



**“Propriedades magnéticas, desordem de superfície
e polarização por Intercâmbio de nanopartículas
magnéticas”**

FRANCISCARLOS GOMES DA SILVA

TESE DE DOUTORADO EM CO-TUTELA ENTRE
A UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA E A UNIVERSITÉ PARIS VI

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: FÍSICA DA MATÉRIA
CONDENSADA

Apresentada por:

FRANCISCARLOS GOMES DA SILVA

**“Propriedades magnéticas, desordem de superfície
e polarização por Intercâmbio de nanopartículas
magnéticas”**

BANCA EXAMINADORA:

Dr. Dominique Givord	MEMBRO - Institute Néel - França
Prof. Dr. Julien P. Geshev	MEMBRO - IF/UFRGS - Brasil
Dr. Waldemar de Almeida Macedo	MEMBRO - CDTN/UFMG - Brasil
Dr. Gerardo F. Goya Rossetti	MEMBRO - INA/UNIZAR - França
Dr. Massimiliano Marangolo	MEMBRO - INSP/UPMC - França
Prof. Dr. Geraldo José da Silva	MEMBRO - IF/UnB - Brasil
Profa. Dra. Régine Perzynski	Co-orientadora - PECSA/UPMC - França
Prof. Dr. Jérôme Depeyrot	Orientador - IF/UnB - Brasil



THÈSE de DOCTORAT en COTUTELLE entre l'UNIVERSITÉ
PARIS VI
et l'UNIVERSIDADE de BRASÍLIA

Spécialité : P2MC

La physique de la particule à la Matière Condensée

présentée par:

FRANCISCARLOS GOMES DA SILVA

pour obtenir le grade de DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PARIS VI et DOCTEUR
de l'UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

Sujet de la thèse :

**“Propriétés magnétiques, désordre de surface et
couplage d'échange de nanoparticules
magnétiques”**

Date de Soutenance: 4 Novembre 2013 devant le jury suivant:

M. GIVORD Dominique	Rapporteur
M. GESHEV Julian P.	Rapporteur
M. GOYA ROSSETTI Gerardo F.	Examineur
M. de ALMEIDA MACEDO Waldemar A.	Examineur
M. MARANGOLO Massimiliano	Examineur
M. da SILVA Geraldo J.	Examineur
Mme. PERZYNSKI Régine	Co-Directrice de thèse
M. DEPEYROT Jérôme	Co-Directeur de thèse

*Dedico,
Aos meus pais:
Francisco Carlos e Vanice Gomes.*

Vale a pena!

Agradecimentos

Esta tese não teria sido realizada sem a ajuda de inúmeras pessoas que me acompanharam e apoiaram ao longo deste período de quatro anos. Primeiramente gostaria de agradecer, imensamente, aos membros da banca que aceitaram o convite de julgar a minha tese, em especial aos relatores, Dr. Dominique Givord e Prof. Dr. Julien P. Geshev. As suas contribuições foram preciosíssimas para este trabalho, muito obrigado!

À Profa. Dra. Régine Perzynski, minha orientadora da Université Pierre et Marie Curie (UPMC), que me acolheu na França durante a minha estada de 2 anos, onde tive o prazer de conviver e conhecê-la melhor. Cientista renomada internacionalmente, competente e altruísta. Apesar de extremamente ocupada, está sempre disponível para ajudar as pessoas, em especial aos seus orientandos. Está sempre preocupada com o bem estar, saúde, rendimento e desenvolvimento, nos estudos, dos seus orientandos e faz o que for possível e, às vezes até o impossível para que tudo corra bem. Admiro a sua capacidade de interagir com pessoas das diversas culturas, a sua paciência, dinamismo e cuidado com os outros. Aprendi várias coisas com com ela: a ser perseverante, organizado e a priorizar as coisas mais importantes. Muitíssimo obrigado Regine, por tudo!!!

Ao Prof. Dr. Jérôme Depeyrot, meu orientador da Universidade de Brasília (UnB), que me acolheu no grupo de fluidos complexos (GFC) em 2008 onde fiz também o meu mestrado. Tive a grande oportunidade de conhecê-lo ao longo de todos esses anos, não somente como professor e orientador, mas também como um amigo. Cientista renomado internacionalmente, comprometido com o que faz. Com ele aprendi inúmeras outras coisas, em especial a gostar ainda mais da ciência, a distinguir um bom trabalho científico e a valorizar o meu trabalho, potencial e esforço. As palavras me faltam para agradecer tudo o que você fez por mim,

muitíssimo obrigado pelas dicas, conselhos, explicações e paciência!!

À Profra. Dra. Renata Aquino, excelente profissional e pessoa, que me acompanhou desde o mestrado e que me ensinou na manipulação dos diversos experimentos, na análise de dados, compreensão dos resultados e por ter fornecido as amostras utilizadas na realização dessa tese. Sempre disponível para ajudar e propor soluções para diversos problemas. Meu muito obrigado por tudo, principalmente pela sua atenção, paciência, generosidade e disponibilidade.

Ao Prof. Dr. Tourinho, cientista renomado internacionalmente, que contribui de maneira significativa no desenvolvimento da ciência no Brasil, onde foi pioneiro nos estudos de ferrofluidos. Tive a grande oportunidade de conhecer e trabalhar com ele ao longo desses anos. Tem a capacidade fantástica de ensinar com uma simples conversa. Meu muito obrigado pelos valiosos conselhos, ensinamentos e por suas aulas de química e magnetismo. Aprendi várias coisas e lições da vida com ele.

Ao Dr. Pierre Bonville, cientista renomado internacionalmente, sobretudo na área da técnica experimental de espectroscopia Mössbauer, por ter permitido a realização dos experimentos de Mössbauer e de magnetização no seu laboratório. Muito obrigado pela ajuda nas análises dos dados, interpretação dos resultados. Agradeço ainda, pelas aulas de Mössbauer, pela disponibilidade e atenção de sempre.

À Dra. Emanuelle Dubois, excelente cientista, que tive a grande oportunidade de conhecer durante a minha estada em Paris. Admiro muito seu trabalho, sinceridade e competência. Obrigado pelas diversas contribuições científicas, pela ajuda na organização dos cadernos, nas manipulações do laboratório de química, pelas dicas na língua francesa e informática. Muito obrigado por ter me apresentado e ensinado a manipular o logiciel Igor Pro.

À Geraldine Ballon e ao Dr. Willam Knafo, responsáveis pelas medidas de magnetização em campos pulsados do LNCMI de Toulouse. Muito obrigado pela acolhida, suporte e atenção durante a realização dos experimentos.

Ao Dr. André Sulpice, pela realização das medidas no SQUID no laboratório

CRETA.

Ao prof. Dr. Yuriy Raikher e a Victor Stepanov que contribuíram de maneira crucial na parte de modelizações teóricas e discussões científicas.

À Priscilla Coppola, pela elaboração dos ferrofluidos por compressão osmótica. Pela amizade, atenção e disponibilidade.

Ao Prof. Dr. Alex Fabiano, pelas correções do Português da tese. Muito obrigado pelas discussões científicas e amizade.

À minha irmã Maria Madalena pela ajuda na construção das imagens da tese e do artigo, muitíssimo obrigado!

Aos amigos, conquistados durante este período, em especial à Anailde Ferreira e ao Rafael Cabreira, que estiveram presentes também durante a minha estada na França. Muitíssimo obrigado pela amizade, conversas científicas, ajudas e companheirismo de sempre.

Aos amigos do laboratório de fluidos complexos (GFC), Prof. Dr.Fábio de Paula, Prof. Dr. Cleilton Rocha, Guilherme Gomide, Cleber Filomeno, Rodolpho Leite, Clauber Aléx, Vanessa Peixoto Josué, Argleydson Leão, Hilton Chaves, Fernando Martins, pela amizade e companheirismo.

Aos amigos do curso de doutorado, Regina Célia, André Telles, Eliane Silva, Juliano de Deus, Fermin, Pricilla Paci e Dieime. Muitíssimo obrigado pela amizade e companheirismo.

À Sandra Patrícia e ao Thalles Nascimento que desempenham com muita profissionalidade e competência os serviços da secretaria de Pós Graduação do Instituto de Física. Meu muitíssimo obrigado pelo excelente trabalho durante todos esses anos.

Aos grandes amigos e companheiros da colina, Clerismar Longo, Ilton Ferreira e Walyson Tangrins, pelo companheirismo, amizade, conselhos e incentivos.

Aos amigos de longa data que me acompanham nesta jornada desde a minha graduação, Daiane Damaceno, Luiz Fernando Lopes e Rodrigo Ferreira. Meu muitíssimo obrigado pela amizade, incentivos, companheirismo e todos os momentos

que passamos juntos.

Aos amigos João Pedro Fernandes, Pe. Rafael Stauzioua, Hugo Roth e a todos amigos do CEAC, pela amizade e orações.

Aos amigos do laboratoire PECSA da UPMC: Prof. Dra. Marie Jardat, por ter me aceitado na sua equipe, Aude Michel, pela ajuda no laboratório de Química, Sandra Casale pelas medidas de TEM, Christophe Petit pelo acesso ao VSM e a Fabrice Carnal, pelas dicas de informática, conselhos, amizade sincera e companheirismo.

Aos amigos de doutorado, Raphael Pusset, Sami Tazi, Clarice Pean, Guillaume Batôt, Celine Merlet,

Ao Jean Chevalet pela acolhida no laboratório quando da minha chegada em Paris.

Ao Guillaume Meriguet pelas dicas e explicações do programa Igor Pro.

Aos amigos conquistados durante a minha permanência na França: Gregoire de Loubens e Sophie de Loubens que me acolheram muito bem na minha chegada na França. Muito obrigado pela vossa amizade e gentileza! A José de Touro e Pe. Fabio Quartulli, pela amizade, companheirismo e suporte. Vocês são inesquecíveis!

E claro, aos meus queridos pais Francisco Carlos e Vanice Gomes e minhas duas queridas irmãs, Maria Madalena e Valéria Gomes, pelo apoio, carinho, amizade, incentivos. Tudo isso só foi possível graças a vocês. Muitíssimo obrigado por terem acreditado em mim e me dado todo o suporte necessário.

Às agências de fomento CNPq, CAPES e FAP-DF pelo financiamento da tese. Ao Colégio doutoral Franco Brasileiro por ter financiado a minha estada na França. Aos projetos FAP-DF/PRONEX, CAPES-COFECUB (n° 714/11) e PICS/CNRS n°5939 e ao laboratório PECSA e UPMC que financiaram algumas viagens, afim de participar de diversas conferências científicas.

Remerciements

Cette thèse n'aurait pas été possible sans l'aide de nombreuses personnes qui ont suivi et m'ont pris en charge tout au long de ces quatre dernières années. Tout d'abord je voudrais remercier énormément, les membres du jury qui m'ont accordé le privilège de juger ma thèse, en particulier les rapporteurs, Dominique Givord et Julien P. Geshev. Merci beaucoup pour vos précieuses contributions!

À Régine Perzynski , ma directrice de thèse à l'Université Pierre et Marie Curie (UPMC), qui m'a accueilli en France pendant mon séjour de deux ans, où j'ai eu le plaisir de passer du temps et apprendre à mieux la connaître. Scientifiquement renommée internationalement, responsable et très humaine. Bien que très occupée, elle est toujours disponible pour aider les gens, en particulier ses thésards. Elle est toujours préoccupée par le bien-être, la santé, le rendement et développement dans les études des ses thésards et fait ce qui est possible, et voire même l'impossible pour que tout aille bien. J'admire sa capacité d'interagir avec des personnes de différentes cultures, sa patience, son dynamisme et son altruisme. J'ai appris plusieurs choses avec elle : à être persévérant, organisé et à prioriser les choses plus importantes. Regine, un grand merci pour tout.

À Jérôme Depeyrot, mon directeur de thèse de l'Université de Brasilia (UnB) qui m'a accueilli dans le groupe de fluides complexes (GFC) en 2008 où j'ai eu également à faire mon master. J'ai eu la grande opportunité de le connaître au fil des années, non seulement en tant que professeur et directeur de thèse, mais aussi en tant qu'ami. Scientifiquement renommée internationalement, il respecte également ses engagements. Avec lui, j'ai appris beaucoup de choses, notamment à aimer plus la science, à distinguer un bon travail scientifique et à valoriser mon travail, potentiel et l'effort. Les mots me manquent pour te remercier pour tout ce que tu as fait, pour tes conseils, explications et patience.

À Renata Aquino, excellente comme professionnel et personne, qui m'a

accompagné depuis mon master et qui m'a appris la manipulation de plusieurs expériences, à analyser les données, à comprendre les résultats et que m'a fourni les échantillons utilisés dans la réalisation de cette thèse. Elle est toujours disponible pour aider et offrir des solutions à divers problèmes. Merci beaucoup pour tout, surtout pour ton attention, ta patience, ta générosité et ta disponibilité.

À Tourinho, scientifiquement renommé internationalement qui a contribué de manière significative au développement de la science au Brésil, où il a été le pionnier dans les études de ferrofluides. J'ai eu la grande opportunité de le connaître et de travailler avec lui durant toutes ces années. Il a la capacité fantastique d'enseigner avec une simple conversation. Un grand merci pour les précieux conseils, pour tes enseignements et cours de chimie et magnétisme. J'ai appris beaucoup de toi, surtout les leçons de la vie.

À Pierre Bonville, scientifiquement renommé internationalement, en particulier dans le domaine de la spectroscopie Mössbauer pour m'avoir permis de faire mes expériences de Mössbauer et d'aimantation dans son laboratoire. Merci de m'avoir aidé à analyser les données, à interpréter les résultats. Merci pour tes cours de Mössbauer, ta disponibilité et ton attention.

À Emanuelle Dubois, une grande scientifique que j'ai eu l'occasion de connaître lors de mon séjour à Paris. J'admire beaucoup ton travail, ta sincérité et ta compétence. Merci pour les diverses contributions scientifiques et pour ton aide dans l'organisation de cahiers de laboratoire, pour les manipulations dans le laboratoire de chimie, pour tes indices dans la langue Française e dans l'informatique. Merci aussi de m'avoir appris à gérer le logiciel Igor Pro.

À Geraldine Ballon et Willam Knafo, mes correspondants au Laboratoire National de Champs Magnétiques Intenses de Toulouse (LNCMI). Un grand merci pour l'accueil, le soutien et l'attention durant la réalisation des expériences. À André Sulpice, pour la réalisation de mesures de SQUID dans le laboratoire CRETA.

À Yuriy Raikher et Victor Stepanov qui ont contribué de manière cruciale dans les modélisations théoriques et discussions scientifiques.

À Priscilla Coppola, pour la préparation de ferrofluides par la méthode de la compression osmotique. Pour son amitié, son attention et disponibilité.

À Alex Fabiano pour les corrections du Portugais de la thèse. Merci beaucoup pour ton amitié et discussions scientifiques.

À ma sœur Maria Madelena pour son aide dans la construction d'images, pour la thèse et de l'article, merci beaucoup.

Aux amis, conquis au cours de cette période, en particulier Anailde Ferreira et Rafael Cabreira, qui étaient également présents lors de mon séjour en France. Merci beaucoup pour l'amitié, les discussions scientifiques, l'aide et la compagnie.

Aux amis du laboratoire GFC, Fábio de Paula, Cleilton Rocha, Guilherme Gomide, Cleber Filomeno, Rodolpho Leite, Clauber Aléz, Vanessa Peixoto, Josué, pour leur amitié.

Aux amis de l'école doctorale, Regina Celia, André Telles, Eliane Silva, Julian Dieu, Fermin, Priscilla Paci et Dieime. Merci beaucoup pour votre amitié.

À Sandra Patricia et Thalles Nascimento pour leur enjeux professionnel et compétence aux services du secrétariat de l'Institut de Physique. Un grand merci pour l'excellent travail durant toutes ces années.

Aux grands amis colocataires de Colina, Clerismar Long, Ilton Ferreira et Wallyson Tangrins, pour leur camaraderie, amitiés, conseils et encouragements.

Aux amis de longue date qui m'ont toujours accompagné dans mes études, Daiane Damaceno, Luiz Fernando Lopes Ferreira et Rodrigo. Un grand merci pour l'amitié, l'encouragement, la fraternité et toutes les moments que nous avons passé ensemble.

Aux amis João Pedro Fernandes, l'Abbé Rafael Stauzioua, Hugo Roth et tous les amis de la CEAC, pour leur amitié et prières.

Aux amis que j'ai eu pendant mon séjour en France :

Gregoire de Loubens et Sophie Loubens qui m'ont très bien accueilli dès mon arrivé en France. Merci beaucoup pour votre amitié et gentillesse ; José de Toro et l'Abbé Fabio Quartulli. Merci beaucoup pour votre amitié et soutien, vous

êtes inoubliables;

Aux amis du laboratoire PECSA de l'UPMC : Marie Jardat, de m'avoir accepté dans son équipe, Aude Michel, pour son aide dans le laboratoire de chimie, Sandra Casale pour la mesure par TEM et Christophe Petit pour l'accès au VSM. À Fabrice Carnal pour ses conseils en informatiques, pour son amitié sincère et compagnie.

Aux amis thésards, Raphaël Puset , Sami Tazi , Clarice Pean , Guillaume Batot Céline Merlet. Merci de votre compagnie et accueil au PECSA.

À Jean Chevalet pour son accueil lors de mon arrivé au laboratoire.

À Guillaume Mériguet pour ses conseils et ses explications sur le programme Igor Pro.

Bien sûr, à mes chers parents Vanice Gomes et Francisco Carlos et mes deux chères sœurs , Maria Madalena et Valeria Gomes pour leur soutien, affection, amitié et motivation. Tout cela n'a été possible que grâce à vous. Merci beaucoup de croire en moi et de m'avoir donné tout le soutien nécessaire.

Aux Agences de financement de cette thèse : CNPq, CAPES et FAP-DF. Au Collège doctoral Franco Brésilien qui a financé ma thèse lors de mon séjour en France. Aux projets CAPES - COFECUB (n ° 714/11), PICS/CNRS n°5939 et le laboratoire PECSA et UPMC qui ont financé mes voyages à fin de participer à plusieurs conférences scientifiques.

Resumo

Nanopartículas magnéticas do tipo núcleo/superfície à base de $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ são quimicamente sintetizadas com diâmetros variando entre 3 e 9 nm e investigadas aqui em pó, dispersões diluídas e mais concentradas (entre 0,4 e 13,9 %). Visamos estudar os efeitos de desordem, anisotropia magnética, características intrínsecas, bem como os efeitos das interações nas propriedades de polarização por intercâmbio. A magnetodinâmica dos núcleos é sondada por medidas de Ressonância Ferromagnética (RFM), que apontam uma anisotropia magnética uniaxial das nanopartículas. Um modelo teórico descrevendo a resposta magneto-orientacional de um conjunto de partículas individuais é ajustado aos dados. Este confirma que a anisotropia magnética se escala com a superfície das nanopartículas e permite quantificar a dependência térmica da magnetização. A magnetização total é medida em função da temperatura à 5T e em função do campo a 1,5 K em campos pulsados de até 52 T. A magnetização total é analisada somando-se as contribuições do núcleo e da superfície desordenada, que não satura, mesmo em campos altíssimos por causa da superfície desordenada. Experimentos de espectroscopia Mossbauer confirmam a existência de uma camada de superfície completamente desordenada de spins. Ciclos de Histerese FC, deslocados ao longo do campo, apresentam um campo de polarização por intercâmbio, associado ao acoplamento entre os spins do núcleo ordenado e os spins da camada superficial desordenada. Uma comparação entre dispersões congeladas e pós desordenados nos permitem distinguir a influência das interações intra- e inter- partículas na polarização por intercâmbio. Efeitos coletivos interpartículas são bem mais dominantes na amostra em pó, enquanto uma polarização intra-partícula é observada no caso das dispersões congeladas, eventualmente diminuída por interações dipolares em frações volumétricas altas.

Résumé

Nanoparticules magnétiques de type cœur-coquille basées sur $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sont synthétisés chimiquement avec des diamètres de 3 à 9 nm sont investiguées ici soit en poudre, en dispersions diluées et plus concentrées (entre 0,4 et 13,9 %). Nous envisageons étudier les effets de désordre, d'anisotropie magnétique, les caractéristiques intrinsèques, ainsi que les effets d'interaction des propriétés de couplage d'échange. La magnétodynamique du cœur est sondée par des mesures de la Résonance Ferromagnétique (RFM), qui indiquent une anisotropie magnétique uniaxiale des nanoparticules. Un modèle théorique qui décrit la réponse magnéto-orientationnel d'un ensemble de particules individuelles est ajusté aux données. Cela confirme que l'anisotropie magnétique s'échelle avec la surface des nanoparticules et permet utilisée de quantifier la dépendance thermique de l'aimantation. L'aimantation totale est mesurée en fonction de la température à 5T et en fonction du champ à 1,5 K dans des champs pulsés jusqu'à 52 T. L'aimantation totale est analysée en sommant les contributions du coeur et de la surface désordonnée, ce qui ne sature pas, même à très hautes champs à cause de la surface désordonnée. Expériences Mössbauer confirment l'existence d'une couche de surface de spins complètement désordonnés. Cycles d'hystérésis FC se décalent au long du champ, montrent un champ de couplage d'échange relié aux spins du coeur et de la couche superficiel désordonnée. Une comparaison entre les dispersions gelées et poudres désordonnés nous permet de distinguer l'influence des interactions intra- et inter-particules dans le couplage d'échange . Effets collectifs entre particules sont beaucoup plus importants dans l'échantillon de poudre tandis que une couplage intra-particules est observée dans le cas des dispersions gelés, éventuellement diminué à cause, des interactions dipolaires dans les fractions volumiques plus élevés.

Abstract

Magnetic core/shell Nanoparticles (NP's) chemically synthesized and based on $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, of diameter 3 to 9 nm, are probed either as powders or as liquid dispersions from 0,4 up to 13,9%. We focus mainly on magnetization, surface disorder, magnetic anisotropy and Exchange Bias (EB) properties. Magnetodynamics of the cores is probed by FerroMagnetic Resonance (RFM) measurements, pointing out the NP's uniaxial magnetic anisotropy. A theoretical model describing the magneto-orientational response of an ensemble of individual NP's is adjusted to the data confirming that the magnetic anisotropy scales with NP's surface and allowing to quantify the thermal dependence of the NP's core magnetization. The thermal and field dependences of total magnetization are measured at 5T as a function of temperature and at 1.5 K in a pulsed field experiment up to 52T. The total magnetization, analyzed as the sum of a contribution of the core and one from the disordered surface, does not saturate even though at very high fields because of the disordered surface. In-field Mössbauer spectroscopy confirms the existence of a surface layer of completely disordered spins. FC hysteresis loops, shifted along the field, show an EB associated to the coupling between the spins of the core and the misaligned spins of the surface shell. A comparison between frozen dispersions and disordered powders allows us to distinguish the influence of intra- and inter-particle interactions on the exchange bias. Interparticle collective effects dominate in the powder while an intra-particle exchange bias, eventually hindered by dipolar interactions at large volume fraction, is observed in frozen dispersions.

Sumário

Lista de Figuras	xxi
Lista de Tabelas	xxiii
Referências	xxiii
Introdução Geral	1
1 Materiais	7
1.1 Introdução	7
1.2 Princípios e métodos de elaboração dos ferrofluidos	8
1.2.1 Estabilidade coloidal - balanço de interações dos ferrofluidos	8
1.2.2 Síntese de Nanocolóides Magnéticos	11
1.2.3 Produção de nanocolóides concentrados por compressão os- mótica	14
1.3 Propriedades físico-químicas das nanopartículas magnéticas	16
1.3.1 Estrutura cristalina das ferritas	16
1.3.2 Difração de raios X	17
1.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	19
1.3.4 Modelo núcleo-superfície de composição química	23
1.3.5 Estrutura local do núcleo de ferrita de manganês	25
1.4 Propriedades magnéticas dos ferrofluidos	27
1.4.1 Superparamagnetismo de Néel	27

1.4.2	Rotação mecânica das partículas em coloides magnéticos	28
1.4.3	Modelo de Langevin para magnetização	29
1.4.4	Curva de Langevin a 300 K - Distribuição em Tamanho	30
2	Técnicas Experimentais	32
2.1	Introdução	32
2.2	Técnicas experimentais	32
2.2.1	Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM)	32
2.2.2	Magnetômetro do tipo SQUID	33
2.2.3	Campos magnéticos intensos	35
2.2.4	Infraestrutura disponível para pesquisas em campos magnéti- cos intensos	36
2.2.5	Laboratório Nacional de Campos Magnéticos Intensos-Toulouse	38
2.2.6	Bobinas	39
2.2.7	Criogenia	40
2.2.8	Experimento de espectroscopia Mössbauer	41
2.2.9	A fonte	42
2.2.10	O absorvedor	43
2.2.11	O sistema de aquisição	43
3	Anisotropia e desordem magnética de superfície	44
3.1	Introdução	44
3.2	Noções de anisotropia magnética	46
3.3	Medidas de Ressonância Ferromagnética (RFM)	47
3.4	Medidas de Magnetização em Função da Temperatura	56
3.5	Magnetização em Campos Magnéticos Intensos	60
4	Estudo local da desordem magnética por espectroscopia Mössbauer	66
4.1	Introdução	66
4.2	Espectroscopia Mössbauer	69

4.2.1	Aspectos Gerais	69
4.2.2	Deslocamento isomérico	70
4.2.3	A interação elétrica quadrupolar	71
4.2.4	Interação magnética	72
4.3	Aplicação aos sistemas nanoparticulados	73
4.3.1	Efeitos de relaxação $H=0$	73
4.3.2	Aplicação de um campo externo $H\neq 0$	75
4.4	Método de análise dos resultados	79
4.5	Resultados obtidos e análise	82
4.5.1	Distribuição catiônica e espectro de anisotropia extrema	82
4.5.2	Efeito do tempo de tratamento de superfície	86
4.5.3	Modelo núcleo superfície	89
5	Polarização por intercâmbio em nanopartículas de $MnFe_2O_4@ \gamma$- Fe_2O_3	93
5.1	Introdução	93
5.2	Exchange Bias (Polarização por intercâmbio)	95
5.2.1	Aspectos Gerais	95
5.2.2	Caso dos sistemas de camadas	97
5.2.3	Caso das nanopartículas	97
5.3	Interações interpartículas e Exchange Bias (EB)	98
5.4	Medidas de Magnetização	101
5.4.1	Sistemas Investigados	101
5.4.2	Ciclos Obtidos	104
5.4.3	Minor loops (ciclos menores)	107
5.4.4	Variações do campo de EB com o campo de resfriamento	108
5.4.5	Efeito das interações	110
5.5	Discussão: EB intrapartículas e efeitos coletivos interpartícula	112
5.6	Magnetização Remanente e Deslocamento Vertical (Vertical Shift)	115

Conclusão Geral	118
ANEXOS	122
A Modelização da anisotropia dos campos de ressonância em RFM para amostras texturizadas e sem interação entre as partículas	122
B Modelização da dependência da magnetização do núcleo com a temperatura no caso de amostras não texturizadas e sem interação entre partículas	125
C Interações Magnéticas	128

Lista de Figuras

1	Ilustração das diferentes aplicações das nanopartículas magnéticas. a) Ipod nano e cartão de memória utilizado no armazenamento de dados. b) sistema assistido de navegação natural de nanopartículas magnéticas usado pelo salmão durante a migração (fonte [11]). c) cédula de 1 dólar americano em presença de um ímã. d) terapia de magneto-hipertermia aplicada em um tumor de um rato e acoplamento magnético de troca das nanopartículas utilizadas, do tipo core/shell(núcleo/superfície) (fonte [12]).	3
1.1	Definição das distâncias a , D e R .	8
1.2	Perfil do potencial X-DLVO para um par de nanopartículas de ferritas de manganês de 9 nm. O detalhe da figura representa o mínimo secundário do potencial X-DLVO.	11
1.3	Diagrama esquemático de elaboração de um fluido magnético.	12
1.4	Princípio da compressão osmótica. a) início da compressão osmótica. b) final da compressão osmótica.	15
1.5	Estrutura espinélio com os interstícios de simetria tetraédrica e octaédrica.	17
1.6	Difratogramas de raios X síncrotron obtidos para amostras constituídas de ferrita de manganês. A intensidade do feixe difratado é representada em função do ângulo, 2θ , em graus $\lambda = 0,2063$ nm.	19
1.7	a) Imagem de micrografia para a amostra Mn1.	20

1.8	a) imagem típica em alta resolução de uma partícula única de $\sim 7,0$ nm para a amostra Mn1. b) imagem típica em alta resolução de uma partícula única de $\sim 4,5$ nm para a amostra Mn4.	20
1.9	Histograma normalizado da distribuição de tamanhos das nanopartículas deduzidas a partir de medidas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM). a) histograma para amostra Mn1. b) histograma para amostra Mn2. c) histograma para amostra Mn3. d) histograma para amostra Mn4.	21
1.10	Modelo “núcleo-superfície” de composição química: e é a espessura da camada superficial e d_c é o diâmetro do núcleo da ferrita estequiométrica de modo que $d_p = d_c + 2e$	23
1.11	Espectro de absorção de raios X da região de XANES na borda do manganês das amostras de nanopartículas e dos óxidos padrões.	26
1.12	Curvas de magnetização típicas para amostras à base de ferrita de manganês (representação log-log) [57]. O traço contínuo representa o melhor ajuste dos pontos experimentais.	30
2.1	Esquema de montagem de magnetômetro do tipo VSM, com a amostra vibrando na direção vertical, entre as bobinas de indução, em presença de um campo magnético gerado por um eletroímã mais externo ao conjunto.	33
2.2	Esquema de um magnetômetro do tipo SQUID-RF	35
2.3	a) vista panorâmica do gerador 14 MJ do LNCMI-T. b) Esquema do princípio do gerador no LNCMI-T c) Perfil de um impulso de 60 T. Encarte: Bobina de 3MJ com resfriamento rápido.	38
2.4	Porta amostras disponível no LNCMI-T para realização de medidas de magnetização.	41
2.5	Espectrômetro Mössbauer	42
3.1	Exemplo de um espectro RFM obtido para uma amostra não texturizada.	49

3.2	Exemplo de um espectro RFM obtido para uma amostra texturizada para dois valores de ângulo θ entre o eixo de texturização e o eixo do campo medido.	50
3.3	Dependência angular do campo de ressonância para uma amostra não texturizada.	51
3.4	Dependência térmica da anisotropia máxima do campo de ressonância $H_{res}(90^\circ)-H_{res}(0^\circ)$ para duas amostras texturizadas.	52
3.5	Dependência térmica do campo de ressonância de uma amostra FC texturizada e uma amostra não texturizada ZFC à direita.	52
3.6	Dependência térmica do campo de ressonância para amostras ZFC não texturizadas.	53
3.7	Campo unidirecional (H_{iso}) para as três amostras texturizadas e não texturizadas.	54
3.8	Ajuste das curvas experimentais $H_{res}(90^\circ)-H_{res}(0^\circ)=f(T)$ com os modelos do anexo A e valores da tabela 3.1.	55
3.9	. Magnetização normalizada pela fração volumétrica dos núcleos para as três amostras Mn1, Mn2 e Mn4: valores experimentais e cálculo teórico em alta temperatura m_{core} utilizando o modelo no anexo B.	58
3.10	Dependência da magnetização m_{shel} com a temperatura, para as amostras: Mn1, Mn2 e Mn4. A magnetização é obtida na hipótese aditiva de duas contribuições (4.4). Para o ajuste, uma lei do tipo $\exp(-T/T_f)$ foi utilizada.	59
3.11	Magnetização da superfície relacionada aos spins de superfície para as amostras Mn1 e Mn4 em função de $1/T$	60
3.12	Dois exemplos de ciclos de histerese que serviram para calibrar as medidas no LNCMI-T.	61
3.13	Ramo descendente do ciclo de histerese das diferentes amostras testadas aqui. Os símbolos correspondem às medidas realizadas no LNMCI-T calibradas por medidas (efetuadas no laboratório CRETA, representadas em pontilhados).	62

3.14	Magnetização da superfície das nanopartículas estimado supondo que as contribuições do núcleo e da superfície sejam aditivas com a hipótese suplementar de que a contribuição do núcleo seja saturada.	64
3.15	Representação da magnetização reduzida de superfície m_{shell} em função da razão H/H_{ani} . Podemos considerar a contribuição do núcleo saturada acima de H/H_{ani} da ordem de 10.	65
4.1	Deslocamento isomérico dos níveis de energia nuclear e corresponde ao espectro Mössbauer.	71
4.2	Desdobramento quadrupolar dos níveis de energia nuclear e espectro Mössbauer correspondente.	72
4.3	Efeito da separação dos níveis nucleares de energia em ausência de desdobramento quadrupolar. A magnitude da separação é proporcional ao campo magnético total que sente o núcleo.	73
4.4	Espectros Mössbauer em T=77 K em ausência de campo das amostras Mn1, Mn2, Mn3 e Mn4, extraídos de [41].	75
4.5	Configuração dos momentos, campos hiperfinos e campos efetivos atuando nos dois sítios A e B das ferritas de tipo espinélio.	76
4.6	H_{hf}/H os dois subspectros associados aos sítios A e B e o sexteto resultante em presença de um campo magnético aplicado de 7 T.	78
4.7	Espectro hiperfino de uma ferrita ideal quando um campo hiperfino de 50 T está orientado a 30° do eixo de propagação dos raios γ	79
4.8	Esquema relacionando os momentos de Fe^{3+} , o campo hiperfino associado H_{hf} (oposto à direção do momento magnético), o campo magnético aplicado H e o campo efetivo H_{ef}	80
4.9	“Espectro de anisotropia extrema” obtido em presença de um campo magnético aplicado de 7 T paralelo aos raios γ quando um campo hiperfino (50 T) está orientado aleatoriamente em relação ao eixo dos raios γ	81

4.10	Mössbauer da amostra Mn1 em ausência e em presença de campo magnético externo de 7 T (T= 4,2 K).	83
4.11	Espectro à 4,2 K em presença de um campo magnético de 7 T aos raios γ para partículas de MnFe ₂ O ₄ de tamanhos diferentes.	85
4.12	Mössbauer em T=4,2 K em presença de um campo magnético de 7 T aos raios γ para as amostras Mn7 e Mn7d.	87
4.13	Esquema de uma partícula encoberta. (F= ferrimagnética e D=desordenada.)	92
5.1	Representação do ciclo de histerese de filmes finos, que se desloca ao longo do eixo do campo magnético evidenciando o fenômeno de exchange bias; figura retirada e adaptada de [102]	95
5.2	Ilustração esquemática de assembléias de partículas. Ilustração esquemática de assembléias de partículas. À esquerda: não existe contato entre as partículas, a interação de troca é totalmente de origem intrapartículas. Se existirem interações interpartículas, elas são dipolares (ferrofluidos diluídos e concentrados não texturizados). À direita, existem interações de troca entre as nanopartículas em contato (amostra do tipo pó).	99
5.3	Magnetização em baixo campo a 300 K da amostra Mn4, mais diluída com $\phi = 0,4\%$, com $\chi_0 = 4,4 \times 10^{-3}$	102
5.4	a) Ciclo de histerese FC da amostra de pó a 5 K medido com $H_{cool} = 1,6 \times 10^2$ kA/m; b) Comportamento do ciclo FC em alto campo; c) Curvas ZFC e FC ampliadas em campos baixos.	106
5.5	Deslocamento do ciclo de histerese H_{shift} em função do campo máximo H_{max} entre, $8 \times 10^2 \leq H_{max} \leq 5,6 \times 10^3$ kA/m à 5K para a amostra A com $\phi_P=0,4 \%$	108
5.6	Dependência dos campos de EB H_{ex} (em valores absolutos) e coercitividade H_c com o campo de resfriamento H_{cool} a 5 K para a amostra A com $\phi_P = 0,4\%$; as linhas são guias para os olhos.	109

5.7	Dependência do campo de EB H_{ex} (em valores absolutos) e coercitividade H_c H_{cool} com o campo de resfriamento à 5 K para a amostra $MnFe_2O_4$ do tipo pó; as linhas são guias para os olhos.	110
5.8	a) Dependência do campo de EB H_{ex} (em valores absolutos) e b) campo coercitivo H_c com o campo de resfriamento $H_{cool} \geq 2 \times 10^{-2}$ kA/m a 5 K para a amostra $MnFe_2O_4$ do tipo pó e dispersões (amostras A e D, com frações volumétricas $\phi_P=0,4$ e $\phi_P=13,9$ % respectivamente, as linhas são guias para os olhos.	111
5.9	Dependência de H_{ex}/H_{ex}^{max} com o campo de resfriamento, H_{cool} , a 5 K para a amostra pó, e as dispersões congeladas das amostras A e D.	112
5.10	a) Dependência do campo de EB H_{ex} (em valores absolutos) com ϕ_P . b) Dependência do valor médio do campo coercitivo $\langle H_c \rangle$ em função de ϕ_P para cada dispersão congelada. As linhas são guias para os olhos.	114
5.11	Magnetização remanente M_r e deslocamento vertical δM em função do campo de resfriamento H_{cool} na amostra pó (a) e nas dispersões congeladas (b) das amostras A a D, as linhas são guias para os olhos.	117
C.1	Ilustração esquemática das interações de super troca entre dois átomos de manganês mediadas por um átomo de oxigênio. Figura retirada de: [161]	129

Lista de Tabelas

1.1	d_{RX} : diâmetro cristalino calculado a partir da fórmula de Scherrer, $\langle a \rangle$: parâmetro de malha encontrado a partir do difratograma, d_0 : diâmetro característico determinado por TEM, s_d : índice de polidispersão associado a uma distribuição do tipo log-normal.	22
1.2	Características das nanopartículas do tipo núcleo/superfície de $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. χ_M é a fração molar de metal divalente, d_{RX} é o tamanho cristalino das nanopartículas, ϕ_S/ϕ_P é a fração em volume de maguemita na superfície, e é a espessura da camada superficial e e/r é a razão entre a espessura de maguemita e o raio da nanopartícula.	24
1.3	Características das amostras: em que d_{RX} é o diâmetro determinado por difração de raios X, d_{mag} , s_d e $m_s/300$ K são os parâmetros obtidos pelo ajuste da magnetização a 300 K deduzidos de [57], em que d_0 é o diâmetro característico, s_d é a largura da distribuição log normal e m_s é a magnetização de saturação à 300 K.	31
3.1	Parâmetros utilizados nos ajustes das curvas experimentais	56

4.1	Probabilidade de transição associada a um sexteto Mössbauer em função de um ângulo θ , entre o campo efetivo e a direção de propagação do feixe γ (direção do campo aplicado). Em que, $m_{I,f}$ e $m_{I,i}$ são os números quânticos magnéticos nucleares nos estados fundamental e excitado, respectivamente e $P(\theta)$ a probabilidade de transição calculada.	77
4.2	Tamanho médio das nanopartículas, intensidades relativas das áreas dos sub-espectros dos sítios A e B coletados a 7 T, o parâmetro de inversão x e a distribuição catiônica nos sítios A e B	84
4.3	Tamanho médio das nanopartículas determinado por difração de raios x. Intensidades das áreas dos sub-espectros dos sítios A e B coletados a 7 T, x o parâmetro de inversão. Distribuição catiônica nos sítios A e B	88
4.4	Resultados deduzidos dos espectros das amostras Mn1, Mn2, Mn3, Mn7 e Mn7d.	90
5.1	Características das amostras A a D: fração volumétrica das nanopartículas $\phi_P(\%)$, dos núcleos da ferrita de manganês (MnFe_2O_4) $\phi_C(\%)$ e os parâmetros de interação dipolar a 300 K e a 5 K.	103

Introdução Geral

Desde os primórdios da humanidade até os dias atuais, a crescente demanda da sociedade por inovações tecnológicas e por melhoras na qualidade de vida tem exigido, cada vez mais, o desenvolvimento de pesquisas avançadas. Nesse sentido, inserem-se a produção e o aprimoramento de sistemas e materiais inteligentes para utilização em dispositivos eletrônicos, no tratamento de doenças, tais como o câncer, e na indústria. Nesse contexto, um fator extremamente importante para a manipulação, controle da matéria e aperfeiçoamento de materiais é sua escala de tamanho.

Com o constante progresso da miniaturização, conseguimos hoje trabalhar na escala do nanômetro. Essa escala corresponde justamente ao tamanho dos átomos (1 décimo de nanômetro), do DNA (10 nanômetros) e das proteínas (20 nanômetros). Desta forma, surge a necessidade de uma nova área que contemple o estudo dessas matérias em nanoescala: a Nanociência e Nanotecnologia. A nanotecnologia lida com pesquisas e tecnologias em níveis atômico, molecular e macromolecular, e permite, entre outros aspectos, explorar as propriedades físicas, químicas e biológicas de materiais em nanoescala. O avanço gradual nas pesquisas em nanotecnologia, sobretudo a partir da década de 70, permitiu uma expansão gigantesca no desenvolvimento de pesquisas nesta área.

Os centros de pesquisas, que outrora ficavam concentradas quase totalmente nas universidades, estão cada vez mais presentes em indústrias e ganhando espaço comercial. Para se ter uma idéia, os orçamentos públicos destinados às nanotecnologias alcançaram, durante os quatro últimos anos, centenas de milhões

de euros tanto nos Estados Unidos como na Europa. A União Européia previu destinar 1,3 bilhões de euros às nanotecnologias a partir de 2003. Em 2005, os investimentos dos governantes dos EUA, da Europa e da Ásia chegaram a 3 bilhão de euros. Em 2008, os investimentos mundiais, tanto do setor privado como do público, atingiram uma soma superior a 15 bilhões de dólares e foram empregados mais de 400.000 pesquisadores no mundo todo. Estima-se, enfim, que o mercado mundial das nanotecnologias chegará a 3 trilhões de dólares em 2020 [1].

As nanopartículas magnéticas apresentam propriedades remarcáveis que não estão presentes em materiais do tipo “bulk” (maciços). Tais propriedades fazem com que esses sistemas sejam interessantes para o uso em diversas disciplinas, bem como no âmbito de aplicações biomédicas e tecnológicas.

De maneira geral, as nanopartículas magnéticas podem ser utilizadas em fluidos magnéticos [2], nas indústrias farmacêuticas [3] e de cosméticos [4], na catálise [5], no armazenamento de informações (gravação magnética) [6, 7], biotecnologia/biomedicina [8–10], etc. Dessa forma, os materiais que utilizam nanopartículas magnéticas para algum tipo de aplicação estão mais presentes no nosso cotidiano do que podemos imaginar. A figura 1 mostra alguns exemplos desse fato. Dispositivos eletrônicos, tais como, discos rígidos, ipods nano, cartões de memórias, aparelhos celulares de tamanhos bem reduzidos e com grande capacidade de armazenamento, só existem hoje graças à utilização desses materiais inteligentes (ver figura 1 a). As nanopartículas magnéticas estão presentes também naturalmente em alguns animais como por exemplo, o pombo, o salmão, o tubarão, a abelha, o golfinho etc. Por responderem ao campo magnético terrestre, as nanopartículas magnéticas auxiliam esses animais a se orientarem geograficamente (ver figura 1 b). Os serviços de segurança também se beneficiam das aplicações de nanopartículas magnéticas. Estas auxiliam no processo de identificação para evitar a falsificação de cédulas de dinheiro, onde se utilizam tintas magnéticas compostas de nanopartículas magnéticas na impressão de papéis moeda (ver figura 1 c). Esses materiais são também úteis para o auxílio no tratamento de alguns tipos de câncer (ver figura 1

d).

