia a amostra até a próxima temperatura e novamente media-se a histerese.

Observando o agrupamento de histereses, encontramos uma seqüência interessante, progressivamente temos uma redução do congelamento dos spins da amostra. A partir de 160 K, a energia térmica torna-se mais forte e a camada da superfície se desordena magneticamente, assim, as formas das histereses vão mudando se assemelhando as histereses ambientes. Pode-se dizer que esse valor de 160 K, é a temperatura onde cessa o congelamento dos spins e aí eles mudam de direção devido à energia térmica.

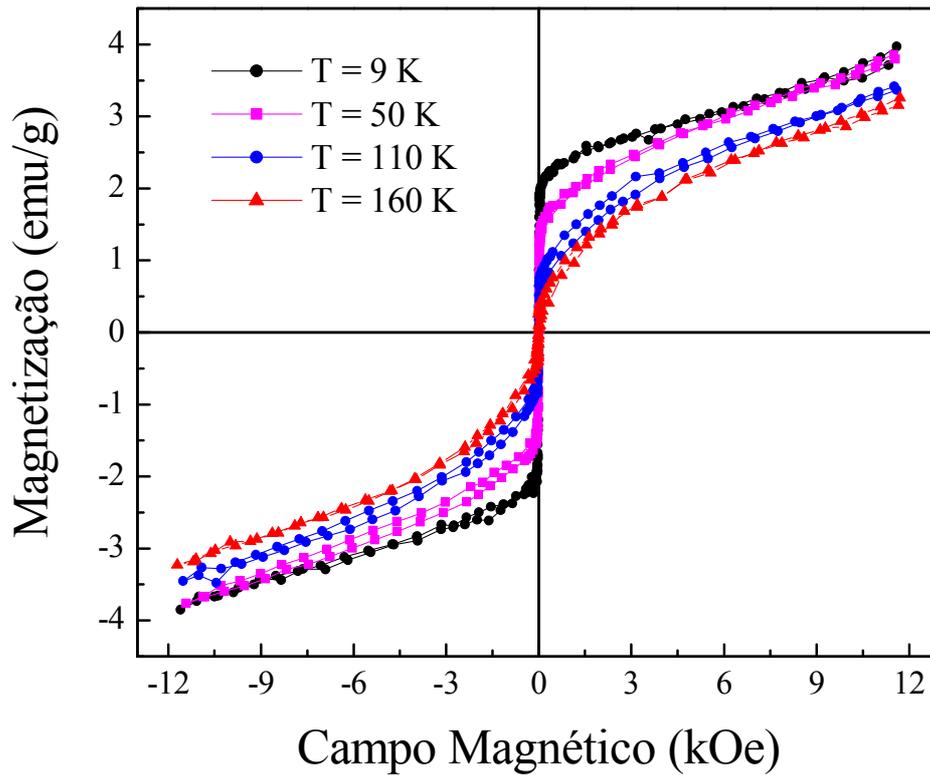


Figura 5.13 – Ciclos de histerese da amostra AM1, medido em várias temperaturas, resfriado com  $H = 11$  kOe.

Na figura 5.14, destacamos os laços de histereses em campos baixos da amostra AM1. A magnetização vai diminuindo com o aumento da temperatura. Também notamos que os laços de histerese vão abrindo em virtude da maior influência dos efeitos térmicos.

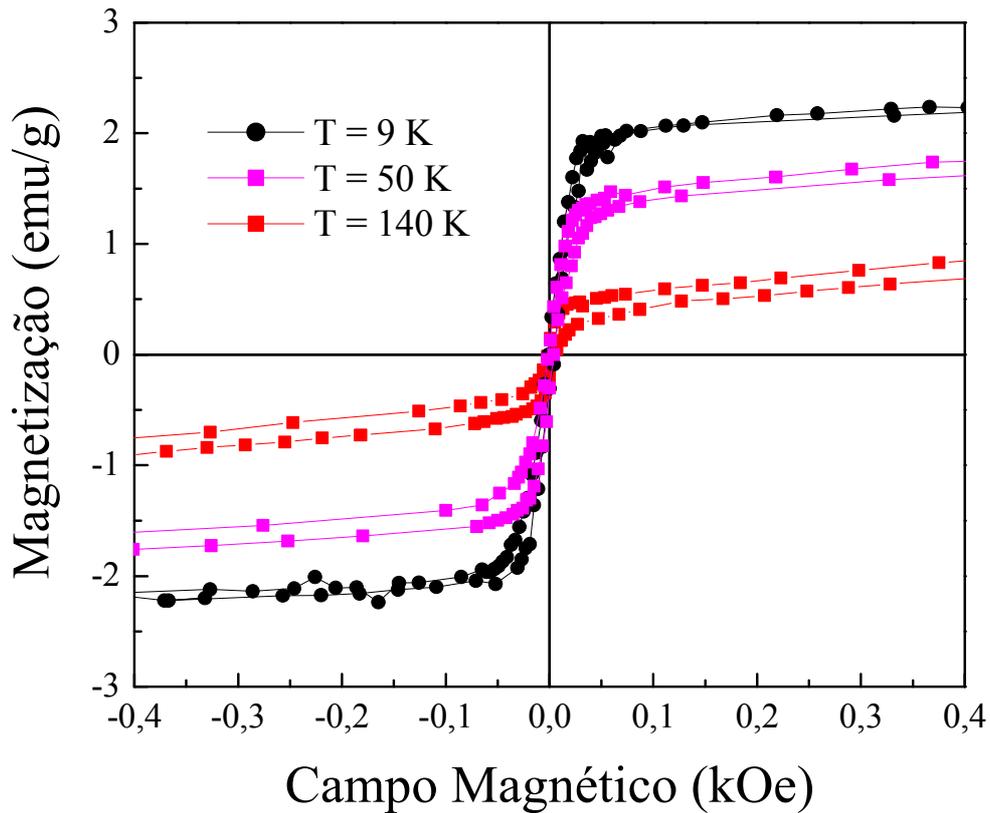


Figura 5.14 – Ciclos de histerese da amostra AM1 em 9K, 50K e 140 K, resfriadas com campo de 11 kOe.

