

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

INSTITUTO DE FÍSICA

CLAUBER ALEX DE MELO VIEIRA

**EFEITOS DAS INTERAÇÕES MAGNÉTICAS ENTRE PARTÍCULAS NAS
PROPRIEDADES DE BLOQUEIO DE NANOCRISTAIS DE FERRITA DE COBALTO**

BRASÍLIA, 2013

Clauber Alex de Melo Vieira

**Efeitos das interações magnéticas entre partículas nas
propriedades de bloqueio de nanocristais de ferrita de cobalto**

Dissertação de Mestrado

Universidade de Brasília

Instituto de Física

Área de Concentração:

Física da Matéria Condensada

Orientador: Jérôme Depeyrot

Brasília, 2013

“Efeitos das interações magnéticas entre partículas nas propriedades de bloqueio de nanocristais de ferrita de cobalto”

Por:

Clauber Alex de Melo Vieira

Dissertação de Mestrado apresentada e submetida ao programa de pós-graduação em Física, Instituto de Física, Universidade de Brasília, como requisito à obtenção do grau de Mestre em Física (Física da Matéria Condensada).

Aprovada por:

Prof. Dr. Jérôme Depeyrot
IF – UnB

Prof. Dr. Fábio Luís de Oliveira Paula
IF – UnB

Prof^a. Dr^a. Renata Aquino da Silva
FUP – UnB

Ao meu amado pai, cujas forças me
inspiram através de todas as barreiras.

Agradecimentos

Esse trabalho não seria possível sem as inúmeras mãos que, de alguma forma, contribuíram de maneira relevante para esta dissertação:

Agradeço ao meu pai, por me dar a força e o incentivo necessários para que a minha dedicação aos estudos pudesse me levar sempre mais longe, por se sacrificar para me dar a educação de qualidade que ele sempre desejou, por me apoiar em todas as minhas escolhas. Por ser, verdadeiramente, o meu herói.

Agradeço à minha mãe e à minha irmã, por compreenderem a minha ausência durante todos esses anos de estudo e me suportarem em todos os momentos de necessidade, cujos puxões de orelha me fizeram manter os pés no chão.

Agradeço à Paloma, minha melhor amiga e companheira, pelo apoio incondicional aos meus estudos e por entender as minhas ausências. Pelo carinho, companheirismo, incentivo e conforto nos momentos mais difíceis. E também por ter auxiliado na revisão literária deste trabalho.

Aos meus amigos do grupo de fluidos complexos da UnB, que me ajudaram em momentos de dúvida e desespero. Ao Rafael, sem o qual este trabalho jamais teria sido realizado e cujas discussões e ideias levaram a esta dissertação. À Vanessa, companheira nesses dois anos de Mestrado, pelas conversas, risadas, confissões, momentos de descontração e pelas dúvidas mutuamente esclarecidas. Ao Franciscarlos, pelas aulas de análise de dados e pelos auxílios de última hora.

Ao meu orientador, Jérôme, que me acolheu no grupo acreditando em meu potencial. Pelas discussões sobre o tema, pelo apoio nas empreitadas laboratoriais e pela confiança na minha capacidade como pesquisador experimental e como professor.

Aos outros professores do laboratório: Fábio, Renata e Tourinho, por compartilharem seus conhecimentos e expertise comigo e com tantos outros alunos.

Aos meus amigos de casa, de infância, de vida. Vocês sabem quem são.

“What's worth the prize is always worth the fight.”

(Chad Kroeger)

Resumo

Este trabalho apresenta um estudo sobre interações magnéticas em partículas de ferrita a partir da análise de técnicas de magnetização a baixo campo, susceptibilidade AC e gráficos do tipo Henkel, em vários regimes de concentração, de forma a se verificar a influência das interações dipolares e de *exchange* nas características magnéticas dos sistemas. As amostras aqui utilizadas são nanopartículas de ferrita de cobalto cobertas por uma camada de maguemita em sua superfície mais externa, seguindo um modelo *core-shell*, sintetizadas na forma de fluido a partir de uma estratégia química de núcleo/superfície. Devido à grande anisotropia das partículas estudadas, nota-se uma clara predominância de interações do tipo dipolo nas amostras, cuja natureza randômica causa um aumento na temperatura de bloqueio de Néel e um comportamento desmagnetizante na magnetização remanente. A interação dipolar – presente em grau relevante mesmo nos sistemas diluídos, comumente considerados pouco interagentes – é, então, mesurada a partir da inserção de uma temperatura fenomenológica, advinda de uma teoria de Vogel-Fulcher, da ordem de algumas dezenas de kelvin. Finalmente, devido a forte contribuição das interações dipolares nas amostras estudadas, a presença de interações de *exchange* se faz perceptível apenas no regime de maior compactação, isto é, no sistema com a menor distância interpartícula.

Palavras-chave: ferrita de cobalto, nanopartículas, magnetismo, interações dipolares, interações de *exchange*, temperatura de bloqueio, *Henkel plot*, ferrofluidos.

Abstract

This work presents a study of magnetic interactions in ferrite particles from the analysis of low field magnetization techniques, AC susceptibility and Henkel plots, in various regimes of concentration, in order to verify the influence of dipolar and exchange interactions in the systems' magnetic characteristics. The samples used herein are cobalt ferrite nanoparticles covered by a layer of maghemite on its outermost surface, following a core-shell model, synthesized in fluid form from a chemical strategy. Due to the large anisotropy of the studied particles, there is a clear predominance of dipole interactions in the samples, whose random nature causes a rise in Néel's blocking temperature and a demagnetizing behavior in the remanent magnetization. The dipolar interaction – with a relevant value even in diluted systems, commonly considered as weakly interacting - is then measured from the insertion of a phenomenological temperature, arising from a Vogel-Fulcher theory, of the order of a few tens of kelvin. Finally, because the dipolar interactions have a strong contribution in the samples studied, the presence of exchange interactions becomes perceptible only in the most compacted scheme, i.e. the system with the shortest interparticle distance.

Keywords: cobalt ferrite, nanoparticles, magnetism, dipole interactions, exchange interactions, blocking temperature, Henkel plot, ferrofluids.

Lista de Ilustrações

Figura 1: Domínios magnéticos em um sólido ferromagnético	20
Figura 2: Diagrama da dependência de tamanho na transição de nanopartículas	26
Figura 3: Energia total de uma partícula uniaxial em presença de um campo magnético.....	27
Figura 4: Campo desmagnetizante.....	31
Figura 5: Estrutura aleatória de <i>spins</i> em um vidro de <i>spin</i>	34
Figura 6: Difração de raios-x da amostra de nanopartículas de ferrita de cobalto	40
Figura 7: Imagem TEM de uma parte da amostra de nanopartículas de ferrita de cobalto ...	41
Figura 8: Histograma de tamanhos da amostra de nanopartículas de ferrita de cobalto.....	41
Figura 9: Aparelho PPMS.....	43
Figura 10: Montagem esquemática de um sistema do tipo VSM.....	44
Figura 11: Montagem esquemática de um sistema do tipo ACMS.....	45
Figura 12: Parâmetros utilizados em uma medida do tipo ZFC	47
Figura 13: Parâmetros utilizados em uma medida do tipo FC	48
Figura 14: Curva de magnetização $M(T)$	49
Figura 15: Parâmetros utilizados em uma medida do tipo AC	50
Figura 16: Parâmetros utilizados em medidas de magnetização remanente	51
Figura 17: Figuras de Henkel <i>plot</i> contendo relações de magnetizações remanentes	52
Figura 18: Sobreposição das curvas de magnetização $M(T)$ para as amostras estudadas	55
Figura 19: Curvas de susceptibilidade magnética da amostra P1.....	57
Figura 20: A relação temperatura de bloqueio das amostras e a frequência das medidas	58
Figura 21: Curvas de magnetização remanente IMR e DCD da amostra P3	61
Figura 22: Funções do tipo $\delta M(H)$ para as cinco amostras estudadas	61
Figura 23: Henkel <i>plots</i> das cinco amostras estudadas	62
Figura 24: O comportamento resultante da amostra P3 para um Henkel <i>plot</i>	63
Figura 25: Gráfico das curvas resultantes das derivadas de m_D e $-2m_R$	64

Lista de Abreviaturas e Siglas

AC - Alternate Current

ACMS - AC Measurement System

DC - Direct Current

DCD - DC Demagnetization Remanent Magnetization

DOI - Digital Object Identifier

DRX - Difração de Raios-X

FC - Fielding Cooling

FF - Ferrofluido

IRM - Isothermal Remanent Magnetization

LNLS - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

NNI - National Nanotechnology Initiative

PECSA - Physicochimie des Electrolytes, Colloïdes et Sciences Analytiques

PPMS - Physical Property Measurement System

SI - Sistema Internacional de Unidades

TEM - Transmission Electron Microscopy

UPMC - Université Pierre-et-Marie-Curie

VSM - Vibrating Sample Magnetometer

ZFC - Zero Fielding Cooling

Sumário

1.	Introdução.....	13
2.	Magnetismo	16
2.1	Fontes de Magnetismo	16
2.2	Tipos de Magnetismo.....	17
2.2.1	Magnetismo Atômico	18
2.2.1.1	Diamagnetismo	18
2.2.1.2	Paramagnetismo.....	18
2.2.2	Magnetismo Cooperativo.....	19
2.2.2.1	Ferromagnetismo	20
2.2.2.1.1	Interações Magnéticas de <i>Exchange</i>	21
2.2.2.2	Antiferromagnetismo	22
2.2.2.3	Ferrimagnetismo	23
2.2.2.3.1	Estrutura Espinélio	23
3.	Nanopartículas	25
3.1	Superparamagnetismo de Néel	25
3.2	Relaxação Superparamagnética.....	26
3.3	Temperatura de Bloqueio.....	28
3.4	Anisotropia.....	29
3.4.1	Anisotropia Cristalina	29
3.4.2	Anisotropia de Forma	30
3.4.3	Anisotropia de Superfície	31
3.5	Interações Magnéticas.....	32
3.5.1	Anisotropia de Interação Dipolar	32
3.5.2	Lei de Vogel-Fulcher	33
3.5.3	Congelamento Estocástico de <i>Spins</i>	34
4.	Amostra Utilizada.....	36
4.1	Síntese.....	37
4.1.1	Obtenção das Nanopartículas	37
4.1.2	Tratamento de Superfície.....	38
4.1.2.1	Modelo Core-Shell.....	38
4.1.3	Peptização das Partículas	39
4.2	Caracterização.....	39
4.2.1	Difração de Raios X.....	39

4.2.2	Microscopia Eletrônica	40
5.	Métodos Experimentais	43
5.1	PPMS	43
5.1.1	VSM	44
5.1.2	ACMS	45
5.2	Técnicas de Magnetometria	47
5.2.1	Magnetização a Baixo Campo	47
5.2.2	Susceptibilidade Magnética AC	49
5.2.3	Henkel <i>Plot</i>	50
5.2.3.1	Caracterização das Interações Interpartículas	53
6.	Resultados Experimentais	54
6.1	ZFC-FC	54
6.2	Susceptibilidade AC.....	56
6.3	Henkel Plot.....	60
7.	Considerações Finais	65

1. Introdução

Nanotecnologia é a manipulação da matéria em escala atômica e molecular. A primeira e mais difundida descrição de nanotecnologia¹ se refere ao objetivo tecnológico particular de se manipular átomos e moléculas para a fabricação de produtos em macroescala, agora referido como nanotecnologia molecular. Uma descrição mais generalizada da nanotecnologia foi subseqüentemente estabelecida² pela *National Nanotechnology Initiative (NNI)*, um programa federal norte-americano de nanociência), que define a nanotecnologia como a manipulação de matéria com ao menos uma dimensão de tamanho entre um e cem nanômetros. Essa definição reflete o fato de os efeitos quântico-mecânicos serem importantes nessa escala de domínio quântico, além de mudar o significado de um objetivo tecnológico particular para uma categoria de pesquisa que abrange qualquer tecnologia que lida com propriedades especiais da matéria que ocorrem abaixo do limiar de tamanho determinado.

A nanotecnologia definida a partir de uma questão de tamanho é naturalmente muito abrangente, incluindo campos de ciência diversos como química orgânica, biologia molecular, física de semicondutores, etc., e as aplicações dessa tecnologia são igualmente diversas. Com uma variedade de aplicações potenciais, nanotecnologia é considerada a chave para o futuro e os governos têm investido bilhões de dólares³ em seu desenvolvimento: no ano de 2011, através do NNI, os Estados Unidos investiram 3,7 bilhões de dólares; a União Europeia 1,2 bilhões e o Japão 750 milhões.

Entre as mais variadas categorias de nanomateriais existentes encontram-se os ferrofluidos: líquidos que podem se tornar extremamente magnetizados na presença de um campo magnético. Em análise, os ferrofluidos são líquidos coloidais compostos por nanopartículas ferromagnéticas ou ferrimagnéticas suspensas em um fluido carregador, comumente a água ou um solvente orgânico. Essas partículas são, basicamente, compostas por algum óxido metálico, cobertas por um surfactante de modo a inibir aglomeração, apresentam estrutura cristalina do tipo mineral espinélio e constituem monodomínios magnéticos⁴. Além disso, ferrofluidos não retêm magnetização na ausência de um campo magnético externo e, portanto, costumam ser classificados como materiais

“superparamagnéticos” em detrimento da caracterização individual das partículas que os constituem (ferro ou ferrimagnéticas).

Devido a inúmeras aplicações possíveis, fluidos magnéticos e nanopartículas de forma geral têm sido amplamente estudados por laboratórios de pesquisa em todo o mundo, gerando milhares de artigos científicos publicados anualmente, variando entre a busca de novos métodos de síntese de nanopartículas, caracterizações estruturais, análises de propriedades magnéticas, efeitos de redução de dimensão, entre outros.

Este trabalho se dedica ao estudo de algumas propriedades magnéticas de nanopartículas de ferrita de cobalto – quimicamente cobertas com uma camada de maguemita – e às interações entre estas partículas, a citar: interações do tipo dipolo-dipolo (de longo alcance) e interações de *exchange* (de curto alcance). Em específico, procura-se analisar a relação entre tais interações e as propriedades magnéticas de determinada amostra, na qual o regime de interações pode ser alterado a partir de uma variação na densidade de partículas em um dado volume.

Inicialmente, são abordados alguns conceitos fundamentais de magnetismo, como a divisão entre as classificações de materiais referentes à sua reação na presença de um campo magnético externo, a razão física das diferenças entre essas reações, com base no comportamento dos *spins* eletrônicos de determinado material e o papel das interações entre partículas – em especial as interações de *exchange* – na estrutura de certos materiais, causando determinadas características magnéticas.

Em seguida, um estudo sobre nanopartículas em geral é feito, indicando efeitos de redução de tamanho, a teoria do superparamagnetismo de Néel e os efeitos de relaxação magnética de partículas isoladas. Ainda, o conceito de anisotropia é abordado, advindo naturalmente das propriedades intrínsecas de ferritas com estrutura do tipo espinélio, além das origens e efeitos de interações magnéticas – particularmente a dipolar – em regimes de baixa dimensionalidade, cuja presença causa um número de consequências no sistema de partículas.

No tópico seguinte, tem-se foco sobre as propriedades químicas e estruturais das nanopartículas utilizadas neste trabalho, citando brevemente seu processo de síntese, o modelo *core-shell* – devido à presença de uma cobertura de maguemita sobre as partículas – e a caracterização estrutural a partir de análises de microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios-x. Aqui, faz-se a distinção entre os diferentes tipos de amostra preparados para este trabalho.

Em seguida, a base experimental utilizada para a análise magnética e das interações interpartículas são explicitadas, assim como o aparato experimental utilizado, o PPMS®. Todas as técnicas e medidas usadas são explicadas com relação ao procedimento experimental e à análise de dados, a citar: curvas de magnetização $M(T)$ com e sem congelamento de campo, susceptibilidade magnética AC e medidas de magnetização remanentes associadas a um gráfico do tipo Henkel. Essas técnicas são, então, aplicadas às amostras aqui estudadas e os resultados, juntamente com a discussão acerca destes, são expostos no tópico seguinte.