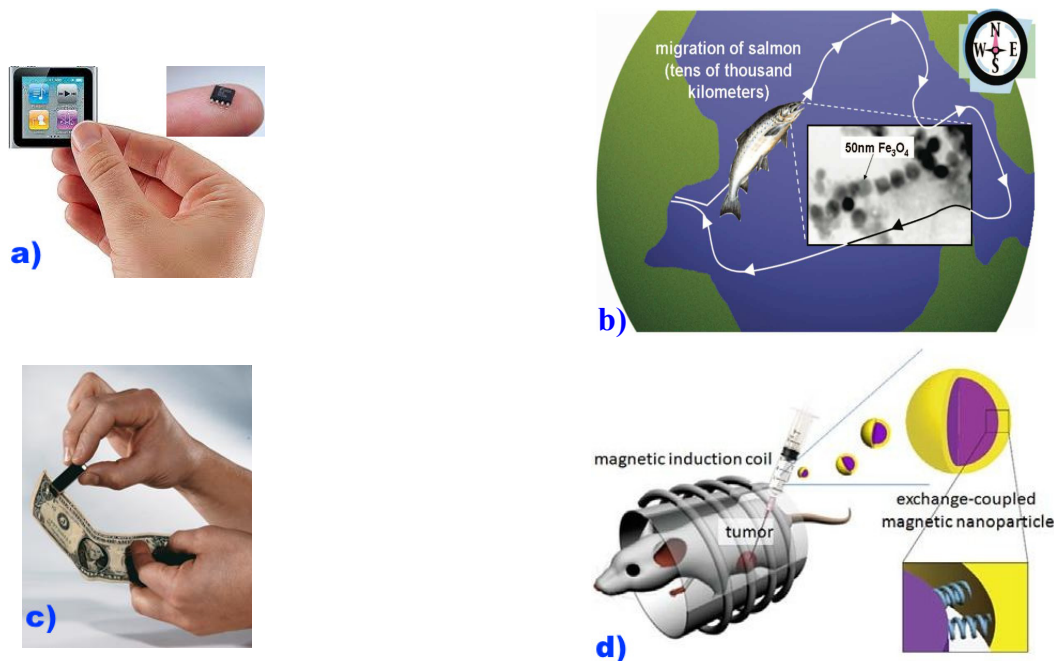


Figura 1: Ilustração das diferentes aplicações das nanopartículas magnéticas. a) Ipod nano e cartão de memória utilizado no armazenamento de dados. b) sistema assistido de navegação natural de nanopartículas magnéticas usado pelo salmão durante a migração (fonte [11]). c) cédula de 1 dólar americano em presença de um ímã. d) terapia de magneto-hipertermia aplicada em um tumor de um rato e acoplamento magnético de troca das nanopartículas utilizadas, do tipo core/shell(núcleo/superfície) (fonte [12]).

Um das aplicações mais importantes de nanopartículas magnéticas é em nanotecnologia no domínio de armazenamento de dados [13]. A gravação magnética convencional ocorre devido à criação de um campo magnético pelo cabeçote de gravação em resposta a uma corrente elétrica aplicada. A presença desse campo magnético altera o estado de magnetização de um meio magnético próximo, possibilitando o armazenamento da informação contida no sinal elétrico. Por outro lado, a recuperação (ou a leitura) da informação gravada é realizada por indução, na qual a mídia magnetizada e em movimento sobre o cabeçote de leitura induz neste uma corrente elétrica. As pesquisas em gravações magnéticas evoluíram consideravelmente após a descoberta do fenômeno da magnetoresistência

gigante (GMR) em 1988 pelos pesquisadores Albert Fert e Peter Grünberg [14, 15], os quais ganharam o Prêmio Nobel de Física no ano de 2007. Esse efeito foi evidenciado primeiramente em sistemas de multicamadas (Fe-Cr), onde as camadas de Fe estavam acopladas antiferromagneticamente. Quando se aplicava um campo magnético suficientemente forte, a configuração magnética passava de antiferromagnética para ferromagnética, acompanhada por uma mudança gigantesca na resistência do material. Essa nova descoberta possibilitou a fabricação de cabeças leitoras de discos rígidos com altíssima sensibilidade e com capacidade maior de armazenamento de dados. A partir da GMR surgiu uma tecnologia padrão para discos rígidos pois foi possível sua minituarização em um grau sem precedente até então [13]. É importante salientar, que os materiais descritos no presente trabalho de tese, não são adequados nas aplicações de gravações magnéticas.

As nanotecnologias também estão entrando em nossos organismos. De tamanho comparável ao dos constituintes elementares dos meios biológicos, esses objetos podem ser inseridos no interior das células para importar suas propriedades físicas. É assim que as nanopartículas magnéticas podem ser utilizadas para aplicações teranósticas. Estas são utilizadas como agentes de contraste em técnicas de imagiologia, como vetores para transportar medicamentos em um alvo, como nano-robôs no interior das células, ou ainda como fontes locais de calor para matar células malignas [16]. É claro que cada uma dessas funcionalidades necessita de um estímulo à distância através de um campo magnético com característica diferente, uniforme ou variável no espaço, constante ou dependente do tempo. O controle do magnetismo no interior dos meios biológicos assim como das nanopartículas multifuncionais permite vislumbrar novas soluções diagnósticas, terapêuticas e reparadoras [17, 18].

Nesses tipos de aplicações, um dos efeitos mais relevantes é o fenômeno do superparamagnetismo, observado em nanopartículas extremamente pequenas (da ordem de 10 nm ou menos), ferromagnéticas ou ferrimagnéticas. Nessas condições, a magnetização pode ser revertida devido às flutuações térmicas. O tempo

característico para reverter o momento magnético de um estado de equilíbrio até outro é chamado de tempo de relaxação de Néel. Em ausência de campo aplicado o tempo utilizado para medir a magnetização é muito maior que o tempo de relaxação de Néel e a magnetização da nanopartícula é zero. Diz-se então, que a partícula se encontra no estado superparamagnético.

Como consequência do superparamagnetismo, um inconveniente da redução do tamanho das nanopartículas é que a informação gravada pode ser perdida devido a ação das flutuações térmicas [19]. Para vencer esse limite superparamagnético foram propostos vários métodos. Entre eles: o acoplamento magnético na interface entre partículas ferromagnéticas (FM) ou ferrimagnéticas (FI) e uma matriz antiferromagnético (AFM), ou em conjuntos de partículas do tipo núcleo/superfície entre um núcleo FM uma superfície AFM. Esse fenômeno de polarização por intercâmbio proporciona uma fonte adicional de anisotropia que contribui para melhorar a estabilidade da magnetização [20]. Mais recentemente, foi demonstrado igualmente que o superparamagnetismo intrínseco em nanopartículas isoladas pode ser eliminado via interações entre as nanopartículas quando estas estão organizadas em um cristal tridimensional [21].

No caso das aplicações biológicas, a resposta superparamagnética é, ao contrário, essencial [22] para a conversão de energia eletromagnética em calor para o tratamento magnetotérmico de tumores por hipertermia magnética. Para essas aplicações, é necessário, entretanto aumentar a taxa de absorção específica das nanopartículas, o que pode ser obtido utilizando a polarização por intercâmbio, em partículas do tipo núcleo/superfície, entre um núcleo de ferrita dura e uma superfície de ferrita mole ou vice-versa. Os resultados são otimistas e mostram que a taxa de absorção específica aumenta de uma ordem de grandeza quando comparada com as de partículas convencionais de óxidos de ferro, com uma eficiência terapêutica superior às drogas utilizadas em tratamento comum anti-câncer.

É nesse contexto que estudamos, no presente trabalho de tese nanopartículas magnéticas do tipo núcleo/superfície à base de $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, de diferentes

tamanhos em forma de pó, dispersões diluídas e dispersões mais concentradas (entre 0,4 e 13,9 %). Os nossos objetivos são: a investigação dos efeitos de desordem e anisotropia magnética, das características intrínsecas, assim como dos efeitos das interações nas propriedades de polarização por intercâmbio. Nesse sentido, o presente manuscrito é dividido em cinco capítulos. No primeiro, apresentamos a elaboração dos nanomateriais investigados e suas propriedades físico-químicas, tais como tamanho, polidispersão, composição química, distribuição catiônica e magnetização. Em seguida, no segundo capítulo descrevemos as técnicas experimentais utilizadas. Em particular, mostramos a tecnologia envolvida na produção, no LNCMI-T (Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses), de campos magnéticos intensos. O terceiro capítulo contém três tipos de medidas. Experimentos de Ressonância Ferromagnética (RFM) de dependência térmica da magnetização como de magnetização em campos superiores à 50 T permitem isolar a contribuição da superfície que congela em uma estrutura desordenada do tipo vidro de spins em temperaturas mais baixas e observar seu comportamento em campos altos. Ainda, um modelo visa descrever a contribuição do núcleo ordenado, preponderante em temperaturas mais altas. No quarto capítulo, um estudo local da estrutura magnética das nanopartículas é apresentado, utilizando-se medidas de espectroscopia Mössbauer em presença de um campo aplicado. Os resultados são analisados levando em conta efeitos de tamanho finito e de interface. Mais particularmente, veremos como a estrutura local e a desordem magnética são relacionadas. Finalmente, o capítulo cinco trata do acoplamento de troca entre spins do núcleo ordenados, mesmo se mal alinhados, com os spins orientados aleatoriamente da superfície desordenada. Uma comparação entre dispersões congeladas e pós desordenados nos permite distinguir a influência das interações intra- e inter- partículas na polarização por intercâmbio.

Capítulo 1

Materiais

1.1 Introdução

Fluidos Magnéticos (FM), líquidos magnéticos ou colóides magnéticos, genericamente chamados de ferrofluidos, são dispersões de partículas em um meio líquido carreador, que pode ser polar, como por exemplo, a água, ou apolar, como um óleo. Essas partículas apresentam tamanho nanométrico, da ordem de 10 nm, e são principalmente constituídas de derivados de óxidos de ferro magnéticos (ferritas) [23]. A escolha do líquido carreador está associada às necessidades particulares de cada aplicação. Os ferrofluidos utilizados neste trabalho de tese são constituídos de nanopartículas do tipo núcleo/superfície de $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Este capítulo apresenta as características gerais das amostras investigadas. Inicialmente, expomos os princípios e métodos de elaboração desses materiais. Nesse sentido, mostramos que a estabilidade coloidal dos líquidos magnéticos é consequência de um sutil balanço de interações que é controlado principalmente por parâmetros físico-químicos. Em seguida, abordamos o método de síntese química de um ferrofluido padrão, detalhando as três etapas da obtenção das nanopartículas para sua peptização em meio líquido. O método de compressão osmótica, utilizado para elaborar as dispersões mais concentradas, onde as propriedades resultam de um

efeito coletivo (de interação entre partículas), é também apresentado. Em seguida as propriedades físico-químicas das nanopartículas sintetizadas são detalhadas: estrutura, morfologia, composição química e distribuição de tamanhos. Ainda, medidas de magnetização em temperatura ambiente são analisadas utilizando o modelo de Langevin.

1.2 Princípios e métodos de elaboração dos ferrofluidos

1.2.1 Estabilidade coloidal - balanço de interações dos ferrofluidos

Garantir a estabilidade dos fluidos magnéticos não é tarefa fácil. Esta resulta de um balanço sutil entre interações interpartículas, as quais nós detalhamos a seguir.

a) Forças de van der Waals

Para partículas esféricas de raio a cujos centros se distanciam de R , podemos estimar o potencial atrativo a partir da expressão de Hamaker:

$$U_A = -\frac{A}{6k_B T} \left(\frac{2a^2}{R^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{R^2} + \ln \frac{R^2 - 4a^2}{R^2} \right), \quad (1.1)$$

em que A é constante de Hamaker que depende também do meio.

A força de van der Waals é, portanto, proporcional à A . As definições das distâncias são esquematizadas na figura 1.1

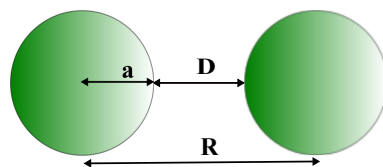


Figura 1.1: Definição das distâncias a , D e R .

É possível se obter uma expressão mais simplificada na aproximação de Derjaguin a distâncias bem curtas ($a \ll D$) :

$$U_A = -\frac{AR}{12D}. \quad (1.2)$$

b) A interação dipolar magnética

A interação dipolar magnética é uma interação de longo alcance e anisotrópica por natureza, que depende da distância entre os dipolos $\vec{\mu}_i$ e $\vec{\mu}_j$ e suas orientações:

$$\frac{U_{mag}(\vec{R})}{k_B T} = \frac{\mu_0}{k_B T} \left[\frac{\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j}{R^3} - 3 \frac{(\vec{\mu}_i \cdot \vec{R})(\vec{\mu}_j \cdot \vec{R})}{R^5} \right], \quad (1.3)$$

em que $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ é a permeabilidade magnética do vácuo.

Segundo a orientação dos dipolos magnéticos e suas respectivas posições, a interação dipolar magnética pode ser atrativa ou repulsiva. Caso as nanopartículas magnéticas possam girar livremente, essas interações são, em média, sempre atrativas. No caso de dois dipolos iguais ($\mu_i = \mu_j$), ou seja, com partículas de mesmo diâmetro d , mesmo material e, portanto, mesma magnetização, a interação dipolar pode ser quantificada por um parâmetro de referência Ψ_{dd} [24] expresso por:

$$\Psi_{dd} = \frac{\mu_0 m_s^2 \pi d^3}{6k_B T}, \quad (1.4)$$

onde m_s é a magnetização de saturação do material magnético do núcleo das nanopartículas.

Nós obtemos então o parâmetro de interação dipolar, que está associado a um conjunto de partículas de fração volumétrica ϕ , pela expressão:

$$\lambda = \frac{\Psi_{dd} \phi}{4\pi}. \quad (1.5)$$

As interações dipolares magnéticas são consideradas desprezíveis quando $\lambda \ll 1$.

c) A interação eletrostática

Para a obtenção de um fluido magnético estável, do ponto de vista coloidal, é necessário contrabalançar os potenciais de van der Waals e dipolar magnéticos (descritos anteriormente) por meio de uma componente de caráter repulsivo. Os fluidos magnéticos estudados neste trabalho, em que as partículas são dispersas em meio polar, a água, são estabilizados introduzindo uma densidade de cargas na superfície das mesmas. Esta é responsável pelo surgimento de uma dupla camada elétrica cujo comprimento (comprimento de Debye κ^{-1}) determina a intensidade da repulsão eletrostática entre as duplas camadas. Para a obtenção do potencial de repulsão eletrostática, deve-se resolver a equação de Poisson-Boltzmann, que pode ser expressa na sua forma linearizada por:

$$\frac{U_{Elec}}{k_B T} = \frac{\sigma^2 \pi d^2 e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r \kappa^2 R} \exp(\kappa(d - R)), \quad (1.6)$$

em que σ é a densidade superficial de cargas da partículas, $\epsilon_0 \epsilon_r$ é a permissividade dielétrica do solvente e κ^{-1} é o comprimento de Debye, dado por:

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{e^2 \sum_i c_i z_i^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T} \right). \quad (1.7)$$

A densidade superficial de carga é determinada pelo pH da dispersão e a força iônica determina o comprimento de Debye, característico da blindagem do potencial de superfície.

d) Balanço global: potencial de par

A abordagem que comumente é empregada na caracterização e na compreensão da estabilidade de colóides carregados convencionais foi desenvolvida em 1940 por Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek [25–27] (Teoria DLVO). Esta teoria avalia as interações entre duas partículas por meio de um potencial de par, que inclui as interações atrativa de Van der Waals e repulsiva eletrostática:

$$U_T = U_A + U_{Elec}. \quad (1.8)$$

Podemos reproduzir o potencial de interação de par U_T no caso dos ferrofluidos somando o termo de interação dipolar magnética (DLVO estendido). A figura 1.2 apresenta o potencial de par para partículas de ferrita de manganês de diâmetro igual a 9 nm.

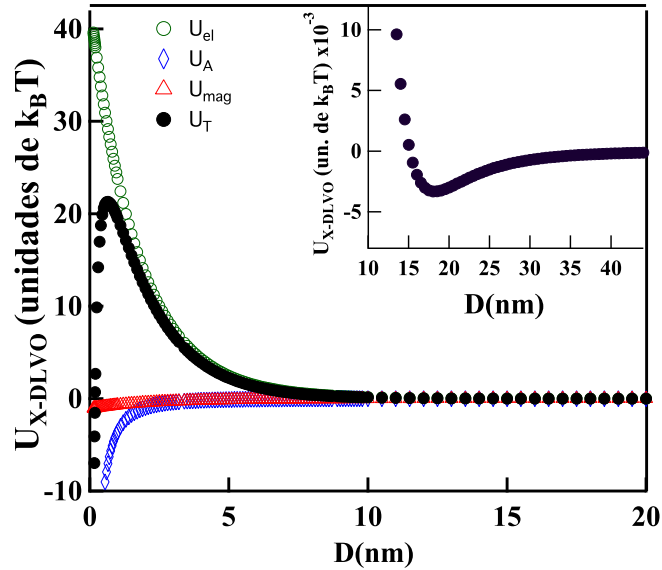


Figura 1.2: Perfil do potencial X-DLVO para um par de nanopartículas de ferritas de manganês de 9 nm. O detalhe da figura representa o mínimo secundário do potencial X-DLVO.

A barreira impede a coagulação do coloide (aglomeração irreversível) no mínimo primário por uma barreira de energia que depende da intensidade da interação eletrostática. A presença do mínimo secundário (ver o detalhe da figura 1.2) está associada ao fenômeno de floculação (aglomeração reversível). A altura da barreira (U_T), assim como a profundidade do mínimo secundário, depende dos parâmetros físico-químicos força iônica e pH.

1.2.2 Síntese de Nanocolóides Magnéticos

O processo de elaboração de um fluido magnético descrito detalhadamente em [28], consiste de três etapas esquematizadas na figura 1.3: a obtenção das nanopartículas (etapa 1), o tratamento químico da superfície (etapa 2) e a peptização no meio líquido (etapa 3).

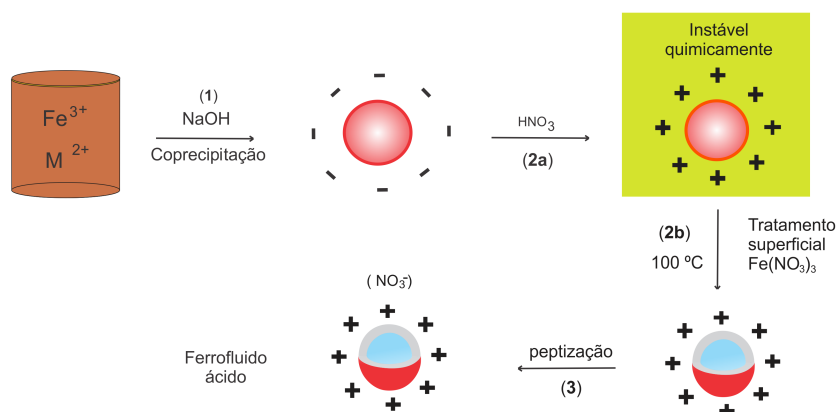


Figura 1.3: Diagrama esquemático de elaboração de um fluido magnético.

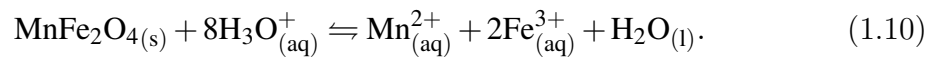
Para a obtenção das nanopartículas estudadas neste trabalho (etapa 1) utilizamos um método baseado em uma reação de policondensação que envolve a coprecipitação de íons metálicos em um meio alcalino. Este método, denominado como do tipo *bottom-up*, produz um precipitado de partículas de diâmetros da ordem de alguns nanômetros e apresenta algumas vantagens essenciais em relação ao método de moagem. Cabe destacar que o monitoramento de alguns parâmetros durante o processo de síntese, tais como velocidade de adição dos reagentes, velocidade de agitação do meio, natureza da base adicionada, tempo e temperatura de preparação, permite controlar a natureza o estado de superfície e o tamanho médio das nanopartículas. De fato, verificou-se em [29] que o pH possui um importante

papel nos processos de nucleação e crescimento cristalino. Então, o tamanho médio cristalino será maior para pHs de síntese mais elevados. No caso específico das ferritas de manganês, estudadas neste trabalho, os tamanhos podem ser controlados entre 3 e 10 nm através de sínteses em bases diferentes, a saber: amônia (NH₃, pH=10), metilamina (CH₃NH₂, pH=12) e hidróxido de sódio (NaOH, pH=14). Esta etapa de coprecipitação (etapa 1 da Figura 1.3) pode ser representada pela equação global:



Ao final da etapa 1, as nanopartículas de um fluido magnético são obtidas na forma de um precipitado, e, devido ao processo de preparação, são carregadas negativamente, de modo que a eletroneutralidade do meio é alcançada pela presença de contra íons positivos. Nesse contexto, faz-se necessária a remoção do excesso de co-íons e contra-íons do meio, processo realizado por meio da lavagem das partículas com água.

Em seguida, o sistema é acidificado com ácido nítrico (HNO₃) 2 mol/L e deixado em repouso por 12 horas, em média (etapa 2a). Após a etapa 2a, as partículas são positivamente carregadas, mas não podem ser dispersas em meio ácido por causa de suas dissoluções. Este processo é favorecido em pH baixo, e pode ser representado genericamente pela equação:



As taxas de dissolução das partículas em meio ácido variam dependendo principalmente do tamanho das mesmas, do pH do meio e da natureza da partícula sintetizada, reflexo das estabilidades termodinâmicas de cada ferrita [30]. Na etapa 2b [31] as nanopartículas são submetidas a um tratamento hidrotérmico com uma solução de nitrato férrico (Fe(NO₃))₃ por aproximadamente 30 minutos a 100°C. Este tratamento térmico enriquece com ferro a superfície das partículas de modo que é necessária a introdução de um modelo núcleo-superfície (*core-shell*) de composição química para levar em conta esta inomogeneidade [28].

Por último temos a etapa 3, responsável pela peptização das nanopartículas no meio líquido. Esta etapa está diretamente relacionada ao tratamento dado à superfície das partículas. Após a etapa 2b, a força iônica é muito grande para permitir a peptização das partículas. Dessa forma, com o intuito de obtermos soluções coloidais estáveis, sucessivas lavagens em uma mistura água/acetona são realizadas para diminuir a força iônica. Após esse procedimento, as nanopartículas do tipo núcleo superfície são dispersas em solução de $\text{pH} \sim 2$. Esse procedimento está ilustrado na figura 1.3, e corresponde à etapa 3.

1.2.3 Produção de nanocolóides concentrados por compressão osmótica

Destaca-se aqui a obtenção de nanocolóides concentrados por compressão osmótica [32–35]. Essa técnica, originalmente proposta por Parsegian et al [33], é um método conveniente que permite um controle eficaz da concentração e a obtenção de nanocolóides altamente concentrados (até 30 %).

Nesse método, a dispersão coloidal é colocada dentro de uma bolsa de diálise, composta por uma membrana semipermeável feita de celulose, fechada nas extremidades com presilhas de polipropileno e inserido dentro de um reservatório. Esse reservatório de banho é considerado infinito e contém um polímero neutro (polietilenoglicol - PEG). A bolsa de diálise permite a passagem de íons e de moléculas de solventes, mas não permite a passagem de partículas por seus poros. No banho de diálise, a pressão osmótica Π do PEG é independente da força iônica e do pH, dependendo somente da fração molar do PEG $\phi_w\%$ (ver figura 1.4).

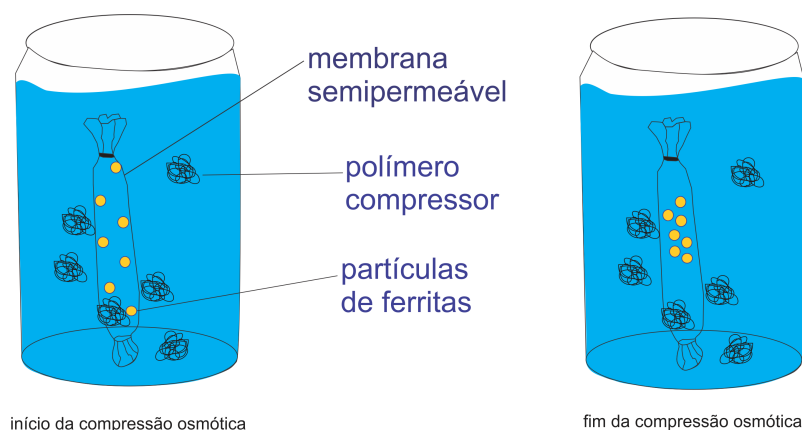


Figura 1.4: Princípio da compressão osmótica. a) início da compressão osmótica. b) final da compressão osmótica.

Em particular neste trabalho, o método de compressão osmótica foi utilizado na amostra Mn4, para a produção de amostras concentradas. Utilizamos o polietilenoglicol (da Fluca, PEG 35000) com uma massa molar de $M_w=35000$ g/mol ou Da. A pressão osmótica do PEG Π é independente da força iônica e do pH. Esta é determinada somente pela fração de massa do PEG ϕ_w . Como as paredes da bolsa de diálise são permeáveis somente para os íons e moléculas de água, o reservatório impõe a sua pressão osmótica para a dispersão coloidal. A membrana de celulose (da Spectra/Por) possui poros de diâmetro 25 \AA e cut-off de 12-14 kDa, muito menor que a massa molar do PEG. A pressão osmótica em kPa, imposta pelo polímero compressor (PEG-35000) pode ser calculada como função da concentração $\phi_w\%$ [36], por:

$$\lg \Pi = a + b \times (\phi_w)^c, \quad (1.11)$$

onde $a = 0.49$, $b = 2.4$ e $c = 0.29$.

Para preparar as nossas amostras de altas frações volumétricas, foram usadas soluções do polímero a 4 e 8%. Em todos os banhos de diálise, o pH foi mantido em 3 e a força iônica foi controlada igual à 10^{-3} mol/L. Para a preparação de cada dispersão, a porção de amostra magnética coloidal preparada a $\phi=3\%$ foi deixada dentro do reservatório durante 3 semanas. Este procedimento garante que o

sistema chegue ao equilíbrio, e que a pressão osmótica dentro da bolsa de diálise seja igual a do reservatório. Para a preparação das amostras mais diluídas, por exemplo 0,4 e 2 %, nós diluímos uma amostra dialisada com uma solução de ácido nítrico (HNO_3 , 10^{-3} mol/L) em água deionizada, para assegurar o controle da força iônica em $\text{pH}=3$.

No final de cada compressão, a fração volumétrica obtida da dispersão é determinada por dosagens químicas usando o modelo núcleo/superfície que será apresentado posteriormente. Para amostras bem viscosas, a concentração molar dos metais foi obtida combinando dosagem e medidas de densidade. Estas amostras foram utilizadas para investigar o papel das interações entre partículas nas propriedades de polarização por intercâmbio (ver capítulo 5).

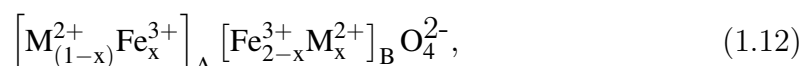
1.3 Propriedades físico-químicas das nanopartículas magnéticas

1.3.1 Estrutura cristalina das ferritas

A estrutura cristalina interna das nanopartículas que constituem os fluidos magnéticos possui um arranjo cristalino do tipo espinélio [37], assim designado por ser análoga a do “mineral espinélio” (MgAl_2O_4). As ferritas têm por fórmula geral MFe_2O_4 , em que M é um cátion metálico; do período do ferro (Mn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , etc.). Essa estrutura é formada por um empacotamento cúbico compacto de 32 átomos de oxigênio, criando 64 interstícios de simetria tetraédrica, que são geralmente designados pela letra A, e 32 interstícios de simetria octaédrica, designados pela letra B. Os cátions ocupam esses interstícios na seguinte proporção: 1/8 dos interstícios tetraédricos e 1/2 octaédricos são preenchidos.

A figura 1.5 ilustra esquematicamente uma estrutura do tipo espinélio com

dois tipos de sítios intersticiais. No que se diz respeito à classificação dos espinélio, estes podem ser classificados como diretos, inversos ou mistos. A fórmula química é insuficiente para representar de forma correta, a distribuição de cátions metálicos. Portanto, utiliza-se a representação cristalográfica:



onde x é o parâmetro de ocupação dos íons metálicos, ainda definido como a fração de sítios tetraédricos ocupados por cátions de Fe^{3+} . Quando todos os íons divalentes estão localizados nos sítios tetraédricos, $x = 0$, o espinélio é chamado de normal ou direto. Quando todos os íons divalentes ocupam os sítios octaédricos, $x=1$, e o espinélio é classificado como inverso. Os espinélios do tipo misto apresentam um parâmetro de ocupação x entre 0 e 1.

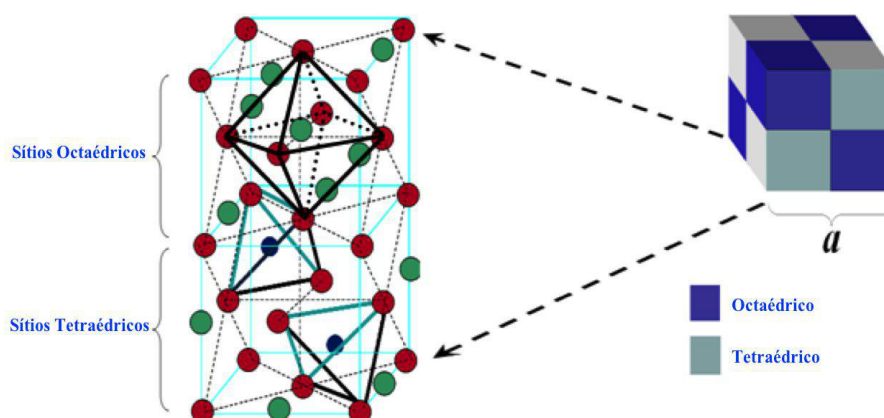


Figura 1.5: Estrutura espinélio com os interstícios de simetria tetraédrica e octaédrica.

1.3.2 Difração de raios X

As características relacionadas ao tamanho e à estrutura cristalina das partículas elaboradas foram determinadas utilizando-se a difração de raios raios XX (método do pó). Num experimento de difração, a periodicidade da rede cristalina induz a existência de feixes difratados (interferência construtiva) em certas direções

do espaço características do arranjo cristalino. A relação entre o ângulo de difração θ , o comprimento de onda λ da radiação e as distâncias interplanares d_{hkl} é dada pela lei de Bragg [38]:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda, \quad (1.13)$$

em que n é a ordem da interferência.

Uma primeira análise consiste em calcular as distâncias interplanares por meio da lei de Bragg (equação 1.13), avaliar a intensidade relativa dos picos de difração e comparar seus valores àqueles das tabelas do Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) (arquivo 01-073-1964). Esse método permite a indexação dos picos característicos associados às famílias de plano (hkl) da estrutura cristalina.

Para estruturas de simetria cúbica como é o caso das ferritas do tipo espinélio, a distância interplanar está relacionada de maneira simples com os índices de Miller, $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$, equação que permite deduzir o parâmetro da malha cúbica, uma vez indexado o difratograma.

A figura 1.6 mostra os difratogramas típicos de algumas das amostras estudadas nesta tese. Esses difratogramas foram obtidos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas, utilizando um comprimento de onda $\lambda = 0,2063$ nm e um passo de $0,05^\circ$. Após a indexação, os valores dos parâmetros de malha foram encontrados em bom acordo com o valor tabelado pelo Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) (arquivo 01-073-1964) para a ferrita de manganês $\langle a \rangle = 0,849$ nm [39], conforme tabela 1.1. A energia de anisotropia varia aproximadamente com a superfície das partículas e o campo de anisotropia é inversamente proporcional ao diâmetro das partículas. Ainda, a partir da largura a meia altura do pico de maior intensidade, e utilizando o formalismo de Scherrer [40] $d_{RX} = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta}$ foi possível determinar o tamanho médio cristalino das nanopartículas (ver tabela 1.1).

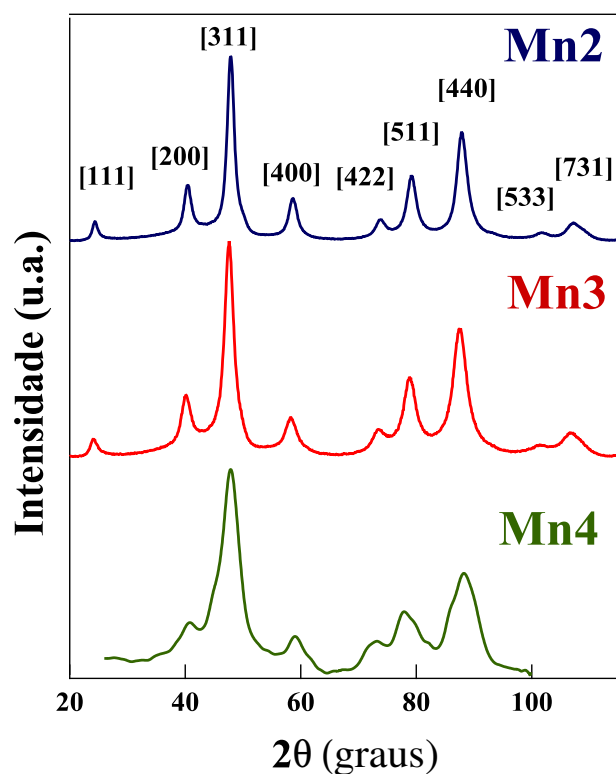


Figura 1.6: Difractogramas de raios X síncrotron obtidos para amostras constituídas de ferrita de manganês. A intensidade do feixe difratado é representada em função do ângulo, 2θ , em graus $\lambda = 0,2063$ nm.

Em que β é a largura a meia altura do pico de maior intensidade k é uma constante de proporcionalidade que depende da forma das partículas (0,9 para partículas esféricas). No caso das nanopartículas estudadas aqui, estas possuem forma aproximadamente esférica, conforme veremos em seguida, portanto, utilizamos o valor de 0,9 para a constante de proporcionalidade k .

1.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Uma das técnicas experimentais que permite identificar a morfologia das nanopartículas magnéticas é a microscopia eletrônica de transmissão (TEM). As

imagens de TEM foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM-100 CX II. Já as imagens em modo de alta resolução foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico JEOL JEM-2010. Ambas as medidas foram realizadas na Université Pierre et Marie Curie, em Paris na França.

A figura 1.7 apresenta uma imagem típica de TEM das nossas nanopartículas. Elas são aproximadamente esféricas e, de fato, apresentam certa polidispersão em tamanho.

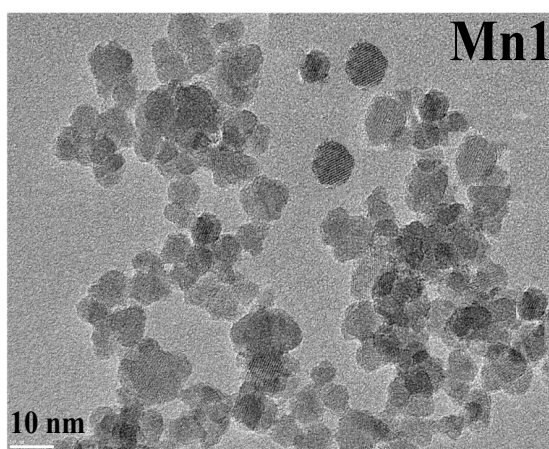


Figura 1.7: a) Imagem de micrografia para a amostra Mn1.

As figuras 1.8 a) e b) apresentam imagens em alta resolução de uma nanopartícula única para as amostras Mn1 e Mn4 respectivamente.

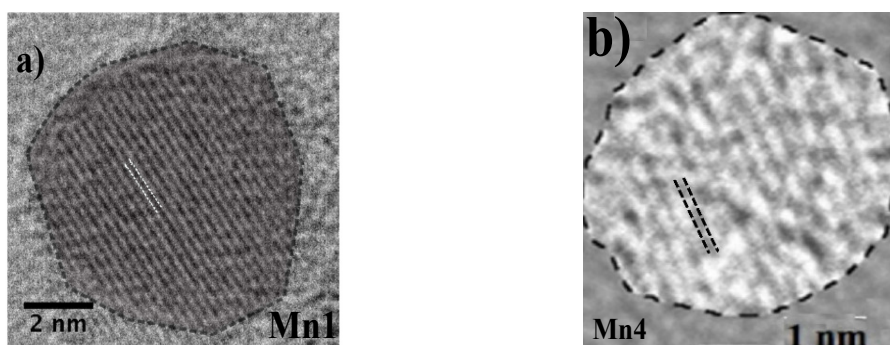


Figura 1.8: a) imagem típica em alta resolução de uma partícula única de $\sim 7,0$ nm para a amostra Mn1. b) imagem típica em alta resolução de uma partícula única de $\sim 4,5$ nm para a amostra Mn4.

Essas imagens mostram um conjunto de planos reticulares. A distância interplanar é da ordem de $2,55 \text{ \AA}$ para ambas amostras, correspondentes aos índices de Miller $(3\ 1\ 1)$, em bom acordo com o arquivo de dados 01-073-1964 (JCPDS). As distribuições em tamanho foram determinadas em um trabalho precedente [41], calculando-se o perímetro de aproximadamente 500 nanopartículas, escolhidas em diferentes micrografias da mesma amostra. A Figura 1.9 apresenta os histogramas de tamanho correspondentes às amostras à base de ferrita de manganês estudadas nesta tese. Esse processamento é efetuado com o auxílio de um “software” de análise semi automática de imagens.

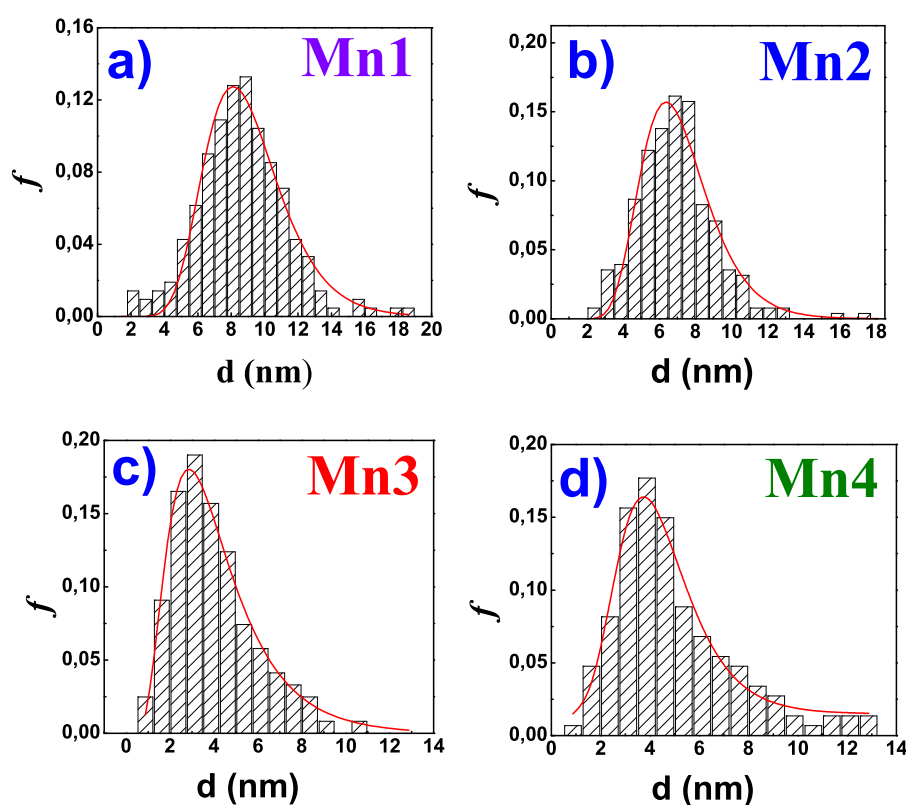


Figura 1.9: Histograma normalizado da distribuição de tamanhos das nanopartículas deduzidas a partir de medidas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM). a) histograma para amostra Mn1. b) histograma para amostra Mn2. c) histograma para amostra Mn3. d) histograma para amostra Mn4.

A função que melhor ajusta o histograma é uma distribuição do tipo log-normal, dada pela expressão:

$$P(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi s d}} \exp \left[-\frac{1}{2s^2} \left(\ln \frac{d}{d_0} \right)^2 \right], \quad (1.14)$$

onde d_0 é o diâmetro característico ($\ln d_0 = \langle \ln d \rangle$) e s é a largura característica da distribuição relacionada com a polidispersão. O diâmetro mais provável associado a esta distribuição é dado por $d_{mp} = d_0 \exp(-s^2)$ e o diâmetro médio $\langle d \rangle = d_0 \exp(\frac{s^2}{2})$. De modo geral, essa análise mostra que a polidispersão em tamanhos das nanopartículas é tipicamente da ordem de 0,3.

A tabela 1.1 apresenta as características estruturais das nanopartículas deduzidas das análises de difração de raio-X e microscopia eletrônica.

Tabela 1.1: d_{RX} : diâmetro cristalino calculado a partir da fórmula de Scherrer, $\langle a \rangle$: parâmetro de malha encontrado a partir do difratograma, d_0 : diâmetro característico determinado por TEM, s_d : índice de polidispersão associado a uma distribuição do tipo log-normal.

Amostra	d_{RX} (nm)	$\langle a \rangle$ (nm)	d_0 (nm)	s_d
Mn1	9,0	0,840	8,0	0,25
Mn2	7,4	0,838	6,4	0,27
Mn3	4,2	0,833	3,3	0,3
Mn4	3,3	0,837	2,8	0,3
Mn7	10,8	0,845	-	-
Mn7d	8,0	0,834	-	-

O diâmetro característico d_0 e o índice de polidispersão s_d da distribuição log-normal de tamanhos podem ser relacionados ao diâmetro de raio X pela relação $d_{RX} = d_0 \exp(2,5s^2)$ [42].

1.3.4 Modelo núcleo-superfície de composição química

As nanopartículas sintetizadas são dispersas em meio ácido graças a uma estratégia “núcleo superfície” que permite protegê-las da dissolução em baixo pH. O método utilizado que descrevemos etapas 2a e 2b da síntese (ver figura 1.3) induz um enriquecimento com ferro na superfície dessas, dificultando o acesso às propriedades individuais. Um modelo que leva em conta um núcleo de ferrita estequiométrica (MnFe_2O_4) envolvido por uma camada superficial de maguemita, permite avaliar de forma satisfatória a fração volumétrica em material magnético.

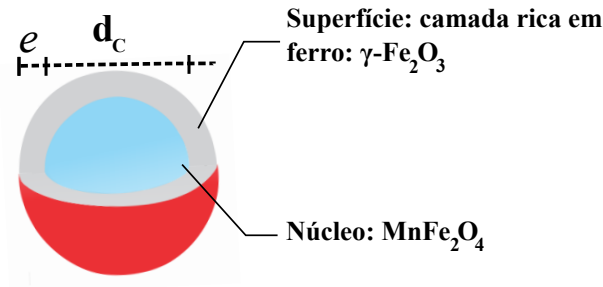


Figura 1.10: Modelo “núcleo-superfície” de composição química: e é a espessura da camada superficial e d_c é o diâmetro do núcleo da ferrita estequiométrica de modo que $d_p = d_c + 2e$

Nesse contexto, a fração volumétrica de nanopartículas magnéticas é dada por $\phi_P = \phi_C + \phi_S$, onde

$$\phi_C = [\text{Mn}^{2+}] V_M^c \quad (1.15)$$

$$\phi_S = \left[\frac{1}{2} ([\text{Fe}^{3+}] - 2[\text{Mn}^{2+}]) \right] V_M^s, \quad (1.16)$$

ϕ_C sendo a fração volumétrica do núcleo, proporcional à concentração do metal divalente $[\text{Mn}^{2+}]$ e ϕ_S a fração volumétrica da camada superficial, proporcional à concentração de ferro fora do núcleo de ferrita $[\frac{1}{2} ([\text{Fe}^{3+}] - 2[\text{Mn}^{2+}])]$. Os coeficientes de proporcionalidade são os volumes molares V_M^c e V_M^s , associados a

cada material. O volume molar do material do núcleo é o volume molar da ferrita de manganês. No caso da camada superficial a maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) tem densidade média igual a 5g/cm^3 , massa molar equivalente $\sim 160\text{ g/mol}$ e volume molar $\sim 32\text{ cm}^3/\text{mol}$.