Podemos visualizar melhor a temperatura de congelamento ( $T_{\text{cong}}$ ) dos spins da superfície a partir das curvas de susceptibilidade magnética ( $\chi$ ) obtidas derivando magnetização em relação ao campo magnético aplicado. Em geral a susceptibilidade magnética depende da temperatura. A figura 5.15(a) e (b) mostra a susceptibilidade em função do campo aplicado e a dependência da mesma com a temperatura. Observe que em (b), a susceptibilidade cresce praticamente linear com o decréscimo de temperatura. Isso era esperado uma vez que quanto menor a temperatura maior é o alinhamento magnético dos momentos quando submetido a campo externo. Em (a) temos um crescimento da susceptibilidade em função do campo aplicado, quando se aproxima do eixo ( $H \sim 0$ ) temos grandes valores para a susceptibilidade. À medida que a temperatura vai sendo aumentada a susceptibilidade decresce, devido à energia térmica que provoca o desalinhamento dos momentos magnéticos. Na

temperatura de 160 K  $\chi_{\text{máx}}$  muda de inclinação e depois pouco varia com o aumento da temperatura.

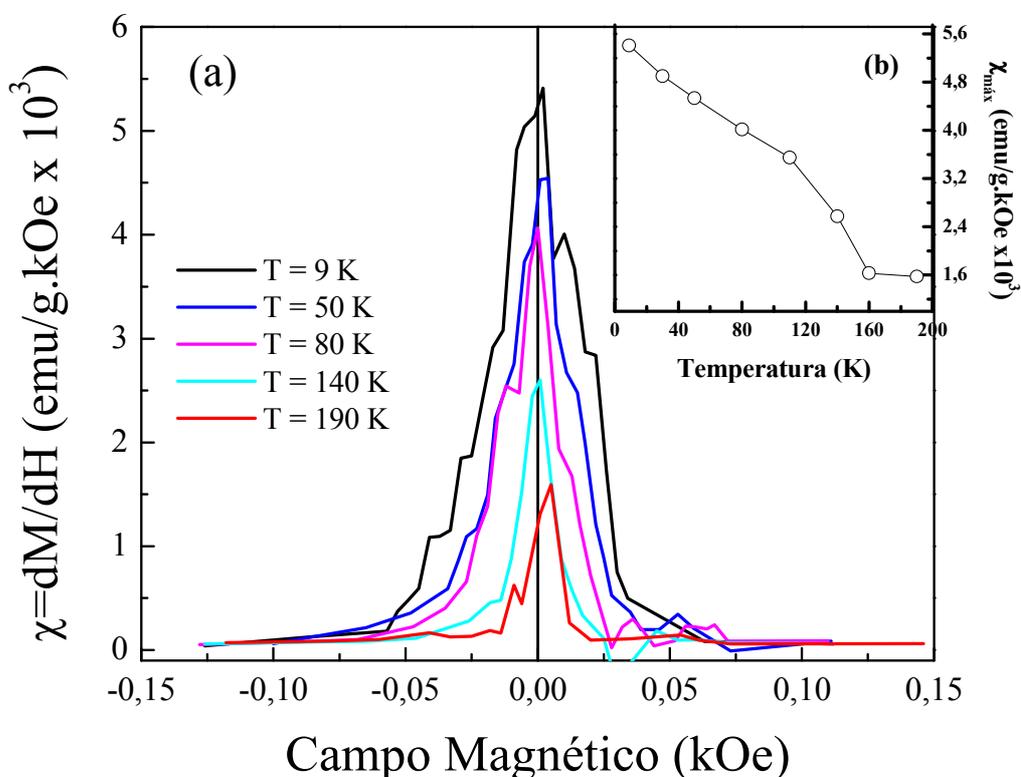


Figura 5.15 – (a) Curvas da susceptibilidade magnética obtidas a partir dos ciclos de histerese da amostra AM1, resfriado com  $H = 11$  kOe e medido em várias temperaturas. (b) Máximo da susceptibilidade ( $\chi_{\text{máx}}$ ) versus a temperatura.

## 5.8 Medidas Magnéticas da amostra AM3

Foram feitas duas amostras AM3, ou seja, com as mesmas concentrações de Ag e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Como mostramos anteriormente, os resultados obtidos a partir de DRX para primeira amostra (AM3a) preparada, mostram que o valor obtido para o tamanho médio das partículas foi de 10,4 nm ( $D_m = 6,4 \text{ nm} + 2\delta = 4,0 \text{ nm}$ ). Também fizemos o refinamento Rietveld da nova amostra preparada (vamos chamá-la de AM3b) e encontramos que o tamanho médio obtido foi de 6,9 nm ( $D_m = 3,8 \text{ nm} + 2\delta = 3,1 \text{ nm}$ ).