Alguns trabalhos^{5,6} mostram que, para nanopartículas magnéticas em forma de pó, há uma evidente diferenciação nos valores da temperatura de bloqueio em curvas de magnetização entre uma amostra compactada e outra sem compactação, sendo maior para a primeira. Entretanto, a transição entre os regimes diluído – em fluido – e compactado – em forma de pó – é pouco abordada, tal como uma análise da relação de Wolhfarth para a interação de partículas a partir de medidas de magnetização remanente.

2. Magnetismo

O magnetismo é uma propriedade de materiais que respondem a um campo magnético aplicado. Esse campo pode fazer com que o material seja atraído ou repelido, o que tem fascinado a humanidade desde os primórdios da sociedade. Apesar de a história antiga sobre esse assunto ser um pouco obscura, sabe-se que a magnetita (Fe_3O_4) e o seu poder de atrair outros metais são conhecidos há pelo menos 2500 anos⁷: Aristóteles atribui o que se poderia chamar de primeira discussão sobre o magnetismo a Tales de Mileto (625-545 a.C.).

Apesar do uso constante de bússolas em navegações, aplicação prática direta do magnetismo, apenas centenas de anos mais tarde foi publicado o primeiro estudo verdadeiramente científico sobre o assunto: *De Magnete, Magneticisque Corporibus, et de Magno Magnete Tellure*, em 1600, por William Gilbert. Nessa obra são descritos vários experimentos feitos com ímãs e é definido que a Terra em si é magnética, além de descrever seu campo magnético e afastar inúmeras superstições que permeavam o assunto⁸.

Muitos trabalhos vieram anos depois criando uma relação entre magnetismo e eletricidade, começando com Hans Christian Oersted⁹ (1819) e passando por André-Marie Ampère (1820), Jean-Baptiste Biot e Félix Savart (1821), Michael Faraday¹⁰ (1831); até James Clerk Maxwell sintetizar e expandir essas relações nas equações de Maxwell, unificando eletricidade, magnetismo e ótica no campo do eletromagnetismo.

Estudos sobre o eletromagnetismo continuaram a se desenvolver através dos anos, até o século XXI, sendo incorporado em teorias mais fundamentais. A seguir, algumas propriedades mais particulares sobre este assunto serão abordadas.

2.1 Fontes de Magnetismo

O efeito do magnetismo pode surgir de duas formas: por correntes elétricas ou, de forma mais geral, por cargas elétricas em movimento, que acabam por criar campos magnéticos, seguindo a lei de Biot-Savart; e pelos momentos magnéticos intrínsecos de

certas partículas, relacionados aos *spins*, previstos por Ampère como minúsculos laços com um fluxo contínuo de corrente elétrica¹¹.

Em materiais magnéticos, as fontes de magnetização são os movimentos angulares orbitais dos elétrons em torno do núcleo, além do momento magnético intrínseco dos elétrons – referido também como momento de dipolo magnético do elétron ou apenas *spin* do elétron. Usualmente, a enorme quantidade de elétrons em um material é disposta de forma que seus momentos magnéticos (tanto orbitais quanto intrínsecos) se cancelem, em certa extensão, devido aos elétrons combinarem em pares de *spins* opostos (princípio de exclusão de Pauli). Ainda, mesmo que a configuração eletrônica seja tal que haja elétrons desemparelhados, frequentemente acontece de vários elétrons no sólido contribuírem com momentos magnéticos em direções aleatórias, fazendo com que o material não seja magnético.

Entretanto, em alguns casos, seja espontaneamente ou pela aplicação de um campo magnético externo, cada um dos momentos magnéticos estará, em média, alinhado, e o material pode produzir um campo magnético total diferente de zero. O comportamento magnético do material depende de sua estrutura, particularmente de sua configuração eletrônica, pelos motivos descritos acima, e também da temperatura: em altas temperaturas, o movimento térmico faz com a manutenção de um alinhamento dos momentos magnéticos dos elétrons seja difícil de alcançar.

2.2 Tipos de Magnetismo

Dependendo do comportamento magnético de determinado material, ele é classificado de acordo com um parâmetro físico adimensional (no sistema internacional de unidades, doravante denominado SI) chamado susceptibilidade magnética χ , definida como $\partial M / \partial H$, onde M é a intensidade da magnetização e H é o campo magnético aplicado. Ou seja, essa propriedade adimensional indica o grau de magnetização de um material em resposta ao campo aplicado.

As propriedades magnéticas nas quais estaremos interessados agora dependem inteiramente dos elétrons dos átomos, que possuem um momento magnético intrínseco e,

em menor grau, em virtude de seu movimento. O núcleo também possui um pequeno momento magnético, mas este é insignificante comparativamente àqueles dos elétrons, não afetando essas propriedades magnéticas.

2.2.1 Magnetismo Atômico

Apesar de ser surpresa para alguns, todos os materiais são magnéticos. O que ocorre é que alguns materiais são muito mais magnéticos que outros. A principal distinção é que em alguns materiais não existe interação coletiva entre os momentos magnéticos atômicos, enquanto em outros, essa interação é muito forte.

2.2.1.1 Diamagnetismo

Um material diamagnético é uma substância que exhibe, por assim dizer, magnetismo negativo. Mesmo sendo composto de átomos que não possuem momento magnético líquido, reage de uma forma particular a um campo aplicado. A teoria clássica¹² por trás dessa propriedade considera que o efeito do campo aplicado na órbita de um único elétron reduz a corrente efetiva da órbita, produzindo um momento magnético oposto ao campo aplicado, seguindo a lei de Lenz. Dessa forma, a susceptibilidade magnética de materiais diamagnéticos é sempre negativa¹³, ou seja: $\chi^{\text{diamagnética}} < 0$.

Todos os materiais são diamagnéticos em algum nível, entretanto, em materiais com propriedades paramagnéticas (que será vista a seguir), o comportamento paramagnético se sobressai. Portanto, apesar de sua ocorrência universal, o comportamento diamagnético é observado apenas em materiais puramente diamagnéticos.

2.2.1.2 Paramagnetismo

Um material paramagnético possui elétrons não emparelhados¹⁴, ou seja, orbitais atômicos ou moleculares com apenas um elétron. Diferentemente dos pares de elétrons, que possuem *spins* orientados em direções opostas de modo a cancelar o momento

magnético um do outro (devido ao princípio de exclusão de Pauli, no qual dois férmions idênticos não podem ocupar o mesmo estado quântico simultaneamente), um elétron desemparelhado é livre para alinhar seu momento magnético em qualquer direção. Em um sistema com um grande número de elétrons desemparelhados, estes estão em direções completamente aleatórias, tendendo a alinhar-se na mesma direção de um campo magnético externo que venha a ser aplicado, reforçando-o.

As primeiras medidas sistemáticas de susceptibilidade magnética foram feitas por Pierre Curie e reportadas em 1895, determinando que a susceptibilidade é independente da temperatura para materiais diamagnéticos, mas varia inversamente com a temperatura em materiais paramagnéticos, de acordo com a expressão:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}, \quad (1)$$

chamada lei de Curie-Weiss¹⁵, em que C é a constante de Curie por grama e θ é uma constante, com dimensão de temperatura.

Conforme a relação acima, a agitação térmica de um material paramagnético se opõe à tendência dos elétrons desemparelhados de se alinhar com o campo aplicado, mantendo os momentos atômicos aleatoriamente orientados: o resultado é um alinhamento apenas parcial na direção do campo. Assim, o efeito de um aumento na temperatura é de aumentar o efeito randômico da agitação térmica e, portanto, diminuir a susceptibilidade magnética do material.

2.2.2 Magnetismo Cooperativo

Os materiais dos dois primeiros grupos vistos não exibem interações magnéticas coletivas e, portanto, não são magneticamente ordenados. Em contrapartida, os materiais dos próximos três grupos exibem um ordenamento magnético de longa distância abaixo de um determinado valor de temperatura crítica, produto de um comportamento coletivo devido à interação entre seus momentos magnéticos.

2.2.2.1 Ferromagnetismo

O termo ferromagnetismo¹⁶ é usado como a propriedade de um material de exibir magnetização espontânea, ou seja, um momento magnético total diferente de zero na ausência de um campo magnético externo. Quando se fala de magnetismo, tende-se a pensar em um material ferromagnético, visto que estes possuem propriedades magnéticas prontamente perceptíveis¹⁷ no dia-a-dia da maioria das pessoas, em detrimento dos dois outros casos explicitados acima.

Materiais ferromagnéticos possuem uma temperatura de Curie bem definida, tornando-se paramagnéticos acima desta. Abaixo desse valor, os momentos magnéticos do material interagem gerando um campo, chamado campo molecular, que age analogamente a um campo magnético externo, alinhando os momentos magnéticos individuais do próprio material e fazendo o material ser espontaneamente magnetizado.

Pode-se perguntar, então, como é possível encontrarmos materiais ferromagnéticos em uma condição desmagnetizada? A resposta para essa pergunta está em uma suposição feita por Weiss¹⁸ em 1906: um material ferromagnético no estado desmagnetizado está dividido em pequenas regiões chamadas domínios. Cada domínio é espontaneamente magnetizado, mas as direções de magnetização dos vários domínios são tais que o material como um todo não possui magnetização líquida. O processo de magnetização é a conversão do material de um estado de múltiplos domínios (figura 1a) para o que pode ser considerado como um único domínio magnetizado (figura 1b) na mesma direção do campo aplicado¹⁹.

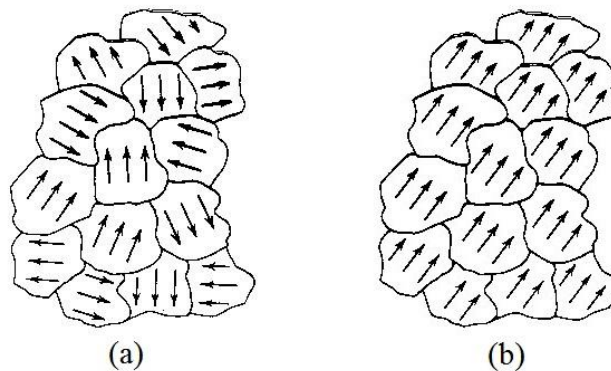


Figura 1: Domínios magnéticos em um sólido ferromagnético. (a) Domínios magneticamente aleatórios. (b) Domínios paralelamente alinhados como resultado da aplicação de um campo externo.

Caso este material venha a ser aquecido para uma temperatura maior ou igual à temperatura de Curie da substância em questão, a agitação térmica das partículas atinge um ponto no qual os domínios magnéticos perdem qualquer organização, e as propriedades magnéticas advindas deles cessam. Se resfriado, a estrutura de domínios magnéticos retorna espontaneamente, devido ao já citado campo molecular.

2.2.2.1.1 Interações Magnéticas de *Exchange*

A origem física do campo molecular não era entendida antes de 1928, até Heisenberg mostrar que ele era causado por um efeito quântico particular chamado de interação de troca (ou de *exchange*). Cerca de um ano antes, a nova mecânica ondulatória havia sido aplicada ao problema da molécula de hidrogênio, isto é, o problema de explicar porque dois átomos de hidrogênio se juntam para formar uma molécula estável.

Cada um desses átomos consiste de um próton e de um elétron, que orbita em volta do primeiro. Para um par de átomos, existe um conjunto de forças eletrostáticas atrativas (elétron-próton) e repulsivas (elétron-elétron e próton-próton). Mas existe ainda outra força, inteiramente não clássica, que depende da orientação relativa dos *spins* dos dois átomos: essa é a força de troca (ou de *exchange*). Se os spins são antiparalelos, a força é atrativa e a molécula se forma, pois a energia de interação é mínima para uma determinada distância de separação entre estes. Se os spins são paralelos, os átomos se repelem.

Heisenberg mostrou, então, que a energia de *exchange* possui um importante papel no ferromagnetismo. Se dois átomos i e j possuem momentos angulares $\vec{S}_i h/2\pi$ e $\vec{S}_j h/2\pi$, respectivamente, então a energia de *exchange* entre eles é dada por²⁰:

$$E_{ex} = -2J_{ex} \vec{S}_i \vec{S}_j = -2J_{ex} \vec{S}_i \vec{S}_j \cos \phi, \quad (2)$$

onde J_{ex} é uma integral particular, chamada integral de *exchange*, e ϕ é o ângulo entre os spins. Se J_{ex} é positiva, E_{ex} é mínima quando os *spins* são paralelos e máxima caso estes sejam antiparalelos. Se J_{ex} é negativa, o estado de menor energia é atingido para *spins* antiparalelos.

Alguns materiais – os ferromagnéticos – possuem a tendência de que seus *spins* vizinhos se alinhem no mesmo sentido, portanto, uma integral de *exchange* com valor positivo é condição necessária para que o ferromagnetismo ocorra. Entretanto, esta é uma condição rara²¹, pois J_{ex} costuma ser negativa, como visto para a molécula de hidrogênio.

De acordo com a teoria de Weiss, o ferromagnetismo é causado por um poderoso “campo molecular” que alinha os momentos atômicos. Em linguagem moderna, dizemos que as “forças de *exchange*” causam os *spins* a serem paralelos. Entretanto, esta mudança de terminologia não remove todo o mistério do ferromagnetismo. O salto de uma molécula de hidrogênio para um cristal de ferro é muito grande, e o problema de se calcular a energia de *exchange* de um cristal de ferro é tão formidável que ainda não foi resolvido. Mesmo expressões como a equação 2 são simplificações, e se aplicam a apenas dois átomos, precisando ser somada sobre todos os pares de átomos de um cristal. Entretanto, como as forças de *exchange* diminuem rapidamente com a distância, certa simplificação é possível, mas mesmo simplificações como esta não levam a uma solução exata do problema.

2.2.2.2 Antiferromagnetismo

Em um material antiferromagnético existe uma tendência de que os momentos magnéticos intrínsecos de elétrons de valência vizinhos apontem em direções opostas. Similarmente ao que acontece no ferromagnetismo, aqui também há a manifestação de um magnetismo ordenado.

A susceptibilidade magnética dessas substâncias é sempre positiva e pequena, mas varia peculiarmente com a temperatura: conforme T diminui, χ aumenta, mas passa por um valor máximo numa temperatura crítica chamada temperatura de Néel, ou T_N , diminuindo em seguida²². Esses materiais podem ser considerados paramagnéticos acima dessa temperatura T_N e antiferromagnéticos abaixo.

Acima de T_N , um material antiferromagnético obedece a equação de Curie-Weiss, com um valor de θ negativo, gerando um campo molecular contrário à aplicação de um campo externo. Abaixo da temperatura crítica, essa tendência ao alinhamento antiparalelo é

forte o suficiente para que o fenômeno exista mesmo na ausência de um campo externo aplicado. Conforme a temperatura abaixa, a rede de íons magnéticos do cristal se quebra em duas sub-redes, espontaneamente magnetizadas, mas em direções opostas. Aqui, a temperatura de Néel tem o mesmo papel da temperatura de Curie, separando o material em dois estados magneticamente distintos: ordenado abaixo e desordenado acima.

2.2.2.3 Ferrimagnetismo

De forma similar ao ferromagnetismo, os materiais ferrimagnéticos retêm sua magnetização na ausência de um campo, entretanto, de forma similar ao antiferromagnetismo, os *spins* de pares de elétrons vizinhos tendem a se orientar em direções opostas²³. Essas características não são contraditórias: devido ao arranjo geométrico da estrutura, o momento magnético em uma dessas direções é maior do que na outra. Isso acontece quando as sub-redes do material consistem de diferentes átomos (ou íons).

2.2.2.3.1 Estrutura Espinélio

As mais importantes substâncias ferrimagnéticas são as chamadas ferritas, óxidos de ferro com outro metal, as quais deram origem à designação ferrimagnetismo. Uma ferrita magnética, referente à sua estrutura cristalina, pode ser hexagonal ou cúbica. Esta última possui a fórmula geral $MO \cdot Fe_2O_3$, em que M é um íon metálico divalente, como manganês, níquel, ferro ou cobalto.

