



Universidade de Brasília

Instituto de Física

Anisotropia de nanopartículas bimagnéticas à base de ferrita de cobalto: um estudo do comportamento térmico da coercividade e irreversibilidade

Maurício de Lima Scarpati

Brasília, Distrito Federal

2024

Maurício de Lima Scarpati

Anisotropia de nanopartículas bimagnéticas à base de ferrite de cobalto: um estudo do comportamento térmico da coercividade e irreversibilidade

Dissertação submetida ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Física.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Jérôme Depeyrot
Prof. Dr. Geraldo José da Silva
Prof. Dr. Rafael Cabreira Gomes
Profa. Dra. Luana Cristina Wouk

PRESIDENTE - IF - UnB
MEMBRO - IF - UnB
MEMBRO - UFSC
SUPLENTE - IF - UnB

Brasília, Distrito Federal

2024

Agradecimentos

Em primeiro lugar eu gostaria de agradecer à minha família, meus pais Marco e Andréa por terem me dado todo o suporte financeiro e emocional que eles poderiam desde de o dia do meu nascimento até hoje, principalmente durante os momentos mais críticos e desafiadores da minha jornada acadêmica. À minha companheira Stéfanie, que me acompanhou durante os momentos mais desafiadores ou afortunados da minha formação acadêmica na pós-graduação, organizando e dividindo atividades de maneira flexível, me acalmando, incentivando e oferecendo suporte quando eu me aproximava dos momentos nos quais tive sobrecarga. Agradeço de coração também por terem me auxiliado tanto no pós-operatório da minha mão direita.

Ao meu orientador, Jérôme Depeyrot, que me recebeu calorosamente no mestrado do programa de pós-graduação, me orientando, oferecendo oportunidades de trabalhos no ambiente acadêmico e auxiliando no direcionamento das atividades desde de os tempos de Iniciação Científica até o processo de conclusão desta etapa que agora se encerra. Todo esse processo foi muito importante para minha vida e formação como sujeito e acadêmico.

Ao Guilherme, que me acompanhou durante todo o mestrado e me ensinou muito do que eu sei hoje, desde a iniciação científica, me incentivando e auxiliando mesmo em momentos de dificuldade. Agradeço por ter me ajudado a operar os dados das amostras, por ter auxiliado em vários momentos do trabalho desatando nós, e por ser um grande parceiro, principalmente nos momentos de aperto.

À Universidade de Brasília e ao Instituto de Física pela entrada no programa de pós-graduação, proporcionando a continuidade dos meus estudos e formação, e por me proporcionar experiências acadêmicas que só uma universidade pública pode proporcionar.

Por fim, agradeço à CAPES e seu programa de bolsas da pós-graduação, que permitiu tornar este trabalho realidade, através do suporte financeiro proporcionado; e ao Governo Federal por ter corrigido o valor das bolsas, que estavam defasadas em pelo menos oito anos.

Resumo

Este trabalho foi desenvolvido a fim de estudar propriedades magnéticas de nanopartículas magnéticas do tipo core-shell de ferrita de cobalto cobertas por camada de maghemita, a partir da abordagem de três modelos teóricos, comparando-os com dados experimentais medidos por meio da magnetização DC por equipamentos PPMS-VSM e SQUID. Foram eles: a magnetização de superfície no modelo adicional de Bloch, a constante de anisotropia magnética obtida por campo de coercividade composto, pela lei de aproximação a saturação e pelo campo de irreversibilidade, e por fim a susceptibilidade magnética obtida pela lei de aproximação à saturação. Os dados comparados foram vistos na perspectiva da dependência da temperatura do sistema e do diâmetro médio de cada amostra. A análise realizada a respeito dos dados obtidos e comparados revelam contribuições de superfície. O objetivo central visado foi estudar os efeitos de superfície que estes sistemas podem apresentar, nos contextos observados. As medidas obtidas e os métodos de comparação corroboram a proposta que os efeitos de superfície são mais observáveis em regimes de baixa temperatura e em nanopartículas menores.

Palavras-chaves: Nanopartículas magnéticas. Anisotropia magnética. Ferrita de cobalto. Irreversibilidade. Efeitos de superfície. Vidro de spin.

Abstract

This work was developed to study the magnetic properties of cobalt ferrite core-shell magnetic nanoparticles covered by a maghemite layer, based on the approach of three theoretical models, comparing them with experimental data measured by means of DC magnetization by PPMS-VSM e SQUID. These were: the surface magnetization in addition to Bloch's model, the magnetic anisotropy constant obtained by a compound coercive field, by the law to approach to saturation and by the closure field, and finally the magnetic susceptibility obtained by the law of approach to saturation. The compared data were viewed from the perspective of the dependence on the temperature of the system and the average diameter of each sample. The analysis performed on the obtained and compared data reveals surface contributions. The main objective was to study the surface effects that these systems may present, in the observed contexts. The obtained measurements and the comparison methods corroborate the propouse that the surface effects are more observable in low temperature regimes and in nanoparticles with smaller diameters.

Keywords: Magnetic nanoparticles. Magnetic anisotropy. Cobalt ferrite. Irreversibility. Surface effects. Spin glass like.

Sumário

Introdução	1
1 Materiais	5
1.1 Sistema coloidal	5
1.2 Estrutura cristalina	7
1.3 Síntese	9
1.4 Caracterização	10
1.4.1 Espectrometria de absorção atômica e o modelo core-shell	12
1.4.2 Microscopia eletrônica de transmissão	14
1.4.3 Resumo das informações de caracterização das amostras	16
1.5 Técnicas de magnetometria	16
1.5.1 VSM-PPMS	16
1.5.2 SQUID	18
2 Propriedades magnéticas da matéria	20
2.1 Ordenamento magnético das nanopartículas	26
2.1.1 Ferrimagnetismo	26
2.1.2 Anisotropia magnética	27
2.1.3 Modelo de Stoner-Wohlfarth	29
2.1.4 Superparamagnetismo	33
2.1.5 Efeitos de superfície	37
3 Modelos de análise magnética	41
3.1 Magnetização em alto campo	41
3.2 Lei de aproximação à saturação	41
3.3 Campo de irreversibilidade	44

3.4	Modelo de campo de coercividade	46
3.5	Curva de anisotropia magnética	49
4	Resultados e discussão	50
4.1	Curvas de magnetização por temperatura	50
4.2	Curvas de anisotropia magnética	53
4.3	Progressão da susceptibilidade magnética	56
4.4	Comparação dos métodos	57
	Conclusão e perspectivas futuras	61

Lista de Figuras

1.1	Ilustração da estrutura cristalina da ferrita, com ênfase na distribuição de íons das subredes, retirado de [19].	8
1.2	Etapas do processo de síntese química de nanopartículas magnéticas: coprecipitação, acidificação, tratamento de superfície e peptização retirada de [24].	10
1.3	Difratogramas das amostras Co35 e Co47, adaptados de [25].	11
1.4	Difratograma da amostra Co6 com o respectivo padrão comparativo esperado em escala bulk, adaptado de [24].	12
1.5	Imagens micrográficas da amostra Co35 adaptadas de [25].	15
1.6	Imagens micrográficas da amostra Co47 adaptadas de [25].	15
1.7	Imagens micrográficas da amostra Co6 retiradas de [24].	16
1.8	Histogramas obtido por contagem de partículas de imagens micrográficas das amostras Co35, Co47 e Co6, com ajuste realizado pela curva log-normal, adaptadas de [31] e [25].	16
1.9	Ilustração do esquema de componentes do equipamento típico de medida de VSM adaptada de [32].	17
1.10	Ilustração do funcionamento do SQUID, adaptada de [34]	19
2.1	Ilustrações das paredes de Bloch (A) e Néel (B) contendo as suas respectivas variedades de orientações dos spins intermediários entre dois domínios magnéticos, opostos entre si. As setas contínuas vermelhas representam os spins dos elétrons e as setas segmentadas em azul representam os vetores de rotação dos spins. Figura adaptada de [36].	23
2.2	Magnetização de saturação em função da temperatura segundo a lei de Bloch	24

2.3	Ilustrações das principais formas de magnetismo da matéria, contendo o paramagnetismo, o ferromagnetismo, o antiferromagnetismo e o ferrimagnetismo.	27
2.4	Ilustração de vetores de uma partícula exposta a campo externo com anisotropia uniaxial representada pelo esferoide de Stoner-Wohlfarth retirada de [24].	30
2.5	Ilustração dos mínimos da barreira de anisotropia (A) das três configurações da energia magnética de uma partícula do modelo de Stoner-Wohlfarth (B,C e D) com marcação da orientação da partícula (ponto em vermelho) no gráfico, o eixo de anisotropia e os vetores correspondentes de momento dipolar e campo magnético em detalhe.	31
2.6	Curva de histerese da amostra Co47 e curva virgem na temperatura de 2K com ênfase nas magnetizações de remanência, saturação e no campo de coercividade.	33
2.7	Susceptibilidade magnética de agrupamentos de vidro de spin em função da temperatura.	39
3.1	Lei de aproximação à saturação aplicada sobre a curva virgem da magnetização da amostra Co47 na temperatura de 2 K.	43
3.2	Rotação do momento magnético de uma nanopartícula realizada por campo magnético paralelo ao seu eixo de anisotropia.	44
3.3	Curvas de magnetização medida (em preto), da fração bloqueada (em azul) e da fração superparamagnética (em vermelho) com indicações de campos de coercividade correspondentes no eixo horizontal e de magnetização remanente no eixo vertical.	48
4.1	Medidas de magnetização de nanopartículas da mostra Co35 em alto campo (pontos em vermelho); aplicação da lei de Bloch em alta temperatura (curva contínua).	51
4.2	Medidas de magnetização de nanopartículas da amostra Co47 em alto campo (pontos em preto); aplicação da lei de Bloch em alta temperatura (curva contínua).	51

4.3	Medidas de magnetização de nanopartículas da amostra Co6 em alto campo (pontos em azul); aplicação da lei de Bloch em alta temperatura (curva contínua).	52
4.4	Diferenças relativas da magnetização em alto campo (pontos em diversas cores) e regressões exponenciais correspondentes (linhas contínuas).	53
4.5	Curvas de constante de anisotropia magnética calculada a partir da LAS (triângulos vermelhos), do campo de irreversibilidade (losangos alaranjados) e obtida pelo ajuste do modelo do campo de coercividade (curva em cinza) da amostra Co35.	54
4.6	Curvas de constante de anisotropia magnética calculada a partir da LAS (triângulos pretos), do campo de irreversibilidade (losangos amarelos) e obtida pelo ajuste do modelo do campo de coercividade (curva em cinza) da amostra Co47.	54
4.7	Curvas de constante de anisotropia magnética calculada a partir da LAS (triângulos azuis), do campo de irreversibilidade (losangos verdes) e obtida pelo ajuste do modelo do campo de coercividade (curva em cinza) da amostra Co6.	55
4.8	Diferenças relativas da densidade de anisotropia magnética em relação ao determinado via ajuste do modelo de campo de coercividade (pontos em diversas cores) e regressões de decaimento exponencial (linhas contínuas).	56
4.9	Susceptibilidade magnética das amostras Co35 e Co47 em função da temperatura(em preto).	57
4.10	Medidas de magnetização de saturação das amostras SHA10 (pontos azuis) e SHA20 (pontos vermelhos) em função da temperatura. As curvas contínuas em azul e vermelho correspondem ao ajuste da lei de Bloch sobre as medidas correspondentes, retiradas de [56].	59
4.11	Valores da constante de anisotropia efetiva obtidos por métodos variados das amostras SHA10 (a) e SHA20 (b). As linhas contínuas representam a grandeza calculada com distribuição de tamanho (sd), enquanto as pontilhadas, sem a distribuição, retirados de [56].	59

Lista de Tabelas

1.1	Parâmetros de rede calculados pela lei de Bragg e diâmetros calculados pela lei de Scherrer de cada amostra retiradas de [24],[25].	12
1.2	Dados de concentrações e frações volumétricas obtidas pela AAS, retiradas de [24, 25].	14
1.3	Diâmetros médios e índices de polidispersão das amostras determinadas via formação de imagem de micrografia retiradas de [24, 25].	16
1.4	Dados resumidos de caracterização das amostras pelas técnicas de XRD, AAS e TEM retiradas de [24, 25].	17
3.1	Dados do diâmetro médio, do índice de polidispersão, da extrapolação da densidade de anisotropia magnética, da potência de correlação obtidas por ajuste do campo de coercividade e da razão da magnetização de remanência pela de saturação das amostras analisadas retiradas de [54] e [25].	49
4.1	Dados de extrapolação da magnetização de saturação, da amplitude relativa e da temperatura característica de decaimento.	52
4.2	Dados de decaimento exponencial de frações parciais de densidade anisotrópica.	55

Introdução

A nanotecnologia tem se tornado um aquecido ambiente de pesquisa por demonstrar grande abrangência nas mais diversas formas de inovação. Esta área abrange materiais que são definidos como nanoestruturados por possuírem pelo menos uma de suas dimensões na escala entre um a cem nanômetros ($1 \sim 100 \times 10^{-9} m$), sendo eles os filmes finos ($2D$), nanobarras ($1D$) e as nanopartículas ($0D$) [1],[2]. Tal peculiaridade resulta em propriedades distintas quando comparados aos equivalentes em escalas diferentes, como grande condutividade térmica [3] e elétrica [4], maior resistência mecânica, efeitos magnéticos restritos à redução de escala, alteração no espectro óptico[5], compatibilidade com tecidos orgânicos por meio da cobertura de polímeros [6], sendo interessantes para medicina, agricultura, eletrônica, indústria têxtil, entre outras áreas de conhecimento e atividades econômicas. As nanopartículas formam um grupo de nanomateriais que possuem suas três dimensões em escala reduzida, podendo ser compostas das mais variadas combinações de elementos químicos e moléculas, podendo ser orgânicas ou metais como ouro, prata e zinco. Quando sua composição possui metais de transição como ferro ou níquel, podem apresentar propriedades magnéticas, sendo assim classificadas como nanopartículas magnéticas. Se forem postas em dispersão coloidal estável, formam o material conhecido como ferrofluido, que foi inicialmente projetado por Steve Papell nos anos 60 quando trabalhava para a NASA com o fim de desenvolver uma forma de manejo de combustível espacial em ambientes de baixa gravidade aparente [7], através do controle por campos magnéticos externos. Com o passar das últimas décadas a aplicação tecnológica das nanopartículas magnéticas se expandiu e se tornou uma estratégia promissora para as mais diversas funcionalidades médicas, por meio de sua adaptação para novas técnicas como: drug delivery, com o interesse de amenizar efeitos adversos de fármacos sobre o organismo humano; formação de imagem por partículas magnéticas (MPI), para localização de hemorragias e neoplasias [6]; e, envolvendo mais as características magnéticas das nanopartículas, a terapia de

hipertermia magnética para tratamento de neoplasias malignas [8], sendo ainda possível conferir simultaneamente mais de uma técnica através da multifuncionalização da nanopartícula, surgindo assim nanopartículas magnéticas do tipo Janus e core-shell. Avanços nas áreas experimental e teórica são interessantes para oferecer um melhor domínio das várias técnicas desenvolvidas, por meio de uma maior compreensão a respeito do comportamento dos materiais aplicados nas mais diversas condições e composições possíveis. Por exemplo, a sensibilidade das nanopartículas magnéticas a campos externos é influenciada pelos metais selecionados na sua composição durante a síntese, havendo também influência sobre a “resistência” na reorientação de seus momentos magnéticos, que varia com a temperatura, como será explicado mais a frente.

A correta determinação das propriedades deste tipo de material, como a anisotropia magnética e a magnetização de saturação, é um ponto estratégico para se oferecer maior eficiência nos procedimentos realizados, por exemplo no caso da hipertermia magnética. Nesta técnica utilizada na área médica e tecnológica as partículas são submetidas a campos magnéticos alternados (AC) com frequência de centenas a milhares de vezes por segundo, e na alternância de orientação convertem energia magnética fornecida por interação com campo externo em energia térmica em função das perdas energéticas, que podem ser quantificadas pela área do ciclo de histerese alternada [9]. Como será apresentado mais a frente na seção própria, o ciclo de histerese é intrinsecamente dependente da altura da barreira de anisotropia magnética das nanopartículas, portanto esta grandeza é um fator determinante na eficiência da capacidade de conversão de energia magnética em térmica, sendo dependente também do torque magnético realizado pelo campo externo alternado e da frequência de sua oscilação [9]. Por mais que só se tenha confirmação da segurança biológica para partículas esféricas de óxido de ferro em experimentos *in vivo* [10], os resultados experimentais obtidos com nanopartículas com cobalto na composição evidenciam uma capacidade de conversão maior, sendo por este motivo, um metal mais eficiente para este processo [11],[12]. Além disso, ao se inserir na corrente sanguínea de um ser humano, nanopartículas ultrapequenas possuem menores chances de serem encontradas pelo sistema imunológico, levando a um maior tempo de circulação, e por consequência, maior chance de rastreamento de células cancerosas, e também um menor risco de aglomeração, o que reduz a chance de provocar oclusões em vasos sanguíneos [12], vantagens conferidas pela redução de tamanho.

Uma outra aplicação que se tornou bastante popular desde o Século XX para as ferritas é o seu uso para a criação de ímãs permanentes [13],[14]. Quando ímãs são magnetizados, surge o armazenamento de energia magnetostática a partir do surgimento de um campo magnético em todo o espaço (interno e externo ao objeto magnetizado) vindo do próprio do ímã, gerado pelo alinhamento interno de seus momentos dipolares. Antes da aplicação da anisotropia magnetocristalina nesta área, a energia magnética era preservada baseando-se em anisotropia de forma, na qual a orientação da magnetização depende da geometria do objeto. A capacidade de armazenamento de energia por unidade de volume é estabelecida pela integral [15]

$$u_{mag} = \frac{1}{V} \int \vec{B} \cdot \vec{H} dV \quad (1)$$

sendo V o volume do material, \vec{B} é a indução magnética e \vec{H} a indução magnética, ou campo magnético. A densidade acima descrita também recebe a notação no caso dos ímãs como o produto maximizado $(BH)_{MAX}$ [13],[14]. No caso dos ímãs anisotrópicos, a densidade de energia magnética é linearmente proporcional à densidade de anisotropia, e não era muito elevada para a de forma (entre 40 a 80kJ/m³), porém no caso da magnetocristalina, a energia armazenada se torna muito maior (em torno de 460kJ/m³) [13], principalmente quando o ímã é composto por metais de terras raras [13],[14]. A anisotropia e a magnetização de saturação neste caso são grandezas que determinam a capacidade de armazenamento de energia magnética de um ímã, assim como a dureza de se realizar o processo de magnetização e dependem de sua composição química para serem estabelecidos [13]. O aprimoramento destes efeitos oferecidos pelas ferritas com a ampliação dessas propriedades torna seu uso mais vantajoso.

Foi reportada a detecção de efeitos não completamente explorados a respeito das nanopartículas magnéticas [16], que geram diferenças comportamentais em comparação com o previsto por modelos mais apropriados para abordar este tipo de sistema. Neste contexto o presente trabalho foi realizado com o objetivo geral de investigar e compreender melhor como se modificam as propriedades magnéticas de nanopartículas magnéticas compostas de ferrita de cobalto cobertas por uma camada de maghemita polidispersas em solução líquida em função da variação do tamanho e da temperatura. E como objetivos específicos definimos:

- Comparar modelagens para o comportamento térmico da anisotropia magnética e da magnetização de saturação;
- Analisar os efeitos de superfície que afetam os sistemas desta classe de materiais;
- Verificar as correlações entre a dimensão das amostras com as grandezas físicas envolvidas;
- Comparar os resultados experimentais com os disponíveis em outros estudos.

No primeiro capítulo é feita uma introdução a respeito do que é um ferrofluido, suas condições de estabilidade, suas principais características químicas e a estrutura cristalina das ferritas. Em seguida é apresentada a trilha de síntese química escolhida para as amostras, contendo cada uma das três etapas e quais escolhas interferem no resultado final em relação à morfologia das amostra. Por um detalhamento das técnicas de caracterização aplicadas, seus respectivos resultados e as de magnetometria empregadas.

No segundo capítulo é feita a descrição física do magnetismo da matéria com progressão teórica, com ênfase na apresentação do antiferromagnetismo de Néel e do ferrimagnetismo, que rege o comportamento das nanopartículas magnéticas baseadas em ferrita. Também é abordado o que é e como surge a anisotropia magnética; qual é o modelo físico que melhor descreve o sistema com anisotropia em baixa temperatura; suas condições de validade e como o sistema se modifica com energia térmica; e os efeitos de superfície.

No terceiro capítulo são apresentados os métodos experimentais utilizados para a obtenção dos dados, os modelos teóricos empregados no estudo das medidas magnéticas, suas regiões de aplicação e os procedimentos realizados. No quarto encontram-se os resultados obtidos através de cada técnica utilizada na análise do escopo deste trabalho e a discussão a respeito de cada método, comparando-os. No quinto e último capítulo é feita uma avaliação geral dos resultados experimentais obtidos.

Capítulo 1

Materiais

1.1 Sistema coloidal

As amostras selecionadas para este trabalho são ferrofluidos, que consistem de dispersões de nanopartículas magnéticas em meios líquidos. Neste tipo de material as nanopartículas se deslocam via movimento browniano formando uma fase inseparável da solução onde se encontram, sem se dissolverem decantarem ou agregarem, ou seja, trata-se uma mistura do tipo coloide. Para este tipo de líquido ser estável, é necessário que as condições físico-químicas sejam favoráveis a isto, garantindo que todas as forças atuantes sobre as nanopartículas impeçam a tendência natural de formação de aglomerados ou precipitados. Devido à força gravitacional as partículas tendem a sedimentar no recipiente que contém o ferrofluido, porém a energia térmica por si só já a contrapõe por meio da agitação constante, mantendo a continuidade da dispersão [17]. Para garantir que isso ocorra, a energia térmica e a energia gravitacional precisam ser pelo menos da mesma ordem de grandeza, já que haverá outras forças envolvidas que serão contrabalanceadas e facilitarão esta condição, porém a razão entre as respectivas energias deve ser preferivelmente maior que 1. Para um ferrofluido de diferença de densidade da fase de partículas para o líquido $\Delta\rho$ com volume médio de partícula V em um recipiente de altura L a uma temperatura T tem-se [17]:

$$\frac{E_T}{E_g} = \frac{k_B T}{\Delta\rho g L V} > 1 \quad (1.1)$$

sendo k_B a constante de Boltzmann. O diâmetro médio não deve ser muito maior que o característico, pois quanto maior for, mais efetiva é ação da gravidade, e deste modo maior também é a chance de ocorrer a decantação. Assumindo para cálculo de estimativa uma diferença de densidade de 4000 kg/m^3 para partículas de maghemita [18] em relação a água, uma altura de 5 cm de fluido até o fundo do recipiente, na temperatura ambiente (300 K), o diâmetro característico do efeito gravitacional d_g é de 16 nm , que está dentro da escala das partículas dispersas em um ferrofluido [19].