A tabela 1.2 apresenta os valores encontrados da fração molar em metal divalente $\chi_M = \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Mn}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}]}$, do tamanho cristalino dos grãos d_{RX} , da fração em volume de maguemita na superfície ϕ_S/ϕ_P e da espessura da camada superficial (e).

Tabela 1.2: Características das nanopartículas do tipo núcleo/superfície de $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. χ_M é a fração molar de metal divalente, d_{RX} é o tamanho cristalino das nanopartículas, ϕ_S/ϕ_P é a fração em volume de maguemita na superfície, e é a espessura da camada superficial e e/r é a razão entre a espessura de maguemita e o raio da nanopartícula.

Amostra	χ_M	d_{RX} (nm)	ϕ_S/ϕ_P	e (nm)	e/r
Mn1	0,25	9,0	0,25	0,47	0,10
Mn2	0,25	7,4	0,25	0,39	0,11
Mn3	0,15	4,2	0,56	0,54	0,25
Mn4	0,15	3,3	0,56	0,42	0,25
Mn7	0,33	10,8	-	-	-
Mn7d	0,25	8,0	0,25	0,41	0,11

Para o conjunto de amostras de Mn1 a Mn4, o tempo de tratamento superficial com nitrato férrico (etapa 2b da síntese) foi de aproximadamente 30 minutos. Verificamos que o enriquecimento em ferro é mais pronunciado para as menores partículas já que a proporção de maguemita passa de um valor de $\sim 56\%$ no caso das nanopartículas pequenas (Mn3 e Mn4) para $\sim 25\%$ nas

maiores (Mn1 e Mn2). No caso de ϕ_S/ϕ_P , esta proporção é maior para as amostras menores, indicando um aumento da fração da camada superficial; este efeito pode ser melhor verificado quando normalizamos a espessura da camada superficial da nanopartícula pelo raio desta. Para uma melhor investigação do efeito do tratamento hidrotérmico de superfície, elaboramos as amostras Mn7, sem tratamento, e Mn7d, com tratamento de 2 horas.

1.3.5 Estrutura local do núcleo de ferrita de manganês

As propriedades magnéticas estão estritamente relacionadas com a distribuição dos íons metálicos nos sítios intersticiais dos nanocristais de ferrita. A ferrita de manganês na sua forma de material maciço cristaliza numa estrutura espinélio mista com grau de inversão de 0,2. Vários trabalhos apresentam este grau de ocupação para a estrutura ideal, onde 20 % dos íons de Mn^{2+} estão localizados em sítios octaédricos [43–45]. Há também vários trabalhos na literatura que evidenciam as modificações da distribuição catiônica em nanopartículas de ferrita de manganês. Carta *et al* mostraram que nanopartículas incorporadas em uma matriz aerogel de sílica, quando submetidas a temperaturas de calcinação entre 750 e 900 °C, apresentam uma distribuição caracterizada por $x=0,2$. Ao contrário, nanopartículas obtidas por coprecipitação hidrotérmica têm alto grau de inversão com $x=0,7$, atribuído a uma oxidação parcial de Mn^{2+} para Mn^{3+} [46] provavelmente devido às condições de síntese.

Portanto, o outro aspecto observado nestes materiais é a mudança no estado de oxidação do íon manganês. Diferentes técnicas tais como x-ray absorption near-edge spectroscopy (XANES) e extended x-ray absorption fine-structure spectroscopy (EXAFS), foram utilizadas para investigar o estado de oxidação do manganês em nanopartículas de ferritas desse elemento [45, 47]. Denecke *et al* mostraram a presença de íon manganês trivalente em nanopartículas precipitadas de $MnFe_2O_4$, e manifestações do efeito Jahn-Teller associadas ao íon Mn^{3+} em sítios octaédricos.

Mais particularmente nas nanopartículas investigadas neste trabalho, vale ressaltar um recente trabalho [48] efetuado com as amostras Mn7 e Mn7d. Este investigou o estado de oxidação do íon manganês analisando a região de XANES do espectro de absorção de raios x na borda K do Mn. A figura 1.11 apresenta o resultado desse estudo. Observa-se que logo após a síntese das nanopartículas, o estado de oxidação médio dos íons de manganês é 3+, diferentemente do encontrado para a ferrita em seu estado maciço, Mn^{2+} .

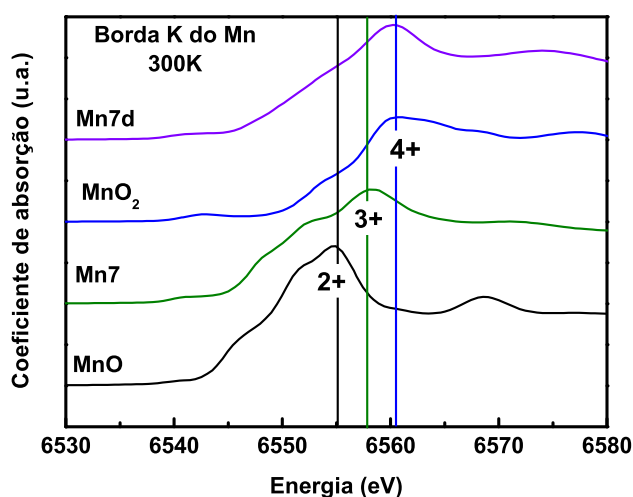


Figura 1.11: Espectro de absorção de raios X da região de XANES na borda do manganês das amostras de nanopartículas e dos óxidos padrões.

De fato, a borda de absorção relativa às partículas está exatamente no meio entre a borda de absorção relativa à MnO (estado de oxidação 2+) e aquela de MnO₂ (estado de oxidação 4+). Simultaneamente, o espectro das nanopartículas da amostra Mn7 apresenta um ombro em torno de 6552 eV atribuído ao efeito Jahn-Teller do íon Mn^{3+} em sítios octaédricos. Na amostra Mn7d, obtida após 2h de um tratamento hidrotérmico da superfície, a posição da borda de absorção coincide com aquela relativa à MnO₂. Isto indica que este tratamento induziu a oxidação do íon de manganês, de 3+ para 4+. Observa-se, nesse caso, que o ombro no salto de absorção

não está mais presente já que nesta configuração eletrônica não ocorre distorções Jahn-Teller.

1.4 Propriedades magnéticas dos ferrofluidos

As partículas de ferrita que compõem os ferrofluidos aqui investigados possuem dimensões nanométricas inferiores às dimensões típicas das paredes de Bloch e, portanto, podem ser consideradas monodomínios magnéticos. Então a cada partícula associa-se um momento magnético.

1.4.1 Superparamagnetismo de Néel

Nestas partículas, existe uma barreira de energia de anisotropia E_a que bloqueia o momento na direção de fácil magnetização. Devido à dimensão das partículas, a energia de anisotropia (E_a) é tão pequena que pode ser comparada à energia térmica $k_B T$. Neste caso, a probabilidade da passagem dos spins de uma direção de fácil magnetização a outra não é mais nula, em outras palavras, o sistema de spins vai relaxar com um certo período de tempo τ entre as direções de fácil magnetização. Este tempo de relaxação, [49] introduzido por Néel em 1949, é definido como sendo o tempo médio para reverter o momento magnético de um estado de equilíbrio até outro. O tempo de relaxação τ é determinado por uma frequência de saltos τ_0 da ordem de 10^{-9}s^{-1} , e por um fator de Boltzmann, de tal maneira que $\tau_N = \tau_0 \exp(\frac{KV}{k_B T})$ [50].

A caracterização dos fenômenos magnéticos depende do tempo de medida. Se a partícula é observada durante um tempo muito curto comparado com τ , o momento magnético não flutua e o estado magnético é congelado (momento bloqueado). Para tempos de observação maiores que o tempo característico de relaxação, as propriedades magnéticas resultam de uma média. A partícula se comporta como uma entidade paramagnética, mas associada a um momento

magnético gigante igual ao da partícula: é o superparamagnetismo.

1.4.2 Rotação mecânica das partículas em coloides magnéticos

Quando dispersos em um líquido carreador, as nanopartículas magnéticas apresentam graus adicionais de liberdade. Estes estão associados à rotação mecânica e conduzem a um segundo mecanismo de rotação do momento magnético: a rotação *Browniana*. Este processo é caracterizado por um tempo de relaxação [51] τ_B dado por $\tau_B = 3\eta V_H/k_B T$ em que η é a viscosidade do líquido portador na temperatura T e V_H é o volume hidrodinâmico da partícula. O tempo de rotação da partícula na água é da ordem de 10^{-6} s [52]. Quando $E_A/k_B T \gg 1$, o momento é preso na direção de fácil magnetização e gira graças à rotação mecânica da partícula. O processo de relaxação associado é do tipo *Browniano*. Por outro lado, quando $E_A/k_B T \approx 1$, a rotação do momento magnético é independente do movimento mecânico da partícula; esse é o mecanismo de relaxação de Néel. Esses dois mecanismos de relaxação podem ser concomitantes em um fluido magnético. O processo predominante corresponde àquele associado ao tempo de relaxação mais curto. Por outro lado, as partículas menores relaxam por um processo de Néel enquanto as maiores relaxam brownianamente, ou seja, o processo de relaxação depende do tamanho das nanopartículas. Pode-se calcular o diâmetro limite D_S (diâmetro de Shliomis) [53] a baixo do qual, a relaxação é do tipo Néel. Para partículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, esse diâmetro é de 5,9 nm. Como consequência, a resposta de um fluido magnético a um campo aplicado é sempre paramagnética, com uma curva de magnetização sem remanência do tipo *Langevin* [54]. Como o momento magnético das partículas é tipicamente da ordem de 10^4 magnetons de Bohr (μ_B), este paramagnetismo é chamado de gigante.

1.4.3 Modelo de Langevin para magnetização

Na temperatura ambiente e na ausência de campo magnético, os momentos magnéticos das partículas estão orientados de maneira aleatória e a magnetização total do fluido é nula. Ao contrário, em presença de campo cria-se uma direção privilegiada para a orientação dos momentos e o fluido adquire uma magnetização. Devido à competição entre as energias térmica e magnética, a direção de cada momento oscila em torno do campo em um cone de “flutuação”. Com o aumento do campo, o ângulo do cone diminui e para valores altos de campo, obtém-se a saturação da magnetização do fluido magnético M_s , cada momento sendo então paralelo ao campo aplicado. Se o campo é anulado, não há histerese e a magnetização global relaxa para um valor nulo, uma vez que os momentos magnéticos das partículas estão novamente orientados aleatoriamente devido a agitação térmica. O comportamento da magnetização é, portanto reversível e o fluido apresenta sempre um paramagnetismo gigante.

Vamos considerar aqui um modelo simplificado, válido a temperatura ambiente para soluções diluídas de ferrofluidos onde as interações dipolares magnéticas interpartículas são desprezíveis [2]. As partículas são monodomínios magnéticos, de forma esférica, de diâmetro d idêntico e possuem um momento magnético $\vec{\mu}$ de módulo $m_s V$ em que m_s é a magnetização de saturação da partícula e $V = \frac{\pi d^3}{6}$.

A distribuição de orientação dos momentos μ resulta da competição entre a energia térmica $k_B T$ e a energia magnética $E_{mag} = -\mu_0 \vec{\mu} \cdot \vec{H}$. No caso de um sistema monodisperso, esta é dada, no equilíbrio termodinâmico, por uma distribuição de Boltzmann do tipo [55]:

$$\frac{\langle M \rangle}{M_s} = \frac{\int \frac{\mu_0 \mu H}{k_B T} \exp\left(\frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}\right) d\Omega}{\int \exp\left(\frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}\right) d\Omega} \quad (1.17)$$

em que $d\Omega$ é o ângulo sólido. Portanto, a magnetização de uma solução coloidal de fração volumétrica ϕ é dada por:

$$\mathbf{M} = M_s L_1(\xi), \quad (1.18)$$

sendo $M_S = m_S\phi$, $\xi = \frac{\mu_0\mu H}{k_B T}$ o parâmetro de Langevin e $L_1(\xi) = \coth\xi - \frac{1}{\xi}$ a primeira função de Langevin. Todavia, este modelo não é suficiente para interpretar o comportamento magnético observado experimentalmente para os Fluidos Magnéticos, pois a polidispersão modifica a descrição simples de Langevin. Esta deve ser levada em conta utilizando a função de distribuição em tamanho $P(d)$ do tipo log-normal [56]. A magnetização da solução coloidal magnética de fração volumétrica ϕ é então a soma ponderada das diversas contribuições de cada partícula de tamanho d e escreve-se:

$$\frac{M}{m_S\phi} = \frac{\int d^3 L_1[\xi(d,s)]P(d)dd}{\int d^3 P(d)dd}. \quad (1.19)$$

1.4.4 Curva de Langevin a 300 K - Distribuição em Tamanho

A Figura 1.12 apresenta um exemplo típico de curvas de magnetização para as amostras aqui investigadas. Os traços contínuos representam o ajuste dos pontos experimentais utilizando o modelo de Langevin, utilizando a equação 1.19.

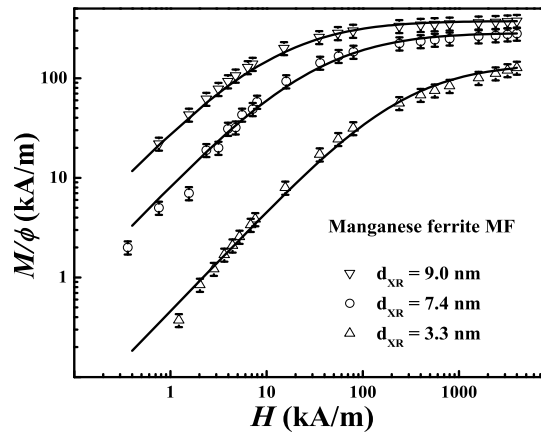


Figura 1.12: Curvas de magnetização típicas para amostras à base de ferrita de manganês (representação log-log) [57]. O traço contínuo representa o melhor ajuste dos pontos experimentais.

Os parâmetros da distribuição em tamanhos obtidos dos ajustes são apresentados na tabela 1.3.

Tabela 1.3: Características das amostras: em que d_{RX} é o diâmetro determinado por difração de raios X, d_{mag} , s_d e $m_s/300$ K são os parâmetros obtidos pelo ajuste da magnetização a 300 K deduzidos de [57], em que d_0 é o diâmetro característico, s_d é a largura da distribuição log normal e m_s é a magnetização de saturação à 300 K.

Amostra	d_{RX} (nm)	d_{mag}	s_d (nm)	m_s (kA/m) 300K
Mn1	9,0	7,0	0,40	375
Mn2	7,4	5,0	0,42	285
Mn3	4,2	3,6	0,45	250
Mn4	3,3	2,8	0,40	130

Capítulo 2

Técnicas Experimentais

2.1 Introdução

Neste capítulo faremos uma breve descrição das principais técnicas experimentais utilizadas neste trabalho. Na primeira parte apresentamos as técnicas convencionais de medidas de magnetização (com magnetômetros convencionais do tipo SQUID e VSM) em função da temperatura e do campo magnético aplicado. Em seguida apresentamos medidas em campos magnéticos de altíssimas intensidades (52T). Além das técnicas de magnetometria, descrevemos a técnica de espectroscopia Mössbauer que permite investigar a estrutura a nível local dos materiais estudados.

2.2 Técnicas experimentais

2.2.1 Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM)

O VSM (do inglês, Vibrating Sample Magnetometer), é um instrumento utilizado para efetuar medidas de magnetização, e foi desenvolvido em 1955 por Simon Foner [58]. Nessa técnica o momento magnético é obtido a partir de medidas

de fluxos, obtidas movendo-se a amostra ao longo do eixo que passa pelo centro de espiras ou bobinas. Essa amostra é, então, sujeita a uma vibração senoidal de modo a produzir um campo magnético que induz uma tensão em bobinas localizadas próximas à amostra (ver esquema 2.1).

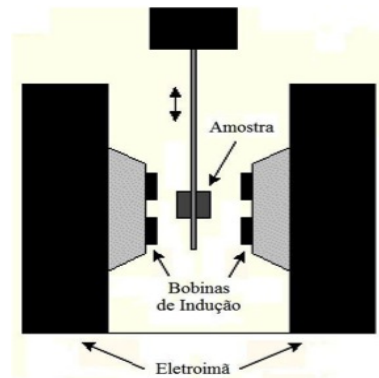


Figura 2.1: Esquema de montagem de magnetômetro do tipo VSM, com a amostra vibrando na direção vertical, entre as bobinas de indução, em presença de um campo magnético gerado por um eletroímã mais externo ao conjunto.

A tensão induzida nessas bobinas é proporcional ao momento magnético da amostra, mas não depende da intensidade do campo magnético externo aplicado. Ainda neste aparato, a oscilação possui uma amplitude da ordem de 2 mm e uma frequência de 40 Hz, e o sistema é capaz de detectar mudanças na magnetização da ordem de 10^{-9} A.m², equivalente a 10^{-6} emu.

2.2.2 Magnetômetro do tipo SQUID

O SQUID (do inglês, Superconducting Quantum Interference Device) é também um tipo de magnetômetro. É sensível a pequenas variações de fluxo magnético, da ordem de (10^{-9} emu) pequeno suficiente, por exemplo, para medir o campo magnético em organismos vivos. O princípio de operação do SQUID é baseado no efeito Josephson e na quantização do fluxo magnético em um circuito

supercondutor fechado [59].

Experimentalmente, o efeito Josephson se caracteriza por uma corrente crítica, abaixo da qual uma barreira de potencial, ou junção, é supercondutora. No estado supercondutor o circuito apresenta resistência nula, conseqüentemente, mesmo quando polarizado por uma corrente elétrica a tensão verificada nos seus terminais é nula. Para um valor de corrente superior a corrente crítica, a junção transita para o estado normal, e passamos a detectar um nível de tensão não nulo.

Para a montagem deste dispositivo, o SQUID é ligado ao sistema de detecção da montagem, um transdutor de fluxo magnético-voltagem extremamente sensível, formado por um material supercondutor. De fato, esses são anéis supercondutores que apresentam propriedades únicas. Eles são capazes de absorver quantidades discretas de fluxo magnético, relativas ao fluxo quântico $\Phi_0 = 2,07 \times 10^{-15} \text{ Tm}^2$.

Esses anéis são interrompidos por juntas isolantes de espessura fina, chamadas junções Josephsons, que são as partes principais do SQUID. Mesmo sendo constituídas de material isolante, estas permitem, a partir de um certo valor de corrente, a passagem de uma supracorrente entre os anéis supercondutores por meio de um efeito túnel. A estas correntes são associados múltiplos do fluxo quântico, $n\Phi_0$ onde n é um número inteiro. A figura 2.2 apresenta o esquema de um magnetômetro tipo SQUID.

Na montagem esquematizada na figura 2.2, uma bobina (RF) induz um campo magnético de radiofrequência (tipicamente da ordem do MHz) sobre o anel supercondutor que absorve o campo magnético proveniente da amostra. A amostra, por sua vez, está localizada na extremidade de uma haste inserida entre as bobinas supercondutoras, que podem gerar campos magnéticos estáticos e uniformes de até aproximadamente 10^4 kA/m .

O deslocamento vertical da amostra, dentro da bobina detectora, produz um fluxo magnético que aumenta à medida que o campo aplicado alinha os momentos magnéticos das partículas.

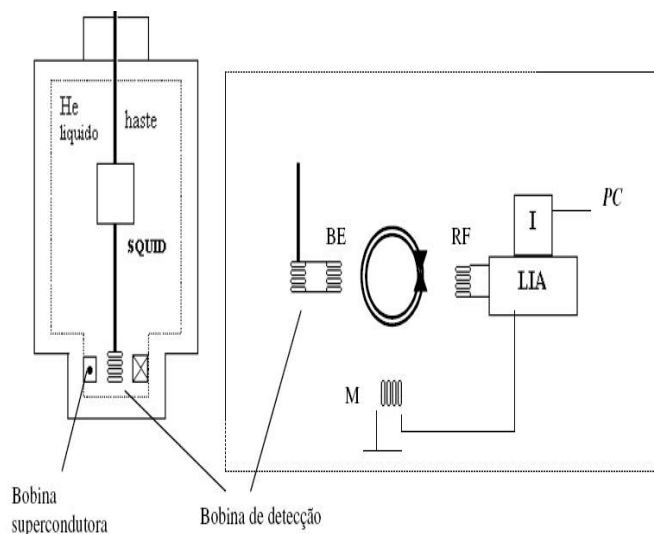


Figura 2.2: Esquema de um magnetômetro do tipo SQUID-RF

Uma corrente elétrica é então induzida na bobina detectora, que transfere o campo magnético produzido pela amostra para um anel do SQUID através da bobina de entrada (BE). Uma bobina de modulação (M) ligada a um amplificador (“Lock-in amplifier - LIA”) permite incorporar uma detecção síncrona e de retro-alimentação. O fluxo magnético induzido nos anéis SQUID é então amplificado, integrado em um integrador de sinal (I) e a magnetização da amostra assim como os valores correspondentes de campo magnético aplicado e temperatura são armazenados em um computador (PC).

2.2.3 Campos magnéticos intensos

O campo magnético intenso é uma importante ferramenta para investigação de propriedades de materiais em escala macroscópica e microscópica em diversas áreas de pesquisas bem como para inovações industriais [60,61].

Entre essas propriedades, destacam-se as curvas de histerese magnética, a determinação do campo de anisotropia, estudo das transições de magnetização induzidas pelo campo, e outras. No presente trabalho utilizamos campos magnéticos

intensos para explorar a contribuição total da magnetização em campos pulsados de até 52 T em baixas temperaturas. No que se diz respeito ao caráter temporal, a geração de campos magnéticos intensos pode ser de dois tipos: o campo pulsado e o campo contínuo. O campo contínuo máximo que se pode atingir atualmente é de 45 T, obtido em 2003 a partir de bobinas híbridas no Laboratório Nacional de Campo Magnético (NHMFL) em Tallahassee nos Estados Unidos [62]. Geralmente o que se tem neste tipo de sistema é a junção entre duas bobinas, uma bobina resistiva ou genericamente bobina de Bitter e uma supercondutora que somadas podem alcançar até no máximo 45 T.

Entretanto, para poder, por exemplo, investigar materiais com forte anisotropia magnética e alta coercitividade, são necessários campos com intensidades ainda maiores. Existem algumas limitações para aumentar o campo magnético nesse tipo de bobinas. No caso das bobinas resistivas, estas requerem alta potência para dissipar o calor produzido por efeito Joule. Por outro lado, no caso das bobinas supercondutoras o problema reside na forma na qual a densidade máxima de corrente é considerada e o campo crítico acima do qual a supercondutividade é destruída nas bobinas supercondutoras.

Neste contexto, uma solução para este caso é a utilização de campos magnéticos pulsados. A partir da utilização de campos magnéticos pulsados, é possível criar campos magnéticos da ordem do milisegundo. Com pulsos de curta se reduzir consideravelmente o tempo de passagem da corrente no condutor, o que resolve a limitação da dissipação térmica dos campos contínuos.

2.2.4 Infraestrutura disponível para pesquisas em campos magnéticos intensos

São poucas as instalações disponíveis no mundo com infraestrutura para o fornecimento de campos magnéticos intensos. As principais instalações que permitem a obtenção de campo magnético contínuo são citadas abaixo:

- Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses (LNCMI) localizado em Grenoble na França;
- High Magnetic Field Laboratory (HFML) localizado em Nijmegen na Holanda;
- National High Magnetic Field Laboratory (NHMFL) localizado em Tallahassee nos Estados Unidos; e
- High Magnetic Field Station localized em Sakura no Japão.

As principais instalações que permitem a obtenção de campo magnético pulsados são citadas abaixo:

- Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses (LNCMI) localizado em Toulouse na França;
- Hochfeld-Magnetlabor Dresden (HLD) localizado em Dresden na Alemanha; e
- High Magnetic Field Laboratory (NHMFL) localizado em Los Alamos nos Estados Unidos.

Mais especificamente, a tecnologia de campos pulsados é subdividida em: campos não destrutivos, campos destrutivos e os campos explodidos. Para os dois primeiros, é possível alcançar campos da ordem de 90 T. A intensidade de campo magnético pulsado mais alta obtida até os dias atuais, sem destruição da bobina, que consta na literatura é de 100.75 T no NHMFL.

Os métodos destrutivos como por exemplo o fluxo de compressão explosivo fornece campos acima de 1000 T. O limite desta técnica é a velocidade de descarga dos capacitores e dos indutores do gerador do circuito. Os campos magnéticos pulsados não destrutivos representam atualmente a única técnica de geração de campos magnéticos mais intensos compatível com experiências em alta pressão.

2.2.5 Laboratório Nacional de Campos Magnéticos Intensos-Toulouse

O Laboratório Nacional de Campos Magnéticos Intensos é um laboratório Francês destinado à realização de medidas em campos magnéticos intensos contínuos e pulsados. Algumas medidas são realizadas em Grenoble no LMCI-G, notadamente as medidas em campo contínuo, enquanto que as medidas em campos pulsados são realizadas em Toulouse no LNCMI-T.

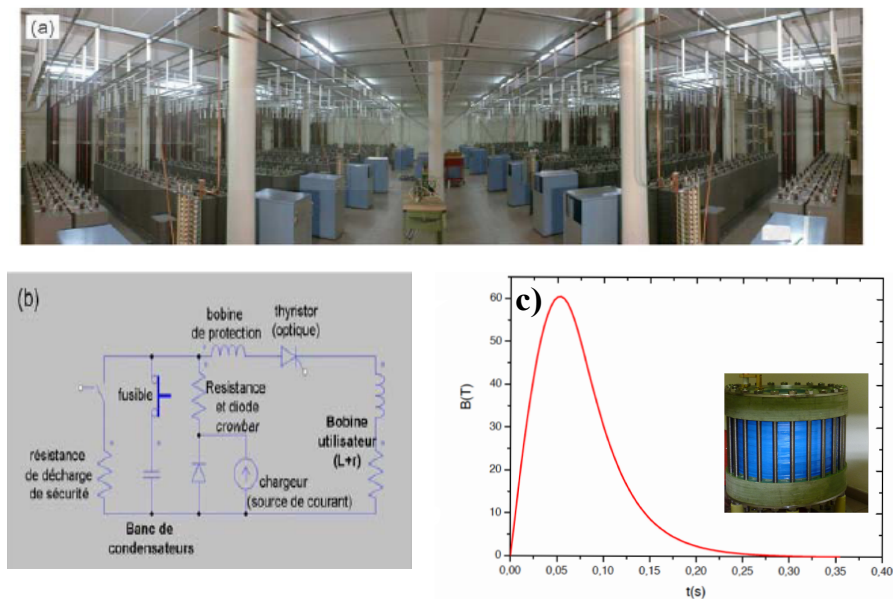


Figura 2.3: a) vista panorâmica do gerador 14 MJ do LNCMI-T. b) Esquema do princípio do gerador no LNCMI-T c) Perfil de um impulso de 60 T. Encarte: Bobina de 3MJ com resfriamento rápido.

Neste trabalho as medidas foram realizadas em campos magnéticos intensos pulsados no LNCMI-T. Esse laboratório está equipado com um banco de condensadores de 14 MJ. O gerador é constituído de 10 módulos com 60 condensadores cada um e pode ser carregado até 24 kV. O objetivo é maximizar a duração do campo e o espaço disponível para os dispositivos de medidas. Um controlador digital controla precisamente o pulso de campo magnético gerado a partir da ativação dos tiristores. A energia armazenada nos condensadores é então transferida para a bobina. O impulso da corrente cria um campo no núcleo da solenóide e é proporcional à tensão

de carga do banco de condensadores.

2.2.6 Bobinas

As bobinas utilizadas para essas medidas são de cobre (60%)/inox(40%), elas são fabricadas no próprio laboratório e conectadas ao gerador. Os fios usados para construir a bobina são à base de cobre. Para otimizar os pulsos magnéticos é preciso encontrar um equilíbrio entre a alta resistividade mecânica, necessária para conter forças de propriedades ópticas induzidas pelo campo magnético, e uma boa condutividade elétrica para evitar perdas.

A bobina é mergulhada diretamente em um banho de nitrogênio líquido. A limitação elástica do cobre é então multiplicada por dois e a sua resistência elétrica diminui de um fator 7. Enquanto um pulso está sendo realizado, a temperatura da bobina passa de 77 K a uma temperatura próxima da temperatura ambiente. Este efeito varia em $\propto I^2 \propto B^2$, o que é uma das causas que limitam o valor do campo máximo atingível, pois os materiais que compõem as bobinas não resistem a temperaturas superiores à 400 K. Uma outra limitação que vem da pressão magnética está relacionada à existência da força de Lorentz que é igualmente $\propto B^2$ e tende a fazer com que a bobina se exploda.

Após a realização do pulso, deve se esperar o resfriamento da bobina. A fim de diminuir o tempo de espera necessário entre dois tiros, que é geralmente de 4 horas, pode-se bombear o banho de nitrogênio. Um sistema desenvolvido no laboratório permite igualmente de acelerar o resfriamento. Fendas que são colocadas dentro da bobina permitem que o nitrogênio circule, o que garante às bobinas um resfriamento rápido passando de 4 horas para aproximadamente 1 hora e meia.

Para calcular o campo magnético, utiliza-se a medida da tensão induzida de uma pequena bobina pickup situada perto da amostra. O campo magnético induz na bobina pickup uma diferença de potencial igual à força eletromotriz:

$$e = \frac{d\phi}{dt} = S \frac{dB}{dt} + B \frac{dS}{dt}, \quad (2.1)$$

em que e é a força eletromotriz em volt e S é a secção da bobina pickup em m^2 . Sendo a secção da bobina pickup constante a equação acima se reduz a:

$$e = \frac{d\phi}{dt} = S \frac{dB}{dt}. \quad (2.2)$$

Medindo esta diferença de potencial na bobina pick-up e integrando em t , definido como sendo o tempo, nós obtemos o perfil de $B(t)$. Este é calibrado no LNCMI-T via amostra conhecida. A magnetização no LNCMI-T é determinada via integração dM/dt e é calibrada utilizando a mesma amostra a partir de medidas de magnetometria realizadas em um aparelho, como por exemplo o SQUID ou VSM em campos menos fortes. A calibração é data então a partir de um fator de calibração, conforme equação 2.3.

$$C_{mag}.U_{total} = V \frac{dM}{dt}. \quad (2.3)$$

2.2.7 Criogenia

Conforme dito anteriormente, afim de se obter uma melhor condutividade elétrica do cobre em baixas temperaturas, e para beneficiarmos de uma margem maior de resfriamento durante o tiro, as bobinas são imersas em nitrogênio líquido. Neste trabalho nos interessam mais especificamente efeitos em baixímas temperaturas. Para isto nós utilizamos um criostato de hélio em inox especialmente construído para o ambiente do campo pulsado. Foi possível, então, realizar medidas entre 1.5 e 300K. O diâmetro interno do criostato é de 20.6 mm. A figura 2.4 mostra o porta amostras disponível no LNCMI-T. Devido ao reduzido tamanho do porta amostra, há dificuldade em se colocar líquidos, portanto nossas medidas foram realizadas com amostras do tipo pó.

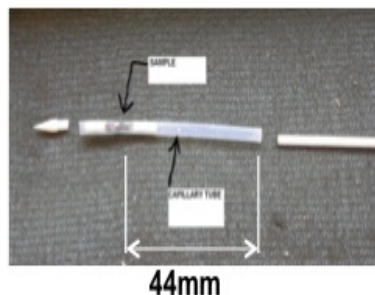


Figura 2.4: Porta amostras disponível no LNCMI-T para realização de medidas de magnetização.

2.2.8 Experimento de espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer é uma ferramenta muito eficaz para estudos estruturais, o que se deve principalmente ao seu caráter de sonda local, à sua grande sensibilidade ao meio e aos efeitos dinâmicos. Por essas razões, essa técnica pode ser utilizada em diversas áreas de conhecimento tais como física, química, geologia, metalurgia e biologia. Além disso, a espectroscopia Mössbauer permite distinguir e quantificar precisamente os diferentes tipos de ferro segundo a natureza dos seus meios e estado de valência.

As medidas de espectroscopia Mössbauer podem ser realizadas em dois arranjos geométricos: geometria de transmissão ou de emissão. Na geometria de transmissão a radiação gama emitida passa pela fonte através do absorvedor, onde os raios γ são parcialmente absorvidos, e então eles passam para um detector apropriado. No caso da geometria de emissão (CEMS), os elétrons são emitidos quando o núcleo passa do estado excitado para o estado fundamental. Este método é mais utilizado em ambiente de ultra-alto-vácuo (UHV).

Neste trabalho, utilizamos a geometria de transmissão para a realização das medidas de espectroscopia Mössbauer. Os elementos principais de um espectrômetro de Mössbauer são a fonte, o motor eletromagnético vibratório onde a fonte está montada, o absorvente (amostra) e o sistema de aquisição. Nesse caso, a fonte é

montada em um transdutor, similar a uma caixa de som (ver figura 2.5), que produz um movimento oscilatório, variando a velocidade de zero a um valor máximo na direção. A amostra está localizada entre a fonte e um detector que depende da energia particular do raio γ .

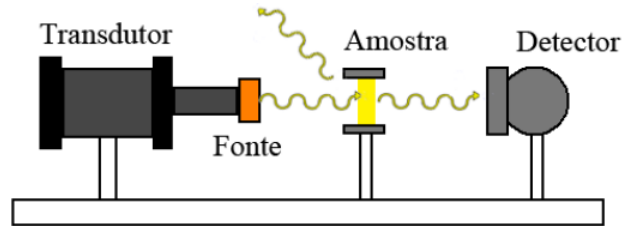


Figura 2.5: Espectrômetro Mössbauer

O espectro Mössbauer é constituído de uma curva de contagens transmitidas em função da velocidade que está relacionada com a energia dos raios γ (efeito Doppler).

2.2.9 A fonte

Para o isótopo ^{57}Fe , a fonte de emissão de fótons utilizada é o isótopo radioativo ^{57}Co que é difundido em uma matriz de ródio (Rh). Este isótopo decai para ^{57}Fe e possui um tempo de semi desintegração de aproximadamente 270 dias. Apesar da possibilidade de se observar o efeito Mössbauer para a transição de 136 keV do ^{57}Fe , a transição a 14,4 keV entre o estado excitado $L=3/2$ e o estado fundamental $L=1/2$, é a mais a comum. Parte da radiação gama no nível 14,4 keV proveniente da fonte vai ser absorvida na amostra por núcleos de ^{57}Fe . Estes núcleos voltam depois ao estado fundamental, mas apenas parte deles emite radiação igual a 14,4 keV. Esta emissão é isotrópica e somente uma parte é emitida em direção ao detector que registra a absorção ressonante, dando origem a um espectro de absorção. Se a fonte e o absorvente forem idênticos e estiverem a mesma temperatura, a taxa de contagem medida pelo detector é máxima (ou seja, a absorção por ressonância é

máxima) para uma velocidade da fonte nula, no ponto em que esta se encontra mais próxima do absorvente.

2.2.10 O absorvedor

O absorvedor é a amostra estudada, e a sua espessura é de extrema importância porque influencia no alargamento e na distorção da linha de absorção, bem como na relação entre o sinal e o fundo. Se a amostra possuir uma espessura muito grande, a radiação será pouco intensa ocasionando um alargamento das linhas de absorção dificultando assim a sua interpretação. Por outro lado, se a espessura for reduzida, a absorção ressonante observada também será reduzida. Desta forma, deve-se utilizar uma espessura intermédia para que esta produza um pico máximo de absorção para um dado número de fótons incidentes. O tamanho das partículas também é muito importante, pois a existência de grandes grãos na amostra pode originar uma redução significativa na absorção observada. As amostras podem se apresentar em diversas formas, como folhas metálicas, pós compactados, misturas com sólidos inertes, misturas com o gel inerte, etc.

2.2.11 O sistema de aquisição

O sistema de aquisição possui um detector apropriado aos raios γ . Esse detector realiza medidas para diferentes velocidades na região ressonante, e quanto maior for o tempo de aquisição, melhor será a definição das linhas de ressonância. A velocidade da fonte pode variar de um intervalo, de por exemplo -20 a 20 mm/s, e a aquisição de dados é realizada em toda a gama de velocidades. Neste caso, a variação temporal da velocidade provoca uma onda triangular simétrica que proporciona um espectro duplo (imagem simétrica num espelho). Os dois espectros simétricos são dobrados, o que diminui o erro estatístico e elimina o efeito geométrico. Os dados são posteriormente tratados por um programa computacional, onde são ajustados com uma série de lorentzianas pelo método dos mínimos quadrados.

Capítulo 3

Anisotropia e desordem magnética de superfície

3.1 Introdução

Como já abordado, as propriedades magnéticas de materiais em nanoescala apresentam grandes diferenças quando comparadas a materiais do tipo maciço. O confinamento espacial das nanopartículas, de interface induz efeitos de tamanho finito no núcleo da nanopartícula e na superfície destas. A magnetização das nanopartículas, bem como a sua variação térmica, estão diretamente relacionadas a estes efeitos, que são ampliados quando a razão superfície-volume torna-se grande. No que se diz respeito aos efeitos de tamanho finito do núcleo magnético, estes estão relacionados principalmente ao pequeno número de spins interligados em um comportamento cooperativo dentro do núcleo das nanopartículas. Todavia, os efeitos de superfície estão relacionados principalmente à quebra de simetria translacional da fronteira das partículas, ao número de coordenação reduzido e à ruptura dos acoplamentos de troca nas proximidades da superfície. Por causa da estrutura química núcleo/superfície das nanopartículas magnéticas à base de ferrita,

quimicamente sintetizadas por coprecipitação em meio aquoso e recobertas por uma camada fina de maguemita [63] magneticamente desordenada, estas apresentam propriedades de superfície mais exacerbadas. Subsiste, ainda, um grande desafio no estudo das propriedades destas nanopartículas trata-se da separação dos efeitos de superfície e tamanho finito.

Neste capítulo apresentamos diferentes tipos de medidas e de modelizações visando caracterizar, para as nanopartículas do tipo núcleo/superfície estudadas neste trabalho, as diferentes contribuições magnéticas associadas ao núcleo e a superfície. Se a contribuição do núcleo pode ser ajustada por modelos da física estatística, agora padrões, reproduzidos pelo professor Yuriy Raikher do laboratório ICMM em Perm na Rússia, é bem mais difícil abordar a contribuição relacionada aos spins de superfície de um ponto de vista teórico. Nós apresentamos então, sucessivamente três tipos de medidas que foram feitas para tentar separar as respectivas contribuições do núcleo e da superfície. Portanto, na primeira parte deste capítulo, apresentamos as experiências de Ressonância Ferromagnética (RFM), incluindo os princípios, resultados experimentais bem como as análises. Estas medidas permitem em particular colocar em evidência o caráter uniaxial da anisotropia magnética do núcleo das nanopartículas, uma contribuição unidirecional associada aos campos locais relacionados com os spins de superfície e uma avaliação da anisotropia do núcleo, a partir de um ajuste dos resultados experimentais ao modelo físico estatístico desenvolvido em anexo. Nós apresentamos em seguida medidas de magnetização ZFC para as amostras em função da temperatura a 4×10^3 kA/m.

Uma separação da contribuição do núcleo, modelizada via lei de Bloch, levando em conta uma orientação estatística descrita pelo mesmo tipo de modelo do núcleo que na RFM e da contribuição dos spins da superfície é realizada supondo que estas duas contribuições são aditivas. Esta contribuição da superfície, que se torna importantíssima em baixas temperaturas e em campos fortes, é em seguida explorada à 1,5 K via experimentos em campos bem intensos, até 4×10^4 , kA/m (50 T).

3.2 Noções de anisotropia magnética

Em materiais magneticamente ordenados, como por exemplo, os materiais ferromagnéticos, o vetor magnetização tende a se alinhar em uma certa direção preferencial ao longo do eixo cristalográfico, também chamada de eixo de fácil magnetização. Por exemplo, podemos citar as direções [111], que são as direções dos eixos de fácil magnetização da magnetita e da maguemita [64]. Estas direções de fácil magnetização são dadas pelo mínimo da energia de anisotropia magnética, que é a soma de várias contribuições. Desta forma, a energia de anisotropia atua como uma energia de barreira que limita a rotação dos momentos magnéticos em torno do eixo de fácil magnetização. Portanto, para a magnetização mudar de uma direção preferencial (eixo fácil de magnetização) para outra é necessário uma certa quantidade de energia. Podemos então definir a anisotropia magnética ou energia de anisotropia como sendo a energia necessária para girar a direção de magnetização do eixo de fácil magnetização. Existem diversos tipos de anisotropias com origens distintas, intrínsecas ou extrínsecas. A mais comum de todas é a anisotropia magnetocristalina, ela é intrínseca ao material, pois advém da estrutura cristalina. Mais especificamente, esta é proveniente da existência do campo cristalino, responsável pelo acoplamento dos momentos magnéticos orbitais à rede cristalina. A energia de anisotropia magnetocristalina pode apresentar vários tipos de simetrias, mas a uniaxial e a cúbica são as mais comuns. A anisotropia magnetocristalina ocorre devido à presença de polos magnéticos livres na superfície de um corpo magnetizado. Estes polos criam um campo magnético desmagnetizante ao qual está associada uma energia magnetostática. Uma partícula de geometria não esférica com magnetização finita, como por exemplo, um elipsóide, apresentará energia magnetostática maior em determinadas orientações dos momentos magnéticos fazendo surgir assim uma anisotropia devido

a sua forma [65]. Por isso, a anisotropia magnetostática é também chamada de anisotropia de forma.

No caso de materiais nanoestruturados, ou à base de nanopartículas, observou-se experimentalmente um aumento da anisotropia magnética para nanopartículas de menor tamanho médio [66]. Esse efeito é atribuído a uma outra fonte de anisotropia, a energia de anisotropia de superfície, relacionada principalmente à redução de simetria da rede na interface (superfície). A ruptura de simetria de translação na interface do nanocristal induz coordenação reduzida e ruptura de ligação de troca que podem então favorecer uma certa orientação privilegiada dos momentos magnéticos atômicos perpendiculares à superfície. Portanto, em um material magnético a anisotropia efetiva (constante de anisotropia efetiva) K_{ef} pode ser definida como:

$$K_{ef} = K_V + \frac{6}{d}K_S, \quad (3.1)$$

em que K_V é a constante de anisotropia de volume e K_S é a constante de anisotropia de superfície.

O primeiro modelo proposto para descrever o magnetismo de partículas monodomínio com anisotropia uniaxial, em formas de elipsóides, foi proposto por Stoner e Wohlfarth [67].

3.3 Medidas de Ressonância Ferromagnética (RFM)

As medidas de Ressonância Ferromagnética (RFM) foram realizadas em baixas temperaturas ($3,5 \text{ K} \leq 300 \text{ K}$) em dispersões diluídas de nanopartículas com uma fração volumétrica de 0,1%. Essa concentração foi escolhida com o objetivo de sondar a dinâmica de partículas individuais, uma vez que as interações entre elas podem ser desconsideradas. As nanopartículas são dispersas em uma mistura de glicerol/água com uma pequena porcentagem de água. O glicerol apresenta uma transição vítrea com um ponto de congelamento a 190 K, sendo líquido abaixo e sólido acima desta temperatura.