Essas ferritas possuem uma estrutura do tipo espinélio²⁴, nomeado devido ao mineral espinélio $MgO \cdot Al_2O_3$, cuja base da rede cristalina é formada pelos ânions oxigênio O^{2-} , que ficam localizados bem próximos uns dos outros, criando um arranjo do tipo cúbico de face centrada; os cátions metálicos menores acabam por ocupar apenas os espaços entre estes oxigênios. Esses espaços, ou interstícios, podem ser de dois tipos: tetraédricos (A) ou octaédricos (B), onde os quatro ou seis íons de oxigênio que o cercam ocupam os vértices de um tetraedro ou um octaedro, respectivamente.

Uma célula unitária dessa estrutura possui 56 íons, totalizando oito fórmulas moleculares, entre as quais há 64 sítios tetraédricos (A) e 32 sítios octaédricos (B), parcialmente ocupados pelos cátions Fe^{3+} e M^{2+} . Dependendo dos íons que ocupam esses sítios A e B e da ordem na qual esses sítios são ocupados, a ferrita terá propriedades diferentes. Se os íons M^{2+} ocupam apenas sítios do tipo A e os íons Fe^{3+} ocupam apenas os sítios do tipo B, como é o caso do zinco ou do cádmio, a estrutura é dita espinélio normal, e o material é paramagnético, ou seja, não magnético. Se o contrário acontece, isto é, os íons M^{2+} ocupam apenas sítios do tipo B e os íons Fe^{3+} estão igualmente distribuídos entre os sítios dos tipos A e B, como é o caso do cobalto ou do níquel, a estrutura é dita espinélio inversa, e o material é ferrimagnético²⁵.

A magnetização M_A do sítio octaédrico é maior que a magnetização M_B do sítio tetraédrico, e a interação de troca entre os sítios A e B é negativa. Na realidade, as interações dos tipos AA, BB e AB tendem a ser negativas, mas elas não podem todas ser negativas ao mesmo tempo. A interação AB é usualmente a mais forte, de forma que os momentos magnéticos dos sítios A são paralelos entre si e antiparalelos aos momentos dos sítios B, o que dá origem ao ferrimagnetismo.

A direção cristalográfica dessas magnetizações é da forma $\langle 111 \rangle$, isto é, paralela a uma diagonal total da célula unitária. Exceto para a ferrita de cobalto: nesta, a direção de magnetização é da forma $\langle 100 \rangle$, ou seja, os momentos são paralelos à direção de uma aresta da célula unitária.

3. Nanopartículas

As amostras utilizadas nos experimentos e análises feitos nessa dissertação são compostas de nanopartículas de $CoFe_2O_4$, ou ferrita de cobalto. Esse material, como visto anteriormente, é uma ferrita magnética com estrutura do tipo espinélio. Entretanto, tratando-se de partículas de tamanho da ordem de 10^{-9} metros, muitas propriedades desse material são modificadas por efeitos de tamanho, causados pela grande redução da escala das amostras em questão.

Materiais nanoestruturados, de forma geral, vêm sendo estudados exaustivamente nas últimas décadas devido a suas inúmeras aplicações nos mais variados campos, sejam como filmes finos (redução em uma dimensão), nanofios (redução em duas dimensões) ou nanopartículas (redução em três dimensões). A redução do tamanho das partículas à escala nanométrica conduz a características diferentes dos materiais no estado maciço, principalmente em razão da combinação de efeitos de tamanho finito com efeitos de superfície²⁶. Nessa escala, o número de átomos em interação e a existência de uma interface no limite do cristal influenciam grandemente as propriedades macroscópicas do material.

3.1 Superparamagnetismo de Néel

Pelo fato de as partículas estudadas neste trabalho possuírem dimensões nanométricas, estas podem ser consideradas monodomínios, ou seja, possuem um único domínio magnético. Cada partícula possui um momento magnético $\mu = m_s V$ que depende da magnetização de saturação m_s e do volume V da partícula²⁷. No interior da partícula isolada, este momento magnético possui duas orientações estáveis antiparalelas entre si, separadas pela existência de uma barreira de energia²⁸ de anisotropia E_a , que bloqueia o momento numa determinada direção e é dada por $E_a = KV$, onde K é a constante de anisotropia. A direção dessas duas orientações estáveis define o eixo de fácil magnetização do cristal.

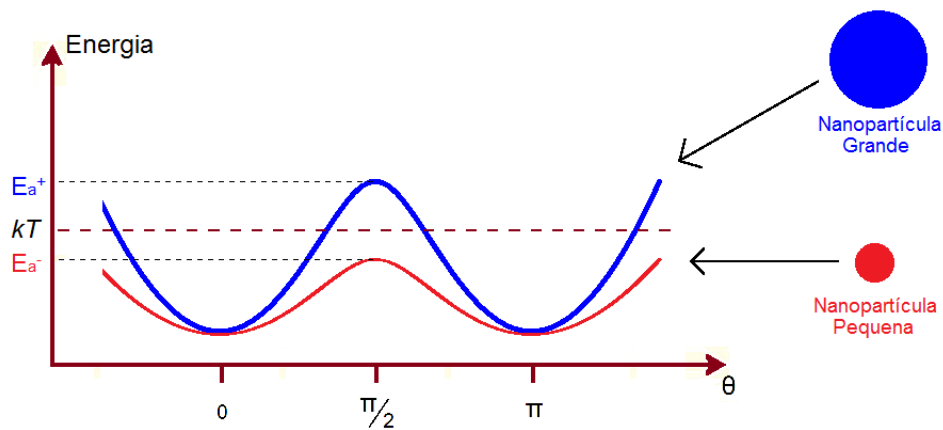


Figura 2: Diagrama da dependência de tamanho na energia e na transição de nanopartículas. Ferromagnetismo na partícula grande (acima) e superparamagnetismo na partícula pequena (abaixo), considerando-se uma constante de anisotropia invariante com relação à variação de tamanho.

Se o valor da energia de anisotropia é muito alto, o momento da partícula fica fortemente bloqueado em uma direção específica e tem-se um dipolo rígido. Quando o valor de E_a é pequeno, como neste caso, em consequência do reduzido tamanho das partículas, seu valor pode se tornar comparável à energia térmica e, assim, a direção do momento magnético flutua livremente no interior da partícula²⁹, devido aos efeitos de agitação térmica.

3.2 Relaxação Superparamagnética

No caso de uma partícula individual uniaxial na presença de um campo magnético externo aplicado na direção do eixo de fácil magnetização, a energia da partícula será dada pela expressão:

$$E = E_a \sin^2 \theta - \mu_0 \mu H \cos \theta \quad (3)$$

onde θ é o ângulo entre o momento magnético μ e o campo magnético H aplicado. A evolução de $E(\theta)$ com H é representada na figura 3 e pode ser discutida ao se introduzir o campo de anisotropia H_a , paralelo ao eixo de fácil magnetização, de módulo³⁰:

$$H_a = \frac{2E_a}{\mu_0 \mu}. \quad (4)$$

Quando não há aplicação de campo externo, ou seja, quando $H = 0$, $E(\theta)$ apresenta dois mínimos equivalentes em $\theta = 0$ e em $\theta = \pi$, assim como um máximo em $\theta = \pi/2$. A altura da barreira, neste caso, é igual a E_a . Na ausência de campo, as duas orientações $\theta = 0$ ou π são equivalentes. Quando existe um campo magnético externo agindo no sistema, mas este é menor que o campo de interação, $E(\theta)$ ainda apresenta dois mínimos em $\theta = 0$ e em $\theta = \pi$, assim como um máximo em $\cos \theta = -H/H_a$. Mas, neste caso, os dois mínimos de energia não são equivalentes e a altura da barreira depende do sentido de rotação do momento da partícula. Quando a força do campo externo é grande, $E(\theta)$ apresenta um mínimo em $\theta = 0$ e um máximo em $\theta = \pi$. Assim, a barreira não existe mais e só há um estado estável³¹.

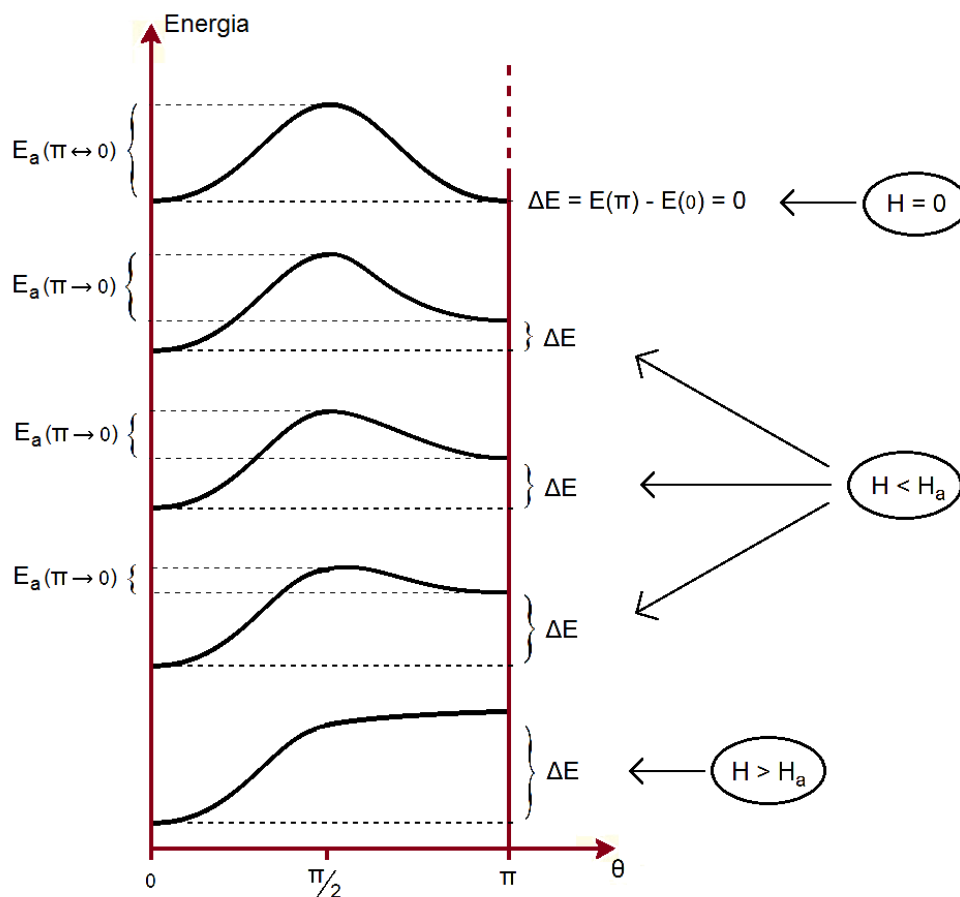


Figura 3: Energia total de uma partícula uniaxial em presença de um campo magnético externo em função do ângulo entre o momento magnético e o eixo de fácil magnetização (direção do campo magnético aplicado). Também se encontram explicitadas a diferença de energia ΔE entre os estados estáveis e a barreira de anisotropia E_a do estado $\theta=\pi$ para o estado $\theta=0$.

3.3 Temperatura de Bloqueio

O tempo necessário para passar de um mínimo de energia a outro, ou seja, o tempo necessário para que o momento magnético de uma única partícula inverta o seu sentido, em um sistema de dois níveis como este aqui descrito, se expressa em função de³²:

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp \left\{ -\frac{E_a}{k_B T} \left[1 + \left(\frac{\mu_0 \mu H}{2E_a} \right)^2 \right] \right\} \cosh \left(\frac{\mu_0 \mu H}{k_B T} \right) \quad (5)$$

onde τ_0 é da ordem de 10^{-9} segundos e k_B é a constante de Boltzmann. Para pequenas amplitudes de campo magnético, o tempo de relaxação³³ é dado simplesmente pela expressão de Néel-Brown:

$$\tau = \tau_0 \exp \left(\frac{E_a}{k_B T} \right). \quad (6)$$

Neste caso, a caracterização dos fenômenos magnéticos depende do tempo da medida τ_m . Se o tempo da observação efetuada sobre a amostra for muito curto comparado com o tempo de relaxação τ do momento magnético, a magnetização não flutua durante a medida, e o estado magnético aparenta estar congelado. Se o tempo da observação for longo, as propriedades magnéticas medidas resultam de uma média efetuada durante o tempo das várias relaxações (ou inversões) efetuadas pelo momento magnético, e a partícula se comporta como uma entidade superparamagnética. A transição entre o superparamagnetismo e o estado congelado ocorre quando $\tau = \tau_m$.

Em experimentos onde o tempo de medida é mantido constante e a temperatura varia, o ponto no qual a transição entre os dois estados acima ocorre é dada por:

$$T_B = \frac{E_a}{\ln(\tau_m / \tau_0) k_B} \quad (7)$$

chamada temperatura de bloqueio de Néel. Para medidas laboratoriais típicas (de magnetização DC), o valor do logaritmo na equação acima é da ordem de 25 (considerando $\tau_0 \approx 10^{-9} s$ e $\tau_m \approx 10^2 s$). Comparativamente, a espectroscopia Mössbauer possui uma escala de tempo de medida da ordem de nanosegundos ($10^{-9} s$) e o espalhamento inelástico

de nêutrons da ordem de picosegundos ($10^{-12} s$). Em medidas de magnetização AC, a escala de tempo pode ser variada ao se variar a frequência da medida. Portanto, a temperatura de bloqueio não é unicamente definida³⁴, mas depende da técnica experimental utilizada.

3.4 Anisotropia

Ao analisar a origem do efeito do ferrimagnetismo, nota-se a influência da estrutura cristalina do material em suas características gerais, particularmente (devido ao foco deste trabalho) nas magnéticas. Ao se observar uma estrutura do tipo espinélio, vê-se que a magnetização dos sítios A e B possui uma direção bem definida para as ferritas e, assim, as propriedades magnéticas que podem ser extraídas experimentalmente do material dependem da direção na qual é feita determinada medida; a esta característica dá-se o nome de anisotropia magnética.

Alguns tipos de anisotropia³⁵ são intrínsecos do material, como a anisotropia cristalina, enquanto outros são induzidos na amostra em estudo, como a anisotropia de forma. Qualquer que seja a origem dessa característica, todas são importantes na prática e qualquer uma pode se tornar predominante em determinadas circunstâncias.

3.4.1 Anisotropia Cristalina

Como visto anteriormente, os sítios que podem ser ocupados pelos cátions nos cristais de ferritas possuem direções de magnetização bem definidas e, assim, certas direções cristalográficas são preferenciais para a magnetização, são os eixos fáceis de magnetização. Em materiais assim, o cristal é mais facilmente magnetizado nessas direções, independente do sentido, e requer mais energia para se magnetizar nas outras³⁶.

Materiais com alta anisotropia magnética tendem a ter alta coercividade, ou seja, são difíceis de desmagnetizar, necessitando da aplicação de um forte campo externo para que isso ocorra. São chamados materiais ferromagnéticos duros e são usados para fazer ímãs permanentes. De outro lado, materiais com baixa anisotropia magnética tendem a ter baixa coercividade e a magnetização é fácil de ser alterada. Em contraste, são chamados materiais

ferromagnéticos moles e são usualmente usados como núcleos magnéticos de transformadores, visto que a energia necessária para alterar a direção de magnetização minimiza perdas de energia no transformador quando a corrente alternada muda de direção.

Os parâmetros da anisotropia magnética do tipo cristalina, ou magneto-cristalina, possuem forte dependência com a temperatura, usualmente reduzindo rapidamente conforme a temperatura se aproxima da temperatura de Curie e o cristal se torna efetivamente isotrópico. Essa anisotropia surge principalmente de um acoplamento spin-órbita, cujo efeito é fraco comparativamente a interações de *exchange* e é difícil de computar, apesar de alguns cálculos bem sucedidos terem sido feitos³⁷.

