

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Propriedades de Exchange Bias e Congelamento
de Spins de Superfície em Nanopartículas
Magnéticas**

FRANCISCARLOS GOMES DA SILVA

Brasília, Agosto 2009

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Propriedades de Exchange Bias e Congelamento
de Spins de Superfície em Nanopartículas
Magnéticas**

FRANCISCARLOS GOMES DA SILVA

ORIENTADOR:

JERÔME DEPEYROT

Brasília, Agosto 2009

*Dedico,
A Deus e aos meus
pais: Francisco e Vanice.*

*“Buscai em primeiro lugar
o Reino de Deus e a sua justiça
e todas as coisas vos serão
dadas em acréscimo (Mt 6:33)”*

Agradecimentos

A Deus, pelo dom da vida, por ser meu maior refúgio, consolo, guia e por tamanha fidelidade e consideração. Tudo o que tenho e que sou é graça de Deus. É Ele o mestre dos mestres, autor e criador de todas as coisas cuja sabedoria ultrapassa qualquer tipo de conhecimento humano. Sou grato ainda pela oportunidade que tem me dado de continuar meus estudos, sempre presente com Seu Espírito para me dar força, coragem e inteligência para seguir.

Aos meus queridos pais, Francisco e Vanice, que palavras faltam para expressar tamanha gratidão pelo incentivo, afeto, cuidado e carinho de sempre. Por serem suporte e amparo em todos os momentos, principalmente naqueles mais difíceis. Às minhas irmãs, Valéria e Madalena, pelo apoio e amizade incondicional, em especial à Madalena pela ajuda artística na elaboração de algumas das figuras deste trabalho. À minha madrinha Maria Joaquina pela atenção, cuidado e acolhida na minha chegada em Brasília. A todos os meus tios e familiares pelo carinho e incentivo.

Ao meu orientador professor Dr. Jerome Depeyrot pela orientação, paciência, disponibilidade e encorajamento. Agradeço ainda pelas discussões científicas, por acreditar no meu potencial como estudante, por estar sempre presente tentando ajudar a solucionar da melhor maneira possível problemas desde burocráticos até científicos e, sobretudo, pela amizade que tem demonstrado durante todo esse tempo. À professora Dra. Renata Aquino que contribuiu de maneira significativa para a elaboração deste trabalho, pela ajuda, disponibilidade, explicações, paciência e acima de tudo amizade. Ao professor Dr. Francisco Tourinho pelas discussões científicas, amizade e apoio. Aos professores Dr. Anibal, Dr.

Geraldo Magela e Dr. Wadih Maluf pelos cursos ministrados. À professora Dra. Vanessa pela atenção e disponibilidade de sempre. Aos professores Dr. Eduardo Takahashi e Noelio Dantas da Universidade Federal de Uberlândia, pela amizade, conselhos e disposição desde a graduação.

Ao amigo de longa data, Luiz Fernando, pela amizade tão sincera, conselhos e companheirismo de sempre. Aos amigos Daiane, Rodrigo e Sirlene que me acompanham nesta jornada de estudante desde a graduação e que mesmo à distância demonstram grande amizade e companheirismo. À minha grande amiga Irmã Eileen que mesmo muito longe daqui demonstra grande carinho, amizade. Pelos conselhos, orações e acolhida durante todo este tempo, em especial durante o período que estive na França, serei eternamente grato por tudo. Às grandes amigas de longa data, Tânia e Tereza, pelos conselhos, orações, amizade e carinho de sempre. Obrigado por estarem presentes em todos os momentos, seus conselhos e orações me ajudam muito. Aos amigos conquistados durante este tempo nesta Universidade e que me acompanharam nesta jornada: Anailde, Eliane e Juliano pelo companheirismo, ajuda e amizade. Ainda aos amigos, Regina, Fermin, André, Raul, Sérgio, Priscilla Pacci, Mariane, Pedro pela amizade e companheirismo.

Por fim, mas não menos importante, agradeço aos colegas do Grupo de Fluidos Complexos: Fernanda, pela atenção e carinho principalmente nos últimos dias. À Priscilla Coppola, pela ajuda na dosagem da amostra e pela amizade. Ao Fábio, Fernando, Luiz Eduardo, Cleilton e Alex pela consideração. A todos que contribuíram de maneira direta ou indireta para elaboração deste trabalho e que porventura não foram citados aqui. À CAPES e CNPq pelo suporte financeiro.

Resumo

Nós apresentamos aqui medidas de magnetização realizadas a baixas temperaturas em nanocolóides magnéticos baseados em partículas de ferrita de manganês de tamanho 3.3 nm. Este nanocolóide foi obtido por uma estratégia química núcleo/superfície desenvolvida para a síntese de ferrofluidos. A dependência da temperatura das medidas de magnetização nos permitiu separar duas contribuições. Uma associada ao núcleo bem ordenado, com uma dependência da temperatura que segue a lei efetiva de Block e outra relacionada a superfície de spins congelados em uma estrutura desordenada como a de um vidro de spin. Após resfriar a amostra em alto campo observou-se um deslocamento no ciclo de histerese, o que indica a existência de um acoplamento entre o núcleo ferrimagnético ordenado e a superfície de camada desordenada. O deslocamento no ciclo de histerese nos permite avaliar o campo de exchange, determinado pelo deslocamento do campo da origem e está aumentando com o campo aplicado usado no processo de resfriamento. Diferentemente, medidas de magnetização na dependência da temperatura para diferentes magnitudes de campos aplicados indicam uma contribuição adicional dos spins desordenados para a magnetização em baixas temperaturas. Além disso, foi possível determinar para cada magnitude de campo aplicado uma temperatura de congelamento, na qual a superfície é congelada em uma estrutura como a de um vidro de spins. A variação da temperatura de congelamento T_f com o campo aplicado, indica neste caso um aumento no acoplamento núcleo/superfície com o campo aplicado.

Abstract

We present here magnetization measurements performed at low temperatures on magnetic nanocolloids based on 3.3 nm sized particles of manganese ferrite. This nanocolloid was obtained by a chemical core/shell strategy developed for the synthesis of ferrofluids. Temperature dependence of the magnetization measurements allowed us to separate two contributions. One associated to the well ordered core, with a temperature dependence which follows an effective Bloch law and the other related to surface spins frozen in a disordered spin glass like structure. After cooling the sample in a high field we observe a shift on the hysteresis loops, which indicates the existence of a coupling between the ferrimagnetic ordered core and the disordered surface layer. The shift on the hysteresis loop allow us to evaluate the exchange bias field, determined from the field offset from the origin, and is increasing as the applied field used in cooling process. Otherwise measurements of temperature dependence of magnetization for different magnitudes of applied field indicate an additional contribution to the magnetization of the disordered spins to low temperatures. Moreover it was possible to determine for each applied field magnitude a freezing temperature, in which the surface is frozen in a spin glass like structure. The variation of the freezing temperature T_f with the applied field, indicates in this case an increasing in the coupling core/shell with the applied field.

Sumário

Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xi
Introdução Geral	1
1 Nanocolóides Magnéticos - Aspectos Gerais	3
1.1 Introdução	3
1.2 Líquidos Magnéticos	5
1.3 Estabilidade Coloidal	6
1.4 Síntese de Nanocolóides Magnéticos em Meio Ácido	9
1.5 Caracterização das Nanopartículas sintetizadas	13
1.5.1 Estrutura Cristalina das ferritas	14
1.5.2 Difração de Raios-X (XRD)	16
1.5.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	18
1.6 Modelo núcleo-superfície de composição química	20
1.7 Conclusão	22
Referências	23
2 Propriedades Magnéticas de Nanopartículas e Nanocolóides	28
2.1 Introdução	28
2.2 Propriedades magnéticas das Ferritas de Espinélio	29
2.2.1 Partículas Monodomínio Magnético	30

2.2.2	Superparamagnetismo de Néel	32
2.3	Magnetização em Nanocolóides Magnéticos	33
2.3.1	Rotação do Momento em colóide magnéticos	33
2.3.2	Modelo de Langevin para Magnetização	34
2.3.3	Limite a Alto e Baixo Campo	36
2.4	Técnicas de Medidas de Magnetização	37
2.4.1	Magnetômetro de Amostra Vibrante	38
2.4.2	Magnetômetro do tipo SQUID	39
2.5	Medidas de Magnetização em Nanocolóides Magnéticos	40
2.5.1	Curva de Langevin a 300 K - Distribuição em Tamanho	43
2.6	Conclusão	44
	Referências	44
3	Medidas a Baixa Temperatura	48
3.1	Introdução	48
3.2	Relaxação Superparamagnética-Caso ideal	49
3.2.1	Análise Energética	50
3.2.2	Análise Dinâmica	52
3.2.3	Resultados Experimentais-Ciclo da amostra QMn3	53
3.3	Desordem de Spins em nanopartículas de ferrofluidos “núcleo-superfície”	54
3.3.1	Evidências anteriores de desordem magnética em nanopartículas	54
3.3.2	Dependência Térmica da Magnetização - Modelo “núcleo/superfície”	56
3.3.3	Evolução da estrutura Núcleo/Superfície com o campo aplicado	58
3.4	O Fenômeno de Exchange Bias	61
3.5	Congelamento de Spin e Exchange Bias em Nanocolóides Magnéticos	63
3.5.1	Dependência do Campo de Troca com o Campo de Resfriamento no Valor do Campo de Exchange (H_{ex})	64
3.5.2	Temperatura característica de congelamento	66
3.6	Conclusão	69

Referências	70
Conclusão Geral	76

Lista de Figuras

1.1	Fluido Magnético sob ação de um campo magnético de um ímã.	5
1.2	Perfil do potencial DLVO para um par de partículas de maguemita de 20 nm de diâmetro em função da distância (D) entre as superfícies das mesmas.	8
1.3	Diagrama esquemático de elaboração de ferrofluido ácido do tipo EDL-MF.	10
1.4	Representação dos interstícios tetraédricos (A) e octaédricos (B) na estrutura espinélio.	15
1.5	Figuras de difração de Raios-X Síncrotron para amostra à base de nanopartículas de ferritas que correspondem ao precipitado após a etapa 2b da síntese. A intensidade do feixe difratado é mostrado como função do ângulo de varredura, 2θ , em graus e $\lambda = 0,2063$ nm.	18
1.6	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM): micrografia para uma amostra de ferrita de manganês.	20
1.7	Distribuição em tamanho a partir dos dados de TEM, onde a linha sólida representa o ajuste com uma curva do tipo log-normal.	20
1.8	Modelo “núcleo-superfície” de composição química: e é a espessura da camada superficial e d_C é o diâmetro do núcleo de ferrita estequiométrica de modo que $d_{RX} = d_C + 2e$	21
2.1	Esquema dos orbitais p e d envolvidos na interação de super troca.	29
2.2	a) Esquema de material magnético com multidomínio. b) Parede de Bloch que separa os domínio magnéticos.	31
2.3	Esquema de um magnetômetro do tipo SQUID-RF.	40

2.4	Curva típica de magnetização para o fluido magnético à base de nanopartículas de ferrita de manganês $d_{RX} = 3,3$ nm.	41
2.5	Susceptibilidade magnética inicial do fluido magnético a base de partículas de ferrita de manganês de tamanho 3.3 nm.	42
2.6	Curva de magnetização típica para amostras à base de ferrita de manganês (representação log-log). O traço contínuo representa o melhor ajuste dos pontos experimentais.	43
3.1	Representação esquemática das flutuações do momento magnético de uma partícula uniaxial com eixo de fácil magnetização paralelo a $z'Oz$	50
3.2	Dependência da energia total de uma partícula uniaxial em presença de um campo magnético externo em função do ângulo θ entre o momento magnético e o eixo de fácil magnetização (direção do campo aplicado). . .	51
3.3	Ciclo de Magnetização com Histerese da Amostra QMn3. Onde: M_r é a magnetização remanente, M_s a Magnetização de Saturação, H_c o campo coercivo e H_{Ir} o Campo de Irreversibilidade.	53
3.4	(a) Dependência da temperatura com magnetização a alto campo ($H = 4 \times 10^3$ kA/m) para nanopartículas de ferrita de níquel. A linha pontilhada representa a contribuição ordenada do núcleo. O inserte mostra o excesso de magnetização acima da contribuição do núcleo extrapolado; a representação do gráfico em escala log-log produz uma lei exponencial de Bloch para as nanopartículas de níquel. (b) Contribuição de superfície para a magnetização total em função da temperatura, normalizada para 5 K. A curva é uma ajuste exponencial seguindo a equação 3.9.	58
3.5	a) Espectro de Mössbauer a 4,2 K da amostra de níquel ($d_{RX} = 5,9$ nm) nos campos indicados. b) Espessura da camada da superfície de spins desordenados em função do campo aplicado. Símbolos: ∇ ($d_{RX} = 8,9$ nm), \triangle ($d_{RX} = 7,7$ nm), \diamond ($d_{RX} = 5,9$ nm), \otimes ($d_{RX} = 4,3$ nm).	60

3.6	Representação esquemática do deslocamento do ciclo de histerese após congelamento (FC) das amostras.	61
3.7	Ciclo de histerese na ausência (ZFC) e presença de campo de congelamento (FC).	64
3.8	Ciclo de histerese na ausência (ZFC) e presença de campo de congelamento (FC).	65
3.9	Ciclo de histerese (FC) obtido com dois valores de campo de resfriamento H_{res}	66
3.10	Dependência da temperatura com a magnetização em alto-campo.	67
3.11	Comportamento exponencial reduzido da contribuição de superfície.	68
3.12	Temperatura de congelamento em função do campo aplicado. As linhas pontilhadas são guias para os olhos.	69

Lista de Tabelas

1.1	d_{RX} : diâmetro cristalino calculado a partir da fórmula de Scherrer, d_0 : diâmetro característico, s_d : índice de polidispersão associado a uma distribuição do tipo log-normal e d_{RX}^{Calc} : diâmetro calculado a partir da relação $d_{RX} = d_0 \exp(2,5s^2)$	20
1.2	Características estrutural e química das nanopartículas durante as diversas etapas da síntese. d_{RX} é o tamanho cristalino dos grãos, χ_M é a fração molar de metal divalente, ϕ_S/ϕ_P é a razão entre os volumes da camada superficial e da partícula e e é a espessura desta camada.	22
2.1	Resumo das propriedades magnéticas das ferritas de manganês.	30
2.2	Características magnéticas da ferrita de manganês a baixo campo.	43
2.3	Tamanhos médios deduzidos das curvas de magnetização.	44

Introdução Geral

A origem do termo Nanotecnologia advém da palavra nano, que em grego significa “anão” e representa a bilionésima parte do metro. Este termo surgiu da necessidade do desenvolvimento de uma “nova tecnologia”, na qual fosse possível a manipulação do átomo individualmente. Neste contexto, cientistas começaram a desenvolver trabalhos relacionados à manipulação do átomo. Porém, o termo “Nanotecnologia” só se popularizou em 1981, quando K.E. Drexler lançou um projeto de manipulação molecular, que foi publicado no livro dele “Engines of Creation”. Nascia então a Nanotecnologia, cujo principal objetivo é o controle da matéria em escala atômica e molecular, possibilitando assim uma mudança na sua estrutura alterando a disposição dos átomos que a compõe. Inúmeras são as áreas de aplicações das Nanotecnologias, dentre elas podemos citar: medicina, informática, biologia, química meio ambiente, materiais de construção e etc. Uma nova categoria de nanomateriais inteligentes vem ganhando importância, são os denominados: ferrofluidos magnéticos (FM) genericamente chamados de ferrofluidos. Desta forma este trabalho baseia-se principalmente nos estudos de materiais nanoestruturados, especificamente os nanocolóides magnéticos ou fluidos magnéticos.

Neste contexto, apresentamos um estudo detalhando sobre o conceito e fabricação dos ferrofluidos magnéticos, bem como descreveremos os processos envolvidos na elaboração destes materiais. Além disso iremos tratar da síntese química das nanopartículas estudadas neste trabalho, a partir de uma análise das etapas para elaboração do fluido magnético que será investigado trabalho. Em

seguida, analisaremos os resultados de medidas de caracterização estrutural, difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão, combinados com dosagens químicas dos cátions metálicos. Por fim a partir deste método mostraremos que é possível construir um modelo para a descrição da não homogeneidade de composição química das nanopartículas de ferrofluido, chamado de modelo “núcleo-superfície”.

Em seguida faremos um estudo aprofundado das características magnéticas individuais das nanopartículas será feito para entender o comportamento magnético global dos nanofluidos magnéticos (NM). Ainda, mostraremos os efeitos do confinamento espacial em nanoescala, e como as propriedades magnéticas destas partículas diferem das apresentadas pelo material maciço. Em particular as propriedades magnéticas das nanopartículas de ferrita de Manganês, objetos de estudo deste trabalho. Para tanto iniciaremos com uma apresentação das características magnéticas e estruturais das ferritas espinélio, destacando a origem da magnetização destes materiais no ordenamento ferromagnético. Além disso, mostramos que devido a dimensão nanométrica das nanopartículas, estas são monodomínios magnéticos que relaxam segundo o modelo proposto por Néel. Por fim, para ilustrar o comportamento magnético dos nanocolóides apresentamos o modelo de Langevin descrevendo os resultados de magnetização a temperatura ambiente para então podermos avaliar a distribuição de tamanhos das nossas nanopartículas e o parâmetro de interação dipolar.

Por fim apresentaremos os resultados de medidas de magnetização para a nossa amostra de FM à base de ferrita de manganês com diâmetro de 3,3 nm. Verificaremos o comportamento das propriedades de Exchange bias em função da magnitude do campo de congelamento. Ainda, estudaremos a evolução do congelamento de spins de superfície em função do campo externo, apresentando a variação da temperatura característica de congelamento. A partir destes estudos será possível observar que existe uma correlação entre estes fenômenos e a anisotropia magnética local na interface núcleo/superfície.

Capítulo 1

Nanocolóides Magnéticos - Aspectos

Gerais

1.1 Introdução

Atualmente a nanociência e a nanotecnologia não são mais promessas para o futuro, elas já estão presentes no mercado mundial sob a forma de produtos tecnologicamente sofisticados e principalmente no desenvolvimento de novos fármacos. A Fundação Nacional de Ciências Norte-Americana estima que o mercado mundial para materiais, produtos e processos industriais baseados na nanotecnologia irá gerar cerca de 1 trilhão de dólares em 2015. Do ponto de vista da produção de conhecimento a pesquisa mundial em nanociência e nanotecnologia é responsável pela publicação de aproximadamente 20.000 artigos científicos em revistas internacionais nos últimos 07 (sete) anos, segundo o portal *ISI Web of Knowledge*.