Os tipos de ferrofluidos mais comuns sintetizados mantêm a estabilidade por meio de mecanismos da superfície das nanopartículas magnéticas: ou usam-se moléculas orgânicas para se manter a repulsão eletrostática e a compatibilidade com a polaridade do meio (ferrofluidos surfactados), ou ocorre o carregamento elétrico da superfície das nanopartículas em meios ácidos ou alcalinos (eletricamente carregados). No uso de moléculas orgânicas para compatibilização de meios apolares, as nanopartículas normalmente são sintetizadas na rota top-down, proposta por Rosensweig [17], ocorrendo a longuíssima moagem do material macroscópico durante semanas, até que seja obtido um pó fino com nanopartículas de diâmetro próximo de 10 nm . Após a moagem adicionam-se compostos orgânicos surfactantes como ácido oleico, dos quais a parte polar é atraída pela superfície das nanopartículas enquanto a parte da cadeia carbônica fica exposta no líquido. Já em meios polares como a água ocorre a cobertura por uma camada dupla de moléculas, na qual a segunda camada a cobre com a parte apolar voltada para o interior da partícula, para que a parte polar do surfactante esteja exposta ao meio [17]. Os eletricamente carregados normalmente são compostos por cristais ferritas de metais divalentes, ou óxidos de ferro, sintetizadas por rota bottom-up por reação química, que será apresentada mais a frente. Para meios ácidos a superfície é carregada positivamente, enquanto o oposto ocorre em meios alcalinos, em função do pH da solução, formando deste modo o sistema de fluido magnético com nanopartículas de camadas carregadas (Electric Double Layered Magnetic Fluid - EDL-MF) [20]. Nos fluidos carregados ocorrem três tipos de interação interpartícula, duas de atração que são a interação dipolar e a interação de Van der Waals-London; e uma de repulsão, que é eletrostática. A interação dipolar ocorre devido a existência de monodomínios de cada nanopartícula devido a redução de tamanho. A força correspondente a esta interação é inversamente proporcional ao cubo da distância entre as partículas, e diretamente proporcional ao produto dos momentos dipolares de cada uma [17],[21]. Com

o tempo, colisões entre partículas ocorrerão, e esta atração não deve ser forte o suficiente para que, na colisão, duas partículas comecem a se aglomerar, pois facilmente isso geraria uma reação em cadeia. Se as partículas possuírem um diâmetro pequeno comparado à distância média entre elas, a interação dipolar magnética será mais fraca, e a energia térmica as afastará após a colisão ocorrer. É possível nestas condições minimizar a tendência atrativa, gerando um diâmetro característico de 7.8 nm para partículas de magnetita, por exemplo [17]. A interação de Van der Waals se faz presente entre partículas eletricamente neutras espontaneamente. Ela é provocada pela interação dipolar de cargas elétricas dos átomos gerada pelas flutuações de natureza quântica nos orbitais eletrônicos [17], sendo deste modo dependente da polarizabilidade elétrica do material. As cargas parciais surgem dos orbitais, assim como as suas opostas nas moléculas das partículas vizinhas por indução, e isto resulta na atração dipolar elétrica entre elas. Em distâncias grandes em comparação com o diâmetro, a energia gerada pela flutuação elétrica é proporcional ao inverso da sexta potência da distância interpartícula e da constante de Hamaker [17]. A interação repulsiva eletrostática é de longo alcance e ocorre por carregamento da superfície das nanopartículas pelos íons dispersos em solução, e esta é a principal responsável por garantir que as forças atrativas não desfaçam o estado coloidal das nanopartículas no ferrofluido [21]. Para se atingir um resultado duradouro é necessário manter a repulsão interpartícula constantemente equilibrada com as interações atrativas, e isto pode ser planejado mantendo-se uma distância constante interpartícula, através do controle da concentração [21]. A grande vantagem em relação a outros tipos de materiais magnéticos é que os ferrofluidos se tornam magnetizados quando expostos a campos externos e mesmo neste estado possuem estabilidade coloidal a temperatura ambiente, sem haver a diferenciação das fases, se os requisitos forem atendidos.

1.2 Estrutura cristalina

As nanopartículas em dispersão nas amostras deste trabalho possuem composição do tipo núcleo-casca (core-shell), compostas por núcleos de ferritas, que são óxidos de ferro e um metal divalente que pode ser zinco, cobre, cobalto, manganês, níquel ou outros metais que privilegiam a eletroneutralidade em suas ligações químicas [22]. A estrutura cristalina das ferritas consiste de uma rede cúbica de face centrada (faced centred cubic structure

- fcc) composta de ânions de oxigênios contendo distribuição de cátions metálicos em seus sítios intersticiais. Na rede fcc há sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B), e a base da rede das ferritas consiste da combinação alternada de oito subredes como presente na Figura 1.1, diferenciadas por duas formas distribuição exclusivas de cátions nos sítios de cada uma delas, formando a estrutura do tipo espinélio, assim denominada por se assemelhar estruturalmente ao mineral espinélio ($MgAl_2O_4$) [22], que possui este mesmo tipo de organização. A priori a estrutura da malha unitária totaliza 64 sítios tetraédricos e 32 octaédricos, porém a disponibilidade de metais da molécula restringe a 24 deles, sendo a ocorrência de 8 em sítios A e 16 em sítios B. Na distribuição de cátions da ferrita normal, o metal divalente se encontra nos sítios A enquanto os íons de ferro se encontram nos B, mas é possível também que ocorra a inversão de distribuição durante o processo de síntese: o metal divalente se encontra no sítio B assim como a metade dos íons de ferro, enquanto a outra metade estará nos A, sendo esta ferrita denominada invertida. Os

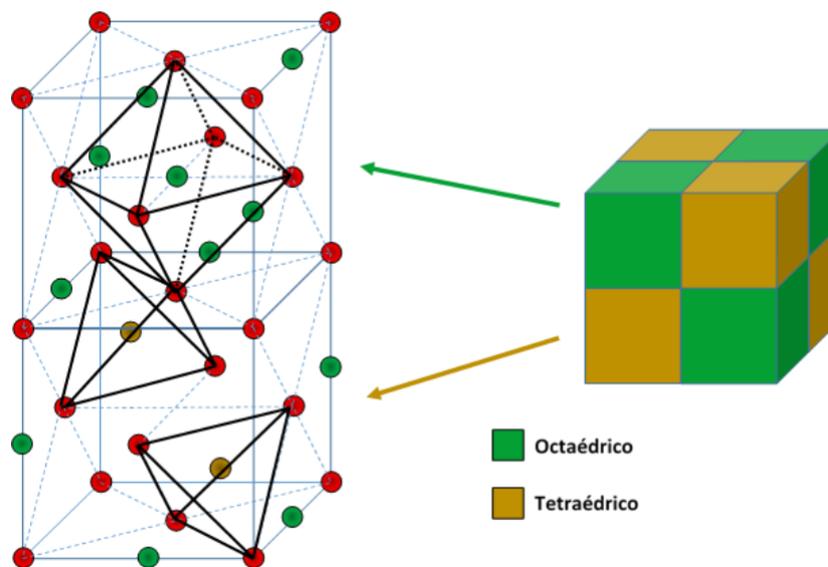


Figura 1.1: Ilustração da estrutura cristalina da ferrita, com ênfase na distribuição de íons das subredes, retirado de [19].

núcleos são cobertos por superfícies de maghemita ($\gamma-Fe_2O_3$), que oferece durabilidade química à nanopartícula em meio ácido, evitando a degradação do núcleo a longo prazo, e possui também propriedade magnética.

1.3 Síntese

As rotas de síntese do tipo bottom-up permitem controlar parâmetros que diferenciam as características finais do material, como a composição bi ou trimetálica, um melhor controle do diâmetro em função dos reagentes escolhidos, o tratamento de superfície, além de facilitar o processo pelo tempo ser reduzido substancialmente (menos de uma semana). Tendo estes interesses, as nanopartículas foram sintetizadas por um processo dividido em três etapas, seguindo a rota do tipo bottom-up descrita por Massart [23]:

Na primeira etapa se realiza o processo de coprecipitação os sais dos metais são dissolvidos em meio ácido, e a quantidade dos sais deve levar em consideração a proporção de dois átomos de ferro para cada um átomo do metal divalente. Em seguida uma base é dissolvida e aquecida até a ebulição, momento no qual se adiciona a solução dos sais metálicos previamente preparada. A reação é mantida sob agitação constante até a formação dos núcleos das nanopartículas por meio da equação estequiométrica



Após isso, elas são postas para resfriamento a temperatura ambiente e decantação auxiliada por um ímã para que sejam separadas do restante da solução.

Na segunda etapa a solução suspensa é trocada e são feitas lavagens nas amostras para redução da alcalinidade promovida pela base remanescente. Em seguida é adicionado ácido nítrico (HNO_3) para a acidificação da solução (2a) deixada em descanso por doze horas, e em seguida se dissolve nitrato férrico ($Fe(NO_3)_3$), para provocar a substituição dos íons do metal divalente das camadas mais externas por de ferro (2b), formando a superfície de maghemita. Após isso as substâncias em solução são retiradas.

Na terceira etapa são realizadas lavagens das nanopartículas com acetona para a retirada dos íons remanescentes das reações anteriores, reduzindo a força iônica (3), e adiciona-se o líquido carreador à solução para formação do ferrofluido como água, processo chamado de peptização.

As amostras utilizadas neste trabalho são do tipo core-shell, contendo núcleos compostos de ferrita de cobalto cobertos por superfície de maghemita ($CoFe_2O_4@γ-Fe_2O_3$), das quais as bases selecionadas em duas amostras (Co35 e Co47) foi amônia (NH_3) [25], e metilamina (CH_3NH_2) para a terceira (Co6) [24]. A superfície da amostra Co6 foi tratada

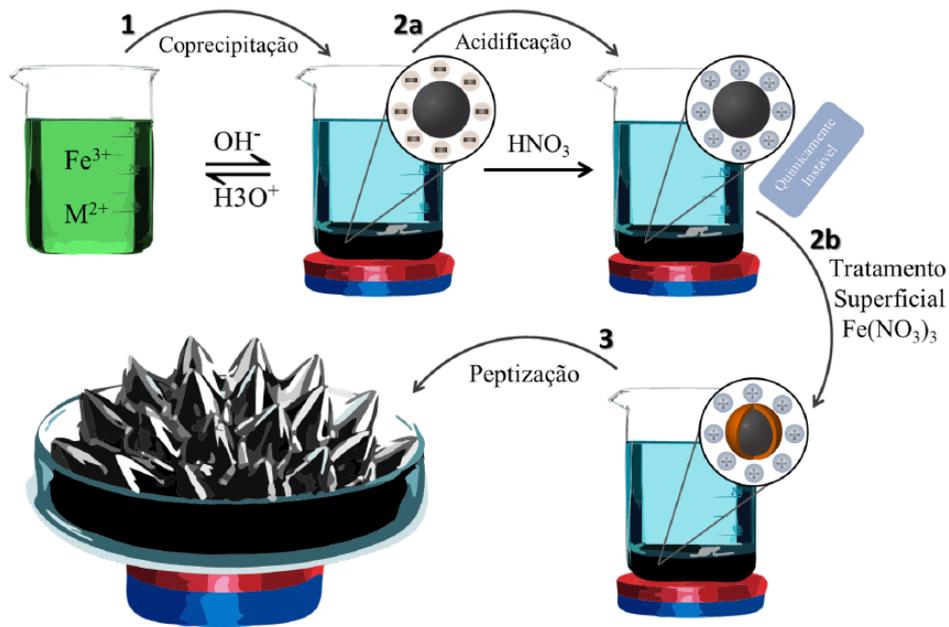


Figura 1.2: Etapas do processo de síntese química de nanopartículas magnéticas: coprecipitação, acidificação, tratamento de superfície e peptização retirada de [24].

com íons de citrato [24] e seu pH foi ajustado para 7.

1.4 Caracterização

Difração de raios X

A técnica de Difração de Raios-X (X Ray Diffraction - XRD) consiste na análise das medidas do conjunto de picos de interferência construtiva de fótons difratados pela amostra sólida moída em pó fino. Quando a diferença de caminho corresponde a um número inteiro de comprimento de onda dos fótons incidentes, ocorre uma interferência construtiva, registrando-se um pico de intensidade naquela configuração de ângulos. A Lei de Bragg é a relação matemática que serve para identificar qual é o tipo de rede cristalina da amostra, correlacionando as distâncias entre os planos das famílias da rede cristalina aos senos dos ângulos dos picos de interferência, intrinsecamente dependentes do comprimento de onda dos fótons incidentes [26]:

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad (1.3)$$

onde λ é o comprimento de onda do fóton incidente, h, k e l são denominados índices de Miller e indicam qual é família de planos (h,k,l) correspondentes a cada pico de inter-

ferência. No caso de redes cúbicas tem-se

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (1.4)$$

sendo a o comprimento do elemento da rede. Sobre o pico de interferência é possível relacionar sua largura à meia altura ao diâmetro das nanopartículas que compõem as amostras via lei de Scherrer, que foi generalizada por Patterson [27],[28] para partículas esféricas:

$$d_{XRD} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (1.5)$$

onde d_{XRD} é o diâmetro médio do cristalito, K é a chamada constante de Scherrer que varia para forma do material e vale 0.9 para partículas esféricas, β é a largura a meia altura do pico e θ é o ângulo de Bragg correspondente ao pico de interferência. Estrategicamente é interessante escolher o pico de maior intensidade do difratograma por oferecer maior largura a meia altura.

Foi realizada a técnica sobre o pó macerado das amostras. Os difratogramas produzidos se encontram nas figuras 1.3 e 1.4. das quais o fóton aplicado foi o da linha $K\alpha$ do

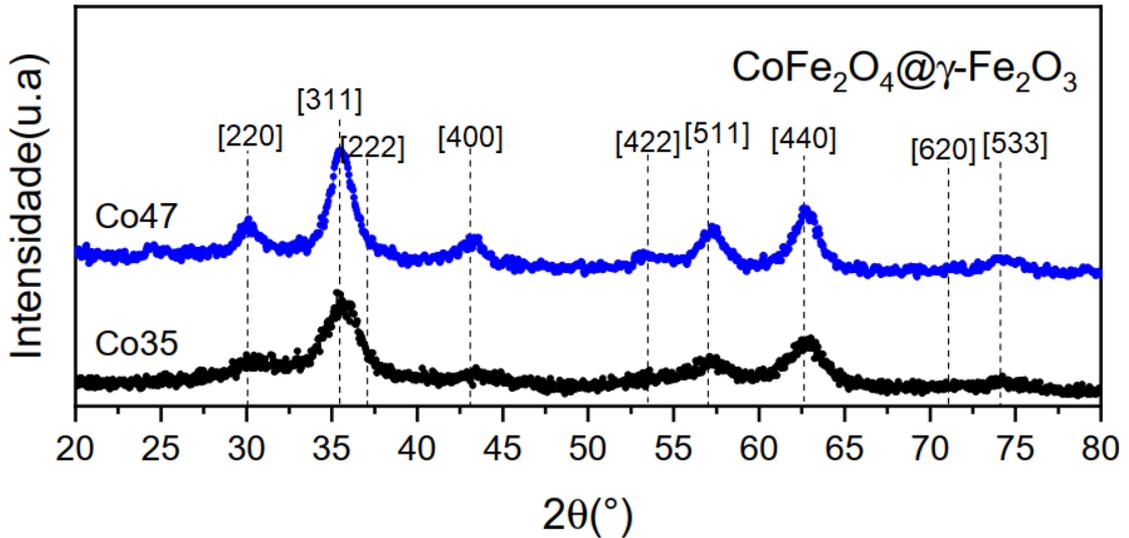


Figura 1.3: Difratogramas das amostras Co35 e Co47, adaptados de [25].

cobre, de comprimento $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$. O perfil dos difratogramas comparados as estruturas cristalinas características que normalmente são formadas pelos reagentes empregados na síntese corresponde a um padrão gerado por uma estrutura cúbica de face centrada, que

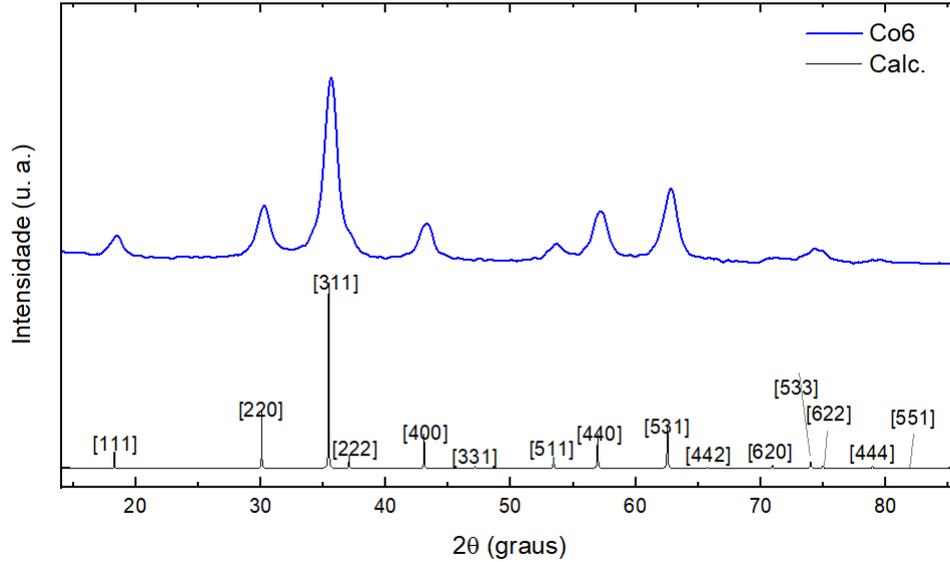


Figura 1.4: Difrátograma da amostra Co6 com o respectivo padrão comparativo esperado em escala bulk, adaptado de [24].

corresponde a rede do tipo espinélio. Pela lei de Bragg foi determinado o comprimento das redes cristalinas de cada amostra, e pela lei de Scherrer foram calculados os seus diâmetros, como consta na Tabela 1.1, a seguir.

Tabela 1.1: Parâmetros de rede calculados pela lei de Bragg e diâmetros calculados pela lei de Scherrer de cada amostra retiradas de [24],[25].

Amostra	$d_{XRD}(\text{nm})$	$\langle a \rangle (\text{Å})$
Co35	3.5	8.34
Co47	4.7	8.35
Co6	7.2	8.38

1.4.1 Espectrometria de absorção atômica e o modelo core-shell

Na espectrometria de absorção atômica (*Atomic Absorption Spectroscopy - AAS*) é analisada a proporção de íons de cada átomo através do espectro de absorção das amostras ionizadas. Faz-se a separação dos átomos no estado fundamental por meio da queima do material. Em seguida incidem-se fótons com energia correspondente a excitação quântica da camada de valência de cada átomo da composição da amostra, e mede-se a intensidade de fótons que passaram pelo gás e não foram absorvidos. Durante a incidência os elétrons dos átomos recebem os fótons específicos para sua excitação e os reemitem em seguida, causando uma redução na intensidade luminosa do feixe incidente. Deste modo se estabelece a correlação entre a absorvância e a concentração de cada elemento químico

da amostra. A absorvância depende da absorção molar de cada elemento químico, da concentração e do comprimento do caminho onde a absorção ocorre. É necessária uma curva de calibração para estabelecer a absorvância em função da concentração para que esta seja comparada com a da amostra, e assim obtêm-se as frações volumétricas de cada elemento químico.

Esta técnica é particularmente importante para se determinar a espessura da camada de maghemita das nanopartículas, baseado na concentração de cada íon metálico. Partamos da ideia de que a fração volumétrica total das amostras ϕ_p é igual a soma do volume do núcleo e da casca (ϕ_c e ϕ_s). Para calcular as frações separadas, considera-se que os íons do metal divalente $[M^{2+}]$ se encontrarão exclusivamente no núcleo, levando sua concentração a indicar a sua respectiva fração, multiplicando-a pelo seu volume molar. Por outro lado haverá parcelas de íons de ferro $[Fe^{3+}]$ tanto no núcleo quanto na casca, e como a proporção da ferrita do núcleo é de dois átomos de ferro para um do metal divalente, a fração volumétrica da casca será proporcional a concentração total de ferro menos a do mesmo metal que compõe o núcleo, que é igual a duas vezes a concentração do metal divalente. Como há dois átomos de ferro para cada molécula de maghemita, o resultado deve ser tomado pela metade:

$$\phi_{core} = [M^{2+}]V_m^{core} \quad (1.6)$$

$$\phi_{shell} = \frac{[Fe^{3+}] - 2[M^{2+}]}{2}V_m^{shell} \quad (1.7)$$

com cada V_m representando os respectivos volumes molares de cada composição química. A razão entre as concentrações do metal divalente para o todo revelará a proporção da ferrita para a maghemita, que tende a ser menor que um terço em função da espessura da casca:

$$\chi_M = \frac{[M^{2+}]}{[M^{2+}] + [Fe^{3+}]} \leq \frac{1}{3} \quad (1.8)$$

As medidas de concentração foram realizadas sobre as amostras pelo equipamento de modelo SOLAAR S4 da Thermo Scientific presente no Laboratório de Fluidos Complexos da Universidade de Brasília. Os dados previamente determinados se encontram disponíveis

em [24] e [25], e se encontram na Tabela 1.2 a seguir. As espessuras das camadas de maghemita foram determinadas através do cálculo envolvendo o diâmetro de Scherrer [29]:

$$e = \frac{d_{XRD}}{2} \left\{ 1 - \left[\left(\frac{1}{\phi_c/\phi_p} - 1 \right) \frac{n_c}{n_s} + 1 \right]^{-\frac{1}{3}} \right\} \quad (1.9)$$

sendo n_c e n_s o número de átomos por malha unitária do núcleo de ferrita e da casca de maghemita, respectivamente. Apesar de ser possível determinar características a respeito

Tabela 1.2: Dados de concentrações e frações volumétricas obtidas pela AAS, retiradas de [24, 25].