3.4.2 Anisotropia de Forma

Suponha um material sem orientação preferencial, ou seja, sem anisotropia cristalina. Se essa amostra for perfeitamente esférica, ter-se-á a mesma magnetização em qualquer que seja a direção de um campo magnético externo aplicado a ela. Entretanto, se essa amostra não for esférica, será mais fácil magnetizá-la ao longo do eixo maior do que do eixo menor. Isso se deve a campos desmagnetizantes que surgem ao se magnetizar uma amostra.

Em uma barra de ferro, por exemplo, ao se aplicar um campo externo B na direção da barra, magnetiza-se o material no sentido do campo. Os pólos criados por essa magnetização geram um campo H_d dentro da amostra com sentido contrário ao do campo externo, tendendo a uma desmagnetização do material, conforme se vê na figura 4, daí o nome desse tipo de campo.

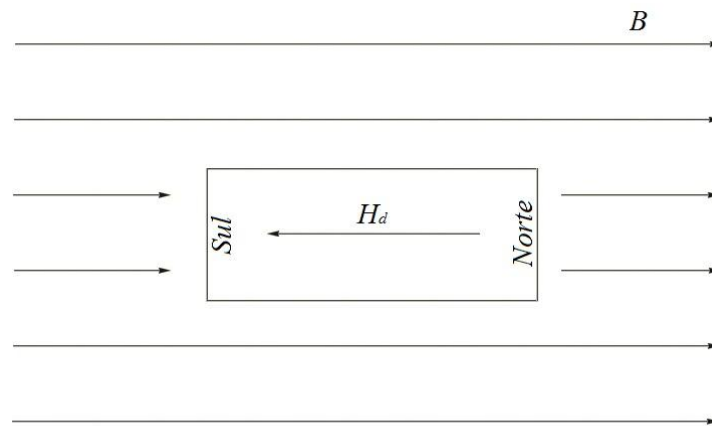


Figura 4: Campo desmagnetizante criado pela magnetização de uma barra de ferro em sentido oposto ao campo magnético aplicado e, portanto, também ao momento magnético induzido na amostra.

Sendo contrário à magnetização do material, o campo desmagnetizante segue uma relação do tipo $H_d = -N_d M$, onde N_d é o fator desmagnetizante³⁸, que só é constante através de uma dada amostra caso esta tenha a forma de um elipsóide. Neste caso, a soma dos fatores desmagnetizantes em cada um dos três eixos do elipsoide será igual a um, ou seja, $N_x + N_y + N_z = 1$ (ou 4π no sistema cgs de unidades). Em uma amostra não esférica, o campo desmagnetizante criado por uma magnetização ao longo do eixo longo é sempre menor do que o campo desmagnetizando criado por uma magnetização ao longo do eixo menor³⁹.

3.4.3 Anisotropia de Superfície

Na interface entre cristais magnéticos, outro tipo de anisotropia aparece, chamada anisotropia de superfície, decorrente das interações entre os *spins* das camadas mais externas de partículas pequenas, entre camadas de filmes finos e em situações similares, nas quais a superfície de interação possui um importante papel na contribuição para fatores magnéticos, mais predominantemente em escalas muito pequenas, da ordem de $10^{-9} m$.

A razão de área/superfície em um material composto por partículas individuais é muitas ordens de grandeza maior do que a de um material maciço (ou *bulk*) – comparativamente, 1 kg de partículas de $1 mm^3$ possui a mesma área de superfície que

1 *mg* de partículas de 1 *nm*³ – e, dentre os muitos efeitos e propriedades modificadas e advindas por essa redução de escala, é de se esperar que a anisotropia magnética de superfície venha a ter uma contribuição considerável nesse contexto.

Originalmente prevista por Néel⁴⁰, analisando partículas magnéticas de cerca de 10 *nm*, este tipo de anisotropia é do tipo estrutural, sendo consequência da não continuidade das interações de troca entre *spins* individuais que existem na superfície, bloqueando-os em uma direção privilegiada, perpendicular à superfície, contribuindo para uma magnetização não uniforme da amostra ou da partícula quando esta não é esfericamente simétricaⁱ.

3.5 Interações Magnéticas

Ao tratarmos de sistemas magnéticos de baixa escala, as interações entre as partículas, estruturas ou camadas do material desempenham um importante papel em suas características. Fortes interações dipolares entre partículas ferro e ferrimagnéticas, que seriam superparamagnéticas se fossem isoladas, podem resultar em um estado coletivo de nanopartículas. Esse estado coletivo⁴¹ possui muitas similaridades com vidros de *spin* (do inglês, *spin glasses*). Em amostras com nanopartículas magnéticas agregadas, as interações de *exchange* costumam ser muito importantes e isso pode levar a uma forte supressão da relaxação superparamagnética⁴².

3.5.1 Anisotropia de Interação Dipolar

Interações do tipo dipolo entre átomos de um cristal com momentos magnéticos pequenos são negligíveis em comparação às interações de *exchange*. Entretanto, partículas muito pequenas de materiais ferro e ferrimagnéticos, de cerca de 10 *nm*, podem possuir momentos magnéticos individuais de grande escala e, portanto, interações dipolares entre nanopartículas podem causar um grande impacto em suas propriedades magnéticas.

ⁱ Em adição à anisotropia causada pelo fator de forma, vista anteriormente.

Em uma amostra formada por um conjunto de partículas aleatoriamente distribuídas, de momento magnético médio μ e separação média d , a energia de interação dipolar de uma partícula é da ordem de⁴³:

$$E_d \approx \frac{\mu_0 \mu^2}{4\pi d^3}, \quad (8)$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo. Essa interação é de longo alcance e anisotrópica por natureza⁴⁴, dependendo – a rigor – da distância e do grau de alinhamento mútuo entre as partículas envolvidas.

Ao se estimar a ordem de magnitude entre dois momentos $\mu_1 \approx \mu_2 \approx 1\mu_B$ (onde μ_B é uma constante física que expressa o momento de dipolo magnético de um elétron, referido como magnéton de Bohr) separados por uma distância $d \approx 0,1nm$, encontra-se um valor aproximado de $E_d \approx 10^{-23} J$, equivalente a cerca de 1 kelvin (em unidades de temperatura). Portanto, a interação dipolar é muito fraca para resultar qualquer tipo de ordenamento em grande parte dos materiais magnéticos. Contudo, em sistemas formados por nanopartículas magnéticas, onde cada partícula possui um momento da ordem de $\mu \approx 10^4 \mu_B$, e em amostras com altas concentrações destas (que seriam superparamagnéticas caso não fossem interagentes), as interações de dipolo podem resultar em um considerável ordenamento dos momentos magnéticos das nanopartículas da amostra, relacionado a uma temperatura crítica T_0 da ordem de algumas dezenas de kelvins, onde $T_0 \approx E_d/k_B$.

3.5.2 Lei de Vogel-Fulcher

Devido à temperatura fenomenológica relacionada às interações e considerando a sua inserção no argumento de uma função de Langevin, assume-se que a interação dipolar tende a influenciar na desordem orientacional dos momentos magnéticos, tal que a agitação termal é, de alguma forma, amplificada devido às interações dipolares. Como resultado, espera-se que o campo dipolar exerça um torque aleatório nos momentos magnéticos das

partículas, reduzindo o efeito de ordenamento causado por um campo magnético aplicado, similar ao efeito de temperatura.

Assim, sugere-se⁴⁵ que a lei de Néel-Brown, equivalente à lei de Arrhenius, seja modificada de forma que $T \rightarrow T - T_0$, chamada lei de Vogel-Fulcher⁴⁶. Essa modificação é necessária para se relacionar a dependência de τ junto à temperatura e explicar a magnitude da energia de ativação do processo de relaxamento⁴⁷.

3.5.3 Congelamento Estocástico de *Spins*

Em um denso conjunto de nanopartículas monodomínio, a interação interpartícula pode se tornar dominante⁴⁸ acima do bloqueio individual de partícula, gerando um congelamento coletivo⁴⁹. Esse estado coletivo possui um comportamento do tipo (ou similar a um) vidro de *spin* (do inglês *spin glass*), observado em muitos sistemas nanoparticulares^{50,51,52} com interações dipolares de força moderada. Nesse estado, os spins das nanopartículas congelam coletivamente em uma fase de vidro de spin abaixo de uma temperatura crítica de congelamento T_C . Em materiais que apresentam este tipo de característica, os *spins* magnéticos experimentam interações conflitantes⁵³, ampliadas pela distribuição estocástica da posição desses *spins*, resultando em um estadoⁱⁱ altamente irreversível e metaestável.

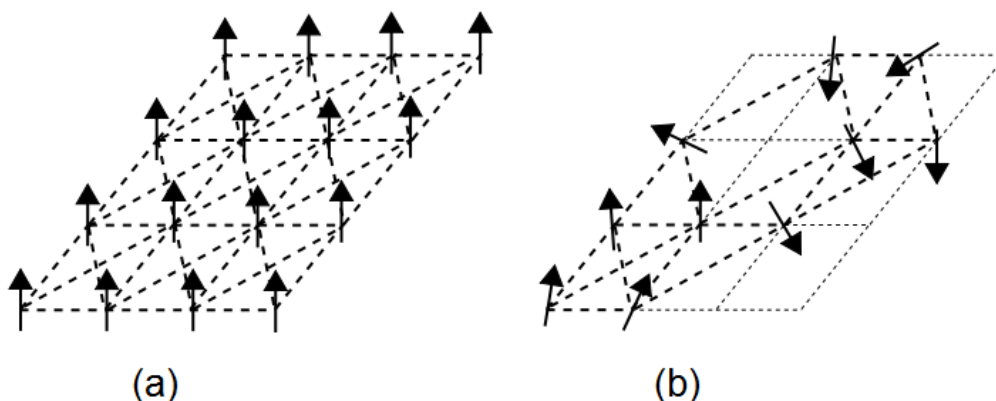


Figura 5: Representação esquemática da estrutura aleatória de *spins* em um vidro de *spin* (a) e ordenada em um material ferromagnético (b).

ⁱⁱ O termo “vidro” vem de uma analogia entre a desordem magnética de uma amostra com esse comportamento magnético e a desordem posicional em um vidro convencional.

Em sistemas realísticos, os tamanhos das partículas variam – assim como seus momentos magnéticos – e essa polidispersividade leva a um comportamento mais complexo do sistema como um todo. Primeiramente, o comportamento fino esperado no ponto T_B em uma curva do tipo $M(T)$ se torna disperso. Em adição, curvas de decaimento da magnetização após o desligamento de um campo externo são descritas por uma exponencial esticada, $M(t) \propto \exp[-(t/\tau)^{-\beta}]$, ao invés de uma exponencial simples⁵⁴. Tais sistemas são facilmente confundíveis com vidros de *spin*⁵⁵.

Nesses casos questionáveis, algumas propriedades específicas devem ser analisadas. Vidros de *spin* tipicamente mostram uma divergência na parte não linear da susceptibilidade⁵⁶ na temperatura de congelamento T_C ou efeitos de memória⁵⁷ em $T < T_C$. Essas propriedades não ocorrem em sistemas fortemente diluídos de nanopartículas (sistemas superparamagnéticos), no qual as interações podem ser negligenciadas. Entretanto, ainda que essa afirmação não mude caso o sistema não seja idealmente diluído, mas possua interações interpartículas fracas (mas não nulas), serão evidenciadas mudanças tanto dos tempos de relaxamento quanto das energias de ativação⁵⁸.

4. Amostra Utilizada

Dentro das possibilidades de uso de nanopartículas, uma classe de materiais nanométricos bastante estudada são os fluidos magnéticos: dispersões coloidais de nanopartículas magnéticas em um líquido carregador. Apesar de sua fabricação não ser necessariamente simples, existem numerosos tipos de síntese diferentes empregadas na elaboração de fluidos magnéticos, como – mas não se limitando a – os métodos “*top-down*”⁵⁹ e “*bottom-up*”⁶⁰, cujas especificidades fogem ao escopo desse trabalho. No entanto, o objetivo de qualquer que seja o método utilizado é o mesmo: a criação de um líquido coloidal composto por nanopartículas ferro ou ferrimagnéticas suspensas em um líquido carregador, usualmente um solvente orgânico ou a própria água.

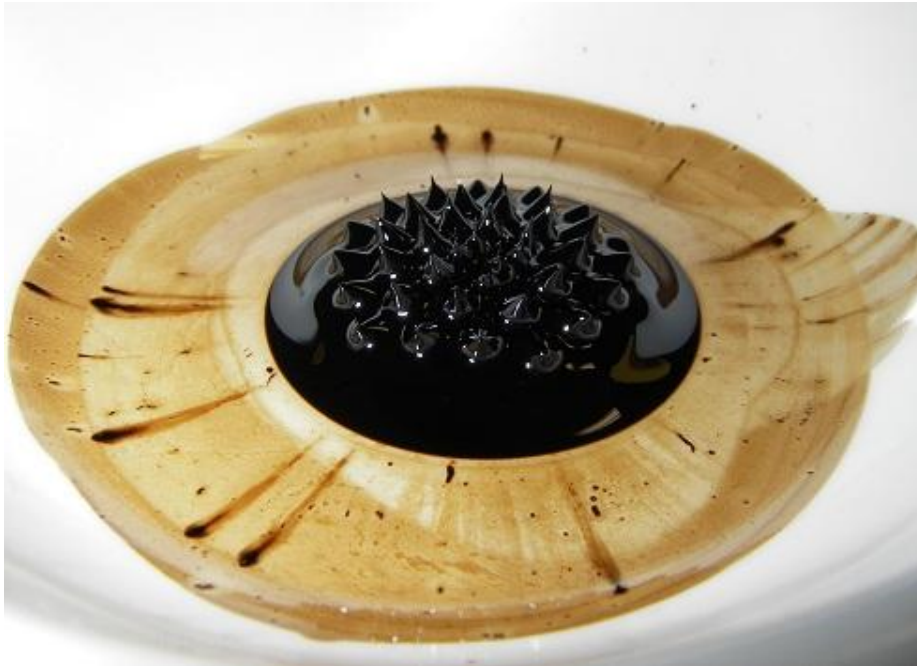


Figura 6: Fluido superparamagnético, também chamado ferrofluido, em um vidro de relógio sobre um ímã de neodímio. (Autor: Steve Jurvetson, Flickr)

A estabilidade desse coloide depende de alguns fatores. De modo a inibir aglomerações, cada uma dessas minúsculas partículas é coberta por um surfactante. Essas partículas não podem ser muito grandes, de modo a evitar serem separadas da mistura coloidal quando expostas a fortes campos magnéticos. Em adição, quando as partículas são pequenas, a atração magnética entre elas é fraca e as forças de Van der Waals do surfactante são suficientes para evitar aglomerações do material. Assim, essas partículas acabam por ficar suspensas no fluido pelo movimento browniano.

4.1 Síntese

A elaboração das amostras de ferrita de cobalto utilizadas neste trabalho é feita a partir do método “*bottom-up*”, desenvolvida por Massart no final dos anos 70, que consiste de três etapas: obtenção das nanopartículas, tratamento químico de superfície e peptização em um meio carregador, descritas em brevidade a seguir.

4.1.1 Obtenção das Nanopartículas

A partir da condensação química de uma mistura de metal divalente Co^{2+} e de Fe^{3+} em meio alcalino, processo chamado de coprecipitação, podem ser obtidas nanopartículas de ferritas, cujo balanço químico é:



A partir de etapas intermediárias de policondensação inorgânica, pode-se controlar a composição do material, seu tamanho e morfologia a partir de parâmetros como pH, concentração, temperatura, etc. A nucleação de partículas é iniciada logo após a supersaturação das espécies iniciais e acaba à medida que a concentração diminui e o fenômeno de crescimento cristalino se torna predominante. O monitoramento destes permite o controle de várias propriedades das partículas, como a morfologia e a distribuição geométrica.

Ambos os mecanismos podem – e costumam – ocorrer ao mesmo tempo: se a nucleação for dominante, partículas menores serão formadas; se o crescimento cristalino for predominante, partículas de maiores dimensões serão formadas. A natureza da substância alcalina utilizada no processo de coprecipitação age significativamente no tamanho das partículas sintetizadas⁶¹. Assim, neste trabalho, de modo a se obter partículas de tamanho reduzido (favorecendo-se, assim, o fenômeno de nucleação nesta etapa), utilizou-se a amônia⁶² NH_3 como base.

