UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE (UERN) PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA (PPGF) MESTRADO EM FÍSICA

VLADSON BESERRA GALDINO

ESTUDO DOS ACOPLAMENTOS MAGNÉTICOS EM NANOPARTÍCULAS CoFe₂O₄ /CoFe₂ COM ESTRUTURA DE NÚCLEO-CAMADA

VLADSON BESERRA GALDINO

ESTUDO DOS ACOPLAMENTOS MAGNÉTICOS EM NANOPARTÍCULAS CoFe₂O₄ /CoFe₂ COM ESTRUTURA DE NÚCLEO-CAMADA

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: João Maria Soares.

Mossoró-RN, 2011

Catalogação da Publicação na Fonte. Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.

Galdino, Vladson Beserra.

Estudo dos acoplamentos magnéticos em nanopartículas CoFe₂O₄ /CoFe₂ com estrutura de núcleo-camada. / Vladson Beserra Galdino. – Mossoró, RN, 2011.

101 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. Ferrita de cobalto - Dissertação. 3. Estrutura núcleo-camada - 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

VLADSON BESERRA GALDINO

ESTUDO DOS ACOPLAMENTOS MAGNÉTICOS EM NANOPARTÍCULAS CoFe₂O₄ /CoFe₂ COM ESTRUTURA DE NÚCLEO-CAMADA

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

Aprovado em: 19 11212011

Banca examinadora:

en Prof. Dr. João Maria Soares (UERN) Orientador Prof. Dr. Marco Antônio Morales Torres (UFERSA) Examinador Interno Prof. Dr. José Humberto de Araujo (UFRN) Examinador Externo

A DEUS que me fez existir e sempre esteve e estará ao meu lado nas conquistas e nas derrotas.

Aos meus avós maternos (in memorian), Sebastião e Josefa, que me ensinaram os verdadeiros valores, cujo amor ultrapassa a efemeridade da vida.

Aos meus pais, Maria e Ivan, que sempre acreditaram no meu potencial.

Aos meus amados familiares e amigos.

Dedico a todos com amor, OBRIGADO.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Ao professor Dr. João Maria Soares, que tanto me auxiliou neste trabalho.

A equipe de professores do mestrado.

Aos amigos desta batalha, que sempre estiveram unidos.

Ao CNPq, pela bolsa de mestrado concedida.

A Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.

A Universidade Federal Rural do Semi-Árido.

Ao meu professor da graduação e grande amigo Carlos Braga.

A percepção do desconhecido é a mais fascinante das experiências. O homem que não tem os olhos abertos para o misterioso passará pela vida sem ver nada.

Albert Einstein.

RESUMO

Usando o método de oxidação, foram produzidas amostras de ferrita de cobalto com um tamanho médio de 72,7 nm. Estes nanopartículas foram submetidos à diferentes tempos de redução em atmosfera de hidrogênio a uma temperatura de 280 0 C. Foi observado que com o controle de temperatura e tempo de redução, é possível formar casca de CoFe₂ e um núcleo de CoFe₂O₄ com tamanho de núcleo e espessura da camada controlados. As amostras preparadas foram analisadas através de difração de Raios (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), magnetometria de amostra vibrante (MAV) e espectroscopia Mossbaüer. As medidas de DRX mostram que o diâmetromédio do núcleo variou de 2,8 a 72,7 nm. As análises dos espectros Mössbauer mostram que os valores de campos hiperfinos obtidos para CoFe₂ e CoFe₂O₄ foram de 36,3 a 37,9 T e 48,0 a 54,0 T, respectivamente. A área de absorção relativa da liga cobalto-ferro variou de 0% a 63%. A magnetização de saturação aumenta com o decréscimo do diâmetro da ferrita de cobalto e apresenta um valor máximo de 141,31 emu/g. A razão entre a magnetização de saturação e a magnetização remanente varia com a espessura da liga (CoFe₂) desde 0,21 até 0,49.

Palavras-chaves: Ferrita de cobalto (CoFe₂O₄), liga ferro-cobalto (CoFe₂), estrutura núcleo-camada.

ABSTRACT

Were produced samples of cobalt ferrite using the oxidation method with a mean size of 72,7 nm. The powders were heat treated in a reducing atmosphere with hydrogen at a temperature of 280 0 C. It was observed that from by controlling the temperature and time, it is possible to form the CoFe₂ shell and a CoFe₂O₄ core with core size and shell thickness controlled. The prepared samples were analyzed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy, vibrating sample magnetometry and Mossbaüer spectroscopy. The XRD results show that the core diameter ranged from 2,8 to 72,7 nm. Analysis of the Mössbauer spectra show that the values obtained for the hyperfine field of CoFe₂ and CoFe₂O₄ are36,3 to field 37,9 T and 48,0 to 54,0 T, respectively. The relative absorption area of the cobalt-iron alloy ranged from 0% to 63%. The saturation magnetization increases with decreasing cobalt ferrite core and has a maximum value of 141,31 emu/g. The remanent magnetization and saturation magetization ratio varied from between 0,21 to 0,49 with the CoFe₂ thickness.

Keywords: Ferrite of cobalt (CoFe₂O₄), alloy iron-cobalt (CoFe₂), core-shell structure.

LISTA DE FIGURAS

2.1: Gravação longitudinal17
2.2: Barreira de Energia com mínimos em 0° e 180° com relação ao eixo de fácil
magnetização18
2.3: Ressonância a partir da injeção de nanopartículas magnéticas como substância de
contraste
2.4: Esquema do magnetolipossomo com nanopartículas de magnetita conjugados a
anticorpos específicos
2.5: Esquema do processo de hipertermia magnética para fins terapêuticos22
2.6: Estrutura cúbica de face centrada23
2.7: Posições octaédrica e tetraédricas23
2.8: Representação dos sítios octaédricos e tetraédricos25
2.9: Gráfico de magnetização versus temperatura27
2.10: Curva de histerese
2.11: Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado da liga Fe-Co31
2.12: Momentos magnéticos em função da proporção de cada metal (Fe/Co)32
2.13: Diagrama da configuração de spins e sua curva de magnetização34
2.14: Dependência da coercividade magnética da CoFe ₂ O ₄ com o tamanho da partícula
2.15: Representação do produto energético máximo
2.16: Histerese magnética mostrando a fusão da fase m e k

2.19: Estrutura de núcleo-camada com núcleo de CoFe2O4 e camada de CoFe2......45

3.1: Magnetômetro de amostra vibrante47
3.2: Esquema de funcionamento do MAV48
3.3: Esquema de um magnetômetro de amostra vibrante
3.4: Magnetômetro de amostra vibrante do LAMOp52
3.5 Difração de raios-X por um cristal53
3.6 Esquema de funcionamento do Difratômetro de Raios-X55
3.7 Espectro de difração de uma amostra cristalina56
3.8 Difratômetro de Raios-X do LAMOp57
3.9 Esquema de funcionamento do espectrômetro Mössbauer
3.10 Possíveis espectros encontrados em uma amostra que contém ferro61
3.11: Espectômetro Mössbauer do LAMOp62
3.12: Diagrama representativo do equipamento de microscopia eletrônica de Transmissão
4.1: Preparação de CoFe ₂ O ₄ processo de oxidação66

4.2: Forno tubular do LAMOp64
4.3: Resumo do processo de redução68
5.1: DRX da amostra de CoFe ₂ O ₄ impura obtida com o processo de oxidação70
5.2: DRX da amostra de CoFe ₂ O ₄ pura obtida com o processo de oxidação e posterior tratamento com ácido clorídrico70
5.3: Relação entre cada amostra e seu respectivo tempo de redução71
5.4: DRX da amostra reduzida72
5.5: DRX das séries de amostras reduzidas73
5.6: Relação entre a amostra e sua respectiva espessura da casca (CoFe ₂)74
5.7: Imagens obtidas através de microscopia eletrônica de transmissão75
5.8: Curvas de histereses das amostras à temperatura ambiente
5.9: Relações entre as grandezas obtidas com as análises das histereses magnéticas à temperatura ambiente e a espessura da liga (CoFe ₂)77
5.10: Relação entre o campo coercitivo e o inverso do quadrado da espessura da camada
5.11: Gráfico de Henkel das amostras 1, 2, 4 e 580
5.12: Histereses à 10K para cada amostra81
5.13: Relações entre as grandezas obtidas com as análises das histereses magnéticas à 10K e a espessura da liga (CoFe ₂)
5.14: Relação entre H_E em função do produto do inverso da espessura da liga pela sua magnetização de saturação à 10K

5.15: Histereses em 10K, 100K, 200K e 300K para amostra 1	6
5.16: Histereses em 10K, 100K, 200K e 300K para amostra 3	6
5.17: Relações entre o campo de exchange e a temperatura para cada amostra	7
5.18: Relações entre o campo coercitivo e a temperatura para cada amostra	8
5.19: FC-ZFC amostra 1	9
5.20: FC-ZFC amostra 2	9
5.21: FC-ZFC amostra 390	0
5.22: FC-ZFC amostra 490	0
5.23: FC-ZFC amostra 59	1
5.24: Espectro Mössbauer das amostras obtidas92	2
5.25: Análise dos parâmetros obtidos com Espectroscopia Mössbauer	4

LISTA DE TABELAS

2.1: Classificação de algumas ferritas quanto ao arranjo cristalino25
2.2: Temperatura de Curie de alguns elementos e ferritas27
2.3. Valor aproximado da magnetização de saturação de algumas ferritas28
2.4: Esquema de distribuição dos momentos magnéticos da CoFe ₂ O ₄ 30
2.5: Valores de propriedades magnéticas a temperatura ambiente de alguns materiais magneticamente duro e magneticamente moles
2.6: Métodos de difração54
4.1. Tempo de redução das amostras obtidas68
5.1: Parâmetros obtidos com DRX das amostras reduzidas73
5.2: Grandezas obtidas com as análises das histereses magnéticas77
5.3: Parâmetros obtidos por espectroscopia Mössbauer para a liga ferro-cobalto e para
sítios octaédricos(A) e tetraédricos(B) da ferrita de cobalto94

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	14
2.	REVISÃO DA LITERATURA	16
	2.1. Nanopartículas magnéticas e suas aplicações	16
	2.2.1. Armazenamento de dados	16
	2.2.2. Contraste para imagem em ressonância magnética	19
	2.2.3. Hipertermia magnética	20
	2.2.4. Transporte de fármacos	22
	2.2 Estrutura espinélio	23
	2.3. Ferritas	24
	2.4. Propriedades eletromagnéticas das ferritas	26
	2.4.1. Propriedades intrínsecas	26
	2.4.2 Propriedades extrínsecas	29
	2.5 Ferrita de Cobalto e suas propriedades cristalinas e magnéticas	29
	2.6. Liga ferro-cobalto e suas propriedades cristalinas e magnéticas	31
	2.7 Estrutura Core-Shell	32
	2.8. Exchange Bias	33
	2.9 Exchange spring	35
	2.9.1 Imãs permanentes	35
	2.9.2 Imãs de interação de exchange-spring	37

3. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO 46		
3.1. Magnetometria por mostra vibrante (MAV)40		
3.1.1 Montagem e automação de um MAV49		
3.2. Difração de raios-x52		
3.3. Espectroscopia Mössbauer57		
3.4 Microscopia eletrônica de transmissão62		
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL		
4.1. Preparação das amostras de ferrita de cobalto por processo de oxidação6		
4.2. Produção das estruturas core-shell de CoFe ₂ O ₄ /CoFe ₂ 66		
5. RESULTADOS E DISCURSÕES		
5. RESULTADOS E DISCURSÕES		
5. RESULTADOS E DISCURSÕES. 69 5.1 Difração de raios-X. 69 5.2 Microscopia eletrônica de transmissão. 74		
5. RESULTADOS E DISCURSÕES. 69 5.1 Difração de raios-X. 69 5.2 Microscopia eletrônica de transmissão. 74 5.3 Magnetometria de amostra vibrante. 72		
5. RESULTADOS E DISCURSÕES. 69 5.1 Difração de raios-X. 69 5.2 Microscopia eletrônica de transmissão. 74 5.3 Magnetometria de amostra vibrante. 75 5.3.1 Medidas magnéticas à temperatura ambiente. 76		
5. RESULTADOS E DISCURSÕES 69 5.1 Difração de raios-X 69 5.2 Microscopia eletrônica de transmissão 74 5.3 Magnetometria de amostra vibrante 72 5.3.1 Medidas magnéticas à temperatura ambiente 76 5.3.2 Medidas magnéticas à baixa temperatura 81		
5. RESULTADOS E DISCURSÕES 69 5.1 Difração de raios-X 69 5.2 Microscopia eletrônica de transmissão 74 5.3 Magnetometria de amostra vibrante 74 5.3.1 Medidas magnéticas à temperatura ambiente 76 5.3.2 Medidas magnéticas à baixa temperatura 81 5.4 Espectroscopia Mössbauer 91		
5. RESULTADOS E DISCURSÕES. 69 5.1 Difração de raios-X. 69 5.2 Microscopia eletrônica de transmissão. 74 5.3 Magnetometria de amostra vibrante. 72 5.3.1 Medidas magnéticas à temperatura ambiente. 76 5.3.2 Medidas magnéticas à baixa temperatura. 81 5.4 Espectroscopia Mössbauer. 92 8. CONCLUSÕES. 95		

1. INTRODUÇÃO

A possibilidade de melhoramento nas propriedades magnéticas de certos materiais, usando nanocompósitos, tem inspirado pesquisas em novos materiais magnéticos compostos por nanopartículas de núcleo-camada (core-shell) com diferentes características. Um trabalho pioneiro nesta área foi realizado por Meiklejohn e Bean [1], que mostraram em 1956 que nanopartículas de cobalto com escalas do tamanho entre 1 e 10 nanômetros comportam-se de forma diferente se suas superfícies fossem revestidas por um óxido antiferromagnético. Eles criaram o termo anisotropia de troca para o deslocamento do ciclo de histerese visto em tais materiais. Este fenômeno agora forma à base da tecnologia das cabeças de gravação dos modernos discos rígidos [2,3]. Recentemente, nanopartículas de núcleo/camada dos tipos metal/óxido e óxido/óxido tais como Co/CoO [4,5], FePt/Fe₃O₄ [6], CoFe/Fe₃O₄ [7], MnO/Mn₃O₄ [8] e as nanopartículas bimetálicas de Co/Pt [9] foram preparadas com sucesso.

Nanopartículas magnéticas têm um grande potencial para aplicações tecnológicas tais como dispositivos de armazenamento de dados [10], aumento do contraste da ressonância magnética [11] e em ímãs permanentes [12]. Em particular, materiais com alta coercividade (H_c) e alta magnetização de saturação (M_S) são procurados para algumas destas aplicações. A maioria dos materiais magnéticos disponíveis possui grandes valores de M_S e pequenos valores de H_c ou vice-versa. Por exemplo, os materiais magnéticos duros possuem valores grandes de H_c e moderados de M_S , enquanto que os materiais magnéticos moles possuem elevados valores de M_S , mas quase nenhuma coercividade. É possível descrever um mecanismo onde haja um acoplamento magnético entre um material magneticamente duro e outro magneticamente mole, que interagem mutuamente por interação de troca, este acoplamento é denominado "exchange spring" [13],[14].

Coey, Kneller e Hawig ([13], [14]) trataram teoricamente o acoplamento magnético entre um material magneticamente duro (alta anisotropia) e um outro magneticamente mole (alta permeabilidade). A alta permeabilidade magnética do material mole é caracterizada por um alto momento de saturação e baixa coercividade. A interação de troca permitiria que a resistência à inversão da magnetização do material duro "segure" os momentos do material moles (permeáveis). Se o imã possuir uma microestrutura onde as duas fases estão em contato via interação de troca, seria possível produzir um imã com as melhores características de cada componente: o alto momento magnético do material mole e a alta coercividade do material duro, esses imãs foram denominados "exchange spring magnets". O presente trabalho pretende estudar, utilizando o sistema descrito acima, nanocompósitos magnéticos de núcleo-camada, onde o núcleo, magneticamente duro, é composto de ferrita de cobalto (CoFe₂O₄) e a camada que o reveste, magneticamente mole, é da liga ferro-cobalto (CoFe₂).