A Figura 5.16 mostra os resultados obtidos para as medidas de ZFC das duas amostras ( $H = 100$  Oe). A magnetização da amostra AM3b tem um valor máximo em 195 K e depois diminui, este valor de temperatura é a  $T_B$  da mesma. Se usarmos a Equação 5.2 para calcular o diâmetro médio das partículas a partir do valor encontrado para  $T_B$ , encontramos  $D_m = 7,5$  nm. Este valor é muito próximo ao encontrado por DRX (6,9 nm). Estes resultados corroboram com a hipótese que temos os spins da superfície desordenados estrutural e magneticamente em relação ao núcleo da partícula.

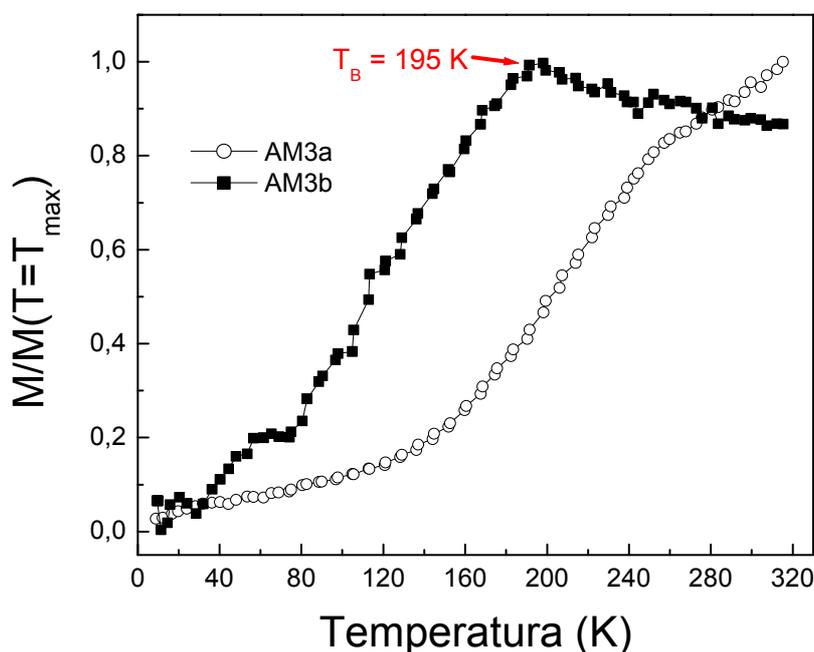


Figura 5.16 – Curvas de ZFC normalizadas pelo valor da magnetização máximo para as amostras AM3a e AM3b.

A Figura 5.17 mostra os ciclos de histerese das amostras AM3a e AM3b com ZFC e FC(11 kOe). Os ciclos de histerese dessas mostram um comportamento diferente das amostras apresentadas anteriormente (AM1, AM2 e AM4). Mesmo resfriadas a campo nulo apresentam um campo de Exchange bias 310 Oe e 420 Oe para AM3a e AM3b, respectivamente. Uma explicação para este efeito é que nessas amostras as nanopartículas de  $CoFe_2O_4$  possui uma maior desordem na superfície, como já mostramos. Assim, quando a amostra é esfriada, mesmo a campo nulo, em uma determinada temperatura os

spins da superfície congelam numa direção que não é totalmente aleatória. Um comportamento semelhante ao de um vidro de spin.

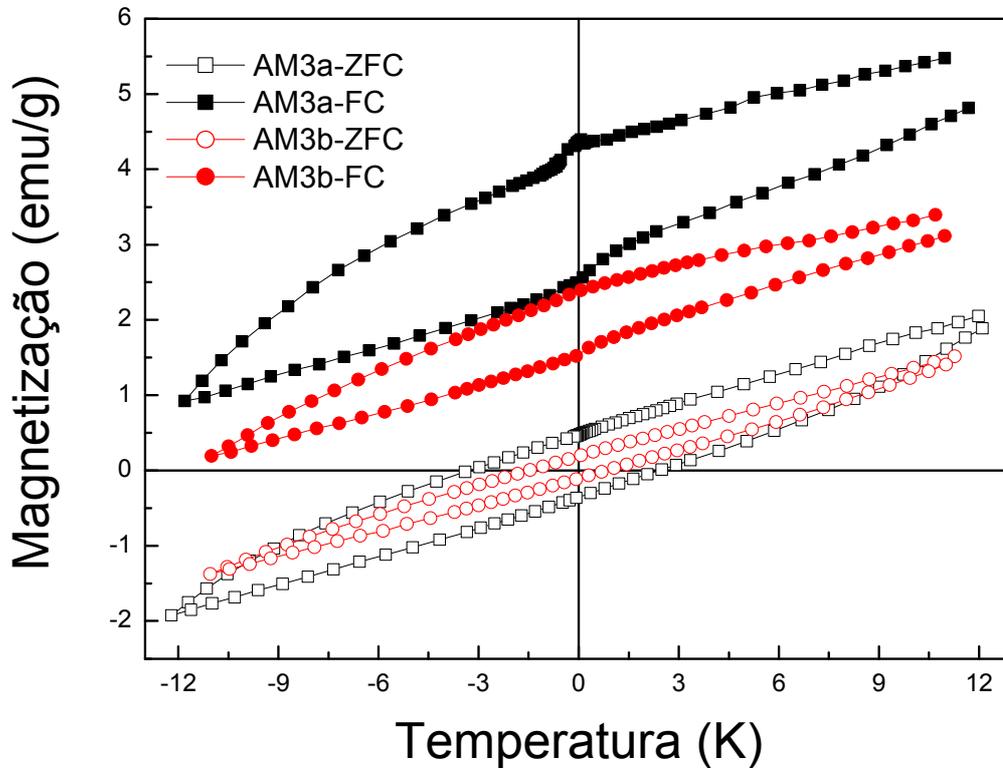


Figura 5.17 – Ciclos de histerese das amostras AM3a e AM3b, medidos na temperatura de 9 K, esfriados com  $H = 0$  (círculos vazios) e  $H = 11$  kOe (círculos preenchidos).