Dentro desse cenário promissor, uma categoria de nanomateriais inteligentes vem ganhando importante destaque nas últimas décadas: os Fluidos Magnéticos (FM), genericamente chamados de Ferrofluidos. Esses novos materiais apresentam uma grande versatilidade, pois unem propriedades dos materiais no estado líquido

com propriedades magnéticas só presentes em sólidos metálicos. Algumas das utilizações dos ferrofluidos incluem, por exemplo, a Biomedicina, onde os mesmos podem ser usados como vetores de drogas. Gerar um líquido fortemente magnético não é, de fato, tão simples quanto apenas fundir um ímã, já que os mesmos perdem suas propriedades magnéticas acima da temperatura de *Curie*, cujo valor é bem inferior aos dos pontos de fusão desses materiais. Os ferrofluidos são dispersões de partículas magnéticas de tamanho nanométrico, principalmente à base de compostos de óxidos metálicos (ferritas), em um meio líquido. Nesse sentido, eles também têm sido designados como nanocolóides magnéticos. As nanopartículas sintetizadas apresentam, geralmente, estrutura cristalina do tipo mineral espinélio e constituem monodomínios magnéticos com momento resultante da ordem de $10^4 \mu_B$ [1].

Neste capítulo iremos descrever detalhadamente os processos envolvidos na elaboração dos nanocolóides magnéticos aqui investigados. A amostra que iremos estudar é um FM constituído por nanopartículas à base de ferrita de manganês $MnFe_2O_4$, com tamanho médio de 3.3 nm. Este material foi desenvolvido no laboratório de Fluidos Complexos da Universidade de Brasília que investiga a tecnologia de elaboração de ferrofluidos há quase vinte anos. Inicialmente discutiremos os mecanismos físico-químicos envolvidos na estabilização coloidal do FM. Em seguida iremos tratar da síntese química dos nanocolóides magnéticos, apresentando uma análise detalhada das etapas do processo de sua síntese. Destacam-se dentre estas etapas, a preparação das nanopartículas via coprecipitação hidrotérmica, o condicionamento químico de superfície que permite proteger as partículas contra a dissolução em meio ácido e sua posterior peptização para obter um colóide magnético estável. Em uma segunda parte, analisamos os resultados de medidas de caracterização estrutural, como a difração de Raios-X e a microscopia eletrônica, combinados com dosagens químicas dos cátions metálicos. Ressaltaremos ainda, de que maneira o tratamento superficial afeta a composição química das nanopartículas através de uma investigação das concentrações metálicas durante cada etapa de síntese. A partir deste método mostraremos que é possível construir um modelo

do tipo “núcleo-superfície” para descrever a composição química heterogênea das nanopartículas de ferrofluido.

1.2 Líquidos Magnéticos

As nanopartículas de FM podem ser dispersas em vários tipos de líquidos carreadores desde água a óleos hidrocarbonetos. Estes carreadores, em geral, são selecionados com o objetivo de atender às necessidades particulares de cada aplicação. A partir de um equilíbrio sutil das interações atrativas e repulsivas existentes neste tipo de sistema é possível manter a estável a dispersão coloidal magnética.

Historicamente os primeiros esforços para a produção de fluidos magnéticos foram feitos em 1779 por Knight [2] , seguido por Bitter [3] e Elmore [4]. Mas somente em 1960, com o objetivo de auxiliar nos transportes de combustíveis em veículos espaciais, na ausência de gravidade [5] é que os primeiros líquidos magnéticos foram obtidos pela Agência Espacial Americana (NASA). Nesse caso os fluidos magnéticos eram constituídos de partículas de magnetita (Fe_3O_4), obtidas por moagem do material maciço até dimensões coloidais, estabilizadas em líquidos apolares pelo uso de surfactantes [6].

Quando aplicamos um campo magnético (figura 1.1) em um nanocolóide magnético o sistema comporta-se macroscopicamente como se fosse uma única fase líquida magnética. Assim, os FM podem ser confinados, deslocados, deformados e controlados com o auxílio de um campo magnético externo. Essa é a grande peculiaridade dos ferrofluidos em relação aos fluidos comuns.



Figura 1.1: Fluido Magnético sob ação de um campo magnético de um ímã.

Na década de 70, com a introdução do método químico para a obtenção das partículas [7] o processo de produção de fluidos magnéticos tornou-se mais econômico do ponto de vista financeiro, e mais rápido. Não obstante, ainda se tratavam de fluidos magnéticos surfactados (S-MF) obtidos em meio apolar ou polar (dupla surfactação).

No início dos anos 80 foi proposto um método de estabilização em meio aquoso a partir da introdução de uma repulsão eletrostática entre partículas [8]. Esse método utiliza a criação de uma densidade de carga ajustável na superfície das nanopartículas e a conseqüente formação de uma dupla camada elétrica (Electric Double Layered Magnetic Fluids [9], EDL-MF). O aprimoramento da síntese química, no final da década de 80 resultou, na elaboração de ferrofluidos constituídos de nanopartículas de ferrita de manganês e de cobalto bem como de níquel, cobre e zinco [10, 11]. Estes ampliam a possibilidade de utilização destes materiais em aplicações específicas, pela diversidade de propriedades magnéticas e magneto-ópticas decorrentes da modificação na composição das partículas.

1.3 Estabilidade Coloidal

A partir da mistura de uma substância em outra, é possível obter três tipos de produtos; uma mistura heterogênea onde os componentes não se misturam de forma alguma; uma solução onde um dos componentes se solubiliza no outro, e um colóide onde apesar de serem insolúveis entre si, um dos componentes é levado a ter dimensões tão pequenas que a energia térmica o mantém suspenso. O componente que é particulado a dimensões pequenas é dito de fase dispersa (disperso), o outro componente é chamado de meio dispersante, e a passagem do disperso em solução no dispersante é chamada peptização. Desta forma, podemos definir colóides como sendo dispersões de pequenas partículas de um material em outro, onde o termo pequena significa diâmetros inferiores a 500 nm.

A dispersão de nanopartículas magnéticas sintetizadas dentro de um

solvente, permite obter uma solução macroscopicamente homogênea ainda que microscopicamente bifásica - a solução coloidal [12], é chamada de ferrofluido devido as suas propriedades magnéticas particulares. Os parâmetros que influenciam a estabilidade da dispersão são: a dimensão, a morfologia das nanopartículas, o estado químico de suas superfícies e as interações partícula-partícula e partícula-solvente. Uma peculiaridade comum a este tipo de dispersão é a grande relação superfície/volume dos grãos, o que implica em uma grande interface entre a fase dispersa e o meio de dispersão. Essa interface pode apresentar inúmeros fenômenos devido às reações ácido-base ou adsorção de entidades (íons, moléculas, polímeros).

Os fenômenos que se produzem na interface são determinantes para a estabilidade da solução coloidal e no controle das repulsões entre as partículas. Nos FM, como para outras dispersões coloidais, a estabilidade depende do balanço entre as energias atrativas e repulsivas. A abordagem que, comumente, é empregada na caracterização e na compreensão da estabilidade de colóides carregados convencionais foi desenvolvida há mais de 50 anos por Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek [13, 14, 15] (Teoria DLVO).

Essa teoria avalia as interações entre partículas por meio de um potencial de par que inclui as interações: atrativa de Van der Waals e repulsiva eletrostática, esta última, resultante da superposição das duplas camadas elétricas difusas das partículas. A magnitude do componente de interação repulsiva é obtida com auxílio da resolução da equação de Poisson-Boltzmann, em que geralmente, por questões de aproximação, utiliza-se sua forma linearizada, conhecida como aproximação de Debye-Hückel [16].

Dessa forma, o potencial repulsivo está fortemente relacionado ao comprimento de Debye (DL), que delimita a extensão da parte difusa da dupla camada elétrica. A figura 1.2 representa o potencial de par calculado para o caso de um nanocolóide magnético à base de partículas de maguemita de diâmetro igual a 20 nm [17].

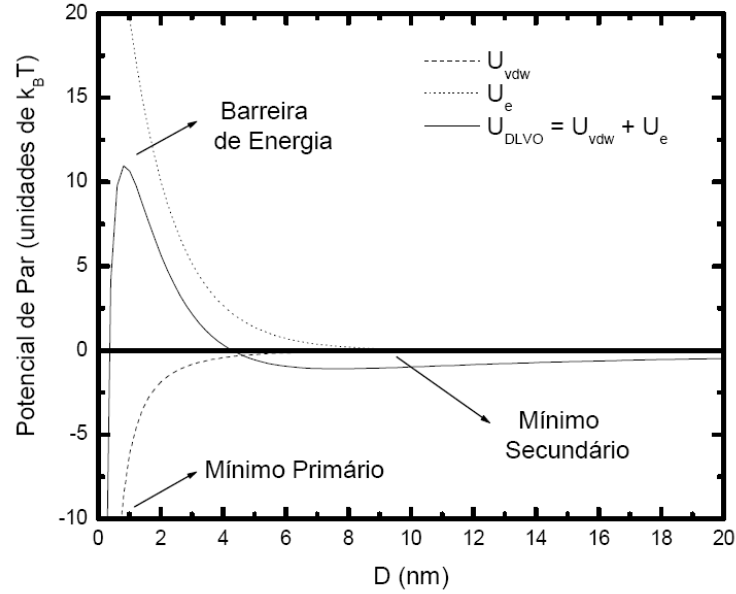


Figura 1.2: Perfil do potencial DLVO para um par de partículas de magueta de 20 nm de diâmetro em função da distância (D) entre as superfícies das mesmas.

[18]

O perfil do potencial DLVO apresenta um mínimo primário a curtas distâncias interpartícula e um mínimo secundário a distâncias mais afastadas, ambos relacionados a fenômenos de agregação. No cálculo da figura 1.2 os autores não consideraram a existência da interação dipolar magnética. Entretanto, recentemente foi publicado uma interpretação quantitativa do diagrama de interação de para para fluidos magnéticos, levando-se em conta as interações dipolares em um potencial de X-DLVO, em função do pH. Neste caso a contribuição da interação dipolar magnética U_{mag} pode ser calculada considerando a aproximação de campo médio para baixo regime de fração de volume [18]:

$$\frac{U_{mag}}{k_B T} = -\frac{\gamma^2}{48\pi^2} \quad (1.1)$$

O parâmetro γ depende da distância interpartículas e do momento magnético individual associado a cada partícula. Aqui, quando $\frac{\gamma}{4\pi} < 1$ a amostra pode ser considerada uma dispersão de nanopartículas isoladas ou independentes

No caso de partículas de maior tamanho, em geral o mínimo secundário é moderadamente profundo, enquanto para partículas menores é bastante raso ou até mesmo inexistente. Evidencia-se ainda, uma barreira de energia, cuja altura determina o acesso aos mínimos.

1.4 Síntese de Nanocolóides Magnéticos em Meio Ácido

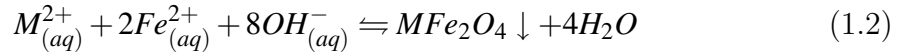
O processo de elaboração de um fluido magnético consiste de três etapas: a obtenção das nanopartículas (etapa 1), o tratamento químico da superfície (etapa 2) e a peptização no meio líquido (etapa 3).

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. Possui uma eficiência superior a aproximadamente duas ordens de magnitude comparada aos métodos de moagem, chamados *top-down*, o que acarreta uma redução significativa no custo da produção dos ferrofluidos. Além disso, permite 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.

Finalmente, trata-se de um procedimento mais rápido e que proporciona a obtenção de um material menos polidisperso [19]. Desta forma, torna-se possível o controle das propriedades das partículas sintetizadas, (diâmetro e polidispersão em tamanho, estado de superfície das partículas, etc) e conseqüentemente as do fluido resultante. Neste sentido, a magnetização de saturação e a anisotropia óptica (birrefringência), podem ser monitoradas, uma vez que, são governadas pelas características estruturais e morfológicas das nanopartículas sintetizadas.

Esse método se estende a todos os óxidos do tipo espinélio, de forma geral

MFe_2O_4 , com $M = Fe^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$ e Zn^{2+} . Trata-se de uma coprecipitação (etapa 1 da Figura 1.3) cuja equação global pode ser representada por:



A reação acima não revela as etapas intermediárias complexas de policondensação inorgânica. Durante essas etapas é que se pode controlar, dependendo da natureza e das condições físico-químicas do meio de síntese (pH, concentração, temperatura, etc), a composição do nanomaterial, seu tamanho e sua morfologia.

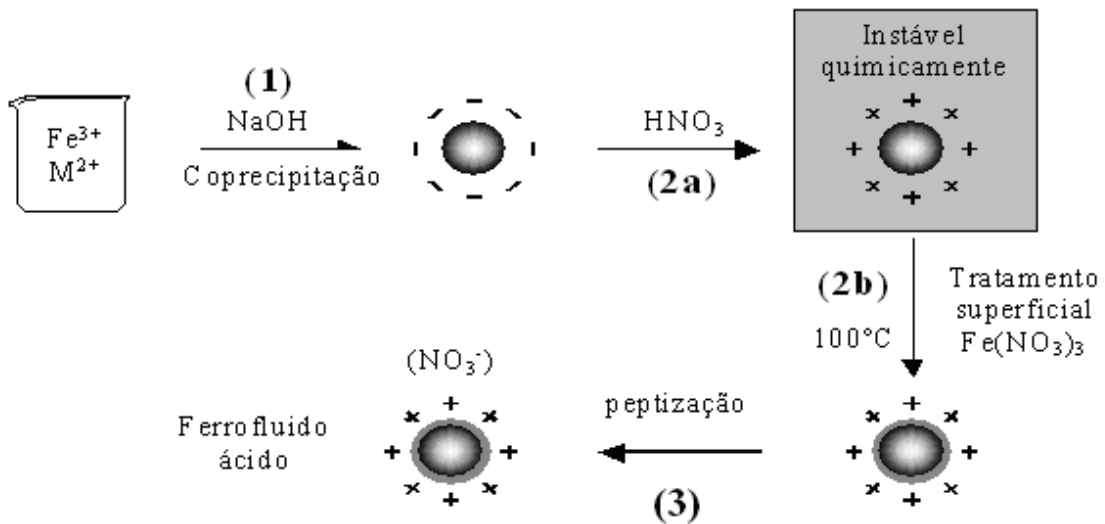


Figura 1.3: Diagrama esquemático de elaboração de ferrofluido ácido do tipo EDL-MF.

Vale ressaltar uma diferença essencial entre o íon Fe^{2+} e os outros metais divalentes: a coprecipitação de soluções de Fe^{2+} e Fe^{3+} (partículas de magnetita) ocorre a temperatura ambiente enquanto no caso de soluções de outros metais divalentes, as nanopartículas de ferrita são obtidas somente após ebulição. Como resultado das reações de condensação, [20] num processo de polimerização, temos a formação de precipitados (óxido cristalino do metal) particulados, envolvendo processos de nucleação (formação dos germes cristalinos) e crescimento cristalino que irão determinar o tamanho e a polidispersão dos grãos. A nucleação é iniciada

logo após a supersaturação das espécies iniciais e cessa quando a concentração destas espécies torna-se bastante fraca e o crescimento cristalino vem a ser o fenômeno predominante: os precursores condensam-se em torno dos germes existentes.

Os mecanismos de crescimento e de nucleação podem ocorrer ao mesmo tempo e as características morfológicas e de distribuição geométrica do precipitado dependem do equilíbrio entre esses dois fenômenos. Se a nucleação é predominante em detrimento do crescimento cristalino torna-se preferencial a formação de partículas pequenas. Se ocorrer o caso inverso, partículas com tamanhos maiores são esperadas. O balanço entre esses fenômenos pode ser modificado pela variação das condições de síntese como a temperatura, pH do meio, a agitação do sistema, a concentração, a velocidade de adição dos reagentes, etc. Neste trabalho as nanopartículas foram sintetizadas em meio amoniacal, que é uma base fraca. Neste caso o crescimento cristalino é desfavorecido, induzindo a formação de partículas de menores diâmetros [21]. O tamanho das nanopartículas de um precipitado depende da supersaturação relativa (SSR) que prevalece no momento da precipitação. Uma solução está supersaturada quando contém uma quantidade de soluto dissolvido superior à quantidade dissolvida em uma solução saturada. Podemos definir a supersaturação relativa (SSR) através da relação matemática:

$$SSR = \frac{Q - S}{S}, \quad (1.3)$$

onde S é a solubilidade do precipitado no estado de equilíbrio e Q é a concentração dos íons em solução no instante da precipitação. A formação do precipitado ocorre em uma solução supersaturada da substância envolvida. A supersaturação é um estado instável, que se transforma em estado de saturação através da precipitação do excesso de soluto.

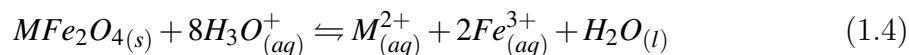
Na seqüência temos a etapa 2, que corresponde ao *tratamento químico da superfície*. Ao final da etapa 1, as nanopartículas de um EDL-MF são obtidas na forma de um precipitado e devido ao processo de preparação, são carregadas negativamente e as cargas estão neutralizadas por contra íons positivos. No que

se diz respeito à elaboração de dispersões em água é preciso explorar sua carga de superfície, uma vez que, se os contra-íons são apropriados e a força iônica suficientemente baixa, as repulsões eletrostáticas permitem a obtenção de soluções estáveis.

A carga das nanopartículas é negativa em meio básico e positiva em meio ácido, não obstante, nesse estágio sua estabilização ainda não é possível. Frente à alta força iônica presente no seio da dispersão, resultado dos co-íons e contra-íons dissociados pelos reagentes da síntese, a dupla camada elétrica é fortemente comprimida levando à formação de coágulos, o que impossibilita a peptização das partículas. Neste contexto, faz-se necessário a remoção do excesso de co-íons e contra-íons do meio, processo realizado através da lavagem das partículas com água, reduzindo-se ao máximo o volume de sobrenadante. Em seguida, o sistema é acidificado com ácido nítrico (HNO_3) 2 mol/L e deixado em repouso por 12 horas, em média (etapa 2a).