As experiências foram realizadas em um espectrômetro de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) Varian E102 do Institut des NanoSciences de Paris (INSP) - Paris 6, graças à colaboração com François Gendron. Esse aparelho de tipo X-band funciona à 9,26 GHz. A ressonância eletrônica tem por princípio excitar a precessão de Larmor dos spins eletrônicos em presença de um campo magnético externo, pela aplicação de um pequeno campo de micro-ondas, na direção perpendicular ao campo estático. A RPE corresponde à resposta individual dos spins eletrônicos não correlacionados. Ao contrário, a RFM corresponde à resposta coletiva dos spins correlacionados, acoplados por interação de troca em um meio magnético ordenado. No caso das dispersões de nanopartículas, é o momento magnético global que precessa em torno do campo estático sentido pelas nanopartículas. O campo “sentido” é a soma do campo estático aplicado nas experiências e dos campos locais internos das nanopartículas (campos de anisotropia, campos relacionados às interações magnéticas locais). Mais especificamente, nós exploramos aqui a dinâmica dos spins do núcleo, acoplados entre eles. Porém, essa dinâmica do núcleo é bem sensível aos campos efetivos internos devido aos spins desordenados da superfície. Uma pequena quantidade de amostra (alguns microlitros) é colocada dentro de um capilar de 1 mm de diâmetro que é introduzido dentro da cavidade de micro-ondas onde o campo pequeno de micro-ondas à 9,26 GHz domina. A cavidade é mergulhada então dentro de um criostato da Oxford-Instrument (que permite regular a temperatura entre 3,5 K e 300 K), colocado entre as peças polares de um eletroímã, que produz um campo estático H (H_{max} de cerca de 1600 kA/m). A potência W absorvida pela cavidade de micro ondas é proporcional à parte imaginária da susceptibilidade magnética. Trata-se de uma função do campo estático aplicado e apresenta uma ressonância para um campo magnético H_{res} , deslocado em relação ao campo de ressonância do spin eletrônico individual $H_{ref}=263$ kA/m, sabendo que $\mu_0 H = \omega / \gamma$, onde $\gamma = 1,76 \cdot 10^{11} T^{-1}$ é o coeficiente giromagnético do elétron livre. A medida foi realizada varrendo o campo estático (a uma dada frequência de micro-ondas), modulado à 100kHz, com

amplitude de modulação 0,8 A/m. O sinal detectado na frequência de modulação, via uma detecção síncrona, é proporcional à derivada, dW/dH . Ele é obtido em função do campo aplicado H (ver figura 3.1) durante uma rampa de subida (ou descida) do campo H . Verificou-se que o sinal detectado é proporcional à energia de micro-ondas fornecida a 100 mW sem sinal de saturação.

Experimentalmente, a ressonância é obtida a partir do ponto onde dW/dH se anula e a largura ΔH_{pp} pela diferença entre os dois valores máximos de dW/dH (ver figura 3.1).

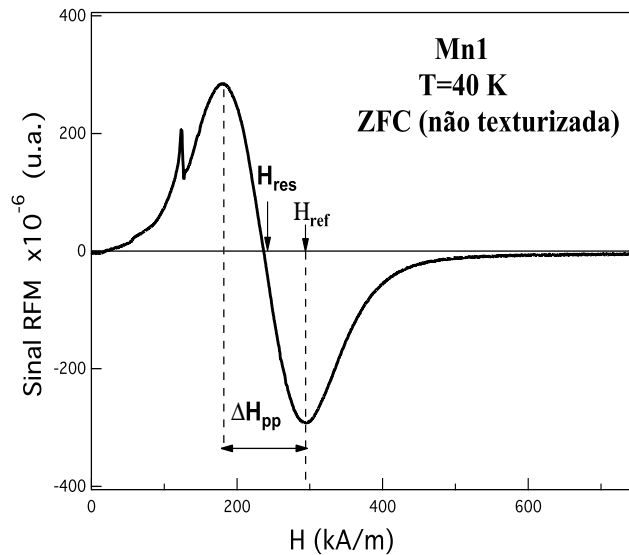


Figura 3.1: Exemplo de um espectro RFM obtido para uma amostra não texturizada.

Essa experiência pode ser realizada a diferentes temperaturas entre 3,5 K e 300 K em diferentes configurações locais da dispersão magnética. A dispersão coloidal é introduzida à temperatura ambiente no estado líquido em um capilar. Graças aos graus de liberdade de rotação das nanopartículas nessas condições de temperatura é possível preparar amostras com diferentes texturas. Na verdade, a aplicação de um campo magnético na fase líquida (em uma dispersão coloidalmente estável) induz uma orientação média dos momentos magnéticos das nanopartículas magnéticas e também uma orientação média dos eixos de anisotropia das mesmas.

A “qualidade” dessa orientação, depende da razão entre as energias $\xi_{cong} = \mu_0 \mu H / k_B T$ e o valor da energia de anisotropia E_a com relação à $k_B T$. Dessa forma, podemos preparar amostras sólidas, não texturizadas congelando as amostras em ausência de um campo magnético aplicado. A distribuição das direções dos eixos de anisotropia é então completamente desordenada. Quando congelamos as amostras em presença de um campo magnético forte H_{cong} , obtemos amostras sólidas texturizadas com uma orientação média dos eixos de anisotropia. O grau de textura do sólido congelado, que quantifica a ordem orientacional dos eixos de anisotropia em baixas temperaturas depende da razão entre energias $\xi_{cong} = \mu_0 \mu H_{cong} / k_B T_{cong}$ e $\sigma_{cong} = E_a / k_B T_{cong}$. Para um mesmo H_{cong} (aqui, $H_{cong} \approx 1600$ kA/m) e um mesmo T_{cong} (aqui, $T_{cong} = 210$ K) esta última, por conseguinte, depende do tamanho e do material das nanopartículas, de μ e E_a . Além disso, o dispositivo experimental nos permite girar mecanicamente o capilar que contém a amostra em relação à direção do campo aplicado H , para qualquer temperatura. Se a amostra é líquida ou sólida não texturizada, essa rotação não altera o sinal observado. Por outro lado, no caso de uma amostra sólida texturizada, pode-se explorar a evolução na curva de ressonância em função do ângulo θ entre o eixo de texturização e o eixo do campo medido, como ilustrado na figura 3.2.

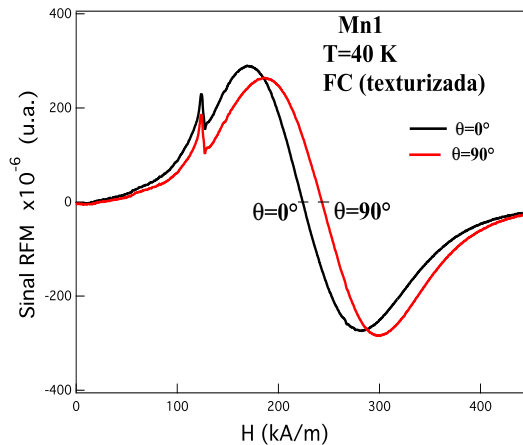


Figura 3.2: Exemplo de um espectro RFM obtido para uma amostra texturizada para dois valores de ângulo θ entre o eixo de texturização e o eixo do campo medido.

Isto nos permite, demonstrar a simetria da anisotropia magnética das nanopartículas utilizadas. De fato, a uma temperatura fixa, a variação angular do campo de ressonância, que reflete aquela do campo de anisotropia magnética, pode ser ajustada por meio da seguinte expressão:

$$H_{res}(\theta) = H_{res}(\theta = 0^\circ) + [H_{res}(\theta = 90^\circ) - H_{res}(\theta = 0^\circ)](\sin\theta)^2, \quad (3.2)$$

enquanto a largura da ressonância é independente do ângulo θ . A dependência angular de H_{res} para a amostra Mn1 está ilustrada na Figura 3.3.

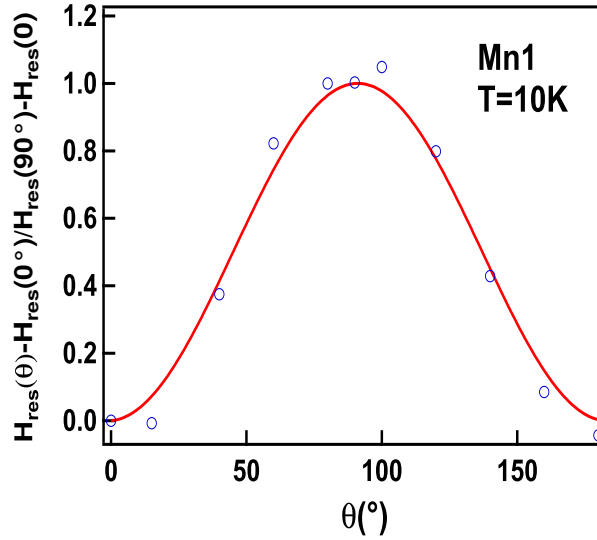


Figura 3.3: Dependência angular do campo de ressonância para uma amostra não texturizada.

Essa dependência angular corresponde a uma anisotropia magnética uniaxial, que é observada para todas amostras investigadas por RFM. A dependência da anisotropia máxima do campo de ressonância $H_{res}(90^\circ) - H_{res}(0^\circ)$ é ilustrada na figura 3.4 para as duas amostras aqui testadas. Essa anisotropia em presença de um campo aplicado está associada a um desvio sistemático em temperatura do campo de ressonância, tanto no caso FC texturizado, como no caso ZFC não texturizado, como observado em uma experiência anterior de RFM em dispersões de nanopartículas de maguemita [68].

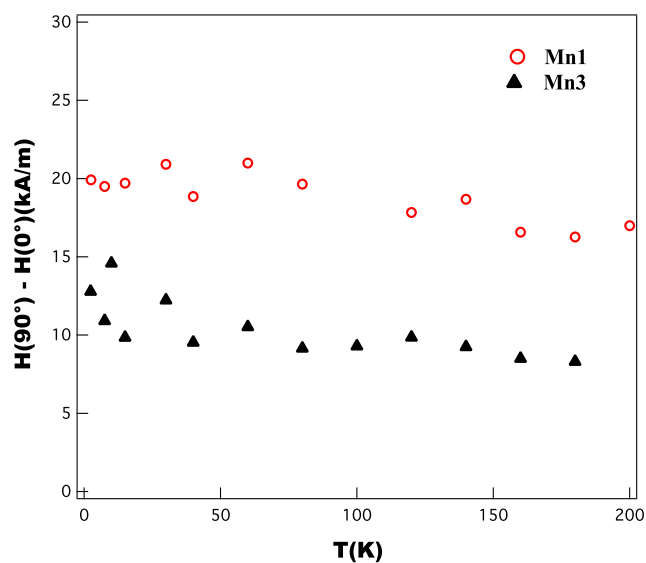


Figura 3.4: Dependência térmica da anisotropia máxima do campo de ressonância $H_{res}(90^\circ) - H_{res}(0^\circ)$ para duas amostras texturizadas.

Estes efeitos são muito semelhantes, para amostras texturizadas e não texturizados, como ilustrado na figura 3.5.

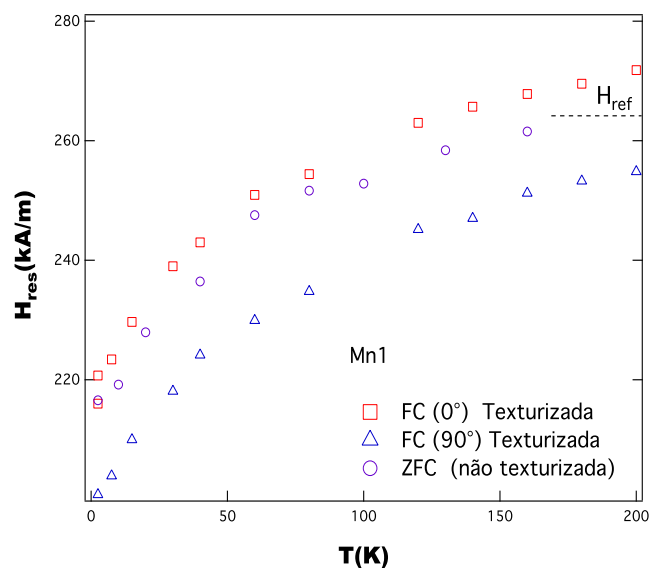


Figura 3.5: Dependência térmica do campo de ressonância de uma amostra FC texturizada e uma amostra não texturizada ZFC à direita.

O campo de ressonância de uma amostra texturizada corresponde a vários termos:

$$H_{res} = H_{ref} - a(\theta)H_{ani} - f^{orient}(\sigma_{cong}, \xi_{cong}, \xi) - H_{iso}(T), \quad (3.3)$$

com $a(\theta=0^\circ)=-1/2$, $a(\theta=90^\circ)=1$, $H_{ani} = \frac{12K_s}{\mu_0 m_{core}(0) d_{mag}}$ o campo de anisotropia, $f^{orient}(\sigma_{cong}, \xi_{cong}, \xi)$ uma função de orientação relacionada à orientação parcial dos eixos de anisotropia das nanopartículas em amostras texturizadas e H_{iso} o campo unidirecional associado ao desvio sistemático em temperatura dos campos de ressonância, independente da textura da amostra. Shilov *et al* em [69], associaram esses efeitos à existência de uma anisotropia de troca unidirecional, similar à anisotropia de troca observada em vidros de spins [70–73] relacionadas aos spins desordenados de superfície e produzindo um campo intrínseco isotrópico adicional H_{iso} alinhado ao campo magnético aplicado. Esse campo H_{iso} pode ser facilmente deduzido, no caso de amostras ZFC não texturizadas pela equação, $H_{iso}^{ZFC} = H_{ref} - H_{res}$, ver figura 3.6.

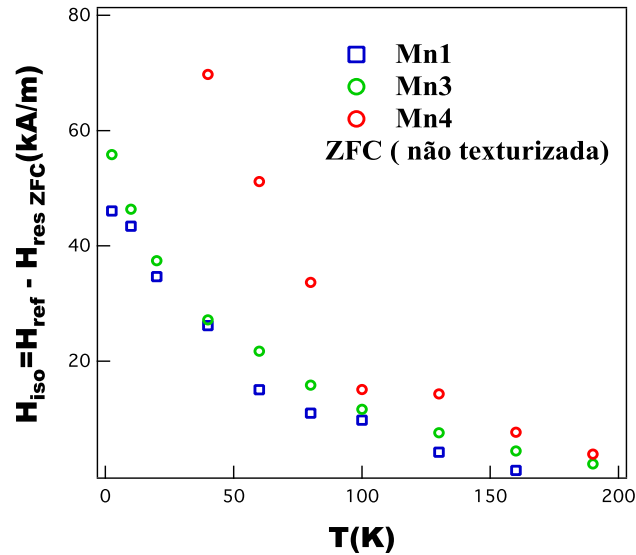


Figura 3.6: Dependência térmica do campo de ressonância para amostras ZFC não texturizadas.

Para as amostras texturizadas, obtemos:

$$H_{iso}^{FC, \theta=0^\circ} = H_{res, FC} (200K, \theta = 0^\circ) - H_{res, FC} (T, \theta = 0^\circ) \quad (3.4)$$

e

$$H_{iso}^{FC, \theta=90^\circ} = H_{res, FC} (200K, \theta = 90^\circ) - H_{res, FC} (T, \theta = 90^\circ). \quad (3.5)$$

A figura 3.7 apresenta as três diferentes determinações de H_{iso} para cada uma das três amostras:

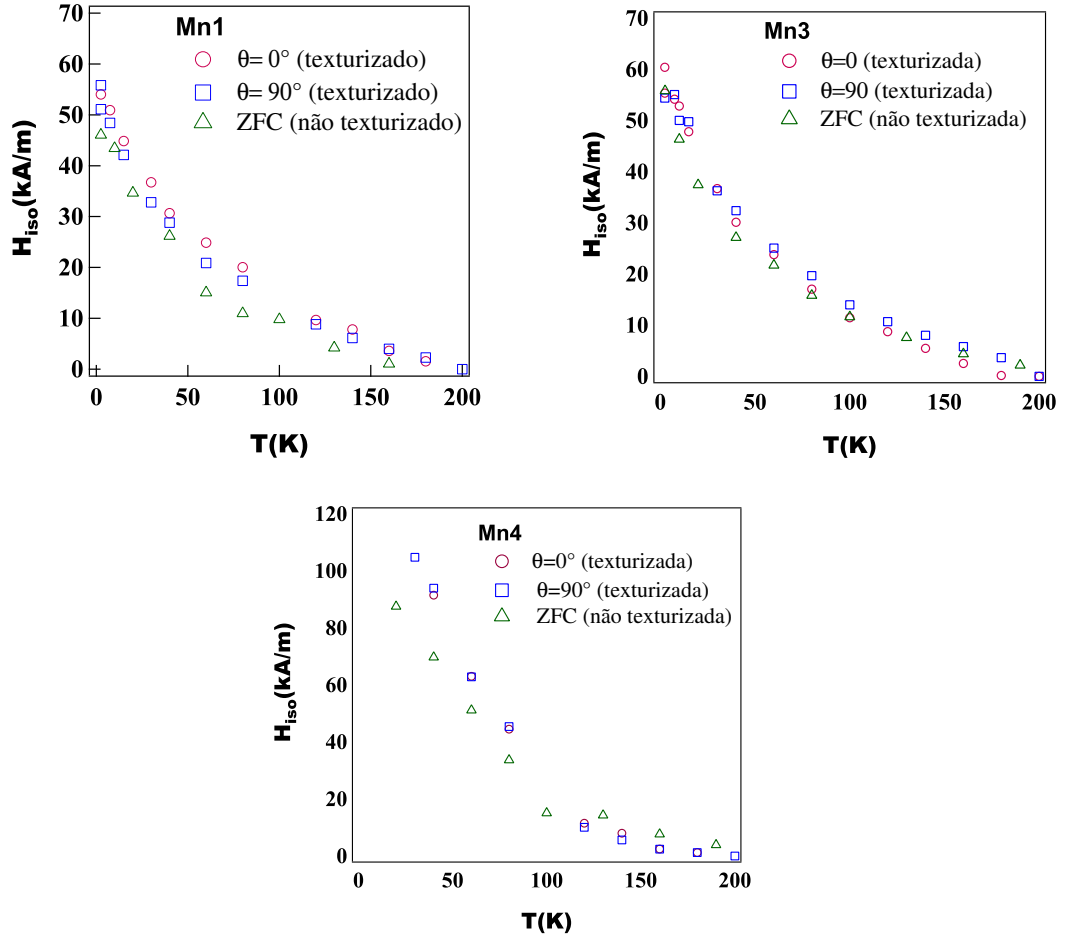


Figura 3.7: Campo unidirecional (H_{iso}) para as três amostras texturizadas e não texturizadas.

O campo unidirecional H_{iso} para as três amostras não depende nem da textura e nem de θ , e pode ser identificado com uma anisotropia troca

unidirecional dinâmica das nanopartículas magnéticas à 9.26 GHz. Para deduzir os campos de anisotropia das nanopartículas aqui investigadas, a partir destas medidas, é necessário modelizar o alinhamento, necessariamente parcial, dos eixos de anisotropia nas amostras texturizadas. Esse modelo foi elaborado por Victor Stepanov e Yuriy Raikher e reproduzido aqui no anexo A. O modelo parte da hipótese que a energia de anisotropia das nanopartículas aqui estudadas se escala com a superfície delas, como isso foi observado por medida de RFM em partículas de maguemita bem menos polidispersas em [68] e sugerido por valores de campo de irreversibilidade em materias do presente trabalho em [41]. Os parâmetros que conduziram ao melhor ajuste estão representados na tabela, 3.1. A figura 3.8, ilustra os resultados experimentais, juntamente com os ajustes obtidos.

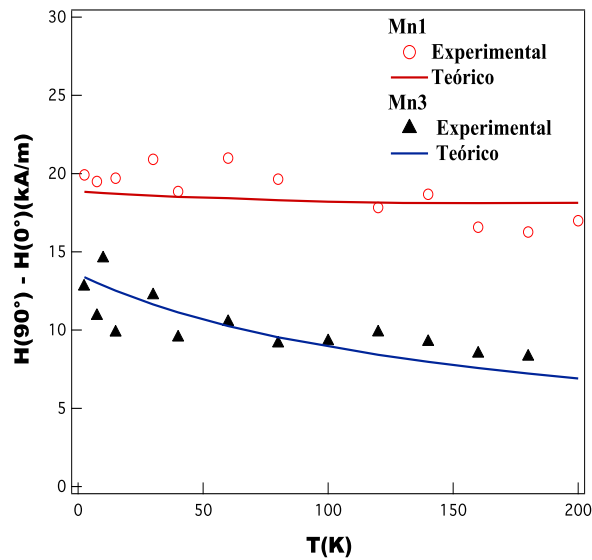


Figura 3.8: Ajuste das curvas experimentais $H_{\text{res}}(90^\circ) - H_{\text{res}}(0^\circ) = f(T)$ com os modelos do anexo A e valores da tabela 3.1.

Tabela 3.1: Parâmetros utilizados nos ajustes das curvas experimentais

Amostras	d_{mag} (mm)	K_s (J/m ²)	s	m_{core} kA/m	B K ^{-1,5}
Mn1	7	$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,3	515	6,2
Mn2	5	$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,3	425	4,0
Mn3	3,6	$3,0 \cdot 10^{-5}$	0,4	373	7,0
Mn4	3	$3,3 \cdot 10^{-5}$	0,4	201	6,7

3.4 Medidas de Magnetização em Função da Temperatura

As medidas de magnetização ZFC foram realizadas com um campo magnético de $\mp 4 \times 10^3$ kA/m utilizando um magnetômetro do tipo VSM na Université Pierre et Marie Curie em Paris. As nanopartículas são dispersas em água a uma baixa concentração (ϕ_P), da ordem de 4×10^{-3} , suficientemente baixa para podermos desprezar as interações magnéticas, mesmo à 5 K. As amostras são colocadas em um pequeno porta-amostras e seladas com uma cola plexiglass. Conforme já mencionamos no capítulo 1, as amostras aqui apresentadas são coloidalmente estáveis e são introduzidas dentro do porta-amostras à temperatura ambiente. A amostra é congelada em ausência de campo magnético aplicado à baixa temperatura e as medidas são realizadas aumentando progressivamente a temperatura. Para analisar os resultados, os produtos introduzidos no porta-amostra são precisamente pesados. As contribuições diamagnéticas da água e do porta-amostras de plexiglass são cuidadosamente subtraídas e a normalização pela massa da amostra permite-nos obter as magnetizações em unidade absoluta. As frações volumétricas do núcleo e da superfície (ϕ_c e ϕ_s , respectivamente) são obtidas à partir de medidas de absorção

química (apresentadas no capítulo 1). Em um trabalho anterior [57], verificamos a coexistência de duas contribuições para a magnetização global: uma advinda do núcleo e outra da superfície não-saturada, a qual interpretamos aqui de forma aditiva:

$$M(T) = m_{core}(T)\phi_{core} + \Delta M(T), \quad (3.6)$$

em que, $\Delta M(T) = m_{shell}(T)\phi_{shell}$. Foi observado em uma primeira aproximação em [57], que m_{shell} ($T > 100\text{K}$) é desprezível e portanto $m_{core}(T)$ se reduz à $M(T)/\phi_{core}$. Stepanov e Raikher desenvolveram um modelo teórico de física estatística para descrever a dependência térmica da magnetização em um sistema congelado não texturizado de nanopartículas ideais (sem spins de superfície desordenados) polidispersas e sem interação entre as nanopartículas. Esse modelo, apresentado no anexo B, é bem adaptado à descrição da magnetização de $m_{core}(T)$. Duas hipóteses subjacentes a este modelo são: uma anisotropia magnética uniaxial, descrita como uma constante de superfície com determinada distribuição do tipo log-normal dos diâmetros das nanopartículas e descrita com uma constante de anisotropia magnética uniaxial, conforme o que foi determinado anteriormente na experiência de RFM. Utilizamos uma lei de Bloch para a dependência térmica da magnetização de saturação ($m_s(T)$) dos núcleos, conforme descrita em [57, 74]. Vale ressaltar que neste sistema de nanopartículas sem interação magnética, m_{core} e $m_s(T)$ somente coincidem em campos fortes quando a energia de anisotropia E_a for mais importante que a energia térmica $k_B T$, ou em temperaturas baixas o suficiente. Quando $k_B T$ torna-se importante face à E_a e, por causa da desordem dos eixos de anisotropia congelado, $m_{core}(T) < m_s(T)$.

A figura 3.9 compara, para as três amostras sondadas, os resultados da medida experimental de $M(T)/\phi_{core}$ com o cálculo da contribuição do núcleo $m_{core}(T)$ deduzida no anexo B. Esse ajuste, é de fato, correto para temperaturas maiores, em que a lei de Bloch governa as variações térmicas da magnetização do núcleo.

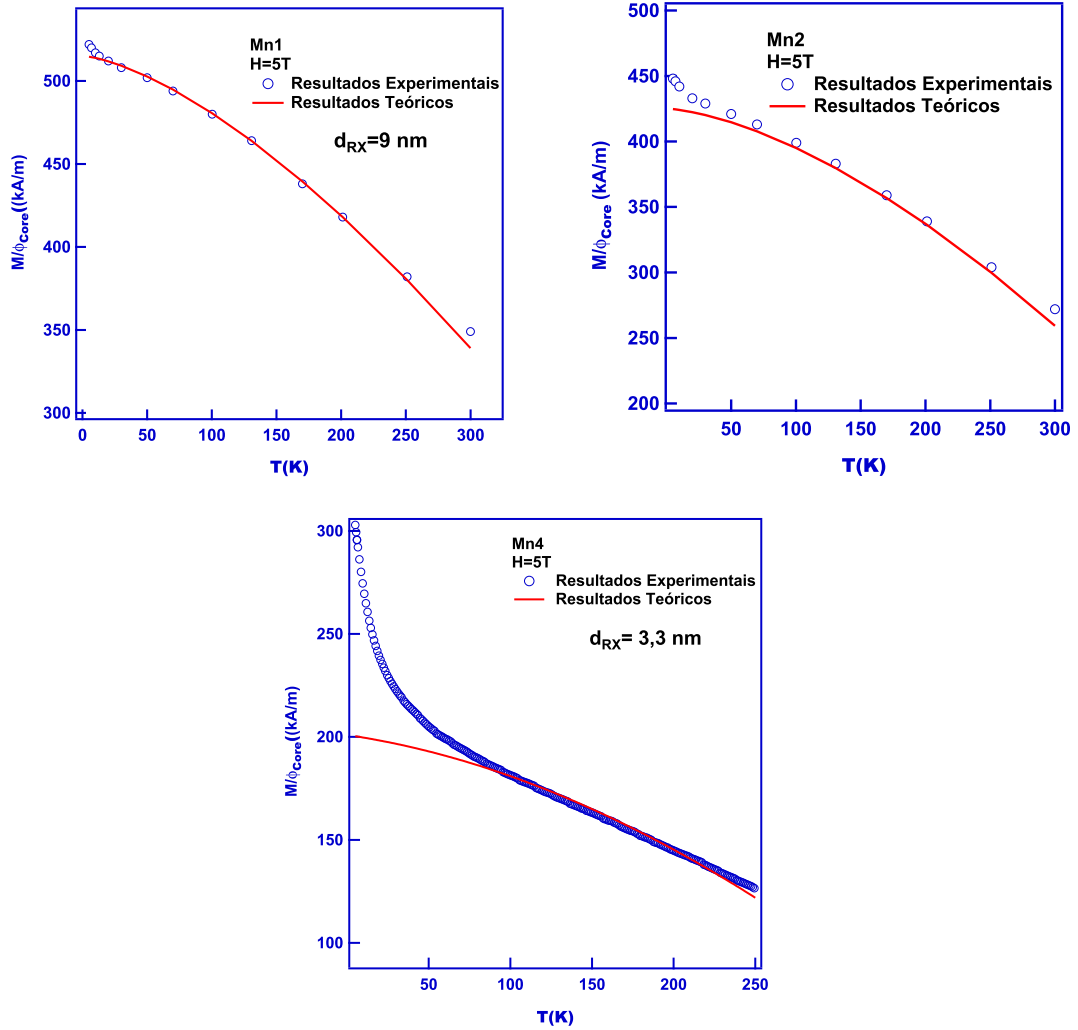


Figura 3.9: . Magnetização normalizada pela fração volumétrica dos núcleos para as três amostras Mn1, Mn2 e Mn4: valores experimentais e cálculo teórico em alta temperatura m_{core} utilizando o modelo no anexo B.

Em temperaturas mais baixas, observamos desvios sistemáticos que são mais importantes quando as partículas são menores. Esses desvios são atribuídos aos spins de superfície desordenados, descritos aqui pela contribuição da superfície ΔM normalizada por ϕ_{core} . Para a subtração e normalização por ϕ_{shell} , obtemos uma evolução da contribuição magnética dos spins de superfície m_{shell} . Esta magnetização de superfície aumenta fortemente quando a temperatura diminui e pode ser escrita,

como encontrado em [57] e confirmado por [74, 75], seguindo uma lei exponencial:

$$m_{shell}(T) = m_{shell}(T) \exp(-T/T_f). \quad (3.7)$$

Nós observamos que a temperatura T_f varia suavemente de uma amostra a outra entre 7K e 15K. Ainda podemos verificar na figura 3.10 que esta contribuição de superfície é mais elevada para as nanopartículas de menor tamanho médio.

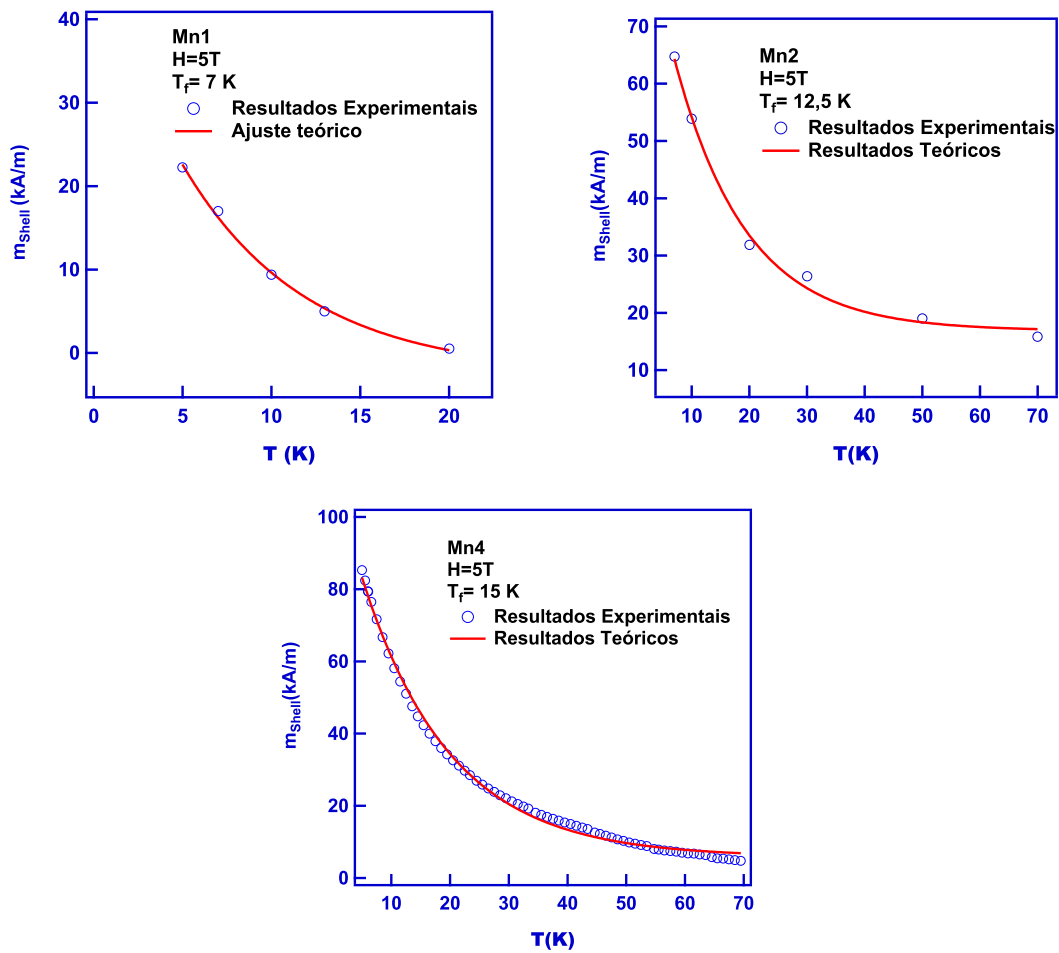


Figura 3.10: Dependência da magnetização m_{shell} com a temperatura, para as amostras: Mn1, Mn2 e Mn4. A magnetização é obtida na hipótese aditiva de duas contribuições (4.4). Para o ajuste, uma lei do tipo $\exp(-T/T_f)$ foi utilizada.

A figura 3.11 mostra uma outra representação da variação da contribuição de superfície com o inverso da temperatura. Nossos resultados indicam que esta

contribuição da superfície não depende somente da distribuição em tamanho das nanopartículas e da temperatura, mas depende também de H e está bem longe da saturação à $\mp 4 \times 10^3$ kA/m.

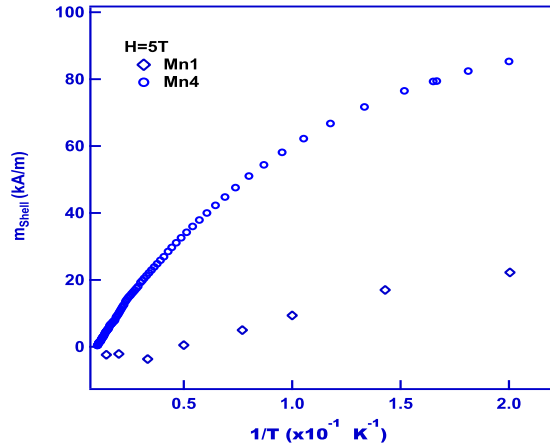


Figura 3.11: Magnetização da superfície relacionada aos spins de superfície para as amostras Mn1 e Mn4 em função de $1/T$.

Para verificar esta dependência com o campo magnético aplicado e ver se é possível saturar esta contribuição de superfície, nós realizamos medidas de magnetização dinâmica em presença de um campo magnético de $\mp 4 \times 10^4$ kA/m no LNCMI em Toulouse.

3.5 Magnetização em Campos Magnéticos Intensos

As medidas dinâmicas em campos pulsados de até 52 T foram realizadas no LNCMI-T após a submissão e aprovação de uma proposta ao Euromagnet (Proposta GSO27-210), graças ao auxílio técnico de Geraldine Ballon. Mais especificamente, nessa experiência temos acesso à medida da magnetização durante a elevação e a diminuição do módulo do campo magnético aplicado. As medidas brutas são obtidas em função do tempo e precisam ser calibradas. O campo magnético aplicado é calibrado graças a uma conversão tempo/campo magnético, que é feita no próprio

LNCMI-T. Por outro lado, a calibração da magnetização é obtida a partir de medidas realizadas em campos menores em magnetômetros convencionais com a amostra específica medida. No nosso caso, fizemos ciclos de histerese ZFC a uma temperatura de 1,8 K e campo máximo de 7 T (ver figura 3.12) no laboratório CRETA em Grenoble na França, graças à colaboração com André Sulpice. Utilizamos as mesmas amostras que foram empregadas durante a realização das medidas em campos pulsados no LNCMI. As medidas de magnetização foram obtidas em valor absoluto e normalizadas cuidadosamente pela massa do material magnético contido no porta-amostras.

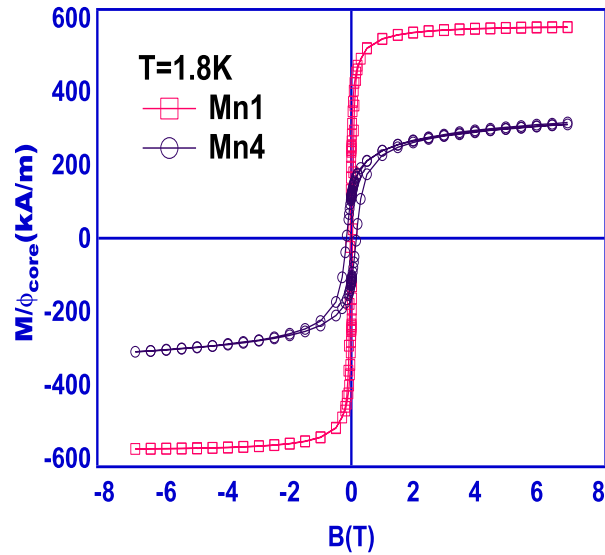


Figura 3.12: Dois exemplos de ciclos de histerese que serviram para calibrar as medidas no LNCMI-T.

Conhecendo a massa volumétrica das nanopartículas e a proporção volumétrica dos núcleos e das superfícies destas amostras, obtemos a magnetização M/ϕ_{core} que é quantitativamente comparável àquelas obtidas em soluções congeladas em baixas temperaturas apresentadas na seção anterior. Nas medidas do LNCMI-T, a medida do ciclo de histerese completo não é acessível. Podemos medir durante o aumento da intensidade do campo magnético, o que se compara com uma curva de primeira

magnetização, e uma redução de 52 T até o campo nulo, o que é perfeitamente comparável com o ramo descendente de um ciclo de histerese. É portanto, a partir desse ramo, que a experiência é calibrada na magnetização conforme ilustrado na figura 3.13. É importante salientar que as experiências realizadas no LNCMI-T são efetuadas à 1,5 K e não a 1,8 K como nossas medidas de SQUID; essa diferença de temperatura será desconsiderada aqui neste trabalho.

A figura 3.13 mostra o conjunto de medidas de M/ϕ_{core} , calibradas a partir do ramo descendente do ciclo de histerese, obtidas para as amostras à base de ferrita de manganês e as curvas de calibração do SQUID (tracejadas na figura 3.13).

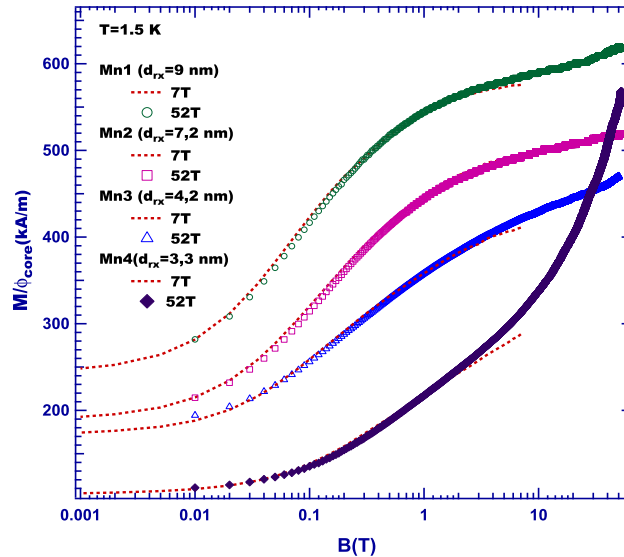


Figura 3.13: Ramo descendente do ciclo de histerese das diferentes amostras testadas aqui. Os símbolos correspondem às medidas realizadas no LNCMI-T calibradas por medidas (efetuadas no laboratório CRETA, representadas em pontilhados).

Em campos fracos, a magnetização remanente é a mesma daquela obtida anteriormente na referência [57]. Em campos fortes, percebe-se claramente que apesar das grandes intensidades de campo magnético aplicado, estas curvas de magnetização não saturam e atingem valores de M/ϕ_{core} extremamente altos. Como se pode perceber, esse efeito é bem mais remarcável nas nanopartículas de tamanhos

menores. Essas curvas possuem simultaneamente uma contribuição do núcleo e uma contribuição da superfície. Conhecemos o valor da magnetização de saturação $m_{core}(0)$ do núcleo a partir das nossas medidas precedentes [57]. A figura 3.13 mostra claramente que uma contribuição da superfície se adiciona aqui. Em campos altos a contribuição do núcleo é saturada, e essa hipótese nos parece mais razoável uma vez que o campo magnético aplicado é de uma ordem de grandeza maior que o campo de anisotropia magnético medido para o núcleo. Supondo como nas nossas análises precedentes (em uma primeira aproximação) que as duas contribuições do núcleo e da superfície são aditivas, nós podemos escrever:

$$M(H) = m_{core}(H)\phi_{core} + m_{shell}(H)\phi_{shell}, \quad (3.8)$$

que fornece a magnetização de superfície m_{shell} para valores de campos, onde a contribuição do núcleo é saturada em $m_{core}(0)$:

$$m_{shell}(H) = [M(H) - m_{core}(0)\phi_{core}]/\phi_{shell}. \quad (3.9)$$

As variações de m_{shell} em função do campo externo estão representadas na figura 3.14, juntamente com os resultados obtidos para as amostras Mn1, Mn2, Mn3 e Mn4 sondadas aqui.

Essa contribuição não apresenta saturação evidente, e este fato é mais remarcável para as amostras menores. Ainda, a magnetização de superfície m_{shell} permanece aqui inferior à magnetização de nanopartículas à base de maguemita, da ordem de 3×10^2 kA/m. Após a indexação, os valores dos parâmetros de malha foram encontrados em bom acordo com o valor tabelado pelo Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) (arquivo 01-073-1964) para a ferrita de manganês $\langle a \rangle = 0,849$ nm [39], conforme tabela 1.1. A energia de anisotropia varia aproximadamente com a superfície das partículas e o campo de anisotropia é inversamente proporcional ao diâmetro das partículas.

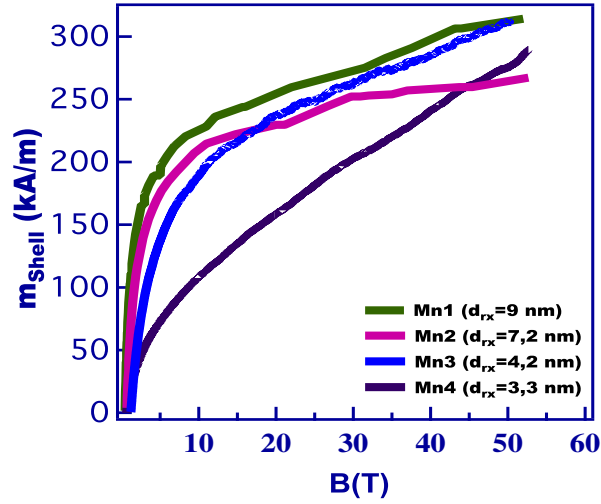


Figura 3.14: Magnetização da superfície das nanopartículas estimado supondo que as contribuições do núcleo e da superfície sejam aditivas com a hipótese suplementar de que a contribuição do núcleo seja saturada.

A figura 3.15, mostra em escala monolog, que m_{shell} se escala grosseiramente como H/H_{ani} sem nenhum sinal de saturação, sendo o campo de anisotropia H_{ani} definido como:

$$H_{ani} = \frac{12K_S}{\mu_0 m_{core}(0) d_{mag}}, \quad (3.10)$$

A tabela 3.1 lista os valores de K_S e d_{mag} . Mais uma vez nota-se que o fenômeno de não saturação é mais acentuado no caso das partículas menores. Seria mais natural escalar m_{shell} em função de H/H_{ex} , mas o campo de polarização por intercâmbio (ver capítulo 5) e o campo de anisotropia parecem estar estritamente relacionados no caso destas nanopartículas, se escalando os dois com o inverso do diâmetro das nanopartículas [68, 69].