Com o objetivo de analisar as dimensões da nanoestrutura desejada onde se observa o acoplamento exchange spring descrito acima, foiram produzidas amostra de nanopartículas de ferrita de cobalto, cujo diâmetro foi em torno de 72,7 nm, utilizando o processo de oxidação [15], esta amostra foi dividida em cinco partes de iguais massas e submetida à cinco tempos diferentes de redução em atmosfera controlada de hidrogênio em diferentes tempos, provocando desta forma, um aumento na espessura de casca (CoFe₂) e uma diminuição no diâmetro do núcleo a uma temperatura de 280^{0} C, onde se obteve a estrutura de núcleo camada desejada.

A série das cinco amostras produzidas foi submetida à caracterização estrutural e magnética, onde os parâmetros obtidos foram analisados, discutidos e comparados com a literatura existente. A partir de modelos teóricos e experimentais, foram analisados e discutidos os possíveis acoplamentos magnéticos obtidos na determinada estrutura.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Nanopartículas magnéticas e suas aplicações.

As nanopartículas magnéticas têm despertado grande interesse, devido à suas propriedades químicas e físicas particulares, bem como por seu grande potencial em aplicações tecnológicas, industriais, ambientais, biológicas e médicas. Nanopartículas magnéticas têm sido estudadas para fins em armazenamento de dados e outros campos de aplicação especialmente em contaste para imagem em ressonância magnética, hipertermia magnética, transporte de fármacos, entre outras inúmeras aplicações.

As propriedades de uma determinada nanopartícula magnética estão diretamente ligadas ao tamanho e a forma, quanto mais próxima da forma esférica e maior a uniformidade de tamanho, maior será a eficiência aplicabilidade destas nanopartículas, sendo assim, o controle do tamanho das nanopartículas durante a síntese é extremamente importante para aplicações tecnológicas.

2.1.1 Armazenamento de dados.

Os avanços tecnológicos na área de gravação magnética se basearam basicamente na miniaturização dos componentes e na pesquisa sobre diferentes materiais e suas propriedades para diferentes aplicações. Porém atualmente existem certos limites a serem ultrapassados para continuar com esta evolução no processo de gravação magnética.

O método de armazenamento de dados mais barato e não volátil, é a gravação magnética, maneira pela qual funciona a maioria dos HD's comerciais (figura 2.1). Segundo Jian-Gang Zhu [16], neste tipo de gravação o campo magnético gerado no cabeçote de gravação devido à passagem da corrente elétrica, magnetiza determinada região do disco ao longo da pista de gravação em um dado sentido, a inversão do sentido desta corrente produz uma inversão correspondente na direção do campo magnético no cabeçote, o que irá provocar uma magnetização contrária em determinada região. A informação é armazenada entre os trilhos, de tal maneira que um bit corresponde a uma pequena região entre os trilhos (domínio) no qual o momento o magnético do material está na direção do movimento do disco ou contrário a ele (bits 0 ou 1; não necessariamente nesta ordem). Para se fazer a leitura e a escrita de informação no disco rígido utilizam-se um cabeçote de leitura que mede a direção de magnetização. Este cabeçote de leitura está suspenso a apenas algumas frações de

micrômetro enquanto o disco gira a alta velocidade. A maximização da capacidade de armazenamento desses dispositivos é conseqüência de fatores como o aumento do número de trilhos por unidade de área do disco e a redução dos domínios [16].



Figura 2.1: Gravação longitudinal [16].

Na década de 90 a IBM introduziu uma nova tecnologia baseada no efeito de magnetoresistência gigante. Este fenômeno corresponde à propriedade dos materiais magnéticos terem sua resistência elétrica alterada quando submetido à ação de um campo magnético externo. Esta tecnologia consiste em utilizar o efeito da magnetoresistência também como objeto de leitura de dados, porém, utilizando diversas camadas de materiais diferentes é possível obter grandes variações na resistência do material.

De acordo com Jian-Gang Zhu [16], no estágio que chegamos hoje, percebe-se que, para aumentar a densidade de bits armazenados é necessário diminuir o tamanho dos domínios e aumentar a densidade de trilhos no disco. O problema que surge com a diminuição dos domínios é um fenômeno conhecido como Superparamagnetismo. Para explicar este fenômeno vamos supor um domínio magnético que possui dois estados de equilíbrio, estes estados são representados por condições de energia potencial mínima vista na figura 2.2.



Figura 2.2: Barreira de Energia com mínimos em 0° e 180° com relação ao eixo de fácil magnetização [27].

Para que o momento magnético passe de um estado para o outro é, portanto, necessário que haja energia suficiente para "saltar" a barreira de potencial. Devido ao fato de estarmos trabalhando com temperaturas diferentes do zero absoluto (normalmente temperatura ambiente) o domínio tem uma energia térmica maior do que zero. Esta energia faz com que haja uma probabilidade de que ocorra esta transição. Esta probabilidade pode ser representada pelo tempo de relaxação (τ). O tempo de relaxação é determinado (equação 2.1) por uma freqüência de tentativas de transição (devido à vibração térmica) e pelo fator de Boltzmann (que representa a probabilidade de transição):

$$\tau = \tau_o \exp(-\frac{E}{k_B T}) \quad (2.1)$$

A energia *E* é dada por:

$$E = K_A V sen^2 \theta \quad (2.2)$$

Onde θ é o ângulo entre a direção fácil e a magnetização, K_B é a contante de Boltzmann, T é a temperatura, K_a é a constante de anisotropia magnética, τ_0 é a freqüência da magnetização de flutuação e V é o volume do domínio. Portanto para uma transição de 0 a 180°, a probabilidade depende da temperatura e do volume do domínio, pois quanto menor o volume, menor a barreira de energia.

O regime superparamagnético consiste na situação em que o tempo médio de transição é pequeno comparado com o tempo de medida, ou seja, a direção de magnetização é indefinida. Em termos do problema de gravação magnética isto significa que, quando reduzimos o domínio até certo volume crítico à magnetização pode ser alterada facilmente por flutuações térmicas e assim os bits serão perdidos.

2.1.2 Contraste para imagem em ressonância magnética.

A ressonância magnética nuclear tem assumido grande importância em relação a outras técnicas de obtenção de imagem. Segundo Pavon e Okamoto [17], a ressonância magnética é uma técnica baseada no comportamento diferente dos prótons de diferentes tecidos, a técnica fornece uma imagem das estruturas anatômicas, em resposta a um pulso de radiofreqüência. Inicialmente um campo magnético intenso é aplicado para alinhar os momentos magnéticos desses prótons, a partir daí é aplicado um pulso de radiofreqüência para alterar o estado fundamental desses prótons, pois fótons devido a essa radiofreqüência podem ser absolvidos pelos prótons, causando um "flip" (estado de energia mais alto) para o campo magnético, após o pulso, os prótons voltam ao seu estado de energia mais baixo, emitindo uma radiação eletromagnética que é detectada e convertida em imagem [18].

As nanopartículas magnéticas representam uma classe alternativa de agentes de contraste para ressonância magnética nuclear com vantagens do ponto de vista físico, pois destacam ainda mais o comportamento dos prótons de diferentes tecidos. A figura 2.3 nos mostra a imagem obtida com ressonância a partir da injeção de nanopartículas magnéticas como substância de contraste.



Figura 2.3: Ressonância a partir da injeção de nanopartículas magnéticas como substância de contraste.

2.1.3 Hipertermia magnética.

Hipertermia é o procedimento terapêutico empregado para proporcionar aumento de temperatura em uma região do corpo que esteja afetada por um tumor maligno, com o objetivo de causar a dissolução da membrana plasmática das células cancerosas levando-a a morte. Seu funcionamento se baseia no fato de que nas temperatura de 41°C a 42°C tem o efeito de destruir diretamente as células tumorais, uma vez que estas são menos resistentes a aumentos bruscos de temperatura do que as células normais circunvizinhas [19].

Quando submetidas à ação de um campo magnético alternado externo, nanopartículas magnéticas são aquecidas, isto porque estas nanopartículas respondem a campos externos absorvendo energia [20].

Estudos relacionados à utilização de nanopartículas magnéticas como mediadores no aquecimento e lise de células tumorais têm sido realizados com magnetolipossomos ou fluidos magnéticos apresentando recobrimentos diversos [21]. A magneto-hipertermia tem sido usada em conjunto com outras modalidades de tratamento do câncer, sobretudo para melhorar a eficácia dos fármacos antineoplásicos, sem aumentar o seu potencial citotóxico, sendo também favorável a aumentar a resposta clínica na radioterapia, imunoterapias [22] e terapia gênica [23].

Diante dessas importantes aplicações clínicas, os materiais granulares que compõem as nanopartículas devem apresentar baixos níveis de toxicidade, assim como um elevado momento de saturação que permita minimizar as doses requeridas. Neste contexto, a magnetita (Fe₃O₄) aparece como um candidato promissor, visto que apresenta uma alta temperatura de Curie (T_C), elevado momento de saturação (90 a 98 emu/g) e baixos índices de toxicidade (figura 2.4).



Figura 2.4: Esquema do magnetolipossomo com nanopartículas de magnetita conjugados a anticorpos específicos [17].

O aumento de temperatura requerido pela hipertermia pode ser atingido, pelo uso de nanopartículas magnéticas que são absorvidas pelas células cancerosas, após esta absorção, as nanopartículas magnéticas são submetidas a um campo magnético, o que resulta na elevação local da temperatura e subseqüente dissolução da membrana plasmática da célula tumoral e conseqüentemente, sua morte. Essas nanopartículas magnéticos podem ser atraídas e retidas na região do tumor pelo uso de gradientes de campo magnético externo ou, ainda, serem injetadas diretamente no tumor. Qualquer que seja a forma de condução das nanopartículas magnéticas ao tumor, é importante a localização precisa para o aquecimento do tecido tumoral, minimizando danos aos tecidos normais circunvizinhos, o que faz da magneto-hipertermia uma técnica promissora para tratamento de cânceres diversos. A figura 2.5 resume todo o processo de hipertermia magnética.



Figura 2.5: Esquema do processo de hipertermia magnética para fins terapêuticos [17].

2.1.4 Transporte de fármacos

O carregamento de drogas por sistemas nanoparticulados é considerado uma técnica valiosa para otimizar a liberação controlada de drogas [24]. A miniaturização de um sistema carreador de drogas até a escala nanométrica permite boa estabilidade, absorção e transferência tissular quantitativa excelente. Além disso, os efeitos colaterais e as reações por corpo estranho podem ser evitados, simultaneamente à obtenção de tolerância local e sistêmica. Tais propósitos podem ser atingidos ao liberar a dose correta da droga especificamente nos tecidos ou nas células-alvo, sem sobrecarregar o organismo com doses massivas, o que é verdadeiro, sobretudo, para drogas com efeitos colaterais graves, como os quimioterápicos para câncer.

Muitos sistemas nanoparticulados estão sendo usados atualmente [25] e, entre eles, os baseados nas nanopartículas magnéticas assumem papel importante em virtude da propriedade de serem conduzidos e retidos em uma região específica do corpo por meio de gradiente de campo magnético externo [26]. Com o objetivo de aumentar a especificidade, o conjugado NPM (nanopartícula magnética-droga) pode ser associado com outra molécula capaz de reconhecer e se ligar especificamente ao sítio-alvo. Tais moléculas podem ser anticorpos, proteínas, lectinas e hormônios, entre outros. Dessa forma, uma administração sítio-dirigida do conjugado NPM-droga associado ao anticorpo monoclonal específico atingiria especificamente as células-alvo tumorais.

2.2 Estrutura espinélio.

Materiais espinélicos são aqueles isomórficos ao mineral MgAl₂O₄, sua célula unitária tem oito unidades da fórmula básica AB₂O₄, os cátions A têm quatro oxigênios vizinhos, ao passo que os cátions B têm seis, ao todo são 32 íons de oxigênio e 24 cátions na célula unitária. A estrutura cristalina é cúbica de faces centradas, com o oxigênio formando a rede CFC, como mostra a Figura 2.6.



Figura 2.6: Estrutura cúbica de face centrada [27].

Em uma célula unitária espinélica existem dois tipos de posições: As posições tetraédricas, cercadas por quatro íons O^{2-} , As posições octaédricas, cercadas por seis íons O^{2-} , como nos mostra a figura 2.7.



Figura 2.7: Posições octaédrica e tetraédricas [27].

A estrutura espinélica pode-se apresentar de duas formas: espinélio normal e espinélio invertido. Denominamos de espinélio normal a estrutura onde os íons divalentes ocupam as posições tetraédricas, enquanto que os íons trivalentes ocupam as posições octaédricas, um exemplo de material com este tipo de estrutura é a cromita $[Fe^{2+}(Cr_2^{3+})O_4]$. Chamamos de espinélio invertido a estrutura onde os íons divalentes e trivalentes ocupam cada um, metade das posições octaédricas, enquanto que as posições tetraédricas são ocupadas por íons trivalentes.

2.3. Ferritas

As ferritas são materiais ferrimagnéticos que exibem magnetização a temperatura ambiente, esta magnetização desaparece quando o composto é submetido a uma determinada temperatura (temperatura de Curie), fazendo com que este material adquira propriedades paramagnéticas [27].

Ela é formada a partir de óxidos duplos de ferro com outro metal apresentando fórmula molecular XFe₂O₄, onde X é um cátion metálico divalente, as ferritas são divididas cristalograficamente em quatro subgrupos: espinélio, magnetoplumbita, granadas e perovskita e podem apresentar estrutura cristalina cúbica ou hexagonal. Vale ressaltar que as ferritas de estrutura cristalina cúbica, com exceção da ferrita de cobalto, são classificadas como magneticamente moles [28], enquanto as ferritas com estrutura cristalina hexagonal são classificadas como magneticamente duras.

As ferritas com estrutura de espinélio fazem parte de uma classe de materiais inorgânicos com extraordinárias propriedades magnéticas, ópticas e elétricas. As ferritas cúbicas apresentam estrutura tipo espinélio, nesta estrutura cada célula unitária possui arranjos de oito moléculas de XFe₂O₄, ou seja, 8(XFe₂O₄), resultando na célula unitária um total de 56 íons, sendo que os íons de oxigênio formam uma estrutura cúbica de face centrada com os cátion divalentes, por exemplo, Mg²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, preenchem os espaços entre eles. Estes espaços compreendidos entre os átomos de oxigênio, podem se apresentar de duas formas, o primeiro, chamado de sítio tetraédrico ou sítio A (espinélio inverso), onde o cátion está no centro do tetraedro cujos vértices são ocupados pelos átomos de oxigênio e o segundo, chamado de sítio octaédrico ou sítio B, em que o cátion fica no centro de um octaedro (espinélio normal) onde os vértices são preenchidos por átomos de oxigênio, a figura 2.8 nos mostra a representação da estrutura cristalina descrita e os

respectivos sítios octaédricos e tetraédricos. Desta forma podemos concluir que nesta estrutura, os íons de oxigênio que formam esta estrutura cúbica de face centrada, ocupam metade dos sítios, enquanto os cátions magnéticos ou não magnéticos ocupam a oitava parte dos sítios tetraédricos. A tabela 2.1 nos mostra a classificação de algumas ferritas quanto ao tipo de arranjo cristalino (espinélio normal ou inverso).

Fórmula geral	Тіро
MnFe ₂ O ₄	normal
ZnFe ₂ O ₄	normal
FeFe ₂ O ₄	inverso
CoFe ₂ O ₄	inverso

Tabela 2.1: Classificação de algumas ferritas quanto ao arranjo cristalino



Figura 2.8: Representação dos sítios octaédricos e tetraédricos.

As propriedades características das ferritas, (permeabilidade, coercividade, perdas por histerese), sofrem consideráveis variações com a mudança do tipo de microestrutura [29], ou seja, a variação do tamanho das partículas e suas formas (aproximadamente esféricos ou não) podem alterar as características magnéticas de determinados tipos de ferritas.

2.4. Propriedades eletromagnéticas das ferritas

As propriedades elétricas e magnéticas de uma determinada ferrita, podem depender apenas de sua estequiometria (propriedades intrínsecas) ou além da estequiometria podem depender também dos aspectos microestruturais (propriedades extrínsecas).

2.4.1. Propriedades intrínsecas

São alguns exemplos de propriedades intrínsecas das ferritas:

• Anisotropia

A magnetização de um determinado material é resultado de sua estrutura eletrônica, existindo, dessa forma, interações com a estrutura cristalina. Anisotropia é a energia que está relacionada com a direção no processo de magnetização.