Esse procedimento empírico remove os co e contra-íons, e no caso das partículas à base de ferrita de manganês, aqui estudadas, promove a dissolução de alguns produtos secundários que são formados durante o processo de síntese, cuja composição estequiométrica é diferente daquela das ferritas. Neste caso, resultados experimentais, para a síntese de nanopartículas à base de ferrita de manganês em diferentes pHs, mostraram que a $pH \leq 11$ tem-se a formação conjunta de Mn_2O_3 e $Mn_2Fe_2O_4$ [1]. Ainda, os difratogramas de Raios-X apresentados na referência [1], indicam que o pico suplementar associado ao Mn_2O_3 desaparece após a passagem em meio ácido (etapa 2). Concluído esse repouso, novamente as partículas são lavadas com água para que o excesso de ácido adicionado seja retirado. Após a etapa 2a, as partículas são positivamente carregadas, mas não podem ser dispersas em meio ácido, pois são termodinamicamente instáveis, isto é, degradam-se espontaneamente com o tempo. Esta evolução dá-se por um processo de dissolução das nanopartículas,

favorecido em pH's baixos, que 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 [11]. Na etapa 2b, consegue-se a prevenção do ataque ácido as nanopartículas através de um método empírico, no qual a dispersão coloidal magnética é fervida a 100 °C na presença de uma solução de nitrato férrico ($Fe(NO_3)_3$), por aproximadamente 30 minutos [22]. Entretanto, esse tratamento térmico enriquece com ferro a superfície das partículas e é necessária a introdução de um modelo núcleo-superfície (*core-shell*) de composição química [23].

Por último temos a etapa 3 responsável pela *peptização das nanopartículas* no meio líquido. Esta etapa, está diretamente relacionada com o tratamento dado à superfície desta partícula discutida anteriormente. Após a etapa 2b, a força iônica é muito grande para permitir a peptização das partículas. Desta forma, com o intuito de obtermos soluções coloidais estáveis, sucessivas lavagens são realizadas para diminuir a força iônica: as partículas são agitadas dentro de uma mistura água/acetona, em seguida decantadas sobre uma placa magnética antes da aspiração do sobrenadante. Após vários tratamentos desse tipo, a força iônica é suficientemente pequena para permitir a dispersão dos nanogrãos dentro de uma solução de pH aproximadamente 2. Esse procedimento está ilustrado na figura 1.2 e corresponde à etapa 3 da síntese. As partículas assim colocadas em solução são caracterizadas por sua carga superficial, a qual, por meio das repulsões eletrostáticas, controla a estabilidade coloidal dos ferrofluidos, prevenindo a aglomeração das mesmas.

1.5 Caracterização das Nanopartículas sintetizadas

Nesta seção abordaremos a estrutura cristalina das nanopartículas aqui

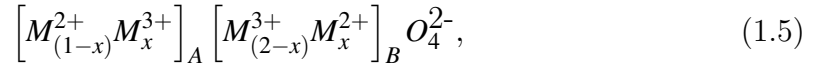
estudadas, bem como a caracterização estrutural e morfológica destes materiais. Para a caracterização estrutural das nanopartículas foi utilizada a técnica de difração de Raios-X e para caracterização morfológica utilizamos a Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).

1.5.1 Estrutura Cristalina das ferritas

A estrutura cristalina interna das nanopartículas que constituem os fluidos magnéticos possui um arranjo cristalino do tipo espinélio [24], assim designado por ser análoga a do “mineral espinélio” ($MgAl_2O_4$). 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.

Quando um dos cátions metálicos é o ferro trivalente, estes materiais são chamados de ferritas. As ferritas do tipo espinélio têm fórmula geral MFe_2O_4 , onde M é um metal; no caso dos ferrofluidos, um metal de transição, geralmente do grupo do ferro ($Mn^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$, etc.). A figura 1.5 ilustra esquematicamente uma estrutura do tipo espinélio que indica os dois tipos de sítios intersticiais. No que se diz respeito à classificação dos espinélios estes podem ser classificados como: diretos ou inversos. Essa classificação é feita de acordo com a disposição dos cátions nos interstícios, se existem somente íons divalentes (M^{2+}) nos sítios tetraédricos e M^{3+} nos sítios octaédricos ($x = 0$), o espinélio é chamado de normal ou direto e sua fórmula pode ser representada por: $(M^{2+})_A(M^{3+})O_4$. No caso dos íons M^{3+} ocuparem os sítios A bem como metade dos sítios B e os íons divalentes a outra metade dos sítios B ($x = 1$), o espinélio é classificado como inverso, podendo ser representado por $(M^{3+})_A(M^{3+}M^{2+})_BO_4$. A fórmula química é insuficiente para representar, de forma correta, a relação entre os constituintes de um espinélio.

Portanto utiliza-se a representação cristalográfica pois esta é mais completa e serve para indicar os componentes de um espinélio bem como a disposição destes nos interstícios:



onde x é o parâmetro de ocupação dos íons metálicos.

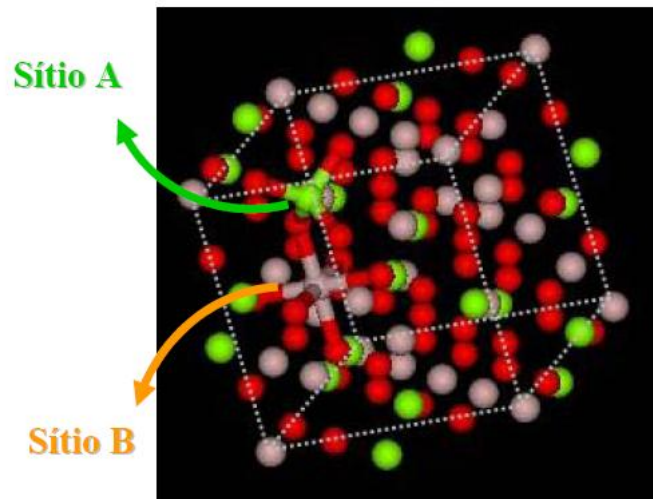


Figura 1.4: Representação dos interstícios tetraédricos (A) e octaédricos (B) na estrutura espinélio.

A cristalização em uma estrutura espinélio, normal ou inversa é governada pela energia de estabilização, que resulta da influência do campo cristalino. Dependendo dos elementos, a configuração mais favorável será um ambiente tetraédrico ou octaédrico.

No caso das ferritas estudadas aqui, o metal divalente é o manganês, de configuração d^5 , que não tem preferência entre os sítios A e B. Se M tem uma configuração d^6 , d^7 , d^8 ou d^9 , a estrutura inversa é preferida. Por outro lado, se a configuração é d^{10} , a estrutura normal é privilegiada. Dessa forma, por exemplo as ferritas de cobre (d^9) cristalizam numa estrutura inversa. Ainda, as estruturas normais e inversas representam os casos extremos e existem freqüentemente estruturas, onde a distribuição catiônica é intermediária, chamadas de ferritas

mistas, que é principalmente o caso das ferritas de manganês.

1.5.2 Difração de Raios-X (XRD)

Raios-X são radiações eletromagnéticas transversais, como a onda visível, mas com comprimento de onda muito menor, aproximadamente 1\AA (10^{-10} m). Eles ocorrem na porção do espectro eletromagnético entre raios-gama e ultravioleta. Os Raios-X foram descobertos em 1895 e permitiu aos cientistas provarem a estrutura cristalina a nível atômico [25].

A Difração de Raios-X é uma ferramenta universal em diversos ramos das ciências naturais para explorar e analisar qualitativamente e quantitativamente a estrutura da matéria. Cada sólido cristalino tem seu padrão característico de difração de Raios-X, o qual pode ser usado para determinar a sua estrutura, isto é como os átomos se empacotam juntos em um estado cristalino (distância interatômica, ângulo etc.). A difração de Raios-X é baseada na interação da radiação eletromagnética com a estrutura cristalina, cujas dimensões características são comparáveis com os comprimentos de onda da radiação. Pode-se determinar o tamanho e a forma de uma unidade de célula para algum composto muito mais facilmente usando a difração de Raios-X.

Neste trabalho, as características relacionadas ao tamanho e à estrutura cristalina das partículas elaboradas foram determinadas utilizando-se difratogramas de Raios-X obtidos a partir do pó de amostras de EDL-MF após a evaporação do líquido. A periodicidade da rede cristalina induz a existência de um feixe difratado (interferência construtiva) dentro de certas direções do espaço e essas direções são características do arranjo cristalino. A relação entre o ângulo de difração θ , o comprimento de onda da radiação e as distâncias interplanares da estrutura d_{hkl} é dada pela lei de Bragg [26]:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda, \quad (1.6)$$

onde n é a ordem da interferência.

Uma primeira análise consiste em calcular as distâncias inter-reticulares através da lei de Bragg (equação 1.6), avaliar a intensidade relativa dos picos de difração e comparar seus valores àqueles das fichas ASTM (American Society for Testing Materials). 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 inter-reticular 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, uma vez o difratograma indexado, o parâmetro de malha cúbico e ainda comparar seu valor aos valores de referência dados pelas fichas ASTM.

Para a amostra estudada neste trabalho (QMn3) temos na figura 1.5 o difratograma obtido no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) utilizando um comprimento de onda $\lambda = 0,2063$ nm e um passo de $0,05^\circ$. Neste caso, verificam-se os principais picos da estrutura espinélio, que são indexados. Ainda, a partir da largura a meia altura do pico de maior intensidade, e utilizando o formalismo de Scherrer [27] $d_{RX} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$ foi possível determinar o tamanho médio cristalino da nanopartícula que é igual à 3,3 nm. Onde 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 .

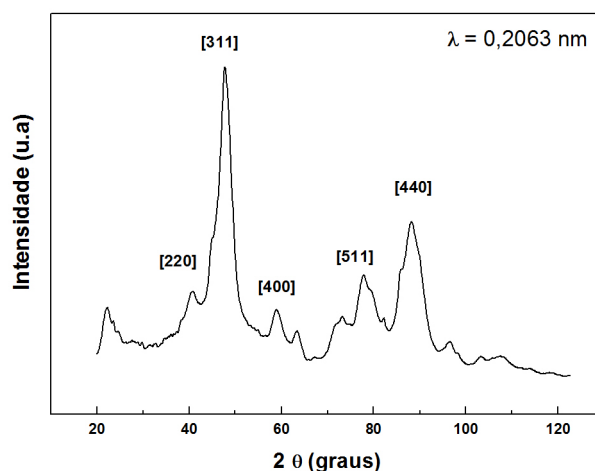


Figura 1.5: Figuras de difração de Raios-X Síncrotron para amostra à base de nanopartículas de ferritas que correspondem ao precipitado após a etapa 2b da síntese. A intensidade do feixe difratado é mostrado como função do ângulo de varredura, 2θ , em graus e $\lambda = 0,2063$ nm.

Por fim o parâmetro de malha encontrado a partir do difratograma $\langle a \rangle^{exp} = 0,837$ nm está em bom acordo com o valor tabelado ASTM para a ferrita de Manganês $\langle a \rangle^{ASTM} = 0,849$ nm [28].

1.5.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

O avanço nas ciências e tecnologia ao longo dos anos permitiu o desenvolvimento de técnicas de caracterização microestrutural. Dentre essas técnicas destaca-se a microscopia eletrônica, que é uma poderosa ferramenta que permite cientistas a analisar a microestrutura, química e estrutura cristalina dos materiais. Em geral, a microscopia eletrônica é dividida em duas diferentes áreas: microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão.

A diferença fundamental entre estas duas classes de instrumentos é que a imagem de um instrumento de feixes de varredura de elétrons é construída por uma varredura focada, sonda de elétrons altamente convergente sobre uma área da amostra e mede um sinal produzido da interação do feixe de elétrons. Por outro

lado, a microscopia de transmissão eletrônica (TEM) utiliza um feixe estacionário de elétrons paralelo iluminando uma área da amostra e formando uma imagem (coerente) usando alguma porção dos elétrons que passam através da amostra [29].

Os FM são constituídos, na maioria dos casos, de partículas coloidais com uma geometria aproximadamente esférica. Neste contexto, para a investigação da morfologia das nanopartículas aqui estudadas para então obter imagens diretas destas é que fizemos microscopia eletrônica de transmissão (TEM), utilizando um microscópio eletrônico de transmissão JEOL 100 CX2.

A micrografia apresentada na figura 1.6 indica que as nanopartículas são aproximadamente esféricas e, de fato, apresentam certa polidispersão em tamanho. A dedução da distribuição em tamanho é feita calculando-se o perímetro de aproximadamente 500 nanopartículas, escolhidas em diferentes micrografias da mesma amostra. Esse processamento é efetuado com o auxílio de um “software” de análise semi-automática de imagens.

A Figura 1.7 apresenta o histograma de tamanhos correspondente a amostra QMn3. A função que melhor ajusta o histograma é uma distribuição do tipo log-normal, dada pela expressão:

$$P(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}sd} \exp \left[-\frac{1}{2s^2} \left(\ln \frac{d}{d_0} \right)^2 \right], \quad (1.7)$$

onde d_0 é o diâmetro característico ($\ln d_0 = \langle \ln d \rangle$) e s é a largura característica da polidispersão relacionada à distribuição. 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 após a síntese e os parâmetros da distribuição em tamanho, obtidos pela análise de microscopia.



Figura 1.6: Microscopia eletrônica de transmissão (TEM): micrografia para uma amostra de ferrita de manganês.

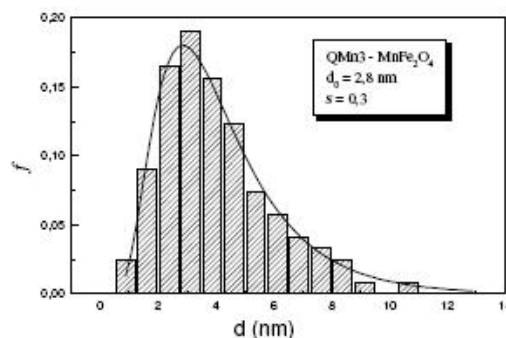


Figura 1.7: Distribuição em tamanho a partir dos dados de TEM, onde a linha sólida representa o ajuste com uma curva do tipo log-normal.

O diâmetro característico d_0 e o índice de polidispersão podem ser relacionados ao diâmetro de Raio-X pela relação $d_{RX} = d_0 \exp(2,5s^2)$ [30] e para o caso da amostra estudada neste trabalho estes estão em bom acordo (ver tabela 1.1).

Tabela 1.1: d_{RX} : diâmetro cristalino calculado a partir da fórmula de Scherrer, d_0 : diâmetro característico, s_d : índice de polidispersão associado a uma distribuição do tipo log-normal e d_{RX}^{Calc} : diâmetro calculado a partir da relação $d_{RX} = d_0 \exp(2,5s^2)$.

Amostra	d_{RX}	$\langle a \rangle$	d_0	s_d	d_{RX}^{Calc}
QMn3	3,3 nm	0,837 nm	2,8 nm	0,3	3,5 nm

1.6 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. Entretanto, o método utilizado que descrevemos (etapas 2a e 2b do esquema da síntese) induz um enriquecimento com ferro da superfície dessas, dificultando o acesso às propriedades individuais. Um modelo que leva em conta um núcleo de ferrita estequiométrica envolvido por uma camada superficial de maguemita, permite

avaliar de forma satisfatória a fração volumétrica em material magnético. Neste trabalho consideramos a nanopartícula como sendo formada (ver Figura 1.8) por um núcleo de composição química relativa a uma ferrita de manganês estequiométrica ($MnFe_2O_4$), envolvido por uma camada superficial de maguemita ($\gamma-Fe_2O_3$).

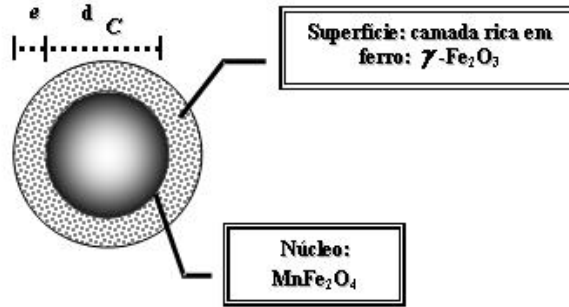


Figura 1.8: Modelo “núcleo-superfície” de composição química: e é a espessura da camada superficial e d_C é o diâmetro do núcleo de ferrita estequiométrica de modo que $d_{RX} = d_C + 2e$.

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

$$\phi_C = [Mn^{2+}] V_M^c \quad (1.8)$$

$$\phi_S = \left[\frac{1}{2} ([Fe^{3+}] - 2[Mn^{2+}]) \right] V_M^s \quad (1.9)$$

ϕ_C sendo a fração volumétrica do núcleo, proporcional à concentração do metal divalente $[Mn^{2+}]$ e ϕ_S a fração volumétrica da camada superficial, proporcional à concentração de ferro fora do núcleo da ferrita $[\frac{1}{2}([Fe^{3+}] - 2[Mn^{2+}])]$. 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, temos a maguemita ($\gamma-Fe_2O_3$) de densidade média igual a $5g/cm^3$ massa molar equivalente $\sim 160g/mol$ e volume molar $\sim 32cm^3/mol$.

No caso da amostra QMn3 dosagens químicas por espectroscopia de absorção atômica permitiram determinar os valores das concentrações molares de Mn

e Fe. O valor da fração molar em metal divalente encontrada $\chi_M = \frac{[Mn]}{[Mn]+[Fe]}=0,15$. Neste caso pudemos calcular a relação ϕ_S/ϕ_P e a espessura da camada superficial para nossa amostra ver tabela 1.2.

Tabela 1.2: Características estrutural e química das nanopartículas durante as diversas etapas da síntese. d_{RX} é o tamanho cristalino dos grãos, χ_M é a fração molar de metal divalente, ϕ_S/ϕ_P é a razão entre os volumes da camada superficial e da partícula e e é a espessura desta camada.

Amostra	χ_M	d_{RX}	ϕ_S/ϕ_P	e
QMn3	0,15	3,3 nm	0,56	0,39 nm

Pode-se destacar que devido ao pequeno tamanho das nanopartículas que compõem a amostra estudada que a camada superficial corresponde a 56% da partícula.

1.7 Conclusão

Neste capítulo apresentamos o esquema de síntese dos nanocolóides magnéticos à base de nanopartículas de ferrita de manganês. A partir do esquema de síntese é possível compreender a obtenção de partículas de tamanho da ordem de 3,0 nm, graças ao meio de síntese utilizado. Ainda, a estrutura cristalina, o tamanho médio e a polidispersão em tamanho da amostra foram determinados utilizando as técnicas de difração de Raios-X e microscopia eletrônica de transmissão. Neste caso confirmamos a estrutura cristalina do tipo espinélio, a forma aproximadamente esférica das partículas, com os parâmetros determinados iguais à $d_{RX}=3,3$ nm, $d_0=2,8$ nm e $s_d=0,3$ nm.