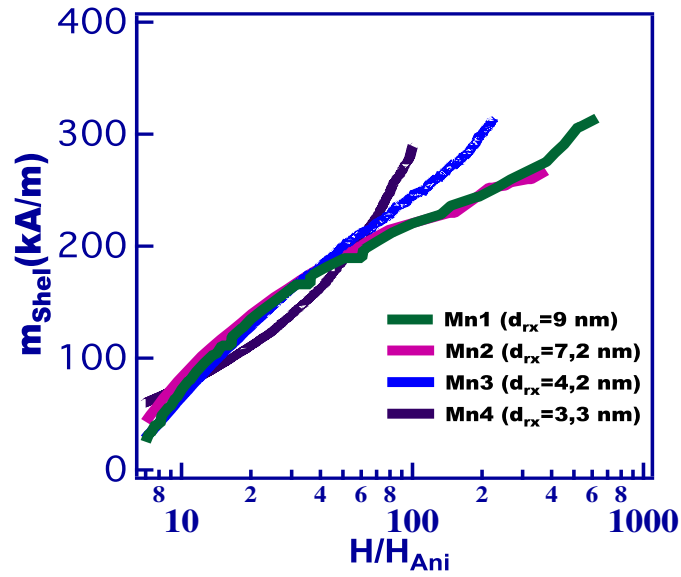


Figura 3.15: Representação da magnetização reduzida de superfície m_{shell} em função da razão H/H_{ani} . Podemos considerar a contribuição do núcleo saturada acima de H/H_{ani} da ordem de 10.

Em conclusão, caracterizamos as dependências térmicas da magnetização do núcleo das nanopartículas e a contribuição adicional relacionada aos spins de superfície, em campos fortes onde as interações interpartícula são desprezíveis. Por um método de dinâmica de alta frequência, a RFM, estudamos as propriedades de anisotropia de troca unidirecional destas nanopartículas. As medidas em campos intensos complementaram a nossa descrição da magnetização dos spins de superfície quando exploramos a dependência da magnetização com campos aplicados de até 52 T.

Capítulo 4

Estudo local da desordem magnética por espectroscopia Mössbauer

4.1 Introdução

Efeitos de superfície, bem como de desordem magnética de spins, possuem uma grande influência nas propriedades magnéticas de materiais em nanoescala e juntamente ao crescente desenvolvimento e aprimoramento nas técnicas de fabricação, análise estrutural, espectral de novos materiais explicam o crescente interesse na investigação destes fenômenos nos últimos anos. Entre as técnicas experimentais mais eficazes e utilizadas para o estudo desses fenômenos, destaca-se a espectroscopia Mössbauer devido a sua eficiência na sondagem a nível local e estrutural da organização dos spins.

Em 1971, Coey mostrou em seu trabalho [76] sobre nanopartículas magnéticas à base de maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) de 6 nm, que as intensidades das linhas 2 e 5 do espectro não se extinguíam quando as partículas eram submetidas a um campo magnético externo de 5 T paralelo à direção dos raios γ . Ele interpretou esses resultados como a existência de um “canting” dos spins dos íons de Fe^{3+} , ou seja, uma (inclinação) destes em relação à direção do campo aplicado. Associou

esse fenômeno à desordem magnética dos spins de superfície. Sugeriu então que as partículas apresentassem uma estrutura com um núcleo de spins ordenados e uma camada superficial, na qual os spins estão desordenados, não de forma aleatória, mas inclinados com algum ângulo médio que depende dos íons magnéticos mais próximos vizinhos.

Essa inclinação seria causada pela competição (antiferromagnética) entre as interações de troca entre sub-redes na interface. Em particular, a densidade de ligações de troca rompidas torna-se muito importante para as menores partículas, que apresentam maior desordem magnética interfacial [77]. Porém, Coey salientou nesse mesmo artigo, que suas observações não excluíam a possibilidade de “canting” dos spins do núcleo da partícula. Desde então, diversos trabalhos foram desenvolvidos e investigados nessa linha de pesquisa em diferentes tipos de materiais e utilizando diferentes tipos de técnicas experimentais como por exemplo, a espectroscopia Mössbauer, espalhamento inelástico de nêutrons e ressonância ferromagnética [76, 78, 79]. Verificou-se o mesmo comportamento em diferentes assembléias de nanopartículas de óxidos ferrimagnéticos tais como a maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), ferritas de níquel (NiFe_2O_4), cobalto (CoFe_2O_4), cobre (CuFe_2O_4) [63, 75, 79, 80], todos apontando para uma inclinação dos spins da superfície.

Todavia, essa interpretação é discutida desde a década de 90, quando Parkhurst e Pollard [81] sugeriram que, contrariamente ao que teria sido proposto outrora por Coey e outros autores, a ausência do alinhamento dos spins que traduz um mal alinhamento deles na direção do campo externo, poderia ser também associada a uma grande constante de anisotropia (material mais duro). Dessa forma, não seria um efeito de superfície, mas sim de tamanho finito considerando todo o volume da partícula. Essa anisotropia maior pode ser causada pelas redistribuições catiônicas devido a desordem química, que modificam as interações de super-troca. A anisotropia magnética e o grau de inversão são de fato relacionados já que a anisotropia individual dos íons divalentes depende do tipo de sítio intersticial [82, 83]. Desde então, vários trabalhos publicados também apontam nessa direção

[84, 85]. Portanto, as origens desse mal alinhamento dos spins em nanopartículas ferrimagnéticas têm sido alvo de polêmicas na comunidade científica até os dias de hoje. Cada um dos dois efeitos, inversão catiônica ou desordem de interface, leva para frustração topológica magnética e conseqüentemente para um mal alinhamento dos spins envolvidos.

Portanto, as propriedades magnéticas das ferritas são decorrência de uma complexa interação entre diversos efeitos, em que a distribuição catiônica e a inclinação dos spins são fatores fundamentais.

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica que permite determinar de maneira eficaz a distribuição catiônica dos íons nas sub-redes, graças à resolução das duas respectivas contribuições em presença de um campo externo. Esse último se soma ao campo hiperfino em sítios A e é subtraído do campo hiperfino em sítios B. Aparecem então dois sub-espectros bem definidos cujo peso relativo representa a população de íons de Fe^{3+} em cada sítio. Nesse sentido, os resultados experimentais que nos apresentamos aqui permitem a determinação do grau de inversão. Um valor de referência encontrado na literatura para uma amostra de jacobsita sintetizada por coprecipitação é 0,7 [43]. Esse alto valor é associado pelos autores a uma oxidação parcial de Mn^{2+} em Mn^{3+} provavelmente em decorrência de método de síntese utilizado, como nós já salientamos no capítulo 1. Parece, portanto, importante, levar em conta uma correlação entre mal inclinação e distribuição catiônica, uma vez que o grau de inversão é significativo. É nesse contexto que apresentamos no presente capítulo um estudo local dos fenômenos de ordem/desordem magnética em nanocristais do tipo core-shell de $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. A segunda seção expõe brevemente alguns aspectos gerais da espectroscopia Mössbauer, necessários para uma melhor compreensão da análise utilizada. Em seguida são descritos os principais comportamentos de sistemas de nanopartículas de ferrita, em particular efeitos de relaxação em ausência de campo e efeitos induzidos pela aplicação de um campo magnético externo em baixa temperatura. Após discutirmos o modelo utilizado para os ajustes obtidos, apresentamos nossos resultados, que ilustram

um balanço peculiar entre efeito de interface, com existência de uma estrutura magneticamente desordenada na superfície dos nanocristais e efeito de tamanho finito, onde distribuição catiônica e spin canting são estreitamente relacionados.

4.2 Espectroscopia Mössbauer

4.2.1 Aspectos Gerais

O efeito Mössbauer foi descoberto em 1957 pelo físico alemão Rudolf Ludwig Mössbauer. Antes desta descoberta, não existiam evidências experimentais diretas do fenômeno da ressonância nuclear. A dificuldade em observar esse fenômeno em sistemas atômico-nucleares emissores de radiação gama (da ordem de 10^3 à 10^5 eV), em relação à radiação óptica (da ordem de 1 à 10 eV), é primariamente explicada pelo recuo atômico durante a emissão e a absorção nucleares. A contribuição crucial de Mössbauer foi observar e explicar teoricamente os resultados da ressonância nuclear de átomos em um sólido [86].

A espectroscopia Mössbauer consiste portanto, na absorção de um fóton γ ressonante sem recuo nuclear [87]. Mössbauer observou a emissão e absorção de raios γ em ^{191}Ir , provando assim que em um sólido cristalino, onde o núcleo é incorporado, havia uma probabilidade não nula de que um núcleo emitisse ou absorvesse um fóton sem recuo. Experimentos de espectroscopia Mössbauer são realizados com diversos elementos: ^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{151}Eu , ^{121}Sb etc. Os espectros obtidos resultam da superposição dos efeitos induzidos pelas diferentes espécies.

A maioria das aplicações da espectroscopia Mössbauer em ciência de materiais utilizam as “interações hiperfinas”, nas quais os elétrons em torno do núcleo perturbam a energia dos estados nucleares. As interações hiperfinas causam perturbações bem pequenas nas energias dos raios γ , de 10^{-9} a 10^{-7} eV. Apesar de pequenas, essas perturbações podem ser medidas com o espectômetro Mössbauer devido a largura espectral extremamente fina da radiação γ para alguns

radionuclídeos.

O espectro Mössbauer olha o material de “dentro para fora”, em que “dentro” significa o núcleo do Mössbauer. Estas interações hiperfinas podem revelar a estrutura atômica local ou a estrutura eletrônica em torno do átomo ressonante de Mössbauer.

Essas perturbações são criadas pelos campos elétricos e magnéticos oriundos da vizinhança do núcleo e são de três tipos: primeiramente, o deslocamento isomérico, que está associado ao deslocamento energético de um nível nuclear devido à interação elétrica entre a carga do núcleo e as cargas eletrônicas, e depende da densidade de elétrons no núcleo. Em seguida a interação elétrica quadrupolar, que é devida à interação entre os níveis nucleares e o gradiente de campo elétrico decorrente do ambiente vizinho ao núcleo. Enfim, a interação magnética entre o momento magnético do núcleo e o momento eletrônico espontâneo ou induzido.

4.2.2 Deslocamento isomérico

A interação monopolar é responsável pelo aparecimento do deslocamento isomérico (δ). Este ocorre devido à interação entre o núcleo e os elétrons “s” no interior do núcleo [87–89]. O deslocamento do espectro para energias maiores ou menores ocorre então, de acordo com a concentração de elétrons no núcleo. Dessa forma, δ muda com a valência do átomo Mössbauer, como por exemplo ^{57}Fe ou ^{119}Sn . Ele reflete o estado de oxidação do átomo sonda, seu estado de spins nuclear, sua coordenação, a ligação química e a natureza dos ligantes vizinhos. Pode-se utilizar o deslocamento isomérico para estimar a fração do isótopo Mössbauer em diferentes estados de valência, os quais podem se originar das diferentes ocupações dos sítios cristalográficos ou devido à presença de fases múltiplas na amostra. A análise de valências é muitas vezes simples e é muito provavelmente o tipo de trabalho mais comum das pessoas que trabalham com espectroscopia Mössbauer.

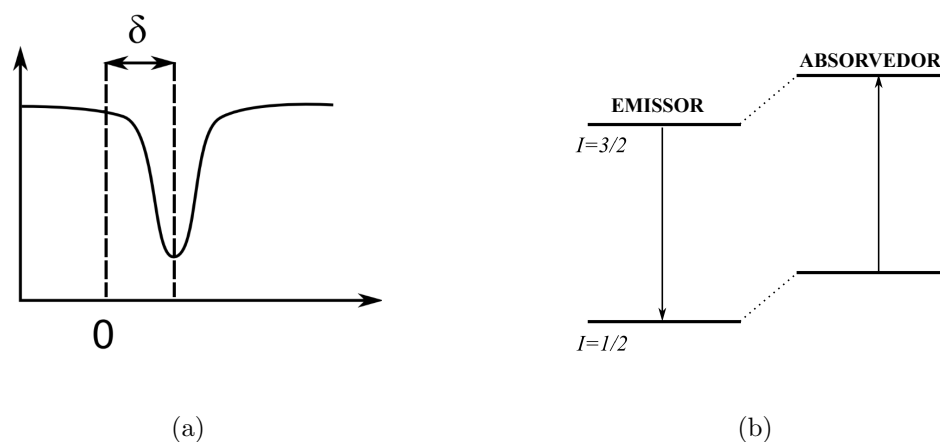


Figura 4.1: Deslocamento isomérico dos níveis de energia nuclear e corresponde ao espectro Mössbauer.

4.2.3 A interação elétrica quadrupolar

A interação elétrica quadrupolar é causada pela interação eletrostática entre o momento do quadrupolo elétrico do núcleo com o gradiente do campo elétrico, produzida por uma assimetria de distribuição de carga eletrônica em torno do núcleo Mössbauer [87–89]. Esse gradiente de campo advém das contribuições dos elétrons de valência do átomo de ^{57}Fe , das cargas do ligante na rede e dos elétrons de condução. Essas interações ocasionam um desdobramento da linha de ressonância do espectro Mössbauer do ^{57}Fe . Dessa forma, o estado excitado nuclear $I = 3/2$ subdivide-se em dois níveis, produzindo um espectro de duas linhas (dubleto). A distância entre as duas linhas (Q) corresponde ao desdobramento quadrupolar.

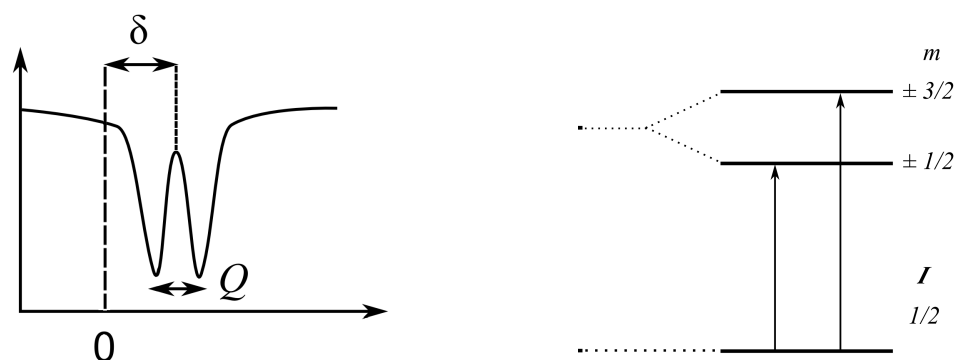


Figura 4.2: Desdobramento quadrupolar dos níveis de energia nuclear e espectro Mössbauer correspondente.

4.2.4 Interação magnética

Essa é a interação entre o momento magnético elétrico (espontâneo ou induzido) que criam um campo magnético hiperfino no núcleo. [87–89]. As energias de perturbação causadas pelo campo magnético hiperfino são chamadas de “efeito nuclear Zeeman”, por serem análogas ao desdobramento dos níveis de energia dos elétrons atômicos quando existe um campo magnético aplicado. O campo hiperfino magnético levanta todas as degenerescência dos estados dos spins do núcleo, resultando em transições separadas identificada em um espectro Mössbauer.

No caso do isótopo de ^{57}Fe , o estado excitado nuclear $I = 3/2$ desdobra-se em quatro níveis $m_I = \pm 3/2$ e $\pm 1/2$ e o estado fundamental em dois níveis $m_I = \pm 1/2$. Sendo seis as transições permitidas entre os estados excitado e fundamental, o espectro de uma amostra magnética possui desta forma, seis linhas. Portanto, o desdobramento magnético origina-se das interação hiperfinas, cuja magnitude é proporcional ao campo magnético hiperfino (H_{hf}) experimentado pelo núcleo e a intensidade relativas das linhas depende do ângulo formado entre a direção do campo hiperfino magnético e direção da radiação de raios γ ressonante emitida.

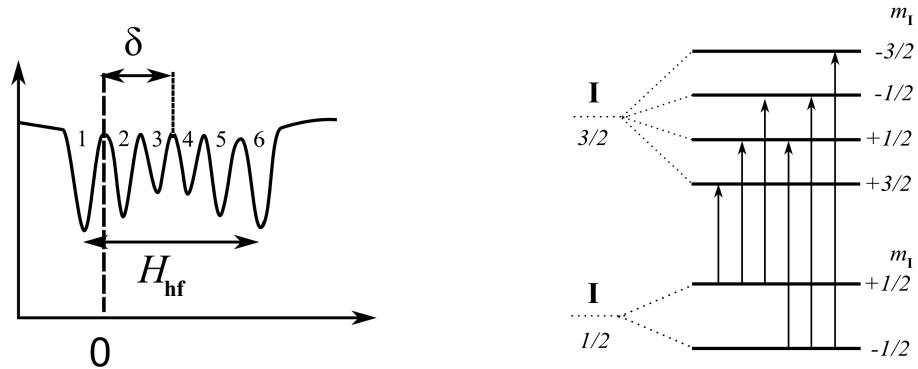


Figura 4.3: Efeito da separação dos níveis nucleares de energia em ausência de desdobramento quadrupolar. A magnitude da separação é proporcional ao campo magnético total que sente o núcleo.

O campo hiperfino de um átomo ou íon de um sólido é o campo magnético sentido pelo núcleo atômico e produzido pelos elétrons. Este é dado por:

$$H_{hf} = H_{hf}^s + H_{hf}^d + H_{hf}^o, \quad (4.1)$$

em que H_{hf}^s é o termo de contato de Fermi devido aos elétrons s, H_{hf}^d é o campo dipolar magnético e H_{hf}^o é o termo orbital devido à ausência de elétrons do tipo d ou f. Normalmente o termo de contato de Fermi é o mais dominante, o termo dipolo é geralmente muito pequeno e então pode ser negligenciado. Para o íon de Fe^{3+} , que não tem momento orbital ($L=0$, $S=5/2$), o campo hiperfino H_{hf} , é devido ao termo de “contato de Fermi” e é proporcional à magnetização e de sentido oposto a esta: $H_{hf} = -A_c m$, em que A_c é uma constante hiperfina positiva.

4.3 Aplicação aos sistemas nanoparticulados

4.3.1 Efeitos de relaxação $H=0$

A espectroscopia Mössbauer tem sido extensivamente utilizada para a investigação da relaxação superparamagnética e de nanopartículas magnéticas

[90, 91]. Mais particularmente, o comportamento dos espectros Mössbauer em regime de flutuação lenta ou rápida traz informações acerca do fenômeno de bloqueio do momento magnético. Consideremos flutuações aleatórias do campo hiperfino caracterizadas por um tempo de relaxação τ . Em regime de flutuação lenta $\tau \geq \tau_L$ (período de Larmor hiperfino, tempo de precessão nuclear associado à estrutura hiperfina magnética) o núcleo verá um campo constante durante o tempo τ . Nesse caso, o espectro Mössbauer é composto de seis linhas correspondentes ao levantamento à quebra da degenerescência dos níveis nucleares de energia pelo campo hiperfino (sexteto hiperfino). Em regime de flutuações rápidas, $\tau \leq \tau_L$, a média vetorial do campo hiperfino se anula. Os estados nucleares continuam não degenerados, mas as transições nucleares flutuam rapidamente, portanto não existe estrutura hiperfina magnética e o espectro Mössbauer é um espectro de linha única desdobrada pela interação quadrupolar.

A figura 4.4 mostra um exemplo de espectros Mössbauer para amostras à base de ferrita de manganês, investigadas nesse trabalho à 77K em ausência de um campo magnético externo. Conforme o tamanho médio das nanopartículas diminui, podemos observar a presença de um dubleto, cuja intensidade aumenta na medida em que a proporção do sexteto hiperfino diminui. Esse comportamento é típico da relaxação superparamagnética e pode ser esclarecido considerando duas populações. Uma é baseada em partículas grandes, que flutuam lentamente (maior energia de anisotropia), caracterizada portanto por um sexteto hiperfino. A outra é devido a partículas menores (menor energia de anisotropia) com tempos de relaxação menores e leva a um dubleto quadrupolar. Com o aumento do tamanho, a proporção de partículas bloqueadas em T=77 K se torna maior e o peso relativo do sexteto hiperfino no espectro Mössbauer também. Para as partículas menores, da amostra Mn₃, o espectro apresenta sobretudo um dubleto quadrupolar. Para maior detalhe desse estudo, e sobre os ajuste utilizados na figuras 4.4 consultar a referência: [41].

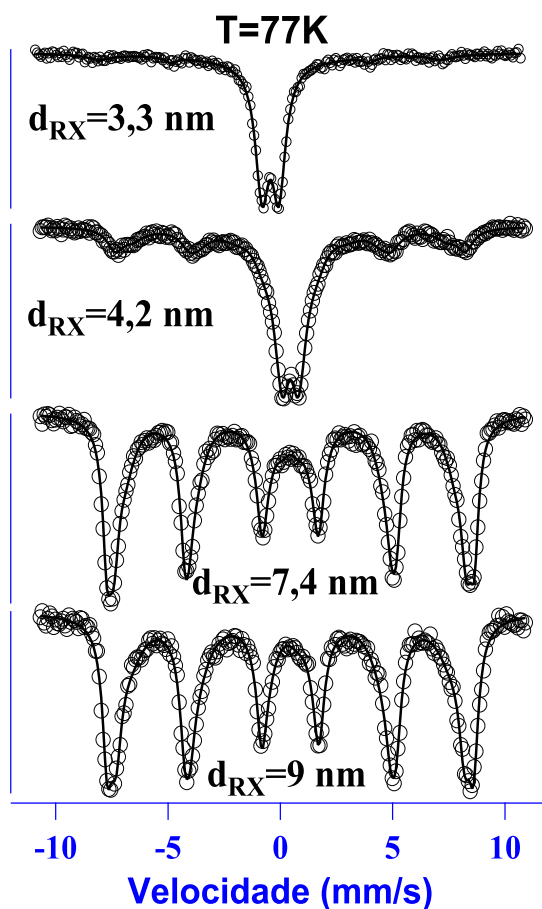


Figura 4.4: Espectros Mössbauer em $T=77\text{ K}$ em ausência de campo das amostras Mn1, Mn2, Mn3 e Mn4, extraídos de [41].

4.3.2 Aplicação de um campo externo $H \neq 0$

Conforme vimos no capítulo 1, os íons nas ferritas estão distribuídos nos sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B). Esses sítios possuem momentos de Fe^{3+} que estão acoplados antiferromagneticamente, portanto, dentro de uma estrutura perfeitamente colinear e de sentidos opostos. Em ausência de um campo magnético externo e a baixas temperaturas, o espectro de nanopartículas de ferrita é um sexteto no qual as contribuições dos sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B) não são resolvidas. Isso ocorre devido às diferenças extremamente pequenas que existem

entre os deslocamentos isoméricos e campos hiperfinos (H^h) associados aos dois sítios. Todavia, quando um campo magnético externo \mathbf{H} suficientemente grande é aplicado, a estrutura magnética da partícula gira de tal forma que a magnetização \mathbf{M}_B do sítio B, alinha-se paralelamente ou quase ao campo magnético externo \mathbf{B} . No caso das ferritas espinélio do tipo inverso, a magnetização é ainda mais intensa, devido à adição dos metais divalentes no sítio B. A magnetização \mathbf{M}_B está então na direção oposta ou quase ao campo magnético aplicado. Considerando-se o que o campo hiperfino possui direção oposta ao momento magnético do Fe^{3+} , podemos esboçar a seguinte configuração da figura 4.4 mostrando os momentos, os campos hiperfinos e os campos totais atuando sobre cada núcleo de ^{57}Fe em sítios A e B da estrutura espinélio das ferritas:

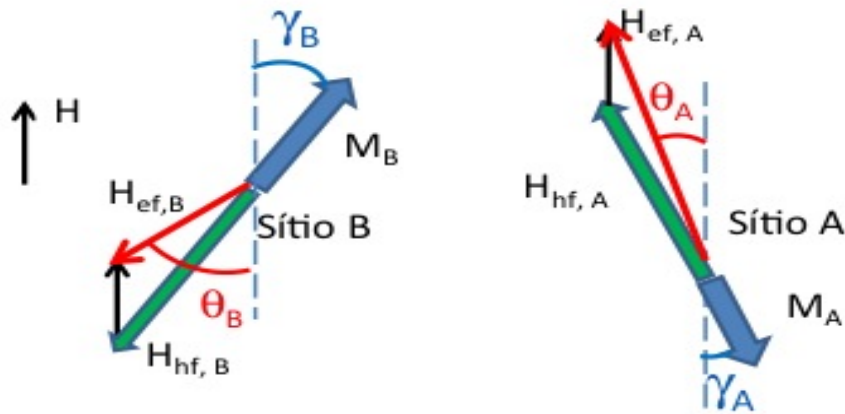


Figura 4.5: Configuração dos momentos, campos hiperfinos e campos efetivos atuando nos dois sítios A e B das ferritas de tipo espinélio.

O espectro Mössbauer das ferritas quando estas estão submetidas a um campo magnético externo, é constituído de dois sub-espectros: um associado ao sítio A, e outro ao sítio B. Este espectro depende das intensidades dos campos efetivos no núcleo dos sítios A e B: $\mathbf{H}_{ef, A} = \mathbf{H}_{hf, A} + \mathbf{H}$ e $\mathbf{H}_{ef, B} = \mathbf{H}_{hf, B} + \mathbf{H}$, bem como dos seus ângulos θ_A e θ_B com o eixo dos raios γ , ou seja com o eixo do campo magnético aplicado \mathbf{H} . Se o campo aplicado for suficientemente forte, os dois sub-espectros são

bem resolvidos.

As áreas relativas às linhas de um espectro são proporcionais às probabilidades de transição. Estas dependem do spin e da paridade dos estados associados ao núcleo envolvido, da multipolaridade da transição e da direção do vetor de onda do fóton γ em relação ao eixo de quantização. Para o caso do ^{57}Fe (transição dipolar magnética), as probabilidades de transição calculadas $P(\theta)$ são indicadas na tabela 4.1 onde θ é o ângulo entre o campo aplicado e o campo efetivo quando o campo aplicado é paralelo à direção de propagação.

Tabela 4.1: Probabilidade de transição associada a um sexteto Mössbauer em função de um ângulo θ , entre o campo efetivo e a direção de propagação do feixe γ (direção do campo aplicado). Em que, $m_{I,f}$ e $m_{I,i}$ são os números quânticos magnéticos nucleares nos estados fundamental e excitado, respectivamente e $P(\theta)$ a probabilidade de transição calculada.

$m_{I,i}$	$m_{I,f}$	Δm	$P(\theta)$	$\theta = 0^\circ$
-3/2	-1/2	+1	$\frac{3}{16}(1+\cos^2\theta)$	3/8
-1/2	-1/2	0	$\frac{1}{4}(\sin^2\theta)$	0
+1/2	-1/2	-1	$\frac{1}{16}(1+\cos^2\theta)$	1/8
-1/2	+1/2	-1	$\frac{1}{16}(1+\cos^2\theta)$	1/8
+1/2	+1/2	0	$\frac{1}{4}(\sin^2\theta)$	0
+3/2	+1/2	-1	$\frac{3}{16}(1+\cos^2\theta)$	3/8

Quando um campo magnético externo \mathbf{H} é aplicado na direção paralela aos raios γ e que o campo hiperfino \mathbf{H}_{hf} está alinhado com este (portanto no mesmo sentido do momento magnético \mathbf{m}), as linhas n° 2 e 5 de um espectro de campo hiperfino (sexteto) devem ser extintas por efeito de polarização já que as regras de seleção proíbem as transições $\Delta M_I = 0$ [76]. A figura 4.6 mostra a simulação de dois espectros associados aos sítios A e B nas direções paralela e anti-paralela ao campo

magnético aplicado para um sistema ferrimagnético, sem ângulo de canting e sem desordem de superfície. As intensidades das linhas 1 e 2 se desdobram e as linhas 2 e 5 são extintas como observado na figura 4.6 que apresenta as duas contribuições.

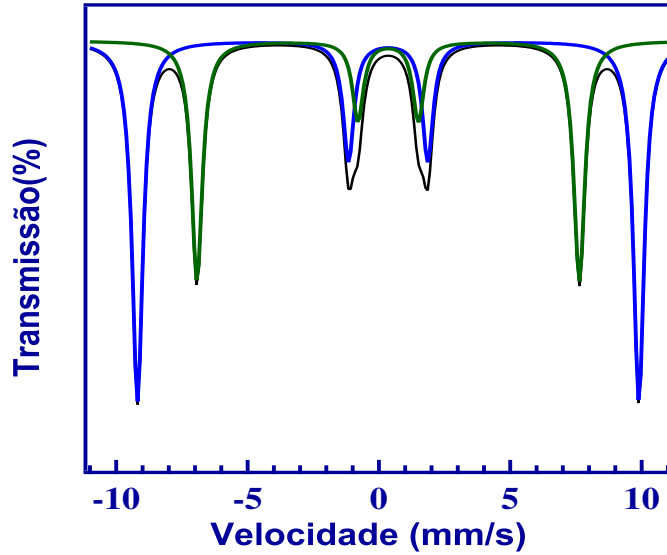


Figura 4.6: H_{hf}/H os dois subespectros associados aos sítios A e B e o sexteto resultante em presença de um campo magnético aplicado de 7 T.

Quando o campo hiperfino (ou o campo total \mathbf{H}_{hf} no núcleo do Fe^{3+}) faz um ângulo θ com os raios γ , ou seja com o campo aplicado, as linhas 2 e 5 apresentam uma intensidade não nula. A intensidade relativa das linhas 1 e 2 é dada por (ver tabela 4.1):

$$I_{2/1} = r = \frac{4\text{sen}^2\theta}{3(1 + \text{cos}^2\theta)}. \quad (4.2)$$

Nesse caso, podemos em princípio estimar o deslocamento do campo total sentido, visto no núcleo em relação ao campo aplicado. Por exemplo, para uma ferrita ideal, supondo $\theta=30^\circ$, as relações precedentes valem: 3 : 0.57 : 1, como ilustra o espectro a seguir.

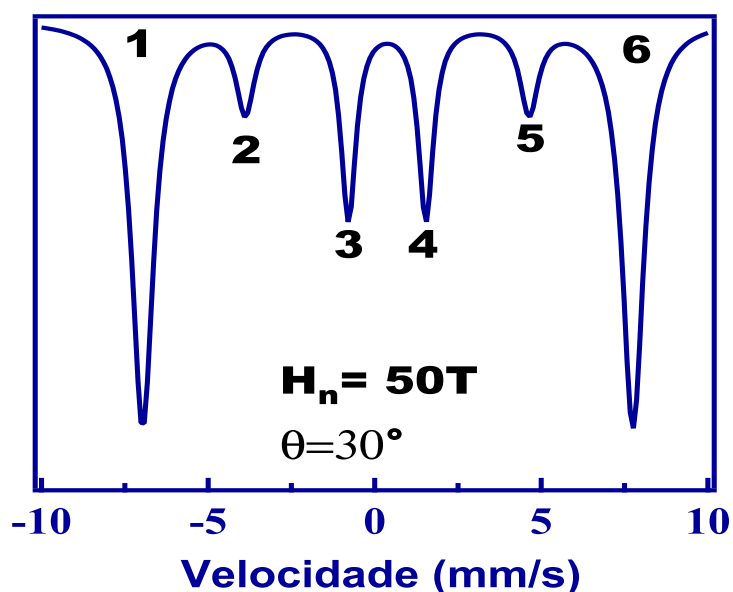


Figura 4.7: Espectro hiperfino de uma ferrita ideal quando um campo hiperfino de 50 T está orientado a 30° do eixo de propagação dos raios γ .

4.4 Método de análise dos resultados

Os espectros Mössbauer das ferritas espinélio podem ser ajustados utilizando dois sextetos correspondendo aos sítios A e B no núcleo da partícula o que nos permite identificar se os spins são colineares ou não dentro desta estrutura. Por outro lado, quando as intensidades das linhas 2 e 5 não nulas são assimétricas ou se desdobram, o espectro pode ser ajustado com mais uma contribuição para levar em conta a desordem dos spins e a heterogeneidade local magnética nos íons de Fe^{3+} . Dessa forma, faremos, a seguir, uma descrição dos ajustes utilizados neste trabalho.

Primeiramente analisamos os parâmetros que permitem determinar as intensidades das linhas dos espectros e as suas respectivas posições em presença de um campo magnético aplicado no qual a estrutura magnética gira em bloco são: o campo efetivo H_{ef} e o ângulo θ entre o campo efetivo e o campo aplicado (paralelo

à direção dos raios γ) (ver figura 4.8).

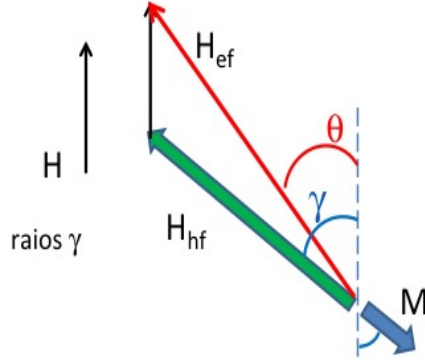


Figura 4.8: Esquema relacionando os momentos de Fe^{3+} , o campo hiperfino associado H_{hf} (oposto à direção do momento magnético), o campo magnético aplicado H e o campo efetivo H_{ef} .

Essas grandezas podem ser relacionadas por meio da equação 4.2, descrita na seção anterior. Mas os parâmetros físicos que nos interessam aqui são o campo hiperfino e o ângulo γ (“ângulo de canting”), que fornecem a grandeza do momento magnético e a sua direção em relação ao campo magnético aplicado. Esses dois parâmetros estão relacionados aos precedentes a partir da relação:

$$(H_{ef})^2 = H^2 + (H_{hf})^2 + 2HH_{hf} \cos \gamma, \quad (4.3)$$

$$H_{ef} \cos \theta = H_{hf} \cos \gamma + H. \quad (4.4)$$

Portanto, no programa utilizado para o ajuste dos espectros, obtemos diretamente o campo hiperfino (H_{hf}) e o ângulo de “canting” (γ) a partir dos quais nós podemos determinar o campo efetivo (H_{ef}) e o ângulo θ pelas relações descritas acima 4.3 e 4.4 respectivamente e em seguida o espectro.

Para levar em conta o caso dos spins da superfície, que possuem uma forte anisotropia, utilizamos um terceiro sexteto. Este está associado aos momentos magnéticos da superfície que estão orientados aleatoriamente (fortemente bloqueados) com relação ao campo magnético aplicado e quase imperceptíveis à ação do campo

externo. O subespectro correspondente apresenta então o perfil da figura 4.9. Este pode ser calculado supondo que o campo hiperfino H_{hf} possua uma orientação aleatória, mas com um módulo constante. O campo efetivo total $H_{ef} = H + H_{hf}$ é então distribuído em módulos entre o valor $H_{hf} - H$, com $\gamma=0$, e o valor $H_{hf} + H$, com $\gamma=\pi$. Os parâmetros dos ajustes são então H e H_{hf} . Cada sub-espectro da distribuição é ponderado pelo ângulo solido $1/2 \sin\gamma d\gamma$. Essa distribuição explica o alargamento observado sobre os espectros calculados.

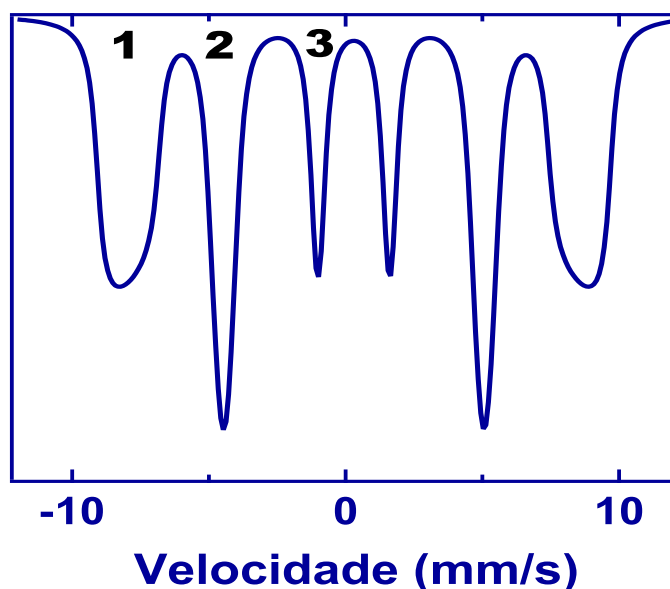


Figura 4.9: “Espectro de anisotropia extrema” obtido em presença de um campo magnético aplicado de 7 T paralelo aos raios γ quando um campo hiperfino (50 T) está orientado aleatoriamente em relação ao eixo dos raios γ .

O espectro apresentado na figura 4.9, é típico de amostras na forma pó, com intensidades de linhas 1, 2 e 3 nas relações 3:2:1, mas possui uma forma especial, com um alargamento das linhas bem heterogêneas. A esse terceiro espectro, damos o nome de “espectro de anisotropia extrema”.

4.5 Resultados obtidos e análise

As medidas de espectroscopia Mössbauer foram realizadas em partículas constituídas de um núcleo de ferrita de manganês (MnFe_2O_4) recobertas por uma camada superficial de maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Estas medidas foram realizadas no Serviço de Física do estado Condensado (CEA), centre Saclay em L'Orme des Merisiers, na França. As análises dos dados foram feitas sob a supervisão de Pierre Bonville. As medidas foram feitas à 4.2 K em ausência ($H=0$) e em presença de um campo magnético aplicado de 7 T na direção paralela aos raios γ e utilizando a geometria de transmissão.

4.5.1 Distribuição catiônica e espectro de anisotropia extrema

A figura 4.10 apresenta os espectros Mössbauer da amostra Mn1 ($d_{RX}=9$ nm) em ausência e em presença de um campo magnético aplicado de 7 T na temperatura de 4,2 K. O espectro obtido em campo nulo não é resolvido. Efetuamos um ajuste grosseiro com um sexteto apresentando um campo hiperfino médio de aproximadamente 51 T. As partes não ajustadas destes espectros devem-se à forma não Lorentziana das linhas causada pela distribuição dos parâmetros do campo hiperfino: dois sítios e vacâncias. Em presença de um campo magnético aplicado de 7 T paralelo à direção de propagação dos raios γ , os espectros Mössbauer são bem resolvidos. Isto permite medir precisamente a razão entre as intensidades dos subespectros dos sítios A e B. Dessa forma, podemos determinar a distribuição catiônica das nanopartículas investigadas, o parâmetro de inversão x , que coincide com a fração de íons divalentes localizados nos sítios octaédricos [92], e a distribuição catiônica escrevendo: $I_A/I_B=x/(2-x)$.

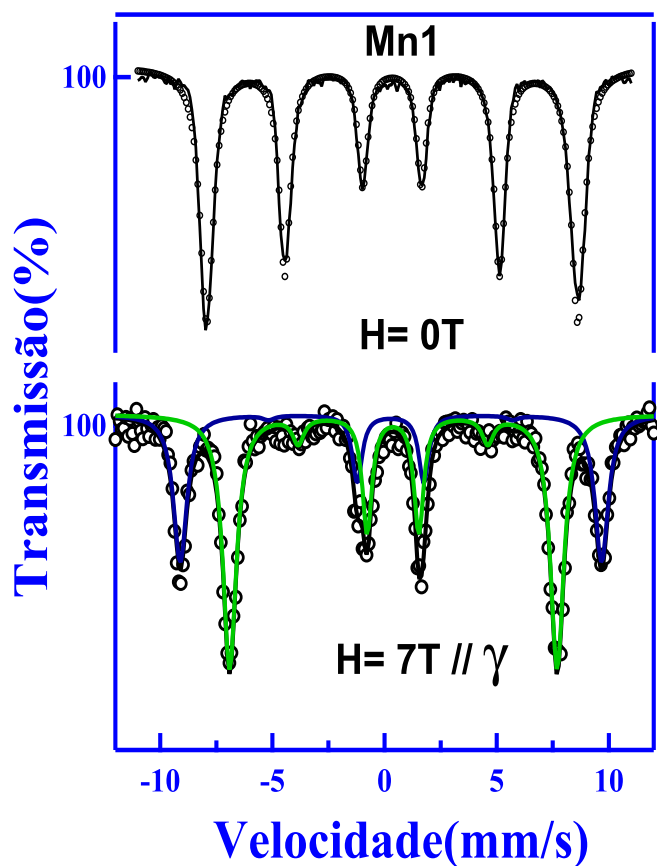


Figura 4.10: Mössbauer da amostra Mn1 em ausência e em presença de campo magnético externo de 7 T ($T= 4,2$ K).

A tabela 4.2 reúne para cada uma das amostras obtidas os valores dos diâmetros médios das partículas d_{RX} , as intensidades relativas das áreas dos sub-espectros A e B coletados a 7 T, o parâmetro de inversão x e a distribuição catiônica.

Tabela 4.2: Tamanho médio das nanopartículas, intensidades relativas das áreas dos sub-espectros dos sítios A e B coletados a 7 T, o parâmetro de inversão x e a distribuição catiônica nos sítios A e B

Amostra	d_{RX} (nm)	$Int_{rel}(\%)$ (Sítios A)	$Int_{rel}(\%)$ (Sítios B)	$x(\pm 0,03)$ (núcleo)	Distribuição catiônica
Mn1	9	36	64	0,71	(Mn _{0,28} Fe _{0,72})[Mn _{0,72} Fe _{1,28}]O ₄
Mn2	7	34	62	0,72	(Mn _{0,29} Fe _{0,71})[Mn _{0,71} Fe _{1,29}]O ₄
Mn4	3,3	17	40	0,62	(Mn _{0,38} Fe _{0,62})[Mn _{0,62} Fe _{1,38}]O ₄

Os valores do grau de inversão encontrados para as três amostras diferem dos valores encontrados para ferrita maciça $x=0,2$ [43], provavelmente, devido ao processo de síntese [93], da redução do tamanho à escala nanométrica e, conforme discutimos no capítulo 1, ao possível estado de oxidação do íon de manganês. As amostras Mn1 e Mn2 apresentam uma estrutura espinélio parcialmente invertida com somente 28 e 29% dos íons de manganês, respectivamente localizados na sub-rede A. Neste caso, o parâmetro de inversão $x \sim 0,71$ parece não depender do tamanho das nanopartículas, em bom acordo com alguns resultados deduzidos da análise quantitativa dos espectros de EXAFS de nanopartículas de sintetizadas utilizando o método convencional de elaboração de nanocolóides [94, 95]. Isso não ocorre para a amostra Mn4. Os espectros das amostras Mn1 e Mn2 e Mn4 em presença de um campo magnético externo de 7 T estão representados na figura 4.11. As duas contribuições correspondentes aos sítios A e B são resolvidas para todas as amostras, apesar de um alargamento das linhas observado no caso das nanopartículas de menor tamanho. Observamos também que sempre existe uma contribuição das linhas 2 e 5 não nula. A intensidade dessa contribuição, relativa aos spins mal alinhados com o campo externo, aumenta na medida em que o tamanho das nanopartículas diminui. Efetuamos nosso ajuste sempre considerando dois sextetos correspondentes aos sítios A e B, com spins inclinados e quando pertinente, uma terceira contribuição relativa

aos spins de superfície, desordenados de forma aleatória. As seguintes convenções de cores foram utilizadas: o subespectro de cor azul, representa os sítios A, os de cor verde os sítios B, e o sub-espectro de cor vermelha, quando presente representa os momentos de superfície.