## 5.9 Medidas de Magnetização Versus Campo (H) nas Pastilhas

No final dos procedimentos experimentais comentamos a respeito da fabricação de pastilhas de ferrita de cobalto e prata  $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)\text{Ag}$ . Histereses ambientes (ver Fig. 5.18) e em baixa temperatura foram medidas revelando um comportamento intrigante.

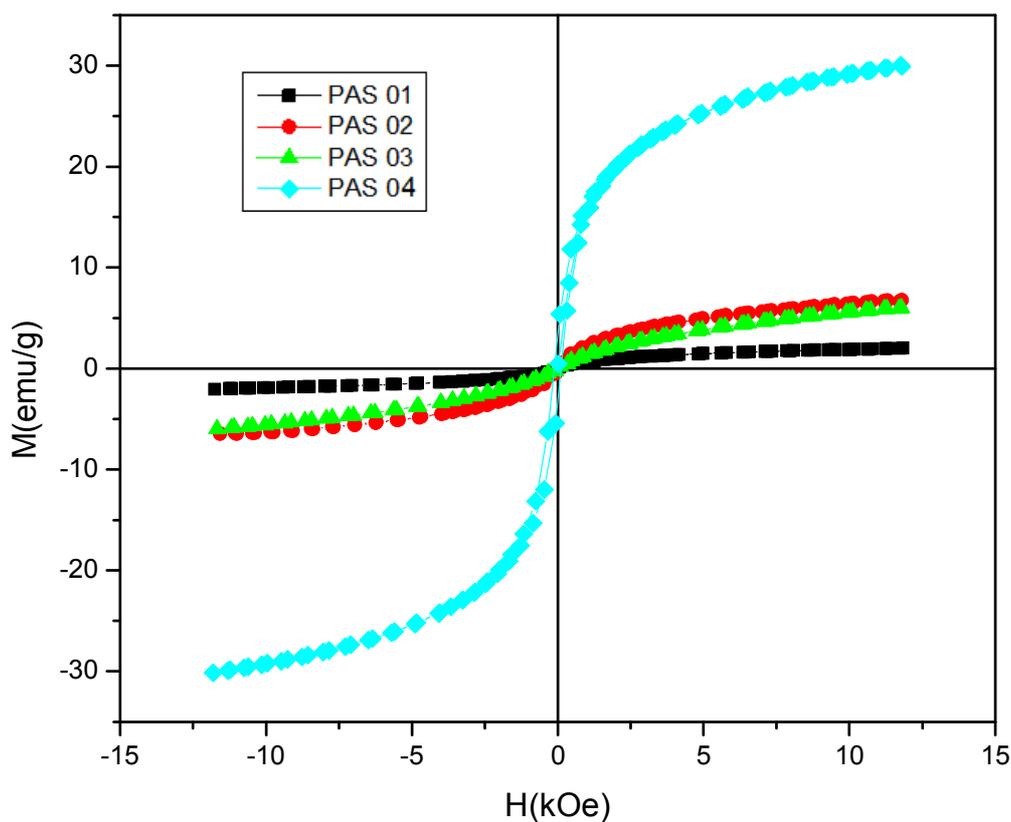


Figura 5.18 – Histereses medidas a temperatura ambiente das pastilhas.

Em temperatura ambiente temos as pastilhas 01,02 e 03 com pequena coercividade variando entre 60 – 80 Oe, com isso revelando o comportamento superparamagnético das partículas, a exemplo do que já tínhamos visto com o pó, além de um aumento da magnetização de acordo com o aumento da concentração de ferrita. A tabela 5.2 resume os valores encontrados da coercividade e remanência para as pastilhas.

Tabela 5.2 – Valores obtidos para a coercividade e a remanência das pastilhas.

PASTILHAS	H <sub>c</sub> (kOe)	M <sub>r</sub> (meu/g)
PAS 01	0,06	0,07
PAS 02	0,08	0,25
PAS 03	0,07	0,12
PAS 04	0,12	3,40

As medidas em baixa temperatura foram feitas a partir de 10 K, no entanto várias outras medidas de histereses foram realizadas, pois, em 10 K um grande deslocamento vertical apareceu, assim, essa variação se fez necessária para ver até que temperatura o fenômeno deixaria de existir. Para a medida de histerese as pastilhas foram resfriadas com campo aplicado de 11 kOe. As Figuras 5.19 e 5.20 mostram esses deslocamentos referentes as pastilhas 01 e 03.