4.1.2 Tratamento de Superfície

Ao final da etapa anterior, as partículas são obtidas na forma de precipitado – um sólido formado na reação química – e possuem carga superficial negativa⁶³. Para a estabilização dessas partículas, promove-se a lavagem destas com água, acidifica-se o sistema com ácido nítrico HNO_3 e lava-se novamente com água, para a retirada do excesso de ácido, sempre promovendo a redução do volume do sobrenadante entre cada etapa.

Após esses procedimentos, as partículas estão positivamente carregadas, mas ainda não podem ser dispersas em meio ácido, pois se degradam com o tempo nesta forma. Assim, ferrofluidos ácidos não podem ser obtidos diretamente a partir de ferrita de cobalto. Para contornar esse problema, um tratamento hidrotérmico é feito, no qual a dispersão coloidal magnética é aquecida⁶⁴ a 100 °C na presença de nitrato férrico $Fe(NO_3)_3$, prevenindo o ataque ácido e a degradação das nanopartículas, devido à criação de uma “casca” de maguemita $\gamma-Fe_2O_3$ sobre as ferritas.

4.1.2.1 Modelo Core-Shell

O tratamento de superfície descrito acima é feito visando estabilizar as partículas em meio ácido, contudo, acaba por gerar uma mudança na composição química dessas partículas⁶⁵. Existe um ganho de ferro que conduz a uma redução da fração molar

$\chi_M = \frac{[Co^{2+}]}{[Fe^{3+}] + [Co^{2+}]}$ de seu valor estequiométrico de $\frac{1}{3}$, advindo da fórmula básica

$CoFe_2O_4$, relacionada à formação de uma camada rica em ferro que protege as partículas da dissolução ácida.

Assim, cada nanopartícula desse sistema pode ser analisada aproximadamente como uma esfera, constituída de um núcleo (ou interior) composto por $CoFe_2O_4$ e uma casca (ou camada externa) composta por $\gamma-Fe_2O_3$. Doravante, a composição química das amostras utilizadas aqui será representada por $CoFe_2O_4 @ \gamma-Fe_2O_3$. Para as amostras estudadas neste trabalho, a fração molar é de $\chi_M = 0,09$, o que indica uma grande quantidade de

maguemita na superfície das partículas, comparativamente à quantidade de ferrita de cobalto em seu interior.

4.1.3 Peptização das Partículas

Após as etapas descritas acima, a força iônica é forte o suficiente para prevenir a peptização das partículas no meio. Por isso, realiza-se um número de lavagens, a partir da agitação das partículas dentro de uma mistura de água e acetona, seguida da decantação da mistura e da aspiração do sobrenadante. Depois de algumas lavagens procedidas dessa forma, a força iônica se torna baixa o suficiente para que a dispersão dos grãos ocorra, em um solução de pH aproximadamente igual a 2.

4.2 Caracterização

Alguns parâmetros estruturais dessa amostra foram analisados fazendo uso de alguns métodos de caracterização e análise diferentes. Estes resultados servirão como base para as análises magnéticas que serão feitas nas seções seguintes.

4.2.1 Difração de Raios X

A estrutura cristalina das nanopartículas pode ser caracterizada a partir de medidas de difração de raios-x (ou DRX) de amostras em forma de pó, obtidas após a secagem do fluido em temperaturas moderadas, dentro de fornos. As medidas de DRX para essa amostra foram feitas no LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron), em Campinas, São Paulo, operando com feixes de energia de $6,021 \text{ keV}$ e comprimentos de onda de $2,0633 \text{ \AA}$, no intervalo entre 20° e 130° .

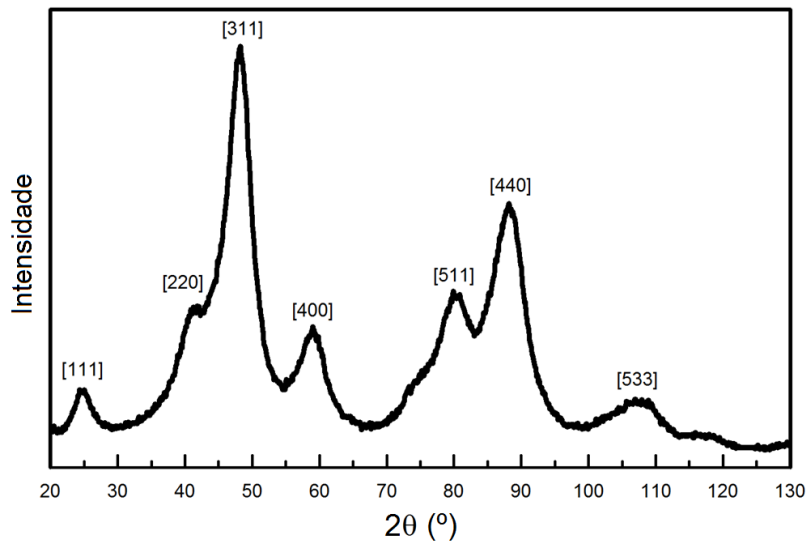


Figura 7: Difração de raios-x da amostra de nanopartículas de ferrita de cobalto.

Um difratograma típico é mostrado na figura 7, obtido para a amostra estudada, cujos parâmetros de difração confirmam a formação de partículas de ferrita com uma estrutura do tipo espinélio. A partir do pico mais intenso (de índice 311 no caso em questão), podemos obter uma estimativa do diâmetro das partículas a partir da equação⁶⁶:

$$d_{RX} = \frac{K_f \lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (10)$$

chamada equação de Scherrer, onde K_f é um fator de forma, λ é o comprimento de onda do feixe de raios-x utilizado na medida, β é a largura a meia altura do pico e θ é o ângulo de Bragg. Desta análise, o diâmetro obtido para as partículas analisadas foi de 3,1 nm.

4.2.2 Microscopia Eletrônica

A morfologia das partículas aqui estudadas pode ser analisada a partir de medidas de TEM, ou Microscopia Eletrônica de Transmissão, construindo-se a imagem de uma área da amostra a partir de um feixe de elétrons. As medidas de TEM para essa amostra foram feitas no laboratório PECSA-UPMC, em Paris, França, a partir de um microscópio de transmissão do tipo JEOL JEM-100.

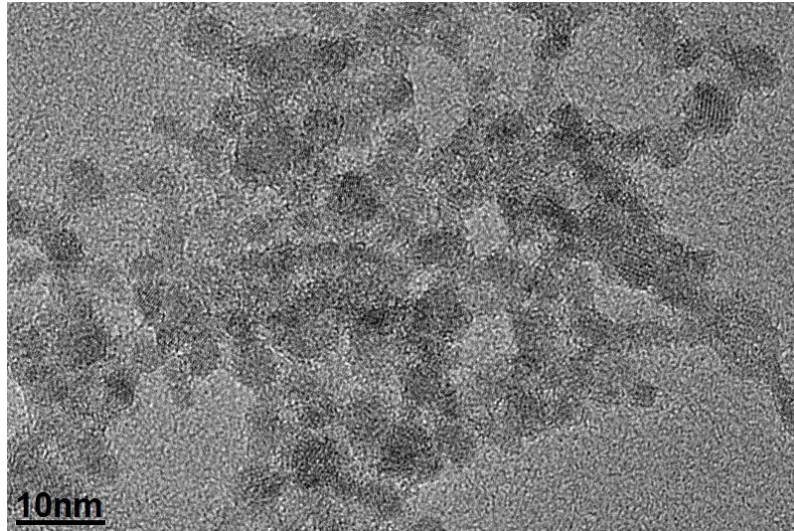


Figura 8: Imagem TEM de uma parte da amostra de nanopartículas de ferrita de cobalto em meio fluido.

Uma imagem de TEM típica é mostrada na figura 8, obtida para a amostra estudada, cuja análise indica que as nanopartículas são aproximadamente esféricas e apresentam certa polidispersão em tamanho. Fazendo-se a análise do diâmetro de cerca de 200 partículas não agregadas, escolhidas em diferentes micrografias dessa mesma amostra, é possível gerar um histograma de tamanho das partículas.

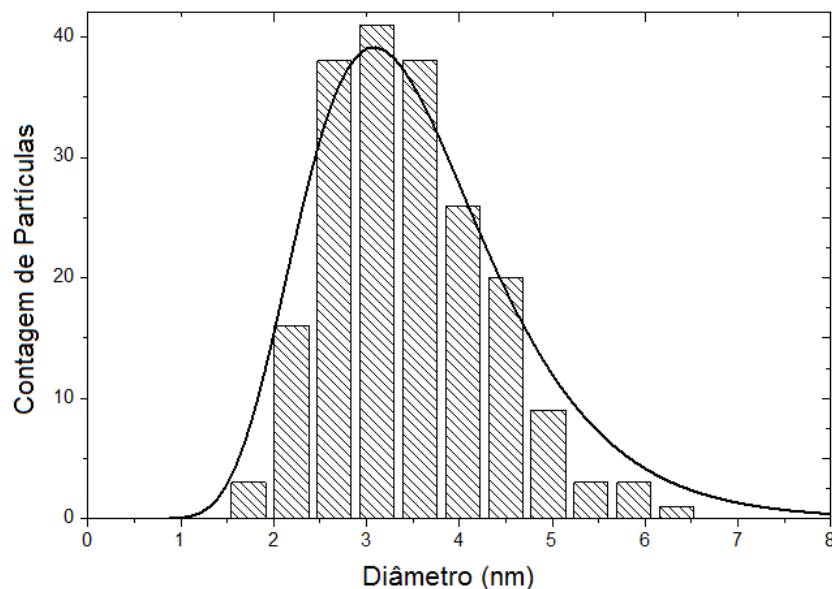


Figura 9: Histograma de tamanhos da amostra de nanopartículas de ferrita de cobalto, com um diâmetro médio calculado de 3,4 nm.

A figura 9 apresenta o histograma de tamanhos correspondente à amostra estudada, no qual a função que melhor o ajusta é uma distribuição do tipo log-normal, dada pela expressão:

$$P(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma d} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2} \left(\ln \frac{d}{d_0}\right)^2\right], \quad (11)$$

onde d_0 é o diâmetro característico da partícula e σ é o desvio-padrão da distribuição $P(d)$. Desta análise, o diâmetro obtido para as partículas em questão foi de 3,4 *nm*.

5. Métodos Experimentais

A análise das características magnéticas de uma amostra pode ser feita por diversos métodos experimentais. Serão explicadas, nessa seção, algumas técnicas de magnetometria, bem fundamentadas, que serão usadas na análise do comportamento do material que é escopo deste trabalho, assim como o aparato experimental utilizado.

5.1 PPMS

Todas as medidas de cunho magnético realizadas neste experimento foram feitas em um *Physical Property Measurement System*, da *Quantum Design*, comercialmente denominado como PPMS[®]. Este aparelho é capaz de efetuar um número de medidas automatizadas, com controles de ambiente que incluem o uso de campos magnéticos de até 16 T e temperaturas entre 2 e 400 K. Este sistema oferece várias opções de modos de operação para se efetuar medidas. Dois desses modos de operação, de uso regular na comunidade científica, foram usados neste trabalho: VSM e ACMS.



Figura 10: Aparelho PPMS multiusuário utilizado neste trabalho (juntamente com sua montagem), presente na Universidade de Brasília.

5.1.1 VSM

Instrumentos do tipo VSM, sigla para *Vibrating Sample Magnetometer*, são utilizados desde 1955 para se efetuar medidas de magnetização. Seu funcionamento consiste basicamente em inserir uma amostra em um campo magnético uniforme, de forma a magnetizá-la. Essa amostra é, então, sujeita a uma vibração senoidal de modo a produzir um campo magnético que induz uma tensão em bobinas localizadas próximas à amostra. A tensão induzida nessas bobinas é proporcional ao momento magnético da amostra, mas não depende da intensidade do campo magnético externo aplicado. A figura 11 esquematiza as partes principais desse sistema.

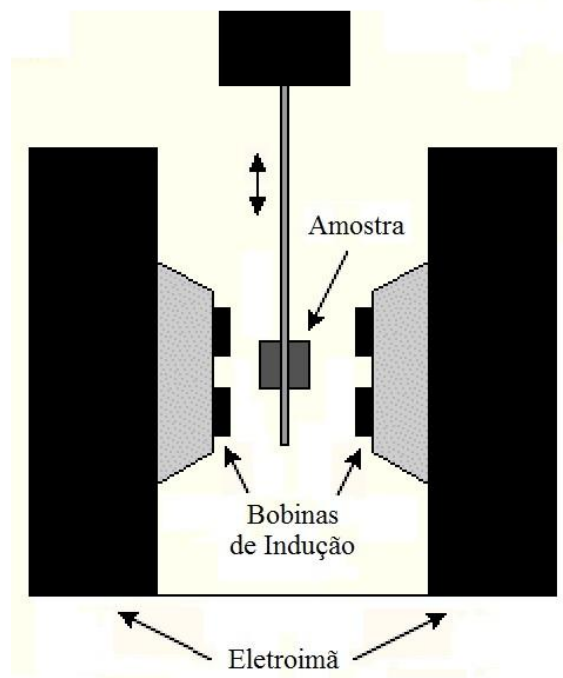


Figura 11: Montagem esquemática de um sistema do tipo VSM, com a amostra vibrando na direção vertical, entre as bobinas de indução, na presença de um campo magnético gerado por um eletroímã mais externo ao conjunto.

A tensão induzida em uma bobina é dada por:

$$V_{bobina} = \frac{d\Phi}{dt} = \left(\frac{d\Phi}{dz} \right) \left(\frac{dz}{dt} \right), \quad (12)$$

onde Φ é o fluxo magnético que passa através da bobina, z é a posição vertical da amostra em relação à bobina e t é o tempo. Para uma posição que oscila senoidalmente, a tensão induzida é baseada na equação:

$$V_{bobina} = 2\pi f C \mu A \sin(2\pi f t), \quad (13)$$

onde C é uma constante de acoplamento, μ é o momento magnético da amostra, A é a amplitude de oscilação e f é a frequência dessa oscilação. No aparato utilizado, a oscilação possui uma amplitude da ordem de 2 mm e uma frequência de 40 Hz, e o sistema é capaz de detectar mudanças na magnetização da ordem de $10^{-9} \text{ A} \cdot \text{m}^2$, equivalente a 10^{-6} emu .

5.1.2 ACMS

Outro sistema utilizado neste trabalho é o ACMS, sigla para *AC Measurement System*, instrumento de medida de susceptibilidade AC e de magnetização DC, que possui um aparato experimental ligeiramente diferente do VSM: ao invés de se colocar a amostra para vibrar, de modo a gerar indução, têm-se uma bobina que gera um campo oscilante através da amostra, na mesma direção do campo externo aplicado. A figura 12 esquematiza as partes principais desse sistema.

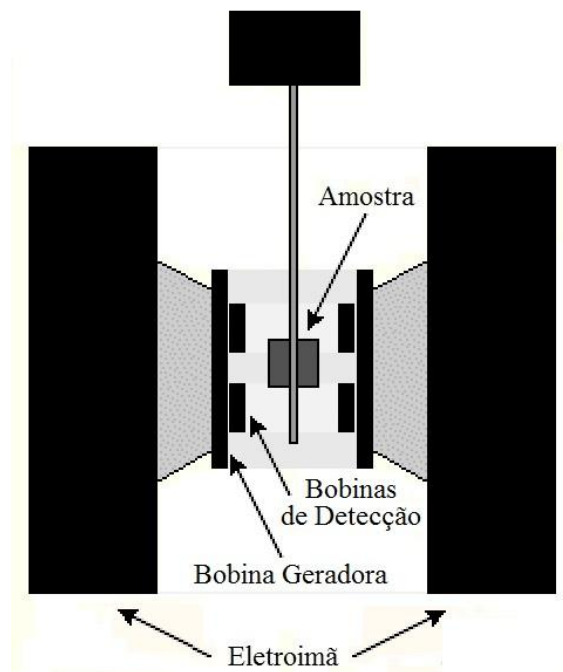


Figura 12: Montagem esquemática de um sistema do tipo ACMS, com a amostra sendo submetida a um campo oscilante criado pela bobina geradora. As bobinas de indução detectam a variação do campo magnético no sistema, de modo a deduzir o momento da amostra.