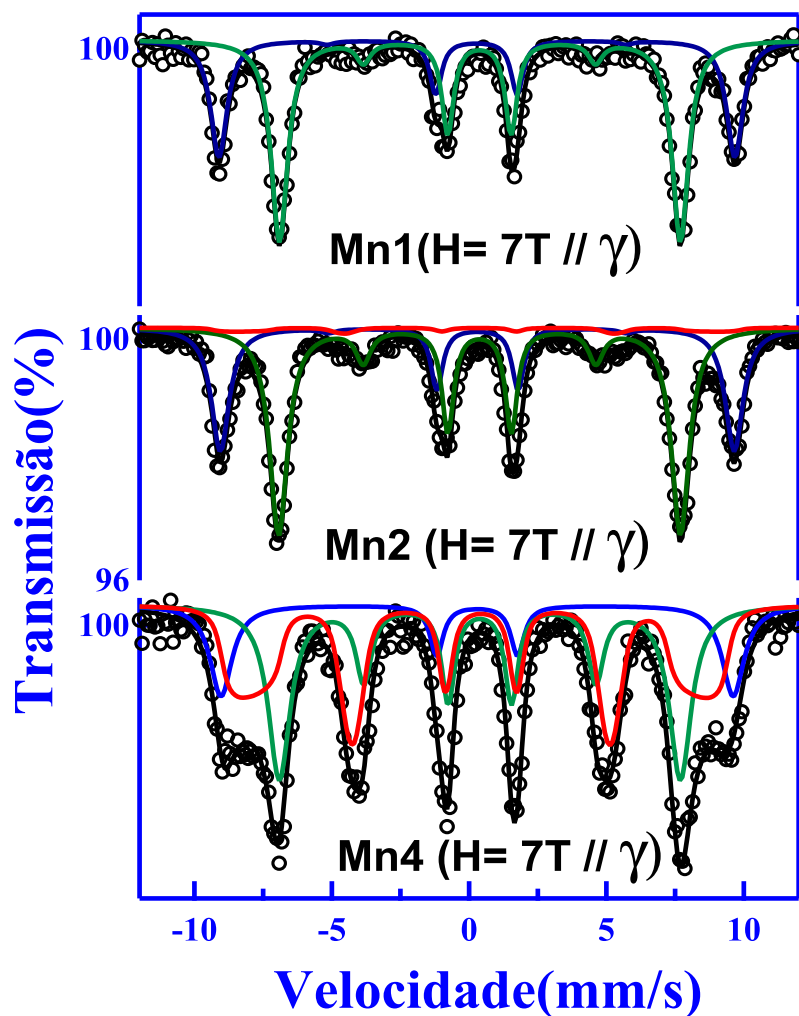


Figura 4.11: Espectro à 4,2 K em presença de um campo magnético de 7 T \parallel aos raios γ para partículas de MnFe₂O₄ de tamanhos diferentes.

O espectro da amostra Mn1 é mais simples de se analisar: nós observamos

2 sub-espectros correspondentes aos sítios A e B. Os campos hiperfinos para os 2 sítios são: 51,2 T para o sítio A e 51,4 T para o sítio B. A linha 2 do subespectro B é visivelmente presente indicando um “spin canting” no sítio B. Por outro lado, a “inclinação” da sub-rede A é difícil de ser medida e não fornece nenhuma linha pequena visível sobre o espectro. No caso do espectro da amostra Mn2, a análise é mais complicada, em que se distingue além dos 2 subespectros A e B, uma contribuição extra ainda que pequena da linha 2. Portanto, as tentativas de ajustes análogas àquelas da amostra Mn1 maior não funcionam: o perfil da linha 2 não é corretamente reproduzido. Dessa forma torna-se necessário a adição de um outro espectro hiperfino de “anisotropia extrema” (ver figura 4.11, onde ele está representado em vermelho). Essa contribuição representa a superfície desordenada das nossas nanopartículas. No caso do espectro da amostra Mn4, verifica-se analogamente à amostra Mn2 a presença de um espectro hiperfino de “anisotropia extrema”, que como podemos verificar, apresenta claramente uma contribuição bem mais intensa, devido ao tamanho menor das partículas. O espectro na amostra Mn1 não apresenta contribuição de superfície, todavia, o fato de não observarmos espectros do tipo “superfície” não significa que não tenha momentos desorientados na superfície, mas que a proporção relativa em relação aos momentos do núcleo é bem menor devido ao tamanho maior das partículas. Antes de apresentar uma análise mais quantitativa a respeito do modelo “core-shell”, precisamos investigar os efeitos do tratamento de superfície sobre essa estrutura local das nanopartículas.

4.5.2 Efeito do tempo de tratamento de superfície

Conforme vimos no capítulo 1, algumas amostras foram elaboradas para verificar o efeito do tratamento superficial nas nanopartículas, e em função do tempo de tratamento. As amostras Mn7 e Mn7d, sem e com tratamento térmico de superfície de 2 horas, respectivamente, são investigadas aqui utilizando a espectroscopia Mössbauer. Os espectros, obtidos a uma temperatura de 4,2 K em

presença de um campo magnético externo de magnitude 7 T e aplicado na direção paralela aos raios γ destas amostras, estão representados na figura 4.12.

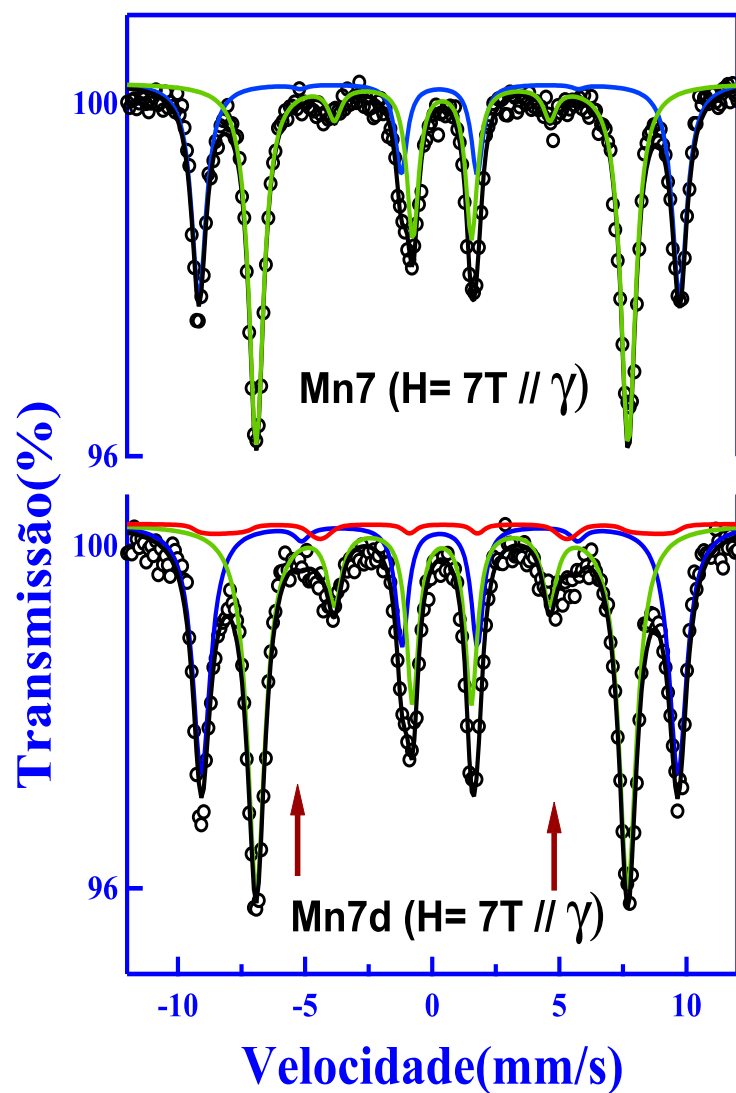


Figura 4.12: Mössbauer em $T=4,2$ K em presença de um campo magnético de 7 T \parallel aos raios γ para as amostras Mn7 e Mn7d.

Quando analisamos os espectros da amostra Mn7d, notam-se duas diferenças em relação aos espectros da amostra Mn7: em primeiramente, a segunda linha é mais

intensa e, em segundo lugar, existe uma absorção suplementar na amostra Mn7d em -5mm/s e 5 mm/s (ver as fechar vermelhas indicadas na figura 4.12), que pode ser verificado no ajuste representado na figura 4.12, por um “subespectro de anisotropia extrema”. A tabela 4.3 apresenta as intensidades das áreas dos subespectros A e B para as amostras Mn7 e Mn7d, grau de inversão x e a distribuição catiônica para as respectivas amostras. Nessas amostras, o grau de inversão também difere do da ferrita maciça e os valores de x estão em bom acordo com nossos resultados anteriores para as amostras Mn1 e Mn2 com um tempo de tratamento térmico de 20 minutos. Ainda os valores indicam que o tempo de tratamento químico, provavelmente não influencie, ou bem pouco, o grau de inversão destas amostras apesar de provocar uma oxidação do íon de manganês para Mn^{4+} . Vale ainda ressaltar, que num estudo anterior com estas mesmas amostras utilizando difração de nêutrons e o método de Rietveld [48], onde o valor encontrado para o grau de inversão foi de 0,66 para as duas amostras, em bom acordo com nossa determinação.

Tabela 4.3: Tamanho médio das nanopartículas determinado por difração de raios x. Intensidades das áreas dos sub-espectros dos sítios A e B coletados a 7 T, x o parâmetro de inversão. Distribuição catiônica nos sítios A e B

Amostra	d_{RX} (nm)	$Int_{rel}(\%)$ (Sítios A)	$Int_{rel}(\%)$ (Sítios B)	$x(\pm 0,03)$	Distribuição catiônica
Mn7	10,8	36	64	0,72	$(Mn_{0,28}Fe_{0,72})[Mn_{0,72}Fe_{1,28}]O_4$
Mn7d	8	37	58	0,77	$(Mn_{0,23}Fe_{0,77})[Mn_{0,77}Fe_{1,23}]O_4$

A distribuição catiônica encontrada está em bom acordo com a literatura. Zhang *et al* [96] investigaram em ferritas de manganês, obtidas a partir do método de coprecipitação, a dependência da distribuição catiônica com ou sem tratamento térmico e obtiveram um grau de inversão que varia entre 0,29 e 0,61, conforme a temperatura varia entre 25 e 485 °C. Em um outro estudo, também realizado em nanopartículas de ferritas de manganês para aplicações biomédicas, Carta *et al* [43]

obtiveram um grau de inversão que varia de 0,57 a 0,60.

4.5.3 Modelo núcleo superfície

Conforme vimos anteriormente, as nossas nanopartículas apresentam uma composição química heterogênea, com um núcleo composto de uma ferrita de manganês recoberta por uma camada superficial de maguemita, quando existe tratamento hidrotérmico. Além disso, a partir das análises dos espectros Mössbauer em presença de um campo magnético aplicado, distinguimos dois subespectros A e B no núcleo da partícula, o que nos permite identificar se os spins são colineares ou não dentro desta estrutura, e calcular o ângulo de canting. Eventualmente, quando existe uma contribuição suplementar (presente predominantemente em partículas de diâmetros bem pequenos), que chamamos de “espectro de anisotropia extrema”, podemos deduzir a fração de spins desordenados $I_{rel}(\%)$ e calcular a espessura dessa camada desordenada a partir da seguinte expressão [97]

$$I_{rel} = \frac{n_S \left[1 - \left(1 - \frac{2e}{d} \right)^3 \right]}{n_C \left(1 - \frac{2e}{d} \right)^3 + n_S \left[1 - \left(1 - \frac{2e}{d} \right)^3 \right]}, \quad (4.5)$$

em que, I_{rel} é a intensidade relativa do espectro de anisotropia extrema n_S é a densidade de spins da camada superficial de maguemita e n_C a densidade de spins no núcleo da partícula. A tabela 4.4 apresenta os resultados deduzidos dos ajustes dos espectros Mössbauer. Determinamos o ângulo de “canting” nos sítios A e B, e a espessuras da camada desordenada (e_{moss}) obtida utilizando os tamanhos determinados por difração de raios X. A tabela 4.4 reúne os resultados de todas as amostras e compara a espessura de maguemita com a espessura da camada superficial de spins desordenados.

Tabela 4.4: Resultados deduzidos dos espectros das amostras Mn1, Mn2, Mn3, Mn7 e Mn7d.

Amostras	d_{RX} (nm)	γ_A (Sítios A)	γ_B (Sítios B)	$I_{rel}(\%)$ (Superfície)	e (nm)	e_{moss} (nm)
Mn1	9	$<20^\circ$	18°	-	0,47	-
Mn2	7	$<15^\circ$	22°	4	0,39	0,06
Mn4	3,3	$<20^\circ$	33°	43	0,42	0,23
Mn7	10,6	$<10^\circ$	17°	-	-	-
Mn7d	8	$<15^\circ$	25°	6	0,41	0,04

No caso dos sítios A, todas as amostras apresentam ângulos de canting inferiores a 20° . Entretanto, como a intensidade da linha 2 é uma função crescente do ângulo do campo total com o eixo dos raios γ , o que quer dizer que, para um mesmo ângulo de \mathbf{M}_A e de \mathbf{M}_B com o eixo do campo magnético \mathbf{H} , a intensidade da linha 2 será mais fraca para o sítio A que para o sítio B, pois o campo $\mathbf{H}_{ef, A}$ é mais próximo deste que o campo $\mathbf{H}_{ef, B}$. Um cálculo simples mostra que, para ângulos de afastamentos do eixo inferiores a aproximadamente 40° , o fator de redução é próximo de 2. Além disso, o fato da intensidade do subespectro A ser duas vezes menor do que a do subespectro B pode dificultar uma medida precisa da “inclinação” do sítio A, caso esta não seja muito importante, pois a intensidade da linha 2 associada a essa contribuição é aproximadamente 4 vezes menor do que a do sítio B, para um mesmo ângulo de inclinação. Os ângulos de “canting” aumentam com a diminuição do tamanho das nanopartículas. Isso indica que é mais difícil de alinhar as partículas menores. Para uma diminuição desses ângulos seria necessário medidas com um campo magnético externo mais intenso conforme estudo realizado em nanopartículas à base de ferrita de níquel recobertas com uma camada superficial de maguemita [98]. Porém, os autores consideraram esta não colinearidade somente

associada aos spins de superfície. Para o caso das amostras com tempo de tratamento térmico de 2 horas, podemos inferir que este tem o efeito de aumentar o ângulo de “canting” e que pode criar uma camada superficial na superfície, que representa 4% dos átomos de ferro. A amostra menor (Mn4) apresenta uma proporção de átomos de superfície desordenados maior de uma ordem de grandeza quando comparados com a amostra que apresenta a maior proporção de maguemita do que as outras amostras. Esses resultados estão em bom acordo com os que encontramos para essa mesma amostra no capítulo 3 o que indica que a camada superficial de maguemita possui um papel importantíssimo na fase desordenada de superfície. Quando analisamos os espectros dos spins de superfície (anisotropia extrema), verificamos que a espessura da camada superficial encontrada a partir da relação 4.5 é bem inferior à espessura de maguemita. Conclui-se então, a partir dessas análises que, o subespectro atribuído à superfície não representa toda a camada de recobrimento da maguemita, mais uma parte mínima. Para as partículas menores, a fase desordenada de superfície representa 43 % de volume total da partícula e corresponde a uma espessura aproximadamente igual à metade da espessura da casca de maguemita. Isso mostra, portanto que, provavelmente, os momentos magnéticos estão localizados na camada superficial resultante do tratamento térmico de superfície. Isso ilustra o papel importante do tratamento com nitrato férrico na desordem magnética superficial. A figura 4.13 apresenta uma superposição dos modelos do tipo core-shell onde a fase magnética desordenada (D) contém somente os íons de ferro da camada de maguemita.

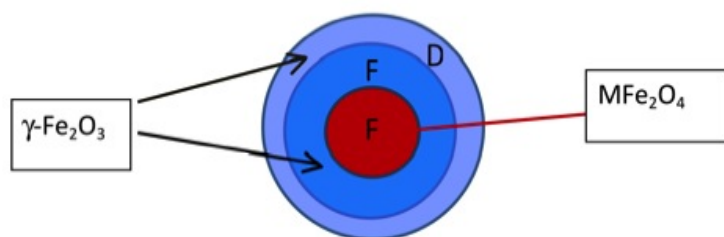


Figura 4.13: Esquema de uma partícula encoberta. (F= ferrimagnética e D=desordenada.)

Uma porção importante da superfície de recobrimento de maguemita adota uma estrutura ferrimagnética do núcleo de ferrita de manganês e os íons de ferro correspondentes não se distinguem daqueles do ferro do núcleo nos espectros Mössbauer.

Capítulo 5

Polarização por intercâmbio em nanopartículas de $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

5.1 Introdução

Como já destacamos no capítulo 1, um inconveniente da redução do tamanho é o comportamento superparamagnético das nanopartículas, que implica a perda de informação sob ação das flutuações térmicas. Várias maneiras de vencer esse limite superparamagnético foram propostas, em particular utilizando-se o acoplamento magnético na interface entre partículas FM ou FI e uma matriz AFM ou entre o núcleo FM e a casca AFM [20, 99]. Esse fenômeno de polarização por intercâmbio estabiliza a magnetização introduzindo uma fonte suplementar de anisotropia. Muito recentemente foi demonstrado que, em um arranjo tridimensional de partículas, o superparamagnetismo intrínseco das partículas isoladas é suprimido [21].

Nos dois capítulos precedentes investigamos as propriedades magnéticas de um conjunto de partículas do tipo core/shell de $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ por magnetometria e espectroscopia Mössbauer. Mostramos que a estrutura magnética das nanopartículas de menor tamanho é composta de um núcleo FI ordenado, o

qual, apesar do mal alinhamento dos spins dos íons de ferro em sítios octaédricos, é recoberto por uma camada superficial de spins aleatoriamente desordenados. Portanto, parece natural investigar um eventual acoplamento por troca entre spins do núcleo e spins da casca. Ainda, propomos neste capítulo um estudo em função da fração volumétrica de partículas de maneira a esclarecer o papel das interações na polarização por intercâmbio.

Nesse contexto, escolhemos para levar a cabo esta investigação das menores nanopartículas sintetizadas neste trabalho, de diâmetro médio 3,3 nm uma vez que, estas apresentam a maior proporção de fase magneticamente desordenada na superfície (43%). Após essa introdução, apresentamos um estado da arte sobre o fenômeno de exchange bias compreendendo desde aspectos gerais aos principais resultados obtidos em filmes finos ou materiais de multicamadas, assim como em nanopartículas magnéticas. A terceira seção trata dos resultados obtidos. Os ciclos de histerese obtidos após resfriamento em presença de um campo magnético externo são deslocados no sentido dos campos negativos. Mostraremos que esse deslocamento está associado à polarização por intercâmbio que existe na interface entre o núcleo ordenado e a camada superficial desordenada. Essas propriedades são verificadas em amostras congeladas em várias concentrações volumétricas partindo de um “gás” de partículas em direção a uma estrutura congelada do tipo “fluido”, com nanopartículas bem separadas umas das outras dentro de um balanço global repulsivo de interação entre partículas. Uma comparação com amostra em pó permite distinguir a influência das interações intra- e inter - partículas no exchange bias.

5.2 Exchange Bias (Polarização por intercâmbio)

5.2.1 Aspectos Gerais

O fenômeno de Exchange Bias (interação de troca, ou polarização por intercâmbio) foi descoberto em 1956 por Meiklejohn e Bean [100,101] em nanopartículas de cobalto parcialmente oxidadas. Os autores observaram que, após um resfriamento da amostra em presença de um campo magnético aplicado, o ciclo de histerese se deslocava ao longo do eixo do campo magnético aplicado, conforme ilustra a Figura 5.1.

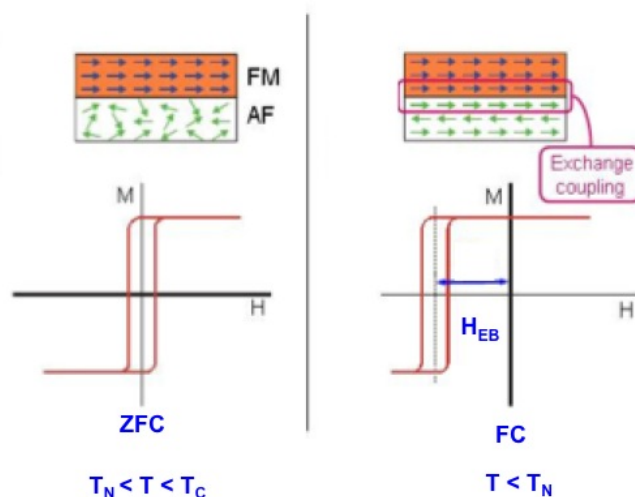


Figura 5.1: Representação do ciclo de histerese de filmes finos, que se desloca ao longo do eixo do campo magnético evidenciando o fenômeno de exchange bias; figura retirada e adaptada de [102]

Eles atribuíram esse fenômeno ao acoplamento por interação de troca na interface entre o núcleo Co ferromagnético (FM) e a superfície CoO antiferromagnética (AFM). A figura 5.1, mostra uma configuração de spins de camadas FM/AFM antes, e depois do processo de resfriamento em presença de um campo magnético aplicado (FC). Se um campo magnético H suficientemente intenso é aplicado a uma

temperatura T de tal forma que $T_N < T < T_C$, T_N sendo a temperatura de Néel da fase AFM e T_C a temperatura de Curie da fase FM, todos os spins da estrutura FM alinham-se paralelamente ao campo magnético externo. Por outro lado, na interface AFM os spins permanecem desorientados, pois $T > T_N$. Nesse caso, o ciclo de histerese da fase FM é centrado na origem $H=0$. Depois de um processo FC, numa temperatura $T < T_N$, as fases FM e AFM se tornam paralelas umas as outras graças ao acoplamento por troca entre spins de cada fase na interface. Essa interação de troca na interface cria um torque adicional que atua sobre os spins da fase FM e deve ser vencido pelo campo externo. Essa contribuição energética adicional requer um deslocamento do campo de “switching” [103]. Nesse caso, o ciclo de histerese é deslocado de um certo valor de campo chamado de campo de polarização por intercâmbio.

Embora já tenhamos discutido no capítulo 1 as diversas aplicações de nanopartículas magnéticas, vale ressaltar aqui a importância do fenômeno EB nessas aplicações. Materiais magnéticos que apresentem efeitos de EB podem ser utilizados em dispositivos do tipo válvulas de spin e na produção de cabeças de leitura magnética baseadas na GMR [104]. Nesse caso, camadas de material de ordenamento antiferromagnético são depositadas nas bordas de um filme ferromagnético para evitar a formação de domínios e reduzir o nível de ruídos. O emprego do EB entre um núcleo magneticamente duro e uma superfície magneticamente mole contribui para o aumento da eficiência da conversão de energia eletromagnética em calor na utilização de partículas do tipo core/shell em magneto-hipertermia [105]. Os resultados são otimistas e evidenciam que a potência dissipada específica pode aumentar de uma ordem de magnitude em relação às nanopartículas de óxido de ferro convencionais, com uma eficiência terapêutica superior às aquelas de tratamento anti-câncer convencionais. Mais recentemente foi mostrado que o superparamagnetismo intrínseco de nanopartículas isoladas pode ser eliminado completamente quando organizadas em uma nanopartícula 3D à base de um cristal [21]. Pouquíssimos estudos em nanopartículas do tipo núcleo/superfície em

líquidos carreadores congelados foram discutidos na literatura [106]. Portanto um estudo detalhado das propriedades de EB em nanopartículas magnéticas do tipo core/shell superfície dispersáveis em tecidos vivos é de suma importância.

5.2.2 Caso dos sistemas de camadas

Embora a primeira evidência do fenômeno de EB ter sido observada em sistema de partículas finas, a maioria dos estudos subsequentes foram realizados em sistemas de filmes finos tanto dos pontos de vista experimental quanto teórico. Este fato se deve principalmente às diversas combinações possíveis e ao controle na interface em filmes finos. Dessa forma, diversos estudos com interfaces do tipo FM/AFM, FI/AFM, FM/FI [107–110] foram realizados e apresentaram o fenômeno de EB. Mais recentemente, algumas medidas experimentais [111, 112] mostraram a presença do EB em amostras contendo uma camada FM em contato com vidro de spins (FM/SG). Ainda, vários modelos foram apresentados na tentativa de explicar a origem do EB utilizando estruturas de camadas de nanopartículas/FM. A origem do EB em filmes finos está atribuída a uma fonte extra de anisotropia unidirecional desenvolvida na interface FM/AFM, devido ao aprisionamento (“pinning”) dos momentos magnéticos. Vale ressaltar, que esse fenômeno possui um papel importante em diversas aplicações. Um outro aspecto importante é a presença do EB em sistemas nanoparticulados do tipo núcleo/superfície, que será discutido detalhadamente em seguida.

5.2.3 Caso das nanopartículas

Na subseção anterior vimos que a maioria dos estudos envolvendo o fenômeno de EB posteriores à sua descoberta, foram realizados em sistemas magnéticos de camadas com diferentes interfaces. Nesse tipo de sistema o processo de preparação é mais simples, facilitando o controle e a identificação da estrutura magnética na interface, o que é crucial para o EB. No caso das nanopartículas, a

identificação da interface núcleo/superfície é mais complicada, pois esta incorpora naturalmente a rugosidade e a não compensação da magnetização [103].

O fenômeno de polarização por intercâmbio em nanopartículas foi observado no caso de vários tipos de materiais e morfologias, que podem ser divididos em 3 categorias [113]:

- em fase única do tipo óxido FI ou AFM;
- em nanopartículas envolvidas em matriz AFM; e
- em nanopartículas do tipo “core shell”.

No primeiro grupo temos as partículas de ferritas, manganitas e partículas ferromagnéticas [63,77,114–116]. As origens do EB não são bem estabelecidas nesse caso, já que não se pode evocar o acoplamento FM/AFM. Entretanto, o EB é comumente associado, nesse tipo de material, ao congelamento de uma camada superficial de spins em uma estrutura desordenada do tipo vidros de spins. Todavia, nesse tipo de nanopartículas, irreversibilidades em alto campo e ciclos não saturados são em geral obtidos, efeitos que podem indicar ciclos menores (minor loops) ao invés, do fenômeno de polarização por intercâmbio. Em segundo lugar, devemos considerar o caso de nanopartículas FM ou FI incorporadas em matriz AFM [117–121]. Enfim, no terceiro grupo são reunidas partículas compostas por um núcleo FM recobertas por uma casca AFM ou FI. É o caso das partículas Co/CoO nas quais Meiklejohn e Bean descobriram esse efeito de EB [101].

5.3 Interações interpartículas e Exchange Bias (EB)

Interações magnéticas interpartículas sempre existem dentro de um conjunto de nanopartículas e estas apresentam um papel significante nas propriedades magnéticas destes sistemas. [90, 122]. Essas interações podem ser mais fortes ou mais fracas, dependendo da concentração volumétrica de partículas e podem

também mudar de natureza. Se, por exemplo, as nanopartículas estão isoladas, isto é, bem dispersas e distantes umas das outras, as propriedades magnéticas são intrínsecas, governadas principalmente pelas anisotropias magnetocristalina, de superfície e eventualmente magnetoestáticas. [123]. Por outro lado, se esta condição não for satisfeita, como por exemplo em ferrofluidos concentrados, existirão interações dipolares (de longo alcance) e as propriedades individuais das partículas serão modificadas pela interação de campo produzida pelas outras partículas. Se as partículas são impedidas de ficar em contato, então a interação é puramente dipolar com mesma origem magnetoestática que o campo desmagnetizante e a anisotropia de forma [124–128]. Em sistemas mais concentrados ainda, como o pó compactado ou não, pode também haver interações de troca (de curto alcance) entre spins pertencentes a superfícies de partículas diferentes. A figura 5.2 apresenta uma ilustração esquemática de assembléias de partículas, em duas situações: com ou sem interações de troca interpartículas.

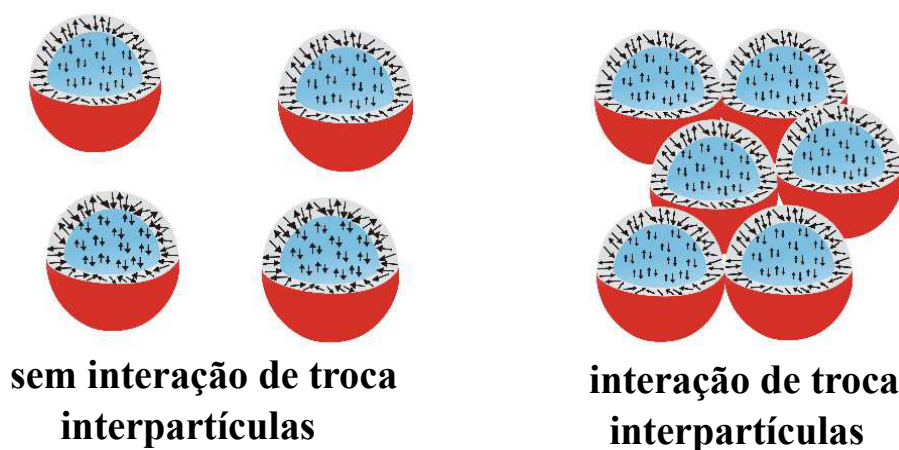


Figura 5.2: Ilustração esquemática de assembléias de partículas. Ilustração esquemática de assembléias de partículas. À esquerda: não existe contato entre as partículas, a interação de troca é totalmente de origem intrapartículas. Se existirem interações interpartículas, elas são dipolares (ferrofluidos diluídos e concentrados não texturizados). À direita, existem interações de troca entre as nanopartículas em contato (amostra do tipo pó).

Em sistemas interagentes as propriedades magnéticas são coletivas, entre-

tanto a separação dos efeitos relacionados a cada tipo de interação é complicada. Apesar dos inúmeros estudos envolvendo EB em sistemas de nanopartículas, a questão do papel das interações interpartículas nesse fenômeno é pouco investigada [129] e motivo de controvérsias na literatura. Interações dipolares intensas entre partículas FM ou FI, que seriam superparamagnéticas em ausência de interação, podem levar a um estado coletivo bem similar ao de vidros de spins. Recentemente foi mostrado que, em ferrofluidos concentrados (texturizados ou não), existe, em baixa temperatura, um estado de vidros de super spin (do inglês, superspin glass) [130]. Ainda, as leis de escalas satisfeitas pelos vidros de super spins e pelos vidros de spins atômicos são essencialmente as mesmas após a subtração de uma contribuição superparamagnética oriunda da resposta do vidro de super spins [131]. Evidências experimentais da violação do teorema de flutuação-dissipação foram também verificadas nesse mesmo sistema em baixas temperaturas [132].

Mais especificamente, no caso do EB, alguns estudos apontam que as interações magnéticas não têm um papel significativo [133]. Por outro lado, foi ressaltado que a interpretação do EB em sistemas de partículas FM/FI incorporadas em matrizes AFM pode ser dificultada pelos efeitos coletivos e das interações com a matriz [113]. Ainda, alguns trabalhos teóricos e experimentais indicam que o EB depende da fração volumétrica das nanopartículas, isto é, dos efeitos de interação. Um estudo utilizando simulações de monte Carlo [134] mostrou que em partículas do tipo core/shell com interface FM/AFM o campo de exchange bias (EB) H_{ex} aumenta suavemente com a distância entre partículas. Todavia, medidas de EB em partículas FM de cobalto incorporadas em matriz AFM de manganês mostraram que H_{ex} aumenta com as interações [135]. Por outro lado, experimentos efetuados em nanocompósitos, misturas de partículas FM de Co e AFM de Cr_2O_3 , mostraram o contrário, ou seja, uma redução de H_{ex} em função do aumento da concentração de partículas FM [136]. Portanto, um estudo detalhado a respeito das propriedades de EB em função das interações magnéticas interpartículas poderia ajudar na explicação da origem do EB em assembléias de nanopartículas magnéticas.

5.4 Medidas de Magnetização

5.4.1 Sistemas Investigados

Escolhemos a amostra de menor tamanho Mn4, d_{RX} 3,3 nm e que apresenta a maior fração de fase desordenada, 43% (ver capítulo anterior) de maneira a otimizar os efeitos na interface entre o núcleo e a casca desordenada do tipo SG. Para investigar os efeitos de interação elaboramos, pelo método da compressão osmótica apresentado no capítulo 1, amostras com frações volumétricas ϕ_P iguais a 0,4%, 2%, 9,1% e 13,9%, que chamaremos a partir de agora A, B, C e D, respectivamente, foram usadas. Nesta faixa de ϕ_P , as dispersões magnéticas escoam macroscopicamente. Um estudo local da estrutura da dispersão nessa faixa de ϕ_P utilizando SAXS (espalhamento de raios X em baixo ângulo) revela a estrutura de um fluido estruturado onde o balanço global de interação é repulsivo. Isso previne que a distribuição espacial aleatória das nanopartículas e garante que elas estejam bem afastadas umas das outras, com uma distância entre partículas determinada pela fração volumétrica ϕ_P da dispersão [24, 32].

Para quantificar as interações dipolares magnéticas, efetuamos medidas de susceptibilidade magnética de maneira a calcular o parâmetro de referência Ψ_{dd} de interação dipolar (determinado pela equação, 1.4 apresentado no capítulo 1) para a amostra Mn4. Em um fluido magnético, Ψ_{dd} pode ser facilmente determinado medindo-se a susceptibilidade magnética inicial χ_0 em frações volumétricas pequenas em uma amostra não agregada, na qual o formalismo de Langevin pode ser aplicado com $M(H) = \chi_0 H = \frac{\phi \Psi_{dd}}{3} H$. A figura 5.3 apresenta a curva experimental de magnetização em baixo campo a 300 K da amostra A, (mais diluída, com $\phi = 0,4\%$), obtida utilizando um aparelho de magnetização Foner [58].

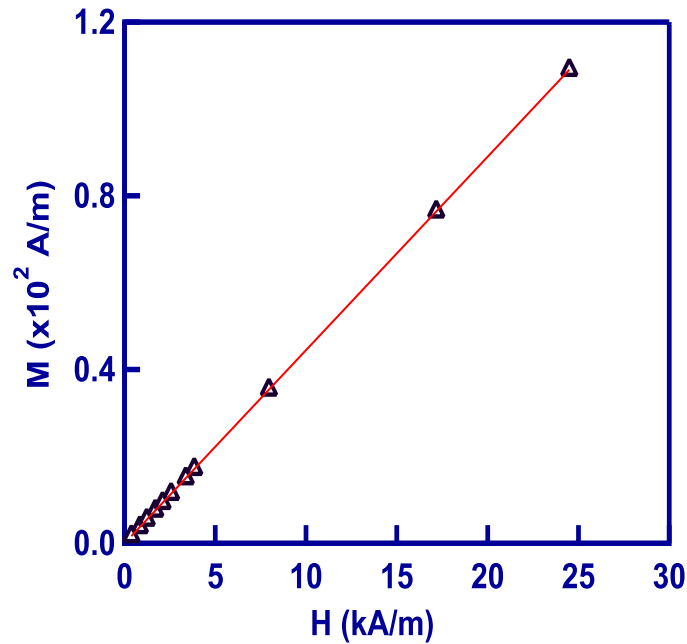


Figura 5.3: Magnetização em baixo campo a 300 K da amostra Mn4, mais diluída com $\phi = 0,4\%$, com $\chi_0 = 4,4 \times 10^{-3}$.

A magnetização M depende linearmente de H até $H=25$ kA/m. A susceptibilidade inicial, é então determinada a partir da inclinação da curva a baixo campo. Um ajuste linear permite obter um valor de $\chi_0=4,4 \times 10^{-3}$ e deduzir o valor de referência Ψ_{dd} a 300 K para a amostra Mn4 ($\Psi_{dd}=7,3$). A tabela 5.1, reúne os valores das frações volumétricas ϕ_C e ϕ_S (frações volumétricas do núcleo e da superfície, respectivamente) obtidos após a compressão osmótica para as amostras A a D e os valores dos parâmetros de interação dipolar λ à 5 e 300 K de cada amostra. Os valores de λ a 5 K foram calculados levando em conta a variação térmica da magnetização [57].

Tabela 5.1: Características das amostras A a D: fração volumétrica das nanopartículas $\phi_P(\%)$, dos núcleos da ferrita de manganês (MnFe_2O_4) $\phi_C(\%)$ e os parâmetros de interação dipolar a 300 K e a 5 K.

Amostras	$\phi_P(\%)$	$\phi_C(\%)$	λ a (300 K)	λ a (5 K)
A	0,4	0,18	$1,05 \cdot 10^{-3}$	0,15
B	2	0,88	$5,12 \cdot 10^{-3}$	0,73
C	9,1	4	$2,32 \cdot 10^{-2}$	3,2
D	13,9	6,1	$3,54 \cdot 10^{-2}$	5

A dependência da susceptibilidade (ZFC) dessa amostra não texturizada ilustra claramente um comportamento superparamagnético com uma temperatura de bloqueio de $\sim 50\text{K}$ [137]. Nossos resultados de ressonância ferromagnética apresentados no capítulo 3, realizados em amostras texturizadas, evidenciam uma anisotropia magnética que exibe um fator de escala com a superfície das nanopartículas e está associada a uma anisotropia unidirecional, conforme observada em [68, 69]. O aumento da magnetização observado da magnetização FC em baixos campos e baixas temperaturas confirma que a magnetodinâmica é a de nanopartículas isoladas. A tabela 5.1 mostra que a interação dipolar pode ser desprezada a 300 K, mas que a 5 K ela possui um papel não desprezível. Vale ressaltar que, para temperaturas baixas, estas dispersões concentradas comportam-se, em campos baixos, como vidros de super-spin do inglês, super-spin glasses [132]. Ainda, vale lembrar que para uma avaliação mais cautelosa das interações neste sistema, uma análise mais refinada pode ser empregada como por exemplo, o uso do ajuste de Henkel [138–142].

5.4.2 Ciclos Obtidos

No capítulo 3 investigamos a dependência térmica da magnetização em ausência de campo magnético aplicado (ZFC) para uma amostra bem diluída ($\phi_P = 0,4\%$). Neste estudo foi verificada uma contribuição extra advinda do congelamento progressivo dos spins da superfície desordenada. Além disso, conforme descrito no capítulo anterior, as nossas medidas de espectroscopia Mössbauer mostram uma forte contribuição dos spins de superfície a $5,6 \times 10^3$ kA/m e 4,2 K para esta mesma amostra. Neste capítulo, investigamos as propriedades do fenômeno EB em nanopartículas do tipo pó e em dispersões diluídas e concentradas, as quais estão relacionadas com a polarização por intercâmbio na interface entre os spins desordenados da superfície e os núcleos das nanopartículas. Nesse contexto, foram realizadas medidas de magnetização em baixas temperaturas (a 5 K) em dispersões não texturizadas usando um magnetômetro do tipo SQUID, um outro do tipo VSM da Université Pierre et Marie Curie (UPMC) e um magnetômetro PPMS, no modo VSM, instalado no Instituto de Física da UnB. Os sistemas sondados aqui foram obtidos realizando-se um resfriamento em ausência de campo magnético aplicado (ZFC) das dispersões abaixo de 250 K, isto é, bem abaixo da temperatura de congelamento do solvente aquoso. Portanto, o sistema congelado retém a mesma organização espacial das nanopartículas do que se estivessem em temperatura ambiente, considerando-se a estrutura de um fluido organizado. Além disso, por causa do resfriamento ZFC, os eixos de anisotropia magnética das nanopartículas estão orientados aleatoriamente e as amostras não são texturizadas. Os ciclos de histerese são realizados a 5 K, com um campo magnético variando entre $\mp 4 \times 10^3$ kA/m. Entre duas medidas de histerese magnética a 5 K (ZFC ou FC) subimos a temperatura até 200 K (essa temperatura é bem maior do que a temperatura de bloqueio), e nunca variamos a temperatura acima de 250 K para garantir a estrutura não texturizada do sistema.

Os ciclos de histerese após FC são sempre obtidos com H_{cool} até $6.4 \times$

10^3 kA/m. O processo de desmagnetização é realizado antes de cada medida oscilando o campo magnético aplicado de valores de ± 1 até 0 T em temperaturas \gg que a temperatura de bloqueio do material. Os ciclos de histerese magnética são determinados depois da subtração das contribuições diamagnéticas da água e do porta-amostra. O referido campo coercivo H_c é quantificado por meio da relação.

$$H_c = \frac{1}{2} (H_c^+ - H_c^-), \quad (5.1)$$

enquanto que o campo de EB, H_{ex} é determinado como:

$$H_{ex} = \frac{1}{2} (H_c^+ + H_c^-), \quad (5.2)$$

em que H_c^+ e H_c^- são os pontos onde o ciclo intercepta o eixo do campo magnético. A referida magnetização remanente M_r é também quantificada de acordo com

$$M_r = \frac{1}{2} (M_r^+ - M_r^-), \quad (5.3)$$

em que M_r^+ e M_r^- são, respectivamente, as magnetizações remanentes positivas e negativas. O deslocamento vertical δM pode ser definido de duas maneiras distintas a partir do ciclo de histerese, pela magnetização remanente [143–145], ou pela magnetização no campo máximo $M(\pm H_{max})$ [146, 147].

$$\delta M = (M_{up} + M_{down}). \quad (5.4)$$

Portanto, na equação 5.4 M_{up} e M_{down} podem ser ambos M_r^+ e M_r^- ou $M(+H_{max})$ e $M(-H_{max})$. Os ciclos de histerese $M-H$, ZFC e FC dos pós desordenados a 5 K são obtidos de maneira similar aos ciclos das dispersões, sendo o valor da magnetização do conjunto de nanopartículas determinado considerando $\phi_p = 1$. A figura 5.4 mostra os ciclos de histerese $M-H$, ZFC e FC, da amostra de pó a 5 K. Qualquer que seja a amostra, nós observamos nos experimentos FC um deslocamento de H (H -shift) dos ciclos na direção dos campos negativos.

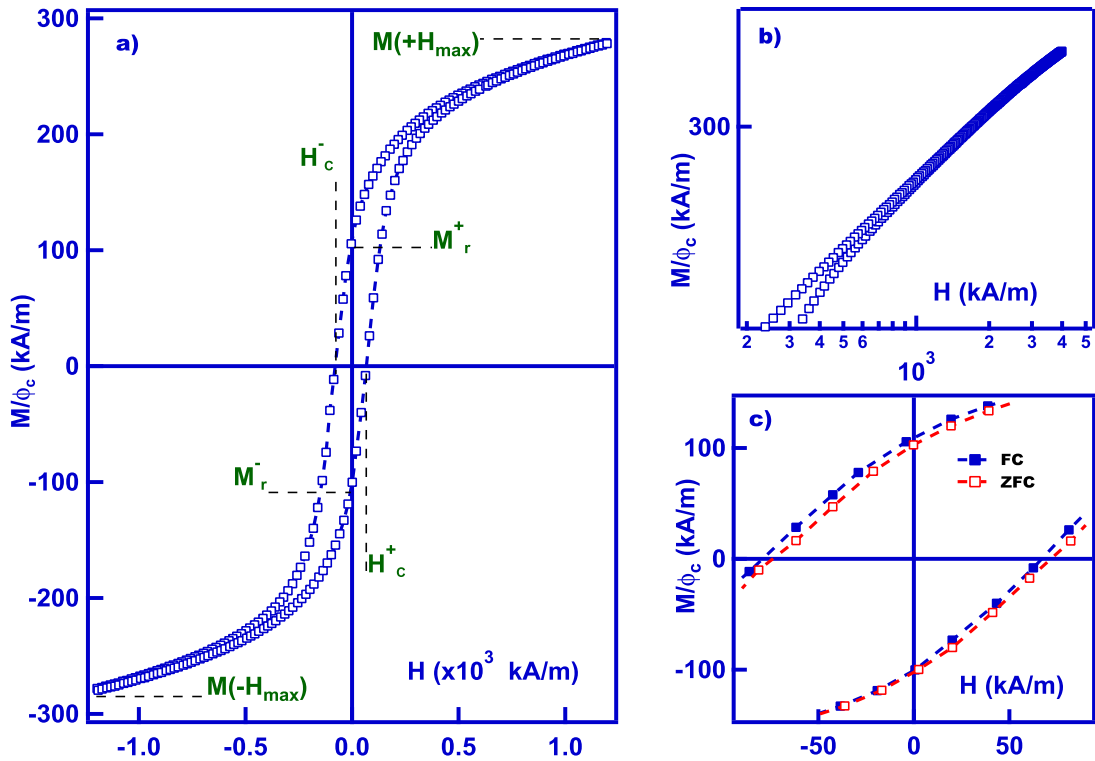


Figura 5.4: a) Ciclo de histerese FC da amostra de pó a 5 K medido com $H_{cool} = 1.6 \times 10^2$ kA/m; b) Comportamento do ciclo FC em alto campo; c) Curvas ZFC e FC ampliadas em campos baixos.