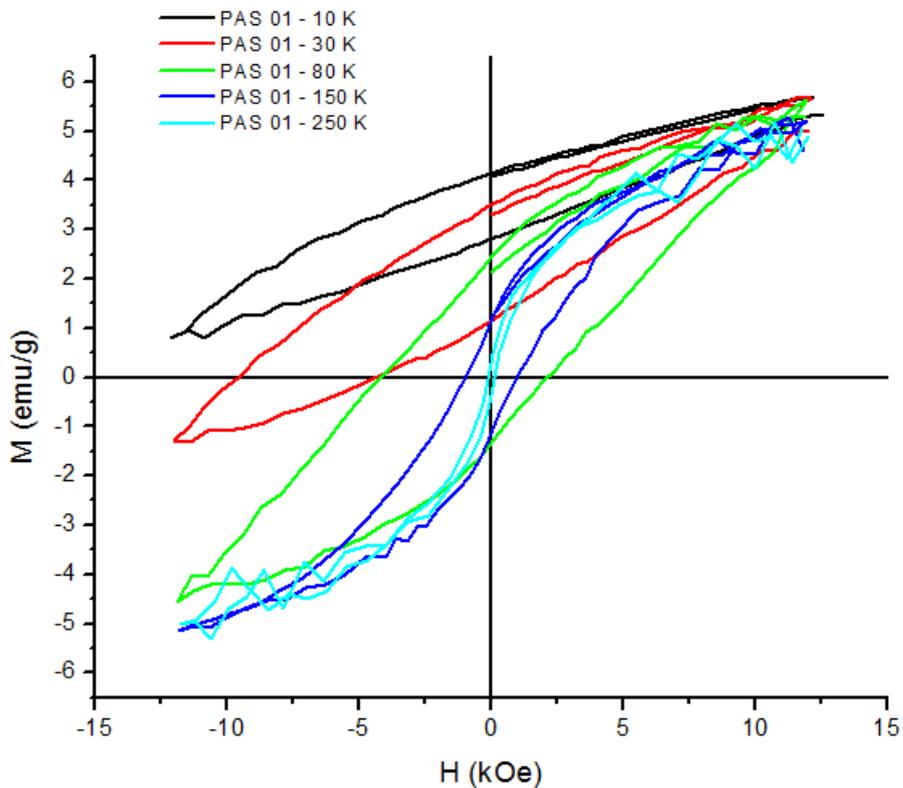


Figura 5.19 – Histereses em várias temperaturas (Pas. 01).

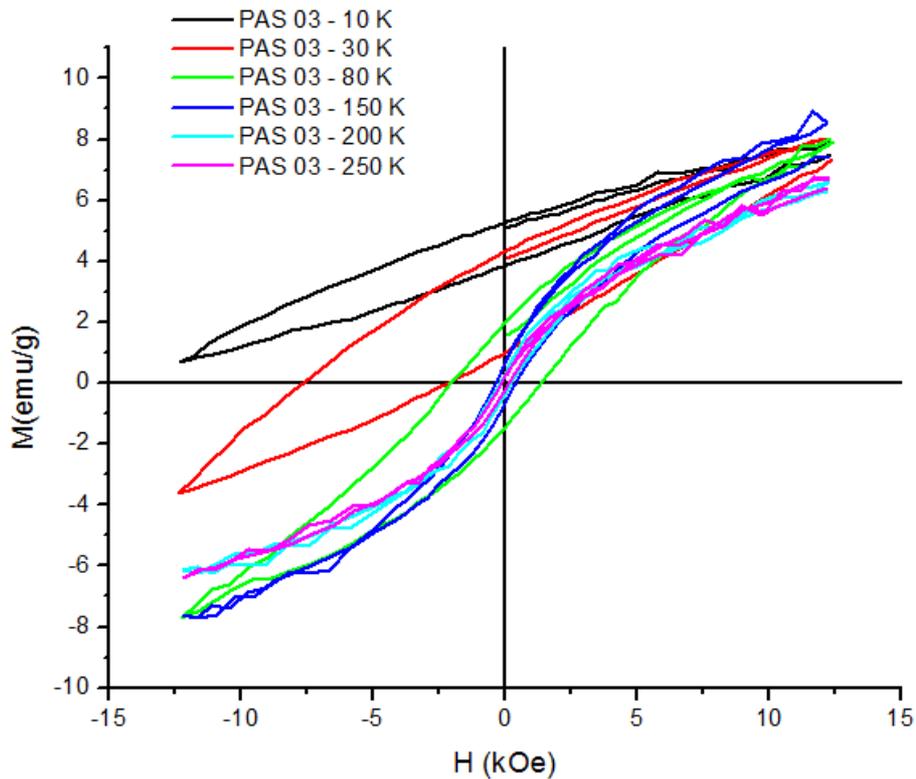


Figura 5.20 – Histereses em várias temperaturas (Pas. 03).

Essas curvas de histerese mostram um deslocamento vertical intenso em 10 K e que se repete, com menos intensidade, em 30 K.

Resultados similares são encontrados em Bodnarchuk e outros (2009) [57] que sintetizaram e estudaram nanopartículas no formato núcleo-camada (core/shell) com óxido de ferro ( $\text{FeO}$ ) ocupando o núcleo e ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) revestindo com diâmetro de 11,0 nm na forma esférica (ver Fig. 5.21). Com um anti-ferro (AFM) no núcleo e uma ferrita (FiM) envolvendo-o, estabelece-se uma forte interação de troca entre núcleo-camada.

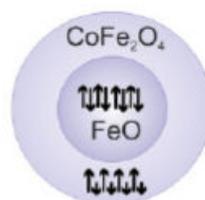


Figura 5.21 – Core/Shell em forma esférica [55] .