Em um determinado material magnético, há direções preferenciais ou não de magnetizações. Quanto maior for o valor da anisotropia, mais fácil será a magnetização nesta direção, ou seja, haverá uma direção preferencial para esta magnetização. Quanto menor for a anisotropia mais fácil será a magnetização e desmagnetização em qualquer direção, pois não haverá direção preferencial para magnetização. Vale ressaltar que o conhecimento da anisotropia de um determinado material é muito importante, pois dela depende diretamente a permeabilidade magnética, a magnetização, a temperatura de Curie, entre outras.

• Temperatura de Curie (T_c)

Temperatura de Curie (T_c) de um determinado material é a temperatura onde ocorre a transição do ordenamento ferromagnético para o paramagnético, acima desta temperatura o material não apresenta magnetização efetiva. Esta temperatura depende do tipo do material magnético. A tabela 2.2 abaixo nos mostra a temperatura de Curie de alguns elementos e algumas ferritas.

Composto	$T_{c} (^{o}C)$
Ferro	770
Cobalto	1131
Níquel	358
Gadolínio	16
MnFe ₂ O ₄	141
ZnFe ₂ O ₄	500
FeFe ₂ O ₄	1120
CoFe ₂ O ₄	520

Tabela 2.2: Temperatura de Curie de alguns elementos e ferritas.

A figura 2.9 abaixo nos mostra a relação entre a magnetização e a temperatura. Observe que a magnetização será máxima quando a temperatura tender ao zero absoluto e será mínima quando a temperatura tender a T_c , ou seja, o desordenamento magnético total será alcançado quando o material alcançar a temperatura de Curie.



Figura 2.9: Gráfico de magnetização versus temperatura

Magnetização de saturação (M_s)

Denominamos de magnetização M o processo de ordenamento dos spins na direção de um determinado campo magnético H. Quando este campo é suficientemente grande (campo crítico H_{crit}) para provocar o alinhamento total de todos os spins do material, a magnetização

Fórmula geral	M _s (emu/g)
ZnFe ₂ O ₄	130
FeFe ₂ O ₄	92
CoFe ₂ O ₄	70
MnFe ₂ O ₄	53

Tabela 2.3. Valor aproximado da magnetização de saturação de algumas ferritas.

O comportamento magnético de um material pode ser estudado a partir de uma curva de histerese que relaciona um campo magnético externo H com sua magnetização equivalente. Como podemos ver na figura 2.10, os deslocamentos dos domínios em um determinado material magnético, não é inteiramente reversível, ou seja, quando H é zero há certa magnetização que permanece (magnetização remanente M_r). A área dentro de uma curva de histerese dá uma indicação da quantidade de energia dissipada ao se levar uma substância através de um ciclo completo de histerese.



Figura 2.10: Curva de histerese

2.4.2 Propriedades extrínsecas

São exemplos de algumas propriedades extrínsecas das ferritas:

• Permeabilidade magnética (μ)

É o grau de magnetização de um material em resposta a um campo magnético, ou seja, é uma grandeza magnética que permite quantificar o "valor" magnético de uma substância. É expresso por um parâmetro relacionado à densidade de fluxo B, induzida por um campo magnético H, logo: $\mu=B/H$. Os valores da permeabilidade magnética são devido às contribuições do processo rotacional dos spins e do movimento das paredes de domínio magnético.

• Coercitividade

Coercitividade é a capacidade que apresenta um material magnético de manter seus spins presos numa determinada posição, esta posição pode ser modificada quando o material magnetizado é submetido a campo magnético externo. Se um material possui alta coercitividade significa dizer que os seus spins resistem bastante a mudança de posição, exigindo para a sua desmagnetização um campo magnético externo mais forte. Portanto, o campo coercivo de um material é a intensidade do campo magnético necessária para reduzir a magnetização deste material a zero, após a magnetização da amostra alcançar a saturação.

2.5 Ferrita de Cobalto e suas propriedades cristalinas e magnéticas.

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.

A ferrita de cobalto é um material com spins ferrimagnéticos ao longo da direção [110], dependendo do método de síntese [29]. A temperatura ambiente apresenta estrutura cúbica tipo espinélio invertido pertencente ao grupo espacial Fd3m, com parâmetro de rede de aproximadamente 0,834 nm. É a única no grupo das ferritas, que apresenta estrutura espinélio cúbica, caracterizada como magneticamente dura [28]. Como os momentos magnéticos dos íons Co²⁺ e Fe³⁺ são respectivamente 3,8 μ_B e 5 μ_B , o momento magnético por célula unitária

dependerá do grau de inversão δ . 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 μ_B (tabela 2.4).

Tabela 2.4: Esquema de distribuição dos momentos magnéticos da CoFe2O4

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

De acordo com Chinnasamy C. N [30], a ferrita de cobalto à temperatura ambiente apresenta um diâmetro crítico monodomínio em torno de 40nm, uma coercividade em torno de 4,65 kOe, uma relação M_r/M_s de aproximadamente 0,66.

Em presença de um campo magnético externo, os momentos das partículas superparamagnéticas alinham-se na direção do campo, quando este campo é removido, dependendo da temperatura, os momentos destas partículas podem buscar novas situações de equilíbrio e uma possível reversão em sua magnetização. O tempo de relaxação do modo termicamente ativado é dada pela equação:

$$\tau = \tau_0 \exp(\frac{k_a V}{k_B T}) \quad (2.3)$$

O superparamagnetismo é observado em partículas com anisotropia uniaxial que exibem coercividade igual a zero. Sendo a constante τ_0 aproximadamente 10^{-9} s. A freqüência τ é a taxa com que as partículas aproximam-se do equilíbrio térmico para uma determinada temperatura. Para o tempo de relaxação de aproximadamente 100 segundos a barreira de energia para o equilíbrio térmico é:

$$k_A V = 25 k_B T \quad (2.4)$$

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:

$$V = \frac{25Tk_B}{k_A}$$
(2.5)

Tomando, para ferrita de cobalto, $k_A = 3,23. \ 10^5 \text{ J/m}^3 [31]$, $k_B = 1,38. \ 10^{-23} \text{ J/K}$, e T = 300K, temos que o diâmetro onde as partículas nessas condições passa a ser superparamagnética é em torno de 5,7 nm. Tomando $k_A = 2,1. \ 10^5 \text{ J/m}^3 [32]$, o diâmetro crítico passa a ser de 9,8 nm. De acordo com as duas referências [31], [32], o diâmetro crítico superparamagnético à temperatura ambiente é em torno de 5,7 nm.

2.6. Liga ferro-cobalto e suas propriedades cristalinas e magnéticas.

As ligas Fe-Co apresentam uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (figura 2.11), parâmetro de rede 2,86 Angstron [33] e grupo espacial Pm3m. Dependendo da proporção de cada metal, têm propriedades magnéticas incomuns. O diâmetro mínimo crítico onde, a partir deste, as partículas passam a ser superparamagnéticas é de aproximadamente de 4nm [34].



Figura 2.11: Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado da liga Fe-Co [34].

Como nos mostra a figura 2.12, o momento magnético será máximo quando a composição de Co for em torno de 30% [35].



Figura 2.12: Momentos magnéticos em função da proporção de cada metal (Fe/Co) [33].

2.7 Estrutura Core-Shell.

Apesar da vasta quantidade de materiais magnéticos e suas diferentes propriedades, percebeu-se que ouve certa limitação no que se refere à aplicação tecnológica individual de um determinado material. A fabricação de sistemas metálicos magnéticos nanoparticulados no formato caroço-casca (core-shell) é uma alternativa para unir diferentes propriedades de diferentes materiais, fazendo com que se tenha um novo material com propriedades físico-químicas referentes aos dois materiais ao mesmo tempo, incorporando um grande potencial de aplicação em diferentes vertentes tecnológicas.

Com relação a uma possível aplicação tecnológica do core-shell, podemos destacar a fabricação de imãs permanentes. O melhor material disponível para disco magnético deveria apresentar uma maior magnetização de saturação, porém estes materiais são caros por conta de um conteúdo significativo de terras raras [14]. Por isso, propõe-se fazer ímãs permanentes composto por dois materiais convenientemente dispersos havendo, portanto, interações de trocas entre os acoplamentos das diferentes fases, dos quais um é de difícil magnetização, a fim de fornecer um elevado campo coercitivo, enquanto a outro pode ser magneticamente mole a fim de fornecer uma alta magnetização de saturação, envolvendo as regiões de difícil

magnetização, a fim de evitar a sua corrosão. Um tratamento teórico geral desses sistemas mostra que se pode esperar um produto de alta energia $(BH)_{máx}$. Devemos ressaltar que, para este tipo de aplicação tecnológica, esses materiais devem emergir de uma fase metaestável comum, a fim de serem coerentes e consequentemente e cristalograficamente acopladas [14].

Dentre os óxidos metálicos magnéticos nanoparticulados que podem ser usados neste tipo de estrutura, destacam-se as ferritas cúbicas, especialmente aquelas contendo ferro trivalente. Esses materiais incorporam uma série de características que os tornam competitivos como base material para a construção de sistemas mais complexos e dedicados a diferentes aplicações. Apresentam composição química e estrutural estáveis em atmosfera ambiente e em uma ampla faixa de temperaturas acima da ambiente, são ferrimagnéticos com temperaturas de Curie bem acima da ambiente e apresentam magnetização de saturação relativamente elevadas.

É possível, através deste sistema descrito por este tipo de interação, produzir nanocompósitos altamente cristalinos de $CoFe_2O_4/CoFe_2$ onde a fase magneticamente dura é a $CoFe_2O_4$ e a magneticamente mole é a $CoFe_2$, provenientes de uma mesma fase inicial (fases coerentes), para uso em ímãs permanentes de alto desempenho e dispositivos de armazenamento de dados [32].

2.8. Exchange Bias.

Podemos definir exchange Bias como sendo uma anisotropia resultado da interação entre um material antiferromagnético (AF) e um material ferromagnético (FM), ou seja, a anisotropia de exchange bias é uma interação unidirecional entre um material magneticamente duro (AF) e um material magneticamente mole (FM) adjacentes que induz os spins ferromagnéticos a se alinharem em uma direção particular na interface AF-FM. Um dos efeitos desta interação é uma assimetria, em relação à origem, do laço de histerese (exchange Bias) [36], [2], [38]. Este tipo de interação também foi proposto como um possível modo para superar o comportamento de superparamagnetico que limita a aplicação de nanoparticulas em mídia de armazenamento magnético. Estes desenvolvimentos reacenderam interesses no estudo do comportamento de exchange bias em nanopartículas de núcleo-camada [38].

Se resfriar-mos um determinado material, com interface AF-FM, na presença de um campo magnético estático, a partir de uma temperatura superior a temperatura de Néel (T_N) e
inferior à temperatura de Curie (T_C) , iremos observar o fenômeno de Exchange Bias. Assim, nesta faixa de temperatura, quando aplicamos um campo magnético capaz de saturar a camada FM alinhando-os com o campo, enquanto os spins da camada AF permanecem desordenados como nos mostra a figura 2.13(a). Mantendo o campo magnético e resfriando o sistema a uma temperatura menor do que a temperatura de Néel, os spins da interface alinham-se também FM, porém devido as interações com o restante da rede AF, resultará em uma magnetização nula no material AF, como nos mostra a figura 2.13(b). Após a inversão do campo, os spins do material FM iniciam uma rotação, como a camada AF é magneticamente dura, os spins AF permanecem em sua configuração atual, desta forma, os spins AF da interface exercerão um torque sobre os spins FM como nos mostra a figura 2.13(c), fazendo com que exista uma anisotropia unidirecional, devido esta configuração estável adquirida pela interface. A partir disso, podemos concluir que será necessário um campo maior para inverter completamente os spins da fase AF do que o campo necessário para retornar a posição inicial, provocando assim o característico deslocamento da curva de histerese. Vale ressaltar que, este modelo fenomenológico se baseia nas seguintes suposições: os spins AF permanecem inalterados mesmo com a aplicação do campo, o eixo dos spins AF é paralelo aos FM e a interface entre as duas fases é perfeitamente paralela.



Figura 2.13: Diagrama da configuração de spins e sua curva de magnetização [39]

2.9. Exchange spring.

2.9.1 Imãs permanentes

Imã permanente é um dispositivo utilizado para gerar um campo magnético estável em uma determinada região do espaço. Sua primeira aplicação tecnológica é datada por volta dos séculos II ou III aC na dinastia Ham na China, onde se inventou a bússola, o qual possibilitou um grande avanço nas navegações.

Para introduzir-mos um estudo detalhado sobre o estudo dos imãs permanentes, é necessário lembrar-mos da distinção entre as propriedades magnéticas intrínsecas e extrínsecas já definidas anteriormente. As propriedades intrínsecas são aquelas independentes da microestrutura da amostra (magnetização de saturação, temperatura de Curi, a anisotropia magnética), enquanto às propriedades extrínsecas são aquelas dependentes da microestrutura da amostra e da orientação dos grãos (a indução remanente, o campo coercivo). Os materiais usados em imãs permanentes devem em geral possuir: elevado valor para a magnetização, alta anisotropia uniaxial, elevada temperatura de ordenamento magnético; essas são propriedades intrínsecas, essas propriedades dependem especificamente do tamanho do grão.

Uma das características que define um imã permanente é a sua coercividade. Podemos definir coercividade como sendo a capacidade de um material ferromagnético saturado de resistir à sua desmagnetização, logo quanto maior a coercividade de um material magnético, maior será sua utilidade para um imã permanente. A coercividade por ser uma propriedade extrínseca, vai depender da microestrutura, logo ela vai mudar com o tamanho das partículas, como por exemplo, a coercividade da ferrita de cobalto varia com o tamanho das partículas [15] como observamos na figura 2.14.



Figura 2.14: Dependência da coercividade magnética da CoFe₂O₄ com o tamanho da partícula [27].

Podemos tratar os imãs permanentes como dispositivos para armazenar energia, logo devemos buscar relações onde a energia armazenada por um imã seja máxima, a grandeza que define isto chamamos de produto energético máximo $(BH)_{máx}$ que é definido como o retângulo de maior área inscrito no segundo quadrante da curva de histerese representada em um gráfico *B* x *H* (figura 2.15).



Figura 2.15: Representação do produto energético máximo.

Segundo Cullity e Buschow [40], [41] a grandeza, produto energético máximo é inversamente proporcional ao volume do material magnético necessário para produzir um determinado campo magnético em certa região do espaço mesmo após a remoção do campo magnetizante. Desta forma, podemos concluir que para maximizar o produto energético temos

que reduzir as dimensões do dispositivo a ser produzido, porém, como vimos no capítulo 2, às partículas deverão ter um limite mínimo para que a anisotropia (K_aV) que tende a organizar magneticamente o material não seja "vencida" pela energia térmica (k_bT) que tende a desordenar magneticamente o material. Com isso, podemos observar que este produto energético é limitado devido a esta competição energética citada, o que nos leva a concluir que chegamos a um limite teórico que deve ser vencido para podermos evoluir na produção de imãs de alto desempenho. Uma solução para superação deste limite é o estudo de um acoplamento magnético entre duas diferentes fases onde se possa diminuir o tamanho da partícula sem que ela perca o seu ordenamento magnético através de um tipo de interação entre estas fases, chamado "exchange spring".

2.9.2. Imãs de interação "Exchange Spring".

Keneller e Hawing [14] descreveram um mecanismo aplicável a um material nanocristalino com duas fases magnéticas distintas. A fase magneticamente dura (fase k) possui uma alta constante de anisotropia, fornecendo uma alta coercividade, a fase magneticamente mole (fase m) possui alta magnetização de saturação (M_s) conferindo ao material uma alta remanência, além de uma temperatura de ordenamento magnético maior (alta rigidez magnética). O acoplamento magnético destes dois materiais proporcionará a união das melhores características para um imã de alto desempenho. Como podemos observar na figura 2.16.



Figura 2.16: Histerese magnética mostrando a fusão da fase m e k.

Um tratamento teórico geral para este sistema proposto por Kneller e Hawing [14], mostra que se pode esperar neste sistema um produto de alta energia $(BH)_{máx}$. Keneller e Hawing calcularam as dimensões críticas para que ocorra este tipo de acoplamento magnético, da forma descrita abaixo.