Para relacionar esse deslocamento de H ao fenômeno de EB, podemos comparar o campo máximo aplicado H_{max} com o campo de anisotropia das nanopartículas. Em nossos experimentos, cada ciclo é realizado em campo $|H_{max}| = 4 \times 10^3$ kA/m, uma ordem de magnitude maior que o campo de anisotropia H_A , como determinado experimentalmente e testado pelo modelo estatístico teórico apresentado no capítulo 3. Portanto, como verificado na figura 5.4 (b), a magnetização em alto campo é reversível em um grande intervalo do campo. Além de mostrar que nossos ciclos são bem saturados, apresentamos na seção a seguir resultados de medidas de ciclos menores.

5.4.3 Minor loops (ciclos menores)

Uma grande polêmica na comunidade científica é a atribuição de efeitos de ciclos menores, do inglês (“minor loops”), ao fenômeno de EB [148–150]. Esse efeito pode ocorrer quando o campo magnético aplicado não é suficiente para inverter o momento magnético da partícula. Nesse caso pode-se obter um deslocamento do ciclo sem histerese isto é, um ciclo menor [151]. Esse problema está relacionado principalmente ao fato de que em alguns compostos nanocristalinos, materiais óxidos e ligas, a magnetização mesmo a um campo magnético alto (a saber, 4×10^3 kA/m, 50 kOe) não satura. Destacam-se, dentre essas materias aqueles que envolvem desordem magnética, fase magnética vítrea, ou configurações com spins não colineares ou ainda sistemas com alta anisotropia que não saturam mesmo para campos superiores à 4×10^3 kA/m. Nesse contexto, para a investigação do fenômeno de EB a escolha do campo máximo aplicado nestes sistemas é de suma importância durante a realização do ciclo de histerese. Portanto, para evitar o efeito de ciclos menores, o campo máximo aplicado H_{max} deve ser maior do que o campo de anisotropia $H_{max} > H_A$. O ciclo deve apresentar uma reversão, ou seja, na região de alto campo as partes ascendentes e descendentes da ramificação do ciclo devem coincidir.

Em outras palavras, o deslocamento do ciclo de histerese paralelamente ao eixo dos campos variáveis de H_{max} somente pode ser atribuída a um EB quando o ciclo atingir e ultrapassar o ponto de reversibilidade. Portanto, o deslocamento do ciclo deve diminuir em função de H_{max} até um valor assintótico diferente de zero, que represente o campo de EB, valor esse atingido uma vez que o ciclo saturou [152].

A figura 5.5 apresenta os valores de deslocamento do ciclo H_{shift} em função do campo máximo H_{max} entre, $8 \times 10^2 \leq H_{max} \leq 5,6 \times 10^3$ kA/m à 5 K para a amostra A. Os ciclos foram medidos após um resfriamento da amostra (FC) de 250 K com um campo de resfriamento $H_{cool} \sim 2 \times 10^2$ kA/m.

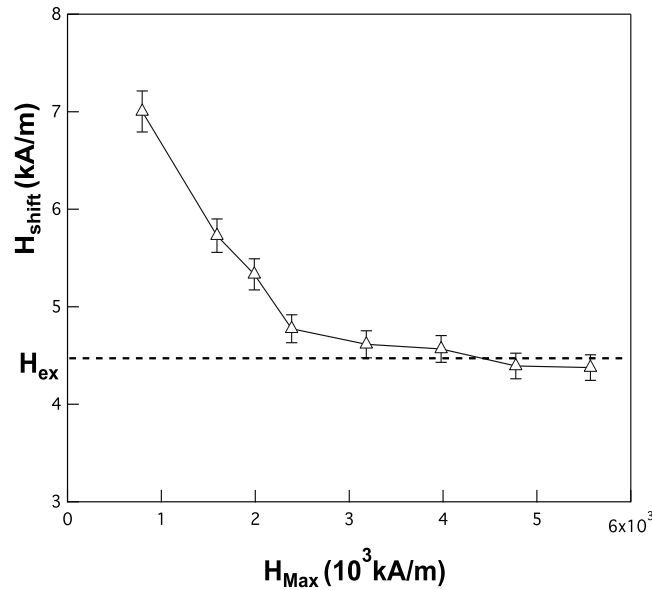


Figura 5.5: Deslocamento do ciclo de histerese H_{shift} em função do campo máximo H_{max} entre, $8 \times 10^2 \leq H_{max} \leq 5,6 \times 10^3$ kA/m à 5K para a amostra A com $\phi_P=0,4$ %

Quando o valor do campo máximo aplicado aumenta, observa-se claramente uma diminuição do deslocamento do ciclo até um valor assintótico $H_{shift} = H_{ex} \sim 4,5$, kA/m para $H_{shift}=H_{ir}$ e um desaparecimento do deslocamento ao longo do eixo da magnetização. Isto quando o ciclo de histerese ultrapassar a reversibilidade $H_{shift} \sim 5 \times 10^3$ kA/m. O valor do campo de EB determinado é comparável com os valores obtidos em nanopartículas de MnFe_2O_4 obtidos por processos mecânicos [115].

5.4.4 Variações do campo de EB com o campo de resfriamento

O fenômeno de EB depende da intensidade do campo de resfriamento H_{cool} . A figura 5.6 mostra as dependências do campo EB H_{ex} e o campo coercitivo, H_c com o campo de resfriamento H_{cool} para a amostra A, congelada a 5K. Consideramos aqui H_{ex} , em valores absolutos. Depois de um aumento efetivo de $H_{cool} = 0$ até $H_{cool} \sim 2 \times 10^2$ kA/m, H_{ex} diminui com o aumento do campo de resfriamento, enquanto o campo coercivo permanece constante.

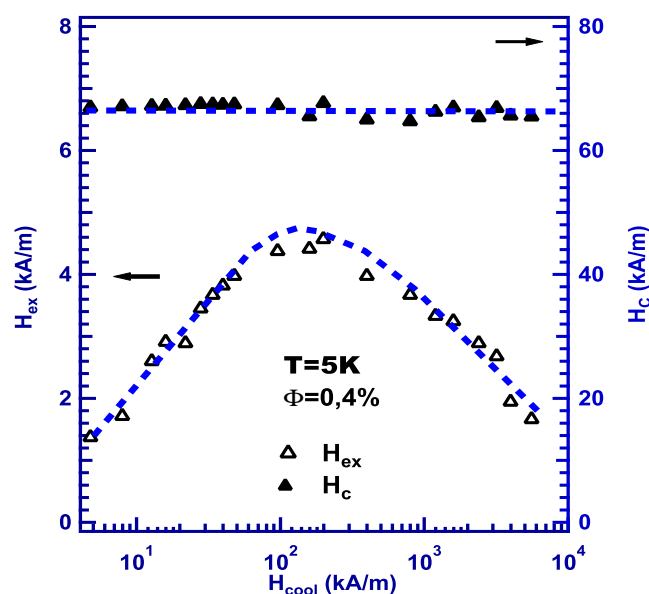


Figura 5.6: Dependência dos campos de EB H_{ex} (em valores absolutos) e coercitividade H_c com o campo de resfriamento H_{cool} a 5 K para a amostra A com $\phi_p = 0,4\%$; as linhas são guias para os olhos.

O valor máximo encontrado para o campo de EB é de 4,6 kA/m está de acordo com o resultado encontrado na figura 5.5. Comportamentos similares são obtidos para a amostra em forma de pó, como ilustrado na figura 5.7; observe que para ambos H_{ex} e H_c são menores nas dispersões congeladas do que na amostra do tipo pó. O campo maior de EB (H_{ex}) na amostra pó, é de aproximadamente 12 kA/m, mais de duas vezes maior que no caso da amostra A. O campo coercitivo é de 115 kA/m para o pó e deve ser comparado ao valor encontrado da amostra A 66 kA/m. Essas diferenças são atribuídas às interações entre partículas. Entretanto, antes de entrar nessa discussão, precisamos apresentar os resultados obtidos nas outras amostras, de C a D.

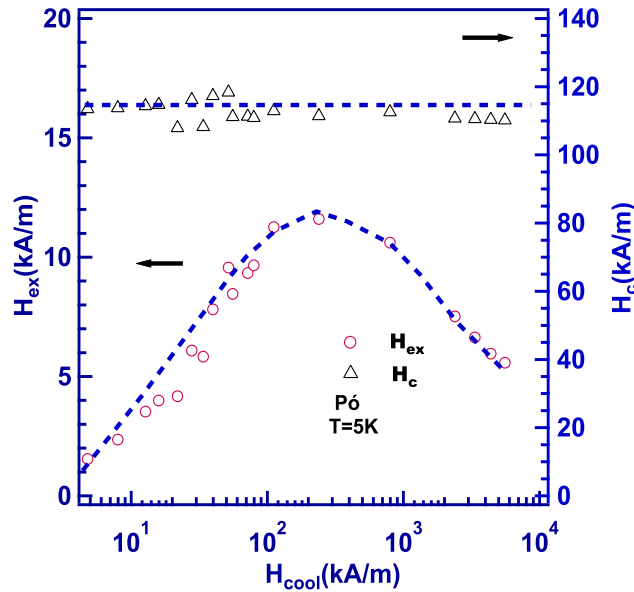


Figura 5.7: Dependência do campo de EB H_{ex} (em valores absolutos) e coercitividade H_c H_{cool} com o campo de resfriamento à 5 K para a amostra $MnFe_2O_4$ do tipo pó; as linhas são guias para os olhos.

5.4.5 Efeito das interações

A figura 5.8 a) mostra as variações do campo de EB em função do campo de resfriamento H_{cool} para as amostras pó, A e D em dispersões mais e menos diluídas. A figura 5.8 a) indica uma clara dependência da polarização por intercâmbio em função da fração volumétrica de partículas ϕ_p . A figura 5.8 b) apresenta os valores do campo coercitivo H_c em função de ϕ_p . Os dois campos, de EB e coercitivo, diminuem com o aumento da fração de partículas e apresentam maiores valores para amostra em pó.

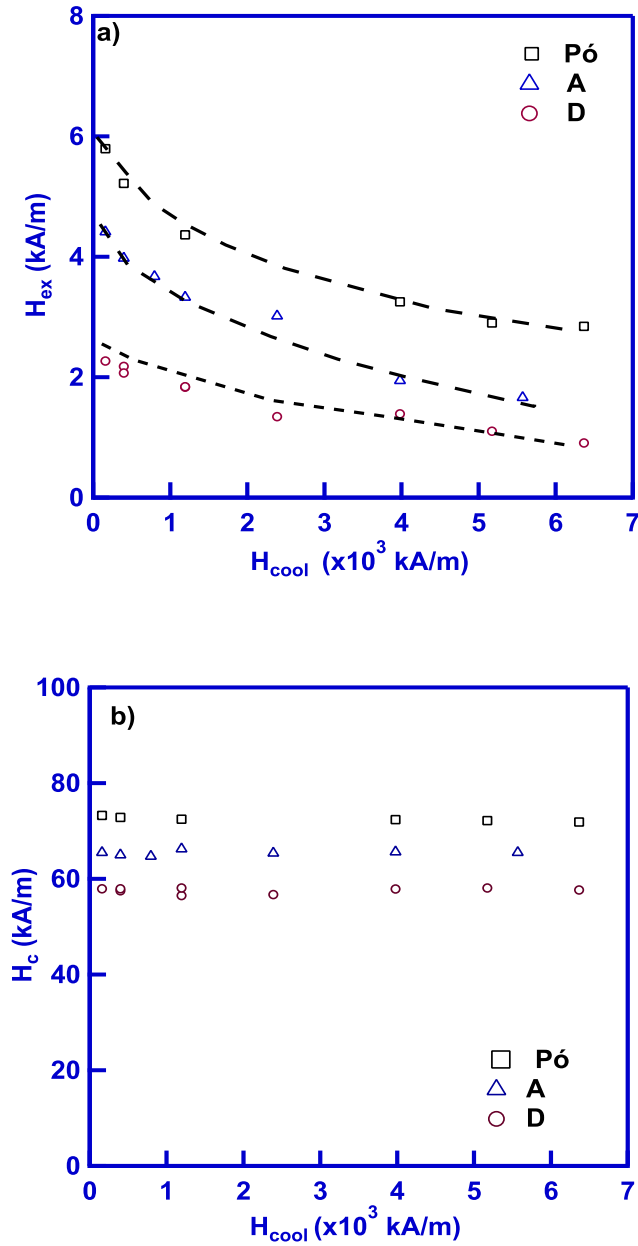


Figura 5.8: a) Dependência do campo de EB H_{ex} (em valores absolutos) e b) campo coercitivo H_c com o campo de resfriamento $H_{cool} \geq 2 \times 10^{-2}$ kA/m a 5 K para a amostra MnFe₂O₄ do tipo pó e dispersões (amostras A e D, com frações volumétricas $\phi_P=0,4$ e $\phi_P=13,9$ % respectivamente, as linhas são guias para os olhos.

O campo coercitivo H_c segue o mesmo comportamento de H_{ex} : depende da fração volumétrica e diminui com o aumento da fração volumétrica.

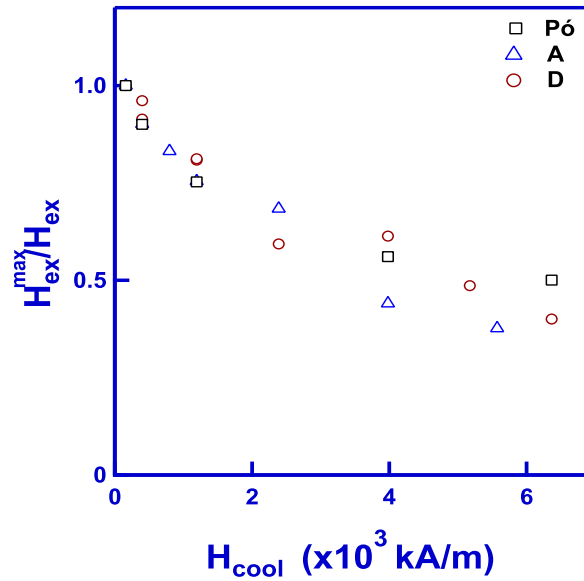


Figura 5.9: Dependência de H_{ex}/H_{ex}^{max} com o campo de resfriamento, H_{cool} , a 5 K para a amostra pó, e as dispersões congeladas das amostras A e D.

Se os valores absolutos de H_{ex} dependem do estado de interação interpartículas, e para a amostra pó do estado de compactação [153], a quantidade reduzida H_{ex}/H_{ex}^{max} , em que H_{ex}^{max} é o valor experimental máximo de H_{ex} , pode ser escalada com H_{cool} para qualquer estado de interação, como mostrado na figura 5.9.

5.5 Discussão: EB intrapartículas e efeitos coletivos interpartícula

O deslocamento do ciclo de histerese observado está associado ao fenômeno de polarização por intercâmbio, encontrado nas nanopartículas magnéticas descritas, é basicamente causado pela estrutura núcleo/superfície das nanopartículas. A fonte primária do EB é o acoplamento na interface entre os spins ordenados (apesar do canting em sítios octaédricos) dos núcleos da ferrita de manganês e os spins desordenados da superfície de maguemita.

Consideramos primeiramente os dados obtidos para a amostra A, que tem a dispersão congelada mais diluída. Nesse caso, a distância interpartículas é grande o suficiente para que as interações dipolares sejam desprezadas, e então nesse caso, podemos considerar que o valor encontrado de H_{ex} tenha uma origem puramente intrínseca por troca intrapartículas. As medidas realizadas em dispersões congeladas mais concentradas revelam o papel da interação interpartículas (interação do tipo dipolo-dipolo) que perturba, desordena a interface do EB resultando em uma redução de H_{ex} . Essa desordem está associada à natureza anisotrópica dos campos magnéticos dipolo-dipolo. Nos coloides estudados neste trabalho, independentemente da concentração, não existe contato interpartículas e a concentração permanece pequena. Nossas observações estão relacionadas em todas estas amostras com um EB intrínseco, que é reduzido pela interação dipolar e por altos valores de campos de resfriamento (H_{cool}). Essas observações são confirmadas pelos dados na amostra de pó, que é mais densa do que a dispersão mais concentrada. Se esse efeito fosse causado somente pelo aumento nos campos magnéticos dipolo-dipolo, os valores encontrados para H_{ex} teriam sido os menores. Todavia, nossos resultados mostram um comportamento contrário: o EB na amostra de pó é consideravelmente maior do que nas dispersões mais diluídas, ou seja, bem maior do que o H_{ex} intrínseco. Isso significa que o contato direto entre as partículas organiza uma super casca com efeito coletivo, multiplicador, os núcleos FI estão incorporados.

Nesse sistema, o acoplamento de troca interpartículas é ativado, o que nunca acontece em dispersões com $\phi_p \lesssim 15\%$. Como o acoplamento de troca em curto alcance é muito maior do que o acoplamento magnético dipolar, o efeito da troca interpartículas certamente supera a ação redutora da interação dipolo-dipolo. Nas dispersões congeladas, assim como na amostra pó, o campo de EB aumenta primeiramente com o campo de resfriamento H_{cool} devido ao aumento no alinhamento do núcleo durante o congelamento. Acima de um determinado campo, que é da ordem de 2×10^2 kA/m, observa-se uma diminuição do campo de EB. Isso

indica que o acoplamento Zeeman entre o campo e os spins de superfície domina as interações magnéticas dentro das partículas, o que leva a uma diminuição do campo de exchange bias H_{ex} .

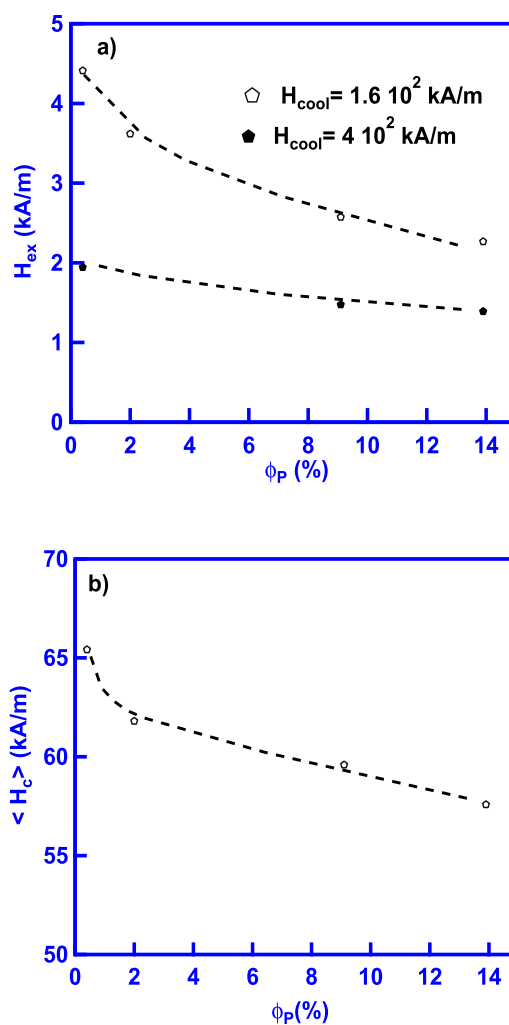


Figura 5.10: a) Dependência do campo de EB H_{ex} (em valores absolutos) com ϕ_P . b) Dependência do valor médio do campo coercitivo $\langle H_c \rangle$ em função de ϕ_P para cada dispersão congelada. As linhas são guias para os olhos.

Na verdade, a presença de um máximo nas variações do campo de EB H_{ex} é geralmente considerada como um limiar de desprendimento (“do inglês depinning”), acima do qual as interações magnéticas são vencidas pelo acoplamento Zeeman

[120]. Mais particularmente, neste trabalho esse limiar de desprendimento é da ordem de $H_a/2$. No campo máximo de EB, para $H_{cool} \sim 2 \times 10^2$ kA/m, nós temos $\mu_0 \mu_P H_{cool} \sim E_a \sim 10^{-21}$ J. Essa condição de ancoramento (“weak pinning”) fraco dos spins da superfície nos permite relacionar esta redução de H_{ex} , acima desse limiar a uma diminuição da desordem dos spins desalinhados da superfície com o campo magnético aplicado. Esse comportamento já foi observado em NPM à base de núcleo de NiFe_2O_4 sintetizados utilizando o mesmo protocolo de síntese das nossas amostras [97]. O campo coercitivo para $H_{cool} \gtrsim 2 \times 10^2$ kA/m permanece constante com o campo de resfriamento H_{cool} , o que pode indicar que os spins do núcleo ordenado estão completamente alinhados na direção de H_{cool} . Na realidade, sabemos pelos resultados do capítulo 4 que a situação no núcleo é um pouco mais delicada, verifica-se um alinhamento dos spins para os sítios A, enquanto que um mal alinhamento dos spins do núcleo é verificado nos sítios B. Por outro lado, assim como para o efeito de EB (ver figura 5.10 b), as interação interpartículas têm um papel importante na coercitividade para as dispersões congeladas. A figura 5.10 a) apresenta as variações do campo de EB com a fração volumétrica ϕ_P de partículas para dois valores do campo de resfriamento. Esta ilustra o papel redutor das interações dipolares na polarização por intercâmbio. Essas interações também apresentam um papel semelhante em relação ao campo coercitivo, já que uma pequena diminuição de H_c com o aumento da fração volumétrica das partículas ϕ_P ocorre (ver figura 5.10 b).

5.6 Magnetização Remanente e Deslocamento Vertical (Vertical Shift)

A origem do deslocamento vertical do ciclo de histerese (δM) é ainda um tema de controvérsias e muito debatido na literatura. Alguns autores relacionam esse efeito a um acoplamento Ferrimagnético (FI) na interface núcleo/superfície

[154–156]. Nogués *et al* [99] explicam que a origem do deslocamento vertical estaria relacionada com o ancoramento dos spins na interface. Por outro lado, resultados teóricos indicaram que esse deslocamento está associado à existência de momentos descompensados e aprisionados na interface núcleo/superfície. Ainda, δM pode também estar relacionado a uma camada superficial de spins desordenados, do tipo vidro de spins [113]. No entanto, para detectar os spins desprendidos congelados na interface é necessário fazer medidas de magnetização em alto campo $M(+H_{max})$ e $M(-H_{max})$. Caso contrário, os valores de M_r podem ser fortemente influenciados pelos diferentes processos de reversão nos ramos ascendentes e descendentes do ciclo de histerese, o que é comumente observado em sistemas que apresentam exchange bias. Nesse caso, o deslocamento na magnetização pode resultar dos diferentes estados de remanência correspondendo à partícula como um todo [157].

As figuras 5.11 a e b apresentam a magnetização remanente M_r e o deslocamento vertical δM medido na remanência em função do campo de resfriamento para o pó e as dispersões A a D. Nos dois casos, pó e dispersão, resultados comparáveis são obtidos e não evidenciam nenhuma dependência na fração volumétrica. Nossas medidas mostram também que o deslocamento δM diminui suavemente acima de um campo de resfriamento de $H_{cool} \sim 2 \times 10^2$ kA/m e permanece na direção positiva. No entanto, se consideramos os valores de magnetização $H = \pm H_{max}$, nossos resultados não mostram nenhum deslocamento vertical. Nessas condições, parece-nos mais razoável associar o deslocamento da magnetização remanente aos diferentes estados de remanência que podem ser induzidos pelos diferentes processos de reversão nos ramos ascendentes e descendentes nos ramos dos ciclos de histerese.

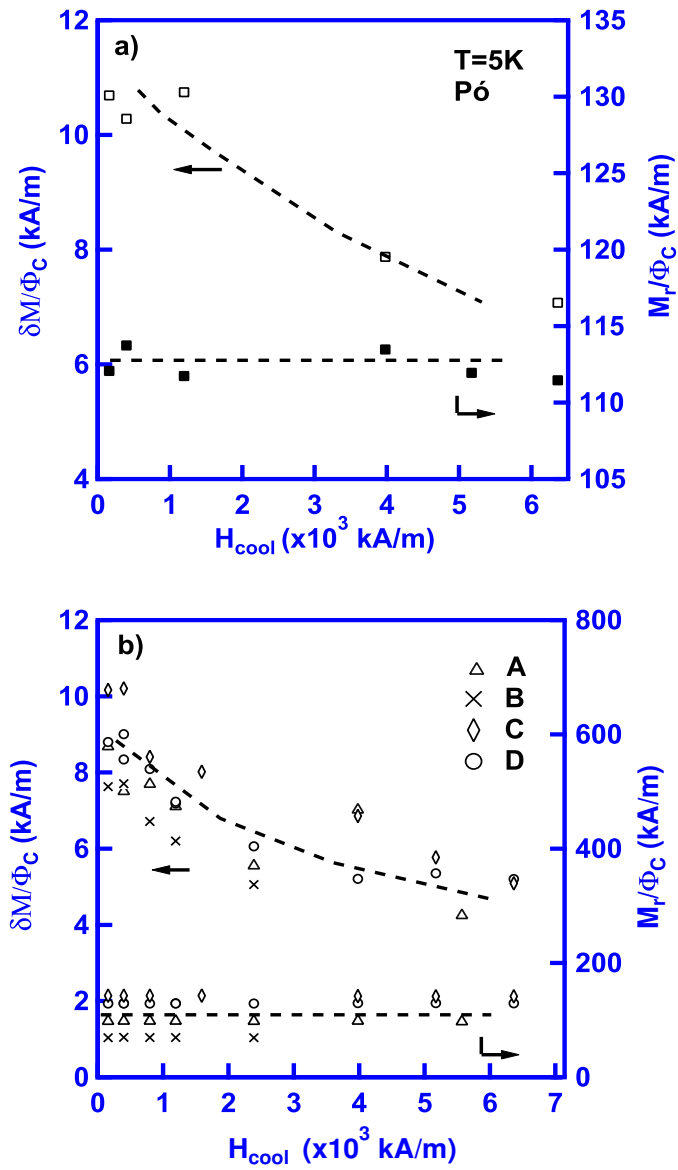


Figura 5.11: Magnetização remanente M_r e deslocamento vertical δM em função do campo de resfriamento H_{cool} na amostra pó (a) e nas dispersões congeladas (b) das amostras A a D, as linhas são guias para os olhos.

Conclusão Geral

Esta tese de doutorado investigou nanopartículas do tipo núcleo-superfície de $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Essas nanopartículas são preparadas por co-precipitação hidrotérmica e são dispersas em meio ácido, após o tratamento da superfície, graças ao estabelecimento de uma repulsão eletrostática entre as partículas. O tratamento introduz uma superfície magnética de maguemita que protege o núcleo contra a dissolução em meio aquoso ácido. Tais medidas são essenciais para verificar a estrutura cristalina, o tamanho e a distribuição de tamanho das nanopartículas. A composição química é obtida por medidas de absorção atômica, que são analisadas utilizando um modelo núcleo-superfície para determinar a espessura da camada de maguemita, bem como as proporções de cada fase. Esses nanocristais na forma de pó são caracterizados por difração de raios X efetuados utilizando luz síncrotron e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução. O conjunto das experiências apresentado aqui nos traz maiores esclarecimentos sobre as propriedades magnéticas das nanopartículas núcleo-superfície estudadas neste trabalho. A existência de um núcleo ferromagnético que responde ao campo magnético aplicado é bem estabelecida. Entretanto as propriedades magnéticas dependem sistematicamente da presença de spins que permanecem desalinhados em presença de um campo aplicado, mesmo em baixas temperaturas e em campos intensos, aqui sondados até 1,5 K e 52 T. A anisotropia magnética dessas nanopartículas é fundamentalmente uniaxial, como mostrado por experimentos de RFM apresentadas aqui. Todavia, essa anisotropia não é proporcional ao volume das partículas, mas sim à sua

superfície, e conduz a um campo de anisotropia mais intenso quando o tamanho das nanopartículas é menor, em coerência com as medidas dos ciclos de histerese da magnetização. Uma segunda influência dos spins de superfície sobre os campos locais percebidos pelo núcleo é evidenciada em RFM pela presença de um campo unidirecional “isotrópico”, ou seja, que segue a direção do campo sonda para partículas congeladas com seus eixos distribuídos aleatoriamente em uma amostra não texturizada. Esse campo, similar ao observado no caso de vidros de spins, origina-se diretamente na presença de spins de superfície, que não estão acoplados ferrimagneticamente aos spins do núcleo, mas em interação de troca na interface. Este campo é mais intenso quando a temperatura é baixa e as partículas pequenas. Esses spins de superfície não correlacionados com os spins do núcleo interagem fortemente entre si.

De fato, as medidas de magnetização mostraram que a contribuição do núcleo, que é dominante em temperaturas mais altas, não basta para explicar as medidas em mais baixa temperaturas em campos altos. Uma contribuição realacionada aos spins de superfície deve ser levada em conta abaixo de 70 K. Essa contribuição para a magnetização global é pequena para partículas de tamanhos em torno de 10 nm, mas se torna muito importante para nanopartículas de tamanho 3 nm. Propomos no capítulo três, em primeira aproximação, a extração da contribuição dos spins de superfície supondo que as duas contribuições são aditivas. A contribuição do núcleo pode ser modelada de forma realista com modelos de física estatística levando em conta nossas determinações experimentais, tais como, a anisotropia magnética se escalando com a superfície, a magnetização do núcleo seguindo uma lei de Bloch e a polidispersão de tamanhos. A hipótese de contribuição aditiva permite mostrar alguns pontos essenciais. A contribuição da superfície não corresponde à contribuição de spins paramagnéticos independentes e não satura em campos muito intensos mesmo se permanece da mesma ordem de grandeza que a magnetização da maguemita, material que compõe a superfície.

As análises de espectroscopia Mössbauer em baixa temperatura apresen-

tadas neste capítulo permitem confirmar a estrutura desordenada verificada no capítulo anterior. Em ausência de um campo magnético externo, os sextetos hiperfinos dos sítios tetraédricos e octaédricos não são resolvidas. A presença de um campo magnético permite separar essas contribuições. Os espectros obtidos são bem ajustados por três sextetos hiperfinos. Um está associado aos spins “inclinados” dos íons de ferro localizados nos sítios tetraédricos do núcleo das partículas e o outro está associado aos spins alinhados dos íons de ferro em sítios octaédricos do núcleo das partículas. A última contribuição corresponde aos spins de superfície completamente desordenados. O grau de inversão foi determinado e indicou uma estrutura espinélio parcialmente invertida com 28% dos íons de manganês localizados nos sítios tetraédricos para partículas de tamanhos maiores. Esse valor sobe para 38% nas partículas menores e independe do tempo de tratamento hidrotérmico de superfície. Ainda, evidenciamos em partículas menores a presença de um espectro de anisotropia extrema associado aos spins de superfície aleatoriamente orientados. Determinamos a espessura dessa camada a partir da intensidade relativa do subespectro. Sua contribuição é mais intensa à medida que o tamanho diminui.

A presença do fenômeno de polarização por intercâmbio foi evidenciada em nanopartículas magnéticas de tamanho minúsculo com um núcleo (de MnFe_2O_4) de spins ordenados e uma superfície esférica de spins desordenados (de maguemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). O campo de polarização por intercâmbio medido tem amplitude similar quando comparado às nanopartículas magnéticas obtidas pelo processo mecanoquímico. Podemos distinguir a polarização por intercâmbio interpartículas e intrapartículas comparando os experimentos em amostras do tipo pó e em dispersões congeladas e não texturizadas. Nas dispersões congeladas e diluídas de partículas não interagentes a uma distância considerável umas das outras, a polarização por intercâmbio intrapartículas é a única presente, e isso faz com que o ciclo de histerese após FC desloque-se ao longo do eixo de H . Este deslocamento indica a existência de um acoplamento entre os spins do núcleo ordenado e os spins da camada superficial desordenada. A interação dipolar interpartículas, que é significativa em

dispersões congeladas e concentradas, tem um papel desmagnetizante e reduz o campo de polarização por intercâmbio H_{ex} . Porém, a polarização por intercâmbio interpartículas é bem mais dominante na amostra do tipo pó de nanopartículas magnéticas em contato, produzindo um aumento considerável de H_{ex} . Qualquer que seja, interpartículas ou intrapartículas, a origem polarização por intercâmbio tem um máximo em $H_{cool} \sim H_a/2 \sim 2 \times 10^2$ kA/m, o que indica que os mesmos spins desordenados estão envolvidos nas duas situações. Acima do limiar de desprendimento dos spins, o acoplamento Zeeman entre o campo de resfriamento e os spins de superfície vence as interações magnéticas dentro das partículas e o campo de polarização por intercâmbio diminui. Simultaneamente, $\mu_0\mu_p H_{cool}$ torna-se maior do que a energia de anisotropia E_a , e H_c permanece constante, o que parece indicar um alinhamento completo dos spins do núcleo ao longo do campo de resfriamento.

Anexos A

Modelização da anisotropia dos campos de ressonância em RFM para amostras texturizadas e sem interação entre as partículas

A condição de Ressonância Ferromagnética (FMR) para um conjunto de partículas uniaxiais, idênticas e orientacionalmente texturizadas com momento magnético $\mu = \pi m_S d^3 / 6$ e energia de anisotropia $E_a = \pi K_S d^2$ pode ser escrita como [158]:

$$\omega = \gamma_0 \left[\mu_0 H + \frac{2E_a}{\mu} \frac{L_2(\xi)}{L_1(\xi)} P_2(\vec{h}, n) \right], \quad (\text{A.1})$$

em que $\xi = \mu_0 \mu H / (k_B T)$ e $\sigma = E_a / (k_B T)$. Aqui ω é a frequência de excitação do campo considerada constante nas nossas experiências, γ_0 é a razão giromagnética de elétrons livres, H é o valor do campo aplicado na ressonância, \vec{h} é o vetor unitário ao longo de \vec{H} e \vec{n} é o vetor unitário ao longo do eixo de anisotropia da partícula. Na Eq. (A.1) $L_1(\xi) = \coth(\xi) - 1/\xi$ e $L_2(\xi) = 1 - 3L_1(\xi)/\xi$ são respectivamente, a primeira e segunda funções de Langevin. Denotando por \vec{H}_{gel} o campo utilizado

para texturizar a amostra antes da medida e T_{gel} a temperatura de congelamento do solvente, i.e., a temperatura na qual a amostra congela, apresentamos então as quantidades

$$\xi_{gel} = \frac{\mu_0 \mu H_{gel}}{k_B T_{gel}} \quad \text{and} \quad \sigma_{gel} = \frac{E_a}{k_B T_{gel}}. \quad (\text{A.2})$$

Fazendo uma média na Eq. (A.1) com relação á distribuição dos eixos de anisotropia no equilíbrio formados em \vec{H}_{gel} at T_{gel} , obtém-se

$$\overline{P_2(\vec{h}\vec{n})} = L_2(\xi_{gel}) S_2(\sigma_{gel}) P_2(\vec{h}, h_{gel}), \quad (\text{A.3})$$

em que P_2 é o segundo polinômio de Legendre

$$S_2(\sigma) = \frac{3}{2} \left(\frac{d}{d\sigma} \ln R(\sigma) - \frac{1}{3} \right), \quad R(\sigma) = \int_0^1 \exp(\sigma x^2) dx. \quad (\text{A.4})$$

Buscamos a expressão para $H_{\parallel}^{\text{res}} - H_{\perp}^{\text{res}}$, em que os subscritos são definidos com relação à direção \vec{h}_{gel} do campo de congelamento \vec{H}_{gel} . Portanto, para o caso paralelo da condição de ressonância lê-se a Eq. (A.1) como

$$\omega = \gamma_0 \left[\mu_0 H_{\parallel} + \frac{2E_a}{\mu} \frac{L_2(\xi_{\parallel})}{L_1(\xi_{\parallel})} L_2(\xi_{gel}) S_2(\sigma_{gel}) P_2(1) \right], \quad (\text{A.5})$$

e para o caso perpendicular

$$\omega = \gamma_0 \left[\mu_0 H_{\perp} + \frac{2E_a}{\mu} \frac{L_2(\xi_{\perp})}{L_1(\xi_{\perp})} L_2(\xi_{gel}) S_2(\sigma_{gel}) P_2(0) \right]. \quad (\text{A.6})$$

Subtraindo essas equações, temos

$$H_{\perp}^{\text{res}} - H_{\parallel}^{\text{res}} = \frac{2E_a}{\mu_0 \mu} L_2(\xi_{gel}) S_2(\sigma_{gel}) \left[\frac{L_2(\xi_{\perp})}{L_1(\xi_{\perp})} P_2(1) - \frac{L_2(\xi_{\parallel})}{2L_1(\xi_{\parallel})} P_2(0) \right]. \quad (\text{A.7})$$

Como os resultados teóricos empregados são obtidos com uma aproximação linear em σ/ξ , a diferença entre ξ_{\parallel} e ξ_{\perp} em Eq. (A.7) é insignificante. Por causa disso, nós substituímos ambos ξ 's por um único valor de $\bar{\xi}$ definindo-o como a metade da soma dos campos experimentalmente encontrados: $\bar{H} = \frac{1}{2} (H_{\perp}^{\text{res}} + H_{\parallel}^{\text{res}})$. Como resultado, a Eq. (A.7) assume a forma

$$H_{\perp}^{\text{res}} - H_{\parallel}^{\text{res}} = \frac{2E_a}{\mu_0 \mu} \frac{L_2(\bar{\xi})}{L_1(\bar{\xi})} L_2(\xi_{gel}) S_2(\sigma_{gel}) [P_2(1) - P_2(0)]. \quad (\text{A.8})$$

Levando-se em consideração que $P_2(1) - P_2(0) = 3/2$ e substituindo E_a e μ por suas respectivas equações e assumindo a anisotropia magnética E_a como proporcional a superfície das nanopartículas com uma constante de anisotropia K_S , obtêm-se da Eq. (A.7):

$$H_{\perp}^{\text{res}} - H_{\parallel}^{\text{res}} = \frac{18K_S}{\mu_0 m_{\text{cored}}} \frac{L_2(\bar{\xi})}{L_1(\bar{\xi})} L_2(\xi_{\text{gel}}) S_2(\sigma_{\text{gel}}). \quad (\text{A.9})$$

A polidispersão é então introduzida na sua forma usual:

$$\langle H_{\perp}^{\text{res}} - H_{\parallel}^{\text{res}} \rangle = \frac{\int (H_{\perp}^{\text{res}} - H_{\parallel}^{\text{res}}) d^3 f(d) dd}{\int d^3 f(d) dd}, \quad (\text{A.10})$$

em que $f(d)$ é a lei de distribuição dos diâmetros. Assume-se que os diâmetros das partículas são distribuídos de acordo com uma lei lognormal

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

em que d_0 é o diâmetro médio, $\ln d_0 = \overline{\ln d}$, e s é o índice de polidispersão.

Anexos B

Modelização da dependência da magnetização do núcleo com a temperatura no caso de amostras não texturizadas e sem interação entre partículas

1. Magnetização de partículas distribuídas aleatoriamente

Para um conjunto de nanopartículas, cujos eixos de anisotropia estão distribuídos aleatoriamente a uma dada temperatura T em presença de um campo magnético \mathbf{H} , o cosseno médio do ângulo entre o momento magnético e as direções do campo é dado por

$$Q(\xi, \sigma) = \frac{1}{4\pi} \int d\mathbf{n} Z^{-1} \int d\mathbf{e} (\mathbf{e}\mathbf{h}) \exp [\xi(\mathbf{e}\mathbf{h}) + \sigma(\mathbf{e}\mathbf{n})^2], \quad (\text{B.1})$$

em que as notações são como se segue:

$$\xi = \xi\mathbf{h}, \quad \mathbf{h} = \mathbf{H}/H, \quad \xi = \mu_0\mu H/kT, \quad \sigma = E_a/kT, \quad (\text{B.2})$$

e \mathbf{n} é um vetor unitário do eixo de fácil magnetização da partícula. Note que Z^{-1} significa o valor inverso $1/Z$. Este último termo representa a integral estatística na equação B.1, e pode ser escrito como

$$Z(\xi, \sigma, \mathbf{n}) = \int d\mathbf{e} \exp[\xi(\mathbf{e}\mathbf{h}) + \sigma(\mathbf{e}\mathbf{n})^2]. \quad (\text{B.3})$$

Para calcular as integrais em \mathbf{e} nas equações B.1 e Eq B.3 introduzimos a função de Boltzmann como

$$\exp[\xi(\mathbf{e}\mathbf{h}) + \sigma(\mathbf{e}\mathbf{n})^2] = \exp[\xi(\mathbf{e}\mathbf{h})] \cdot \exp[\sigma(\mathbf{e}\mathbf{n})^2]. \quad (\text{B.4})$$

Cada um destes fatores é expandido da seguinte maneira

$$\exp[\xi(\mathbf{e}\mathbf{h})] = 4\pi \frac{\sinh \xi}{\xi} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{2} L_l(\xi) P_l(\mathbf{e}\mathbf{h}), \quad L_l(\xi) = \frac{\xi}{4\pi \sinh \xi} \int d\mathbf{e} P_l(\mathbf{e}\mathbf{h}) \exp[\xi(\mathbf{e}\mathbf{h})], \quad (\text{B.5})$$

$$\exp[\sigma(\mathbf{e}\mathbf{n})^2] = 4\pi R(\sigma) \sum_{j=0}^{\infty} \frac{2j+1}{2} S_j(\sigma) P_j(\mathbf{e}\mathbf{n}), \quad S_j(\sigma) = \frac{1}{4\pi R(\sigma)} \int d\mathbf{e} P_j(\mathbf{e}\mathbf{n}) \exp[\sigma(\mathbf{e}\mathbf{n})^2], \quad (\text{B.6})$$

nas expressões B.6 a função

$$R(\sigma) = \int_0^1 \exp(\sigma x^2) dx$$

é introduzida. Unindo B.4-B.6, temos

$$\exp[\xi(\mathbf{e}\mathbf{h}) + \sigma(\mathbf{e}\mathbf{n})^2] = 16\pi^2 R(\sigma) \cdot \frac{\sinh \xi}{\xi} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{2l+1}{2} S_j(\sigma) P_j(\mathbf{e}\mathbf{n}) \times \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{2} L_l(\xi) P_l(\mathbf{e}\mathbf{h}). \quad (\text{B.7})$$

Com essas expansões e as fórmulas bem conhecidas

$$\int d\mathbf{e} P_l(\mathbf{e}\mathbf{n}) P_j(\mathbf{e}\mathbf{h}) = \frac{4\pi}{2l+1} \delta_{l,j} P_l(\mathbf{n}\mathbf{h}), \quad \cos(x) P_l(x) = \frac{1}{2l+1} [l P_{l-1}(x) + (l+1) P_{l+1}(x)], \quad (\text{B.8})$$

a integração com relação a \mathbf{e} na B.3 e então, em B.1, pode ser feita analiticamente;

$$Q(\xi, \sigma) = \int d\mathbf{n} \frac{\sum_{l=0}^{\infty} [l L_{l-1}(\xi) + (l+1) L_{l+1}(\xi)] S_l(\sigma) P_l(\mathbf{n}\mathbf{h})}{\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) L_l(\xi) S_l(\sigma) P_l(\mathbf{n}\mathbf{h})}.$$

2. Cálculo da magnetização para um conjunto de nanopartículas polidispersas

Baseando-se nas fórmulas anteriores um script MathLab foi escrito e que realize um cálculo da curve de magnetização em função da temperatura para um dado valor de campo. Os principais parâmetros de entrada dos materiais magnéticos das nanodispersões da ferrita são:

- (i) a magnetização do núcleo m_{core} definida por um lei de Bloch modificada,
- (ii) a anisotropia magnética E_a é proporcional à superfície das nanopartículas com uma constante de anisotropia de superfície K_S ,
- (iii) a distribuição log-normal de tamanhos $f(d)$ com d_0 diâmetro médio s e índice de polidispersão (ver Anexo A).