A bobina geradora deste sistema é capaz de produzir campos oscilantes de frequências na faixa entre 10 *Hz* e 10 *kHz*, com amplitudes de até 10 *oersted*, (cerca de $8 \cdot 10^2 \text{ A} \cdot \text{m}$) e, com a inserção de uma amostra magnética no aparato, as bobinas de detecção indicam como estes campos são alterados pela presença da amostra. Essas bobinas são capazes de detectar susceptibilidades da ordem de $10^{-11} \text{ A} \cdot \text{m}^2$, ou 10^{-8} emu , além de separar as componentes real e imaginária da resposta AC medida.

Medidas de magnetização DC também podem ser efetuadas pelo ACMS, no qual a amostra é movida através das bobinas de detecção e induz uma tensão nestas, diferindo do método utilizado pelo VSM por se tratar de um único movimento, com velocidade constante, de aproximadamente 100 *cm/s* no aparato utilizado. Este método é usualmente referido como magnetometria de extração, tendo a vantagem de possuir um tempo relativamente curto de medida, o que possibilita a extração um grande número de medições, com a finalidade de reduzir quaisquer erros resultantes de efeitos de não equilíbrio dependentes do tempo.

Neste caso, se um campo externo H_a for aplicado no sistema, o fluxo através de uma das bobinas de detecção, na qual a amostra se encontra, pode ser calculado por:

$$\Phi_1 = B \cdot A = \mu_0(H + M)A = \mu_0(H_a - H_d + M)A, \quad (15)$$

que finalmente nos dá:

$$\Phi_1 = \mu_0(H_a - N_d M + M)A, \quad (16)$$

onde A é a área da bobina. Se a amostra é subitamente removida da bobina de detecção, o fluxo através desta se torna:

$$\Phi_2 = \mu_0 H_a A, \quad (17)$$

e, portanto, a variação de fluxo detectada será:

$$\Phi_1 - \Phi_2 = \mu_0(1 - N_d)MA. \quad (18)$$

5.2 Técnicas de Magnetometria

A seguir, três técnicas de medidas magnéticas bem fundamentadas na comunidade científica são abordadas, cujos procedimentos servem como base para as análises efetuadas nos tópicos seguintes.

5.2.1 Magnetização a Baixo Campo

Esta técnica, amplamente usada no meio científico, consiste em uma medida de magnetização (ou momento) da amostra *versus* temperatura, feita sobre determinadas particularidades e na presença de campos magnéticos de baixa amplitude. Se não há presença de campo externo no congelamento da amostra, a medida é denotada por ZFC (resfriamento sem campo, do inglês *zero fielding cooling*) e, se há, a medida é denotada por FC (resfriamento na presença de campo, do inglês *field cooling*).

Em uma medida do tipo ZFC utiliza-se uma amostra inicialmente desmagnetizada cuja temperatura é reduzida, sem a presença de qualquer campo magnético externo, a até poucos kelvins. Depois disso, é aplicado um campo de baixa intensidade e uma medida da magnetização é feita em função da temperatura, conforme a temperatura do sistema aumenta a uma taxa constante.

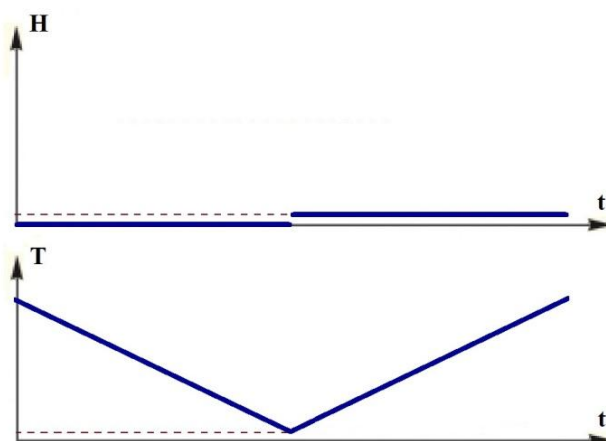


Figura 13: Parâmetros utilizados em uma medida do tipo ZFC. A temperatura da amostra é reduzida até poucos kelvins e, logo após a aplicação de um pequeno campo externo, o momento magnético da amostra é medido conforme a temperatura aumenta.

Com a grande redução da temperatura da amostra, os momentos magnéticos são “congelados” em direções aleatórias, já que a mesma se encontrava desmagnetizada. Esse congelamento impede que o baixo campo externo aplicado seja suficiente para o alinhamento desses momentos. Entretanto, conforme se aumenta a temperatura da amostra, os momentos vão sendo gradativamente “descongelados” e passam a ser alinhados pelo campo magnético externo, contribuindo para um aumento da magnetização. Entretanto, em uma determinada temperatura T_B , a energia térmica passa a superar o campo externo e os momentos voltam a se orientar em direções aleatórias.

Já em uma medida do tipo FC um campo magnético externo é aplicado antes do resfriamento da amostra, magnetizando-a no sentido deste. Analisa-se, então, o momento da amostra conforme a temperatura é reduzida, a uma taxa constante, a até poucos kelvins. Novamente, teremos o “congelamento” dos momentos magnéticos da amostra devido à redução de temperatura, entretanto, estes momentos possuem a tendência de ser congelados no sentido do campo aplicado.

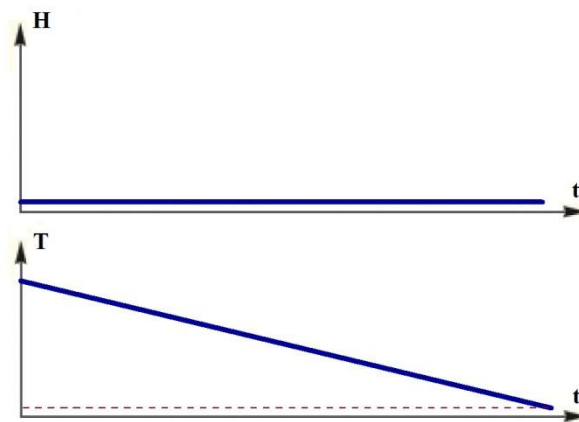


Figura 14: Parâmetros utilizados em uma medida do tipo FC. Um pequeno campo externo é aplicado e o momento magnético da amostra é medido conforme a temperatura é reduzida até poucos kelvin.

Comumente as duas técnicas são empregadas em conjunto e complementarmente, conforme podemos ver na figura 15, onde foi plotado um gráfico único com as duas medidas citadas. A temperatura T_B , chamada temperatura de bloqueio, é claramente vista na curva ZFC, no ponto em que há a maior magnetização nesta medida⁶⁷. Nota-se também a superposição das duas curvas em um ponto T_{IR} , chamado temperatura de irreversibilidade, logo acima da temperatura de bloqueio, a partir do qual as nanopartículas entram em um regime superparamagnético⁶⁸.

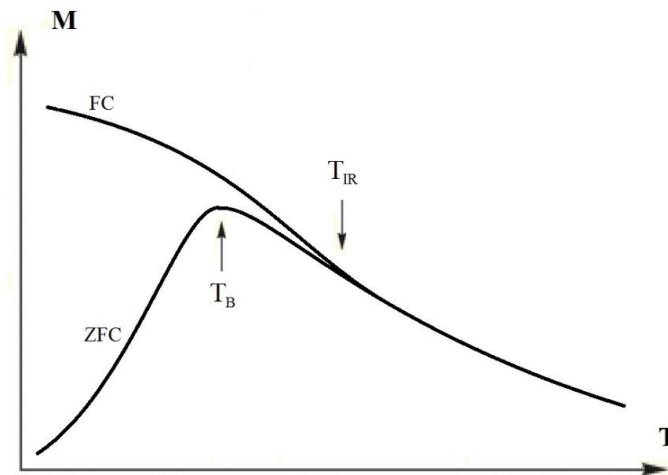


Figura 15: Curva de magnetização $M(T)$. A curva ZFC é reconhecida por um pico/máximo característico, e tende a zero com a redução de temperatura. A curva FC se prolonga por cima da curva ZFC.

5.2.2 Susceptibilidade Magnética AC

Nesse tipo de medida, um pequeno campo magnético alternado é superposto ao campo magnético externo, causando uma dependência do momento da amostra com relação ao tempo. Em casos de baixa frequência, essa medida se aproxima da magnetometria DC, onde o momento da amostra segue a curva $M(H)$ que seria medida em um campo constante. Enquanto o campo AC for pequeno, o momento AC induzido será:

$$M_{AC} = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right) \cdot H_{AC} \sin(\omega t), \quad (19)$$

onde H_{AC} é a amplitude do campo alternado, ω é a frequência de oscilação desse campo, e $(\partial M / \partial H)$ é a curvatura da curva $M(H)$, chamada susceptibilidade χ , vista nas primeiras seções deste trabalho.

Em frequências mais altas, o momento AC da amostra não acompanha a curva de magnetização DC devido a efeitos dinâmicos na amostra. Por essa razão, a susceptibilidade AC é comumente conhecida como susceptibilidade dinâmica. Nesses casos de alta frequência, a magnetização da amostra fica “atrasada” com relação ao campo aplicado, efeito detectado pelo magnetômetro. Portanto, uma medida de susceptibilidade magnética fornece duas quantidades: a magnitude da susceptibilidade χ e a fase φ (relativa ao sinal

da bobina geradora do campo oscilante). Alternativamente, pode-se pensar na susceptibilidade com tendo uma componente em fase (referida como real) χ' e uma componente fora de fase (simetricamente referida como imaginária⁶⁹) χ'' , relacionadas da forma:

$$\chi' = \chi \cos \varphi \Leftrightarrow \chi'' = \chi \sin \varphi \Leftrightarrow \chi = \sqrt{\chi'^2 + \chi''^2}. \quad (20)$$

Nos limites de baixa frequência, χ' é apenas a inclinação da curva $M(H)$, discutida acima, e a componente imaginária χ'' indica processos dissipativos na amostra, usualmente devidos a correntes de Foucault (em amostras condutoras), efeitos de relaxação e irreversibilidade (em comportamentos do tipo vidro de *spin*) ou movimentos de domínios magnéticos (em materiais ferromagnéticos).

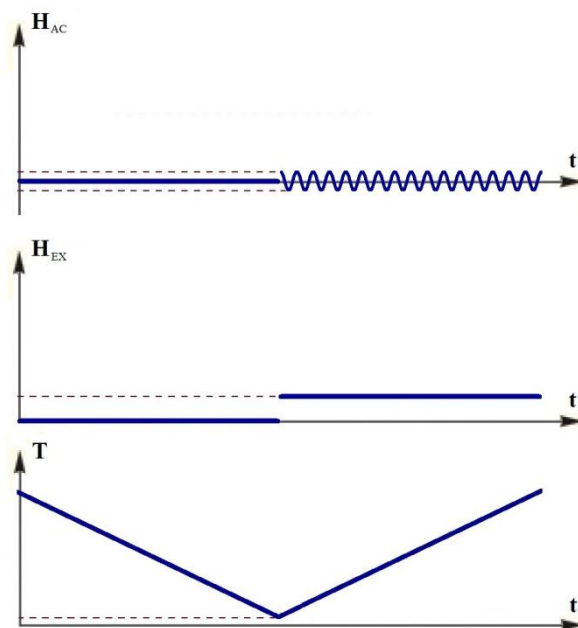


Figura 16: Parâmetros utilizados em uma medida do tipo AC. A temperatura da amostra é reduzida a até poucos kelvins e, logo após a aplicação de um pequeno campo oscilante (auxiliado também por um campo externo constante), a susceptibilidade magnética da amostra é medida conforme a temperatura aumenta.

5.2.3 Henkel Plot

As propriedades magnéticas macroscópicas de materiais magnéticos dependem de sua microestrutura ou, em particular, estão intimamente relacionadas com as interações entre as partículas, contudo, essas interações são extremamente difíceis de calcular. Por

essa razão, a técnica $\delta M(H)$ – ou Henkel *plot* – é comumente adotada para investigar essas interações e seus efeitos em materiais magnéticos, baseando-se nas curvas de remanência (consequência natural da irreversibilidade do processo de magnetização) da amostra.

Dependendo dos processos de magnetização e desmagnetização, existem duas curvas principais de remanência. Uma delas é a curva de magnetização remanente isothermal (IRM, do inglês *Isothermal Remanent Magnetization*), ou $M_R(H)$, obtida pela progressiva magnetização da amostra, medindo-se a magnetização remanente em um número de pontos desse processo. A remanência após a saturação é denotada por $M_R(\infty)$. A outra é a curva de desmagnetização remanente DC (DCD, do inglês *DC Demagnetization Remanent Magnetization*), ou $M_D(H)$, obtida pela progressiva desmagnetização de uma amostra previamente saturada, com campos reversos aplicados, até a saturação da amostra no sentido contrário.

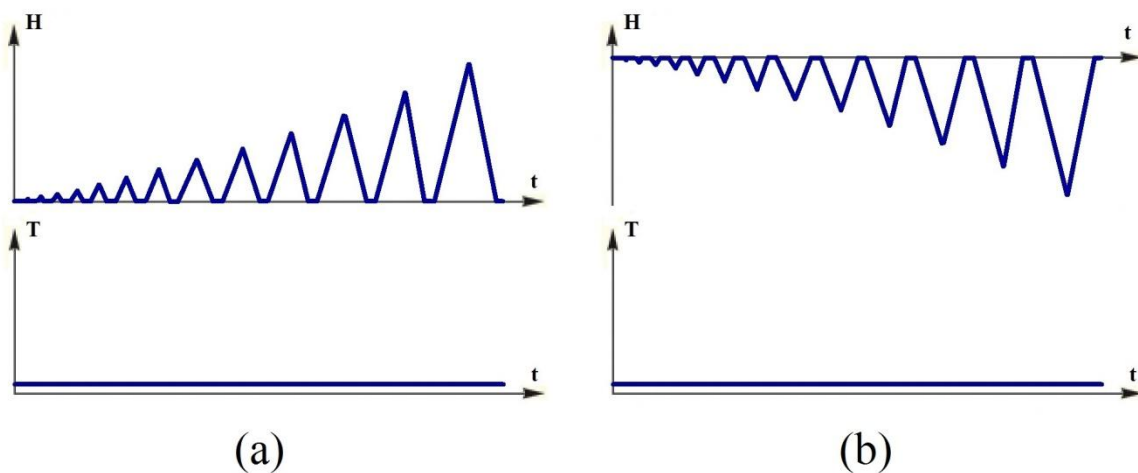


Figura 17: Parâmetros utilizados em medidas de magnetização remanente. Um pequeno campo magnético é aplicado à amostra e, em seguida, reduzido a zero. A magnetização remanente da amostra é então medida. Depois, campos sucessivamente maiores são aplicados e retirados, com o momento remanente medido logo após. Em uma curva IMR (a), os campos são positivos e, em uma curva DCD (b), estes são negativos.

A dependência das duas curvas de remanência sobre as interações interpartículas segue a relação de Wohlfarth^{70,71}. Para partículas não interagentes, de monodomínios magnéticos, tem-se uma relação do tipo⁷²:

$$m_D(H) = 1 - 2m_R(H), \quad (21)$$

onde H é o campo aplicado e $m_D(H)$ e $m_R(H)$ são as normalizações de $M_D(H)$ e $M_R(H)$ com relação a $M_R(\infty)$, ou seja, $m_D(H) = M_D(H)/M_D(\infty)$ e $m_R(H) = M_R(H)/M_D(\infty)$. Entretanto, se existem interações entre as partículas, a relação entre $m_D(H)$ e $m_R(H)$ se desvia da teoria acima.