Para simplificar as deduções consideremos uma anisotropia magnetocristalina uniaxial em ambas as fases, com ambos os eixos fácil paralelo ao eixo z e perpendicular ao eixo x. A densidade de energia de anisotropia depende do ângulo Φ entre *M* e o eixo fácil da seguinte forma:

$$E_k = K.sen^2 \phi \quad (2.1) \qquad \qquad \text{Com } K > 0$$

Por definição: $k_k = 4K_k / \mu_0 M^2_{sm} >> 1$ (2.2) e $k_m = 4K_m / \mu_0 M^2_{sk} << 1$ (2.3)

De acordo com a tabela 2.5, a relação k_k/k_m é da ordem de 10^2 a 10^3 , e a relação K_k/K_m é da ordem de 10^2 , enquanto M_{sk} e M_{sm} são na maioria das vezes da mesma ordem, e a relação M_{sm}^2/M_{sk}^2 não são superior a 10 na maioria dos casos.

 Tabela 2.5: Valores de propriedades magnéticas a temperatura ambiente de alguns

 materiais magneticamente duros e magneticamente moles

Categoria	Material	M _s	K	T _c (K)	k
		(10 ⁶ A/m)	(10 ⁶ J/m ³)		
Material magneticamente duro (k>>1)	BaO.6Fe ₂ O ₃	0,38	0,32	723	7,2
	MnBi	0,58	1,16	633	9,2
	Nd ₂ Fe ₁₄ B	1,25	9,4	585	19
	Co ₅ Sn	0,84	11,9	1003	54
	α-Fe	1,7	0,047	1043	0,05
Material magneticamente mole (k<<1)	$Fe_{23}B_6$	1,35	0,01	698	0,03
	Fe ₃ B	1,28	0,2	783	0,39

A densidade de energia de troca pode ser escrita na forma:

$$E_A = A(d\psi/dx)^2 \ (2.4)$$

Onde A é uma constante da ordem 10^{-11} J/m que depende da temperatura T e da temperatura de Curie T_c, onde:

$$A \approx T_c \left[M_s(T) / M_s(O)^2 \right] (2.5)$$

Sendo ψ para o presente modelo, o ângulo do plano yz e M_s e o eixo z.

Com estes valores, a energia por unidade de área necessária para reverter 180° a parede de domínio de um material homogêneo pode ser escrita aproximadamente da forma:

$$\gamma \cong \delta K + \delta A (\pi/\delta)^2 \quad (2.6)$$

Onde δ é a espessura da parede de domínio.

A energia por unidade de área será mínima no estado de equilíbrio quando $\frac{d\gamma}{d\delta} = 0$

Derivando encontramos as expressões para espessura da parede de domínio e a energia por área na condição de equilíbrio.

$$\gamma_0 = 2\pi \sqrt{(A.K)} (2.7) \qquad \delta_0 = \pi \sqrt{(A/K)} (2.8)$$

Onde:

- *A*: Constante de troca
- *K*: constante de anisotropia uniaxial.

As dimensões críticas para uma reversão da magnetização de alta energia no sistema unidimensional na figura 2.17 são obtidas a partir de uma análise do processo de reversível.



Figura 2.17: Representação esquemática do arranjo dos momentos com o valor do campo desmagnetizante em um material com duas fases magnéticas, *k* e *m*, acopladas via interação de troca [14].

Considerando que a fase dura tem uma espessura aproximadamente igual a sua parede de domínio temos:

$$b_k \approx \delta_{ok} = \pi \sqrt{(A_k/K_k)}$$
 (2.9)

O que corresponderia a sua espessura crítica, e partindo do estado de remanência, como mostra a figura 2.4(a), um campo desmagnetizante é aplicado na direção oposta do eixo fácil (z) conduzindo, primeiramente, a alterações na direção dos momentos magnéticos da fase mole, formando-se duas paredes de 180⁰ (figura 2.4(b)). Como ilustrado nas figuras 2.4(c) e figura 2.4(d), um aumento maior do campo desmagnetizante irá comprimir de forma

reversível as paredes contra as fronteiras com a fase k, a densidade de energia nessas paredes aumenta acima do seu valor de equilíbrio, logo:

$$E_{\gamma m} = \gamma_m / \delta_m > E_{om} = \gamma_{om} / \delta_{om} \quad (2.10)$$

Enquanto a magnetização M_{sk} da fase k continua inalterada, pois $K_k >> K_m$. Este processo continuará até que $E_{\gamma n}$ se aproximar de $E_{\gamma n K}$ que é a densidade de energia de equilíbrio da parede na fase k, então:

$$E_{\gamma m} = \gamma_m / \delta_m \approx E_{\gamma o k} = \gamma_{o k} / \delta_{o k} = 2K_k \ (2.11)$$

Em certo campo crítico H_{no} , as paredes eventualmente penetrem na fase k, conduzindo uma inversão irreversível da magnetização em ambas as regiões m e k. O campo crítico correspondente H_{no} é menor do que o campo de anisotropia da fase k, logo: $H_{no} < H_{Ak} = 2K_k/M_{sk}$ (2.12)

Porém ainda terá a mesma ordem de grandeza.

Podemos dizer o campo coercitivo H_{cM} é definido quando:

 $M(H_{cM})=0$ (2.13) e $H_{cM} \ll H_{no}$ (2.14), sendo $M_{sm} > M_{sh}$, e como foi assumido que $b_m \gg b_k$, portanto, a curva de desmagnetização entre $M_r(H=0)$ e $M(H_{cM})=0$ é completamente reversível. Se b_m for reduzido agora para valores $b_m < \delta_{om}$, H_{no} permanece inalterada, mas H_{cM} aumenta porque $H < H_{no}$, a espessura da parede de domínio da fase m é essencialmente limitada a $\delta_m \approx b_m < \delta_{om}$. Assim, a espessura crítica b_{cm} , que resultaria uma coercividade máxima H_{cM} , que é determinada pela condição descrita anteriormente por (2.11), sendo: $\delta_m = b_{cm}$.

A partir da expressão (2.6)

Percebe-se que, para pequenos valores de $\delta_m(\delta_m << \delta_{om})$ que:

$$\gamma_m(\delta_m) \approx \delta_m A_m (\pi/\delta_m)^2 (2.15)$$

Logo, a densidade de energia será dada por:

$$E_{\gamma m} = \gamma_m / \delta_m \approx A_m (\pi / \delta_m)^2 (2.16)$$

Inserindo estes resultados na expressão (2.11) e fazendo $\delta_m = \delta_k$, produzimos a dimensão crítica da fase m:

$$b_{cm} \approx \pi \sqrt{(A_m/2K_k)}$$
 (2.17)

Experimentalmente, parece razoável b_{ck} assumir valor aproximadamente igual à espessura da parede de domínio de equilíbrio na fase k: $b_{ck} \approx \delta_{ok} = \sqrt{(A_k/K_k)}$, o qual foi discutida inicialmente. Uma vez que na maioria das vezes $A_k < A_m$, em virtude das temperaturas de Curie geralmente baixas dos materiais da fase k (ver tabela 2.5), isto resulta para b_{ck} a mesma magnitude b_{cm} , ou seja:

$$b_{ck} \approx b_{cm(2.18)}$$

Para este processo de desmagnetização acima descrita, temos na figura 2.18 as curvas de histereses para duas espessuras diferentes da fase magneticamente mole *m*. Observa-se que, apesar da não existir linearidade nas curvas de histereses, percebemos que determinadas porções destas curvas de desmagnetização são irreversíveis. Devido a este comportamento magnético específico e razoavelmente atípico, o qual lembra uma mola mecânica, que estruturas deste tipo são denominada imãs "exchange spring". Esta perceptível reversibilidade e sua alta remanência diferenciam estes imãs dos imãs convencionais, cujas curvas de desmagnetização refletem essencialmente a distribuição de campos de inversão e são, portanto, basicamente irreversíveis. A figura 2.18(c) nos mostra a curva de desmagnetização de um imã convencional. Afim de melhor ilustrar estas determinadas características, estão

descritas nas figuras 2.18 (a)-(c) curvas "recoil"¹. De acordo com a forma geral da curva de desmagnetização M(H), é possível afirmar-se que a partir do mecanismo de "exchange spring", uma microestutura ótima ($b_m = b_{ck}$) levará a uma curva M(H) convexa "normal" entre $M_r e M = 0$, similar a curva de um imã convencional (figura 2.18(a)). Por outro lado, uma microestrutura onde $b_{cm} = b_{ck}$ deve levar ao formato muito característico da curva de desmagnetização, sendo esta côncava desde valores baixos de campo de desmagnetização, até o valor de saturação da direção oposta (figura 2.18(b)). De qualquer forma, a interação de troca entre as fases *k* e *m* produz uma curva de desmagnetização cuja forma é idêntica à de um material uniforme, que não mostra nenhuma indicação de presença de duas fases com durezas magnéticas diferentes. Para um imã composto por duas fases, uma mole e outra dura, que não estejam acopladas via interação de troca, esta curva de desmagnetização está ilustrada da figura 2.18(d).

¹ Curvas "recoil" são curvas obtidas após reduzir-se o campo a zero e aumenta-lo novamente para diferentes pontos ao longo da curva de desmagnetização.



Figura 2.18: Curvas de desmagnetização típicas de (a) e (b) materiais magnéticos nanocristalinos do tipo "exchange spring" com diferentes espessuras da fase magneticamente mole m; (c) material convencional formado pó uma única fase ; e (d) material formado por uma mistura de fases dura e mole não acopladas via interação de troca [14].

Segundo Kneller e Hawig, uma condição essencial para que haja o acoplamento magnético via interação de troca "exchange spring" entre estas duas fases é que as microestruturas correspondes sejam formadas de uma forma cristalograficamente coerente.

O presente trabalho visa discutir experimentalmente essas condições ótimas envolvendo acoplamento magnético via interação de troca "exchange spring" discutido acima.

Pretende-se construir este sistema com uma estrutura de núcleo-camada (core-shell), onde a fase magneticamente dura ($CoFe_2O_4$) presente no núcleo desta estrutura, esteja

cristalograficamente coerente e acoplada magneticamente por uma camada magneticamente mole (CoFe₂), como nos mostra a figura 2.19.



Figura 2.19: Estrutura de núcleo-camada com núcleo de CoFe₂O₄ e camada de CoFe₂.

3. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

Após a preparação das amostras se faz necessário um estudo detalhado de determinados parâmetros essenciais para uma descrição criteriosa de um determinado nanocompósito, descrição essa o qual possibilitará um estudo das características estruturais e magnéticas dos nanocompósitos produzidos, para isto se faz necessário um conjunto de técnicas de caracterização apuradas que nos possibilitará esta análise.

Dentre essas técnicas mais importantes para nosso estudo, podemos destacar: a magnetometria por amostra vibrante (MAV), a difração de raios-X (DRX), a espectroscopia Mössbauer (EM) e a microscopia eletrônica de transmissão (MET).

3.1. Magnetometria por mostra vibrante (MAV)

Idealizado por S. Foner em 1955, o MAV é hoje o magnetômetro mais usado, caracteriza-se pelo seu bom desempenho e simplicidade em seu funcionamento. De modo geral, o MAV é um conjunto de equipamentos usados para medir o momento magnético de uma amostra para um determinado valor de campo aplicado, isto é feito graças à relação de proporcionalidade que existe entre a tensão induzida nas bobinas de detecção e o momento magnético da amostra.

Os componentes básicos do MAV são:

- Fonte de corrente
- Amplificador Lock-in
- Eletroímã
- Bobinas de detecção
- Sistema de vibração da amostra
- Sistema de refrigeração
- Bomba de vácuo
- Computador

Basicamente o MAV funciona da seguinte maneira, a fonte de corrente elétrica fornece pra o eletroímã uma corrente o qual vai gerar um determinado campo magnético numa região onde se localiza a amostra, a amostra é fixa na extremidade de uma haste rígida e outra extremidade é fixa na membrana de vibração de um auto-falante que fornece a freqüência de vibração da amostra (figura 3.1). Com o campo aplicado na direção perpendicular à direção de vibração, a amostra é então magnetizada e através desse sistema de vibração ela oscila com determinada freqüência fazendo com que seja induzida uma tensão alternada de mesma freqüência através de um arranjo de bobinas convenientemente interligadas e posicionadas a fim de maximizar o sinal induzido. Com o auxílio do amplificador lock-in é então selecionado sinais com determinada fase proporcionado um considerável aumento de sensibilidade. Os dados obtidos são processados por um programa de computador e lançados na tela. O esquema de funcionamento do MAV é descrito a figura 3.2.



Figura 3.1: Magnetômetro de amostra vibrante



Figura 3.2: Esquema de funcionamento do MAV

Devido a um sistema de refrigeração, a amostra pode ser submetida a temperaturas que vão de 10K a 300K, possibilitando a análise do comportamento magnético em várias temperaturas.

Através do campo magnético induzido e de um modelo matemático teórico, obtemos um momento magnético da amostra para cada valor de campo aplicado.

Sabendo que o fluxo magnético Φ nas bobinas é dado por:

$$\Phi = \frac{H}{I}m \ (3.1)$$

Onde:

- *H* é o campo magnético nas bobinas
- *I* é a corrente induzida nas bobinas

• *m* é o momento magnético da amostra

A tensão induzida em função do tempo U(t) é dada pela Lei de Faraday:

$$U(t) = \frac{-d\Phi}{dt} (3.2)$$

Admitindo que o sistema faça a amostra de momento magnético m vibrar com freqüência angular ω e amplitude A, a tensão AC induzida nas bobinas de detecção, de acordo com as equações anteriores é dado por:

$$U(t) = G(r)mA\omega\cos\omega t \ (3.3)$$

Onde G(r) é chamada de função sensibilidade que representa a variação espacial da sensibilidade das bobinas de detecção e depende da geometria desse conjunto de bobinas.

3.1.1. Montagem e automação de um magnetômetro de amostra vibrante (MAV)

Com o objetivo de fazermos as nossas próprias análises de caracterização magnética e estudarmos propriedades magnéticas de diferentes materiais, montamos um magnetômetro de amostra vibrante o qual teve suma importância para conclusão de nossa pesquisa além de auxiliar no trabalho no nosso grupo de pesquisa na área de magnetismo.

Este tipo de magnetômetro baseia-se na lei de indução de Faraday, que relaciona a variação temporal do fluxo magnético em uma dada superfície com a produção de um sinal elétrico. Ao colocar a amostra alvo de estudo presa em uma haste (não magnética e não condutora) vibrando em baixas amplitudes e com freqüência que podem variar com o sinal da amostra sob a influência de um campo magnético, a vibração da posição da amostra magnética produz um sinal elétrico em bobinas de detecção acopladas ao redor da amostra, o arranjo experimental pode ser visto na figura 3.3.



Figura 3.3: Esquema de um magnetômetro de amostra vibrante

Este aparelho possui vários módulos: Gerador de funções (marca Perron, modelo MT 4070), um aplificador Lock-in (marca Signal Recovery, modelo 7265), um gaussímetro (marca LakeShore), um controlador de temperatura (marca LakeShore), Uma fonte de tensão DC(marca Agilent techologies, modelo N8736A), um sistema de refrigeração à ciclo fechado de hélio com um compressor, um criostato (marca Cryogenics), uma bomba de vácuo turbo molecular (marca Pfeiffer vacuum), um eletroímã (marca LakeShore), um auto falante de 14" (marca Sellenium), uma haste de fibra de carbono e um computador.