Assumindo que $z = d/d_0$, nós obtemos:

$$\frac{M}{\phi} = m_{core} \frac{\int dz f(z) z^3 Q(\xi_0 z^3, \sigma_0 z^2)}{\int dz f(z) z^3}. \quad (\text{B.9})$$

Anexos C

Interações Magnéticas

As interações de troca entre as nanopartículas magnéticas subdividem-se principalmente em interações de troca direta (exchange), interações de super-troca indireta (superexchange) e interações mediadas por portadores (RKKY).

A interação de troca direta origina-se de um termo quântico resultante da interação Colombiana entre os elétrons d nos íons da vizinhança e é fenomenologicamente quantificada por meio da Hamiltoniana de spin Heisenberg-Dirac-van Vleck (HDVV) [159]:

$$\hat{H} = - \sum_{i < j} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j, \quad (\text{C.1})$$

onde, \hat{S}_i e \hat{S}_j são os operadores de momento angular de spin nos sítios i e j e J_{ij} é a integral de troca que descreve o acoplamento de troca entre os dois spins ou momentos magnéticos representados pelos operadores de spin. Quando se tratar de spins dos elétrons pertencentes ao mesmo íon, a interação será antiferromagnética e a constante de acoplamento J_{ij} (ver equação:C.1) será negativa. Porém, quando se tratar de spins de elétrons pertencentes a íons adjacentes, a interação será ferromagnética e a integral de troca J_{ij} será positiva.

A interação de super troca indireta descreve a interação entre os momentos magnéticos de dois íons não adjacentes (bem distantes para serem conectados por interações de troca direta), acoplados através de um material não magnético [160].

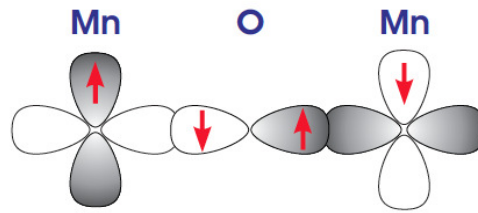


Figura C.1: Ilustração esquemática das interações de super troca entre dois átomos de manganês mediadas por um átomo de oxigênio. Figura retirada de: [161]

A figura C.1 mostra a interação entre os átomos de manganês mediada por um oxigênio diamagnético por meio da sobreposição de metais $3d$ e oxigênios $2p$. As principais características dessas interações são geralmente explicadas em termos das chamadas regras de Goodenough-Kanamori-Anderson. De acordo com essa regra, uma interação de supertroca entre dois íons formando um ângulo de 180° é relativamente forte e antiferromagnética. Por outro lado, se a interação entre estes íons resulta um ângulo de 90° , esta é classificada como relativamente fraca e ferromagnética.

A interação indireta mediada por portadores (RKKY) é assim chamada devido à interação de troca indireta entre os spins magnéticos localizados mediados por um portador livre. Neste caso, a interação entre os dois momentos magnéticos nos sítios i e j é mediada por uma polarização de condução de elétrons. Este modelo foi proposto inicialmente com o objetivo de explicar a interação indireta entre spins nucleares. Ao contrário da interação de troca direta, a interação indireta mediada por portadores é de longo alcance. Essas interações possuem um papel importantíssimo quando não há sobreposição direta das funções de onda com os elétrons desemparelhados. Uma característica desse mecanismo de acoplamento é o comportamento oscilatório da integral de troca J_{ij} , a qual muda de sinal em função da distância dos momentos localizados.

Referências Bibliográficas

- [1] ROCO, M. C.; MIRKIN, C. A.; HERSAM, M. C. Nanotechnology research directions for societal needs in 2020: summary of international study. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 13, n. 3, p. 897–919, 2011. [2](#)
- [2] BERKOVSKI, B. (Ed.). *Magnetic fluids and applications handbook*. Begel House, 1996. [2](#), [29](#)
- [3] AKBARZADEH, A.; SAMIEI, M.; DAVARAN, S. Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine. *Nanoscale Research Letters*, v. 7, n. 1, p. 144, 2012. [2](#)
- [4] THANH, N. T. (Ed.). *Magnetic nanoparticles: From fabrication to clinical applications*. CRC Press, 2012. [2](#)
- [5] LI, P.; WANG, L.; ZHANG, L.; WANG, G.-W. Magnetic nanoparticles-supported palladium: A highly efficient and reusable catalyst for the suzuki, sonogashira, and heck reactions. *Advanced Synthesis & Catalysis*, v. 354, n. 7, p. 1307–1318, 2012. [2](#)
- [6] WANG, H.; ZHAO, H.; QUARTERMAN, P.; WANG, J.-P. Embedded mask patterning: A nanopatterning process to fabricate FePt magnetic media. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 102, n. 5, p. 052406–052406–4, 2013. [2](#)
- [7] ADAM, J.-P.; ROHART, S.; JAMET, J.-P.; FERRÉ, J.; MOUGIN, A.; WEIL, R.; BERNAS, H.; FAINI, G. Magnetization reversal by confined droplet

- growth in soft/hard hybrid nanodisks with perpendicular anisotropy. *Physical Review B*, v. 85, n. 21, p. 214417, 2012. [2](#)
- [8] PANKHURST, Q. A.; CONNOLLY, J.; JONES, S. K.; DOBSON, J. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 36, n. 13, p. R167, 2003. [2](#)
- [9] PANKHURST, Q. A.; THANH, N. T. K.; JONES, S. K.; DOBSON, J. Progress in applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 42, n. 22, p. 224001, 2009. [2](#)
- [10] TRAN, N.; WEBSTER, T. J. Magnetic nanoparticles: biomedical applications and challenges. *Journal of Materials Chemistry*, v. 20, n. 40, p. 8760–8767, 2010. [2](#)
- [11] JUN, Y.-W.; SEO, J.-W.; CHEON, J. Nanoscaling laws of magnetic nanoparticles and their applicabilities in biomedical sciences. *Accounts of chemical research*, v. 41, n. 2, p. 179–189, 2008. [xvi](#), [3](#)
- [12] LEE, J.-H.; KIM, J.-W.; CHEON, J. Magnetic nanoparticles for multi-imaging and drug delivery. *Molecules and Cells*, v. 35, n. 4, p. 274–284, 2013. [xvi](#), [3](#)
- [13] KNOBEL, M.; MACEDO, W. A. A. O premio nobel de fisica de 2007, gravação magnética e spintrônica. *Física na Escola*, v. 8, p. 33–35, 2007. [3](#), [4](#)
- [14] BAIBICH, M. N.; BROTO, J. M.; FERT, A.; VAN DAU, F. N.; PETROFF, F.; ETIENNE, P.; CREUZET, G.; FRIEDERICH, A.; CHAZELAS, J. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. *Phys. Rev. Lett.*, v. 61, p. 2472–2475, 1988. [4](#)
- [15] TSYMBAL, E. Y.; PETTIFOR, D. G. *Perspectives of giant magnetoresistance*. 2001. [4](#)

- [16] LÉVY, M.; WILHELM, C.; SIAUGUE, J.-M.; HORNER, O.; BACRI, J.-C.; GAZEAU, F. Magnetically induced hyperthermia: size-dependent heating power of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Bristol, v. 20, n. 20, p. 204133, 2008. [4](#)
- [17] ASIN, L.; GOYA, G. F.; TRES, A.; IBARRA, M. R. Induced cell toxicity originates dendritic cell death following magnetic hyperthermia treatment. *Cell Death Dis*, v. 4, p. e596, 2013. [4](#)
- [18] WILHELM, C.; FORTIN, J.-P.; GAZEAU, F. Tumour cell toxicity of intracellular hyperthermia mediated by magnetic nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 7, n. 8, p. 2933–2937, 2007. [4](#)
- [19] BIGIONI, T. P.; LIN, X.-M.; NGUYEN, T. T.; CORWIN, E. I.; WITTEN, T. A.; JAEGER, H. M. Kinetically driven self assembly of highly ordered nanoparticle monolayers. *Nature Materials*, v. 5, n. 4, p. 265–270, 2006. [5](#)
- [20] SKUMRYEV, V.; STOYANOV, S.; ZHANG, Y.; HADJIPANAYIS, G.; GIVORD, D.; NOGUÉS, J. Beating the superparamagnetic limit with exchange-bias. *Nature*, London, v. 423, n. 6942, p. 850–853, 2003. [5](#), [93](#)
- [21] KASYUTICH, O.; DESAUTELS, R. D.; SOUTHERN, B. W.; VAN LIEROP, J. Novel aspects of magnetic interactions in a macroscopic 3d nanoparticle-based crystal. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 104, n. 12, p. 127205, 2010. [5](#), [93](#), [96](#)
- [22] GUPTA, A. K.; GUPTA, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials*, v. 26, n. 18, p. 3995–4021, 2005. [5](#)
- [23] BACRI, J.-C.; PERZYNSKI, R.; SALIN, D. Magnetic liquids. *Endeavour*, v. 12, n. 2, p. 76 – 83, 1988. [7](#)

- [24] MÉRIGUET, G.; WANDERSMAN, E.; DUBOIS, E.; CEBERS, A.; GOMES, J. A.; DEMOUCHEY, G.; DEPEYROT, J.; ROBERT, A.; PERZYNSKI, R. Magnetic fluids with tunable interparticle interaction: monitoring the under-field local structure. *Magnetohydrodynamics*, v. 48, n. 2, p. 415–425, 2012. [9](#), [101](#)
- [25] CHAIKIN, P. M.; PINCUS, P.; ALEXANDER, S.; HONE, D. Bcc-fcc, melting and reentrant transitions in colloidal crystals. *Journal of Colloid and Interface Science*, New York, v. 89, p. 555 – 562, 1982. [10](#)
- [26] HONE, D.; ALEXANDER, S.; CHAIKIN, P. M.; PINCUS, P. The phase diagram of charged colloidal suspensions. *The Journal of Chemical Physics*, v. 79, n. 3, p. 1474–1479, 1983. [10](#)
- [27] ROBBINS, M. O.; KREMER, K.; GREEST, G. S. Phase diagram and dynamics of yukawa systems. *The Journal of Chemical Physics*, v. 88, n. 5, p. 3286–3312, 1988. [10](#)
- [28] GOMES, J. A.; SOUSA, M. H.; TOURINHO, F. A.; AQUINO, R.; SILVA, G. J.; DEPEYROT, J.; DUBOIS, E.; PERZYNSKI, R. Synthesis of Core Shell Ferrite Nanoparticles for Ferrofluids: Chemical and Magnetic Analysis. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, n. 16, p. 6220–6227, 2008. [12](#), [13](#)
- [29] AQUINO, R.; TOURINHO, F.; ITRI, R.; E LARA, M.; DEPEYROT, J. Size control of MnFe_2O_4 nanoparticles in electric double layered magnetic fluid synthesis. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Amsterdam, v. 252, n. 0, p. 23 – 25, 2002. [12](#)
- [30] F. A. TOURINHO, R. FRANCK, R. M. R. P. Synthesis and magnetic properties of manganese and cobalt ferrite ferrofluids. *Progr. Colloid Polym. Sci*, v. 79, p. 128–134, 1989. [13](#)

- [31] TOURINHO, F. A.; FRANCK, R.; MASSART, R. Aqueous ferrofluids based on manganese and cobalt ferrites. *Journal of Materials Science*, v. 25, p. 3249–3254, 1990. [13](#)
- [32] COUSIN, F.; DUBOIS, E.; CABUIL, V. Tuning the interactions of a magnetic colloidal suspension. *Physical Review E*, v. 68, p. 021405, 2003. [14](#), [101](#)
- [33] PARSEGHIAN, V. A.; FULLER, N.; RAND, R. P. Measured work of deformation and repulsion of lecithin bilayers. *Proc. Nat. Acad. Sci*, v. 76, n. 6, p. 2750–2754, 1979. [14](#)
- [34] ROBBES, A.; COUSIN, F.; MÉRIGUET, G. Osmotic stress on concentrated colloidal suspensions: a path towards equilibrium? *Brazilian Journal of Physics*, São Paulo, v. 39 (A), p. 156–162, 2009. [14](#)
- [35] MÉRIGUET, G.; DUBOIS, E.; DUPUIS, V.; PERZYNSKI, R. Rotational arrest in a repulsive colloidal glass. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Bristol, v. 18, p. 10119–10132, 2006. [14](#)
- [36] RAMI, M. L.; MEIRELES, M.; CABANE, B.; GUIZARD, C. Colloidal stability for concentrated zirconia aqueous suspensions. *Journal American Ceramic Society*, v. 92, p. S50–S56, 2009. [15](#)
- [37] GOLDMAN, A. *Modern ferrite technology*. Springer, 2010. [16](#)
- [38] HAMMOND, C. *The basics of crystallography and diffraction*. IUCr texts on crystallography. Oxford University Press, 2009. [18](#)
- [39] W., C. S.; POPPLEWELL. Ferromagnetic liquids in ferromagnetic materials. In: *Vol. 2. E. P. Wohlfarth (Ed.)*. 1980. [18](#), [63](#)
- [40] H. P. KLUG, L. E. A. *X ray diffraction procedures*. J. Wiley, 1981. [18](#)
- [41] ALVES, C.; AQUINO, R.; DEPEYROT, J.; TOURINHO, F.; DUBOIS, E.; PERZYNSKI, R. Superparamagnetic relaxation evidences large surface

- contribution for the magnetic anisotropy of $MnFe_2O_4$ nanoparticles of ferrofluids. *Journal of Materials Science*, v. 42, n. 7, p. 2297–2303, 2007. [xix](#), [21](#), [55](#), [74](#), [75](#)
- [42] TRONC, E.; BONNIN, D. Magnetic coupling among spinel iron oxide microparticles by mössbauer spectroscopy. *J. Physique Lett.*, v. 46, n. 10, p. 437–443, 1985. [22](#)
- [43] CARTA, D.; CASULA, M. F.; FALQUI, A.; LOCHE, D.; MOUNTJOY, G.; SANGREGORIO, C.; CORRIAS, A. A structural and magnetic investigation of the inversion degree in ferrite nanocrystals $MnFe_2O_4$ (M = Mn, Co, Ni). *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, n. 20, p. 8606–8615, 2009. [25](#), [68](#), [84](#), [88](#)
- [44] YANG, A.; CHINNASAMY, C. N.; GRENECHE, J. M.; CHEN, Y.; YOON, S. D.; CHEN, Z.; HSU, K.; CAI, Z.; ZIEMER, K.; VITTORIA, C.; HARRIS, V. G. Enhanced Néel temperature in mn ferrite nanoparticles linked to growth-rate-induced cation inversion. *Nanotechnology*, v. 20, n. 18, p. 185704, 2009. [25](#)
- [45] CARTA, D.; CASULA, M. F.; FLORIS, P.; FALQUI, A.; MOUNTJOY, G.; BONI, A.; SANGREGORIO, C.; CORRIAS, A. Synthesis and microstructure of manganese ferrite colloidal nanocrystals. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 12, p. 5074–5083, 2010. [25](#)
- [46] CARTA, D.; LOCHE, D.; MOUNTJOY, G.; NAVARRA, G.; CORRIAS, A. $NiFe_2O_4$ nanoparticles dispersed in an aerogel silica matrix: An x-ray absorption study. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, n. 40, p. 15623–15630, 2008. [25](#)
- [47] DENECKE, M. A.; GUNSSER, W.; BUXBAUM, G.; KUSKE, P. Manganese valence in precipitated manganese ferrite. *Materials Research Bulletin*, v. 27, n. 4, p. 507 – 514, 1992. [25](#)

- [48] DA SILVA, F. H. M. *Estudo da estrutura local de nanopartículas de ferrita de manganês por xanes e difração de nêutrons e raios x*. 2011. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade de Brasília, 2011. [26](#), [88](#)
- [49] Ann. geophys. *C. R. Acad. Sci.*, v. 228, n. 664, 1949. [27](#)
- [50] DORMANN, J. Le phénomène de superparamagnétisme. *Revue de Physique Appliquée*, v. 16, n. 6, p. 275–301, 1981. [27](#)
- [51] BACRI, J.-C.; PERZYNSKI, R.; SALIN, D. Magnetic transient birefringence of ferrofluids : particle size determination. *J. Applied of Physics*, v. 48, p. 1385–1391, 1987. [28](#)
- [52] RAIKHER, Y. L.; SHLIOMIS, M. I. *The effective field method in the orientational kinetics of magnetic fluids and liquid crystals*. John Wiley & Sons, Inc., 2007. p. 595–751. [28](#)
- [53] SHLIOMIS, M. I. Magnetic fluids. *Soviet Physics Uspekhi*, v. 17, n. 2, p. 153, 1974. [28](#)
- [54] ROSENSZEING, R. E. *Ferrohydrodynamics*. New York: , 1997. [28](#)
- [55] DU TRÉMOLET DE LACHEISSERIE, É. *Magnétisme: Fondements. i*. Number vol. 1 à 2 in Collection Grenoble Sciences. EDP Sciences, 2000. [29](#)
- [56] HUNTER, R. *Foundations of colloid science*. Foundations of Colloid Science. Oxford University Press on Demand, 2001. [30](#)
- [57] AQUINO, R.; DEPEYROT, J.; SOUSA, M. H.; TOURINHO, F. A.; DUBOIS, E.; PERZYNSKI, R. Magnetization temperature dependence and freezing of surface spins in magnetic fluids based on ferrite nanoparticles. *Physical Review B*, v. 72, n. 18, p. 184435, 2005. [xvii](#), [xxii](#), [30](#), [31](#), [57](#), [59](#), [62](#), [63](#), [102](#)
- [58] FONER, S. Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer. *Review of Scientific Instruments*, New York, v. 30, n. 7, p. 548–557, 1959. [32](#), [101](#)

- [59] GALLOP, J. *Squids, the josephson effects and superconducting electronics*. Series in Measurement Science and Technology. Taylor & Francis, 1991. [34](#)
- [60] Editors KNAFO, W.; FAUGERAS, C.; RIKKEN, G.; THOLENCE, J. L. Académie des Sciences / Elsevier Masson SAS, c2013. v. 14 of IV. [35](#)
- [61] MOTOKAWA, M. Physics in high magnetic fields. *Reports on Progress in Physics*, v. 67, n. 11, p. 1995, 2004. [35](#)
- [62] MILLER, J. The NHMFL 45-t hybrid magnet system: past, present, and future. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, v. 13, n. 2, p. 1385–1390, 2003. [36](#)
- [63] BATLLE, X.; LABARTA, A. Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 35, n. 6, p. R15–R42, 2002. [45](#), [67](#), [98](#)
- [64] CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. *Introduction to the iron oxides*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004. [46](#)
- [65] SCHMID, G. *Nanoparticles: From theory to application*. Wiley, 2006. [47](#)
- [66] BØDKER, F.; MØRUP, S.; LINDEROTH, S. Surface effects in metallic iron nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, v. 72, p. 282–285, Jan 1994. [47](#)
- [67] STONER, E. C.; WOHLFARTH, E. P. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *Magnetics, IEEE Transactions on*, v. 27, n. 4, p. 3475–3518, 1991. [47](#)
- [68] GAZEAU, F.; BACRI, J. C.; GENDRON, F.; PERZYNSKI, R.; RAIKHER, Y. L.; STEPANOV, V. I.; E., D. Magnetic resonance of ferrite nanoparticles: evidence of surface effects. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Amsterdam, v. 186, p. 175–187, 1998. [51](#), [55](#), [64](#), [103](#)

- [69] SHILOV, V. P.; RAIKHER, Y. L.; BACRI, J. C.; GAZEAU, F.; PERZYNSKI, R. Effect of unidirectional anisotropy on the ferromagnetic resonance in ferrite nanoparticles. *Physical Review B*, v. 60, n. 17, p. 11902–11905, 1994. [53](#), [64](#), [103](#)
- [70] CAMPBELL, I. A.; SENOUSI, S.; VARRET, F.; TEILLET, J.; HAMZIĆ. Competing ferromagnetic and spin-glass order in a *AuFe* alloy. *Phys. Rev. Lett.*, v. 50, p. 1615–1618, 1983. [53](#)
- [71] WEBB, D.; BHAGAT, S. Magnetic resonance in amorphous *Fe_xNi_{80-x}P14B6*: I. ferromagnetic and reentrant alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Amsterdam, v. 42, n. 2, p. 109 – 120, 1984. [53](#)
- [72] ÖNER, Y.; SARI, H. Rotation of anisotropy in a *Ni₇₆Mn₂₄* spin-glass alloy. *Phys. Rev. B*, v. 49, p. 5999–6003, 1994. [53](#)
- [73] MCMICHAEL, R. D.; STILES, M. D.; CHEN, P. J.; EGELHOFF, W. F. Ferromagnetic resonance studies of nio-coupled thin films of *Ni₈₀Fe₂₀*. *Phys. Rev. B*, v. 58, p. 8605–8612, 1998. [53](#)
- [74] SHENDRUK, T. N.; DESAUTELS, R. D.; SOUTHERN, B. W.; VAN LIEROP, J. The effect of surface spin disorder on the magnetism of γ -*Fe₂O₃* nanoparticle dispersions. *Nanotechnology*, v. 18, n. 45, p. 455704 (6pp), 2007. [57](#), [59](#)
- [75] SOUSA, E. C., M. H.; GOYA, G. F.; RECHENBERG, H. R.; LARA, M. C. F. L.; TOURINHO, F. A.; DEPEYROT, J. Enhanced surface anisotropy evidenced by Mössbauer spectroscopy in nickel ferrite nanoparticles. v. 272, 2004. [59](#), [67](#)
- [76] COEY, J. M. D. Noncollinear spin arrangement in ultrafine ferrimagnetic crystallites. *Phys. Rev. Lett.*, v. 27, p. 1140–1142, 1971. [66](#), [67](#), [77](#)

- [77] KODAMA, R. H.; BERKOWITZ, A. E.; MCNIFF, JR., E. J.; FONER, S. Surface spin disorder in $NiFe_2O_4$ nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, v. 77, n. 2, p. 394–397, 1996. [67](#), [98](#)
- [78] OK, H. N.; MORRISH, A. H. Mossbauer study of amorphous $Fe_{75.4}B_{14.2}Si_{10.4}$. *Journal of Physics F: Metal Physics*, v. 11, n. 7, p. 1495, 1981. [67](#)
- [79] MORRISH, A.; HANEDA, K. Surface magnetic properties of fine particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Amsterdam, v. 35, n. 1-3, p. 105–113, 1983. [67](#)
- [80] VÁZQUEZ-VÁSQUEZ, C.; LÓPEZ-QUINTELA, M.; BUJÁN NÚÑEZ, M. C. M.; RIVAS, J. Finite size and surface effects on the magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 13, n. 4, p. 1663–1676, 2011. [67](#)
- [81] PANKHURST, Q. A.; POLLARD, P. J. Origin of the spin-canting anomaly in small ferrimagnetic particles. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 67, p. 248–250, 1991. [67](#)
- [82] CHINNASAMY, C. N.; NARAYANASAMY, A.; PONPANDIAN, N.; CHATTOPADHYAY, K.; SHINODA, K.; JEYADEVAN, B.; TOHJI, K.; NAKATSUKA, K.; FURUBAYASHI, T.; NAKATANI, I. Mixed spinel structure in nanocrystalline $NiFe_2O_4$. *Phys. Rev. B*, v. 63, p. 184108, 2001. [67](#)
- [83] PEDDIS, D.; YAACOUB, N.; FERRETTI, M.; MARTINELLI, A.; PICCALUGA, G.; MUSINU, A.; CANNAS, C.; NAVARRA, G.; GRENECHE, J. M.; FIORANI, D. Cationic distribution and spin canting in $CoFe_2O_4$ nanoparticles. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Bristol, v. 23, n. 42, p. 426004, 2011. [67](#)

- [84] OLIVER, S. A.; HAMDEH, H. H.; HO, J. C. Localized spin canting in partially inverted ZnFe_2O_4 fine powders. *Phys. Rev. B*, v. 60, p. 3400–3405, 1999. [68](#)
- [85] ŠPELÁK, V.; MENZEL, M.; BERGMANN, I.; WIEBCKE, M.; KRUMEICH, F.; BECKER, K. Structural and magnetic properties of nanosize mechanosynthesized nickel ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Amsterdam, v. 272-276, Part 2, n. 0, p. 1616 – 1618, 2004. [68](#)
- [86] METZGER, F. R.; TODD, W. B. Nuclear resonance fluorescence in Hg^{198} and the lifetime of the 411-keV excited state of Hg^{198} . *Phys. Rev.*, v. 95, p. 853–854, 1954. [69](#)
- [87] DICKSON, D.; BERRY, F. *Mössbauer spectroscopy*. Cambridge University Press, 2005. [69](#), [70](#), [71](#), [72](#)
- [88] E. R, R. *Notas de aula: Introdução a espectroscopia mössbauer*. IFUSP-USP, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995. [70](#), [71](#), [72](#)
- [89] GONSER, U. *Mössbauer spectroscopy*. Number v. 1 in Topics in Applied Physics. Springer-Verlag, 1975. [70](#), [71](#), [72](#)
- [90] DORMANN, J. L.; FIORANI, D.; TRONC, E. *Magnetic relaxation in fine-particle systems*. John Wiley & Sons, Inc., 2007. p. 283–494. [74](#), [98](#)
- [91] MOUMEN, N.; PILENI, M. P. Control of the size of cobalt ferrite magnetic fluid. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 100, n. 5, p. 1867–1873, 1996. [74](#)
- [92] CANNAS, C.; MUSINU, A.; PICCALUGA, G.; FIORANI, D.; PEDDIS, D.; RASMUSSEN, H. K.; MORUP, S. Magnetic properties of cobalt ferrite–silica nanocomposites prepared by a sol-gel autocombustion technique. *The Journal of Chemical Physics*, v. 125, n. 16, p. 164714, 2006. [82](#)
- [93] BLUNDELL, S. *Magnetism in condensed matter*. Oxford University Press, 2004. [84](#)

- [94] GOMES, J. A.; AZEVEDO, G. M.; DEPEYROT, J.; MESTNIK-FILHO, J.; PAULA, F. L. O.; TOURINHO, F. A.; PERZYNSKI, R. Structural, chemical, and magnetic investigations of core-shell zinc ferrite nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, n. 45, p. 24281–24291, 2012. [84](#)
- [95] GOMES, J. A. *Estudo das propriedades estruturais locais de fluidos magnéticos: da nanopartícula à dispersão*. 2007. Tese (Doutorado em Física) - Universidade de Brasília e Université Pierre et Marie Curie, 2007. [84](#)
- [96] ZHANG, Z. J.; WANG, Z. L.; CHAKOUMAKOS, B. C.; YIN, J. S. Temperature dependence of cation distribution and oxidation state in magnetic manganese ferrite nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, v. 120, n. 8, p. 1800–1804, 1998. [88](#)
- [97] RECHENBERG, H. R.; SOUSA, E. C.; DEPEYROT, J.; SOUSA, M. H.; AQUINO, R.; TOURINHO, F. A.; PERZYNSKI, R. Surface spin disorder in nickel ferrite nanomagnets studied by in-field Mössbauer spectroscopy. *Hyperfine Interactions*, Amsterdam, v. 184, p. 9–14, 2008. [89](#), [115](#)
- [98] SOUSA, E. C.; RECHENBERG, H. R.; DEPEYROT, J.; GOMES, J. A.; AQUINO, R.; TOURINHO, F. A.; DUPUIS, V.; PERZYNSKI, R. In-field mossbauer study of disordered surface spins in core/shell ferrite nanoparticles. *J. Applied of Physics*, in press 2009. [90](#)
- [99] NOGUÉS, J.; SKUMRYEV, V.; SORT, J.; STOYANOV, S.; GIVORD, D. Shell-driven magnetic stability in core-shell nanoparticles. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 97, n. 15, p. 157203, 2006. [93](#), [116](#)
- [100] W. H. MEIKLEJOHN, C. B. New magnetic anisotropy. *Phys. Rev.*, v. 102, n. 5, p. 1413, 1956. [95](#)
- [101] MEIKLEJOHN, W. H.; BEAN, C. P. New magnetic anisotropy. *Phys. Rev.*, v. 105, n. 3, p. 904–913, 1957. [95](#), [98](#)

- [102] NOGUÉS, J.; SCHULLER, I. K. Exchange bias. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Amsterdam, v. 192, n. 2, p. 203 – 232, 1999. [xx](#), [95](#)
- [103] NOGUÉS, J.; SORT, J.; LANGLAIS, V.; SKUMRYEV, V.; SURINACH, S.; BAR, J. M. M. Exchange bias in nanostructures. *Physics Reports*, v. 422, n. 3, p. 65 – 117, 2005. [96](#), [98](#)
- [104] EFTAXIAS, E.; VASILAKAKI, M.; TROHIDOU, K. N. a Monte Carlo Study of the Exchange Bias Effects in Magnetic Nanoparticles with Ferromagnetic Core/antiferromagnetic Shell Morphology. *Modern Physics Letters B*, v. 21, p. 1169–1177, 2007. [96](#)
- [105] HERGT, R.; DUTZ, S.; ZEISBERGER, M. Validity limits of the nèel relaxation model of magnetic nanoparticles for hyperthermia. *Nanotechnology*, v. 21, n. 015706, p. 5, 2010. [96](#)
- [106] BEDANTA, S.; SAHOO, S.; CHEN, X.; KLEEMANN, W.; SUDFELD, D.; WOJCZYKOWSKI, K.; HÜTTEN, A. Intra- and interparticle interaction in a dense frozen ferrofluid. *Phase Transitions: A Multinational Journal*, v. 78, p. 1–3, 2005. [97](#)
- [107] BERKOWITZ, A.; TAKANO, K. Exchange anisotropy - a review. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Amsterdam, v. 200, n. 1-3, p. 552 – 570, 1999. [97](#)
- [108] MAITRE, A.; LEDUE, D.; PATTE, R. Interfacial roughness and temperature effects on exchange bias properties in coupled ferromagnetic/antiferromagnetic bilayers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Amsterdam, v. 324, n. 4, p. 403 – 409, 2012. [97](#)
- [109] Iglesias, Ò.; Batlle, X.; Labarta, A. Particle size and cooling field dependence of exchange bias in core/shell magnetic nanoparticles. *Journal of Physics D Applied Physics*, v. 41, n. 13, p. 134010, 2008. [97](#)

- [110] PASSAMANI, E.; LARICA, C.; MARQUES, C.; PROVETI, J.; TAKEUCHI, A.; SANCHEZ, F. Exchange bias and anomalous vertical shift of the hysteresis loops in milled fe/mno₂ material. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Amsterdam, v. 299, n. 1, p. 11 – 20, 2006. [97](#)
- [111] ALI, M.; ADIE, P.; MARROWS, C. H.; GREIG, D.; HICKEY, B. J.; STAMPS, R. L. Exchange bias using a spin glass. *Nat Mater*, v. 6, n. 1, p. 70–75, 2007. [97](#)
- [112] YUAN, F.-T.; LIN, J.-K.; YAO, Y. D.; LEE, S.-F. Exchange bias in spin glass (FeAu)/NiFe thin films. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 96, n. 16, p. 162502, 2010. [97](#)
- [113] IGLESIAS, O.; LABARTA, A.; BATLLE, X. Exchange bias phenomenology and models of core/shell nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 8, p. 2761–2780. [98](#), [100](#), [116](#)
- [114] MARTÍNEZ, B.; OBRADORS, X.; BALCELLS, L.; ROUANET, A.; MONTY, C. Low temperature surface spin-glass transition in γ -Fe₂O₃ nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, v. 80, p. 181–184, 1998. [98](#)
- [115] MUROI, M.; STREET, R.; McCormick, P.; AMIGHIAN, J. Magnetic properties of ultrafine MnFe₂O₄ powders prepared by mechanochemical processing. *Physical Review B*, v. 63, n. 18, p. 184414, 2001. [98](#), [108](#)
- [116] GARCÍA DEL MURO, M.; BATLLE, X.; LABARTA, A. Erasing the glassy state in magnetic fine particles. *Phys. Rev. B*, v. 59, p. 13584–13587, 1999. [98](#)
- [117] LIU, X.; CUI, W.; LIU, W.; ZHAO, X.; LI, D.; ZHANG, Z. Exchange bias and phase transformation in α -Fe₂O₃ + NiO nanocomposites. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 475, n. 1-2, p. 42–45, 2009. [98](#)
- [118] LIU, X.; GU, B.; ZHONG, W.; JIANG, H.; DU, Y. Ferromagnetic/antiferromagnetic exchange coupling in SrFe₁₂O₁₉/CoO composites.

- Applied Physics A: Materials Science & Processing*, v. 77, n. 5, p. 673–676, 2003. [98](#)
- [119] LIU, X. H.; CUI, W. B.; LV, X. K.; LIU, W.; ZHAO, X. G.; LI, D.; ZHANG, Z. D. Exchange bias in antiferromagnetic coupled $\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ nanocomposites. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 41, n. 10, p. 105005, 2008. [98](#)
- [120] DEL BIANCO, L.; FIORANI, D.; TESTA, A. M.; BONETTI, E.; SIGNORINI, L. Field-cooling dependence of exchange bias in a granular system of *Fe* nanoparticles embedded in an *Fe* oxide matrix. *Physical Review B*, v. 70, n. 5, p. 052401, 2004. [98](#), [115](#)
- [121] MAO, Z.; ZHAN, X.; CHEN, X. Defect-tuning exchange bias of ferromagnet/antiferromagnet core/shell nanoparticles by numerical study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Bristol, v. 24, n. 27, p. 276002, 2012. [98](#)
- [122] MØRUP, S.; HANSEN, M. F.; FRANDBSEN, C. Magnetic interactions between nanoparticles. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, v. 1, p. 182–190, 2010. [98](#)
- [123] HUERTA, J. M. M.; MEDINA, J. D. L. T.; PIRAUX, L.; ENCINAS, A. Configuration dependent demagnetizing field in assemblies of interacting magnetic particles. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Bristol, v. 25, n. 22, p. 226003, 2013. [99](#)
- [124] HUERTA, J. M. M.; MEDINA, J. D. L. T.; PIRAUX, L.; ENCINAS, A. Self consistent measurement and removal of the dipolar interaction field in magnetic particle assemblies and the determination of their intrinsic switching field distribution. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 111, n. 8, p. 083914, 2012. [99](#)

- [125] RICHTER, H. J. The transition from longitudinal to perpendicular recording. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 40, n. 9, p. R149, 2007. [99](#)
- [126] COEY, J. M. D. *Magnetism and magnetic materials*. New York, NY: Cambridge Univ. Press, 2010. [99](#)
- [127] GUDURI, B. R.; LUYT, A. S. Structure and mechanical properties of polycarbonate modified clay nanocomposites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 8, n. 4, p. 1880–1885, 2008. [99](#)
- [128] KECHRAKOS, D.; TROHIDOU, K. Competition between dipolar and exchange interparticle interactions in magnetic nanoparticle films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Amsterdam, v. 262, n. 1, p. 107 – 110, 2003. [99](#)
- [129] SILVA, F. G.; AQUINO, R.; TOURINHO, F. A.; STEPANOV, V. I.; RAIKHER, Y. L.; PERZYNSKI, R.; DEPEYROT, J. The role of magnetic interactions in exchange bias properties of $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ core/shell nanoparticles. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 46, n. 28, p. 285003, 2013. [100](#)
- [130] NAKAMAE, S.; TAHRI, Y.; THIBIERGE, C.; L'Hôte, D.; VINCENT, E.; DUPUIS, V.; DUBOIS, E.; PERZYNSKI, R. Observation of superspin glass state in magnetically textured ferrofluid ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 105, n. 7, p. 07E318, 2009. [100](#)
- [131] PARKER, D.; DUPUIS, V.; LADIEU, F.; BOUCHAUD, J.-P.; DUBOIS, E.; PERZYNSKI, R.; VINCENT, E. Spin-glass behavior in an interacting $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticle system. *Phys. Rev. B*, v. 77, p. 104428, 2008. [100](#)
- [132] KOMATSU, K.; L'HÔTE, D.; NAKAMAE, S.; MOSSER, V.; KONCZYKOWSKI, M.; DUBOIS, E.; DUPUIS, V.; PERZYNSKI, R. Experimen-

- tal evidence for violation of the fluctuation-dissipation theorem in a superspin glass. *Phys. Rev. Lett.*, v. 106, p. 150603, 2011. [100](#), [103](#)
- [133] FEYGENSON, M.; YIU, Y.; KOU, A.; KIM, K.-S.; ARONSON, M. C. Controlling the exchange bias field in co core/coo shell nanoparticles. *Physical Review B*, v. 81, n. 19, p. 195445, 2010. [100](#)
- [134] TROHIDOU, K.; VASILAKAKI, M. Magnetic behaviour of core/shell nanoparticle assemblies: Interparticle interactions effects. *ACTA PHYSICA POLONICA A*, v. 117, p. 374–378, 2010. [100](#)
- [135] DOMINGO, N.; TESTA, A. M.; FIORANI, D.; BINNS, C.; BAKER, S.; TEJADA, J. Exchange bias in co nanoparticles embedded in an mn matrix. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Amsterdam, v. 316, n. 2, p. 155 – 158, 2007. [100](#)
- [136] MISHRA, S.; DUBENKO, I.; GRIFFIS, J.; ALI, N.; MARASINGHE, K. Exchange bias effect in ball milled Co-Cr₂O₃,FM-AFM nanocomposites. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 485, n. 1-2, p. 667 – 671, 2009. [100](#)
- [137] ALVES, C.; AQUINO, R.; DEPEYROT, J.; TOURINHO, F.; DUBOIS, E.; PERZYNSKI, R. Superparamagnetic relaxation evidences large surface contribution for the magnetic anisotropy of *MnFe₂O₄* nanoparticles of ferrofluids. *Journal of Materials Science*, v. 42, n. 7, p. 2297–2303, 2007. [103](#)
- [138] VIEIRA, C. *Efeito das interações magnéticas entre partículas nas propriedades de bloqueio de nanocristais de ferrita de cobalto*. 2013. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade de Brasília, 2013. [103](#)
- [139] GESHEV, J.; MIKHOV, M. Remanence curves for a disordered system of three- and four-axial fine particles. henkel-type plots. *Journal of Magnetism*

- and Magnetic Materials*, Amsterdam, v. 104-107, Part 3, n. 0, p. 1569 – 1570, 1992. [103](#)
- [140] GESHEV, J.; MIKHOV, M.; SCHMIDT, J. E. Remanent magnetization plots of fine particles with competing cubic and uniaxial anisotropies. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 85, n. 10, p. 7321–7327, 1999. [103](#)
- [141] CICHELERO, R.; HARRES, A.; SOSSMEIER, K. D.; SCHMIDT, J. E.; GESHEV, J. Magnetic interactions in exchange-coupled yet unbiased irnm/nicu bilayers. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Bristol, v. 25, n. 42, p. 426001, 2013. [103](#)
- [142] HARRES, A.; CICHELERO, R.; PEREIRA, L. G.; SCHMIDT, J. E.; GESHEV, J. Remanence plots technique extended to exchange bias systems. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 114, n. 4, p. 04902, 2013. [103](#)
- [143] VASILAKAKI, M.; TROHIDOU, K. N. Numerical study of the exchange-bias effect in nanoparticles with ferromagnetic core/ferrimagnetic disordered shell morphology. *Physical Review B*, v. 79, n. 14, p. 144402, Apr. 2009. [105](#)
- [144] MARKOVICH, V.; FITA, I.; WISNIEWSKI, A.; PUZNIAK, R.; MOGILYANSKY, D.; TITELMAN, L.; VRADMAN, L.; HERSKOWITZ, M.; GORODETSKY, G. Surface and exchange-bias effects in compacted $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ nanoparticles. *Phys. Rev. B*, v. 77, n. 5, p. 054410, 2008. [105](#)
- [145] PANAGIOTOPOULOS, I.; BASINA, G.; ALEXANDRAKIS, V.; DEVLIN, E.; HADJIPANAYIS, G.; COLAK, L.; NIARCHOS, D.; TZITZIOS, V. Synthesis and exchange bias in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CoO}$ and reverse $\text{CoO}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ binary nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, n. 33, p. 14609–14614, 2009. [105](#)

- [146] LIU, Z. Y. Exchange bias and vertical loop shifts in a $\text{Co}(32 \text{ \AA})/\text{NiO}(10 \text{ \AA})/[\text{Co}(4 \text{ \AA})/\text{Pt}(6 \text{ \AA})]_4$ multilayer. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 85, n. 21, p. 4971–4973, 2004. [105](#)
- [147] KELLER, J.; MILTÉNYI, P.; BESCHOTEN, B.; GÜNTHERODT, G.; NOWAK, U.; USADEL, K. Domain state model for exchange bias. II. experiments. *Physical Review B*, v. 66, n. 1, p. 014431, 2002. [105](#)
- [148] GESHEV, J. Comment on: “exchange bias in the layered cobaltite $\text{Sr}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{CoO}_4$ nanoparticles”, [j. appl. phys. 100, 023914 (2008)]. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 105, n. 6, p. 066108, 2009. [107](#)
- [149] GESHEV, J. “comment on: Exchange bias and vertical shift in CoFe_2O_4 nanoparticles, [j. magn. magn. mater. 313 (2007) 266]”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Amsterdam, v. 320, n. 3-4, p. 600 – 602, 2008. [107](#)
- [150] GESHEV, J. Comment on: “particle size dependent exchange bias and cluster-glass states in $\text{LaMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ ”. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Bristol, v. 21, n. 7, p. 078001, 2009. [107](#)
- [151] KODAMA, R. H.; MAKHLOUF, S. A.; BERKOWITZ, A. E. Finite size effects in antiferromagnetic nio nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, v. 79, p. 1393–1396, 1997. [107](#)
- [152] SALAZAR ALVAREZ, G.; SORT, J.; SURINACH, S.; BARO, M. D.; NOGUES, J. Synthesis and size-dependent exchange bias in inverted core/shell $\text{MnO}|\text{Mn}_3\text{O}_4$ nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, v. 129, n. 29, p. 9102–9108, 2007. [107](#)
- [153] NADEEM, K.; KRENN, H.; TRAUSSNIG, T.; WÜRSCHUM, R.; SZABÓS, D.; LETOFSKY-PAPST, I. Effect of dipolar and exchange interactions on magnetic blocking of maghemite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Amsterdam, v. 323, n. 15, p. 1998 – 2004, 2011. [112](#)

- [154] TRACY, J. B.; WEISS, D. N.; DINEGA, D. P.; BAWENDI, M. G. Exchange biasing and magnetic properties of partially and fully oxidized colloidal cobalt nanoparticles. *Physical Review B*, v. 72, p. 064404, 2005. [116](#)
- [155] GRUYTERS, M. Spin-glass-like behavior in CoO nanoparticles and the origin of exchange bias in layered CoO/ferromagnet structures. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 95, p. 077204, 2005. [116](#)
- [156] CEYLAN, A.; BAKER, C. C.; HASANAIN, S. K.; SHAH, S. I. Effect of particle size on the magnetic properties of core-shell structured nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 100, n. 3, p. 034301, 2006. [116](#)
- [157] DEL BIANCO, L.; SPIZZO, F.; TAMISARI, M.; LAURETI, S. Dependence of exchange bias on the field-cooled remanent magnetic state in Ni/NiO nanogranular samples. *Solid State Communications*, Oxford, v. 151, n. 5, p. 351–353, 2011. [116](#)
- [158] RAIKHER, Y. L.; STEPANOV, V. I. Ferromagnetic resonance in a suspension of single-domain particles. *Phys. Rev. B*, v. 50, p. 6250–6259, 1994. [122](#)
- [159] YOSIDA, K. *Theory of magnetism*. Springer, 2001. [128](#)
- [160] ANDERSON, P. W. Antiferromagnetism. theory of superexchange interaction. *Phys. Rev.*, v. 79, p. 350–356, 1950. [128](#)
- [161] GAIER, O. *A study of exchange interaction, magnetic anisotropies, and ion beam induced effects in thin films of Co₂-based heusler compounds*. 2009. Tese (Doutorado em Física) - Technischen Universittat Kaiserslautern, 2009. [xxi](#), [129](#)