O efeito dessas interações pode, então, ser examinado a partir do traçado de um gráfico do tipo⁷³:

$$\delta M(H) = m_D(H) - [1 - 2m_R(H)], \quad (22)$$

cuja curva mostra o tipo e a força do mecanismo de interação dominante entre as partículas. Uma curva $\delta M(H)$ positiva sugere que as interações suportam um estado magnetizado e, portanto, as interações de troca são dominantes. Por outro lado, uma curva $\delta M(H)$ negativa sugere que as interações promovem a desmagnetização e, assim, as interações magnetostáticas – particularmente as dipolares – são dominantes⁷⁴.

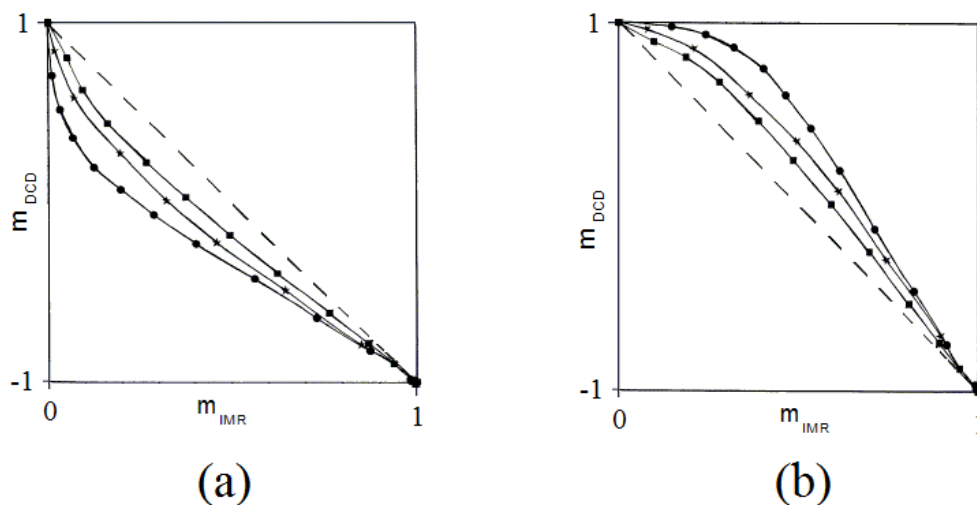


Figura 18: Figuras de Henkel plot contendo três relações de magnetizações remanentes (cada), onde a curva pontilhada marca o “zero” da análise. (a) Curvas abaixo da linha demarcada indicam interações que promovem a desmagnetização da amostra. (b) Acima, a magnetização.

Quando se compara mais de uma curva $\delta M(H)$, para diferentes amostras, é usual se traçar o gráfico que relaciona diretamente⁷⁵ $m_D(H)$ e $m_R(H)$. Neste caso, uma amostra composta por partículas não interagentes teria um Henkel plot coincidente com a linha diagonal entre os pontos (0,1) e (1,-1), conforme indica a figura 18. Novamente, uma curva

positiva sugere que as interações de *exchange* são dominantes e uma curva negativa sugere que as interações dipolares são dominantes.

5.2.3.1 Caracterização das Interações Interpartículas

Interações randômicas – como as interações do tipo dipolo-dipolo – sempre irão causar efeitos desmagnetizantes na remanência das amostras, mesmo que essas interações sejam simetricamente distribuídas no sistema⁷⁶. Contrariamente, interações de *exchange* – como visto anteriormente – possuem uma tendência ao alinhamento de seus spins vizinhos, cujo efeito é responsável pelo comportamento ordenando de materiais ferro, ferri e antiferromagnéticos e, portanto, irão causar efeitos magnetizantes na remanência das amostras em estudo.

Em sistemas granulares, interações dipolares e de *exchange* podem existir simultaneamente. Nesse caso, a densidade e a disposição de partículas devem ter grande influência nas propriedades físicas do sistema em estudo. Assim, uma análise do tipo Henkel, como vista acima, irá medir apenas o comportamento resultante advindo dessas interações: se estas tendem a promover um estado magnetizado ou desmagnetizado.

6. Resultados Experimentais

De modo a verificar o comportamento das propriedades magnéticas de nanopartículas de ferrita de cobalto em função da força das interações interpartículas, foram preparadas cinco tipos de amostras diferentes, usadas neste trabalho: duas amostras de fluido magnético e três amostras de pó. De modo a se obter amostras em forma de pó, faz-se a secagem do ferrofluido por meio de um forno, em temperaturas moderadas, processo no qual o fluido carregador é evaporado, restando apenas nanopartículas.

As amostras de fluido se diferenciam entre si com relação à fração volumétrica ϕ de nanopartículas magnéticas, sendo de $\phi_1 = 0,06\%$ para a primeira e $\phi_2 = 0,6\%$ para a segunda, denominadas respectivamente por F1 e F2. Já as amostras em pó, devido à falta de um meio para dispersão, diferenciam-se entre si pela compactação imposta a cada uma delas ou, em outra análise, pela densidade de partículas por unidade de volume. A amostra denominada P1 não sofreu nenhum tipo de compactação, sendo o pó *per se*, ou seja, submetido a uma pressão da ordem de $10^5 N/m^2$. Já a amostra P2 foi submetida a uma compactação da ordem $10^7 N/m^2$ de pressão, manualmente. Finalmente, a amostra P3 foi submetida a uma compactação da ordem de $10^{10} N/m^2$ de pressão, com a ajuda de um pastilhador industrial.

A seguir, essas amostras são, então, submetidas a um número de procedimentos experimentais (citados e explicitados no tópico anterior) a fim de se verificar os comportamentos magnéticos em cada uma delas.

6.1 ZFC-FC

As amostras foram submetidas a duas medidas do tipo $M(T)$, uma de *zero field cooling* e outra de *field cooling* com um campo de $100 Oe$, entre as temperaturas de $5K$ e $300K$ para as amostras de pó e entre $5K$ e $250K$ para as amostras de fluido, de modo a se evitar o descongelamento da água presente nessas amostras entre as duas medidas. A sobreposição de todas essas curvas, normalizadas pelo valor máximo alcançado na curva ZFC individualmente, pode ser verificada na figura 19.

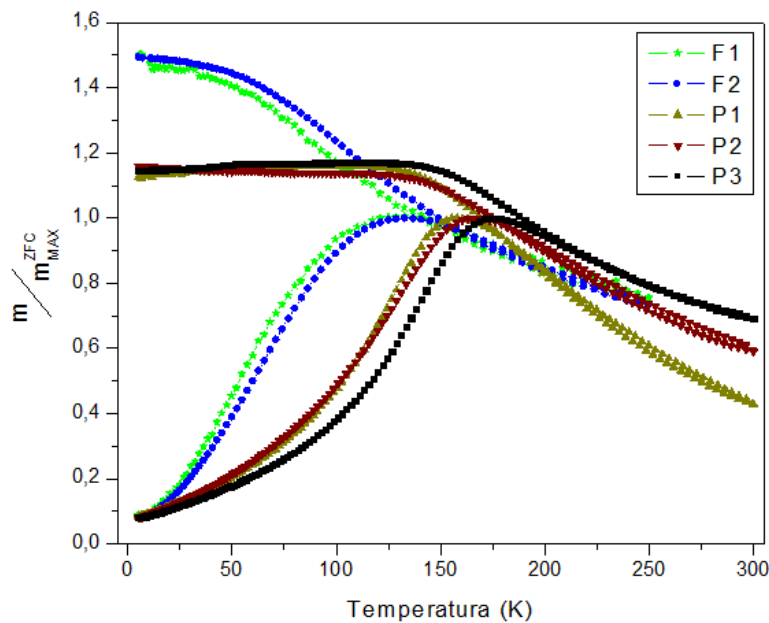


Figura 19: Sobreposição das curvas de magnetização $M(T)$ para as cinco amostras estudadas, normalizadas pelo máximo alcançado pela curva ZFC, onde se caracteriza a temperatura de bloqueio de cada amostra.

Nota-se, a primeira vista, uma clara distinção entre as curvas das amostras em forma de pó e em forma de fluido, especialmente na medida de *field cooling*. Conforme se procede com a redução de temperatura com a presença do campo externo, o momento magnético das amostras F1 e F2 continua a aumentar, sem alcançar um valor máximo na escala de temperatura utilizada. Contudo, o momento das amostras P1, P2 e P3 atinge um máximo logo abaixo da temperatura de bloqueio. Essa característica demonstrada pelas amostras de pó é indício de um estado similar ao *spin glass*, atingido em uma temperatura T_C , ligeiramente diferente para cada uma das amostras.

Paralelamente, na curva *zero field cooling*, nota-se um rápido aumento do momento magnético das amostras F1 e F2 com o aumento de temperatura. Para as amostras P1, P2 e P3, este aumento ocorre mais lentamente. Isso se deve ao fato de que, nas amostras de fluido, as partículas conseguem sair do bloqueio orientacional – devido ao congelamento – com mais facilidade do que as partículas das amostras de pó, devido à menor influência de interações interpartículas, presentes em maior grau nas amostras de pó.

Ademais, ao se analisar a temperatura T_B na qual se atinge o máximo da magnetização para a curva de *zero field cooling*, facilmente identificável como os picos desta, nota-se que ela aumenta conforme a densidade de partículas da amostra aumenta,

indicando um aumento da anisotropia em cada uma dessas amostras. Dito isto, a anisotropia de cada amostra pode ser facilmente calculada a partir da relação de Néel para a temperatura de bloqueio (equação 7), onde a anisotropia está relacionada à barreira de energia da inversão do *spin* da partícula.

Visto que a técnica de magnetometria utilizada aqui possui um tempo típico da ordem de $10^2 s$ e o tempo de relaxação usual das nanopartículas é da ordem de $10^{-9} s$, a temperatura de bloqueio é dada simplesmente por:

$$T_B = \frac{E_a}{25K_B}. \quad (23)$$

Assim, os valores de anisotropia efetiva são expostos na tabela 1, assim como os valores de T_B , para cada amostra. Ainda, são calculados os valores da constante de anisotropia efetiva K_{eff} , onde $E_a = K_{eff} V$, como visto anteriormente.

Tabela 1: Valores da temperatura de bloqueio, da energia de anisotropia e da constante de anisotropia efetiva para cada uma das cinco amostras estudadas.

	T_B (K)	E_a (10^{-20} J)	K_{eff} (10^6 J / m ³)
F1	120	4,14	2,65
F2	132	4,56	2,92
P1	157	5,42	3,47
P2	166	5,73	3,67
P3	176	6,07	3,89

O aumento da temperatura de bloqueio e da anisotropia das amostras pode estar relacionado a um aumento da interação dipolar^{77,78}, tendo em vista uma redução na distância média entre as partículas de cada amostra⁷⁹. Para reforçar (ou refutar) estes resultados, outras análises complementares serão feitas a seguir.

6.2 Susceptibilidade AC

As amostras também foram submetidas a medidas AC, procedendo-se com o resfriamento da amostra até $5K$, inserindo um campo DC constante $100 Oe$ e efetuando

medidas de susceptibilidade AC com um campo oscilante de módulo 10 Oe e frequências f_m de 33 , 133 , 667 , 1333 e 9333 Hz , conforme a amostra sofria um aumento constante de temperatura, até 300 K para as amostras de pó e 250 K para as amostras de fluido, pelo mesmo motivo explicitado no tópico anterior. As curvas das componentes reais da susceptibilidade de cada amostra foram traçadas separadamente para cada frequência, conforme mostra a figura 20, com os resultados para a amostra P1, onde também são mostrados os valores de T_B para a maior (H) e a menor (L) frequência utilizada.

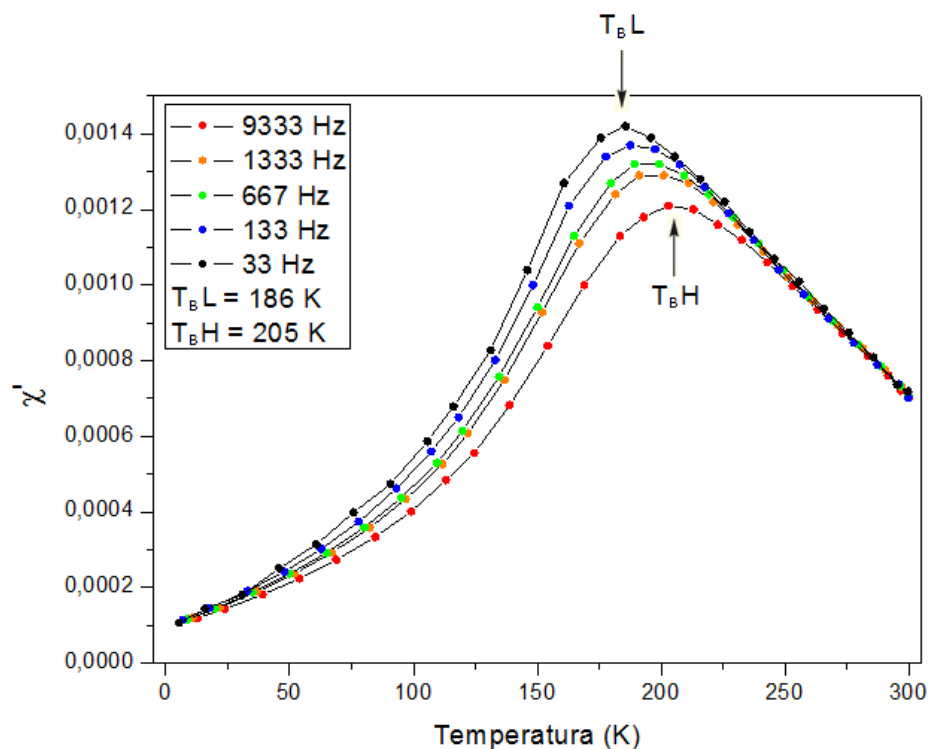


Figura 20: Curvas de susceptibilidade magnética da amostra P1 para cinco frequências analisadas. Nota-se a mudança da temperatura de bloqueio para cada uma das frequências, conforme esperado pela relação de Néel.

Conforme ocorre um aumento da frequência utilizada na medição, a temperatura de bloqueio também aumenta, conforme esperado^{80,81}. Estes valores podem, então, ser traçados em um gráfico de T_B^{-1} versus $\ln(\tau)$, onde $\tau = 1/f_m$, cuja regressão linear dos pontos de cada amostra pode ser vista na figura 21.

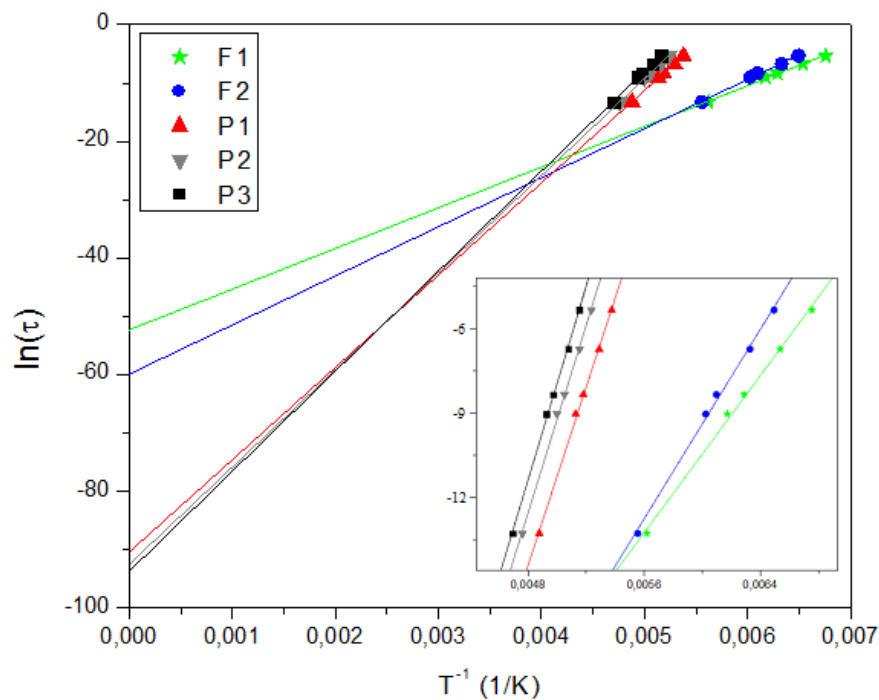


Figura 21: A relação linear entre o inverso da temperatura de bloqueio das amostras e o logaritmo natural da frequência das medidas efetuadas é evidenciada. Adicionalmente, tem-se o ajuste linear dessa relação de modo a se encontrar o ponto de corte do eixo Y deste gráfico.