Amostra	χ_{Co}	ϕ_c/ϕ_p	ϕ_s/ϕ_p	e (nm)
Co35	0.09	0.25	0.75	0.68
Co47	0.15	0.43	0.57	0.61
Co6	0.24	0.71	0.29	< 1

da estrutura cristalográfica e da composição química das amostras com as técnicas anteriores, é necessário compreender melhor a morfologia para garantir que qualquer estudo seja feito com melhor acurácia.

1.4.2 Microscopia eletrônica de transmissão

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (*Transmission Electron Microscopy* - TEM) é realizada por meio da liberação de elétrons por uma fonte metálica em forma de feixe no interior de um tubo de vácuo. O feixe é acelerado por campo elétrico desde a fonte, colimado e direcionado por controle de campos magnéticos ao longo de seu caminho, que atuam sobre ele como lentes eletromagnéticas. Na sequência ocorre sua incidência sobre a amostra, em seguida o feixe sofre interação com o material analisado, espalhando-o. A fração do feixe que a atravessa é transmitida, tratada por uma sequência de lentes, e no fim absorvida para a realização da medida [30]. Nesta técnica é possível tanto analisar difração de redes cristalinas quanto formação de imagens de microscopia propriamente, da ordem de 50nm , e para uma análise morfológica mais precisa ainda é possível realizar microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (*High Resolution Transmission Electron Microscopy* - HRTEM) para se verificar a estrutura de planos cristalinos. Foi realizada a técnica de micrografia para as amostras deste trabalho pelo

microscópio JEOL JEM-2100 do Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução da Universidade Federal de Goiás (LabMic - UFG), e estas revelam que cada uma possui formato aproximadamente esférico, com distribuição variada de diâmetros, como é visível nas figuras 1.5, 1.6 e 1.7.

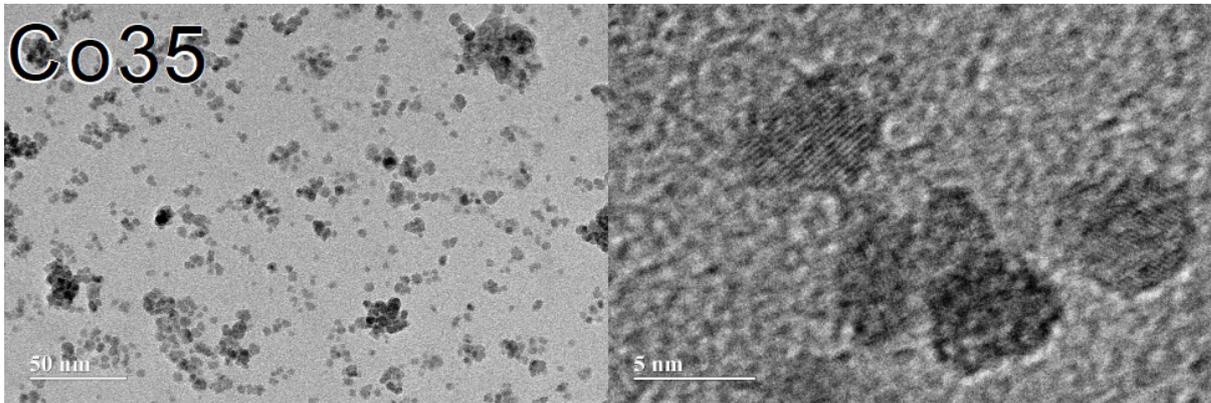


Figura 1.5: Imagens micrográficas da amostra Co35 adaptadas de [25].

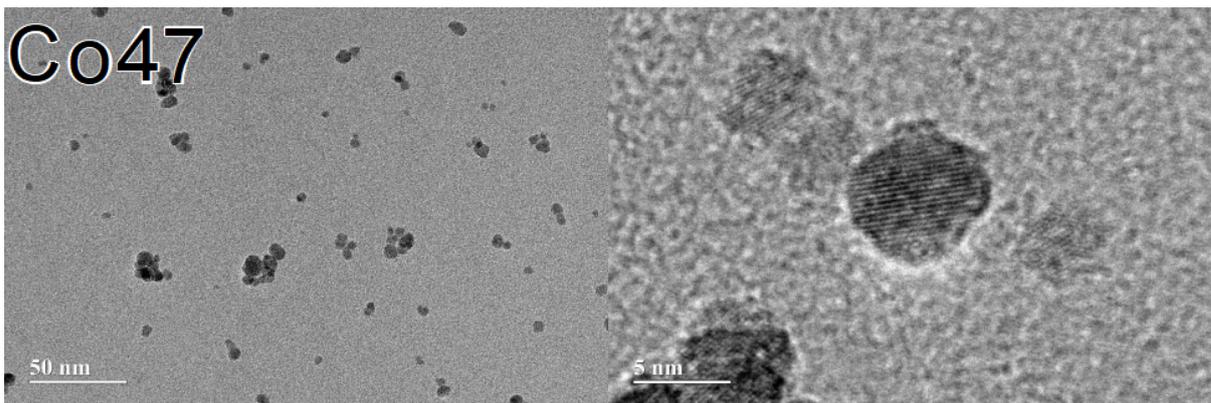


Figura 1.6: Imagens micrográficas da amostra Co47 adaptadas de [25].

Destas foi feita contagem da quantidade de partículas com cada diâmetro das amostras, e as distribuições de tamanho foram correspondentes a curva log-normal:

$$P(d) = \frac{1}{\sigma d \sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{[\ln(d/d_0)]^2}{2\sigma^2} \right\} \quad (1.10)$$

como é possível observar nos histogramas de cada uma na Figura 1.8. Os dados foram previamente determinados, e se encontram na Tabela 1.3, a seguir, conforme disponível em trabalhos anteriores [24, 25].

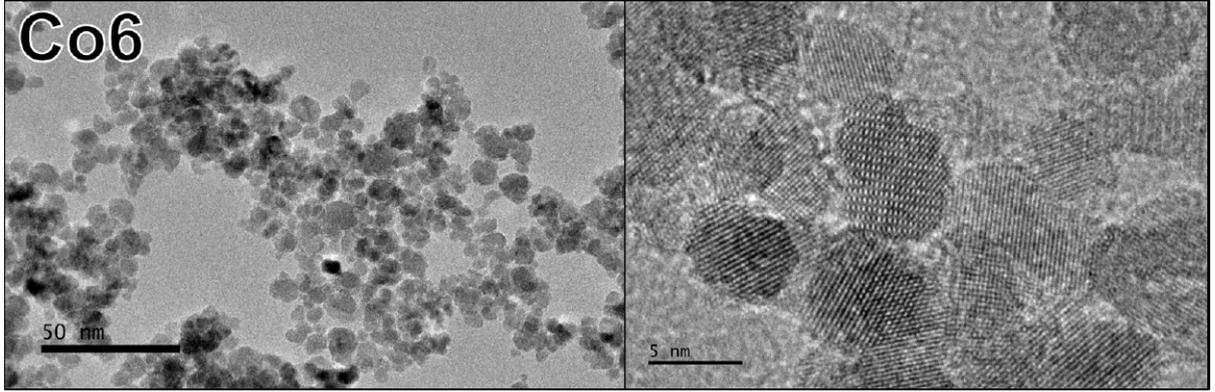


Figura 1.7: Imagens micrográficas da amostra Co6 retiradas de [24].

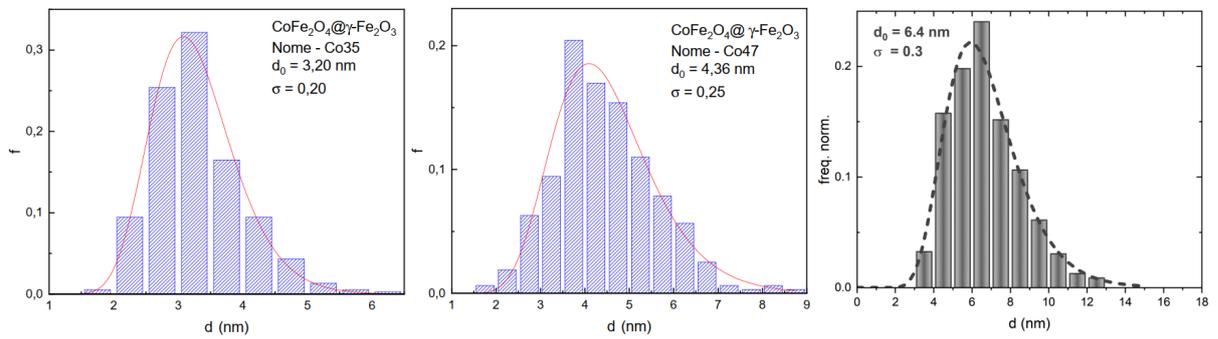


Figura 1.8: Histogramas obtido por contagem de partículas de imagens micrográficas das amostras Co35, Co47 e Co6, com ajuste realizado pela curva log-normal, adaptadas de [31] e [25].

1.4.3 Resumo das informações de caracterização das amostras

A Tabela 1.4 contém os dados de composição química, estrutura cristalográfica e morfológica das amostras Co35, Co47 e Co6 obtidas pelas três técnicas descritas acima.

1.5 Técnicas de magnetometria

1.5.1 VSM-PPMS

O magnetômetro de amostra vibrante (*Vibrating Sample Magnetometer* - VSM) é um instrumento que realiza medidas por meio da variação de fluxo magnético em bobinas

Tabela 1.3: Diâmetros médios e índices de polidispersão das amostras determinadas via formação de imagem de micrografia retiradas de [24, 25].

Amostra	d_0 (nm)	σ
Co35	3.2	0.2
Co47	4.3	0.25
Co6	6.4	0.3

Tabela 1.4: Dados resumidos de caracterização das amostras pelas técnicas de XRD, AAS e TEM retiradas de [24, 25].

Amostra	χ_{Co}	ϕ_c/ϕ_p	ϕ_s/ϕ_p	e (nm)	d_{XRD} (nm)	$\langle a \rangle$ (Å)	d_0 (nm)	σ
Co35	0.09	0.25	0.75	0.68	3.5	8.34	3.2	0.2
Co47	0.15	0.43	0.57	0.61	4.7	8.35	4.3	0.25
Co6	0.24	0.71	0.29	< 1	7.2	8.38	6.4	0.3

detectoras, e foi projetado e desenvolvido por S. Foner [22]. A amostra é posicionada na ponta de uma haste de material isolante, localizada entre duas bobinas medidas. Na linha que atravessa a superfície das bobinas é posicionado um eletroímã que induzirá magnetização na amostra na mesma direção por um campo uniforme. A medida se dá a

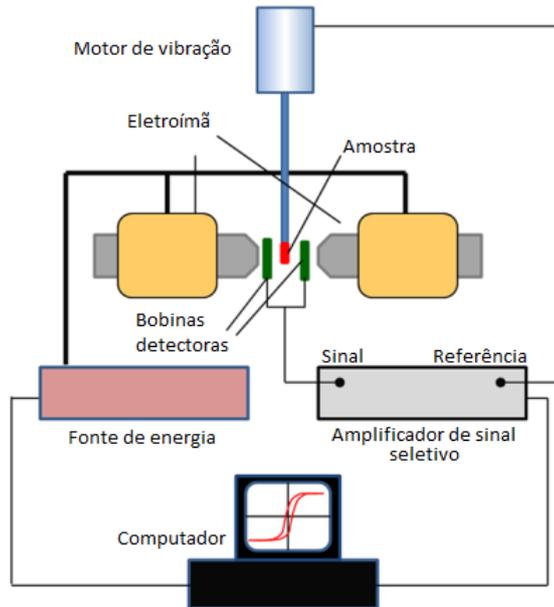


Figura 1.9: Ilustração do esquema de componentes do equipamento típico de medida de VSM adaptada de [32].

partir da vibração vertical da haste, com amplitude de alguns milímetros, que pode ser gerada por motor externo. Ao oscilar, o momento magnético da amostra induzido pelo eletroímã provocará variação periódica de fluxo magnético sobre as bobinas, e pela lei de Faraday, surgirá uma força eletromotriz induzida (fem) sobre os elétrons do fio de cada bobina. Parte da voltagem é amplificada correspondentemente a frequência de vibração da haste, que pode ser determinada com mais precisão por um sensor acoplado [22]. O sinal elétrico gerado depende da magnetização da amostra, podendo captar até a escala de $10^{-8} Am^2$ [22], a amostra pode ser aquecida ou resfriada para medidas de condições térmicas selecionáveis a critério de sua finalidade, sem que isso afete o funcionamento da técnica. Este é portanto um método relativamente simples de se obter medidas de

magnetometria.

O equipamento operado para magnetometria é o módulo VSM do Sistema de Medição de Propriedades Físicas (*Physical Property Measurement System* - PPMS) da *Quantum Design*. As medidas neste equipamento são feitas na direção vertical ao invés de horizontal.

1.5.2 SQUID

O princípio de funcionamento do Dispositivo de Interferência Supercondutora Quântica (*Superconducting QUantum Interference Device* - SQUID) se baseia no tunelamento de pares de elétrons pelo efeito Josephson e na quantização do fluxo magnético medido pelo equipamento supercondutor. Materiais supercondutores apresentam resistência elétrica nula, com correntes estáveis que não dependem da continuidade da voltagem inicialmente aplicada para se manterem. Até o momento isso é observado somente quando alguns materiais geralmente metálicos como cobre estão em temperaturas extremamente baixas (a 4 K ou menores), nas quais as agitações atômicas que provocam colisões entre elétrons são fracas o suficiente para que o movimento de cargas se torne completamente livre. Quando uma corrente atravessa um caminho de material supercondutor, interrompido por um isolante estreito (da ordem de 100 nm), chamada junção de Josephson, surge uma diferença de fase entre as funções de onda do fluxo de pares de elétrons com spins opostos, chamados pares de Cooper (Cooper pairs) antes e depois do tunelamento que ocorre na junção [33]. No SQUID a medida se inicia por meio de uma bobina captadora que mede o fluxo magnético da amostra e do campo magnético externo aplicado e o transmite até o dispositivo por meio de uma bobina transmissora. O dispositivo medidor baseado em corrente contínua, DC SQUID, consiste de um caminho de material supercondutor com fluxo de corrente elétrica atravessando-o constantemente, provocada por uma voltagem inicial aplicada. Entre os dois terminais do dispositivo há uma separação intermediária em caminhos de fluxo de corrente em forma de espira, que contém uma junção de Josephson cada, nas quais flui metade da corrente total em cada lateral, até se unirem. Ao se incidir sobre ela um pequeno fluxo magnético gerado pela bobina transmissora, a partir da abordagem de teoria de calibre, surge uma nova diferença de fase entre os fluxos causada pela atuação do potencial vetorial causado pelo fluxo magnético ao longo dos diferentes caminhos. Como no encontro entre eles a função de onda representa a mesma densidade de fluxo de partículas que deve ser unívoca, surge uma diferença de fase entre

os caminhos da espira para que esta univocidade se preserve nos terminais elétricos, e esta fase somada à já existente no circuito reduz a corrente total medida. Dado que a voltagem inicial é fixada, a redução da corrente provoca aumento na voltagem total no mesmo passo, como ilustrado na Figura 1.10. Se o fluxo externo aumentar, a corrente que

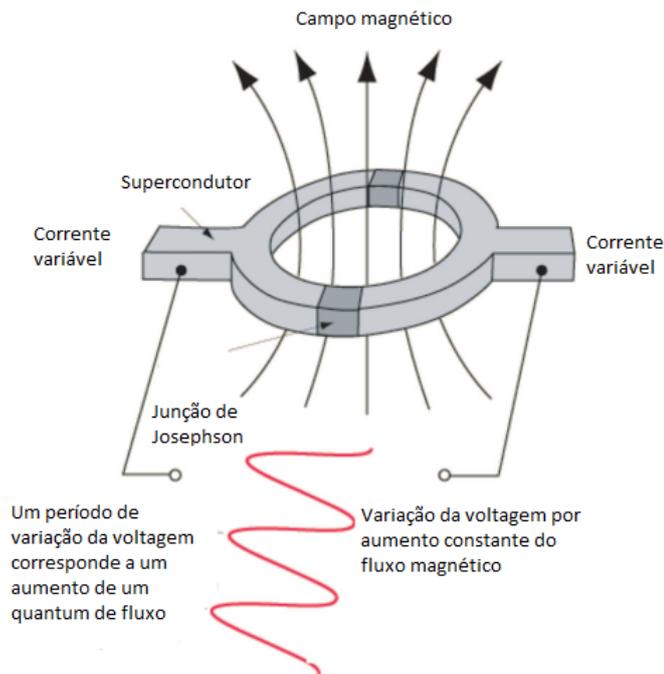


Figura 1.10: Ilustração do funcionamento do SQUID, adaptada de [34]

diminuiu passará a crescer até retornar ao estado inicial quando o fluxo era inexistente, surgindo deste modo uma maneira de se medir o fluxo magnético baseado no característico do dispositivo a partir do número de oscilações da função de onda dos pares de Cooper. Medindo suas variações ao longo do tempo, haverá uma sequência de oscilações da voltagem correspondentes ao fluxo incidente total oriundo tanto da resposta da amostra quanto do campo magnético externo aplicado sobre ela, que pode ser igualado a um múltiplo do fluxo unitário $\Phi_0 = h/2e = 2.07 \cdot 10^{-15} Wb$ estabelecido por uma oscilação da corrente em função da fase. Este processo de medida permite que medidas magnéticas sejam realizadas com alta precisão [33].

Como as informações de caracterização química, morfológica e cristalográfica foram determinadas, é possível aprofundar o estudo a respeito do sistema a partir das propriedades magnéticas das amostras obtidas pelas técnicas de magnetometria, o que será feito em seguida.

Capítulo 2

Propriedades magnéticas da matéria

O magnetismo dos materiais surge devido aos efeitos das estruturas atômicas, como o momento magnético orbital e o spin. Por exemplo o movimento circular realizado pelos elétrons em torno do núcleo gera uma corrente orbital. Este movimento é detectado externamente ao átomo como um momento magnético, que é tido como o causador do diamagnetismo, presente em toda a matéria [15]. As outras formas de magnetismo são causadas pelos spins dos elétrons. Este segundo caso ocorre pelos metais de transição possuírem elétrons no subnível ‘d’ que tendem a se encontrar em estados quânticos de orbitais distintos, e por consequência com spins desemparelhados, resultando em configurações que apresentam momentos de dipolo não-nulos em cada átomo, gerados pelo spin, através da relação [35]-p.332

$$\vec{m}_s = -\frac{g_e \mu_B \vec{S}}{\hbar} \quad (2.1)$$

onde μ_b é o magneton de Bohr, dado por

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad (2.2)$$

sendo m_e a massa do elétron, e a carga elementar e \hbar a constante de Planck reduzida. Aproximando o fator g_e para dois, e lembrando o fato de que o elétron tem spin meio, o módulo do momento magnético se torna

$$m_s = \mu_B \quad (2.3)$$

Somando cada contribuição atômica, os materiais apresentam formas de magnetismo de diversos tipos, a depender das especificidades dos sistemas. São eles: o diamagnetismo, o paramagnetismo, o ferromagnetismo, o antiferromagnetismo, o ferrimagnetismo, o superparamagnetismo e o vidro de spin, que serão discutidos mais à frente. Uma grandeza importante que envolve o magnetismo da matéria é a susceptibilidade magnética χ , que estabelece em certas condições a resposta que os materiais apresentam quando expostos a campos externos, via equação [15]:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (2.4)$$

Via de regra a relação é linear para a maioria dos materiais que possuem alguma forma de magnetismo, chamados isotrópicos.

O diamagnetismo ocorre em toda matéria composta por átomos por ser um efeito da perturbação externa sobre o momento angular orbital. Quando aplicado campo externo, os momentos orbitais dos elétrons sofrem um pequeno aumento em sua velocidade angular em torno do núcleo, surgindo um acréscimo da corrente circular aparente, oposta à orientação do campo aplicado. O resultado é um momento magnético repulsivo, porém este efeito é pouco expressivo comparado a outros fenômenos magnéticos e se torna praticamente imperceptível em contraste. Os materiais que expressam o diamagnetismo em intensidade suficientemente distinguível normalmente não possuem outras formas de magnetismo por possuírem elétrons com estado de spin emparelhados entre si, como a água. A susceptibilidade magnética neste caso é sempre negativa e tende a ser baixa em módulo.

O paramagnetismo é um fenômeno magnético oposto ao diamagnetismo, caracterizado pelo alinhamento de momentos magnéticos totais não-nulos de átomos não interagentes orientados de forma previamente aleatória. Estes momentos atômicos são os resultantes da soma dos spins de cada elétron em estados desemparelhados na distribuição eletrônica, os quais tendem a se alinhar em conjunto gradual e paralelamente a um campo externo, quando aplicado, gerando susceptibilidade positiva. A energia térmica atua sobre o sistema dificultando o alinhamento com o campo, gerando resistência no processo magnetização. Caso o campo magnético seja reduzido ou retirado, a resposta dos átomos não se preserva e o sistema perde a sua magnetização por não haver mecanismos capazes de preservá-la.