A análise dos resultados das dosagens químicas dos íons metálicos, utilizando um modelo de composição do tipo “núcleo-superfície”, permitiu determinar a fração volumétrica em material magnético ϕ da amostra. Ainda, a partir do

modelo “núcleo-superfície” de composição química, verifica-se no caso da amostra estudada neste trabalho que a camada superficial corresponde a 56% da partícula.

Referências Bibliográficas

- [1] R. Aquino. Investigação do efeito da concentração hidroxilônica, utilizando a técnica de difração de raios x, no controle do diâmetro de nanoestruturas à base de $MnFe_3O_4$, na elaboração de fluidos magnéticos, 1998. [4](#), [12](#)
- [2] E. P. Wohfarth. *Ferromagnetic Materials*, volume 2. Publishing Co, Amsterdam, 1982. [5](#)
- [3] S. S. Bitter. Experiments in the nature of ferromagnetism. *Phys. Rev.*, 41:510, 515, 1932. [5](#)
- [4] W. C. Elmore. The magnetization of magnetic colloids. *Phys. Rev.*, 54:1092–1095, 1938. [5](#)
- [5] R. E. Rosensweig R. Kaiser. Report nasa. *NASA*, CR-1407, 1969. [5](#)
- [6] S. Papell. Low viscosity magnetic fluid obtained by the colloidal suspension of magnetic particles, feb 1965. [5](#)
- [7] G. W. Reimers S. E. Khalafalla. Magnetofluids and their manufacture. *US Patent*, (3764540), 1973. [6](#)
- [8] R. Massart. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acid media. *IEEE Trans. Magnetics*, MAG-17:1247–48, 1981. [6](#)

- [9] G. J. da Silva M. C. F. L. Lara F. A. Tourinho, J. Depeyrot. Electric double layer fluids (edl-mf) based of spinel ferrite nanostructures. *Braz. J. Phys*, 28(413):416–427, 1998. [6](#)
- [10] M. H Sousa, F. A Tourinho, J. Depeyrot, G. J Silva, and M. C Lara. New Electric Double-Layered Magnetic Fluids Based on Copper, Nickel, and Zinc Ferrite Nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry B SP*, 105(6):1168–1175, 2001. [6](#)
- [11] R. Massart R. Perzynski F. A. Tourinho, R. Franck. Synthesis and magnetic properties of manganese and cobalt ferrite ferrofluids. *Progr. Colloid Polym. Sci*, 79:128–134, 1989. [6](#), [13](#)
- [12] Robert J. Hunter. *Foundations of colloid science / Robert J. Hunter*. Oxford University Press, Oxford ; New York :, 2nd ed. edition, 2001. [7](#)
- [13] P. M. Chaikin, P. Pincus, S. Alexander, and D. Hone. Bcc-fcc, melting and reentrant transitions in colloidal crystals. [7](#)
- [14] Daniel Hone, S. Alexander, P. M. Chaikin, and P. Pincus. The phase diagram of charged colloidal suspensions. *The Journal of Chemical Physics*, 79(3):1474–1479, 1983. [7](#)
- [15] Mark. O. Robbins, Kurt Kremer, and Gary S. Grest. Phase diagram and dynamics of yukawa systems. *The Journal of Chemical Physics*, 88(5):3286–3312, 1988. [7](#)
- [16] R. Hogg and K. C. Yang. Secondary coagulation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 56(3):573 – 576, 1976. [7](#)
- [17] R. J. Hunter. *Zeta Potential in Colloid Science*. London, 1981. [7](#)

- [18] E. Dubois, V. Cabuil, F. Boué, and R. Perzynski. Structural analogy between aqueous and oily magnetic fluids. *The Journal of Chemical Physics*, 111(15):7147–7160, 1999. [8](#), [37](#)
- [19] B. M. Berkovsky. *Thermomechanics of Magnetic Fluids Theory and Applications*. Hemisphere Publishing Corporation, London. [9](#)
- [20] J. Inczédy. *Analytical Applications of Complex Equilibria*. Ellis Horwood Limited-John Wiley & Sons, London. [10](#)
- [21] Size control of MnFe₂O₄ nanoparticles in electric double layered magnetic fluid synthesis. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 252:23 – 25, 2002. [11](#)
- [22] R. M. Cornell and U. Schwertmann. *The Iron Oxides - Structures*. Wiley VCH, Weinheim. [13](#), [29](#)
- [23] J. A Gomes, M. H. Sousa, F. A Tourinho, R Aquino, G. J Silva, J. Depeyrot, E. Dubois, and R. Perzynski. Synthesis of Core Shell Ferrite Nanoparticles for Ferrofluids: Chemical and Magnetic Analysis. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(16):6220–6227, 2008. [13](#), [33](#)
- [24] D. A. Bloss. *Crystallography and Crystal Chemistry - an Introduction*. Rinehart and Winston Inc, New York. [14](#)
- [25] A. Guiner. *The basics of Crystallography and diffraction*. Freeman, San Francisco. [16](#)
- [26] C. Hammond. *X-Ray Diffraction, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*. Oxford University Press, New York, USA. [16](#)
- [27] L. E. Alexander H. P. Klug. *X Ray Diffraction procedures*. J. Wiley, 1981. [17](#)
- [28] Charles S. W. and Popplewell. Ferromagnetic liquids in ferromagnetic materials. In *Vol. 2. E. P. Wohlfarth (Ed.)*. 1980. [18](#)

- [29] Ray F. Egerton. *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM*. Springer, Canada. [19](#)
- [30] E. Tronc and D. Bonnin. Magnetic coupling among spinel iron oxide microparticles by mössbauer spectroscopy. *J. Physique Lett.*, 46(10):437–443, 1985. [20](#)

Capítulo 2

Propriedades Magnéticas de Nanopartículas e Nanocolóides

2.1 Introdução

O grande atrativo dos nanocolóides magnéticos (NM) está na conjunção das propriedades magnéticas das nanopartículas e líquidos do solvente, que confere ao fluido uma resposta magnética singular. Para entender o comportamento magnético global dos NM, é necessário um estudo aprofundado das características magnéticas individuais das nanopartículas. De fato, devido ao confinamento espacial em nanoescala, as propriedades magnéticas destas partículas diferem das apresentadas pelo material maciço. Podemos destacar características como: superparamagnetismo de grãos finos, desordem de spins de superfície, redução da magnetização de saturação e aumento da energia de anisotropia pelo surgimento de uma contribuição de origem espacial.

Neste capítulo, e no seguinte, estamos interessados nas propriedades magnéticas das nanopartículas de ferrita de Manganês, e nos efeitos esperados pela redução em nanoescala. Neste caso, inicialmente apresentamos as características

magnéticas estruturais das ferritas espinélio, destacando a origem da magnetização destes materiais no ordenamento ferromagnético. Em seguida mostramos que devido a dimensão nanométrica das nanopartículas, estas são monodomínios magnéticos ao qual pode ser associado um momento magnético μ ($\mu = m_s V$) que relaxa segundo o modelo proposto por Néel. Por fim, apresentamos o modelo de Langevin para o comportamento magnético dos nanocolóides a temperatura ambiente. Neste caso descrevemos os resultados de magnetização a temperatura ambiente e cujo estudo permite avaliar a distribuição de tamanhos das nanopartículas e o parâmetro de interação dipolar.

2.2 Propriedades magnéticas das Ferritas de Espinélio

As propriedades magnéticas dos materiais dependem dos spins eletrônicos dos metais e de suas interações. Dentro de um sólido metálico, as interações de troca entre os átomos situados dentro de sítios adjacentes induzem alinhamento paralelo ou antiparalelo dos spins eletrônicos. Mas, nos óxidos espinélios, os cátions não estão em contato direto pois eles têm sempre um átomo de oxigênio como vizinho. Dessa maneira, as interações de troca dentro desses materiais só são possíveis pelo intermédio dos orbitais eletrônicos e são chamadas de interações de super-trocas [1], como esquematizado na figura 2.1.

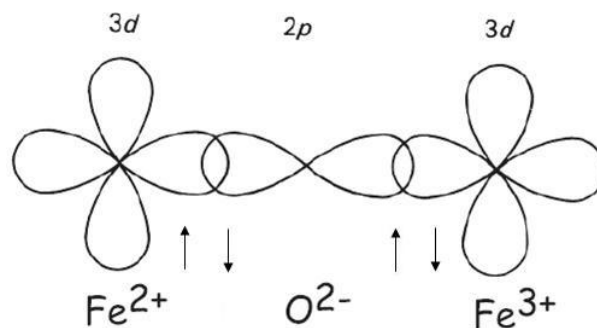


Figura 2.1: Esquema dos orbitais p e d envolvidos na interação de super troca.

Assim, os íons dos sítios A, assim como os íons dos sítios B, ocupam os nós de duas sub-redes de spins com ordenamento ferro ou antiferromagnético. As interações de super-troca entre estas duas sub-redes favorecem o alinhamento antiparalelo dos spins conduzindo a uma ordem antiferromagnética. Entretanto, devido à diferença entre o número de sítios A e B, o comportamento global é ferrimagnético. As nanopartículas objeto desse trabalho apresentam esse tipo de comportamento, desta forma, conhecendo a distribuição dos cátions metálicos nos sítios A e B e o momento magnético de cada íon, é possível calcular o momento magnético associado a qualquer ferrita, no caso da ferrita de manganês estudada aqui este cálculo é resumido na tabela abaixo.

Tabela 2.1: Resumo das propriedades magnéticas das ferritas de manganês.

Ferrita	Estrutura	Sítio A	Sítio B		μ_B /molécula
$MnFe_2O_4$	Normal	Mn^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{3+}	$5\mu_B$
		$5\mu_B$	$5\mu_B$	$5\mu_B$	
		←	→	→	

2.2.1 Partículas Monodomínio Magnético

O conceito de Domínios Magnéticos surgiu da necessidade em explicar o porque materiais magnéticos podem estar desmagnetizados, mesmo possuindo localmente uma magnetização espontânea não nula. Materiais ferromagnéticos dependendo das suas dimensões são divididos em domínios com diferentes orientações do vetor de magnetização. Domínios vizinhos possuem uma região de transição chamada de parede de domínio. Existem basicamente dois tipos de paredes que separam os domínios magnéticos: as paredes de Bloch e de Néel.

Em uma parede de Bloch o vetor magnetização gira e sempre permanece

paralelo ao plano da parede, todavia, em uma parede de Néel o vetor magnetização gira e permanece perpendicular ao plano da parede. Bloch mostrou que a transição de uma direção de magnetização para outra entre domínios vizinhos é contínua, então a parede de domínio tem uma largura finita. Assim, foi possível verificar a existência de uma estrutura interna nestas paredes, portanto a parede de domínio minimiza a energia magnética livre [2]. Apesar de dois domínios se encontrarem em direções diferentes, eles podem permanecer na mesma direção devido a interação de troca entre eles, portanto a diminuição da energia total é causada pelo cancelamento dos momentos entre domínios.

Quando diminui-se o tamanho de uma partícula, a fração de spins localizados nas paredes entre domínios aumenta.

Desta forma, abaixo de um determinado tamanho, também denominado “tamanho crítico” (D_c) a fração de spins é tal que o aumento da energia de troca é maior que a diminuição da energia dipolar, fazendo com que a criação de domínios fique dispendiosa do ponto de vista energético, então a partícula torna-se um domínio único.

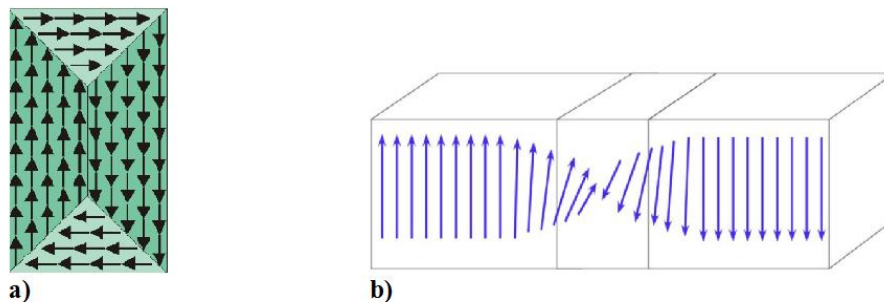


Figura 2.2: a) Esquema de material magnético com multidomínio. b) Parede de Bloch que separa os domínio magnéticos.

Para determinar, se as nanopartículas de um dado material são monodomínios magnéticos calcula-se D_c a partir da equação 2.1, levando-se em conta o valor da magnetização de saturação m_s do material e da constante da energia de

troca A, conforme equação [3]:

$$D_c = \frac{2A^{\frac{1}{2}}}{m_s} \quad (2.1)$$

Se o tamanho das nanopartículas for abaixo de (D_c) as nanopartículas serão monodomínios magnéticos [4]. Dentro desta perspectiva, se as partículas são suficientemente pequenas considera-se que os momentos magnéticos no interior de uma partícula movam-se de maneira regular, ou seja, o momento magnético total pode ser representado por um único vetor clássico de magnitude $\vec{\mu} = \vec{\mu}_{at}N$, onde $\vec{\mu}_{at}$ é o momento magnético atômico e N é o número de átomos magnéticos na partícula. A magnetização de uma partícula ferrimagnética de monodomínio único é geralmente restrita por estar orientada paralelamente ou antiparalelamente em uma direção particular [3].

Esta direção do momento magnético é determinada por uma energia de anisotropia que pode ter origem magnetocristalina, de forma ou ainda de superfície da nanopartícula. Para que o momento magnético associado a partícula passe a se deslocar de uma direção de fácil magnetização a outra, uma energia, chamada energia de barreira (E_a) deve ser vencida pelo sistema.

2.2.2 Superparamagnetismo de Néel

As partículas de ferrita, que compõem os ferrofluidos aqui investigados, possuem dimensões nanométricas, inferiores as dimensões típicas das paredes de Bloch, portanto podem ser consideradas monodomínios magnéticos, então a cada partícula associa-se um momento magnético. Nestas partículas a existência de uma barreira de energia de anisotropia que, bloqueia o momento na direção de fácil magnetização, $E_a = KV$, onde K é a constante de anisotropia.

Devido a dimensão das partículas, a energia de anisotropia (E_a) é tão pequena que pode ser comparada á energia térmica KT . 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 [5] 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 (da ordem de 10^{10} Hz), e por um fator de Boltzmann, $\tau_N = \tau_0 \exp(\frac{KV}{k_B T})$ onde τ_0 é o tempo de relaxação de spin da ordem de 10^{-9} s [6, 7].

A conseqüência sobre 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 (material maciço). Para tempos de observação mais longos que o tempo característico de relaxação, as propriedades magnéticas resultam de uma média efetuada durante o tempo de relaxação de spins: a partícula se comporta como uma entidade paramagnética, mas associada a um momento magnético gigante igual ao da partícula: é o superparamagnetismo. Este comportamento magnético e a dinâmica de orientação dos momentos em um regime superparamagnético serão discutidos detalhadamente no capítulo 3.

2.3 Magnetização em Nanocolóides Magnéticos

Nesta seção, iremos discutir os mecanismos de magnetização de nanocolóides magnéticos a temperatura ambiente, bem como, apresentar o formalismo de Langevin que permite caracterizar, entre outras a distribuição de tamanho de nanopartículas.

2.3.1 Rotação do Momento em colóide magnéticos

No equilíbrio térmico, a barreira de anisotropia faz com que, o momento magnético seja orientado paralelamente à direção de fácil magnetização. Quando dispersos em um líquido carreador, as nanopartículas magnéticas apresentam

graus adicionais de liberdade, e estes estão associados à rotação mecânica, assim conduzindo a um segundo mecanismo de rotação do momento magnético: a rotação *Browniana*. Este processo é caracterizado por um tempo de relaxação τ_B , dado pela equação [8]: $\tau_B = 3\eta V_H / KBT$ onde η é a viscosidade do líquido portador à 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.

Quando temos um campo externo, os momentos magnéticos das nanopartículas tendem a se orientar na direção deste. No caso de um fluido magnético, quando $E_A/k_B T \gg 1$ a rotação mecânica da partícula leva junto o momento magnético e 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, este 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 Shiliomis) [9] a baixo do qual, a relaxação é do tipo Néel. Para partículas de $\gamma-Fe_2O_3$ este diâmetro é de 5,9 nm. Como conseqüência, a resposta de um fluido magnético a um campo aplicado é sempre paramagnética, com uma curva de magnetização sem remanência do tipo *Langevin* [10]. Como o momento magnético das partículas é tipicamente da ordem de 10^4 magnetons de Bohr (μ_B), este paramagnetismo é chamado de gigante.

2.3.2 Modelo de Langevin para Magnetização

Apesar do magnetismo ser um fenômeno essencialmente quântico, podemos considerar o momento magnético μ como um vetor clássico, pois estaremos considerando que os momentos magnéticos de cada átomo dentro de cada partícula

estão ferrimagneticamente acoplados. Desta forma, todos os momentos magnéticos estarão fortemente acoplados, mesmo durante uma rotação total do momento μ , ou seja uma rotação coerente. Portanto, o tratamento estatístico deste sistema segue a mesma formulação clássica do paramagnetismo, a diferença é que os momentos magnéticos são muito maiores.