Utilizando um magnetômetro SQUID, histereses magnéticas das nanopartículas  $\text{FeO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (ver Fig. 5.22), foram realizadas após um resfriamento com campo de 10

kOe exibindo laços com grandes deslocamentos verticais decorrentes do forte acoplamento de troca interfacial entre o núcleo AFM e a camada FiM.

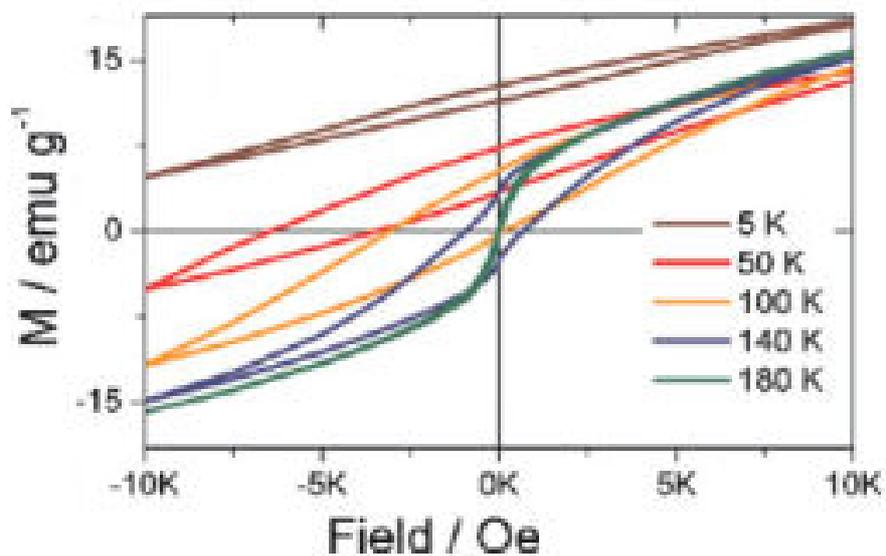


Figura 5.22 – Histereses em várias temperaturas, resfriadas com campo 10 kOe [57].

## CAPÍTULO 6

### CONCLUSÕES

Nesta dissertação, foi mostrado a eficácia do método de co-precipitação por coordenação iônica para sintetizar nanocompósitos de ferrita de cobalto com prata (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)-Ag. Uma série de quatro amostras em forma de pó variando as concentrações foi obtida. A caracterização estrutural feita por DRX, revelou a formação de (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)-Ag com alto grau de pureza e tamanhos nanométricos controlados.

Medidas de magnetização em função do campo aplicado foram feitas utilizando um magnetômetro de amostra vibrante (MAV). Em temperatura ambiente as histereses mostraram um crescimento de grandezas magnéticas como magnetização de saturação ( $M_s$ ), coercividade ( $H_c$ ) e magnetização remanente ( $M_r$ ) de acordo com o aumento da concentração de ferrita de cobalto nas amostras. Diante de valores tão pequenos da coercividade nas amostras AM1, AM2 e AM3 é possível sugerir que a maioria das partículas está no estado superparamagnético e uma pequena quantidade está no estado bloqueado. Isso é resultante da distribuição do tamanho de partículas e do efeito das interações interpartículas quando aumentamos a quantidade de partículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> no nanocompósito. Os espectros Mössbauer indicam que as partículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> das amostras AM1, AM2 e AM3 são superparamagnéticas e as da amostra AM4 estão bloqueadas.

Ciclos de histerese na temperatura de 9 K, resfriadas com campo nulo, mostraram comportamentos atípicos. Para a amostra AM1 teve um intenso estreitamento nos laços de histerese com  $H_c = 0$ ,  $M_r = 0$ . Este é um caso raro de uma curva de histerese de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> com uma constrição ideal. A amostra AM2 também apresentou estreitamento, mas com  $H_c = 340$  Oe. Já amostra AM4 mostrou grande coercividade ( $H_c = 2780$  Oe) com leves distorções em seu laço. O intenso estreitamento ocorre em todas as amostras para campos positivo e negativo muito pequeno, em torno de +30 Oe e -30 Oe,

respectivamente. Para as histereses resfriadas com campo aplicado de 11 kOe o efeito de constrição foi intensificado nas amostras AM1 e AM2, tornando-se mais acentuado. Já a amostra AM4 sofreu mais deformações em seu laço além de um grande deslocamento vertical.

Para a amostra AM1,  $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{14}\text{Ag}_{86}$ , esse comportamento se deve a pequena concentração de ferrita, minimizando as interações dipolares e deixando os spins congelados na superfície. Esses efeitos desaparecem para temperaturas em torno de 160 K, onde a energia térmica vence o congelamento dos spins. Para a amostra AM2,  $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{34}\text{Ag}_{66}$ , com maior coercividade, já mostra a presença de interações dipolares. Na amostra AM4,  $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{90}\text{Ag}_{10}$ , uma grande quantidade de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  está presente com isso, uma forte interação dipolar.

A partir do pó sintetizado, pastilhas foram fabricadas e submetidas à caracterização estrutural e magnética. Na caracterização magnética as pastilhas 01, 02 e 03 apresentaram pequena coercividade e foram classificadas como superparamagnética. A magnetização e a remanência cresceram com as concentrações de ferrita de cobalto. Resfriadas com campo máximo, as histereses das pastilhas 01 e 03 variando a temperatura, a partir de 10 K, revelou grandes deslocamentos verticais, que foi reduzindo com medidas em maiores temperaturas.