Materiais ferromagnéticos são geralmente compostos por cristais que possuem distribuição de grupos de spins eletrônicos paralelos entre si em diversos setores de sua extensão, chamados de domínios magnéticos, separados por paredes que apresentam transição de orientação nas vizinhanças. A interação magnética entre um elétron e os outros mais próximos tende a orientá-lo em conformidade via interação de troca, primordialmente explicada pela interação do campo molecular de Weiss, porém melhor compreendida no regime quântico pela teoria de Heisenberg. Em seu modelo de interação de troca, os átomos de uma molécula possuem pelo menos um elétron cada, que se encontram separados, sem o antialinhamento de spin e sob efeito da interação de Coulomb. Com o passar do tempo existem chances de que o elétron de um átomo troque de lugar com o do outro. Neste modelo, a energia correspondente à troca entre dois spins de elétrons i e j é dada por [22]

$$E_{ex} = -2J\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = -2JS_iS_j \cos(\phi_{ij}) \quad (2.5)$$

Para os materiais ferromagnéticos a constante de troca J deve ser positiva para que a energia seja minimizada na condição de alinhamento ($\phi_{ij} = 0$). A interação tende a preservar a orientação, já que a própria magnetização faz os momentos magnéticos do material continuarem orientados da forma que se já encontram, portanto é por assim dizer, autosustentada. Inicialmente os vários domínios tendem a se posicionar em orientações aleatórias. A região intermediária que separa os domínios magnéticos, chamada parede de domínio, possui uma variedade contínua de orientações de spins intermediárias entre a de um domínio e a de outro. Esta variação gradual de orientações ocorre pelo fato de as energias de troca entre os domínios serem menores, conforme maior for a suavidade de transição de orientações [22]. O sentido da rotação que ocorre na parede a define como sendo parede de Bloch, ou parede de Néel. No caso da parede de Bloch a rotação possui um formato espiralado, no qual o sentido do vetor de rotação é paralelo ao caminho de transição, como representado na Figura 2.1A. Já na parede de Néel a rotação ocorre com vetores coplanares, onde o giro ocorre em sentido ortogonal ao caminho de transição, como representado na Figura 2.1B. Pela existência da variedade de orientações de domínios magnéticos, materiais ferromagnéticos espontaneamente não apresentam grande magnetização observável depois de sintetizados, somente após intensos campos magnéticos contínuos aplicados externamente, pois deste modo podem ocorrer

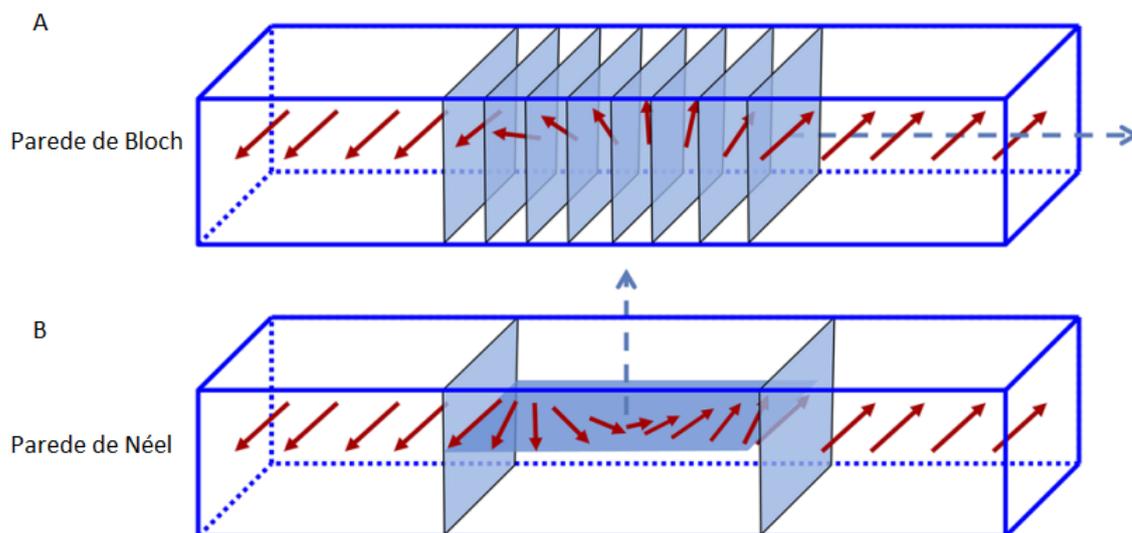


Figura 2.1: Ilustrações das paredes de Bloch (A) e Néel (B) contendo as suas respectivas variedades de orientações dos spins intermediários entre dois domínios magnéticos, opostos entre si. As setas contínuas vermelhas representam os spins dos elétrons e as setas segmentadas em azul representam os vetores de rotação dos spins. Figura adaptada de [36].

duas transformações na estrutura de domínios: ou deslocam-se as paredes que separam os domínios, expandindo a extensão daquele cuja orientação é paralela ao campo aplicado; ou pode ocorrer a torção da orientação dos domínios na direção do campo externo. Na alta intensidade do campo magnético os spins se tornam gradualmente alinhados até se tornarem completamente paralelos a ele, neste estado atinge-se a magnetização de saturação M_S , na qual todos os momentos magnéticos apontam exatamente no mesmo sentido. Caso o campo seja retirado, a magnetização induzida diminui, ainda mantendo uma residual chamada magnetização remanente, ou de remanência M_r , que é o princípio de funcionamento de alguns tipos de disco rígido, fitas magnéticas e ímãs em geral, como apresentado na Introdução. Ao se aplicar um campo magnético em orientação oposta, ocorre o redirecionamento dos domínios do material, porém o estado final de magnetização depende do caminho previamente percorrido, ou seja, de como o corpo estava magnetizado inicialmente. Com a atuação da energia térmica o material ferromagnético possui flutuações na orientação dos momentos dipolares de cada átomo, que, se forem suficientemente bruscas com seu aumento, tendem a se desestabilizar, perdendo sem recuperação o alinhamento provocado previamente. Este efeito enfraquece a remanência até o ponto no qual o corpo é retirado do regime ferromagnético, tornando-o paramagnético. A temperatura característica capaz de desestabilizar significativamente a orientação dominante é denominada temperatura de Curie T_c , e muda para cada material. Ao se atingir esta temperatura, a

remanência dos ímãs é perdida sem recuperação. A magnetização de saturação também tende a diminuir monotonicamente com a temperatura em razão da redução da estabilidade atingível pelo alinhamento dos momentos magnéticos, como descreve a lei T^α de Bloch [26]:

$$M_S(T) = M_S(0) (1 - BT^\alpha) \quad (2.6)$$

que retrata a magnetização de um sistema com flutuações da orientação dos spins gerada pela energia térmica, ocasionando concentrações de mágnons cada vez maiores, analogamente à distribuição de fônons nas vibrações de redes cristalinas. O fator α vale $3/2$ para a maioria dos materiais e surge da formulação da densidade de mágnons por faixa de frequência de vibração dos spins. A curva característica da lei de Bloch (2.6) é decrescente, conforme observável na Figura 2.2

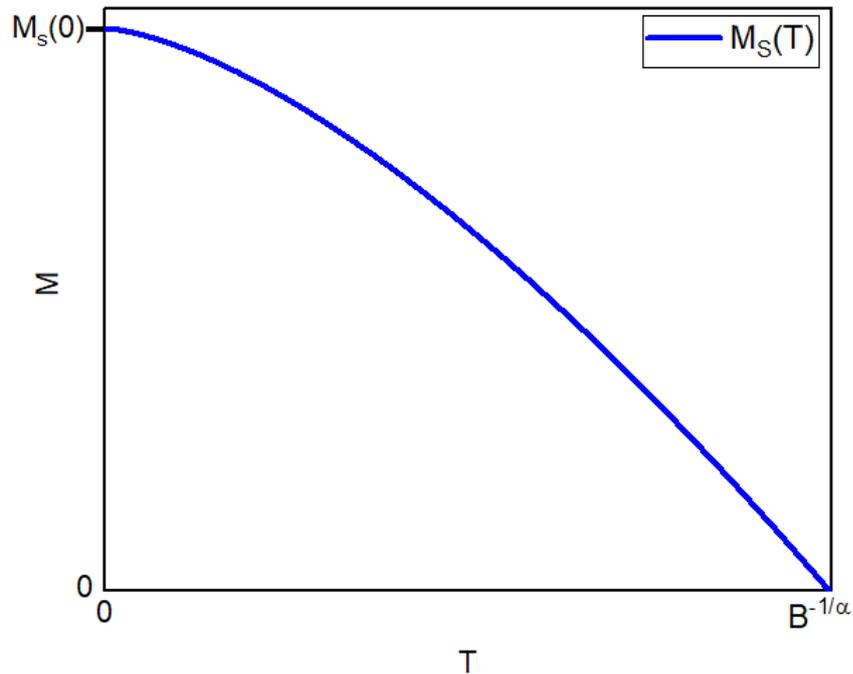


Figura 2.2: Magnetização de saturação em função da temperatura segundo a lei de Bloch

O antiferromagnetismo frequentemente ocorre em materiais cristalinos compostos por metais de transição ligados a ametais, como alguns óxidos e sais. O efeito de interação molecular do ferromagnetismo se faz exatamente oposto ao do antiferromagnetismo: o campo molecular que seria responsável por manter os spins vizinhos alinhados entre si faz o papel oposto, mantendo fileiras de momentos antiparalelas entre si. Nas ligações iônicas os ametais recebem elétrons dos metais que, por seguirem o princípio da exclusão de

Pauli, se encontram com estados de spin antiparalelos entre si (emparelhados no ânion), completando a distribuição eletrônica dos ânions e não apresentam momento magnético resultante. Estes spins tendem a acoplar separadamente com os momentos magnéticos totais oriundos dos spins dos elétrons do subnível 3d dos cátions, através da interação de troca (exchange), provocando orientação oposta entre dois cátions, intermediada pela interação de troca do ânion. Por ocorrer uma intermediação, o acoplamento indireto entre cátions é chamado de interação de supertroca (superexchange). A sequência de moléculas na rede cristalina forma uma fileira de spins paralelos entre si, oposta às fileiras vizinhas, gerando um ordenamento alternado na orientação. Desta forma materiais anti-ferromagnéticos tendem a apresentar pouca resposta à tentativa de magnetização quando expostos a campos externos em baixas temperaturas, pois a torção conferida pela interação de supertroca das fileiras de momentos magnéticos sobre cada momento atômico é superior ao necessário para vencer a reorientação aplicada pelo campo externo. Devido a tendência de anti-alinhamento espontâneo, os campos moleculares são desmagnetizantes ($J < 0$), ao contrário de materiais ferromagnéticos, porém o crescimento da temperatura arruína a desmagnetização e facilita o alinhamento com campo externo a partir da temperatura T_N chamada temperatura de Néel, na qual as cadeias enfraquecem seu antialinhamento, tornando o material paramagnético, pelo mesmo processo de redução da preservação do ordenamento no ferromagnetismo.

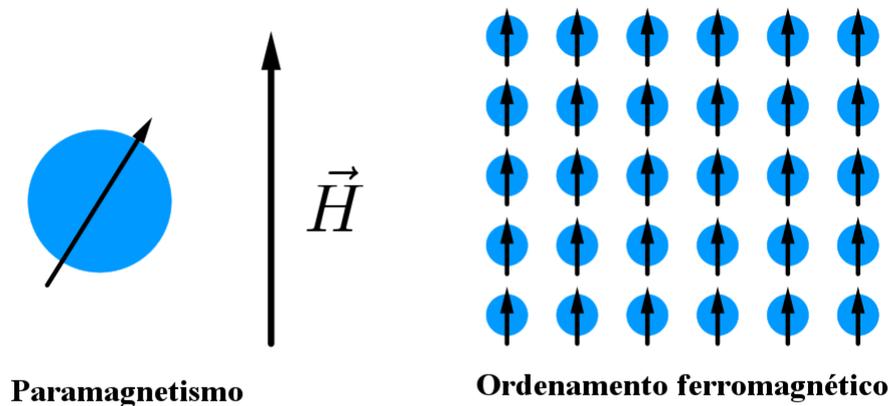
2.1 Ordenamento magnético das nanopartículas

2.1.1 Ferrimagnetismo

De forma semelhante ocorre o ferrimagnetismo, que é o comportamento magnético característico das ferritas (MFe_2O_4), também primordialmente descritas e estudadas por Néel [22]. Nele ocorre o mesmo tipo de interação que rege o antiferromagnetismo, a interação de supertroca entre os íons metálicos localizados nos sítios intersticiais da rede cristalina, porém intermediada por ânions especificamente de oxigênio que formam a rede. O que diferencia do antiferromagnetismo é o fato de os cátions possuírem momentos magnéticos por sítio com magnitudes distintas, devido ao preenchimento diferente do subnível “d” da camada de valência, impedindo o antialinhamento completo. Os momentos magnéticos totais dos cátions das ferritas são resultado da soma dos spins desemparelhados. Neste modelo de ordenamento, o ferrimagnetismo pode ser entendido como um antiferromagnetismo de anulação de momento magnético incompleta [22], por não possuir oposições entre momentos magnéticos idênticos como na estrutura do antiferromagnetismo original, e por consequência expressa momento dipolar total não-nulo vindo da distribuição de cátions da rede cristalina. A interação de supertroca ocorre entre todos os íons metálicos da ferrita: entre íons do sítio B com outros de sítios B; entre o do sítio A com outros de sítios A; e entre do sítio A com sítio B, que é muito mais forte e por este motivo se torna prevalente em relação às demais. Esta oposição acaba por reduzir a magnetização total que poderia existir nestes materiais, e pode ser determinada pelo módulo da diferença entre os momentos magnéticos dipolares dos cátions dispostos em sítios distintos [22]:

$$M_S = |M_A| - |M_B| \quad (2.7)$$

As principais formas de magnetismo causadas por spin descritas se encontram resumidas na Figura 2.3.



Formas de magnetismo

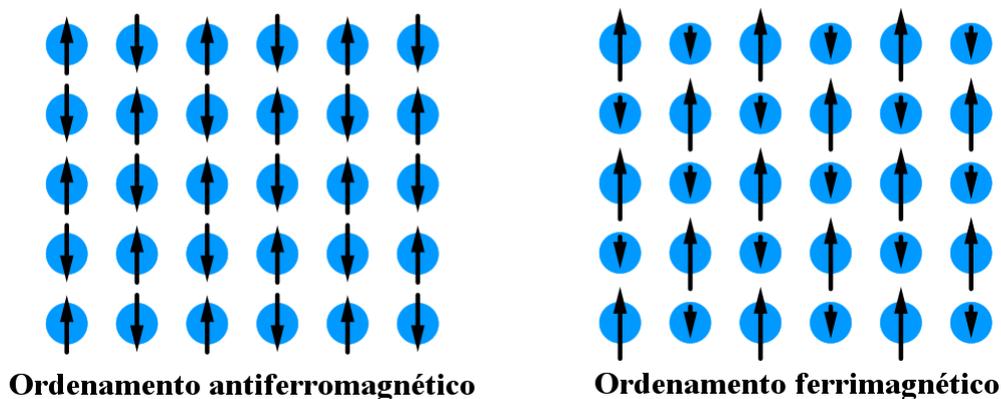


Figura 2.3: Ilustrações das principais formas de magnetismo da matéria, contendo o paramagnetismo, o ferromagnetismo, o antiferromagnetismo e o ferrimagnetismo.

2.1.2 Anisotropia magnética

A anisotropia magnética é existência de eixos preferenciais de magnetização de um material magnético. Nestes materiais existem eixos nos quais o alinhamento dos spins com o campo externo ocorre com menor resistência em comparação com outros, chamados de eixos de fácil magnetização, ou apenas eixos fáceis, ou ainda eixos de anisotropia, sendo consequência de estruturas, como o arranjo dos átomos, que é o caso da anisotropia magnetocristalina. Esta se faz presente em vários materiais magnéticos que possuem estrutura cristalográfica bem definida. Sua ocorrência nestes casos frequentemente é consequência do fato de o orbital do elétron do cátion ser moldado pela rede cristalina em função da perturbação gerada pela sobreposição de campos elétricos aplicados pelos átomos mais próximos, e tender a impor orientações preferenciais sobre o spin paralelamente ou anti-paralelamente, chamado acoplamento spin-órbita. Este acoplamento à rede é mais forte

que outros tipos de interação, como entre spins, e se reflete neste caso em particular, em direções onde o momento magnético do átomo se torna mais fácil de se estabilizar. Quando o spin é forçado a se reorientar, o momento magnético orbital acoplado aplica um torque oposto por ser fixado na estrutura da rede, dificultando o movimento de rotação do spin. Por consequência é necessária uma energia para se realizar esta rotação, chamada de energia de anisotropia E_a . Em um cristal, a energia de anisotropia total é igual a soma das individuais do conjunto de átomos magnéticos dispostos na rede. Devido aos orbitais dos átomos ligados terem a geometria dos elementos das malhas que compõem o cristal, a forma da anisotropia magnetocristalina dependerá intimamente do seu tipo de rede, sendo as mais comuns as anisotropias cúbica e a hexagonal, também referida como uniaxial. Akulov estabeleceu que a energia de anisotropia dependerá do ângulo interno entre o momento magnético do material e os eixos anisotrópicos das redes, a partir de uma soma de potências pares dos cossenos diretores α_n com os índices 1, 2 e 3 correspondentes aos eixos x, y e z, respectivamente [22]:

$$E_a = E_a^{(0)} + E_a^{(1)}(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_1^2\alpha_3^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2) + E_a^{(2)}\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 + \dots \quad (2.8)$$

Já para redes hexagonais existe apenas um eixo de fácil magnetização, estabelecida a partir da série

$$E_a = \sum_{n=0}^{\infty} E_a^{(n)} \sin^n(\theta) \quad (2.9)$$

Como as grandezas associadas à magnetização são abordadas em média por volume, associa-se a energia de anisotropia uma densidade volumétrica multiplicada pelo volume da amostra, que se estende à cada ordem da série, gerando a expansão da densidade de anisotropia magnética em várias ordens, também chamada de constantes de anisotropia:

$$\frac{E_a}{V} = K(\theta) = \sum_{n=0}^{\infty} K_n \sin^n(\theta) \quad (2.10)$$

Há modelagens para o seu comportamento térmico, um deles é dado pelas potências dos harmônicos esféricos, como primordialmente proposto por Akulov [37], que foi gene-

realizado por Zener [38]:

$$\frac{K(T)}{K(0)} = \left[\frac{M_S(T)}{M_S(0)} \right]^n \quad (2.11)$$

A anisotropia magnetocristalina está presente em grande parte das ferritas e acaba por caracterizar seu comportamento magnético, como será descrito no modelo a seguir.

2.1.3 Modelo de Stoner-Wohlfarth

O modelo de Stoner-Wohlfarth (S-W) é adequado para tratar sistemas de ferrofluidos congelados, por lidar com sistemas a partir do equilíbrio magnético, pois surge na abordagem de sistemas na escala nanométrica que possuem anisotropia magnetocristalina [39]. Consideremos inicialmente uma nanopartícula que possui anisotropia uniaxial, de curto diâmetro, restringindo sua extensão a ter um monodomínio magnético, e está exposta a campo magnético externo. A energia total oriunda de seu magnetismo é dada pela combinação da energia Zeeman e a de barreira anisotrópica, analisada a partir da referência do eixo fácil, ainda sem efeitos de energia térmica:

$$E_{mag} = E_Z + E_a = -\mu_0 \vec{m}_p \cdot \vec{H} + K(\theta)V \quad (2.12)$$

Neste modelo a expansão da anisotropia restringe-se até a primeira ordem

$$K(\theta) = K_0 + K_1 \sin^2(\theta) \quad (2.13)$$

Uma maneira de enxergar este contrabalanceamento de forças em torno do eixo fácil é observando disposição espacial da energia da partícula como um esferoide prolato, presente na Figura 2.4.

A magnetização é a densidade dos momentos de dipolo magnético por volume, e por este motivo o momento dipolar total da nanopartícula é igual a contribuição de cada átomo que a compõe, calculável com o produto de seu volume pela magnetização de saturação:

$$m_p = M_S V \quad (2.14)$$

Dividindo a energia magnética pelo dobro do valor máximo da barreira de primeira

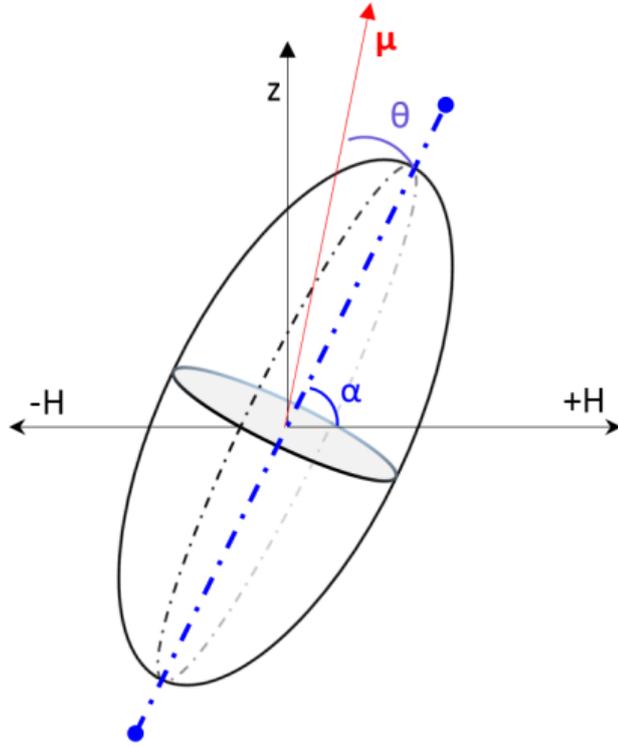


Figura 2.4: Ilustração de vetores de uma partícula exposta a campo externo com anisotropia uniaxial representada pelo esferoide de Stoner-Wohlfarth retirada de [24].

ordem, surge a energia normalizada, que facilita sua compreensão

$$\frac{E_{mag}}{2K_1V} = \epsilon_{mag} = \frac{\sin^2(\theta)}{2} - h \cos(\alpha - \theta) \quad (2.15)$$

com

$$h = \frac{H}{H_k}; H_k = \frac{2K_1}{\mu_0 M_S} \quad (2.16)$$

onde H_k é definido como o campo de anisotropia.