Em um fluido magnético (FM), cada partícula se comporta, em uma primeira aproximação, como um pequeno ímã onde o momento magnético associado é determinado pelo volume da partícula e pela magnetização do material magnético. A 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 a energia 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, obtêm-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 [11]. As partículas são monodomínios magnéticos, de forma esférica, de diâmetro d idêntico e possuem um momento magnético $\vec{\mu}$ de módulo $m_s V$ onde 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 $E_{mag} = -\mu_0 \vec{\mu} \vec{H}$. No caso de um sistema monodisperso, esta é dada, no equilíbrio termodinâmico, por uma distribuição de

Boltzmann do tipo [12]:

$$\frac{\langle M \rangle}{M_s} = \frac{\int \frac{\mu_0 \mu H}{k_B T} \exp\left(-\frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}\right) d\Omega}{\exp\left(\frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}\right) d\Omega} \quad (2.2)$$

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

$$M = M_s L_1(\xi) \quad (2.3)$$

Sendo $M_s = m_s \phi$ a magnetização de saturação da solução, $\xi = \frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}$ 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 pode ser levada em conta introduzindo-se uma função de distribuição em tamanho $P(d)$ do tipo log-normal [13], de largura S_d :

$$P(d) = \frac{1}{ds_d \sqrt{2\pi}} \exp\left[\frac{\ln^2(d/d_0)}{2s_d^2}\right] \quad (2.4)$$

onde $\ln d_0 = \langle \ln d \rangle$. A esta distribuição em tamanhos, são associados os momentos da distribuição definidos por: $\langle d^n \rangle = \int d^n P(d) dd = d_0^n \exp(n^2 s^2 / 2)$ e o diâmetro mais provável, $d_{mp} = d_0 \exp(-s^2)$. 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:

$$\frac{M}{m_s \phi} = \frac{\int d^3 L_1[\xi(d, s)] P(d) dd}{\int d^3 P(d) dd} \quad (2.5)$$

2.3.3 Limite a Alto e Baixo Campo

Examinamos aqui também, o comportamento assintótico da magnetização para alto campo e baixo campo. Em alto campo onde $\xi \gg 1$. Neste caso $L_1(\xi) = 1 - \frac{1}{\xi}$ escreve-se:

$$\frac{M}{\phi} = m_s - \frac{6\mu_0 k_B T}{\pi \langle d^3 \rangle H} \quad (2.6)$$

A magnetização varia linearmente com o inverso do campo aplicado e satura a um valor constante m_S . Deste modo, uma vez que a saturação seja verificada, a partir da representação de $\frac{M}{\phi}$ em função de $1/H$, é possível extrapolar um valor para a magnetização à saturação do nanomaterial m_S . Ainda podemos definir um diâmetro a alto campo por $d_{AC} = d_0 e^{1,5s^2}$.

Uma característica importante de um material magnético é sua capacidade de resposta a um campo pouco intenso. Quando $\xi \ll 1$ a equação se escreve:

$$\frac{M}{m_S \phi} = \frac{\pi \mu_0 m_S \langle d^6 \rangle}{k_B \langle d^3 \rangle} H \quad (2.7)$$

onde o termo $\langle d^6 \rangle / \langle d^3 \rangle$ permite então definir, utilizando os momentos da distribuição, um diâmetro a baixo campo $d_{BC} [\langle d^6 \rangle / \langle d^3 \rangle]^{1/3}$. Esse diâmetro é em geral maior do que d_{AC} mostrando que as partículas maiores se orientam mais facilmente em baixo campo, por outro lado, para orientar as partículas maiores precisa-se de campos mais altos. A magnetização do fluido é linearmente proporcional ao campo aplicado e a susceptibilidade magnética inicial do nanocolóide pode ser escrita por:

$$\chi_0 = \frac{M}{\phi H} = \frac{\mu_0 m_S^2 \pi d_{BC}^3}{18 k_B T} \quad (2.8)$$

Podemos relacionar esta expressão com o parâmetro de interação dipolar magnético γ da solução coloidal de fração volumétrica ϕ definido por Dubois et al [14]. Neste caso a interação dipolar magnética será por definição desprezível quando a dispersão coloidal apresentar $\gamma \ll 1$. Em líquidos magnéticos diluídos a relação γ/ϕ algumas vezes chamado de *parâmetro de agregação* deve apresentar, valores tipicamente inferiores ou da ordem de 50 [15, 16] para garantir a estabilidade coloidal.

2.4 Técnicas de Medidas de Magnetização

Nesta seção apresentamos de maneira breve algumas técnicas de medidas de magnetização. Dentre elas destacamos as que foram estudadas neste trabalho:

o Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM) e o Superconducting Quantum Interference Device (SQUID).

2.4.1 Magnetômetro de Amostra Vibrante

O Magnetômetro de Amostra Vibrante, é um instrumento amplamente usado para determinação das propriedades magnéticas de uma grande variedade de materiais: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos e antiferromagnéticos [17]. Esta técnica experimental foi desenvolvido em 1955 por Simon Foner [17]. Este equipamento é provavelmente o mais utilizado nos laboratórios de pesquisa e caracteriza-se principalmente pela sua alta performance, baixo custo e simplicidade de funcionamento.

O Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM) opera segundo a Lei de Indução de Faraday, a qual nos fornece informação de que uma mudança no campo magnético produz um campo elétrico. Este dispositivo vibra a amostra de maneira senoidal para baixo e para cima, e então um sinal elétrico pode ser induzido em uma bobina captadora estacionária magnética pelo movimento do momento magnético da amostra. O sinal é proporcional ao momento magnético, bem como a amplitude e frequência de vibração. Primeiramente a amostra é colocada a campo magnético constante, se a amostra é magnética, este campo magnético constante vai magnetizar a amostra pelo alinhamento dos domínios, ou spins magnéticos individuais, com o campo.

Quanto mais intenso é o campo magnético maior será a magnetização. Esta corrente é proporcional a magnetização da amostra, quanto maior a magnetização maior é a corrente induzida. A partir de um software monitorado, o sistema pode informar o quanto a amostra é magnetizada e como a magnetização depende da força do campo magnético constante.

2.4.2 Magnetômetro do tipo SQUID

Um dos dispositivos mais utilizados atualmente como elemento detector de magnetômetros é o SQUID. Isso se deve principalmente a sua sensibilidade para medidas de 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 [18].

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, estes são anéis supercondutores que apresentam propriedades únicas. Eles são capazes de absorver quantidades discretas de fluxo magnético, relativas ao fluxo quântico [19] $\Phi_0 = 2,07 \times 10^{-15} \text{ Tm}$.

Estes 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 através de um efeito túnel. A estas correntes são associados múltiplos do fluxo quântico, $n\Phi_0$ onde n é um número inteiro. A figura 2.3 apresenta o esquema de um magnetômetro tipo SQUID.

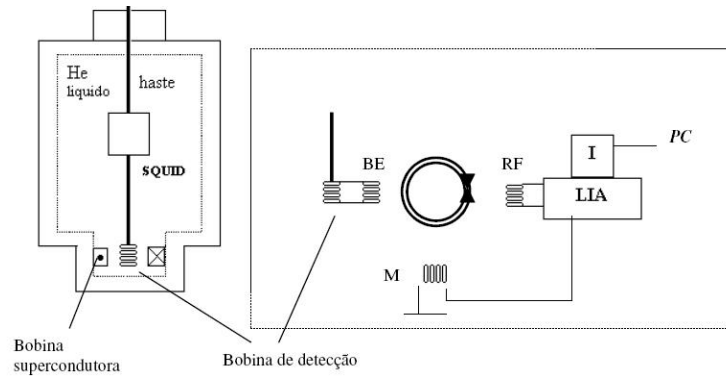


Figura 2.3: Esquema de um magnetômetro do tipo SQUID-RF.

Na montagem esquematizada na figura acima, 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, estas bobinas 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 a medida que o campo aplicado alinha os momentos magnéticos das partículas. 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).

2.5 Medidas de Magnetização em Nanocolóides Magnéticos

Neste capítulo apresentaremos os resultados de curvas de magnetização

obtido a 300K. Neste caso utilizamos um magnetômetro do tipo SQUID instalado na Université Pierre et Marie Curie em Paris. A amostra foi medida em condição diluída e na região de campo aplicado de até $4 \times 10^3 \text{ kA/m}$. As medidas realizadas em baixas temperaturas serão realizadas no próximo capítulo. A curva de magnetização obtida para o ferrofluido a base de ferrita de manganês de diâmetro 3,3 nm é apresentada na figura 2.4 em função do campo magnético aplicado. O valor da fração volumétrica $\phi = 1,5\%$ da amostra foi escolhido de maneira que se possa desprezar as interações interpartículas.

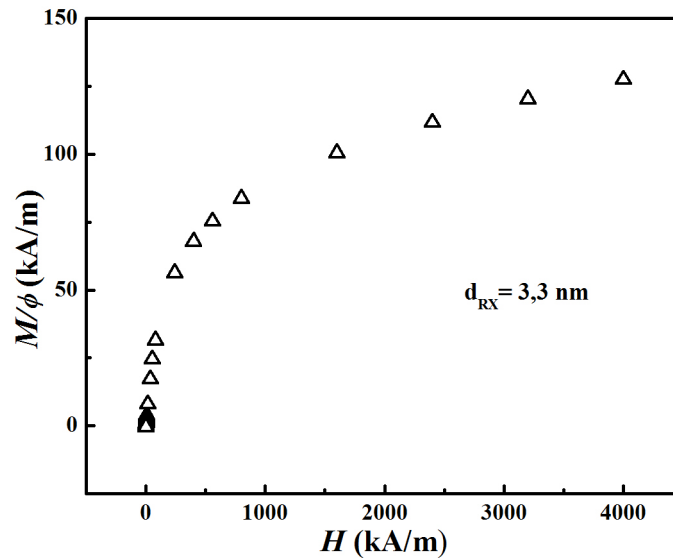


Figura 2.4: Curva típica de magnetização para o fluido magnético à base de nanopartículas de ferrita de manganês $d_{RX} = 3,3 \text{ nm}$.

Uma análise qualitativa da curva de magnetização mostra que em presença de um campo magnético externo, nosso Fluido Magnético apresenta um comportamento paramagnético gigante: já que M é igual a zero a campo nulo, M é função crescente do campo aplicado, e não verifica-se histerese. Ainda, o fato de M ser proporcional à fração volumétrica no material magnético justifica a utilização de um modelo de partículas independentes. Nossas nanopartículas apresentam magnetização de saturação incompleta pois a nossa amostra possui diâmetro muito

pequeno (3,3 nm). Neste caso o cálculo do valor do parâmetro de Langevin $\xi = 12$ [20], mostra que não estamos na saturação de $\xi \gg 1$. Deste modo não pode ser realizada a análise da curva na região de alto campo.

A Figura 2.5 mostra um exemplo da determinação da susceptibilidade inicial da amostra do fluido magnético a base de nanopartículas de ferrita de Manganês. A susceptibilidade magnética inicial encontrada permite determinar o parâmetro de interação dipolar γ . Os valores de γ e de γ/ϕ para esta amostra encontram-se na Tabela 2.2. Este valor de $\gamma \ll 1$ reafirma o modelo de partículas independentes não interativas para o caso da amostra estudada. Podemos ainda, utilizando a expressão 2.8 obter um valor médio a campo baixo para o diâmetro da partícula. O valor de d_{BC} encontrado é apresentado na tabela 2.2 e comparado ao d_{RX} este é duas vezes maior, esta diferença pode ser entendida pelo fato de a campos pequenos as partículas de maiores diâmetros se orientem mais facilmente. Ainda, esta comparação evidencia a polidispersão em tamanhos da amostra, uma vez que, se caso a amostra fosse monodispersa esperaríamos valores bem próximos de d_{RX} , d_0 e d_{BC} .

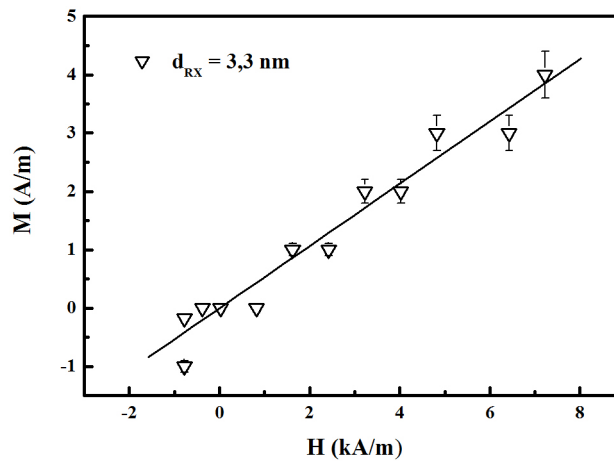


Figura 2.5: Susceptibilidade magnética inicial do fluido magnético a base de partículas de ferrita de manganês de tamanho 3.3 nm.

Tabela 2.2: Características magnéticas da ferrita de manganês a baixo campo.

Amostra	$d_{RX}(nm)$	γ	γ/ϕ	d_{BC} $10^3 \mu_B$
QMn3	3,3	0,01	1,62	6,34 nm

2.5.1 Curva de Langevin a 300 K - Distribuição em Tamanho

A Figura 2.6 apresenta um exemplo típico de curva de magnetização para amostra a base de ferrita de manganês. O traço contínuo representa o ajuste dos pontos experimentais utilizando o modelo de Langevin, os parâmetros da distribuição em tamanhos obtidos do ajustes são apresentados na Tabela 2.3.

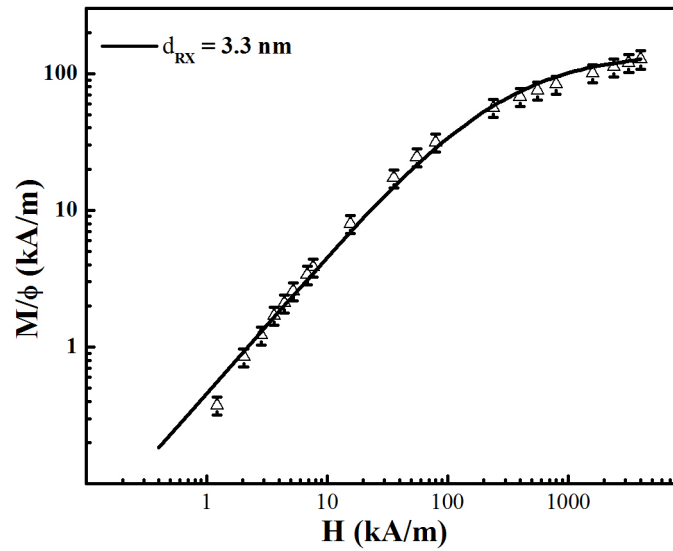


Figura 2.6: Curva de magnetização típica para amostras à base de ferrita de manganês (representação log-log). O traço contínuo representa o melhor ajuste dos pontos experimentais.

Tabela 2.3: Tamanhos médios deduzidos das curvas de magnetização.

Amostra	$d_{RX}(nm)$	d_0^{mag} (nm)	S_d^{mag} (nm)	m_s 300K (kA/m)	d_{RX}^{Calc} (nm)
QMn3	3,3	2,8	0,40	130	4,2

A Tabela 2.3 reúne os parâmetros d_0^{mag} e s_d , obtidos pelo ajuste da curva experimental, assim como o valor médio de $\langle d \rangle = d_0^{mag} \exp(\frac{-s_d^2}{2})$. Ainda o diâmetro d_{RX}^{Calc} pôde ser deduzido dos parâmetros da distribuição $d_{RX}^{Calc} = d^0 \exp(2,5s_d^2)$. Levando-se em conta os erros experimentais e a nossa imprecisão sobre a determinação de m_s , os dois tamanhos d_{RX} e d_{RX}^{Calc} se mostram em bom acordo. Uma maneira de reduzir a imprecisão sobre o valor de m_s é a utilização de medidas de espectroscopia Mössbauer [20], que permite, aplicando um campo externo, determinar a distribuição catiônica nos sítios cristalinos.

2.6 Conclusão

Após o término deste capítulo é possível perceber claramente que as propriedades magnéticas das nanopartículas são extremamente dependentes dos efeitos de confinamento destes materiais. À temperatura ambiente e para uma diluição tal que o parâmetro de interação dipolar seja inferior a 1, as nanopartículas que compõe o fluido magnéticos em estudo, apresentam propriedades magnéticas características de um monodomínio, associado ao núcleo destas nanopartículas. Os resultados das medidas estáticas de magnetização à temperatura ambiente, mostram que o comportamento magnético dos nanocolóides magnéticos é bem descrito utilizando uma configuração monodomínio e o modelo de Langevin permite ter acesso aos parâmetros da distribuição de tamanhos. No capítulo seguinte analisaremos os efeitos desses fenômenos a baixas temperaturas.

Referências Bibliográficas

- [1] R. M. Cornell and U. Schwertmann. *The Iron Oxides - Structures*. Wiley VCH, Weinheim. [13](#), [29](#)
- [2] B.D. Cullity. *Introduction to Magnetic Materials*. Addison Wesley Publishing Company, Philippines. [31](#), [55](#)
- [3] S. Blundell. *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford Univeristy Press, USA. [32](#)
- [4] R. C. O’Handley. *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications*. Wiley, New York. [32](#)
- [5] L. Néel. Ann. geophys. *C. N. R. S ; C. R. Acad. Sci.*, 5(99), 1949. [33](#), [49](#)
- [6] J. A Gomes, M. H. Sousa, F. A Tourinho, R Aquino, G. J Silva, J. Depeyrot, E. Dubois, and R. Perzynski. Synthesis of Core Shell Ferrite Nanoparticles for Ferrofluids: Chemical and Magnetic Analysis. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(16):6220–6227, 2008. [13](#), [33](#)
- [7] M. I. Shiliomis Yu. L. Raikher. *In: Relaxation Phenomena in Condensed Matter*. Advances in Chemical Physical Series. W. Coffey. [33](#)
- [8] J.-C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, and J. Servais. Magnetic transient birefringence of ferrofluids : particle size determination. *J. Physique (France)*, 1987. [34](#), [52](#)

- [9] M. I. Shiliomis. Magnetic fluids. *Sov. Phys. Usp.*, 1974. 34
- [10] R. E. Rosenszeing. *Ferrohydrodynamics*. New York, 1997. 34
- [11] edited by B. Berkovsky. *Magnetic Fluids and Applications Handbook*. Begel House, New York. 35
- [12] É. du Trémolet de Lacheisserie Dir. *Magnétisme I Fondements*. Collection Grenoble Sciences, Grenoble. 36
- [13] R. J. Hunter. *Foundations of Colloid Science*. Clarendo Press, Oxford. 36
- [14] E. Dubois, V. Cabuil, F. Boué, and R. Perzynski. Structural analogy between aqueous and oily magnetic fluids. *The Journal of Chemical Physics*, 111(15):7147–7160, 1999. 8, 37
- [15] F. Gazeau, J. C. Bacri, F. Gendron, R. Perzynski, Yu. L. Raikher, V. I. Stepanov, and E. Dubois. Magnetic resonance of ferrite nanoparticles: evidence of surface effects. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 186(1-2):175 – 187, 1998. 37
- [16] F. Gazeau, E. Dubois, J.-C. Bacri, F. Boué, A. Cebers, and R. Perzynski. Anisotropy of the structure factor of magnetic fluids under a field probed by small-angle neutron scattering. *Phys. Rev. E*, 65(3):031403, 2002. 37
- [17] S. Foner. The vibrating sample magnetometer: Experiences of a volunteer (invited). volume 79, pages 4740–4745. AIP, 1996. 38
- [18] Adam Hilger J.C. Gallop. *SQUIDS, the Josephson Effects and Superconducting Electronics*. Holt, Rinehart and Winston,, New York. 39
- [19] W G Jenks, S S H Sadeghi, and J P Wikswo Jr. Squids for nondestructive evaluation. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 30(3):293–323, 1997. 39

- [20] R. Aquino, J. Depeyrot, M. H Sousa, F. A. Tourinho, E. Dubois, and R. Perzynski. Magnetization temperature dependence and freezing of surface spins in magnetic fluids based on ferrite nanoparticles. *Phys. Rev. B*, 72(18):184435, Nov 2005. [42](#), [44](#), [49](#), [55](#), [56](#), [57](#), [67](#)

Capítulo 3

Medidas a Baixa Temperatura

3.1 Introdução

Nanopartículas magnéticas apresentam características únicas e surpreendentes, que as fazem adequadas para um grande número de aplicações em uma grande extensão de áreas desde engenharia até biomédicas. Um desafio para estas aplicações é a produção de materiais magnéticos em nanoescala com tamanho de partícula e polidispersão controlados. Além disso as propriedades magnéticas das nanopartículas de ferrita são profundamente afetadas por uma competição complexa entre desordem de interface e efeitos de tamanho finito, os quais surgem do confinamento espacial em nanoescala. Portanto, muita atenção tem sido dada a partículas com estrutura núcleo/superfície de ambos os pontos de vista, teórico e experimental.