Neste trabalho foi possível obter alguns resultados novos e intrigantes para as nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sintetizadas com nanopartículas, da mesma ordem de grandeza, de um metal nobre como a prata. Vale salientar, que se fazem necessários mais estudos e outros tipos de medida para entender com mais clareza o estreitamento das histereses e os deslocamentos verticais, assim como, a influência da prata para a obtenção desses fenômenos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. FORTUNATO, E. As metas da nanotecnologia: Aplicações e Implicações. Centro de Investigação de Materiais - Departamento de Ciência dos Materiais. Universidade Nova de Lisboa, 2005.
- [2]. JOACHIM, C.; PLÉVERT, L. Nanociências: A Revolução do Invisível. Ed. Jorge Zahar, Rio de Janeiro, 2009.
- [3]. CAMILO, R. L. Síntese e Caracterização de Nanopartículas Magnéticas de Ferrita de Cobalto recobertas por 3-Amiopropiltrióxido para uso como material híbrido em nanotecnologia. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2006.
- [4]. FARIA, R.N.; LIMA, L.F.C.P.; Introdução ao Magnetismo dos Materiais - Livraria da Física, São Paulo, 2005.
- [5]. KITTEL, C.; Introdução à Física do Estado Sólido – LTC, Rio de Janeiro, 2006.
- [6]. CULLITY, B. D.; Introduction to Magnetic Materials. Addison-Wesley Publishing Company, 1972.
- [7]. GUIMARÃES, A.P.; Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos – edusp, São Paulo, 2009.
- [8]. BEREJNOV, V.; BACRI J.C.; CABUIL V.; PERZYNSKI R.; RAIKNER, Yu.L.; Europhys, v. 41, p.507, 1998.
- [9]. BODKER, F. Phys. Rev. v. 72, p.282, 1994.
- [10]. MELO, W. W. M.; Estudos do magnetismo de nanopartículas de NiAu e CoAu. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.
- [11]. PIROTA, K. R. Introdução ao nanomagnetismo. VII Escola de magnetismo – Jorge André Swieca, 2009.

- [12]. BRIGGER, I. ; DUBERNET, C. ; COUVREUR, E. P. Adv. Drug Del. Rev. v. 54, p. 631, 2002.
- [13]. PORTET, D.; DENIZOT, B.; RUMP, E.; LEJEUNE, J.; JALLET, P. J. Colloid Inter. Sci. v. 238, p. 37, 2001.
- [14]. BUCHANAN, R.C. Ceramic Materials for Electronics- Processing, Properties and Applications, 2.<sup>a</sup> ed. v. 72, 1991.
- [15]. CHO, S.B.; KANG, D.H. & OH, J.H. Relationship between Magnetics Properties and Microwave-absorbing Characteristics of NiZnCo Ferrites Composites, Journal of Materials Science, v. 31, p. 4.719-4.722, 1996.
- [16]. SATTAR, A.A. Effect of magnetic order on eletrical properties of Mn-Zn ferrite single crystals, Journal of Materials Science Letters, v.15, p. 1.090-1.092, 1996.
- [17]. VERWEY, E.J.W. & HELMANN, E.L. Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures. Cation arrangement in spinels, Journal of Chem. Phys., v. 15, p. 174-187, 1947.
- [18]. KINGERY, W. D., BOWEN, H. K., UHLMANN, D. R.. Introduction to Ceramics 2<sup>a</sup> ed., New York: John Wiley & Sons, 1976.
- [19]. HENCH, L. L., J. K. WEST. Principles of Electronic Ceramics. Wiley, 1990.
- [20]. VALENZUELA, R.. Magnetic Ceramics. Cambridge: Cambridge University Press, 1994.
- [21]. RIBEIRO, T. G. D. Síntese e Caracterização de nano partículas magnéticas de óxidos mistos de MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> recobertas com quitosana, estudo da influência da dopagem com Ga<sup>3+</sup> nas propriedades estruturais e magnéticas. Dissertação de Mestrado, IPEM, 2008.

- [22]. CHINNASAMY, C. N.; JEYADEVAN, B.; SHINODA, K.; et al. Unusually high coercivity and critical single-domain size of nearly monodispersed  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles. *Applied Physics Letters*, v. 83, p. 2862, 2003.
- [23]. PAUTHENET, R.; BOCHIROL, L. Aimantation spontanée des ferrites. *J Phys Radium*, v. 12, p. 249–251, 1951.
- [24]. DAVIES, K. J.; WELLS S.; UPADHYAY, R.V.; CHARLES, S.W.; O'GRADY, K.; EL HILO, M.; MEAZ, T.; MORUP, S. The observation of multi-axial anisotropy in ultrafine cobalt ferrite particles used in magnetic fluids. *J Magn Magn Mater*, v. 149, p. 14-18, 1995.
- [25]. MOUMEN, M.; VEILLET, P.; PILENI, M.P. Controlled preparation of nanosize cobalt ferrite magnetic particles. *J. Magn Mater*, v. 149, p. 67-71, 1995.
- [26]. DING, J.; McCORMICK, P.G.; STREET, R. Magnetic properties of mechanically alloyed  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . *Solid State Commun*, v. 95, p. 31-33, 1995.
- [27]. COEY, J.M.D. Noncollinear spin arrangement in ultrafine ferrimagnetic crystallites. *Phys. Rev. Lett.*, v. 27, p. 1140-1142, 1971.
- [28]. SAWATZKY, G. A.; FROUDE, F. V.; MORRISH, A. H. *Phys. Rev.*, v.187, p. 747, 1969.
- [29]. CHAPPERT, J.; FRANKEL, R. B. *Phys. Rev. Lett.*, v.19, p. 570, 1967.
- [30]. COEY, J.M.D.; MORRISH, A. H.; SAWATZKY, G. A.; *J. Phys.*, (Paris) Colloq., v. 32, p. 01-271, 1971.
- [31]. LIN, D.; NUNES, A.C.; MAJKRZAK, C.F., BERKOWITZ, A.E. Polarized neutron study of the magnetization density distribution within a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  colloidal particle II. *J. Magn Magn Mater*, v.145, p. 343–348, 1995.
- [32]. KODAMA, R.H.; BERKOWITZ, A.E.; McNIFF, E.J. JR.; FONER, S. Surface spin disorder in  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, v. 77, p. 394-397, 1996.