Para surgirem modificações no sistema é necessário que o campo aplicado seja suficientemente grande para alterar a estabilidade da energia magnética efetiva, ou seja, o campo magnético deve ser igual ao de coercividade, que é uma fração do campo de anisotropia. O campo de coercividade é definido para uma partícula como aquele que gera reversão na orientação de seu momento magnético em relação à barreira, como será explicado mais a frente. Inicialmente na ausência de campo aplicado, a orientação do momento magnético da nanopartícula se encontra confinado em uma das duas orientações estáveis $\theta = 0$ ou $\theta = \pi$, separadas pela barreira anisotrópica no estado chamado bloqueado, como ilustra-

dos na Figura 2.5A. Pela Mecânica Clássica, em sistemas conservativos como o proposto pelo modelo para uma única partícula (2.12), a força ou o torque resultantes apontam no sentido de diminuição da energia potencial, e por isso a combinação de forças tenderá a fazê-la retornar para seu estado de energia mínima a partir qualquer outra orientação diferente desta. Como o ângulo entre o campo aplicado e o eixo fácil alteram a configuração de estabilidade, é necessário analisar os três cenários possíveis: ou o campo é aplicado ortogonalmente ao eixo ($\alpha = \pi/2$) ou é aplicado em direção oblíqua ao eixo e a favor do momento magnético ou contra o momento magnético.

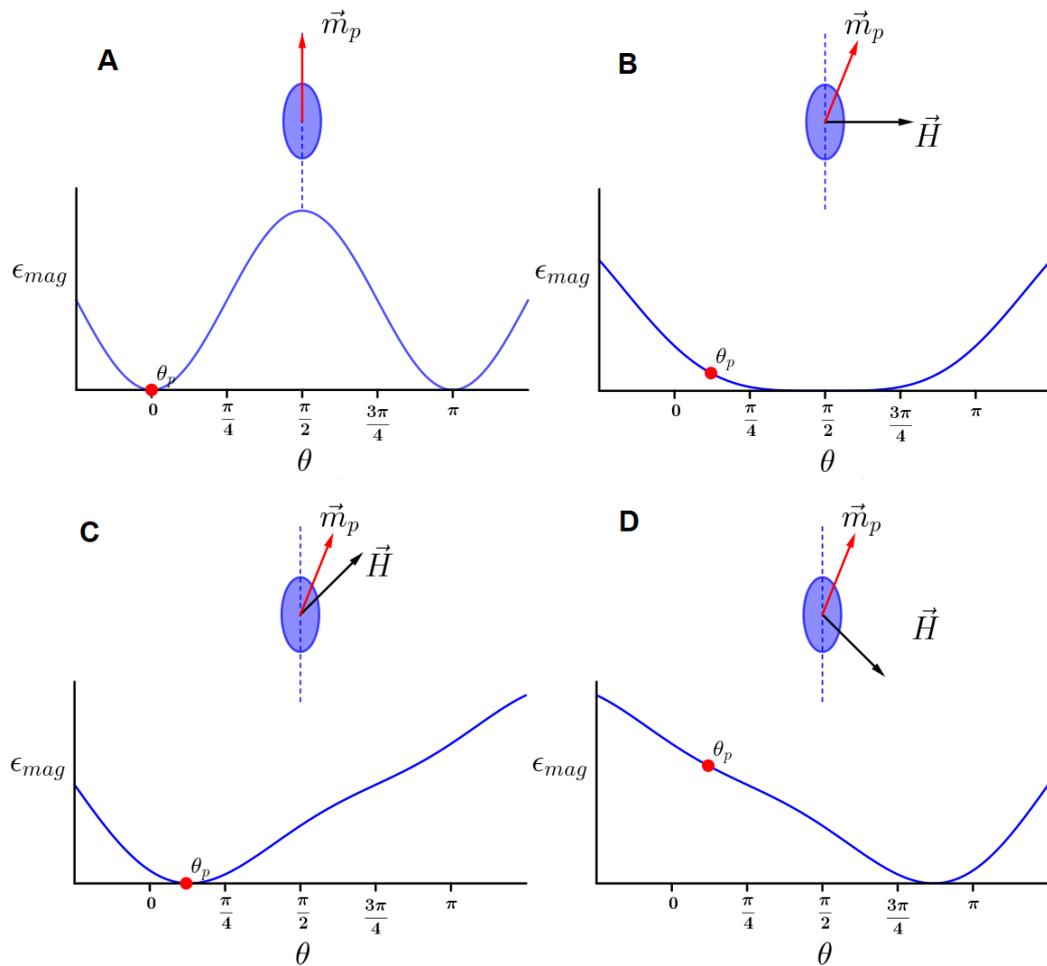


Figura 2.5: Ilustração dos mínimos da barreira de anisotropia (A) das três configurações da energia magnética de uma partícula do modelo de Stoner-Wohlfarth (B,C e D) com marcação da orientação da partícula (ponto em vermelho) no gráfico, o eixo de anisotropia e os vetores correspondentes de momento dipolar e campo magnético em detalhe.

No primeiro caso (Figura 2.5B) o campo gradualmente une as duas posições de estabilidade separadas pela barreira em uma única, que de início possui uma longa faixa de extensão, porém tende a se estreitar conforme o campo se intensifica. Se o campo for

retirado, a posição final de estabilidade pode ser qualquer uma das duas, havendo a priori metade de chance de ser encontrada em qualquer uma delas.

No segundo caso (Figura 2.5C) a orientação do momento magnético apenas se realinha lentamente na direção do campo, se tornando cada vez mais alinhado até o menor ângulo interno possível, quando a barreira se torna irrisória em comparação com h . Quando a combinação de vários momentos magnéticos da amostra atingem este estado, o aumento da magnetização progride até a saturação.

Já no terceiro (Figura 2.5D) ocorre que a orientação do momento magnético se torna gradualmente instável em seu mínimo inicial conforme o campo se intensifica, até o ponto de o momento não ser capaz de se manter na região original e ser girado para a outra, agora mais estável, no chamado campo de troca (switching field), também definido como campo de coercividade H_C , no qual também ocorre magnetização nula no sistema. Nesta nova condição o momento é impedido de voltar ao estado inicial por continuidade da torção total aplicada, mesmo que o campo seja enfraquecido ou até anule. Nesta nova condição, a partícula sai do terceiro caso e retorna para o segundo.

Já que a magnetização de um sistema é tomada a partir da média sobre todos os momentos magnéticos de cada nanopartícula em amostras de dispersão numerosa, a soma vetorial das componentes ortogonais ao campo aplicado é nula, sendo interessante se determinar o valor médio somente na direção paralela ao campo, ou seja, $M = M_z$. Neste sentido, o que ocorre com a componente correspondente m_z do momento individualizado se refletirá na média. Para uma partícula isolada, o ponto de superação do campo de troca inverterá qual será a orientação estável na qual o momento passará a se estabilizar, ou seja, se era em $\theta = 0$ passará a ser em $\theta = \pi$, por exemplo. Porém, por simetria da energia potencial da barreira em torno do eixo, esta inversão pode ser revertida identicamente pelo mesmo processo, só que no sentido oposto. A curva correspondente a $m_z(H)$ combinando duas inversões consecutivas será composta por dois caminhos antissimétricos em torno do eixo que representa o campo aplicado ($m_z^+(H) = -m_z^-(-H)$), alternáveis pela superação do campo de troca em sentidos opostos, devido as duas orientações estáveis separadas pela barreira de anisotropia. Este ciclo é uma histerese, e só passaria pela origem no caso de campo ortogonal ao eixo e, em condição restrita, se torna retangular quando o campo aplicado é paralelo ao eixo. A largura da histerese magnética de sistemas anisotrópicos é maior ou menor em função da capacidade de superação da barreira,

e a combinação de várias partículas da ordem de $10^{16}/\text{cm}^3$ [40] com seus eixos fixados e orientados aleatoriamente corresponde a um ciclo de histerese muito mais complexo que o de uma única partícula isolada, por ocorrerem transições de estabilidades com o aumento do campo aplicado, como é possível perceber na Figura 2.6, apresentando deste modo uma variedade enorme de estados correspondentes aos casos acima descritos.

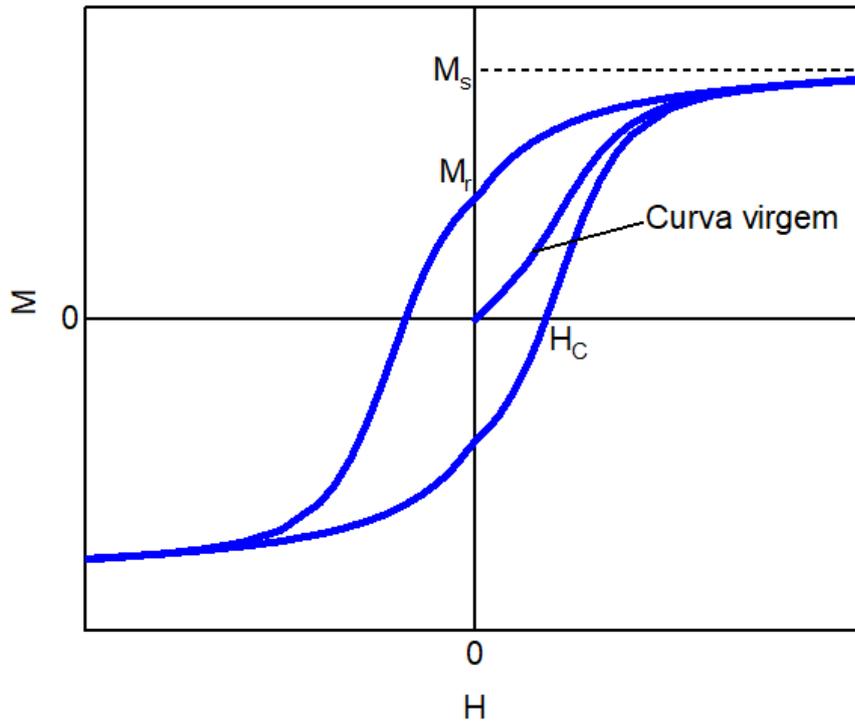


Figura 2.6: Curva de histerese da amostra Co47 e curva virgem na temperatura de 2K com ênfase nas magnetizações de remanência, saturação e no campo de coercividade.

Conforme maior for a inclinação, menor tende a ser a largura da histerese, a ponto de ser próximo ao comportamento linear com campo ortogonal ao eixo. Um importante obstáculo que este modelo enfrenta surge quando é adicionado o efeito da temperatura ao sistema, pois a energia térmica perturba o equilíbrio e o estado bloqueado característico se torna progressivamente flexível até desaparecer completamente. Depois disso, diversos modelos foram propostos, baseados no de S-W.

2.1.4 Superparamagnetismo

Consideremos um caso fora do zero absoluto de uma nanopartícula magnética que possua anisotropia magnetocristalina uniaxial aproximada até a primeira ordem entre inúmeras outras de um sistema. Como ele dispõe de várias partículas em número fixo e

possui energia térmica, a energia total que um elemento possui não é fixada e sofre flutuações ao longo do tempo. A energia de uma partícula se manifesta como agitações na orientação do momento magnético em função da quantidade que recebeu e, se for suficientemente grande da ordem da barreira, provoca a reorientação sem campo externo aplicado, efeito definido como relaxação superparamagnética. Nesta circunstância a partícula pode ser encontrada nos dois mínimos da barreira em momentos diferentes, saindo do estado bloqueado e entrando no superparamagnético, ocorrendo alternâncias do sentido de seu momento magnético várias vezes num intervalo de tempo, e o intervalo necessário para acontecer uma transição, denominado tempo de relaxação superparamagnética τ é dado por [41]:

$$\frac{\tau}{\tau_0} = e^{\frac{K_1 V}{k_B T}} \quad (2.17)$$

sendo K_1 a densidade de primeira ordem e τ_0 o tempo característico da ordem de 10^{-9} s. Fica claro neste contexto que se a medida magnética for realizada em período suficientemente curto, a reorientação pode não ser detectada a tempo, tornando o estado da nanopartícula classificável a partir do tempo de medida: se o tempo de relaxação for maior que o da medida, o estado será SPM; caso contrário, será bloqueado. Por este motivo é extremamente necessário levar em consideração o tempo da medida para determinar sua classificação. É notável que quanto maior for o volume da nanopartícula, maior também será o tempo de relaxação, independentemente da temperatura, afinal mais energia será necessária para ocorrer a relaxação, porém se o volume for suficientemente grande, a relaxação levará muito mais tempo para acontecer. Em uma dada temperatura as partículas tenderão a transicionar para o estado SPM, caso o volume de cada uma seja menor ao crítico, definido como

$$V_c = \frac{k_B T}{K_1} \ln \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right) \quad (2.18)$$

no qual a energia da barreira de anisotropia pode ser superada pela energia térmica. No contexto deste trabalho o tempo de medida é da ordem de um minuto ($t_m = 10^2$ s) para

equipamentos como o SQUID ou o VSM. Nesta escala o diâmetro crítico se torna

$$V_c = \frac{25k_B T}{K_1} \quad (2.19)$$

A ele pode ser associado um diâmetro crítico a partir de sua relação com o volume de uma esfera simples:

$$d_c(T) = \sqrt[3]{\frac{6V}{\pi}} = \sqrt[3]{\frac{150k_B T}{\pi K_1}} \quad (2.20)$$

que serve de parâmetro de fronteira de regimes para cada sistema. Deste modo está atrelada ao volume de seus elementos V_p a temperatura na qual ocorre a superação da barreira, denominada temperatura de bloqueio:

$$T_B = \frac{K_1 V_p}{25k_B} \quad (2.21)$$

Do modelo S-W na ausência da energia térmica, a coercividade é atingida quando o sistema sofre reorientação dos momentos de dipolo das nanopartículas a ponto de se oporem uns aos outros, refletindo numa magnetização resultante nula. Já na presença de temperatura, a energia térmica atua neste processo de desmagnetização facilitando que ocorra a inversão mais rapidamente, por permitir a inversão de orientação a partir de campos inferiores aos necessários para provocar a superação de barreira, devido às flutuações da orientação como já descrito. Consideremos a situação do campo aplicado na direção do eixo, oposto ao momento magnético. A energia neste caso será

$$\epsilon_{mag} = \frac{\sin^2(\theta)}{2} - h \cos(\theta) \quad (2.22)$$

que possui valor mínimo em 0 e π , e máximo onde a derivada em θ for nula diferente desses pontos, ou seja

$$\theta_M = \arccos(-h) \quad (2.23)$$

Para ocorrer a inversão, a energia térmica que cada partícula precisa atingir deve ser igual ao restante de barreira ainda a ser superada, que é igual a diferença entre o valor máximo global e o mínimo local da energia em $\theta = \pi$:

$$\Delta\epsilon = \epsilon(\theta_M) - \epsilon(\pi) = \frac{1-h^2}{2} + h = \frac{(1-h)^2}{2} = \frac{E_T}{2K_1V_p} = \frac{25k_B T}{2K_1V_p} \quad (2.24)$$

Isolando-se o campo externo a partir da definição de h e substituindo a (2.21), surge a fórmula do campo de coercividade em função da temperatura, que é a lei de Kneller, desenvolvida por Kneller e Luborsky [42]:

$$H_{C,\alpha=0} = \frac{2K}{\mu_0 M_S} \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_B}} \right) \quad (2.25)$$

Ao se tratar de um sistema onde há distribuição aleatória de eixos fáceis, surge o fator multiplicativo

$$H_C = 0.48 \frac{2K}{\mu_0 M_S} \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_B}} \right) \quad (2.26)$$

que se adequa bem aos sistemas em temperaturas menores, porém não leva em consideração condições de polidispersão, dado que a temperatura de bloqueio é dependente do diâmetro das partículas.

Em condições de temperaturas cada vez mais altas em comparação à de bloqueio a coercividade e a remanência gradualmente reduzem, a magnetização de resposta ao campo externo deixa de apresentar ciclo de histerese, e se expressa por meio de uma curva de rápido crescimento que satura a magnetização logo em seguida. Caso os elementos magnéticos possuam todos a mesma magnitude do momento dipolar, o sistema apresenta magnetização dada por [15]:

$$M = M_S L \left(\frac{\mu_0 H M_S V}{k_B T} \right) \quad (2.27)$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo, H é o campo externo, V é o volume do

sistema, T é a temperatura e $L(x)$ a função de Langevin, definida como

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} \quad (2.28)$$

inicialmente proposta para tratar sistemas paramagnéticos. Apesar desta fundamentação teórica se adequar bem às medidas, existem sistemas que apresentam componentes extra que interferem nos resultados e não foram previstas até este ponto, sendo apresentadas na próxima seção.

2.1.5 Efeitos de superfície

Em partículas magnéticas de menor escala ($d < 6 \text{ nm}$) foram detectadas estruturas magnéticas do tipo vidro de spin (*Spin Glass Like* - SGL) na superfície[16]. Este tipo de estrutura magnética recebe este nome por haver orientações de spin desordenadas e fixadas abaixo de uma temperatura T_f , sob a qual ocorre o congelamento da orientação [43]. Esta classificação de estrutura de ordenamento magnético é uma analogia à falta de uma estrutura cristalográfica de um vidro, que é um material composto majoritariamente por dióxido de silício (SiO_2) amorfo, sem organização dos átomos em uma rede; na estrutura SGL ocorre o mesmo com as orientações dos spins. Por mais que o modelo S-W considere nanopartículas com anisotropia uniaxial homogeneamente distribuída, de monodomínios resultantes da contribuição colinear dos spins eletrônicos, ocorre que a redução do tamanho confere às partículas regiões na superfície que as distanciam substancialmente desta premissa, acarretando em efeitos de grupos de spins que alteram o perfil das curvas de magnetização, principalmente em estados de baixa temperatura. Em partículas ferrimagnéticas a interação de supertroca entre os sítios da rede rege seu comportamento magnético. Contudo na superfície de partículas menores estas interações não são suficientes para manter o alinhamento dos spins com o mesmo ordenamento do núcleo, gerando inclinação de orientação. Por não existir uma orientação própria para o spin se orientar, surge a frustração de spin. O efeito produzido é a grande dificuldade de saturação completa da magnetização dos materiais, apresentando perfil de magnetização ainda crescente, mesmo em campos mais elevados, por exemplo em 50 T [44], o que já seriam suficientes para ocorrer o encontro entre ramos da curva de histerese ao mesmo tempo que se alcançaria uma grande proximidade do alinhamento máximo como o pre-

visto pelo modelo S-W. A causa deste fenômeno de superfície é atribuída a imperfeições na superfície como ligações incompletas, a insuficiência das interações de supertroca, assim como vacâncias, eventuais modificações na interação de troca e efeitos que se manifestam como uma anisotropia de superfície, efeitos que dependem da concentração e estão frequentemente em concorrência entre si [16].

O modelo de estrutura magnética das nanopartículas consiste portanto de uma combinação de um núcleo ferrimagnético com ordenamento colinear, coberto por uma variedade de spins frustrados orientados aleatoriamente. Apesar de haver uma tendência de alinhamento com o núcleo, em baixas temperaturas a interação entre ele e a superfície não é forte o suficiente para manter o mesmo ordenamento magnético através da interação de troca, fazendo surgir nelas a estrutura SGL. Pela anisotropia de superfície ser frequentemente considerada como uma das causas desta incoerência de orientação, é aplicada na modelagem de sistemas a partir de sua contribuição na energia anisotrópica efetiva [45]:

$$E_{eff} = K_v V + K_s S \quad (2.29)$$

sendo K_v a componente volumétrica da densidade de anisotropia, enquanto K_s é a componente superficial. Dividindo toda a fórmula pelo volume de uma partícula esférica surge densidade efetiva:

$$K_{eff} = K_v + \frac{6}{d} K_s \quad (2.30)$$

É notável que, conforme o diâmetro se torna cada vez menor, mais prevalente é a contribuição de superfície e mais acentuada se torna. O magnetismo da superfície se relaciona à anisotropia de superfície pelo aumento da dificuldade da magnetização dos spins em estado SGL.

A frustração de spin da superfície em região de alto campo se comporta como um magnetismo linearmente crescente, como evidenciado no trabalho de Gomes *et al.* [44], o que leva a existência de uma susceptibilidade magnética insaturável em alto campo. Em sistemas com múltiplos conjuntos de spin em regime de SGL, o comportamento magnético do material possui três regimes em função da temperatura, segundo o modelo de Wohlfarth [46]. O primeiro se caracteriza como não-magnético, até que haja energia térmica para permitir o descongelamento dos spins. Na segunda região há uma distribuição de

temperaturas de bloqueio, na qual os spins progressivamente se tornam magnetizáveis sob atuação de campo externo. Após o desbloqueio completo com o aumento da temperatura, atinge-se o pico da susceptibilidade, e o material se torna paramagnético. A curva que descreve a susceptibilidade nesta modelagem possui três regiões diferentes [46]:

$$\chi = \begin{cases} 0, & 0 < T < T_d \\ \frac{C}{T} \frac{T-T_d}{T_m-T_d}, & T_d \leq T \leq T_m \\ \frac{C}{T}, & T_m \leq T \end{cases} \quad (2.31)$$

que corresponde a uma curva nula até o início do descongelamento em T_d , crescente até T_m , onde surge um ponto máximo que pode ser agudo em função do quão rápida é a transição entre regimes, como ilustrado na Figura 2.7. Este modelo assume uma distribuição homogênea de populações de momentos magnéticos de spins com temperaturas de bloqueio gradualmente atingidas com o crescimento da temperatura do sistema [46].