Determinadas peças foram produzidas em nossa própria oficina no LAMOp, o que possibilitou uma maior rapidez para montagem do equipamento. Um dos problemas iniciais que surgiram durante a montagem do nosso equipamento foi à obtenção de uma haste centrada no eixo central do sistema de vibração do auto falante, visto que, por menor que fosse o atrito entre a haste e as paredes do equipamento poderia provocar um oscilação o sinal obtido, o que nos levaria a um sinal instável de tensão induzida nas bobinas de detecção, este primeiro problema foi solucionada com aquisição de uma haste de fibra de carbono usada na construção de aviões aeromodelos. Um segundo problema em nosso projeto, foi o porta amostra que colocado na ponta da haste, provocava em temperaturas baixas o congelamento da amostra na

parede do equipamento, além de provocar um leve atrito entre as paredes do equipamento, este problema foi solucionada com a substituição do porta amostra por outro obtido da ponta de uma seringa usada em aplicações de insulina. O terceiro problema foi à observação que as bobinas de detecção obtidas de aparelhos antigos de telefones, apresentavam diferentes resistência elétrica, para solucionar este problema desenvolvemos uma técnica precisa para enrolar essas bobinas feitas de fio esmaltado mecanicamente sensíveis, com isso conseguimos produzir nossas próprias bobinas, o qual era muito difícil adquirir no mercado, pois este produto não se encontra mais no comércio. O quarto problema a ser solucionado, o qual também trazia uma instabilidade no sinal induzido, foi o auto-falante adquirido inicialmente que apresentava uma má qualidade, provavelmente devido a um atrito gerado entre a parte oscilante e a carcaça do equipamento, este problema foi solucionado com a aquisição de um auto falante de 14" da marca Sellenium, que possibilitou uma melhora considerável do sinal obtido.

O sistema de refrigeração da bobina do eletroímã e do compressor de refrigeração do criostato foi construído a partir de um sistema semelhante a um bebedouro, que mantém a temperatura da água em torno de 5 °C a 15 °C, ideal para o resfriamento do sistema. A água contida o equipamento de refrigeração é lançado por uma bomba mecânica pela tubulação e circula pelos equipamentos que volta através dos dutos para a câmara de refrigeração, onde será novamente refrigerada e lançada de volta pela bomba aos equipamentos. Este ciclo fechado permite além de uma água a uma faixa de temperatura constante, nos possibilita um aproveitamento da água usada no processo.

O equipamento permite executar medidas em temperaturas de 10K a 300K, o conjunto eletroímã-fonte permite executar medidas a um campo de no máximo de 12 kG. A automação do equipamento foi obtida por meio de programação Labview 8.5, permitindo a leitura dos dados e a apresentação direta dos dados em gráfico na tela do computador. O controlador de temperatura, gaussímetro, Lock-in e a fonte de tensão estão conectados ao computador por meio de cabos construídos em nossa oficina, que permitia uma conversão de plug tipo RS232 na saída do equipamento para entrada no computador através de USB possibilitando uma leitura direta pelo sistema, sem a necessidade de substituição de qualquer placa do computador usado em nosso sistema, sendo possível a sua substituição a qualquer momento caso surja qualquer problema.

Para cada tipo de medida foi escrito um programa em Labview 8.5 que possibilitou a automação e conseqüentemente o controle de todos os parâmetros desejados em cada medida.

A figura 3.4 abaixo nos mostra parte do magnetômetro de amostra vibrante em funcionamento, no Laboratório de análises ópticas e magnéticas (LAMOp) da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN), usado para a caracterização magnética das amostras obtidas na execução deste trabalho.



Figura 3.4: Magnetômetro de amostra vibrante do LAMOp

3.2. Difração de raios-x

Por volta de 1912, Max Von Laue concebeu a possibilidade de realizar difração de raios-X, utilizando uma estrutura cristalina como rede de difração tridimensional. Logo depois, William Henry Bragg e seu filho William Lawrence Bragg, demonstraram a relação que passou a ser conhecida como lei de Bragg, fundamental para o estudo de estruturas cristalinas com o uso da difração de raios X.

Raios-X são produzidos quando qualquer partícula eletricamente carregada, de suficiente energia cinética, é rapidamente desacelerada. Elétrons são normalmente usados, a radiação sendo produzida em um "tubo de raios-X" o qual contém uma fonte de elétrons e dois eletrodos metálicos. A alta voltagem mantida entre os eletrodos (algumas dezenas de

milhares de volts) rapidamente atrai os elétrons para o ânodo, ou alvo, no qual eles colidem a alta velocidade. Raios-X são produzidos no ponto de impacto e irradiam em todas as direções.

A figura 3.5 nos mostra um corte de um cristal, cujos átomos estão arranjados em um conjunto de planos paralelos A, B, C,..., perpendiculares ao plano do desenho e espaçados de uma distância d'. Considere que um feixe paralelo e monocromático de raios-X de comprimento de onda λ incida neste cristal a um ângulo θ , medido entre o raio incidente e o plano cristalino. Queremos determinar em quais condições o feixe incidente será difratado pelo cristal.



Figura 3.5: Difração de raios-X por um cristal

Podemos definir um feixe difratado como um feixe composto de um número grande de raios espalhados que se reforçam mutuamente. O processo de difração é complicado, mas as posições dos máximos podem ser determinadas considerando-se que os raios-X sejam refletidos pelos planos cristalinos do cristal.

A diferença de caminho entre os raios incidentes 1 e 1a e os raios espalhados 1' e 1a' é dada por:

$$QK - PR = PK\cos\theta - PK\cos\theta = 0$$
 (3.4)

Isto significa que se os raios incidentes em um plano cristalino estão em fase, os raios espalhados também estão em fase.

A diferença de caminho entre os raios incidentes 1 e 2 e os raios espalhados 1' e 2' é dada por:

$$ML + LN = d' \operatorname{sen} \theta + d' \operatorname{sen} \theta = 2 d' \operatorname{sen} \theta \quad (3.5)$$

Para que a diferença de fase entre estes raios seja nula a diferença de caminho dada por (3.5) deve ser igual a um múltiplo inteiro de comprimentos de onda.

$$n\lambda = 2 d' sen \theta$$
 (3.6)

A equação (3.6) é conhecida por lei de Bragg. A lei de Bragg pode ser escrita como:

$$\lambda = (2 d'/n) sen\theta$$
 (3.7)

Podemos considerar a difração de qualquer ordem como a difração de primeira ordem de um conjunto de planos espaçados de 1/n do espaçamento original. Fazendo d = d'/n podemos escrever a lei de Bragg como:

$$\lambda = 2d \, sen \, \theta \quad (3.8)$$

Para que a lei de Bragg seja satisfeita podemos variar tanto λ quanto θ durante o experimento. A maneira como estas quantidades são variadas distingue os três principais métodos de difração de raios-X, mostrados na tabela 3.1.

Método	λ	θ	Exemplo de aplicação	
Laue	Variável	fixo	Determinação da orientação e qualidade do cristal	
Rotação do cristal	fixo	Variável	Determinação de estruturas desconhecidas	
Ро́	fixo	Variável	Determinação de parâmetros de rede	

Tabela 3.1: Métodos de difração

O instrumento usado para o estudo de materiais através da maneira que estes difratam raios-X de comprimento de onda conhecido para obter informação sobre a estrutura do material analisada, é chamado de difratômetro. A figura 3.6 mostra o arranjo básico do instrumento.



Figura 3.6: esquema de funcionamento do Difratômetro de Raios-X

Para a realização das medidas a amostra é girada de um ângulo θ , enquanto o detector é girado de um ângulo 2θ . Quando a condição de Bragg é satisfeita temos um pico no sinal do detector. Sabendo-se o valor de 2θ e o valor do comprimento de onda do raios-X podemos determinar espaçamento entre os planos cristalinos que difrataram o raio-X. Um espectro característico é mostrado na figura 3.7.



Figura 3.7: Espectro de difração de uma amostra cristalina.

Cada pico na figura 3.7 corresponde à difração por um plano cristalino. Sabendo-se o comprimento de onda dos raios-X usados, a partir da leitura do ângulo de cada pico, podemos determinar o valor de d para este plano. Para um cristal cúbico, o espaçamento entre planos é dado por:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2} \quad (3.9)$$

Onde h, k e l são os índices dos planos e a é o parâmetro de rede. Combinado as equações (5) e (6) temos:

$$\frac{sen^2\theta}{(h^2 + k^2 + l^2)} = \frac{\lambda^2}{4a^2} = const.$$
(3.10)

Portanto, conhecendo-se o parâmetro de rede do cristal podemos determinar os índices dos planos cristalinos correspondentes a cada um dos picos presentes no espectro de difração. Para cristais que não pertencem ao sistema cúbico às equações (3.9) e (3.10) são diferentes, mas o procedimento para indexação dos picos é o mesmo.

A figura 3.8 abaixo nos mostra o equipamento de Raios-X do Laboratório de análises ópticas e magnéticas (LAMOp) da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN), usado para a caracterização estrutural das amostras obtidas na execução do descrito trabalho.



Figura 3.8: Difratômetro de Raios-X do LAMOp.

3.3. Espectroscopia Mössbauer (EM)

O efeito de ressonância nuclear observado pela primeira vez pelo cientista Rudolph L. Mössbauer em 1957, tem evoluído até ser hoje uma técnica espectroscópica perfeitamente estabelecida, chamada de Espectroscopia Mössbauer, ela faz uso das energias emitidas em transições entre estados nucleares, é uma técnica experimental de grande precisão. Esta técnica envolve emissão e absorção ressonante de raios- γ pelos núcleos de diversos elementos da tabela periódica, sendo, portanto uma espectroscopia 'nuclear'. A EM fornece uma poderosa ferramenta para o estudo estrutural, químico e magnético da matéria condensada.

Se o fóton γ emitido atinge um outro núcleo idêntico ao núcleo emissor no estado fundamental ele poderá ser absorvido produzindo uma excitação para um estado com energia igual àquela do núcleo emissor antes do decaimento. Numa situação física real, além da incerteza relacionada com o princípio de Heisenberg, a energia do fóton γ dependerá de diversos fatores como o estado de ligação do átomo que contém o núcleo emissor e a forma com que ele responde ao decaimento. A absorção do fóton γ , por sua vez, dependerá da situação de movimento relativo entre os núcleos absorvedor e emissor, da direção de propagação do fóton, da seção de choque da interação, de como o que havia na trajetória do raio alterou ou não sua energia, etc. Assim, dada à natureza quântica dos fenômenos envolvidos, a ressonância entre emissão e absorção ocorrerá apenas em condições muito particulares.

A emissão de um raio- γ por um único átomo num gás provoca um recuo no átomo e reduz a energia do raio gama da sua energia de transição usual E_0 para E_{o-R} , onde R é a energia de recuo. Mössbauer descobriu que, se o núcleo emissor for mantido por forças muito fortes na rede cristalina de um sólido, a energia de recuo é distribuída por todos os núcleos na rede.

O esquema de funcionamento do espectrômetro Mössbauer é bastante simples, como nos mostra a figura 3.9. O procedimento mais comum é expor uma fina amostra sólida contendo núcleos potencialmente absorvedores em seu estado fundamental à radiação γ emitida por uma outra amostra contendo os mesmos núcleos inicialmente em seus estados excitados. Um detector de radiação γ 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. A fonte radioativa é fixada na ponta de um eixo ligado a um transdutor que executa um movimento oscilatório longitudinal. O que é emitido pela fonte sofre uma modulação de energia por efeito doppler dado por:

$$E(V) = E(0) \left(1 + \frac{V}{c} \right)$$

Onde V é a velocidade instantânea da fonte e c é a velocidade da luz. Quando esse fóton atinge a amostra contendo o elemento com núcleo idêntico ao emissor, ele pode ser absorvido ou não, dependendo das condições da ressonância.



Figura 3.9: Esquema de funcionamento do espectrômetro Mössbauer

Quando o fóton não é absorvido, o fóton atravessa a amostra e atinge o detector. Quando ele é absorvido, o fóton é re-emitido não necessariamente na direção do detector. Assim quando há ressonância, a taxa de contagem de fótons lida pelo detector é sensivelmente menor do que o observado quando a amostra não absorve os fótons. Essa geometria do espectrômetro é conhecida como geometria de transmissão e é o mais utilizado na obtenção dos espectros.

No efeito Mössbauer estão envolvidas transições nucleares decorrentes de absorção de raios gama, sendo a condição de ressonância entre a fonte e a amostra conseguida pelo efeito Doppler. Essencialmente, o processo ressonante consiste na emissão de radiação gama por um núcleo excitado e na absorção dessa radiação por um outro núcleo idêntico, sem perda de energia pelo recuo dos núcleos, se o emissor ou o absorvedor estiverem incorporados a uma matriz sólida. É para compensar eventuais diferenças de energias ou desdobramentos das linhas devido às interações quadrupolares ou magnéticas dos núcleos, que o emissor é colocado em movimento oscilatório longitudinal fazendo com que a radiação gama seja emitida com um intervalo de energia modulado através do efeito Doppler.

Das análises dos espectros Mössbauer resultam dois parâmetros: o deslocamento isomérico (d) e o desdobramento quadrupolar. As densidades de probabilidade para funções de onda eletrônicas podem ter valores não nulos dentro da região nuclear. Se considerarmos este fato e calcularmos as energias para cada estado nuclear e compararmos com cálculos feitos considerando-se os núcleos isolados e pontuais, notaremos uma pequena (de ordem hiperfina) diferença entre os valores correspondentes a cada estado. Nos espectros Mössbauer, se temos as amostras emissoras e absorvedoras ligeiramente diferentes teremos densidades também ligeiramente diferentes, o que provoca um deslocamento no valor da energia em que ocorre a absorção ressonante. Estes deslocamentos são conhecidos como deslocamentos isoméricos. Vale ressaltar que o deslocamento isomérico origina-se da interação eletrostática entre a carga distribuída no núcleo com os elétrons s, cuja probabilidade é finita na região nuclear. A magnitude do deslocamento isomérico depende da densidade de elétrons s sobre o núcleo do ferro, a qual está relacionada ao grau de covalência das ligações metal-ligante. O aumento da densidade de elétrons s está vinculado, por sua vez, com as ligações s e p existentes entre o átomo de ferro e seus ligantes. O desdobramento quadrupolar mede o desvio da simetria cúbica ou esférica, das cargas externas ao núcleo e resulta da interação do momento quadrupolar nuclear com o gradiente de campo elétrico na região do núcleo.

Como nos mostra a figura 3.10, 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).



Figura 3.10: Possíveis espectros encontrados em uma amostra que contém ferro.

A figura 3.11 abaixo nos mostra o Espectômetro Mössbauer do Laboratório de análises ópticas e magnéticas (LAMOp) da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN), usado para a caracterização das amostras obtidas na execução do presente trabalho.



Figura 3.11: Espectômetro Mössbauer do LAMOp

A aplicação mais comum da espectroscopia Mössbauer no Magnetismo é a caracterização de materiais por meio da determinação da temperatura de transição de fase, da análise de fases e das transições, e da relação entre estruturas cristalinas e os campos magnéticos internos dos materiais. Além da determinação e análise de transições de fase, pode-se determinar a natureza do ordenamento magnético com a aplicação de campos magnéticos externos e fazendo estudos das mudanças nas intensidades das linhas em função da direção do campo aplicado.

3.4. Microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Dentre as técnicas atuais, uma das mais poderosas para a observação direta de estruturas, formando imagens a níveis atômicos, é a microscopia eletrônica de transmissão. Os primeiros pesquisadores a desenvolverem a idéia de um microscópio utilizando um feixe de elétrons foram Knoll e Ruska, em 1932. O primeiro MET comercial foi construído em 1936, no Reino Unido, e o início de uma produção regular começou com a Siemens e Halske, na Alemanha, em 1939.

O microscópico eletrônico de transmissão possui sistemas de iluminação e vácuo que produz feixes de elétrons de alta energia (energia cinética), que ao incidir sobre uma amostra ultrafina (na espessura de nanométro), fornece imagens planas, imensamente ampliadas, possuindo a capacidade de aumento útil de até um milhão de vezes e assim permitindo a visibilização de moléculas orgânicas, como o DNA, RNA, algumas proteínas. O sistema de vácuo remove o ar e outras moléculas de gás da coluna do microscópio, evitando assim que ocorra danos ao filamento e propiciando a formação de uma imagem com excelente qualidade e contraste.

Um filamento de tungstênio aquecido promove a emissão termo-iônica de elétrons que são acelerados em um tubo sob alto vácuo em direção à amostra. Um requisito básico para as amostras, além da estabilidade em alto vácuo, é a espessura reduzida, este valor pode variar dependendo do material, uma vez que o feixe eletrônico deverá ser transmitido através da amostra. O feixe eletrônico transmitido incide sobre uma tela fluorescente, um filme fotográfico ou uma câmera de vídeo, gerando a imagem. A resolução do TEM está da ordem de 0,2 nm para equipamentos com tensões da ordem de 300 keV, com ampliações de 1.000.000X. Esta resolução obtida, com elevada ampliação, é resultante do feixe coerente, em foco e com alta energia. Teoricamente, um feixe eletrônico com tensão de aceleração de 100 keV, possui um comprimento de onda de 0,0037 nm, muito inferior ao comprimento de onda da radiação eletromagnética ultravioleta ou mesmo raios-X. A análise requer o posicionamento da amostra sobre um reticulado de cobre, ouro ou carbono, onde o feixe eletrônico deverá incidir e gerar a imagem na tela. O sistema de colimação e alinhamento do feixe eletrônico é construído por lentes eletromagnéticas.