- [33]. NAM, J.H.; PARK, S.J.; KIM, W.K. Microstructure and magnetic properties of nanostructured NiZnCu ferrite powders synthesized by sol-gel process. *IEEE Trans. Magn.*, v. 39, p. 3139-3141, 2003.
- [34]. BATLLE, X.; LABARTA, A. Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, v. 35, p. 15-42, 2002.
- [35]. KODAMA, R.H. Magnetic nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 200, p. 359-372, 1999.
- [36]. HENDRIKSEN, P.V.; LINDEROTH, S.; LINDGARD, P.A. Finite-size modifications of the magnetic properties of clusters, *Phys. Rev. B.*, v. 48, p. 7259-7273, 1993.
- [37]. CAIZER, C.  $T^2$  law for magnetite-based ferrofluids. *J. Phys. Condens. Matter.*, v. 15, p. 765-776, 2003.
- [38]. VAZQUEZ-VAZQUEZ, C.; LÓPEZ-QUINTELA, M. A.; BUJÁN-NÚÑEZ, M.C.; RIVAS, J. Finite size and surface effects on the magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles, *J. Nanopart. Res.*, v. 13, p. 1663-1676, 2008.
- [39]. LEE, D.C.; MIKULEC, F.V.; PELAEZ, J.M.; KOO, B.; KORGEL, B.A. Synthesis and magnetic properties of silica-coated FePt nanocrystals, *J. Phys. Chem.*, v.110, p. 11160-11166, 2006.
- [40]. ZHU, J.G.; BERTRAM, H. N. *IEEE Trans. Magn.*, v. 24, p. 2706, 1988.
- [41]. FREDKIN, D. R.; KOEHLER, T. R., *IEEE Trans. Magn.*, v. 25, p. 3473, 1989.
- [42]. SCHABES, M. E.; BERTRAM, N. *J. Appl. Phys.*, v. 64, p. 5832, 1988.
- [43]. LABRUNE, M.; MILTAT, J. *IEEE Trans. Magn.*, v. 26, p. 152, 1990.
- [44]. KOSAVISUTTE, K. e HAYASHI, N. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, v. 34, p. 5599, 1995.

- [45]. KODAMA, R.H.; BERKOWITZ, A.E. Atomic-scale magnetic modeling of oxide nanoparticles. *Phys. Rev. B.*, v. 59, p. 6321-6335, 1999.
- [46]. NÉEL, L. *J. Phys. Radium*, v.15, p. 225, 1954.
- [47]. PETROSYAN, A. K. and MIRZAKHANYAN. A. *Phys. Status Solidi B.*, v. 133, p. 315, 1986.
- [48]. KIRKPATRICK, E. S., MULLER, K. A., e RUBINS, R. S. *Phys. Rev.*, v. 135, p. 86, 1964.
- [49] BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. Apostila: Introdução à Difração de Raios-X em Cristais, p. 4-5, 2000.
- [50]. ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Física do Estado Sólido*, CENGAGE Learning, São Paulo, 2011.
- [51]. SAMPAIO, L.C.; GARCIA, F.; CERNICCHIARO, G. R. C.; TAKEUCHI, A. Y. *Técnicas de Magnetometria*. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 22, 2000.
- [52]. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. O magnetômetro. Disponível em: <[http://www.google.com.br/search?q=www2.dbd.puc-rio.br%2Fpergamum%2F...%2F0711041\\_09\\_cap\\_03.pdf](http://www.google.com.br/search?q=www2.dbd.puc-rio.br%2Fpergamum%2F...%2F0711041_09_cap_03.pdf)>
- [53]. EISBERG, R.; RESNICK, R. *Física Quântica*. Editora Campus Ltda, 1979.
- [54]. Software de distribuição gratuita com licença GPL. Disponível em <<http://arxiv.org/abs/0912.0449>>. Acessado em 29 de setembro de 2011.
- [55] GAO, Q.; HONG, G.; NI, J.; WANG, Ni. W.; TANG, J. e HE, J., *J. Appl. Phys.*, v. 105, p. 7516, 2009.
- [56] VASILAKAKI, M.; TROHIDOU, K. N. *PHYSICAL REVIEW B.*, v. 79, p.1444, 2009.

[57] BODNRCHUK, M. I.; KOVVALENKO, M. V.; GROISS, H.; HESSER, G.; LECHNER, R. T.; SCHAFFLER, F.; HEISS, W. Exchange-Coupled Bimagnetic Wu'stite/Metal Ferrite Core/Shell Nanocrystals: Size, Shape, and Compositional Control. *Nanomicro small journal*, v. 20, p. 2247-2252, 2009.