Muito recentemente, medidas de espectroscopia Mössbauer em presença de um campo externo mostram uma evolução dessa estrutura núcleo/superfície em função do campo aplicado [1]. Tanto a espessura da camada superficial de spins desordenados assim como o ângulo médio entre os spins e o campo diminuem com o aumento do campo. À luz destes resultados iniciamos neste trabalho medidas de

magnetometria para evidenciar a evolução da estrutura “núcleo ordenado-superfície desordenada” em função do campo externo. Nesse sentido, realizamos dois tipos de medidas, uma com resfriamento em presença de campo externo (processo “field cooling”, FC) e outra com resfriamento em campo zero (processo “zero field cooling”, ZFC). As propriedades de exchange bias associadas a resultados da dependência térmica da magnetização ZFC apontam o papel preponderante da anisotropia magnética local na interface “núcleo/superfície”.

Neste contexto apresentamos a seguir resultados de medidas de magnetização para amostra de FM à base de ferrita de manganês com diâmetro de 3,3 nm. Em baixas temperaturas, e alto campo essas partículas apresentam uma estrutura magnética do tipo “núcleo/superfície” com um núcleo de spins ordenados paralelamente ao campo aplicado e uma camada superficial de spins desordenados [2]. A dependência térmica da magnetização permite separar as duas contribuições.

3.2 Relaxação Superparamagnética-Caso ideal

Para um melhor entendimento do fenômeno de orientação e relaxação do momento magnético em nanopartículas, vamos considerar primeiramente um sistema ideal constituído por uma nanopartícula isolada, considerada monodomínio magnético, com simetria uniaxial, perfeitamente bloqueada em uma matriz sólida não-magnética. A energia de anisotropia constitui uma barreira que dificulta a rotação livre do momento magnético associado à partícula sob ação das flutuações térmicas ou de um campo externo aplicado. O processo que permite que o momento possa vencer essa barreira é termicamente ativado, o tempo de relaxação do sistema sendo dado por uma distribuição de Néel-Boltzmann [3, 4]. Dentro deste contexto, pode-se fazer uma análise do fenômeno de relaxação superparamagnética sobre duas vertentes: uma que utiliza o balanço e as configurações de energia mínima e outra que apresenta uma análise dinâmica da rotação do momento magnético.

3.2.1 Análise Energética

No caso simples de uma partícula uniaxial (Figura 3.1) e em presença de um campo magnético \mathbf{H} aplicado paralelamente à direção do eixo de fácil magnetização, a energia da partícula se escreve:

$$E = E_a \sin^2 \theta - \mu_0 \mu H \cos \theta \quad (3.1)$$

Sendo θ o ângulo entre o momento magnético μ e o campo magnético aplicado (coincidente com a direção de fácil magnetização).

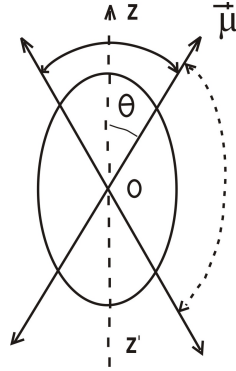


Figura 3.1: Representação esquemática das flutuações do momento magnético de uma partícula uniaxial com eixo de fácil magnetização paralelo a $z'Oz$.

A evolução de $E(\theta)$ com \mathbf{H} é representado na Figura 3.2 e pode ser discutida introduzindo-se o campo de anisotropia, paralelo ao eixo de fácil magnetização e de módulo[5]:

$$H_a = \frac{2E_a}{\mu_0 \mu} \quad (3.2)$$

- $H=0$: $E(\theta)$ apresenta dois mínimos em $\theta = 0$ e em $\theta=\pi$ assim como um máximo $\theta = \frac{\pi}{2}$. A altura da barreira ΔE , neste caso, é igual a E_a . Em ausência de campo aplicado as duas orientações $\theta = 0$ ou π são equiprováveis.
- $H < H_a$: $E(\theta)$ apresenta dois mínimos em $\theta = 0$ e em $\theta=\pi$ e um máximo em $\cos \theta = -\frac{H}{H_a}$. Neste caso, a altura da barreira ΔE , depende do sentido de rotação

do momento. Quando a rotação ocorre de 0 para π ,

$$\Delta E^+ = E_a \left(1 + \frac{H}{H_a}\right)^2 \quad (3.3)$$

e quando esta ocorre de π para 0,

$$\Delta E^- = E_a \left(1 - \frac{H}{H_a}\right)^2 \quad (3.4)$$

- $H > H_a$: $E(\theta)$ apresenta um mínimo em $\theta = 0$ e um máximo em $\theta = \pi$. A barreira não existe mais e só há um estado estável $\theta = 0$ [6].

Neste modelo simples que considera uma partícula única, o fenômeno de histerese que aparece para valores menores de campo aplicado na curva de magnetização é consequência da existência dos dois mínimos relativos separados pela barreira energética. A passagem dessa barreira, que é simétrica a campo zero, não é mais quando $H < H_a$. A histerese desaparece com a barreira quando $H > H_a$.

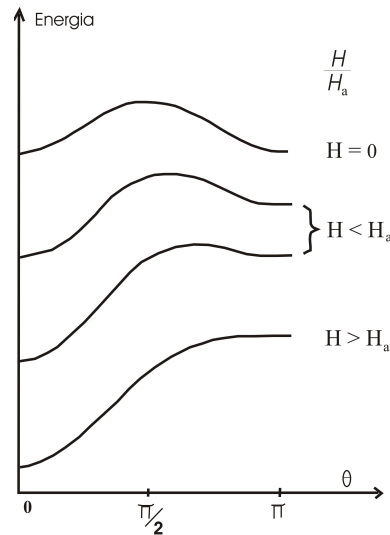


Figura 3.2: Dependência da energia total de uma partícula uniaxial em presença de um campo magnético externo em função do ângulo θ entre o momento magnético e o eixo de fácil magnetização (direção do campo aplicado).

3.2.2 Análise Dinâmica

Em um sistema de dois níveis como este aqui descrito, o tempo necessário para passar de um mínimo de energia a outro se expressa em função das variáveis sem dimensão $\xi = \frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}$ e $\sigma = \frac{E_a}{k_B T}$ escreve-se [7]:

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp \left[-\sigma \left(1 + \left(\frac{\xi}{2\sigma} \right)^2 \right) \right] \cosh \xi \quad (3.5)$$

onde τ_0 é da ordem de 10^{-9} segundos, essa expressão sendo válida para $H < H_a$ e $\sigma \gg 1$. Se σ pode ser considerado pequeno, as flutuações térmicas são muito mais importantes que a altura da barreira energética e o sistema se torna superparamagnético. O comportamento magnético da partícula depende do tempo de relaxação τ comparado com o tempo característico τ_m da medida efetuada para investigar o sistema:

- Se $\tau_m \gg \tau$, o equilíbrio termodinâmico é atingido durante a medida e o estado observado é desordenado, caracterizando um comportamento superparamagnético.
- Se $\tau_m \ll \tau$ os momentos magnéticos não tem tempo de relaxar e o sistema apresenta o fenômeno de histerese.

Para pequenas amplitudes de campo magnético ($\xi \ll 1 \ll \sigma$), o tempo de relaxação τ é dado simplesmente por:

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-\sigma) \quad (3.6)$$

Define-se a temperatura de bloqueio de Néel como a temperatura onde $\tau = \tau_m$ e acima da qual, as partículas aparecem superparamagnéticas:

$$\tau_m^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-\sigma_N) \quad (3.7)$$

ou $\sigma_N = \ln \left(\frac{\tau_m}{\tau_0} \right)$. Cada medida efetuada para caracterizar o comportamento magnético é associada a uma escala de tempo característica. A espectroscopia

Mössbauer é uma técnica apropriada para sondar as propriedades dinâmicas em uma escala de tempo em torno de 10^{-8} s. As técnicas de magnetometria permitem uma investigação dos fenômenos durante um tempo típico da ordem de 100 s.

3.2.3 Resultados Experimentais-Ciclo da amostra QMn3

Cabe aqui apresentar o perfil esperado para um ciclo de magnetização com histerese. A Figura 3.3 apresenta um ciclo de histerese para a amostra QMn3 aqui estudada, obtida a 5 T e a 5 K após um processo de Zero Field Cooling (ZFC). São destacados os seguintes valores, magnetização remanente M_r , magnetização de saturação M_s , campo coercivo H_c e campo de irreversibilidade H_{Ir} .

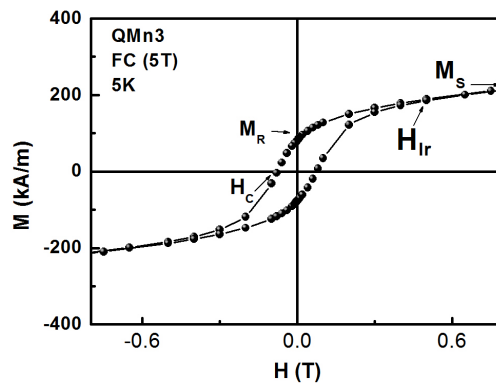


Figura 3.3: Ciclo de Magnetização com Histerese da Amostra QMn3. Onde: M_r é a magnetização remanente, M_s a Magnetização de Saturação, H_c o campo coercivo e H_{Ir} o Campo de Irreversibilidade.

A magnetização remanente é obtida após a aplicação de um campo de grande magnitude a um material. Quando o campo é retirado, uma magnetização não nula permanece no material. O campo coercivo mede a ordem de magnitude do campo que deve ser aplicado a um material para reverter a sua magnetização de um valor remanente para zero. A magnetização de saturação é a magnetização máxima que um material pode atingir para determinado campo magnético é aplicado. O campo de irreversibilidade, é o campo acima do qual o ciclo de histerese é reversível e

segundo muitos autores [8] é análogo ao campo de anisotropia H_a .

3.3 Desordem de Spins em nanopartículas de ferrofluidos “núcleo-superfície”

3.3.1 Evidências anteriores de desordem magnética em nanopartículas

Diversos estudos na literatura, tem mostrado através de evidências experimentais [9] que existem mudanças nas propriedades de sistemas de tamanho nanométrico em relação ao material maciço. Nessa escala, o confinamento geométrico em um volume fixo provoca dois tipos de efeitos frequentemente misturados: o efeito de tamanho finito em decorrência do número pequeno de átomos em interação e o efeito de superfície, relativo à existência de uma interface e à quebra de simetria no limite da partícula [10, 11]. À medida que o tamanho do nanocristal diminui, a relação entre os átomos da superfície e do núcleo da partícula se torna maior, de tal maneira que as propriedades magnéticas passam a ser dominadas pelos átomos da camada superficial. Nesse caso, devido à coordenação reduzida e a descontinuidade das interações de troca, é possível observar fenômenos de frustração e desordem de spins [12]. É a baixa temperatura que tais fenômenos podem ser evidenciados, pois a energia térmica varia de um fator 60 entre 300 K e 5 K. Isto fornece uma ferramenta essencial para sondar a energia de anisotropia que bloqueia os spins da superfície em uma direção privilegiada. Ainda, a aplicação de um campo magnético externo permite investigar o grau de orientação dos spins.

Nesse contexto, foram verificadas [10] anomalias interessantes do comportamento magnético em nanopartículas de ferrita de níquel $NiFe_2O_4$. Essas partículas foram obtidas através da moagem do material maciço, até um tamanho em torno de 3,0 nm, elas apresentam uma irreversibilidade na magnetização a campos altos e a baixas temperaturas ($T < 50$ K). Observa-se este fenômeno através de um ciclo de

histerese não saturado, aberto até valores de campo da ordem de $12,8 \times 10^3$ kA/m. Por outro lado, a magnetização induzida por um campo de $5,6 \times 10^3$ kA/m é também dependente do tempo. Este fato pode ser explicado, pela existência de uma camada do tipo vidro de spin, na superfície das partículas, apresentando configurações múltiplas onde uma é selecionada pelo campo aplicado. A irreversibilidade resultaria das mudanças de configuração de spins de superfície.

A redução do valor da magnetização de saturação também é uma observação experimental comum em diversos sistemas de partículas finas [13]. Primeiramente, este fato foi interpretado postulando-se a existência de uma camada magneticamente “morta”, com um comportamento paramagnético, induzindo assim, uma redução da magnetização de saturação [14]. Por outro lado, em partículas ultrafinas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, apresentam um fenômeno de “spin canting” (mal alinhamento de spins) foi evidenciado por espectroscopia Mössbauer [14] e relacionado com a competição antiferromagnética entre as sub-redes, que vem acentuar a perda de correlação, sobretudo entre os spins da superfície, diminuindo portanto a magnetização de saturação. Vários trabalhos experimentais, por exemplo, para nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [15, 14], NiFe_2O_4 [10] e CoFe_2O_4 [16] descrevem as nanopartículas como um núcleo magneticamente ordenado circundado por uma superfície, onde os spins estão mal alinhados. Ainda, é importante remarcar que todos os trabalhos mostram que essa desordem magnética, ocorre numa espessura da ordem do parâmetro de malha cúbica da estrutura do tipo espinélio.

Recentemente, investigações experimentais efetuadas em ferrofluidos à base de nanopartículas de ferrita de cobre, manganês [2] e níquel [1] mostraram que os efeitos de confinamento espacial em nanoescala têm implicações na dependência em função da temperatura da magnetização de saturação. A baixa temperatura, a estrutura magnética das nanopartículas é bem descrita por um núcleo monodomínio ordenado e uma superfície com spins desordenados, os quais podem flutuar livremente a altas temperaturas.

3.3.2 Dependência Térmica da Magnetização - Modelo “núcleo/superfície”

Com o objetivo de entender melhor os efeitos de dependência térmica da magnetização nas nanopartículas aqui estudadas, apresentamos alguns estudos recentes obtidos em nanopartículas a base de ferritas de níquel, [1]. Tratando-se de medidas de magnetização realizadas em nanopartículas a base de ferritas de níquel de diferentes tamanhos em alto campo [1].

Estes estudos (Figura 3.4), mostram que existe uma diminuição suave da magnetização para temperaturas acima de 70 K, enquanto abaixo desta temperatura evidencia-se um aumento agudo e inesperado da magnetização. Este comportamento foi também observado para outros sistemas de nanopartículas, a base de ferritas de cobre e de manganês e analisado considerando uma superposição de dois mecanismos independentes de acordo com a seguinte equação [2]:

$$m_s(T) = m_s(0)[1 - BT^\alpha] + \Delta m_s(T) \quad (3.8)$$

O primeiro termo, termo único no regime de alta temperatura, é de fato, uma Lei de Bloch modificada que descreve a diminuição da magnetização causada por excitação térmica das ondas de spins na partícula de núcleo magneticamente ordenado. O expoente α foi determinado pelo ajuste do gráfico log-log da deflexão da magnetização ($m_s(0) - m_s(T)$), apresentado na inserção da Figura 3.4 (a). Para a partícula de maior tamanho (símbolo \square , $d_{RX} = 12,8$ nm) $\alpha = 1,5$ que corresponde ao expoente de Bloch $3/2$ para o material maciço ferromagnético. Por outro lado, para a partícula de menor diâmetro (símbolo \circ , $d_{RX} = 4,9$ nm) o ajuste produz $\alpha \cong 2,0$.

De fato, para partículas muito pequenas o confinamento espacial em nanoescala induz a quantização do espectro de ondas de spin. Ainda esse resultado é corroborado por modelos teóricos e medidas experimentais em pequenos aglomerados e nanopartículas. Neste caso a dependência térmica da magnetização do núcleo da nanopartícula é melhor descrito por uma lei de Bloch efetiva com um expoente

maior que o valor do material maciço [17, 18]. Além disso, observa-se uma redução da magnetização para partículas pequenas, o que pode ser associado a um efeito de tamanho finito ainda não totalmente entendido. É importante ressaltar que o mesmo fenômeno ocorre com outras nanopartículas a base de ferritas de outra natureza ($CuFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$, etc).

O segundo termo da equação 3.8 representa a contribuição total dos spins de superfície para a magnetização, que surge a baixas temperaturas como consequência do congelamento progressivo de spins desordenados. Os dados obtidos são bem descritos pela lei exponencial,

$$\frac{\Delta m_s(T)}{m_s(0)} = A \exp\left(-\frac{T}{T_f}\right), \quad (3.9)$$

onde A e T_f são parâmetros ajustáveis.

A Figura 3.4 (b) mostra a variação térmica da magnetização da superfície para as amostras de níquel, normalizadas para os valores delas a 5 K. Todos os pontos experimentais situam-se na mesma curva, dada pela equação 3.9 com $A \cong 1.3\Delta m_s(5K)/m_s(0)$. A temperatura característica T_f é quase independente do tamanho e o seu valor médio é $\langle T_f \rangle = 18 \pm 5$ K. O mesmo valor é encontrado para ferrofluidos baseados em nanopartículas de ferritas de Cu e Mn [2] e para dispersões de nanopartículas de $\gamma-Fe_2O_3$ [19].