Figura 3.12: Diagrama representativo do equipamento de microscopia eletrônica de

Transmissão

Apesar de ser uma técnica poderosa, ela também apresenta algumas limitações:

- Amostragem. Se paga um alto preço por uma imagem de alta resolução, onde se vê somente uma parte muito pequena da amostra. Em geral, quanto maior a resolução, menor a amostragem.
- Imagens 2D. A imagem é uma média através da espessura da amostra. Portanto, é necessário tomar cuidado na interpretação da imagem, pois ela é bidimensional enquanto a amostra está em três dimensões.
- Danos causados pelo feixe de elétrons. O feixe de elétrons funciona como uma radiação ionizante, danificando a amostra, especialmente se ela for cerâmica ou polímeros.
- Preparação de amostras. Esta é a maior limitação do TEM. As amostras devem ser suficientemente finas, na ordem de micrometros ou menos, para que a intensidade de feixe que a atravessa consiga gerar uma imagem interpretável. O processo para preparar tais amostras pode afetar sua estrutura e composição.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O acoplamento de "exchange" através da interface núcleo-camada pode modificar drasticamente as propriedades magnéticas de nanopartículas combinando a alta magnetização de uma fase magneticamente mole com a alta anisotropia de uma fase dura. Neste trabalho, produzimos uma série de amostras de $CoFe_2O_4/CoFe_2$ com estrutura de núcleo-camada (coreshell) e estudamos suas propriedades estruturais e magnéticas variando o diâmetro do núcleo e a espessura da casca.

4.1. Preparação das amostras de ferrita de cobalto (CoFe₂O₄) por processo de oxidação [15].

Chamaremos de solução 1 a mistura de 200 ml de água destilada com 2,55g de NaOH com posterior agitação magnética por vinte minutos. Denominamos de solução 2 a mistura de 20 ml de água destilada com 0,49g de KNO₃ com posterior agitação manual durante cinco minutos. Chamaremos de solução 3 a dissolução de 5,9g de sais de ferro e 3,09g de sais de cobalto em 30 ml de água destilada seguida de agitação magnética por três minutos afim de homogeneizar a solução.

Após a preparação das três soluções, misturamos a solução 1 com a solução 3 permanecendo em agitação magnética durante cinco minutos, chamaremos esta solução de solução 4. Enquanto isso, preparamos um recipiente com glicerina em uma chapa quente á 85° C e colocamos em banho maria a mistura da solução 4. Após o equilíbrio térmico, adicionamos a solução 2 à mistura e mantivemos a agitação magnética por mais duas horas.

Após estas duas horas, retiramos o recipiente do banho maria e deixamos em repouso para fins de decantação do material sólido e seguida retirada da solução líquida superior. Depois de retirado o excesso de líquido, a solução pastosa resultante é posta para secar a temperatura ambiente. Na figura 4.1 podemos visualizar o esquema do descrito processo.



Figura 4.1: Preparação de CoFe₂O₄ processo de oxidação.

No fim deste processo detectou-se, através da difração de raios-X, determinada impureza (akagemita) resultado de resíduos do processo químico escolhido. Para eliminação dessas impurezas, a amostra foi submetida a um tratamento em uma solução de ácido clorídrico. Para este tratamento, foi preparada uma solução de ácido clorídrico a 10% em volume com a dissolução de 3 ml de ácido em 30 ml de água deionizada, onde foram dissolvidas 663 mg do nanocompósito e deixados em repouso por 30 minutos. Após a decantação do material, foi dispensada a solução e a amostra resultante foi submetida à lavagem com água deionizada por três vezes. Com o término das lavagens, os nanopartículas foram submetidos à secagem na estufa à 80° C.

No término do processo, foram feitas caracterização estrutural e magnética do pó resultante.

4.2. Produção das estruturas core-shell de CoFe₂O₄/CoFe₂

A partir das amostras obtidas pelo processo de oxidação citado anteriormente, foi iniciado o processo de redução das amostras. O objetivo deste processo é retirar o oxigênio das camadas mais externas da ferrita de cobalto, desta forma formaremos uma estrutura de núcleo-camada com a ferrita no centro e a liga ferro/cobalto formando uma casca em torno da ferrita.

Pretendemos com estas reduções, dominar determinados parâmetros de redução, a fim de controlarmos o diâmetro do núcleo e a espessura da casca, desta forma, posteriormente iremos analisar estas estruturas a partir de duas contribuições magnéticas diferentes, a do núcleo e a da camada, observando se houve um acoplamento magnético entre essas duas regiões distintas.

A massa da amostra de ferrita de cobalto obtida pelo processo de oxidação, foi dividida em seis partes iguais, sendo cinco delas submetidas ao processo de redução em atmosfera controlada de hidrogênio.

Com o objetivo de obtermos uma evolução na espessura da casca (CoFe₂) e conseqüentemente uma redução do diâmetro do núcleo (CoFe₂O₄), estas cinco amostras foram reduzidas em uma atmosfera controlada de hidrogênio com um fluxo contínuo de 50 sccm, e submetidas em diferentes tempos a uma temperatura de 280° C. Para tal feito, usamos um forno tubular conectado a um controlador de fluxo de gás e a um cilindro de hidrogênio, como podemos ver na figura 4.2.



Figura 4.2: Forno tubular do LAMOp

A redução da amostra ocorre devido à interação da ferrita com hidrogênio que, em determinadas temperaturas, favorece as ligações das moléculas de oxigênio da amostra com as de hidrogênio, formando vapor de água e possibilitando a formação liga ferro-cobalto na parte externa da estrutura, o que podemos visualizar na equação abaixo.

$$XCoFe_2O_4 + YH_2 \rightarrow WCoFe_2 + ZH_2O + VCoFe_2O_4$$
 (4.1)

Tabela 4.1. Tempo de redução das amostras obtidas.

	AM.1	AM.2	AM.3	AM.4	AM.5
$\Delta t (min)$	30	60	180	200	240

A figura 4.3 abaixo, nos mostra o resumo do processo de redução das amostras.



Figura 4.3: Resumo do processo de redução

5. RESULTADOS E DISCURSÕES

Inicialmente analisaremos a difração de raios-X, para fins de confirmação da formação da fase desejada, além de uma estimativa do tamanho das nanopartículas. Para uma visualização da possível estrutura desejada e uma comprovação do tamanho das partículas obtidos através da difração de Raios-X, analizaremos as imagens obtidas com a microscopia eletrônica de transmissão e sua distribuição média de tamanhos. Após esta primeira parte será iniciada a caracterização magnética do material através da magnetometria de amostra vibrante, para fins de observação de determinadas grandezas magnéticas. Em seguida serão analisados os espectros Mössbauer e os parâmetros obtidos.

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 K α , 30kV,15 mA (figura 3.8). A medida de difração do pó foi registrado no intervalo 2 θ =15-85°com taxa de 0,02°/s. O pó foi caracterizado por análise microestrutural isotrópica através do refinamento Rietveld dos dados da difração de raios-X pelo programa Maud.

O pó obtido através do processo de oxidação, descrito anteriormente no capítulo de procedimentos experimentais, foi submetido à difração de raios-X, onde se obteve, através do refinamento Rietveld, além da comprovação da formação da fase desejada (CoFe₂O₄) uma pequena impureza residual determinada como akagemita, como nos mostra a figura 5.1.


Figura 5.1: DRX da amostra de CoFe₂O₄ impura obtida com o processo de oxidação.

Após o tratamento com ácido clorídrico, descrito no capítulo 4, a amostra foi outra vez submetida à DRX onde se obteve através do refinamento Rietveld, além da comprovação da pureza da amostra, como nos mostra a figura 5.2, foram determinados o tipo de estrutura cristalina (cúbica de faces centradas), o parâmetro de rede da estrutura (8,41 Å), o grupo espacial (fd3m) e o diâmetro das partículas (72,7 nm).



Figura 5.2: DRX da amostra de CoFe₂O₄ pura obtida com o processo de oxidação e posterior tratamento com ácido clorídrico.

A partir desta amostra precursora, foi obtida com o processo de redução em atmosfera de hidrogênio descrito anteriormente, uma série de cinco amostras, onde se variou o tempo de redução com o objetivo de aumentar a espessura da camada ($CoFe_2$) e conseqüentemente a diminuição do diâmetro do núcleo ($CoFe_2O_4$) da estrutura de núcleo/camada desejada. Essas cinco amostras foram reduzidas em uma atmosfera controlada de hidrogênio com um fluxo contínuo de 50 sccm, e submetidas em diferentes tempos (descriminados no capítulo 4) a uma temperatura de no máximo 280° C. A figura 5.3 nos mostra relação entre cada amostra e seu respectivo tempo de redução.



Figura 5.3: Relação entre cada amostra e seu respectivo tempo de redução.

O difratograma de raios-X na figura 5.4 nos mostra a identificação dos picos característicos das duas fases distintas (CoFe₂O₄, CoFe₂), comprovando a composição estrutural das amostras obtidas.



Figura 5.4: DRX da amostra reduzida.

A série de cinco amostras foi submetida à DRX, onde se observa (figura 5.5) um decréscimo na fase $CoFe_2O_4$ e um aumento na fase $CoFe_2$, comprovando a evolução desejada.



Figura 5.5: DRX das séries de amostras reduzidas.

A Tabela 5.1 nos mostra alguns parâmetros obtidos por difração de raios-X na série de amostras produzidas com estrutura núcleo-camada, onde o diâmetro do núcleo variou de 67,6 nm até 2,8 nm. Para calcularmos a espessura da camada formada por CoFe₂ (δ_{CF}) definimos a expressão: $\delta_{CF} = \frac{D_o - D_{CFO}}{2}$ (5.1)

Onde D_0 é o diâmetro de CoFe₂O₄ precursor e D_{CFO} é o diâmetro do núcleo.

AMOSTRA	D _{CFO} (nm)	$\delta_{\mathrm{CF}}(\mathrm{nm})$	wt $_{\rm CFO}$ (%)	wt _{CF} (%)
AM0	72,7	0,0	100	-
AM1	67,6	2,6	41,3	58,7
AM2	63,3	4,7	64,1	35,9
AM3	57,0	7,9	40,4	59,6
AM4	24,5	24,1	32,9	67,1
AM5	2,8	34,9	31,5	68,5

Tabela 5.1: Parâmetros obtidos com DRX das amostras reduzidas.

Como podemos observar (figura 5.6) a partir da amostra três, cujo tempo de redução é de 180 minutos, há um aumento mais significativo da espessura desta casca (CoFe₂), o que nos leva a concluir que, após este tempo, há um desencadeamento na retirada de átomos de oxigênios da amostra, fazendo com que haja uma redução mais brusca das amostras a partir deste tempo. Desta forma se torna possível uma melhor previsão do tempo de redução para determinadas espessuras de cascas obtidas.



Figura 5.6: Relação entre a amostra e sua respectiva espessura da casca (CoFe₂).

5.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).

A figura 5.7(a) nos mostra a imagem de microscopia eletrônica de transmissão para a amostra AM.4 realizadas no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), em um microscópio eletrônico de transmissão fabricado pela FEI, Morgagni 268D com:

- Voltagem de aceleração desde 40 até 100 kV.
- Resolução de ponto de 0.45 nm.
- Resolução de linha de 0.34 nm.
- Magnificação de até 180.000x.
- Câmera CCD.

O histograma de tamanho de partícula (fig. 5.7(b)) mostra uma distribuição com tamanho médio de 68,4 nm, que está de acordo com o valor obtido por difração de raios-X que foi de aproximadamente de 72,7 nm. A figura 5.7(e) mostra uma imagem com detalhes da estrutura núcleo-casca da amostra AM4. Nós observamos um núcleo, parte escura da partícula, com tamanho em torno de 27,2 nm. A espessura da casca obtida a partir da imagem, $\delta_{CF} = 25,2$ nm, também concorda com os valores médios obtidos por DRX, $\delta_{CF} = 24,1$ nm.



Figura 5.7: Imagens obtidas através de microscopia eletrônica de transmissão

5.3 Magnetometria de amostra vibrante.

As medidas de magnetização das amostras feitas num magnetômetro de amostra vibrante instalado no LAMOp da UERN. Foram realizadas as seguintes medidas e suas respectivas condições:

- Histereses magnéticas à temperatura ambiente com campo máximo de 12 kOe.
- Zero Field Cooling (ZFC), com campo de 100 Oe com temperatura de 10K a 300K.

• Field Cooling (FC) com campo de 100 Oe e temperatura de 10K a 300K.

• Histereses magnéticas em 10K, 30K, 50K, 100K, 200K e 300K com resfriamento em campo máximo de 12 kOe.

5.3.1 Medidas magnéticas temperatura ambiente.

O gráfico da figura 5.8 mostra as curvas de histereses magnéticas das cinco amostras à temperatura ambiente.



Figura 5.8: Curvas de histereses das amostras à temperatura ambiente.

Podemos observar (figura 5.8) um aumento na magnetização de saturação (M_s) da amostra AM.0 para a AM.5, ou seja, M_s aumenta com o aumento da espessura da casca (CoFe₂), o que já era esperado [42], isto comprova o aumento da quantidade desta liga na amostra, tornando-a cada vez mais magneticamente mole, é também perceptível que há um decréscimo da coercividade com a espessura, o que também já era esperado [42].

A tabela 5.2 mostra as magnitudes dos parâmetros M_s , M_r , $H_c \in M_r/M_s$, obtidos com as análises das histereses magnéticas descritas. Os valores encontrados estão de acordo com [32].

AMOSTRA	M _s (emu/g)	M _r (emu/g)	$H_c(kOe)$	M_r/M_s
AM.0	75,42	37,16	1,16	0,49
AM.1	82,42	27,37	0,9	0,33
AM.2	80,0	26,06	0,76	0,32
AM.3	94,63	29,63	0,75	0,31
AM.4	111,36	29,35	0,65	0,26
AM.5	141,31	30,03	0,54	0,21

Tabela 5.2: Grandezas obtidas com as análises das histereses magnéticas.

150 140 130 120 110 M_s(emu/g) 100 90 80 70 -1,2 1,1 1,0 H (kOe) 0,9 0,8 0,7 0,6 0,5 40 35 M (emu/g) 30 25 0,50 0,45 0,40 0,35 M/M 0,30 0,25 0,20 0 10 20 30 40 δ_{cF}(nm)

Figura 5.9: Relações entre as grandezas obtidas com as análises das histereses magnéticas à temperatura ambiente e a espessura da liga (CoFe₂)

O gráfico da figura 5.9 mostra que M_s aumenta praticamente de forma linear, a tabela 5.2 mostra que o valor de M_s dobra de AM.0 para AM.5, comprovando o aumento da quantidade de liga (CoFe₂) no compósito. Sabendo que a magnetização de saturação da liga é

em torno de 230 emu/g [40], e que de acordo com a tabela 5.1, 68% da amostra AM.5 é da liga, podemos concluir que 61% da magnetização de saturação de AM.5 é contribuição da liga, onde este valor de M_s está coerente com [42].

A figura 5.9 mostra uma diminuição de H_c (de acordo com a tabela 5.2, foi de 1.16 kOe na AM.0 para 0,54 na AM.5), comprovando mais uma vez, o decréscimo da quantidade de ferrita, e uma mudança de inclinação a partir da amostra três, separando dois possíveis regimes magnéticos. Nesta figura, percebe-se também que M_r varia inicialmente para pequenas espessuras (inferiores a ~ 8nm) e a partir da amostra três permanece constante, o que nos induz a pensar que ouve um acoplamento magnético entre as duas fases, o qual a fase magneticamente dura sugere uma direção aos momentos magnéticos da fase magneticamente mole, ou seja, a estrutura de núcleo-camada se comporta como uma fase única, graças ao acoplamento entre o ferromagnético (liga) e o ferrimagnético (ferrita) [42].