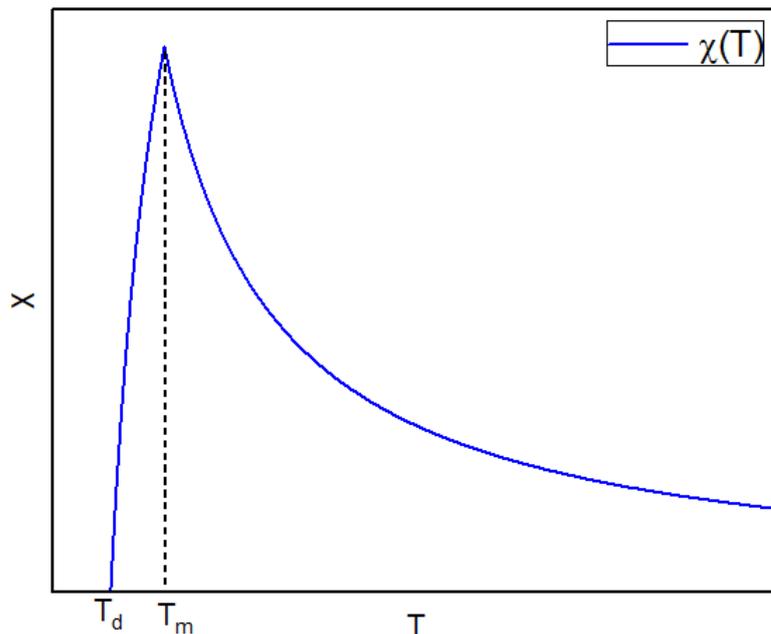


Figura 2.7: Susceptibilidade magnética de agrupamentos de vidro de spin em função da temperatura.

É atribuída uma resistência magnética em alto campo à frustração de spins de superfície [47], sinalizando que uma forma de identificar o efeito da anisotropia de superfície pode ser realizado através da observação do comportamento da susceptibilidade magnética em alto campo. Afinal, se a parte mais difícil do alinhamento magnético ocorre em sistemas com resistência magnética superior ao característico de um núcleo magnético dipolar

alinhável, a estrutura SGL na superfície é uma grande candidata a causar este resultado e ser vista nesta perspectiva. Além destes efeitos, também foi atribuído à contribuição superficial de anisotropia o aumento do campo de irreversibilidade (*Closure Field*) H_{irr} , definido como o módulo do campo magnético externo no qual os ramos inferior e superior do ciclo de histerese se encontram [16]. Nanopartículas ocas de maghemita, que possuem os efeitos de superfície mais prevalentes, demarcam este aumento de forma extremamente mais nítida quando comparado com as preenchidas, como é possível notar no estudo realizado por Cabot *et al.* [47], sendo este um parâmetro importante da contribuição de superfície nas curvas de magnetização. Foi identificado que a magnetização de saturação em temperaturas próximas do $0K$ possui é mais elevada, apresentando um comportamento distante do previsto pela teoria. Por este motivo foi sugerido um acréscimo à lei de Bloch, uma componente atribuída aos spins superficiais que se encontram em estado de estrutura SGL abaixo de uma temperatura de congelamento e se torna presente em região de temperaturas inferiores [48]:

$$M - M_B = M_{sur} = M_{sur}(0) \exp\left(-\frac{T}{T_f}\right) \quad (2.32)$$

sendo M_{sur} a magnetização de superfície e T_f a temperatura característica de sua redução, ou seja, a temperatura de congelamento.

Para se estudar as propriedades magnéticas dos ferrofluidos como a magnetização do núcleo das nanopartículas, a anisotropia magnética ou os efeitos de superfície, é necessário aplicar técnicas de medidas de magnetização e modelagens que as envolvam em suas formulações de forma direta ou indireta, como será feito no próximo capítulo.

Capítulo 3

Modelos de análise magnética

3.1 Magnetização em alto campo

Foi aplicada a lei de Bloch (2.6) sobre as medidas de magnetização em alto campo ($7T$) de cada amostra na região de temperaturas superiores a $75 K$. O valor máximo da magnetização foi subtraído de cada correspondente previsto pela regressão em todas as temperaturas e a diferença foi dividida pela extrapolação do zero absoluto, resultando na curva de diferença relativa, da qual foi aplicado o ajuste de decaimento exponencial (2.32).

3.2 Lei de aproximação à saturação

Uma maneira de identificar características magnéticas através das medidas das amostras analisadas é aplicando a Lei de Aproximação à Saturação (LAS). Este método consiste em aplicar uma regressão não-linear às medidas da curva virgem em região de alto campo. O modelo da fórmula deve corresponder ao tipo de estrutura que gera a anisotropia magnética para cada material, sendo as mais conhecidas e abordadas a cúbica e a hexagonal. As principais grandezas que costumeiramente são obtidas por meio deste método são: a magnetização de saturação M_S ; a susceptibilidade magnética χ ; o campo de anisotropia H_k , que carrega consigo a dependência com magnetização de saturação e as densidades de anisotropia magnética das mais diversas ordens K_n . Seu uso se vale do fato de que a orientação média das nanopartículas tende a apresentar grande alinhamento

em região de alto campo [49],[50]:

$$\frac{m_z}{m_p} = \cos(\Theta) \simeq 1 - \frac{\Theta^2}{2} + \dots \quad (3.1)$$

na qual o ângulo Θ se estabelece a partir das condições de equilíbrio de torques determináveis pelas derivadas da energia total:

$$\frac{\partial E_{mag}}{\partial \theta} = \frac{\partial}{\partial \theta} (E_a - \mu_0 m_p H \cos(\Theta)) = 0 \quad (3.2)$$

e

$$\frac{\partial E_{mag}}{\partial \phi} = \frac{\partial}{\partial \phi} (E_a - \mu_0 m_p H \cos(\Theta)) = 0 \quad (3.3)$$

chegando a uma aproximação para o ângulo do momento magnético:

$$\Theta = \frac{|\vec{\nabla} E_a|}{\mu_0 m_p H} \quad (3.4)$$

que, substituindo na componente do momento único paralela ao campo surge

$$m_z = m_p \left[1 - \frac{|\vec{\nabla} E_a|^2}{2 (\mu_0 M_S V H)^2} \right] \quad (3.5)$$

A média da componente dominante das nanopartículas relativa ao momento total corresponde à fração equivalente da magnetização, portanto a grandeza macroscópica se relaciona à microscópica pela relação

$$\frac{M}{M_S} = \frac{\overline{m_z}}{m_p} = \overline{\cos(\Theta)} = 1 - \frac{\overline{|\vec{\nabla} K|^2}}{2 (\mu_0 M_S H)^2} \quad (3.6)$$

Através dos métodos de caracterização, as amostras estudadas neste trabalho apresentam estrutura cristalina do tipo espinélio, sendo, por este motivo, adequado usar a fórmula correspondente à densidade de anisotropia uniaxial. Aplicando a média à expansão da densidade de anisotropia até a primeira ordem, assumindo que o sistema possui distribuição homogênea de eixos fáceis, surge a fórmula de Néel, aqui adaptada com

a susceptibilidade em alto campo [50],[51]:

$$M = M_S \left[1 - \frac{1}{15} \left(\frac{H_k}{H} \right)^2 \right] + \chi H \quad (3.7)$$

onde é definido o campo de anisotropia H_k , identicamente ao do modelo de Stoner-Wohlfarth:

$$H_k(T) = \frac{2K(T)}{\mu_0 M_S(T)} \quad (3.8)$$

que é expressa somente pela densidade de anisotropia de primeira ordem, abreviada por K . Foi detectada insaturação das amostras Co35 e Co47, conforme se percebe na Figura 3.1, apresentando comportamento linearmente crescente e por consequência, tornando a susceptibilidade magnética uma componente necessária para a convergência da curva. Foram realizadas regressões não-lineares da LAS sobre a curva virgem de magnetização,

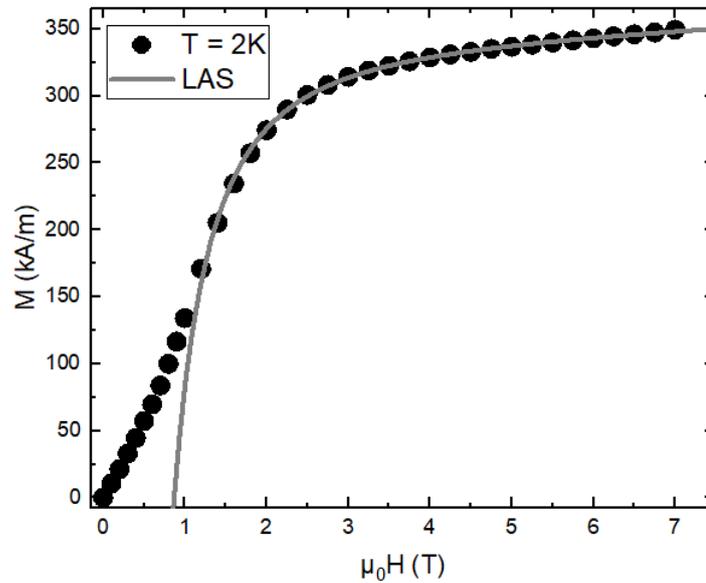


Figura 3.1: Lei de aproximação à saturação aplicada sobre a curva virgem da magnetização da amostra Co47 na temperatura de 2 K.

aplicando a fórmula 3.7 com uma média de sete iterações por curva até a convergência. Foram extraídos os valores de M_S , H_k , χ a partir de parâmetros variáveis do ajuste para cada temperatura. Foram calculada a densidade de anisotropia $K(T)$ usando a relação 3.8:

$$K_{LAS} = \frac{\mu_0 M_S H_k}{2} \quad (3.9)$$

3.3 Campo de irreversibilidade

Tomando como referência o modelo de S-W já apresentado, o ponto de irreversibilidade da curva de histerese do sistema é aquele no qual ocorre a inversão da orientação do momento magnético da partícula com a superação de barreira mais difícil de se realizar. Será possível calcular por meio deste método, a densidade de anisotropia, como será demonstrado logo em seguida. Consideremos que uma partícula com a maior barreira, ou seja, que possui maior diâmetro na polidispersão, possui um momento magnético \vec{m}_g , um volume V_g está exposta ao campo com orientação alinhada ao seu eixo, porém oposto ao seu momento magnético, como ilustrado na Figura 3.2. Já que nesta configuração $\alpha = 0$,

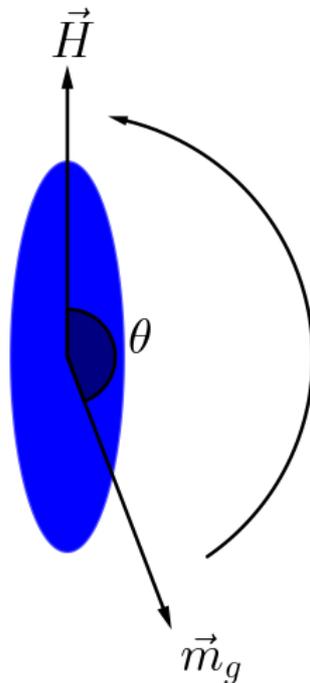


Figura 3.2: Rotação do momento magnético de uma nanopartícula realizada por campo magnético paralelo ao seu eixo de anisotropia.

a energia normalizada será igual a (2.22). É razoável propor que a torção aplicada pelo campo externo ocorrerá até a orientação do momento magnético atingir o ápice da barreira, pois não haverá qualquer obstáculo novo até ocorrer o alinhamento completo. Neste momento o torque será nulo e ocorrerá somente se o campo externo for intenso o suficiente para que o mínimo estável seja desfeito. Esta condição é atendida se a estabilidade do mínimo no qual a partícula se encontra, previsto pela energia efetiva deixar de existir, ou

seja,

$$\frac{\partial^2 \epsilon_{mag}}{\partial \theta^2} = 0 \quad (3.10)$$

para $\theta = \pi$. Impondo a condição de energia (3.10), a equação da derivada segunda na condição de início de instabilidade se tornará

$$\cos(2\theta) + h_{irr} \cos(\theta) = 0 \quad (3.11)$$

Substituindo o ângulo descrito, o campo no qual a inversão mais difícil ocorrerá será

$$h_{irr} = 1 \quad (3.12)$$

portanto é necessário que o campo magnético seja igual ao de anisotropia para que a maior barreira seja ultrapassada. Neste caso consideremos que a maior partícula possui momento magnético calculável pela (2.14) a partir do seu respectivo volume, que também servirá para determinar a altura da barreira pela relação semelhante (2.10):

$$H_{irr} = \frac{2E_a}{\mu_0 m_g} = \frac{2KV_g}{\mu_0 M_S V_g} = \frac{2K}{\mu_0 M_S} \quad (3.13)$$

que a priori não depende do volume da maior partícula da polidispersão e, não por acaso, é idêntico à fórmula do campo de anisotropia do mesmo modelo, (2.16), e isto se explica pelo fato de que, mesmo que a partícula maior possua a maior barreira, também sofre maior torque, já que este é proporcional ao maior momento magnético. Constata-se deste modo que o campo de irreversibilidade é atingido ao mesmo tempo que o campo de anisotropia.

Das curvas de ciclo de histerese de cada amostra foram determinados os valores do campo de irreversibilidade em cada temperatura. O critério empregado para definir a irreversibilidade da magnetização foi quando a diferença entre os ramos superior e inferior eram iguais a 1% do valor da média entre eles, que neste caso era quase indiferenciável do valor de ambos. Cada valor do campo foi utilizado para calcular a densidade de

anisotropia magnética, aplicando a multiplicação

$$K_{irr} = \frac{\mu_0 M_S H_{irr}}{2} \quad (3.14)$$

onde foi considerado para substituição da magnetização de saturação, o módulo da magnetização medido em $7T$.

3.4 Modelo de campo de coercividade

Um dos métodos mais comuns utilizados para tratar a temperatura de bloqueio tem sido através de sua determinação pelas curvas de congelamento (*Zero Field Cooling, Field Cooling* - ZFC-FC). O procedimento consiste de resfriar as amostras sob a presença de campo externo, ou sem este. Porém uma maneira mais recente [52] tem sido bastante útil para extrair informações de curvas de medidas magnéticas por meio do ajuste de um modelo composto do campo de coercividade baseado no modelo de S-W. Se o sistema for polidisperso, as nanopartículas que possuírem diâmetros superiores ao crítico se encontrarão no estado bloqueado, sendo as responsáveis por manter a remanência e o campo de coercividade no ciclo de histerese. Como a temperatura de bloqueio é dependente do diâmetro, não haverá mais uma temperatura fixa para o todo sistema em função de um diâmetro único, torna-se necessário cacular uma média de temperaturas de bloqueio em função da distribuição de diâmetros, ou seja, para $d \geq d_c$:

$$\overline{T_B} = \frac{\pi K_1 \overline{d^3}}{150k_B} = \frac{\pi K_1}{150k_B} \frac{\int_{d_c(T)}^{\infty} P(d) d^3 d(d)}{\int_{d_c(T)}^{\infty} P(d) d(d)} \quad (3.15)$$

aplicando a distribuição $P(d)$, que deverá corresponder a distribuição das amostras, que neste caso deve ser a log-normal (1.10) e poderá ser determinada por regressão de curva. A média da temperatura de bloqueio pode ser usada por sua vez na lei de Kneller para a fração populacional bloqueada neste tipo de sistema:

$$H_{CB} = 0.48 \frac{2K}{\mu_0 M_S} \left(1 - \sqrt{\frac{T}{\overline{T_B}}} \right) \quad (3.16)$$

Para as partículas com diâmetros menores, já foi atingido o superparamagnetismo, que

tem como curva de magnetização a função de Langevin. Na região entre a remanência e a coercividade ($H_C \leq H \leq 0$), o campo magnético aplicado é pequeno, e na região de baixo campo esta componente da magnetização se aproxima de uma reta de inclinação igual a um terço, ou seja,

$$M = M_S L \left(\frac{\mu_0 M_S V H}{k_B T} \right) \simeq \frac{\mu_0 M_S^2 V H}{3 k_B T} \quad (3.17)$$

que, por possuir dependência com o volume, precisará também ser calculada pela soma sobre todos os diâmetros restritos ao próprio regime de comportamento:

$$M_{SP} = \chi_{SP} H = \frac{\mu_0 M_S^2 H}{18 k_B T} \sum_{d < d_c} d^3 = \frac{\mu_0 M_S^2 H}{18 k_B T} \int_0^{d_c(T)} P(d) d^3 d(d) \quad (3.18)$$

$$\chi_{SP} = \frac{\mu_0 M_S^2}{18 k_B T} \sum_{d < d_c} d^3$$

onde χ_{SP} é a susceptibilidade superparamagnética gerada pela contribuição da população de nanopartículas que se encontram neste estado. Como há nesta região contribuições parciais dos dois regimes, a magnetização total medida será dada pelas proporções de cada parte. Por ser uma região de baixo campo, assume-se que o caminho seja aproximadamente reto:

$$M = M_{SP} + M_B = M_r + \left(\chi_{SP} + \frac{M_r}{H_{CB}} \right) H \quad (3.19)$$

O termo da esquerda dentro do parênteses corresponde à contribuição exclusivamente superparamagnética, enquanto o termo da direita corresponde a das partículas do estado bloqueado. O módulo da raiz desta reta é igual ao campo de coercividade da curva medida:

$$|H_C| = \frac{M_r}{\chi_{SP} + \frac{M_r}{H_{CB}}} \quad (3.20)$$

A susceptibilidade magnética deslocará o campo de coercividade das partículas bloqueadas. Por este motivo o campo de coercividade total medido é igual ao da fração bloqueada

deslocado pela susceptibilidade das partículas no estado SPM, como é possível ver na Figura 3.3.

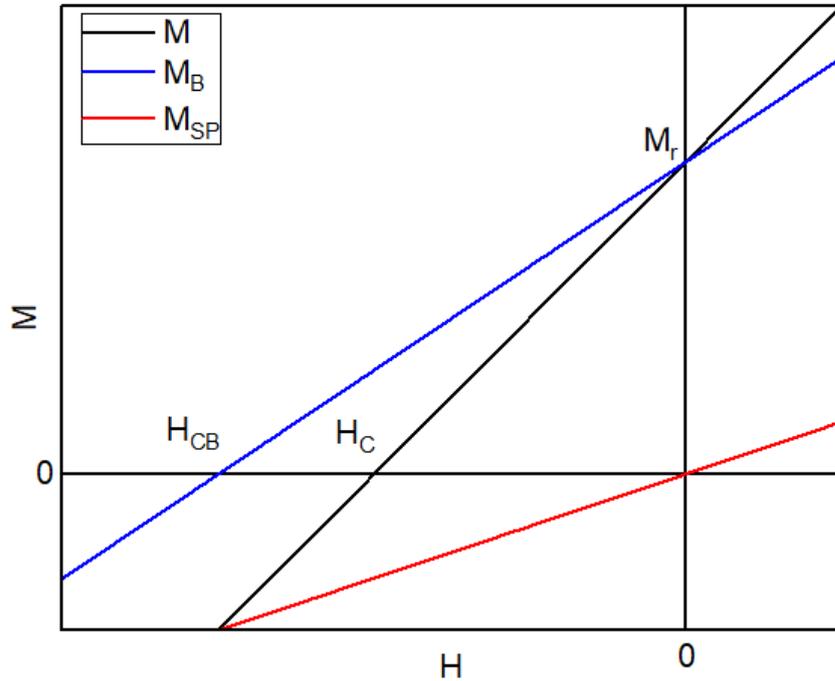


Figura 3.3: Curvas de magnetização medida (em preto), da fração bloqueada (em azul) e da fração superparamagnética (em vermelho) com indicações de campos de coercividade correspondentes no eixo horizontal e de magnetização remanente no eixo vertical.

sendo H_C o campo de coercividade medido. Além disso, para se realizar a regressão é sabido que tanto a magnetização de saturação quanto a densidade de anisotropia variam com a temperatura[53], portanto devem ser levadas em consideração em conjunto com as outras grandezas físicas.

O campo de coercividade efetivo pode ser usado para determinar outras características através do ajuste, levando em consideração o diâmetro médio da polidispersão d_0 , seu respectivo coeficiente σ , o módulo da constante de anisotropia na extrapolação $K(0)$, sua potência relacionada à equação de Akulov n (2.11), e a razão da magnetização de remanência pela de saturação M_r/M_S em baixas temperaturas, regida pela lei de Bloch(2.6).

Este procedimento foi aplicado às curvas de campo de coercividade das amostras abordadas em trabalhos anteriores [54],[25]. Os dados obtidos para cada amostra se encontram na Tabela 3.1.

Comparando os dados da Tabela 3.1 com os da Tabela 1.3 é notável que o diâmetro médio e o índice da polidispersão obtidos pela curva de ajuste do modelo do campo de coercividade são diferentes dos obtidos pela TEM. Uma hipótese proposta para explicar

Tabela 3.1: Dados do diâmetro médio, do índice de polidispersão, da extrapolação da densidade de anisotropia magnética, da potência de correlação obtidas por ajuste do campo de coercividade e da razão da magnetização de remanência pela de saturação das amostras analisadas retiradas de [54] e [25].

Amostra	d_0^{fit} (nm)	σ^{fit}	$K(0)$ (kJ/m ³)	n	M_r/M_S
Co35	6.6	0.35	200	2	0.35
Co47	7.5	0.33	300	3	0.47
Co6	8.1	0.28	340	3	0.69

esta diferença é o aumento da anisotropia da nanopartícula, que não estava prevista na modelagem [55]. É possível que contribuições vindas dos spins da superfície das nanopartículas influenciem a anisotropia efetiva do sistema, e assim o campo de coercividade aumentaria, gerando deste modo o distanciamento do diâmetro médio observado e do índice de polidispersão [55].

3.5 Curva de anisotropia magnética

Seguindo a mesma proposta da curva de magnetização relativa, foi comparada a densidade de energia de anisotropia calculada via LAS com a obtida pelo método do campo de coercividade, conforme indicam os dados da Tabela 3.1. A curva teórica foi subtraída da obtida por cálculo, e em seguida a diferença foi dividida pela extrapolação no zero absoluto, de forma semelhante ao procedimento realizado para a curva de magnetização: foram realizadas regressões exponenciais semelhantes, porém com um acréscimo de estabilidade:

$$\frac{\Delta K(T)}{K(0)} = A_K \exp\left(-\frac{T}{T_f}\right) + B_K \quad (3.21)$$

Com cada procedimento realizado acima, o estudo feito para se obter uma melhor compreensão e comparação dos comportamentos do sistema se encontrará no capítulo a seguir.