Do ponto de vista teórico, simulações de Monte Carlo mostraram que quando a temperatura aumenta, há uma diminuição exponencial da contribuição da superfície desordenada seguida em mais altas temperaturas por variações do tipo de Bloch associadas ao núcleo ordenado [20]. O comportamento da magnetização das nanopartículas descrito pelas equações 3.8 e 3.9 sem dúvida indica a existência do desalinhamento dos spins da superfície.

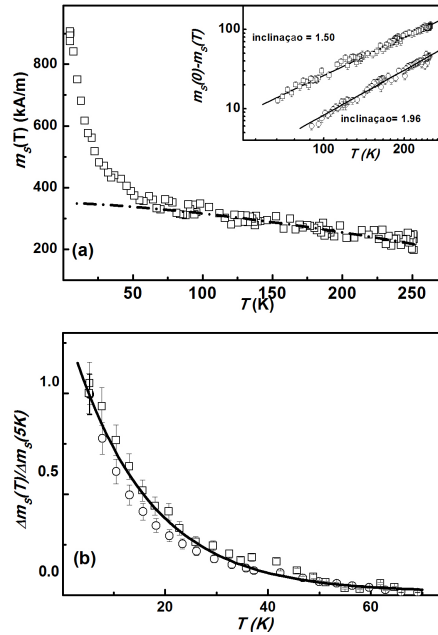


Figura 3.4: (a) Dependência da temperatura com magnetização a alto campo ($H = 4 \times 10^3$ kA/m) para nanopartículas de ferrita de níquel. A linha pontilhada representa a contribuição ordenada do núcleo. O inserte mostra o excesso de magnetização acima da contribuição do núcleo extrapolado; a representação do gráfico em escala log-log produz uma lei exponencial de Bloch para as nanopartículas de níquel. (b) Contribuição de superfície para a magnetização total em função da temperatura, normalizada para 5 K. A curva é uma ajuste exponencial seguindo a equação 3.9.

Esses spins flutuam a altas temperaturas e congelam progressivamente em mais baixas temperaturas dentro de uma estrutura do tipo de um vidro de spins desordenado [21, 10].

3.3.3 Evolução da estrutura Núcleo/Superfície com o campo aplicado

A espectroscopia Mössbauer fornece uma poderosa ferramenta para o estudo estrutural, químico e magnético da materia condensada. É amplamente utilizado para estudos de pequenas partículas magnéticas, principalmente para investigar as propriedades de superfície. Estudos recentes [1, 22] da desordem superficial de spins em nanopartículas de ferrita de níquel utilizando técnicas de magnetometria e espectroscopia Mössbauer em baixas temperaturas e campo intenso, permitiram

distinguir o núcleo monodomínio, magneticamente ordenado, dos spins de superfície que congelam em baixa temperatura em uma estrutura do tipo vidro de spin. Isto se deve principalmente ao método bem controlado de síntese coloidal, que possibilita um monitoramento do tamanho médio das nanopartículas e portanto da razão superfície/volume. Os experimentos de espectroscopia Mössbauer revelam que um campo magnético aplicado induz um duplo efeito sobre a camada superficial de spins desordenados de nanopartículas ferrimagnéticas: o ângulo entre o campo efetivo (direção do spin) e o campo aplicado (canting angle) diminui lentamente e, mais significativa é a redução da espessura dessa camada. Ambos efeitos sugerem a presença de um sutil balanço entre interação de supertroca e anisotropia local na interface entre o núcleo ordenado e a superfície magneticamente desordenada.

Neste caso, um resultado típico é apresentado na Figura (3.5 (a)) para uma amostra com ($d_{RX} = 5,9$ nm) em presença de campo aplicado de $\mu_0\mathbf{H} = 4,8$ e 12 T, resultados semelhantes foram obtidos para amostras com diâmetro variando de 4,3 nm a 8,9 nm. O espectro apresentado mostra a não extinção das linhas 2 e 5, que é associada à existência de spins desalinhados em relação ao campo aplicado. Estes espectros foram então ajustados por três contribuições hiperfinas: $I_A e I_B$ associadas aos spins dos íons ferro nos sítios tetraédricos, e octaédricos respectivamente, e I_S associado aos spins desalinhados. Podemos verificar que a intensidade relativa de I_S diminui com o aumento do campo aplicado. A área relativa do sexteto I_S , definida como $q = I_S / (I_A + I_B + I_S)$ é a fração de íons de ferro na camada de spins desordenada; esta é associada com a espessura e através da seguinte equação:

$$q = \frac{n_s \left[1 - \left(1 - \frac{2e}{d} \right)^3 \right]}{n_c \left(1 - \frac{2e}{d} \right)^3 + n_s \left[1 - \left(1 - \frac{2e}{d} \right)^3 \right]}, \quad (3.10)$$

que leva em conta o modelo “núcleo/superfície” de composição química. Nesta equação, n_s e n_c são as densidades de spins na camada superficial de maguemita e no núcleo de ferrita.

Os valores calculados de e para as amostras estudadas estão representados na Figura 3.5 (b) como função do campo. Nota-se que, a campo zero, a espessura

da superfície e contribui com aproximadamente 30% do raio da partícula.

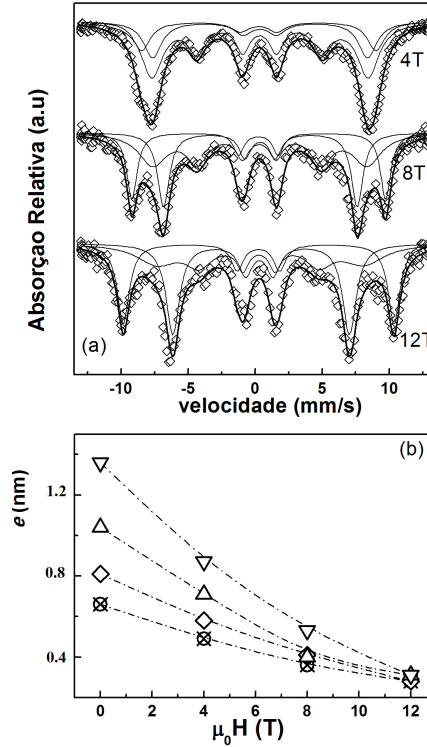


Figura 3.5: a) Espectro de Mössbauer a 4,2 K da amostra de níquel ($d_{RX} = 5,9$ nm) nos campos indicados. b) Espessura da camada da superfície de spins desordenados em função do campo aplicado. Símbolos: ∇ ($d_{RX} = 8,9$ nm), \triangle ($d_{RX} = 7,7$ nm), \diamond ($d_{RX} = 5,9$ nm), \otimes ($d_{RX} = 4,3$ nm).

Para um aumento do campo aplicado a fração de spins desordenados diminui, indicando um deslocamento para fora da interface magnética núcleo superfície, devido ao alinhamento progressivo dos spins ao longo da direção do campo. A taxa de diminuição é menor para partículas menores, sugerindo neste caso, um campo de anisotropia local maior para os spins de superfície e ou frustração de ligação de troca. Ainda o ângulo médio de “canting” diminui com o campo aplicado. Uma extrapolação linear mostra que o alinhamento completo dos spins necessitaria de um campo de 61 T para as menores partículas.

3.4 O Fenômeno de Exchange Bias

O interesse em nanopartículas magnéticas tem aumentado consideravelmente nos últimos anos em virtude do seu vasto potencial para aplicações em áreas como, por exemplo, densidades ultra-altas de gravações e cabeças de leitura de discos rígidos [23]. A maioria destas aplicações depende da ordem magnética das nanopartículas e de sua estabilidade com o tempo. A demanda por minituarização das partículas entra em conflito com o superparamagnetismo causado pela redução da energia de anisotropia por partícula: isto constitui o denominado “limite superparamagnético” [24] em gravações de mídia.

Dentro deste contexto, na tentativa de melhorar a estabilidade térmica da orientação magnética em nanopartículas, isto é aumentar a temperatura abaixo da qual elas sejam magneticamente estáveis (temperatura de bloqueio) é que surge o interesse no estudo do fenômeno de “Exchange bias” (interação de troca, ou polarização por intercâmbio) [25, 26]. A característica principal deste fenômeno é o deslocamento do centro do ciclo magnético de histerese da sua posição normal $H = 0$ para $H \neq 0$ após um resfriamento da amostra em campo aplicado, conforme ilustra a Figura 3.6.

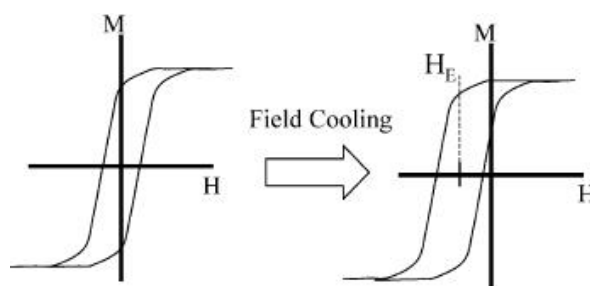


Figura 3.6: Representação esquemática do deslocamento do ciclo de histerese após congelamento (FC) das amostras.

O processo de congelamento das amostras (FC) fixa os eixos de fácil magnetização das partículas orientado paralelamente ao campo aplicado, isto ocorre em uma grande variedade de sistemas [25] os quais em geral são compostos por

um antiferromagneto (AF) que está em contato atômico com um ferromagneto (FM). O fenômeno de Exchange Bias foi descoberto em 1956 por Meiklejohn Bean [26], quando observaram que após o congelamento em campo, nanopartículas de *Co* parcialmente oxidadas exibiam ciclos de histerese deslocados ao longo do eixo do campo magnético. Eles atribuíram, este fenômeno ao deslocamento de interação nas interfaces entre o núcleo *Co* ferromagnético (FM) e a superfície *CoO* antiferromagnética (AFM) [26, 27]. Desde a sua descoberta este fenômeno tem sido alvo de pesquisa desde então, tanto do ponto de vista experimental quanto teórico.

Esse interesse, se deve principalmente ao seu vasto potencial de aplicação. De um ponto de vista tecnológico, o fenômeno tem sido usado em diferentes aplicações. Por exemplo, o aumento da coercividade em pequenas partículas oxidadas, que possibilita que um material compacto contendo estas nanopartículas seja empregado na fabricação de ímãs permanentes e meios de gravação de alta densidade. Este efeito também é utilizado como estabilizador de domínios em cabeças de gravação baseadas no efeito magnetorresistência anisotrópica (AMR). Neste caso, camadas de material de ordenamento antiferromagnético são depositadas nas bordas de um filme ferromagnético para evitar a formação de domínios e reduzirem o nível de ruídos. Além disso, podemos utilizar nanomateriais magnéticos, que apresentem efeitos de exchange bias, em dispositivos do tipo válvulas de spin, utilizados na produção de cabeças de leitura magnética baseadas na GMR [28].

Embora a primeira observação publicada do fenômeno de exchange bias ter sido observada em nanopartículas, a maioria dos estudos subsequentes tem sido feito em sistemas com camadas FM/AFM [29] uma grande variedade de experimentos utilizando sistemas com camadas, como por exemplo filmes finos tem sido utilizado, por causa de suas aplicações em dispositivos magnéticos. Ainda, esses sistemas possibilitam um conhecimento profundo nos mecanismos microscópicos que são a base do fenômeno de exchange bias. Todavia, nos últimos anos, o estudo do exchange bias em nanopartículas e nanoestruturas, tem ganhado um interesse renovado [30], pois estes sistemas mostram que o controle das interações núcleo/superfície ou do

acoplamento de troca entre spins da superfície da partícula e do núcleo pode ser um modo de vencer o limite superparamagnético. Deste modo, o conhecimento da estrutura magnética na interface torna-se um assunto de primeiro interesse no entendimento do fenômeno de exchange bias. A interface núcleo/superfície incorpora a rugosidade e a não compensação da magnetização, dois dos principais ingredientes que as diferem das características observadas nos modelos existentes para exchange bias em filmes finos [31].

Vale ainda ressaltar, que apesar da maioria dos estudos envolvendo estruturas núcleo/superfície consistirem de um núcleo ferromagnético (FM), e uma superfície antiferromagnética (AF) outros estudos foram publicados em interfaces núcleo/superfície envolvendo uma estrutura ferrimagnética (FI) (FI/AFM, FM/FI) ou um vidro de spin (SG) [23, 32]. Mais particularmente, a existência das propriedades do fenômeno de exchange bias, mostraram que deve ocorrer um acoplamento entre os spins do núcleo ordenado e superfícies desordenadas. Neste contexto, nós investigamos nanocolóides magnéticos produzidos com nanopartículas baseadas em um núcleo de ferrita de manganês, protegido por uma camada superficial superficial de maguemita.

3.5 Congelamento de Spin e Exchange Bias em Nanocolóides Magnéticos

Nesta seção apresentamos os resultados obtidos em nanocolóides magnéticos constituídos por nanopartículas a base de ferrita de manganês com tamanho de 3,3 nm. Inicialmente, observaremos o deslocamento dos ciclos de histerese, após congelamento da amostra em campos altos, o que indica a existência de um acoplamento entre os spins do núcleo ferrimagnético ordenados e os spins da camada de superfície desordenadas. Ainda, medidas a 5 K, obtidas após um processo de resfriamento sem campo externo (zero field cooling - ZFC), da dependência térmica

da magnetização a alto campo permitem-nos separar duas contribuições. Uma é associada ao núcleo bem ordenado e outra relacionada com os spins de superfície que congelam em uma estrutura desordenada análoga a um vidro de spin. Por fim, a dependência da temperatura característica de congelamento dos spins de superfície com o campo aplicado é apresentada.

3.5.1 Dependência do Campo de Troca com o Campo de Resfriamento no Valor do Campo de Exchange (H_{ex})

A Figura 3.7 mostra os ciclos de histerese obtidos a 5K para a amostra QMn3 após processos ZFC de resfriamento e FC ($H=1$ T). O intervalo de campo investigado varia entre -5 T e +5 T. A ausência de quadratura da curva indica um sistema típico desordenado e frustrado, uma vez que, para a reversão coerente dos spins do núcleo ordenado o ciclo de histerese deveria ser um quadrado perfeito [33].

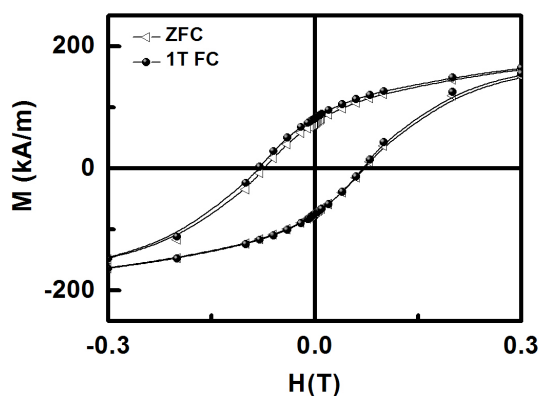


Figura 3.7: Ciclo de histerese na ausência (ZFC) e presença de campo de congelamento (FC).

Desta forma é o alinhamento progressivo dos spins da superfície ao longo da direção do campo que domina o comportamento de reversão do momento da partícula. Podemos observar a partir da Figura 3.7 que quando a amostra é congelada em ausência de campo externo não há deslocamento do ciclo de histerese.

Por outro lado, quando a amostra é congelada na presença de um campo de 1 T, o ciclo de histerese é deslocado para a esquerda, mostrando um exchange bias negativo, relacionado ao acoplamento entre o núcleo ferrimagnético ordenado e camada de superfície desordenada. A Figura 3.8 mostra a parte esquerda ampliada do ciclo de histerese, assim o valor do campo de exchange pode ser determinado, através da relação:

$$H_{ex} = -(H_{direita} + H_{esquerda})/2 \quad (3.11)$$

sendo $H_{direita}$ e $H_{esquerda}$ os pontos onde o ciclo intercepta o eixo do campo. A reversão dos spins da superfície arrasta os spins do núcleo, e o campo de exchange está então quantitativamente relacionado ao campo médio local e de troca entre os spins interfaciais de superfície que atuam no núcleo da partícula.

Espera-se que o fenômeno de exchange bias dependa da intensidade do campo de resfriamento H_{res} [34]. Primeiro, para baixos valores de campo, o campo de exchange aumenta com H_{res} devido ao aumento no grau de alinhamento dos spins do núcleo. Em seguida, para altos valores de campos de congelamento o acoplamento Zeeman entre o campo e os spins da superfície aumenta até dominar as interações magnéticas dentro das partículas, assim levando a uma diminuição no campo de exchange bias.

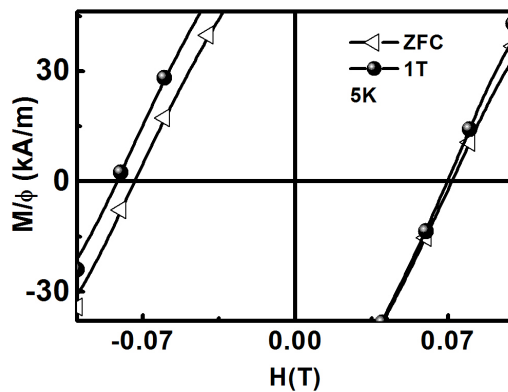


Figura 3.8: Ciclo de histerese na ausência (ZFC) e presença de campo de congelamento (FC).

A presença de um máximo nas variações do campo de troca H_{ex} é considerada como um um limiar de fixação do spin em uma certa direção acima da qual as interações magnéticas dentro das partículas são vencidas pelo acoplamento Zeeman entre o campo e spins de superfície [22]. A Figura 3.9 mostra este comportamento a alto campo: observa-se uma diminuição do campo de troca quando o campo de resfriamento aumenta de 1 para 5 T.

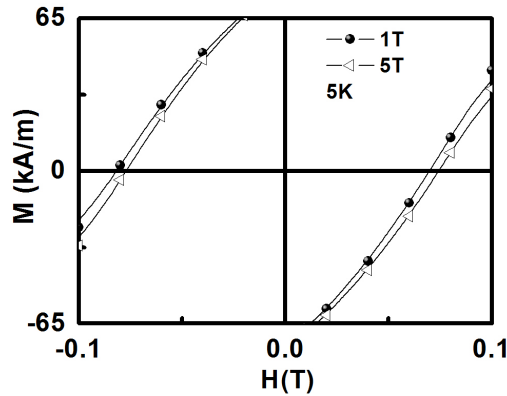


Figura 3.9: Ciclo de histerese (FC) obtido com dois valores de campo de resfriamento H_{res} .