De acordo com Kneller e Hawig [14], podemos determinar o campo coercitivo em função da espessura da fase mole (b_m) para uma estrutura há onde um acoplamento exchange-spring, através da relação:

$$H_{cm} = \frac{A_m \pi^2}{2\mu_o M_{sm}} \cdot \frac{1}{b_m^2}$$
(5.2)

Com o intuito de analisar o comportamento de nossas amostras através deste modelo, construímos o gráfico da figura 5.10. Percebe-se que há uma mudança de inclinação nas retas obtidas a partir da aproximação de colinearidade do primeiro ao terceiro ponto e do terceiro ao quinto ponto, nesta intersecção entre as duas retas (onde $b_m=\delta=8,2nm$), resultado de um possível acoplamento magnético neste ponto. Podemos retirar os valores de H_c e $1/\delta^2$ neste ponto, onde:

$$H_c = 0.73765kOe = 737.65Oe$$
 $\frac{1}{\delta^2} = 1.46.10^{-2} (nm)^{-2} = 1.46.10^{12} (cm)^{-2}$

Da literatura [40], temos a magnetização de saturação da fase mole (liga ferro/cobalto): $M_{sm} = 1850 emu / cm^3$

Sendo no sistema cgs: $\mu_0 = 1$

Substituindo os valores acima, e substituindo em (5.2), temos que:

$$A_m = 1,89.10^{-7} erg / cm = 1,89.10^{-12} J / m$$

Onde A_m é a constante de troca da fase mole.



Figura 5.10: Relação entre o campo coercitivo e o inverso do quadrado da espessura da camada.

Para uma análise dos efeitos de interações magnéticas em materiais de multicamadas com anisotropia uniaxial, podemos utilizar a relação de Wollfarth [43]:

$$M_d(H) = 1 - 2M_r(H)$$
 (5.3)

Onde $M_r(H)$ e $M_d(H)$ são as magnetizações remanentes normalizadas pela remanência de saturação e H o campo externo aplicado.

A partir da relação de Wollfarth, Henkel [44] observou que a variação experimental de $M_r(H) \operatorname{com} M_d(H)$ mostra gráficos com curvas tanto positivas como negativas. Desta forma é possível analisar o tipo de interação magnética entre o núcleo e a casca mediante o gráfico de Henkel (figura 5.11), baseado no modelo teórico de partículas monodomínios de Stoner-Wohlfarth, onde podemos definir a grandeza δM [45] como sendo:

$$\delta M = M_d - (1 - 2M_r) \ (5.4)$$

Kelly e outros [45] mostraram que os picos negativos de δM estão associados a interações interpartículas do tipo dipolar, enquanto os positivos estão associados a interações do tipo de troca.

De acordo com [45], podemos visualizar no gráfico de Henkel (figura 5.11), que a curva δM da amostra 1 apresenta-se basicamente negativa, a curva da AM.2 apresenta um comportamento oscilante, já em AM.4 e AM.5, δM apresentam-se parte positiva e parte negativa. A partir desta análise podemos concluir que para AM.1 temos interações magnéticas dipolares. Em AM.2 δM apresenta um comportamento anômalo, provavelmente devido as interações de exchange na interface FM/FiM. Em AM.4 e AM.5 observamos que δM apresenta uma parte negativa, devido ao núcleo, e uma parte positiva devido ao acoplamento. Esta análise nos leva a concluir que as interações de exchange continuariam em AM.3².



Figura 5.11: Gráfico de Henkel das amostras 1, 2, 4 e 5.

² Por problemas de natureza técnica, não foi possível a execução da medida de δM em AM.3.

5.3.2 Medidas magnéticas à baixa temperatura.

As cinco amostras foram submetidas a resfriamento com campo de aproximadamente de 12 kOe até a temperatura de 10 K, em seguida, com o objetivo de analisar o comportamento destas curvas nesta situação, foram realizadas ciclos de histereses magnéticas à 10K, 30K, 50K, 100K, 200K e 300K. A figura 5.12 nos mostra as histereses magnéticas à 10K para cada amostra, como podemos observar em AM.1 e AM.2 apresentam uma pequena deformação no ciclo de histerese, o que nos sugere uma possível distinção entre os dois compósitos magnéticos (a liga CoFe₂ e a ferrita CoFe₂O₄) característicos de duas fases magneticamente desacopladas [14], em AM.3 este fenômeno não é mais observado, confirmando mais uma vez o acoplamento de exchange-spring, resultando em uma maximização de M_s e M_r nesta amostra, ou seja para este sistema, observa-se que a espessura ótima é em torno de 8nm.



Figura 5.12: Histereses à 10K para cada amostra

Podemos definir campo de exchange como sendo a grandeza obtida experimentalmente pela relação:

$$H_{ex} = \frac{\left(H_{+} - H_{-}\right)}{2} \quad (5.5)$$

Onde H_+ e H_- são os valores de campos obtidos no ponto onde a curva de histerese intercepta o eixo H nos lados positivo e negativo respectivamente.

O gráfico da figura 5.13 nos mostra que M_r e M_s é máximo para a amostra 3 (δ =8nm), enquanto a curva de H_c e H_{ex} diminuem de inclinação a partir deste ponto, comprovando mais uma vez o acoplamento de exchange-spring nesta amostra.



Figura 5.13: Relações entre as grandezas obtidas com as análises das histereses magnéticas à 10K e a espessura da liga (CoFe₂).

Para obter uma melhor análise no acoplamento de exchange-bias (EB) em nossas estruturas de núcleo-camada, consideramos o modelo de Meiklejohn-Bean (MB) [1] que descreve uma fenomenologia clássica para um acoplamento FM/AFM. O modelo de MB é na realidade também aplicável a sistemas com interfaces FM/Ferrimagnéticas, que é o nosso caso, podendo prever algum entendimento qualitativo de nosso sistema esférico de núcleo-camada. O campo de exchange-bias predito pelo modelo de MB é determinado por:

$$H_{E} = n \frac{J_{ex}.S_{FM}.S_{FI}}{a^{2}.M_{FM}.\delta_{FM}}$$
(5.6)

Onde J_{ex} é a constante de troca da interface, a é o parâmetro de rede da camada ferrimagnetica (que substitui a camada de AFM), M_{FM} , δ_{FM} são a magnetização de saturação e a espessura efetiva da camada de ferromagnetica (liga).

A relação S_{FM} . S_{FIM} representa o produto dos momentos individuais de spins na interface de cada célula unitária das camadas ferromagnetica (ferrita) e ferrimagnetica (liga), respectivamente. Sendo os momentos de spins para cada íon:

$$Co^{2+} \Rightarrow S = \frac{3}{2}; Fe^{2+} \Rightarrow S = 2; Fe^{3+} \Rightarrow S = \frac{5}{2}$$

Para uma face da estrutura cúbica da ferrita, temos em cada vértice os spins do Fe^{3+} e no centro o do Co^{2+} paralelos, resultando:

$$S_{FM} = 4.\frac{5}{2} + 1.\frac{3}{2} = 11.5$$

Já para uma face da estrutura cúbica da liga CoFe₂, temos em cada vértice os spins do Fe^{2+} e antiparalelos dois a dois, resultando um momento nulo, e no centro outro Fe^{2+} , resultando:

$$S_{FIM} = 1.2 = 2$$

Logo, para o nosso sistema, temos produto dos momentos individuais de spins na interface de cada célula unitária das camadas ferromagnetica e ferrimagnetica:

$$S_{FM}.S_{FIM} = 11,2.2 = 22,4$$

Sem o conhecimento detalhado de estrutura de interfacial, é difícil determinar se o valor da contante de exchange J_{ex} é mais próximo do valor de troca direta em sistemas metálicos ($J_{ex}=10^{-14} erg$) [46] ou em super troca sistemas de ferritas ($J_{ex}=2,8.10^{-15} erg$) [47]. Usando $S_{FM}.S_{FIM}=22,4$; $M_{FM}=1850emu/cm^3$ [40], a=0.841nm, e $\delta_{FM}=8nm$ (para AM.3) em nosso cálculo, os valores teóricos de H_E calculados de ambos os casos são ~ 12 kOe (troca direta) e ~ 43 kOe (super troca), respectivamente, para n=1.

O valor de H_E encontrado experimentalmente para a AM.3 a 10K foi de 0,25 kOe, que correspondem a 2% para super troca e 0,5% troca direta. Experimentalmente observa-se que o valor de H_E em nosso sistema é aproximadamente 0,5–2% da predição teórica, enquanto insinuando n <<1, isto é consistente com nossa hipótese visto que só uma fração pequena de spins na interface são controlados por exchange bias [48].

De acordo com Ong [48], o campo de exchange (H_E) , em sistemas desta natureza, é

dado por:
$$H_E = \frac{K_{EB}}{\delta_{FM} \cdot M_{FM}}$$
 (5.7)

....

O gráfico da figura 5.14 nos mostra a relação entre H_E em função do produto do inverso da espessura da liga pela sua magnetização de saturação à 10K.



Figura 5.14: relação entre H_E em função do produto do inverso da espessura da liga pela sua magnetização de saturação à 10K.

De acordo com a expressão dada por [48], podemos concluir que a constante de exchange bias K_{EB} é o coeficiente angular da reta obtido a partir do fit linear do gráfico da figura 5.14, desta forma obtemos $K_{EB} = 0.13 erg / cm^2$, que está próximo do valor obtido por Dimitrov [49] para um filme fino de bicamada Fe/Fe₃O₄ ($K_{EB} = 0.3 erg/cm^2$).

De acordo com as expressões (5.6) e (5.7) podemos perceber que:

$$J_{ex} = \frac{K_{EB}.a^2}{n.S_{FM}.S_{FI}}$$
(5.8)

Tomando o valor da constante de exchange bias $(K_{EB} = 0.13 erg/cm^2)$ encontrado experimentalmente, e considerando n=1, encontramos que o valor da constante de exchange para o nosso sistema:

$$J_{ex} = 3,06.10^{-16} erg$$

Se considerarmos os valores discutidos anteriormente em sistemas metálicos $(J_{ex}=10^{-14} erg)$ e em sistemas de ferritas $(J_{ex}=2,8.10^{-15} erg)$ e $K_{EB}=0,13 erg/cm^2$, podemos encontrar o intervalo possível para o valor experimental de *n* em nosso sistema para exchange direta e superexchange:

$$0,03 \le n \le 0,1$$

Como já foi discutido anteriormente n << 1, tornando o valor de n encontrado consistente com nossa hipótese, sendo apenas uma fração pequena de spins na interface são controlados por exchange bias.

O gráfico da figura 5.15, nos mostra que os laços de histereses a 10K e 100K apresentam uma deformação característica devido a intersecção de duas curvas distintas, mostrando contribuições de duas fases efetivamente desacopladas. Devido a um laço de histerese regular a partir de determinada temperatura superior a 100K, podemos perceber que a contribuição magnética de uma das fases não traz mais momento magnético efetivo, pois a energia térmica desordena a camada (liga), comprovando o seu não acoplamento ao núcleo, desta forma o laço de histerese obtido passa a ser característico apenas de uma fase (ferrita). Esta temperatura pode ser estimada na medida de ZFC de AM.1 (figura 5.19) onde percebe-se uma leve mudança de inclinação do gráfico ZFC e torno de 150K, mostrando que a partir desta temperatura, devido a espessura da casca ser muito pequena, a liga não traz mais nenhuma contribuição magnética para a amostra, ou seja, se comporta como superparamagnética. A figura 5.16 mostra que, para AM.3 estes efeitos discutidos, característicos de um não acoplamento entre as duas fases, não é mais observado.



Figura 5.15: Histereses em 10K, 100K, 200K e 300K para amostra 1.



Figura 5.16: Histereses em 10K, 100K, 200K e 300K para amostra 3.

A partir da observação dos valores de exchange bias obtidos para diferentes temperaturas, foi analisada a relação entre o campo de exchange e a temperatura para cada amostra. Na figura 5.17 para AM.1 e AM.2 o campo de exchange diminui com o aumento da temperatura, porém não zera, pois o sistema ainda está desacoplado, já a partir da amostra 3, devido ao acoplamento magnético, H_{ex} desaparece.



Figura 5.17: Relações entre o campo de exchange e temperatura para cada amostra

De acordo com a figura 5.18, a coercividade é máxima em AM.1 em qualquer temperatura, por possuir pequena espessura da camada e conseqüentemente o elevado diâmetro do núcleo que é magneticamente duro (H_c elevado), e é mínima em AM.5, por possuir a maior espessura de camada de liga que é magneticamente mole (H_c baixo). Podemos também observar que para AM.3 o gráfico diminui sua inclinação em relação a AM.1 fazendo com que o campo coercitivo diminua de forma mais suave com a temperatura.



Figura 5.18: Relações entre o campo coercitivo e a temperatura para cada amostra

As figuras 5.19 a 5.23 nos mostram as medidas de zero field cooling (ZFC) e field cooling (FC). Na medida de ZFC as amostras foram resfriadas a campo zero até a temperatura de 10K, em seguida foi aquecida executando a medida sob a influência de um campo magnético externo de 100 gauss até a temperatura ambiente. Para medida de FC as amostras foram resfriadas com campo e 100 gauss até a temperatura de 10K em seguida foi aquecida executando a medida de FC as amostras foram resfriadas com campo e 100 gauss até a temperatura de 10K em seguida foi aquecida executando a medida sob a influência deste campo até a temperatura ambiente.

Nas medidas de FC e ZFC em AM.1 e AM.2 (figuras 5.19 e 5.20) que não ouve transição de um estado bloqueado para superparamagnético para temperatura abaixo da ambiente. As figuras 5.21, 5.22 e 5.23, revelam um distanciamento à temperatura ambiente das curvas de ZFC e FC, caracterizando um aumento da irreversibilidade no processo de medida, este efeito nos revela um acoplamento a partir de AM.3 (figura 5.21) devido as interações de trocas entre a liga e a ferrita. Estas medidas de FC e ZFC nos mostram também que a partir de AM.4 (figura 5.22) podemos observar pico em torno de 200K, o que nos leva a supor uma transição de um estado bloqueado para um possível comportamento superparamagnético, isto graças o diminuição do diâmetro da ferrita no núcleo, fazendo com que a energia térmica supere a energia de anisotropia a partir da temperatura de 200K, causando um decréscimo na magnetização da amostra.

A partir das análises de FC e ZFC feitas acima, podemos concluir que em AM.3 obtivemos além do acoplamento magnético desejado, uma transição superior à 300K, tornando o núcleo acoplado com a camada e um estado bloqueado até a temperatura ambiente.



Figura 5.19: FC-ZFC amostra 1.



Figura 5.20: FC-ZFC amostra 2.



Figura 5.21: FC-ZFC amostra 3.



Figura 5.22: FC-ZFC amostra 4.



Figura 5.23: FC-ZFC amostra 5.

5.4 Espectroscopia Mössbauer.

Os espectros Mössbauer foram coletados utilizando o espectômetro do LAMOp, com modo de transmissão de aceleração constante e fonte de 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 α -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 [50].

Como vimos à estrutura química da ferrita de cobalto é formada por duas simetrias de coordenação: uma tetraédrica (denominada de sítios A) e outra octaédrica (denominada de sítios B), cada um dos sítios apresenta um campo hiperfino característico.

Observa-se que o espectro Mössbauer da ferrita de cobalto, mostra dois sextetos: um correspondente à contribuição da interação hiperfina magnética nos sítios A e outro nos sítios B da estrutura do espinélio inverso. Notamos também que o espectro Mössbauer da liga ferrocobalto é também representado por um sexteto. A presença de um sexteto completamente desenvolvido à temperatura ambiente indica que as partículas magnéticas pequenas estão interagindo fortemente, o que faz que não se comportem como superparamagneticas [33] no tempo de medida para a espectroscopia Mossbaüer (10^{-9} s) , desta forma, percebe-se que ambas as fases estão magneticamente bloqueadas para este tipo de medida.

Os espectros experimentais (figura 5.24) obtidos para cada uma das amostras estudadas foram numericamente ajustados pelo método de mínimos quadrados. Os valores de campos hiperfinos na probabilidade máxima (B_{hf}), para a liga ferro/cobalto e para sítios octaédricos e tetraédricos da ferrita de cobalto e são apresentados na tabela 5.3.



Figura 5.24: Espectro Mössbauer das amostras obtidas.