Capítulo 4

Resultados e discussão

Foram realizadas medidas magnéticas sobre as amostras utilizando a técnica de medidas de amostra vibrante (VSM - PPMS) da *Quantum Design* disponibilizado pela Université Pierre et Marie Curie em Paris para a amostra Co6, e pelo SQUID da *Cryogenic* para as amostras Co35 e Co47, equipamento pertencente a Universidade de Brasília. As amostras foram inicialmente resfriadas até a temperatura de 2K, e foram realizadas aplicações de campos magnéticos externos contínuos (DC) de $-7T$ a $7T$, a partir da magnetização inicialmente nula para várias temperaturas [24],[25]. Os dados obtidos pela magnetometria em cada equipamento foram tratados a partir dos métodos de análise apresentados.

4.1 Curvas de magnetização por temperatura

Os dados de magnetização na região de alto campo em função da temperatura e a regressão via lei de Bloch se encontram disponíveis nas figuras 4.1,4.2 e 4.3, conforme descrito na seção de procedimentos.

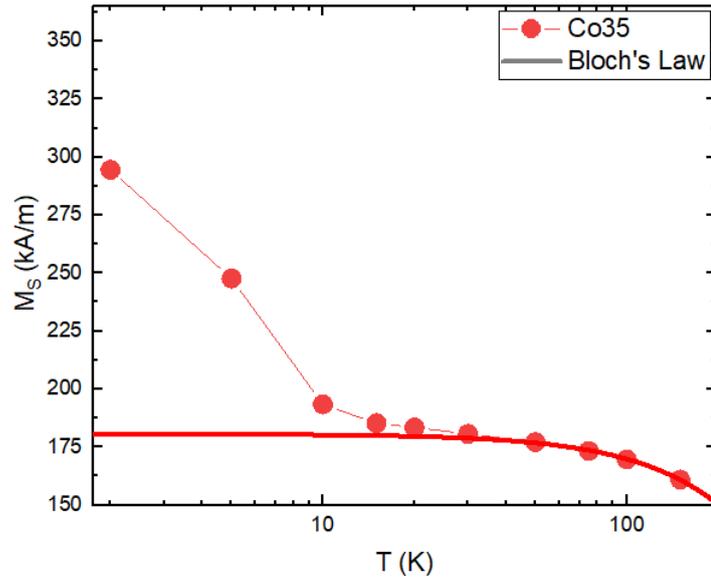


Figura 4.1: Medidas de magnetização de nanopartículas da mostra Co35 em alto campo (pontos em vermelho); aplicação da lei de Bloch em alta temperatura (curva contínua).

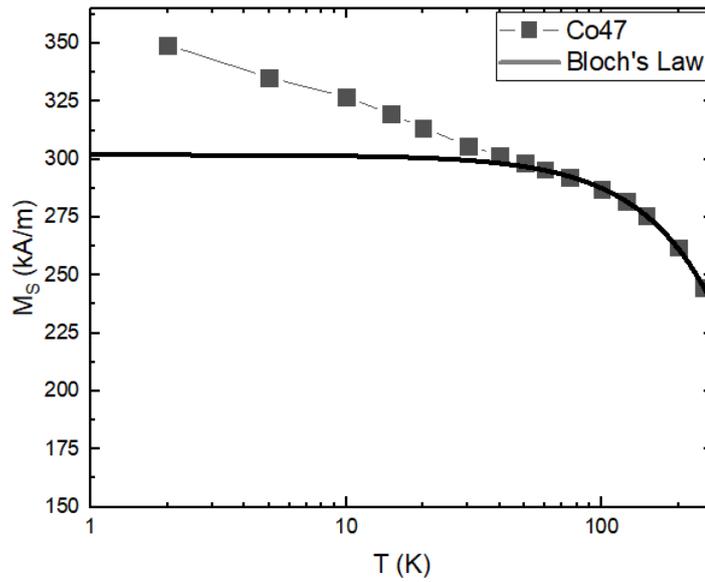


Figura 4.2: Medidas de magnetização de nanopartículas da amostra Co47 em alto campo (pontos em preto); aplicação da lei de Bloch em alta temperatura (curva contínua).

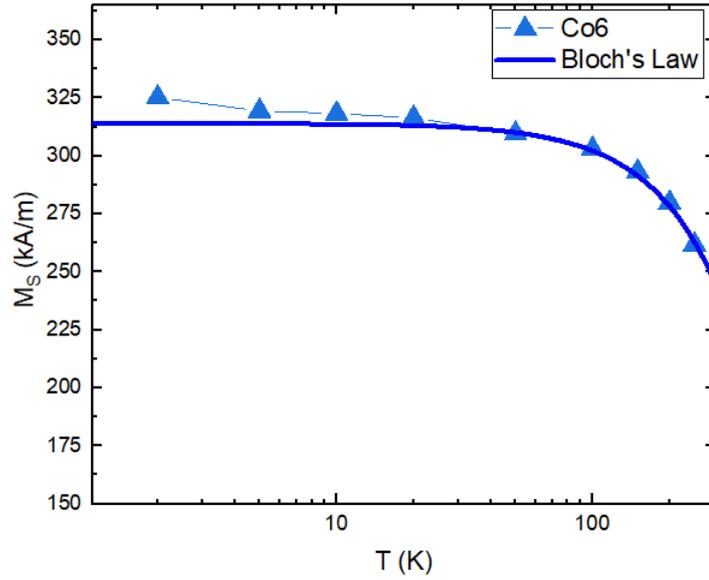


Figura 4.3: Medidas de magnetização de nanopartículas da amostra Co6 em alto campo (pontos em azul); aplicação da lei de Bloch em alta temperatura (curva contínua).

Segundo as figuras 4.1, 4.2 e 4.3, é notável o decréscimo da magnetização máxima com o aumento da temperatura, observa-se de forma distinta para temperaturas inferiores a 75 K para cada amostra, todas se aproximando convergentemente da lei de Bloch acima desta temperatura.

As diferenças relativas das curvas de magnetização comparadas com a extrapolação se encontram na Figura 4.4, com as respectivas regressões exponenciais.

Os valores obtidos pela aplicação da lei de Bloch e pelo decaimento exponencial térmico da diferença relativa encontram-se na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Dados de extrapolação da magnetização de saturação, da amplitude relativa e da temperatura característica de decaimento.

Amostra	$M_S(0)$ (kA/m)	α	B (10^{-5})	$\Delta M/M_S(0)$	T_f (K)
Co35	180	1.5	$5.95K^{-1.5}$	0.996	4.65
Co47	301	1.5	$4.74K^{-1.5}$	0.175	14.7
Co6	314	1.6	$2.37K^{-1.6}$	0.016	17.8

Segundo os dados quantitativos da Tabela 4.1 e comparações qualitativas dos gráficos das figuras 4.1, 4.2 e 4.3, a diferença tende a diminuir tanto em amplitude quanto na taxa de decaimento em função da progressão do diâmetro médio das nanopartículas, sendo um grande indicativo de que ela está relacionada com os efeitos de superfície, já que se abrandam conforme maior é o diâmetro. As extrapolações no zero absoluto apresentam progressão em função do diâmetro, tanto vindas da lei de Bloch, quanto da componente

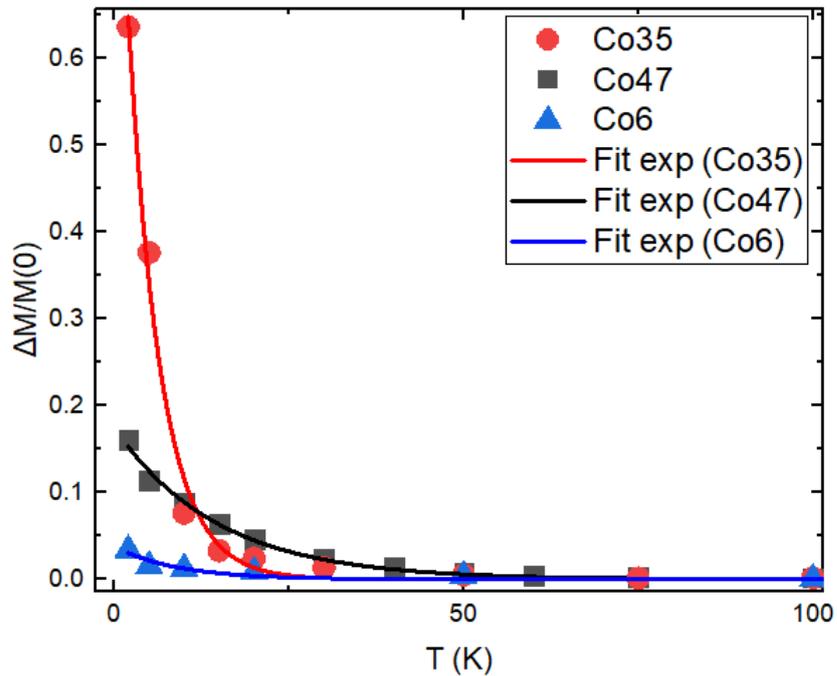


Figura 4.4: Diferenças relativas da magnetização em alto campo (pontos em diversas cores) e regressões exponenciais correspondentes (linhas contínuas).

da superfície.

4.2 Curvas de anisotropia magnética

Os valores calculados da densidade de anisotropia por meio da lei de aproximação a saturação (3.9) e pelo campo de irreversibilidade (3.14) e os obtidos pelo ajuste do modelo do campo de coercividade de cada amostra para cada temperatura se encontram nas figuras 4.5, 4.6 e 4.7.

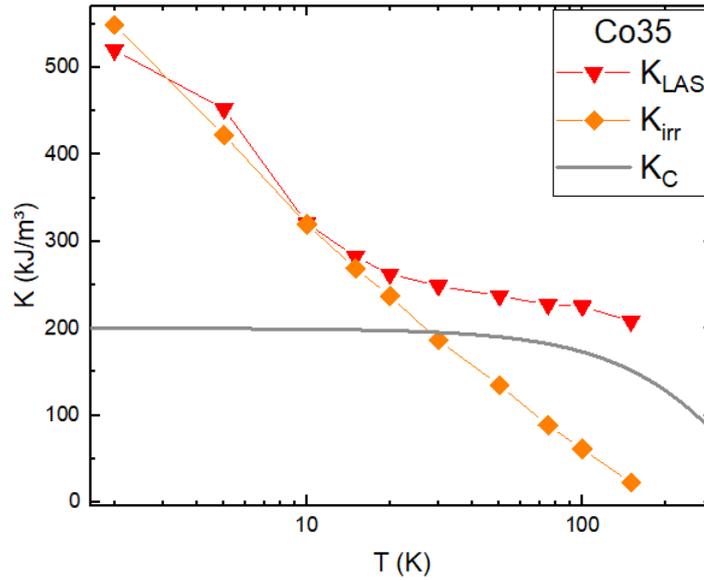


Figura 4.5: Curvas de constante de anisotropia magnética calculada a partir da LAS (triângulos vermelhos), do campo de irreversibilidade (losangos alaranjados) e obtida pelo ajuste do modelo do campo de coercividade (curva em cinza) da amostra Co35.

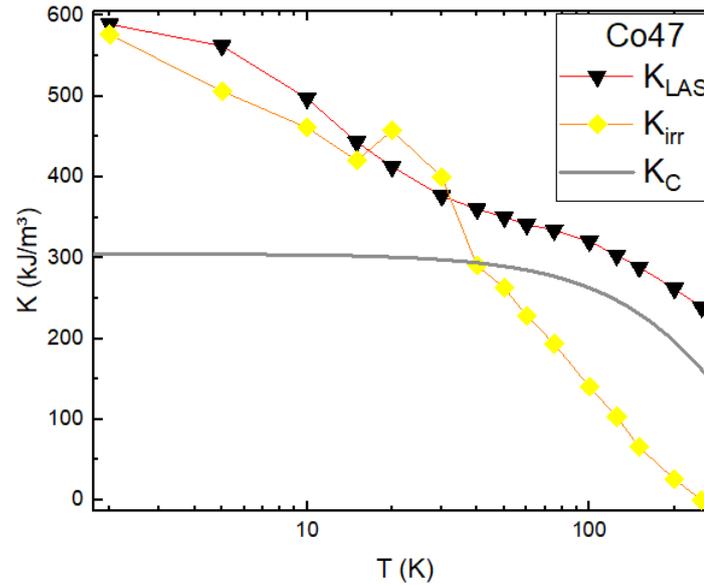


Figura 4.6: Curvas de constante de anisotropia magnética calculada a partir da LAS (triângulos pretos), do campo de irreversibilidade (losangos amarelos) e obtida pelo ajuste do modelo do campo de coercividade (curva em cinza) da amostra Co47.

Na região de temperaturas inferiores a 50 K as três amostras apresentam uma enorme correspondência de comportamento da densidade de anisotropia, comparando-se os calculados via H_{irr} e LAS. Esta proximidade entre curvas sinaliza que, em região de alto campo, a barreira de anisotropia se comporta de forma consistente e distinta ao comparado com a região de baixo campo, já que os valores calculados foram estabelecidos por métodos independentes e são compatíveis entre si. Deste modo a anisotropia de superfície

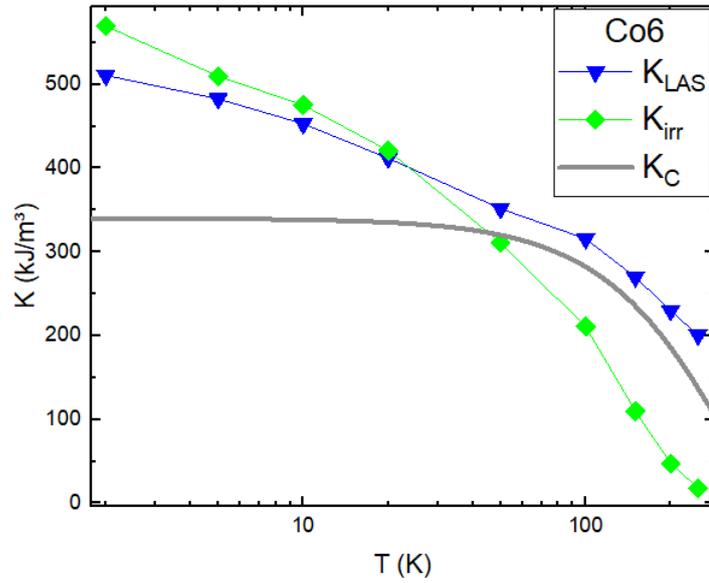


Figura 4.7: Curvas de constante de anisotropia magnética calculada a partir da LAS (triângulos azuis), do campo de irreversibilidade (losangos verdes) e obtida pelo ajuste do modelo do campo de coercividade (curva em cinza) da amostra Co6.

se expressa muito mais notavelmente em região de alto campo, reafirmando as premissas apresentadas na seção a respeito dos efeitos de superfície. É notável que K determinado a partir do campo de irreversibilidade diminui drasticamente após 75 K , consequência dos regimes dos sistemas se aproximarem do estado superparamagnético, apesar de não acompanharem as curvas correspondentes previstas pelo campo de coercividade ou pela LAS. Vale ressaltar que o modelo S-W é mais preciso em baixas temperaturas.

As diferenças dos valores da densidade de anisotropia extraídos pela LAS em relação aos obtidos pelos ajustes dos campos de coercividade divididas pela extrapolação se encontram na Figura 4.8, assim como seus ajustes realizados a partir da regressão (3.21). Os valores obtidos pela regressão (3.21) se encontram na Tabela 4.2. Comparando-os aos

Tabela 4.2: Dados de decaimento exponencial de frações parciais de densidade anisotrópica.

Amostra	A_K	T_K (K)	B_K
Co35	1.89	6.75	0.24
Co47	0.915	13.26	0.179
Co6	0.463	15.23	0.093

equivalentes da Tabela 4.1 observa-se o mesmo tipo de tendência entre os dados extraídos das curvas: enquanto menor o diâmetro médio, maior é a diferença dos valores obtidos em região de baixo e alto campo. É perceptível uma estabilidade na diferença relativa, mesmo em temperaturas próximas a 250 K , sendo possível que a diferença não desapareça com-

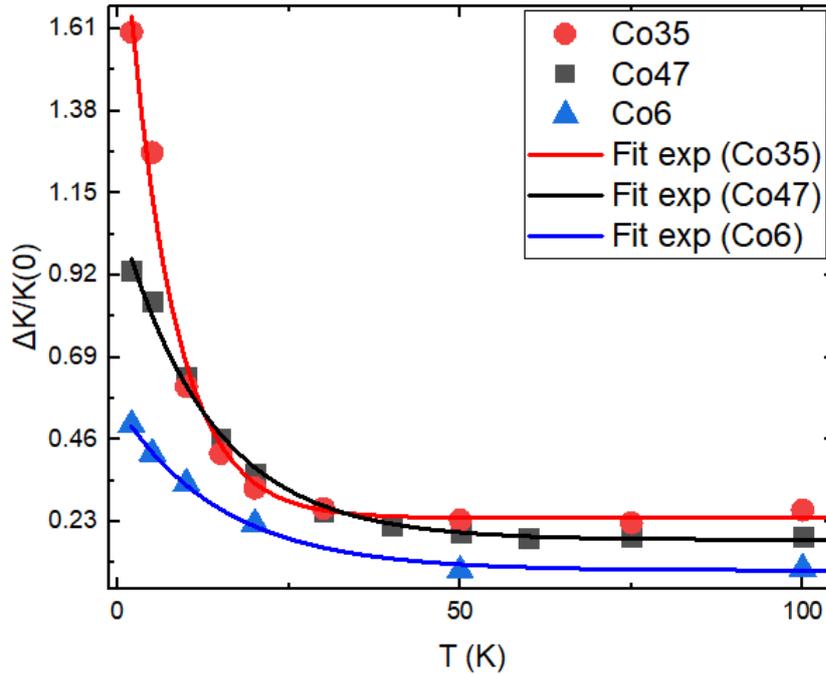


Figura 4.8: Diferenças relativas da densidade de anisotropia magnética em relação ao determinado via ajuste do modelo de campo de coercividade (pontos em diversas cores) e regressões de decaimento exponencial (linhas contínuas).

pletamente com maior aquecimento, principalmente para a amostra de menor diâmetro, a Co35.

4.3 Progressão da susceptibilidade magnética

A susceptibilidade magnética em função da temperatura foi obtida para as amostras Co35 e Co47 na LAS; não foi encontrada esta contribuição na amostra Co6. As progressões encontradas estão disponíveis na Figura 4.9.

Por meio de uma análise qualitativa é perceptível que há um crescimento rápido e contínuo até a temperatura de 20 K , e após isso, uma queda lenta. O perfil da curva se assemelha bastante a da função (2.31), podendo este ser mais um indício de que a superfície apresenta uma disposição de conjuntos de spins em estrutura de SGL, porém com picos que rapidamente sobem entre 0 K e 20 K , tornando difícil a separação de possíveis regimes descritos pela função (2.31). Na região compreendida entre o zero até o pico os spins passam a ser progressivamente reorientáveis com o aumento da temperatura, porém nota-se que, com a diminuição da susceptibilidade em temperaturas acima de 20 K a possibilidade de alinhamento magnético tende a reduzir, indicando que o aumento da

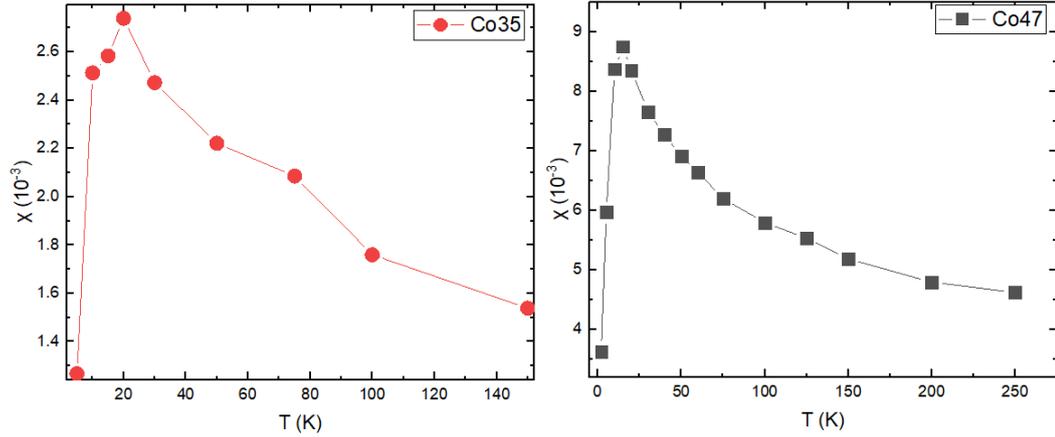


Figura 4.9: Susceptibilidade magnética das amostras Co35 e Co47 em função da temperatura(em preto).

energia térmica prejudica a efetividade da interação Zeeman sobre a superfície.

4.4 Comparação dos métodos

Ao reunir as informações das diferenças fracionárias da magnetização em alto campo e da densidade anisotrópica observam-se efeitos mais expressivos em amostras de menores diâmetros, que diminuem de maneira discrepante ao previsto pela lei de Bloch e pelo $K(T)$ da equação de Akulov. Visto que o modelo teórico do campo de coercividade se aplica em região de campo baixo e a LAS e o campo de irreversibilidade em alto, observa-se que estas diferenças surgem na comparação de regiões analisadas, nas quais alguns efeitos são mais expressivos que outros e as grandezas da mesma região não se diferenciam muito entre si.