Como apresentado na seção anterior, resultados recentes de espectroscopia Mössbauer em presença de campo, obtidos com nanopartículas de nanocolóides baseados em ferritas de níquel, sustentam os resultados obtidos neste trabalho [22]. Com o aumento do campo externo aplicado tanto o ângulo médio de “canting” quanto a espessura da camada desordenada diminuem. Assim para altos valores de campos, a fração de spins desalinhados é menor e a de spins ordenados do núcleo é maior. Conseqüentemente, o acoplamento de troca passa a ser menor para altos valores de H_{Res} , uma vez que, a proporção de spins desordenados é menor.

3.5.2 Temperatura característica de congelamento

Apresentamos aqui o efeito do campo máximo aplicado sobre o congelamento dos spins de superfície. Estudos anteriores, conforme discutido anteriormente

confirmam o modelo núcleo/superfície, composto de uma estrutura ferrimagnética bem ordenada dentro de uma região interior da partícula rodeada por uma camada superficial de spins aleatoriamente congelados, de maneira semelhante a um vidro de spin [2]. Ainda, as propriedades de exchange bias destas nanopartículas permitem mostrar a existência de interação de troca entre spins ordenados e spins desordenados, nesse sentido, podemos correlacioná-las.

Medidas de magnetização ZFC foram realizadas para a amostra QMn3, em uma fração molar de $\phi = 1,5\%$, ou seja, em regime diluído onde as interações interpartículas podem ser desprezadas. Os resultados são analisados de modo análogo aos apresentados na subseção 3.3.2.

A Figura 3.10 apresenta curvas típicas de magnetização em função da temperatura obtidas em alto campo em $\mu_0H = 2$ T e $\mu_0H = 8$ T. Em ambos casos podemos descrever a variação térmica da magnetização de acordo com a equação 3.8.

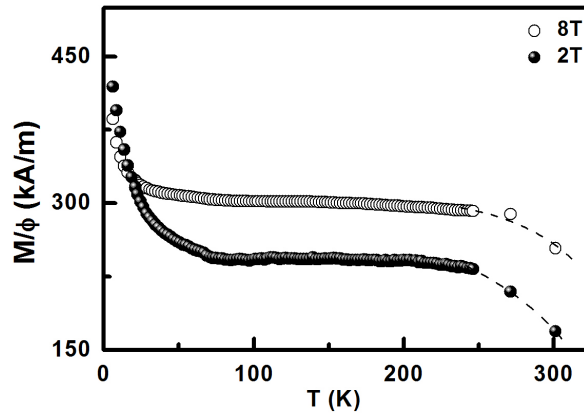


Figura 3.10: Dependência da temperatura com a magnetização em alto-campo.

Para temperaturas maiores que ~ 70 K as variações são bem reproduzidas pelo primeiro termo, que corresponde a uma lei de Bloch modificada causada pela dependência térmica da contribuição do núcleo. O expoente α determinado na referência [2] por um ajuste em uma representação log-log de $m(0) - m(T)$, é aproximadamente igual a 2 independentemente da intensidade do campo. Este alto

valor, comparado a 3/2 das referências de materiais bulk é atribuído ao confinamento do material em nanoescala (ver subsecção 3.3.2).

A magnetização do núcleo quando T tende a zero $m_s(0)$ é determinada pela extrapolação das variações monótonas à $T > 100$ K e possui os seguintes valores: 230 kA/m e 310 kA/m para $\mu_0 H = 2 \text{ T}$ e $\mu_0 H = 8 \text{ T}$ respectivamente. Este resultado pode estar também associado a efeitos de tamanho finito, uma vez que, em campos grandes, a fração de volume de spins do núcleo ordenado deve também ser maior.

A baixas temperaturas, as variações da magnetização são dominadas por um congelamento progressivo dos spins desordenados da superfície. Isto é caracterizado por uma variação acentuada da magnetização observada a temperaturas menores do que 70 K. Qualquer que seja a intensidade do campo, a contribuição de superfície para a variação da magnetização total $\Delta m(T)$ é levada em conta por uma variação exponencial reduzida $\Delta m(T) \propto \exp^{-T/T_f}$ (ver subsecção 3.3.2, equação 3.9). A Figura 3.11 mostra as variações térmicas reduzidas da magnetização de superfície normalizadas para seus valores a 5 K. O procedimento de ajuste permite a determinação da temperatura de congelamento T_f .

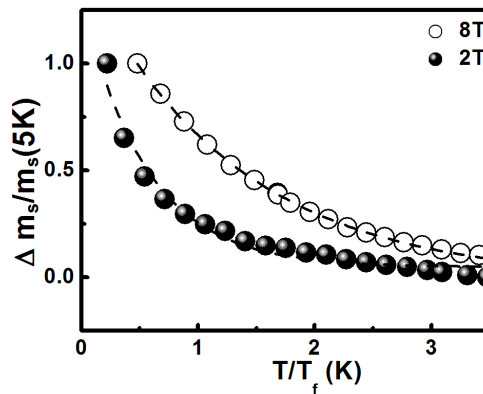


Figura 3.11: Comportamento exponencial reduzido da contribuição de superfície.

A Figura 3.12 indica que os valores deduzidos de T_f diminuem com o aumento do campo aplicado de forma aproximadamente linear. Isto mostra que a energia $k_B T_f$, que está intimamente relacionada com as interações de supertroca

as quais prendem os spins interagentes na camada superficial, é menor para campos aplicados maiores.

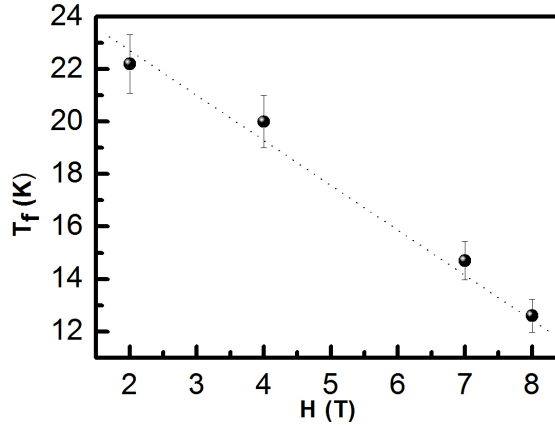


Figura 3.12: Temperatura de congelamento em função do campo aplicado. As linhas pontilhadas são guias para os olhos.

Isto está em muito bom acordo com os campos menores de exchange bias encontrados para maiores campos de congelamento e a observação do alinhamento progressivo dos spins da superfície ao longo do núcleo. Isto portanto sugere um balanço delicado entre a interação de troca e a anisotropia local na interface núcleo-superfície.

3.6 Conclusão

Nós mostramos aqui que após um resfriamento em presença de um campo externo, os ciclos de histerese dos nanocolóides magnéticos apresentam um campo de exchange bias negativo. Este depende da intensidade do campo de resfriamento. Isso é associado ao acoplamento de troca entre os spins do núcleo ordenado ferrimagnético e spins da camada desordenada. A dependência térmica da magnetização é bem explicada, pela soma de duas contribuições. A altas temperaturas esta é dominada pela variação do núcleo modificada devido aos efeitos de tamanho finito. A contribuição para temperaturas mais baixas reflete o congelamento de spins da

superfície em uma estrutura desordenada do tipo vidro de spins. Esta é bem descrita por um decaimento exponencial a uma temperatura de congelamento T_f , que diminui com o aumento do campo aplicado.

Referências Bibliográficas

- [1] E. C. Sousa, H. R. Rechenberg, J. Depeyrot, J. A. Gomes, R. Aquino, F. A. Tourinho, V. Dupuis, and R. Perzynski. In-field mossbauer study of disordered surface spins in core/shell ferrite nanoparticles. *J. Applied of Physics*, in press 2009. [48](#), [55](#), [56](#), [58](#)
- [2] R. Aquino, J. Depeyrot, M. H. Sousa, F. A. Tourinho, E. Dubois, and R. Perzynski. Magnetization temperature dependence and freezing of surface spins in magnetic fluids based on ferrite nanoparticles. *Phys. Rev. B*, 72(18):184435, Nov 2005. [42](#), [44](#), [49](#), [55](#), [56](#), [57](#), [67](#)
- [3] L. Néel. Ann. geophys. *C. N. R. S ; C. R. Acad. Sci.*, 5(99), 1949. [33](#), [49](#)
- [4] W. Wernsdorfer, E. Bonet Orozco, K. Hasselbach, A. Benoit, B. Barbara, N. Demoncy, A. Loiseau, H. Pascard, and D. Mailly. Experimental evidence of the néel-brown model of magnetization reversal. *Phys. Rev. Lett.*, 78(9):1791–1794, Mar 1997. [49](#)
- [5] Magnétisme. *Sous la Direction d'Eienne du Trémolet de Lacheisserire*. Collection Grenoble Sciences, Grenoble. [50](#)
- [6] J.L. Dormann. Le phénomène de superparamagnétisme. *Revue de Physique Appliquée*, 16:275–301, Jun 1981. [51](#)

- [7] J.-C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, and J. Servais. Magnetic transient birefringence of ferrofluids : particle size determination. *J. Physique (France)*, 1987. [34](#), [52](#)
- [8] E. C. Sousa, M. H. Sousa, G. F. Goya, H. R. Rechenberg, M. C. F. L. Lara, F. A. Tourinho, and J. Depeyrot. Enhanced surface anisotropy evidenced by Mössbauer spectroscopy in nickel ferrite nanoparticles. 272, may 2004. [54](#)
- [9] D. A. Bloss. *Crystallography and Crystal Chemistry -an Introduction*. Rinehart and Winston, New York. [54](#)
- [10] R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. McNiff, Jr., and S. Foner. Surface spin disorder in $nife_2o_4$ nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, 77(2):394–397, Jul 1996. [54](#), [55](#), [58](#)
- [11] W. Wernsdorfer, K. Hasselbach, A. Benoit, B. Barbara, B. Doudin, J. Meier, J.-Ph. Ansermet, and D. Maily. Measurements of magnetization switching in individual nickel nanowires. *Phys. Rev. B*, 55(17):11552–11559, May 1997. [54](#)
- [12] Yu. L. Raikher and R. Perzynski. From finite-size and surface effects to glassy behaviour in ferrimagnetic nanoparticles. In *Effect of Surface Anisotropy on the Magnetic Resonance Properties of Nanosize Ferrparticles*, pages 141–182. [54](#)
- [13] B.D. Cullity. *Introduction to Magnetic Materials*. Addison Wesley Publishing Company, Philippines. [31](#), [55](#)
- [14] J. M. D. Coey. Noncollinear spin arrangement in ultrafine ferrimagnetic crystallites. *Phys. Rev. Lett.*, 27(17):1140–1142, Oct 1971. [55](#)
- [15] A. E. Berkowitz, J. A. Lahut, I. S. Jacobs, Lionel M. Levinson, and D. W. Forester. Spin pinning at ferrite-organic interfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 34(10):594–597, Mar 1975. [55](#)

- [16] D. Lin, A. C. Nunes, C. F. Majkrzak, and A. E. Berkowitz. Polarized neutron study of the magnetization density distribution within a CoFe_2O_4 colloidal particle ii. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 145(3):343 – 348, 1995. [55](#)
- [17] P. V. Hendriksen, S. Linderøth, and P.-A. Lindgård. Finite-size modifications of the magnetic properties of clusters. *Phys. Rev. B*, 48(10):7259–7273, Sep 1993. [57](#)
- [18] J. P. Chen, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, G. C. Hadjipanayis, E. Devlin, and A. Kostikas. Size-dependent magnetic properties of MnFe_2O_4 fine particles synthesized by coprecipitation. *Phys. Rev. B*, 54(13):9288–9296, Oct 1996. [57](#)
- [19] T N Shendruk, R D Desautels, B W Southern, and J van Lierop. The effect of surface spin disorder on the magnetism of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticle dispersions. *Nanotechnology*, 18(45):455704 (6pp), 2007. [57](#)
- [20] M. Noguès H. Kachkachi, A. Ezzir and E. Tronc. Surface effects in nanoparticles: application to maghemite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. *Eur. Phys. J. B*, 14:158–163, 2000. [57](#)
- [21] M. Hennion R. Perzynski F. Gazeau, E. Dubois and Yu. L. Raiker. Quasi-elastic neutron scattering on $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles. *Europhys. Lett.*, 40(5):575–580, 1997. [58](#)
- [22] H. R. Rechenberg, E. C. Sousa, J. Depeyrot, M. H. Sousa, R. Aquino, F. A. Tourinho, and R. Perzynski. Surface spin disorder in nickel ferrite nanomagnets studied by in-field Mössbauer spectroscopy. *Hyperfine Interactions*, 184:9–14, June 2008. [58](#), [66](#)
- [23] Xavier Batlle and Amilcar Labarta. Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 35(6):R15–R42. [61](#), [63](#)

- [24] A Weller, D. & Moser. Thermal effect limits in ultrahigh-density magnetic recording. 35:4423–4439, jul 1999. [61](#)
- [25] Ivan K. Sculler J. Nogués. Exchange bias. 192:203–232, jul 1999. [61](#)
- [26] C.P. Bean W. H. Meiklejohn. New magnetic anisotropy. *Phys. Rev.*, 102(5):1413, jun 1956. [61](#), [62](#)
- [27] W. H. Meiklejohn and C. P. Bean. New magnetic anisotropy. *Phys. Rev.*, 105(3):904–913, Feb 1957. [62](#)
- [28] E. Eftaxias, M. Vasilakaki, and K. N. Trohidou. a Monte Carlo Study of the Exchange Bias Effects in Magnetic Nanoparticles with Ferromagnetic Core/antiferromagnetic Shell Morphology. *Modern Physics Letters B*, 21:1169–1177, 2007. [62](#)
- [29] A. E. Berkowitz and Kentaro Takano. Exchange anisotropy, a review. *J. Magn. Magn. Mat.*, 1999. [62](#)
- [30] J. Nogués, V. Skumryev, J. Sort, S. Stoyanov, and D. Givord. Shell-driven magnetic stability in core-shell nanoparticles. *Physical Review Letters*, 97(15):157203, 2006. [62](#)
- [31] R L Stamps. Mechanisms for exchange bias. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 33(23):R247–R268, 2000. [63](#)
- [32] German Salazar Alvarez, Jordi Sort, Santiago Surinach, M. Dolors Baro, and Josep Nogues. Synthesis and size-dependent exchange bias in inverted core/shell mno|mn3o4 nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 129(29):9102–9108, 2007. [63](#)
- [33] Amilcar Labarta, Xavier Batlle, and Oscar Iglesias. From finite-size and surface effects to glassy behaviour in ferrimagnetic nanoparticles. In *Surface Effects in Magnetic Nanoparticles*, pages 105–137. [64](#)

- [34] M. Vasilakaki and K. N. Trohidou. Numerical study of the exchange-bias effect in nanoparticles with ferromagnetic core/ferrimagnetic disordered shell morphology. *Physical Review B*, 79(14):144402, April 2009. [65](#)

Conclusão Geral

O esquema de síntese apresentado neste trabalho foi baseado em nanocolóides magnéticos à base de nanopartículas de ferrita de Manganês. Percebemos a partir do esquema de síntese utilizado, que é possível se obter partículas de tamanho da ordem de 3,0 nm, isso graças ao meio de síntese utilizado. Ainda, a partir das técnicas de difração de Raios-X e Microscopia eletrônica foi possível estudar a estrutura cristalina, o tamanho médio e a polidispersão em tamanho da amostra. Neste caso confirmamos a estrutura cristalina do tipo espinélio, a forma aproximadamente esférica das partículas, bem como determinar os parâmetros: diâmetro cristalino, obtido a partir da fórmula de Sherrer (d_{RX}), o diâmetro característico (d_0) e o índice de polidispersão S_d das nanopartículas estudadas aqui.

A análise dos resultados das dosagens químicas dos íons metálicos, utilizando um modelo de composição do tipo “núcleo-superfície”, com um núcleo de ferrita de manganês envolvido por uma casca esférica de maguemita, permitiu determinar a fração volumétrica em material magnético ϕ da amostra. Esse modelo que leva em conta o enriquecimento em ferro produzido pelo tratamento de superfície induz, no caso da amostra estudada neste trabalho, uma fração de maguemita da ordem de 56% do volume total da partícula.

Em seguida observamos claramente que as propriedades magnéticas das nanopartículas são extremamente dependentes dos efeitos de confinamento destes materiais. À temperatura ambiente e em regime diluído, as nanopartículas que compõe o fluido magnético em estudo, apresentam propriedades magnéticas

características de um monodomínio. Os resultados das medidas estáticas de magnetização à temperatura ambiente, mostram que o comportamento magnético dos nanocolóides magnéticos é bem descrito utilizando o modelo de Langevin que permite também ter acesso aos parâmetros da distribuição de tamanhos.

Verificamos, por um lado, que após um processo de resfriamento em presença de um campo externo, os ciclos de histerese dos nanocolóides magnéticos apresentam um campo de exchange bias negativo que depende da intensidade do campo de resfriamento. Esse campo de troca é associado ao acoplamento de troca entre os spins do núcleo ordenado ferrimagnético e spins da camada superficial desordenada. Por outro lado, as medidas de magnetização mostram que o comportamento dinâmico das nanopartículas investigadas ressalta combinação de efeitos de tamanho finito e interface.

A dependência térmica da magnetização segue um modelo que considera a soma de duas contribuições. A altas temperaturas a região é dominada pela variação da contribuição do núcleo ordenado, modificada devido aos efeitos de tamanho finito (lei de Bloch Efetiva).

A temperaturas baixas, uma contribuição adicional é observada e associada aos spins de superfície, mal alinhado com os spins do núcleo, que congelam em uma estrutura desordenada do tipo vidro de spins. Essa contribuição varia exponencialmente e permite determinar uma temperatura de congelamento que diminui com o campo aplicado, em bom acordo com um alinhamento progressivo dos spins da superfície ao longo do campo.

A análise combinada dos resultados indica que os spins da superfície são ancorados de forma desordenada e mal correlacionados com os spins do núcleo. Entretanto, este ancoramento é fraco e os spins de superfície perturbam a dinâmica do momento magnético associado ao núcleo, ao flutuarem em altas temperaturas tanto quanto ao sofrerem um processo de congelamento em baixas temperaturas.