Amostra	Núcleo	sítio	$H_{hf}(kOe)$	ΔE_Q	δ (mm/s)	Area (%)
	(nm)			(mm/s)		
AM.0	72,7	CFO(A)	49,8	0,08	0,33	17,3
		CFO[B]	51,3	-0,01	0,33	88,7
AM.1	67,6	CFO(A)	49,7	0,01	0,27	34,1
		CFO[B]	52,0	-0,03	0,39	28,9
		Fe-Co	36,6	0,00	0,02	34,2
		FC-SPM			0,1	1,8
AM.2	63,3	CFO(A)	50,0	0,01	0,29	29,1
		CFO[B]	52,0	0,01	0,45	8,3
		CFO-SPM		0,62	0,32	22,3
		Fe-Co	36,6	0,03	-0,01	40,3
AM.3	57,0	CFO(A)	50,3	0,02	0,31	23,1
		CFO[B]	52,1	-0,12	0,43	11,4
		CFO-SPM		0,75	0,38	10,8
		Fe-Co	36,7	0,00	0,04	54,7
AM.4	24,5	CFO(A)	50,3	-0,20	0,25	18,1
		CFO-SPM		0,64	0,34	30,7
		Fe-Co	36,7	0,00	0,03	51,2
AM.5	2,8	CFO-SPM		0,68	0,34	35,6
		Fe-Co	36,9	0,01	0,05	66,4

Tabela 5.3: Parâmetros obtidos por espectroscopia Mössbauer para a liga ferro-cobalto e para sítios octaédricos(A) e tetraédricos(B) da ferrita de cobalto.

Torna-se evidente, junto ao espectro Mössbauer (figura 5.24), à comprovação da formação de uma nova fase após a redução das amostras em atmosfera controlada, com a decorrência da diminuição da ferrita de cobalto e o conseqüente aumento da liga ferro-cobalto.

Podemos perceber de acordo com a figura 5.25 que os desdobramentos quadrupolar e isomérico apresentam uma valor máximo para a amostra com espessura de 8nm (AM.3), comprovando um acoplamento magnético nestas condições.



Figura 5.25: Análise dos parâmetros obtidos com Espectroscopia Mössbauer.

6. CONCLUSÕES.

Este trabalho apresenta dados experimentais da obtenção de estruturas de núcleocamada, sendo o núcleo magneticamente duro constituído de ferrita de cobalto (CoFe₂O₄) revestido por uma camada magneticamente mole de liga ferro-cobalto (CoFe₂), com o objetivo de maximizar propriedades relacionadas à gravação magnética ($M_s \ e \ H_c$) através de um acoplamento magnético (exchange-spring) entre as duas fases. Foram vários os parâmetros aqui estudados e os resultados obtidos proporcionaram uma investigação detalhada sobre o processo de obtenção de tais estruturas.

Foram produzidas, através do descrito processo de oxidação com posterior tratamento com ácido, nanopartículas de ferrita de cobalto. A partir de uma amostra inicial, uma série de cinco amostras foi submetida a um processo de redução em atmosfera controlada com um fluxo contínuo de 50 sccm de hidrogênio em diferentes tempos a uma temperatura de 280° C, proporcionando, desta forma, uma evolução na espessura da casca (CoFe₂) e conseqüentemente uma diminuição do diâmetro do núcleo (CoFe₂O₄).

A amostra de $CoFe_2O_4$ preparada inicialmente apresentou de acordo com a difração de raios-X, um alto grau de pureza e um tamanho médio de 72,7 nm, a microscopia eletrônica de transmissão nos mostra uma distribuição média de tamanho de partículas em torno de 68,4 nm, valor coerente com a análise de DRX. A espessura da camada de CoFe₂ variou de 2,8 a 35,0 nm, obtendo-se êxito no processo de redução em atmosfera controlada das amostras.

Os ciclos de histereses à temperatura ambiente nos revelam uma elevação na magnetização de saturação e no campo coercitivo em relação às fases isoladas, este aumento mútuo dessas grandezas foi evidente na amostra cuja espessura da casca foi de aproximadamente 8 nm (AM.3). A mudança de inclinação nos gráficos de H_c e M_r em função da espessura da casca a partir da AM.3, nos revela a separação de dois possíveis regimes magnéticos. Devido ao possível acoplamento magnético, caracterizado por esta mudança de inclinação, obtivemos a constante de troca da fase mole (CoFe₂), o qual está de acordo com referências já reportadas.

A partir das medidas de magnetometria, utilizando a relação de Wollfarth para os efeitos de interações magnéticas em materiais de multicamadas com anisotropia uniaxial, fizemos uma análise do gráfico de Henkel e observou-se interações interpartículas do tipo dipolar e de exchange nas amostras, com o surgimento das de exchange nas amostras AM.4 e AM.5 e possivelmente em AM.3.

As histereses magnéticas das amostras AM.1 e AM.2 à 10K apresentam uma pequena deformação no ciclo de histerese, o que nos sugere duas fases magneticamente desacopladas. Na amostra AM.3 este fenômeno não é mais observado, confirmando mais uma vez o acoplamento de exchange-spring, resultando a evidente maximização de M_s e M_r .

A análise do acoplamento de exchange-bias (EB) em nossas estruturas de núcleocamada, foi feita a partir do modelo de Meiklejohn-Bean (MB) que descreve uma fenomenologia clássica para acoplamentos magnéticos desta natureza. Através deste modelo, encontramos o valor teórico esperado para o campo de exchange da amostra AM.3, a partir da qual apresentou um possível acoplamento magnético, o valor encontrado foi coerente com os dados experimentais. Com este modelo também foi possível determinar graficamente a constante de exchange-bias do nosso sistema, o valor encontrado está de acordo com referencias em sistemas semelhantes.

As análises de FC e ZFC nos revelam que na amostra AM.3 obtivemos além do acoplamento magnético desejado, uma transição não inferior a 300K, tornando o núcleo acoplado a camada e um estado bloqueado até a temperatura ambiente. Para amostras de camadas inferiores a 8nm (AM.3) observamos o não acoplamento magnético entre as fases, e para camadas superiores a 8nm observamos uma transição a uma temperatura inferior a ambiente, resultado do aumento da energia térmica em relação à anisotropia, tornando a camada superparamagnética.

Todas estas observações nos levam a concluir que para uma estrutura ótima em nosso sistema, a camada magneticamente mole da liga ferro-cobalto, deve apresentar uma espessura de aproximadamente 8nm e o um núcleo, magneticamente duro de ferrita de cobalto, deve possuir um diâmetro em torno de 57nm.

REFERENCIAIS BIBLIOGRÁFICOS

[1]. MEIKLEJOHN, W. H; BEAN, C. P. Phys. Rev. v. 102, p.1413. 1956.

[2]. NOGUÉS, J. I; SCHULLER, K. J. Magn. Magn. Mater. v.192. p.203. 1999.

[3]. SPALDIN, N. A. Magnetic Materials, Fundamentals and Device Applications. Cambridge Univ. Press, Cambridge England. 2003.

[4]. SKUMRYEV, V; STOYANOV, S.; ZHANG, Y.; HADJIPANAYIS, G.; GIVORD, D.; NOGUÉS, J. Nature. v. 423, p.850. 2003.

[5]. BOYEN, H.G.; KÄSTLE, G.; ZÜRN, K.; HERZOG, T.; WEIGL, F.; ZIEMANN, P.; MAYER, O.; JEROME, C.; MÖLLER, M.; SPATZ, P.; GARNIER M.; OELHAFEN, P. Adv. Funct. Mater. v.13, p.359. 2003.

[6]. ZENG, H.; LI, J.; WANG, Z. L.; LIU, J. P.; SUN, S. Nano Lett. v.4, p.187. 2004.

[7]. LI, J.; ZENG, H.; SUN, S.; LIU J.P.; WANG, Z. L. J. Phys. Chem. v.108. p.14005. 2004.

[8]. PARK, J.; KANG, E.; BAE, C. J.; PARK, H.J; NOH, J.Y; KIM, H.; PARK, M.; HYEON, E T. J. Phys. Chem. B. v.108, p. 13594. 2004.

[9]. PARK, J.I.; KIM, M. G.; JUN, Y.; LEE, J. S.; LEE, W.-R.; CHEON, J. J. Am. Chem. Soc. v. 126, p. 9072. 2004.

[10]. MAJETICH, S. A.; JIN, Y. Science v. 284. p. 470. 1999.

[11]. BRIGGER, I. ; DUBERNET, C. ; COUVREUR, E P. Adv. Drug Del. Rev. v. 54, p. 631. 2002.

[12]. PORTET, D.; DENIZOT, B.; RUMP, E.; LEJEUNE, J.; JALLET, P. J. Colloid Inter. Sci. v. 238, p. 37. 2001.

[13]. COEY, J. M. D. Solid State Commun. v. 102, p. 101. 1997.

[14]. KNELLER, E. F.; HAWIG, R. IEEE Trans. Magn. v. 27, p. 3588. 1991.

[15]. CHINNASAMY, C.N.; SENOUE, M.; JEYADEVAN, B.; SHINODA, K.; TOHJI, K. Journal of Colloid and Interface Science. v. 263. p. 80. 2003.

[16]. JIAN-GANG, Z. New heights for hard disk drives. Material Stoday. July/August. p. 22. 2003.

[17]. PAVON, L.F.; OKAMOTO, O.K. Aplicações de recursos nanobiotecnológicos em câncer. Einstein. v. 5. p. 74. 2007.

[18]. WEISSLEDER, R.; ELIZONDO, G.; WITTENBERG, J.; LEE, A. S.; JOSEPHSON, L.; BRADY, T.J. Ultrasmall superparamagnetic iron-oxide: an intravenous contast agent for assessing lymph-nodes with MR imaging. Radiology. v. 175. p. 494. 1990.

[19]. TARTAJ, P.; MORALES, M.P.; VEINTEMILLAS-VERDAGUER, S.; GONZALES-CARREÑO, T.; SERNA, JC. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. J Phys D Appl Phys. v. 36. p.182. 2003.

[20]. HIERGEIST, R.; ANDRÄ, W.; BUSKE, N.; HERGT, R.; HILGER, I.; RICHTER, U.; et al. Application of magnetite ferrofluids for hyperthermia. J Magn Magn Mater. v. 201. p. 1. 1999.

[21]. BOUHON, I.A.; SHINKAI, M.; HONDA, H.; MIZUNI, M.; WAKABAYASHI, T.; YOSHIDA, J.; et al. Synergism between mild hyperthermia and interferon-beta gene expression. Cancer Lett. v. 139. p.153. 1999.

[22]. SHINKAI, M.; SUZUKI, M.; IIJIMA, S.; KOBAYASHI, T. Antibodyconjugated magnetoliposomes for targeting cancer cells and their application on hyperthermia. Biotechnol Appl Biochem.; v.21. p.125. 1995.

[23]. DIEDERICH, CJ.; HYNYNEN, K. Ultrasound technology department. Ultrasound Med Biol.; v. 25. p. 871. 1999.

[24]. SPEISER, P.P. Nanoparticles and liposomes: a state of the art. Methods Find Exp Clin Pharmacol. v.13. p. 337. 1991.

[25]. KAWAGUCHI, H. Functional polymer microspheres. Prog Polym Sci. v. 25. p.1171. 2000.

[26]. LÜBBE, A.S.; ALEXIOU, C.; BERGEMANN, C. Clinical applications of magnetic drug targeting. J Surg Res. v. 95. p. 200. 2001.

[27]. CAMILO, R. L. Síntese e Caracterização de Nanopartículas Magnéticas de Ferrita de Cobalto recobertas por 3-Amiopropiltrietoxilano para uso como material híbrido em nanotecnologia. PhD. Thesis. Instituto de Pesquisas Enegéticas e Nucleares, 2006.

[28]. NOKAGOMI, F. Efeitos da distribuição da população de cobalto e magnésio nas propriedades estruturais de $Co_xFe_{(3-x)}O_4$ e $Mg_xFe_{(3-x)}O_x$. Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília. 2008.

[29]. RIBEIRO, T. G. D. Síntese e Caracterização de nano partículas magnéticas de óxidos mistos de MnFe₂O₄ recobertas com quitosana, estudo da influência da dopagem com Ga³⁺ nas propriedades estrutuais e magnéticas. Dissertação de Mestrado. IPEM. 2008.

[30]. CHINNASAMY, C. N; JEYADEVAN, B; SHINODA, K.; et al. Unusually high coercivity and critical single-domain size of nearlymonodispersed CoFe₂O₄ nanoparticles. Applied Physics Letters. v. 83. p. 2862. 2003.

[31]. PAPAEFTHYMIOU, G.C.; AHMED, S.R. Magnetic and Strutural characterization of CoFe₂O₄ nanoparticles copolymer films. Rev. Adv. Mater.Sci. v.10. p. 3006. 2005.

[32]. SOARES, J. M.; CABRAL, F. A. O.; ARAÚJO, J. H.; MACHADO, F. L. A.
Exchange-spring behavior in nanopowders of CoFe₂O₄-CoFe₂. Applied Physics LETTERS.
v. 98. p. 072502. 2011.

[33]. VALERIE, M.; JEAN-LUC, D.; JACQUES, D. Morphologic, magnetic, and Mössbauer spectral properties of Fe₇₅Co₂₅ nanoparticles prepared by ultrasound-assisted electrochemistry. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. v. 281. p. 27. 2004.

[34]. LUBORSKY, F. E.; PAINE, T. O. Coercive Force and Remanence of 2S-A to 2000-A Diameter Cobalt, Iron, and Iron-Cobalt Alloy. Journal of Applied Physics. v. 31. p. 68-70. 1960

[35]. SCHWARZ, K.; MOHN. P.; BLAHA, P.; KIBLER, J. Electronic and magnetic structure of BCC Fe-Co alloys from band theory. J. Phys. F: Met. Phys. v. 14. p. 2659. 1984.

[36]. MEIKLEJOHN, W.H.; Bean, C.P. Phys. Rev. v.102. p. 1443. 1956.

[37]. BERKOWITZ, A.E.; TAKANO, K. J. Magn. Magn. Mater. v. 200. p. 552. 1999.

[38]. KHAC, O. Q.; ALEXANDER, W. Exchange bias in Fe/Fe_3O_4 core-shell magnetic nanoparticles mediated by frozen interfacial spins. Physical Review. v. 80. p. 134418. 2009.

[39]. BARRETO, S. R. Processos de Magnetização e Magnetoimpedância em Filmes com Exchange Bias. Tese de Doutorado. UFSM – RS. 2006.

[40]. CULLITY, B. D. Introduction to Magnetic Materials. Adisson-Wesley Publishing Company. Massachussetts. 1972.

[41]. BUSCHOW, K. H. J. Mat. Sci.Repts. v. 1. p. 1. 1986.

[42]. CABRAL, F. A. O.; MACHADO, F. L. A.; ARAUJO, J. H.; SOARES, J. M.; ROBRIGUES, A. R.; ARAÚJO, A. Preparation and Magnetic Study of the CoFe₂O₄- CoFe₂ Nanocomposite Powders. IEEE Transactions on Magnetics. v. 44. p. 4235.2008.

[43]. WOHLFARTH, E. P. J. Appl.Pys. v. p.595. 1958.

[44]. HENKEL, O. Phys. Stat.Sol. v.7. p. 919. 1964.

[45]. KELLY, P. E. GRADY, K; MAYO, P.I. IEEE Trans. Magn. v. 25. p. 3881. 1989.

[46]. JUNGBLUT, R. ; COEHOORN, R.; JOHNSON, M. T. J. Appl. Phys. v. 75. p. 6659. 1994.

[47]. GROENOU, V.A. B.; BONGERS, P. F. Mater. Sci. Eng. v. 3. p. 317. 1969.

[48]. ONG, Q. K.; WEI, A. Exchange bias in Fe/Fe3O4 core-shell magnetic nanoparticles mediated by frozen interfacial spins. Physical Review. v. 80, p. 134418. 2009.

[49]. DIMITROV D. V.; MURTHY, A. S.; HADJIPANAYIS, G. C. Appl. Phys. v. 79. p. 5106. 1996.

[50]. Software de distribuição gratuita com licença GPL. Disponível em <<u>http://arxiv.org/abs/0912.0449</u>>. Acessado em 29 de setembro de 2011.