Em um trabalho realizado por Kahmann *et al.* [56] as medidas de magnetometria foram tratadas por diferentes procedimentos. Em primeiro momento foi tratada a curva de magnetização aplicando a fórmula de Elrefai. A fórmula empírica de magnetização DC desenvolvida por Elrefai *et al.* [57] se baseia no modelo S-W para partículas imobilizadas, com eixos de anisotropia randomicamente orientados. A magnetização do sistema é determinada a partir da média das componentes do momento magnético das partículas alinhadas ao campo externo. A relação m-H da média das partículas é dada por uma combinação de dois termos: o primeiro com barreira nula correspondente a função de Langevin, e o segundo corresponde à magnetização de uma média calculada a partir da

distribuição de eixos fáceis com altura de barreira infinita, como segue [57]:

$$\overline{m_z(\xi, \sigma)} = g(H)\overline{m_z(\xi, 0)} + [1 - g(H)]\overline{m_z(\xi, \infty)} \quad (4.1)$$

com σ e ξ dados por

$$\xi = \frac{\mu_0 m_p H}{k_B T}; \quad \sigma = \frac{E_a}{k_B T} \quad (4.2)$$

enquanto $g(H)$ é uma função obtida a partir da convergência nas simulações realizadas, tida como igual a uma combinação linear de três tangentes hiperbólicas parametrizadas. Na magnetização de um sistema polidisperso ainda é possível estabelecer a média da magnetização calculada pela distribuição de momentos magnéticos [57]:

$$M = \int \overline{m_z(\xi, \sigma)} n(m) dm \quad (4.3)$$

com $n(m)$ sendo a função de distribuição de momentos magnéticos do sistema. No trabalho de Kahmann *et al.* a média foi aplicada por diâmetros ao invés de momentos magnéticos [56]. Além deste procedimento foi aplicada a fórmula de Kneller adaptada sobre as medidas de campo de coercividade, e por meio da extrapolação foi determinado o valor da constante de anisotropia efetiva K_{eff} no zero absoluto [56]. Também foi realizado o cálculo da mesma constante em temperatura diferente, por meio das curvas ZFC-FC. O trabalho tratou de amostras nanopartículas de magnetita e maghemita em função da temperatura para comparação. Foram realizadas curvas de ajuste via ajuste da lei de Bloch, de forma semelhante ao realizado sobre as amostras do presente trabalho, aplicando a função (2.6) equivalentemente, sobre as medidas de magnetização de saturação. O resultado obtido se encontra disponível na Figura 4.10. As amostras SHA10 e SHA20 estudadas por Kahmann *et al.* possuem 10 e 20 nm respectivamente, e seus resultados podem servir para comparação com os obtidos para as amostras Co35, Co47 e Co6.

As curvas de magnetização de saturação em função da temperatura das duas amostras também revelam grande proximidade com a lei de Bloch em regiões de temperaturas superiores a 75 K, conforme descrito no próprio trabalho. É notável que, em temperaturas inferiores a esta, ainda está presente o distanciamento das medidas sobre a curva prevista.

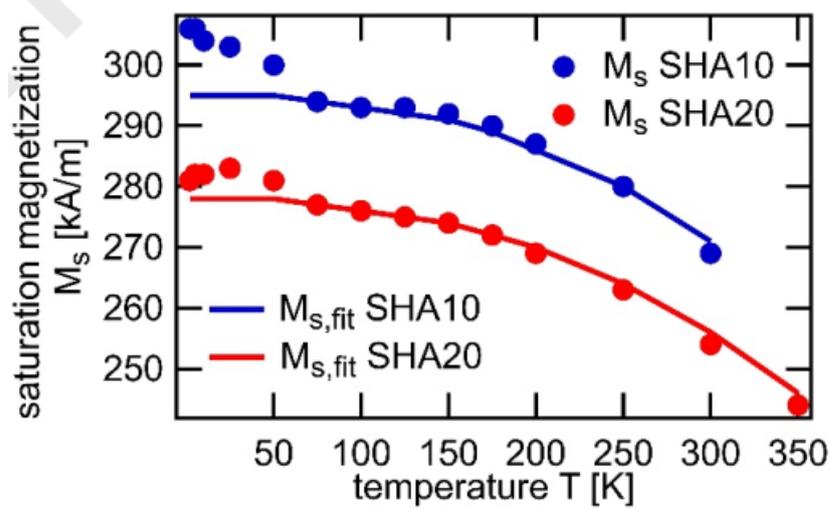


Figura 4.10: Medidas de magnetização de saturação das amostras SHA10 (pontos azuis) e SHA20 (pontos vermelhos) em função da temperatura. As curvas contínuas em azul e vermelho correspondem ao ajuste da lei de Bloch sobre as medidas correspondentes, retiradas de [56].

O comportamento também é atribuído ao congelamento de spins de superfície [56], porém, mesmo neste caso, a amostra de diâmetro maior apresenta também menor diferença da curva em comparação com a menor, equivalente ao resultado obtido pelas outras três amostras aqui estudadas.

No mesmo contexto foram desenvolvidas curvas de K_{eff} por vários métodos, porém com dois tratamentos distintos dos dados. Em um dos tratamentos a constante efetiva foi determinada levando em consideração a distribuição de tamanho, sinalizado pelo subscrito de 'sd' (*size distribution*); enquanto na outra forma de tratamento a polidispersão não foi levada em consideração, como pode ser visto na Figura 4.11 [56].

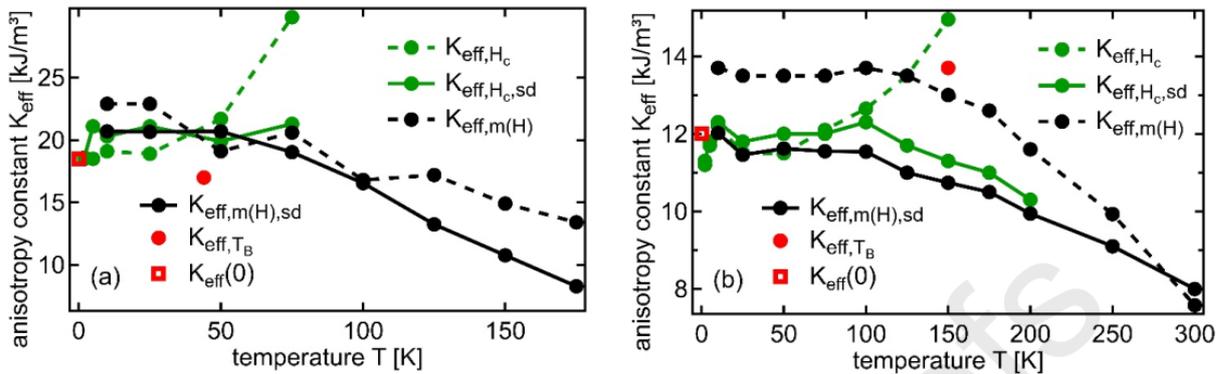


Figura 4.11: Valores da constante de anisotropia efetiva obtidos por métodos variados das amostras SHA10 (a) e SHA20 (b). As linhas contínuas representam a grandeza calculada com distribuição de tamanho (sd), enquanto as pontilhadas, sem a distribuição, retiradas de [56].

As curvas de constante de anisotropia efetiva em função da temperatura obtidas pela

aplicação do ajuste da fórmula de Elrefai apresentaram comportamento semelhante ao descrito pela fórmula de Akulov (2.11), porém não se encontra uma queda acentuada em temperaturas inferiores a 75 K , como observado nas três amostras de ferrita de cobalto. A ausência é consistente com a regressão efetiva dos resultados observados da Tabela 4.2, afinal o previsto pela formulação teórica tende a apresentar adequação cada vez maior ao comportamento das amostras de tamanhos ainda maiores. Estes dois resultados são precisamente os mesmos aqui obtidos, reforçando a premissa de que os efeitos de superfície são mais efetivos em amostras de diâmetros cada vez menores e em temperaturas inferiores.

O perfil da curva de susceptibilidade magnética em alto campo aparenta ser um possível indício de confirmação da existência da estrutura de vidro de spin na superfície das nanopartículas analisadas neste trabalho, e a temperatura característica T_p é da mesma ordem de grandeza das temperaturas de decaimento retiradas pelos outros métodos, que se apresenta como um resultado convergente. A susceptibilidade magnética diminui com a temperatura, indicando que a efetividade do campo externo sobre a superfície se torna cada vez mais difícil de ser exercida, o que é coerente com o efeito térmico obtido pelos outros métodos e pelo previsto pela teoria do magnetismo.

Conclusão e perspectivas futuras

Neste trabalho foi possível analisar e comparar o comportamento térmico de três grandezas físicas de amostras baseadas em nanopartículas do tipo core-shell de ferrita de cobalto cobertas por camada de maghemita, fazendo o uso de modelos: a magnetização de saturação, a densidade de anisotropia magnética e a susceptibilidade magnética em alto campo.

A magnetização medida em alto campo de cada amostra apresentou convergência à saturação prevista pela lei de Bloch em temperatura crescente, sinalizando tendência de efeitos de superfície em baixas temperaturas. A diferença relativa foi menos expressiva conforme as partículas analisadas possuíam diâmetros maiores. Os resultados obtidos aqui comparados aos de amostras estudadas em trabalhos anteriores reforçaram esta constatação. As curvas de densidade de anisotropia magnética determinadas em regiões distintas do campo aplicado apresentaram discrepâncias mais acentuadas que as de magnetização em alto campo, indicando que há efeitos mais presentes em condições de exposição diferentes do sistema, porém ao se comparar os valores obtidos por modelos considerados em alto campo observa-se a mesma tendência de comportamento, reforçando a compatibilidade entre os modelos. Comparando-se as curvas relativas da magnetização de saturação com a de densidade anisotrópica, foram encontradas as mesmas ordens de redução de efeito devido ao aumento do tamanho e de temperatura, conforme revelado pelos dados das tabelas. Por mais acurada que aparenta ser esta regressão, é ainda interessante se investigar mais a fundo os motivos que podem gerar este resultado.

Por fim, a curva térmica da susceptibilidade magnética revelou um comportamento semelhante ao esperado de um vidro de spin, com baixa temperatura de descongelamento. Esta hipótese é coerente com os outros resultados que apontam para a presença dos efeitos de superfície nas amostras, dadas as condições de validade previstas pela literatura e a ordem de grandeza da temperatura de descongelamento obtidas por diferentes métodos

possuem a mesma escala.

Em particular é necessária uma continuidade da investigação a respeito de como modelar a anisotropia de superfície de forma mais precisa e isolada com fundamentação teórica mais acurada, para que se garanta um maior rigor a respeito da separação de componentes das medidas. Para comparações seria adequado que se obtivessem mais medidas de amostras de partículas com diâmetros médios superiores e inferiores, e de diferentes materiais a fim de que fosse verificada a consistência das constatações aqui desenvolvidas.

Referências Bibliográficas

- [1] Lorenzo Mino, Giovanni Agostini, Elisa Borfecchia, Diego Gianolio, Andrea Piovano, Erik Gallo, and Carlo Lamberti. Low-dimensional systems investigated by x-ray absorption spectroscopy: a selection of 2d, 1d and 0d cases. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46(42):423001, sep 2013.
- [2] Alberto P. Guimarães. *Principles of Nanomagnetism*. NanoScience and Technology. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1 edition, 2009.
- [3] Alexander A. Balandin, Suchismita Ghosh, Wenzhong Bao, Irene Calizo, Desalegne Teweldebrhan, Feng Miao, and Chun Ning Lau. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Letters*, 8(3):902–907, 2008. PMID: 18284217.
- [4] Liqing Chen, Nian Li, Xinling Yu, Shudong Zhang, Cui Liu, Yanping Song, Zhao Li, Shuai Han, Wenbo Wang, Pengzhan Yang, Na Hong, Sarmad Ali, and Zhenyang Wang. A general way to manipulate electrical conductivity of graphene. *Chemical Engineering Journal*, 462:142139, 2023.
- [5] Liang Wang, Weitao Li, Luqiao Yin, Yijian Liu, Huazhang Guo, Jiawei Lai, Yu Han, Gao Li, Ming Li, Jianhua Zhang, Robert Vajtai, Pulickel M. Ajayan, and Minghong Wu. Full-color fluorescent carbon quantum dots. *Science Advances*, 6(40):eabb6772, 2020.
- [6] Chang Lu, Linbo Han, Joanna Wang, Jiacheng Wan, Guosheng Song, and Jianghong Rao. Engineering of magnetic nanoparticles as magnetic particle imaging tracers. *Chem. Soc. Rev.*, 50:8102–8146, 2021.
- [7] S. S. Pappel, 11 1965. US Patent, 3,215,572.

- [8] Manuel Bañobre-López, Antonio Teijeiro, and Jose Rivas. Magnetic nanoparticle-based hyperthermia for cancer treatment. *Reports of Practical Oncology & Radiotherapy*, 18(6):397–400, 2013. Selected Papers Presented at the XVII SEOR Congress, Vigo, 18–21 June 2013.
- [9] Daniel Faílde, Victor Ocampo-Zalvide, David Serantes, and Òscar Iglesias. Understanding magnetic hyperthermia performance within the “brezovich criterion”: beyond the uniaxial anisotropy description. *Nanoscale*, 16:14319–14329, 2024.
- [10] Michael Levy, Nathalie Luciani, Damien Alloyeau, Dan Elgrabli, Vanessa Deveaux, Christine Pechoux, Sophie Chat, Guillaume Wang, Nidhi Vats, François Gendron, Cécile Factor, Sophie Lotersztajn, Alain Luciani, Claire Wilhelm, and Florence Gazeau. Long term in vivo biotransformation of iron oxide nanoparticles. *Biomaterials*, 32(16):3988–3999, 2011.
- [11] Raja Das, Ngoc Pham Kim, Supun B. Attanayake, Manh-Huong Phan, and Hariharan Srikanth. Role of magnetic anisotropy on the hyperthermia efficiency in spherical Fe_3O_4 ($x = 0-1$) nanoparticles. *Applied Sciences*, 11(3), 2021.
- [12] Elvira Fantechi, Claudia Innocenti, Martin Albino, Elisabetta Lottini, and Claudio Sangregorio. Influence of cobalt doping on the hyperthermic efficiency of magnetite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 380:365–371, 2015. 10th International Conference on the Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers 10-14 June, 2014, Dresden, Germany.
- [13] R. Skomski and J.M.D. Coey. Magnetic anisotropy — how much is enough for a permanent magnet? *Scripta Materialia*, 112:3–8, 2016.
- [14] Riyajul Islam, Khoveto Vero, and J.P. Borah. Historical overview and recent advances in permanent magnet materials. *Materials Today Communications*, 41:110538, 2024.
- [15] John R. Reitz; Frederick J. Milford; Robert W. Christy; tradução de René Balduino Sander Rio de Janeiro. *Fundamentos da teoria eletromagnética*. Elsevier, 1 edition, 1982.

- [16] Amílcar Labarta, Xavier Batlle, and Òscar Iglesias. *From Finite Size and Surface Effects to Glassy Behaviour in Ferrimagnetic Nanoparticles*. Springer US, Boston, MA, 2005.
- [17] Ronald E Rosensweig. *Ferrohydrodynamics*. Dover Publications, dover edition edition, 2014.
- [18] Minmicro - banco de dados de minerais ao microscópio, universidade federal do rio grande do sul. <https://www.ufrgs.br/minmicro/>. Acessado em 21/11/2024.
- [19] G. S. Gomide. *Propriedades magnéticas intrínsecas e coletivas de nanopartículas de ferritas mistas de Zn-Mn*. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, 2013.
- [20] M I Shliomis. Magnetic fluids. *Soviet Physics Uspekhi*, 17(2):153, feb 1974.
- [21] C. Scherer; A. M. Figueiredo Neto. Ferrofluids: properties and applications. *Brazilian Journal of Physics*, 35:718–727, 2005.
- [22] B. D. Cullity; C. D. Graham. *Introduction to magnetic materials*. Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc., 2 edition, 2009.
- [23] R. Massart. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. *IEEE Transactions on Magnetics*, 17(2):1247–1248, 1981.
- [24] G. S. Gomide. *Uma contribuição ao nanomagnetismo: dependência térmica da coercividade e da anisotropia magnética em sistemas polidispersos de partículas ferrimagnéticas*. Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, 2018.
- [25] M. G. Viana. *Efeitos de viés de troca e treinamento em dispersões de nanopartículas bimagnéticas: características intrapartícula e interpartícula*. Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, 2022.
- [26] Charles Kittel; tradução de Ronaldo Sérgio de Biasi. *Introdução à Física do Estado Sólido*. LTC, 8 edition, 2013.
- [27] P. Scherrer. Bestimmung der gröÙe und der inneren struktur von kolloidteilchen mittels röntgenstrahlen. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, 1918:98–100, 1918.

- [28] A. L. Patterson. The scherrer formula for x-ray particle size determination. *Phys. Rev.*, 56:978–982, Nov 1939.
- [29] P. C. S. Rodrigues. *ELABORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITAS DO TIPO $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$, VISANDO À ELABORAÇÃO DE NOVOS FLUIDOS MAGNÉTICOS PARA APLICAÇÕES EM HIPERTERMIA*. Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, 2016.
- [30] C. Barry Carter David B. Williams. *Transmission electron microscopy: a textbook for materials science*. Springer, 2nd ed edition, 2009.
- [31] M. C. Aquino. *Determinação experimental do campo de anisotropia de nanopartículas ferrimagnéticas de Ferrita de Cobalto*. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, 2019.
- [32] V. Lopez-Dominguez, A. Quesada, J. C. Guzmán-Mínguez, L. Moreno, M. Lere, J. Spottorno, F. Giacomone, J. F. Fernández, A. Hernando, and M. A. García. A simple vibrating sample magnetometer for macroscopic samples. *Review of Scientific Instruments*, 89(3):034707, 03 2018.
- [33] Alex I. Braginski John Clarke. *The SQUID Handbook: Fundamentals and Technology of SQUIDS and SQUID Systems*. Wiley-VCH, 1 edition, 2004.
- [34] Petr Marcon and K Ostanina. Overview of methods for magnetic susceptibility measurement. *Progress in Electromagnetics Research Symposium*, 01 2012.
- [35] Shobhit Mahajan; S Rai Choudhury. *Electricity, magnetism and electromagnetic theory*. Tata McGraw Hill, 2012.
- [36] Ekta Bhatia, Zoe H. Barber, Ilari J. Maasilta, and Kartik Senapati. Domain wall induced modulation of low field h-t phase diagram in patterned superconductor-ferromagnet stripes. *AIP Advances*, 9(4):045107, 04 2019.
- [37] N. S. Akulov. Zur quantentheorie der temperaturabhängigkeit der magnetisierungskurve. *Z. Physik*, 100:197–202, 1936.
- [38] C. Zener. Classical theory of the temperature dependence of magnetic anisotropy energy. *Phys. Rev.*, 96:1335–1337, Dec 1954.

- [39] Edmund Clifton Stoner and E. P. Wohlfarth. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 240(826):599–642, 1948.
- [40] I. Torres-Díaz and C. Rinaldi. Recent progress in ferrofluids research: novel applications of magnetically controllable and tunable fluids. *Soft Matter*, 10:8584–8602, 2014.
- [41] M. Knobel. Partículas finas: Superparamagnetismo e magnetoresistência gigante. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 22:387–395, 9 2000.
- [42] E. F. Kneller and F. E. Luborsky. Particle Size Dependence of Coercivity and Remanence of Single-Domain Particles. *Journal of Applied Physics*, 34(3):656–658, 03 1963.
- [43] J.A. Mydosh. Spin glasses — recent experiments and systems. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 7(1):237–248, 1978.
- [44] Rafael Cabreira Gomes, Franciscarlos G da Silva, Tatiane-Quetly Silva, Guilherme Gomide, Vanessa Pilati, Renata Aquino, Julian Geshev, Régine Perzynski, and Jérôme Depeyrot. Magnetic irreversibility and saturation criteria in ultrasmall bi-magnetic nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 824:153646, 2020.
- [45] M. Respaud, J. M. Broto, H. Rakoto, A. R. Fert, L. Thomas, B. Barbara, M. Verelst, E. Snoeck, P. Lecante, A. Mosset, J. Osuna, T. Ould Ely, C. Amiens, and B. Chaudret. Surface effects on the magnetic properties of ultrafine cobalt particles. *Phys. Rev. B*, 57:2925–2935, Feb 1998.
- [46] E.P. Wohlfarth. The temperature dependence of the magnetic susceptibility of spin glasses. *Physics Letters A*, 70(5):489–491, 1979.
- [47] Andreu Cabot, A. Paul Alivisatos, Víctor F. Puentes, Lluís Balcells, Òscar Iglesias, and Amílcar Labarta. Magnetic domains and surface effects in hollow maghemite nanoparticles. *Phys. Rev. B*, 79:094419, Mar 2009.
- [48] 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*, 72:184435, Nov 2005.

- [49] N. S. Akulov. Über den verlauf der magnetisierungskurve in starken feldern. *Z. Physik*, 69:822–831, 1931.
- [50] L. Néel. Relation entre la constante d’anisotropie et la loi d’approche à la saturation des ferromagnétiques. *J. Phys. Radium*, 9:193 – 199, Jun 1948.
- [51] R. Grössinger. A critical examination of the law of approach to saturation. i. fit procedure. *physica status solidi (a)*, 66(2):665–674, 1981.
- [52] W. C. Nunes, W. S. D. Folly, J. P. Sinnecker, and M. A. Novak. Temperature dependence of the coercive field in single-domain particle systems. *Phys. Rev. B*, 70:014419, Jul 2004.
- [53] H.B. Callen and E. Callen. The present status of the temperature dependence of magnetocrystalline anisotropy, and the $l(l+1)2$ power law. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 27(8):1271–1285, 1966.
- [54] Guilherme Gomide, Rafael Cabreira Gomes, Márcio Gomes Viana, Alex Fabiano Cortez Campos, Renata Aquino, Alberto López-Ortega, Régine Perzynski, and Jérôme Depeyrot. Nanoparticle size distribution and surface effects on the thermal dependence of magnetic anisotropy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 126(3):1581–1589, 2022.
- [55] Guilherme Gomide, Rafael Cabreira Gomes, Márcio Gomes Viana, Alex Fabiano Cortez Campos, Renata Aquino, Alberto López-Ortega, Régine Perzynski, and Jérôme Depeyrot. Nanoparticle size distribution and surface effects on the thermal dependence of magnetic anisotropy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 126(3):1581–1589, 2022.
- [56] Tamara Kahmann, Enja Laureen Rösch, Keiji Enpuku, Takashi Yoshida, and Frank Ludwig. Determination of the effective anisotropy constant of magnetic nanoparticles – comparison between two approaches. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 519:167402, 2021.
- [57] Ahmed L. Elrefai, Teruyoshi Sasayama, Takashi Yoshida, and Keiji Enpuku. Empirical expression for dc magnetization curve of immobilized magnetic nanoparticles for use in biomedical applications. *AIP Advances*, 8(5):056803, 12 2017.