Com os pontos de corte das curvas, podemos estimar o tempo médio de relaxamento dos momentos magnéticos das partículas que formam cada uma dessas amostras a partir da lei de Arrhenius, dada pela equação 6, onde τ_0 é o tempo de giro do *spin* atômico, E_a é a energia de ativação e k_B é a constante de Boltzman, cujos parâmetros encontrados estão constantes na tabela 2.

Tabela 2: Valores encontrados para o tempo de relaxamento de cada uma das cinco amostras estudadas, seguindo a lei de Arrhenius.

	$\ln(\tau)$	τ (s)
F1	-50,5	$1,1 \cdot 10^{-22}$
F2	-58,1	$5,7 \cdot 10^{-26}$
P1	-88,7	$3,1 \cdot 10^{-39}$
P2	-90,7	$3,8 \cdot 10^{-40}$
P3	-92,0	$1,1 \cdot 10^{-40}$

Contudo, os valores para o tempo de relaxamento são exorbitantemente pequenos, o que sugere um problema na teoria, possivelmente devido às interações interpartículas que

ocorrem em cada uma das amostras⁸². Para tentar resolver esse problema, será utilizada a relação dada pela lei de Vogel-Fulcher, com um parâmetro adicional T_0 , representando a força das interações interpartículas, corroborado pelo comportamento energético das interações dipolares, cuja energia de interação tende a incrementar os efeitos de temperatura, da forma:

$$\tau = \tau_0 \exp\left[\frac{E_a}{k_B(T_B - T_0)}\right]. \quad (24)$$

O ajuste feito para essa teoria consta na tabela 3, que nos fornece valores mais razoáveis para o tempo de relaxamento de todas as amostras, além de indicar a energia de interação equivalente a este fator adicional de temperatura.

Tabela 3: Valores encontrados para a temperatura relacionada à interação dipolar, o tempo de relaxamento das partículas e a energia estimada da interação dipolar para cada uma das cinco amostras estudadas, seguindo a lei de Vogel-Fulcher.

	$T_0 (K)$	$\tau (s)$	$E_d (J)$
F1	26	$2,4 \cdot 10^{-11}$	$3,6 \cdot 10^{-21}$
F2	35	$8,1 \cdot 10^{-11}$	$4,8 \cdot 10^{-21}$
P1	68	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$9,4 \cdot 10^{-21}$
P2	70	$9,2 \cdot 10^{-10}$	$9,6 \cdot 10^{-21}$
P3	72	$2,4 \cdot 10^{-9}$	$9,9 \cdot 10^{-21}$

Estes resultados corroboram com os anteriormente conseguidos a partir das medidas ZFC e FC: a contribuição para o aumento da temperatura de bloqueio em cada uma das amostras deve ser devido a um aumento na interação dipolar entre as partículas, em virtude da redução da distância média entre elas.

Adicionalmente, a partir dos valores de T_B das medidas de susceptibilidade magnética e das frequências utilizadas, podemos estimar diretamente a presença de interações interpartículas a partir do parâmetro:

$$\Psi = \frac{\Delta T_B}{T_{B \min}} \Delta \log_{10} f_m, \quad (24)$$

que representa a variação fracional em T_B pela variação de uma década em f_m . Alguns experimentos^{83,84,85} mostram que Ψ é muito pequeno (entre 0,005 e 0,05) para vidros de spin e $\Psi \geq 0,13$ para nanopartículas isoladas não-interagentes. Para valores intermediários de Ψ , há presença de interações interpartículas, onde seu efeito decresce com o aumento de Ψ . Os valores de Ψ encontrados para as amostras aqui estudadas podem ser vistos na tabela 4.

Tabela 4: Valores de Ψ para as amostras estudadas, sugerindo a presença de fortes interações entre partículas e um estado similar a um vidro de spin para as amostras em forma de pó.

	Ψ	$\Delta T_B (K)$	$T_{B\min} (K)$
F1	0,082	30	148
F2	0,069	26	154
P1	0,042	20	186
P2	0,040	19	191
P3	0,038	18	194

Os valores encontrados para Ψ , entretanto, são baixos, indicando a presença de fortes interações entre partículas mesmo para as amostras mais diluídas, onde se esperaria que as partículas possuísem comportamentos similares a partículas isoladas e, portanto, com fracas interações. Entretanto, percebe-se uma clara distinção entre os regimes das amostras diluídas F1 e F2 e das amostras P1, P2 e P3.

6.3 Henkel Plot

De modo a se verificar mais profundamente as características das interações magnéticas interpartículas de cada amostra, medidas de magnetização e desmagnetização remanentes foram efetuadas a uma temperatura de 5 kelvin, com campos de módulo entre 50 e 90000 Oe , de modo a relacioná-las conforme a teoria de Wohlfarth. As curvas das medidas efetuadas para a amostra P3 são mostradas como exemplo na figura 22.

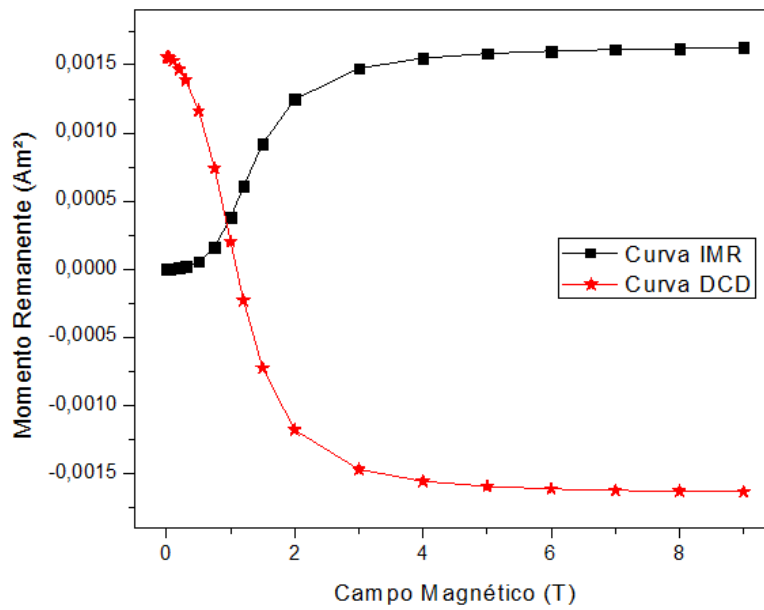


Figura 22: Curvas de magnetização remanente IMR e DCD da amostra P3.

A partir destas, pode-se encontrar a função $\delta M(H) = m_D(H) - [1 - 2m_R(H)]$, de modo a se ter um melhor entendimento do tipo e a força do mecanismo de interação dominante entre as partículas. A sobreposição dessas curvas para todas as amostras pode ser verificada na figura 23, juntamente com a linha teórica de regimes não interagentes.

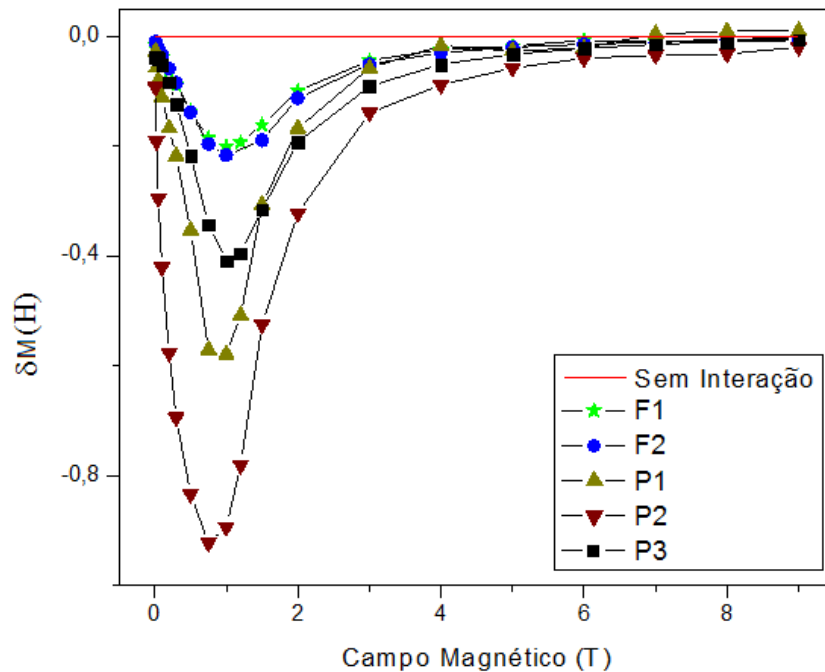


Figura 23: Funções do tipo $\delta M(H)$ para as cinco amostras estudadas. Todas as curvas são negativas, mostrando um regime de interações predominantemente dipolares.

Procedendo-se com a análise dessas curvas, percebe-se que todas são negativas, o que indica um comportamento que tende à desmagnetização das amostras, ou seja, o tipo de interação interpartícula que representa a maior contribuição para os sistemas em questão deve ser a dipolar. Esse comportamento é apoiado pela grande anisotropia calculada para as amostras estudadas.

É digna de nota a presença de interação dipolar, com um valor razoável, entre as nanopartículas das amostras F1 e F2, que são fluidos magnéticos razoavelmente diluídos. É de comum entendimento que tal tipo de interação nesses regimes não seria digno de nota e poderia ser facilmente desprezado de muitas análises. Entretanto, vê-se que esse nem sempre é o caso, e a influências dessas interações em outras propriedades do sistema pode se tornar relevante em determinados casos.

Também podemos relacionar as curvas IMR e DCD diretamente, de modo a se construir um gráfico do tipo Henkel⁸⁶, mostrado na figura 23 para todas as amostras, juntamente com a linha teórica de regimes não interagentes.

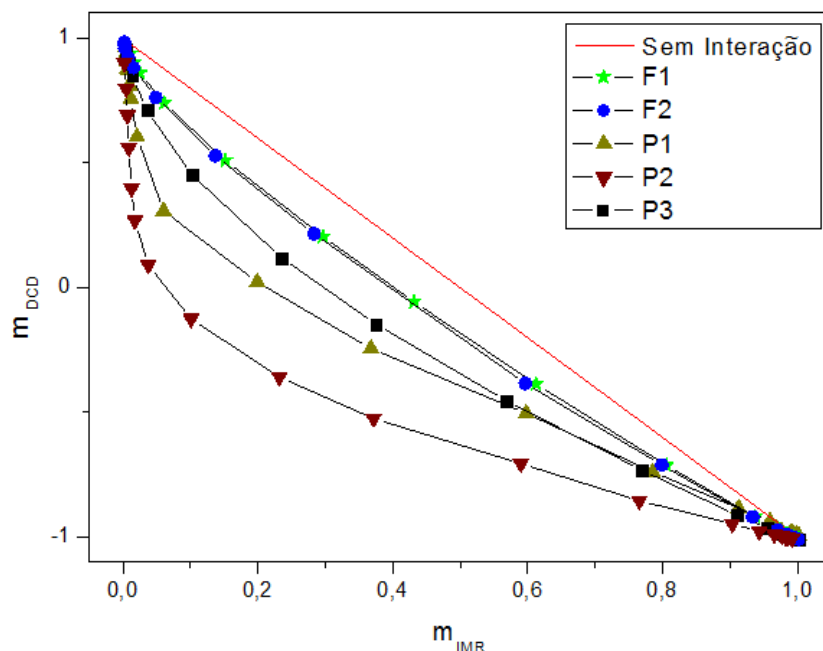


Figura 24: Henkel *plots* das cinco amostras estudadas. Novamente, todas as curvas são negativas (abaixo da diagonal sólida em vermelho), indicando um regime de interações predominantemente dipolares.

Temos, aqui, mais um indício de um comportamento que tende à desmagnetização das amostras. Para as amostras F1, F2, P1 e P2, esse comportamento aumenta conforme

densidade de partículas também aumenta. Para a amostra P3, cuja curva está localizada entre as amostra F2 e P1, esse comportamento diminui consideravelmente, assim como ocorre na análise das funções $\delta M(H)$.

Como a maior densidade de partículas é a da amostra P3, se espera que a interação dipolar nesse regime seja o maior entre as amostras estudadas, assim como é indiciado pelas análises feitas anteriormente, utilizando as técnicas ZFC-FC e susceptibilidade AC. Assim, a redução da função $\delta M(H)$ para a amostra P3 se deve a interações que tendem a aumentar a magnetização (ou, de forma similar, reduzir efeitos desmagnetizantes) do material, contrariamente às do tipo dipolar. Essas interações são do tipo *exchange*, cujo efeito é de curto alcance, e que passa a ser considerável devido à maior proximidade entre as partículas. Com a pequena distância entre as partículas, os *spins* mais externos a elas passam a interagir entre si, tendendo a um alinhamento entre seus momentos, o que leva a esta tendência à magnetização.

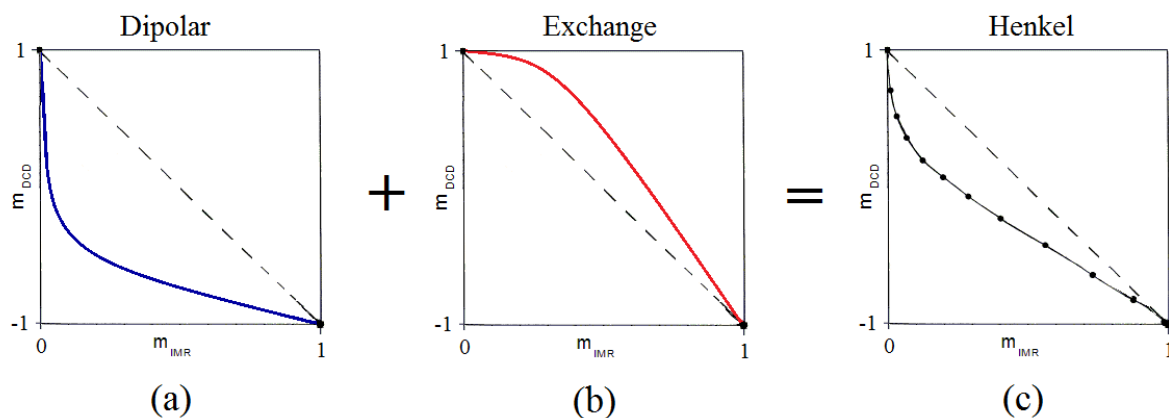


Figura 25: O comportamento resultante da amostra P3 se deve a soma das contribuições das interações dipolares (a) e de exchange (b). Entretanto, como a análise de Henkel não analisa separadamente as duas contribuições, o que se vê é o comportamento resultante (c), mas ainda com predominantemente dipolar.

Como a análise feita a partir de uma curva de Henkel não separa os dois tipos de interação (a citar: dipolar e de *exchange*) em seus resultados, uma análise cautelosa deve ser feita. O comportamento da curva para a amostra P3 é teorizado na figura 25, acima. Isso, no entanto, não significa que não haja interações de *exchange* nas amostras P1 e P2, apenas que, caso haja (e provavelmente há) esse tipo de interação nessas amostras, ela não é expressiva comparativamente à dipolar, só se tornando significativa na amostra com maior densidade de partículas.

Ainda, pelas curvas m_D e m_R pode-se calcular o campo de interação resultante das interações interpartículas, plotando-se as derivadas⁸⁷ de $m_D(H)$ e $-2m_R(H)$, relacionadas pela função $\delta M(H)$, de Wohlfarth. As curvas das derivadas citadas acima para a amostra F1 são mostradas na figura 26.

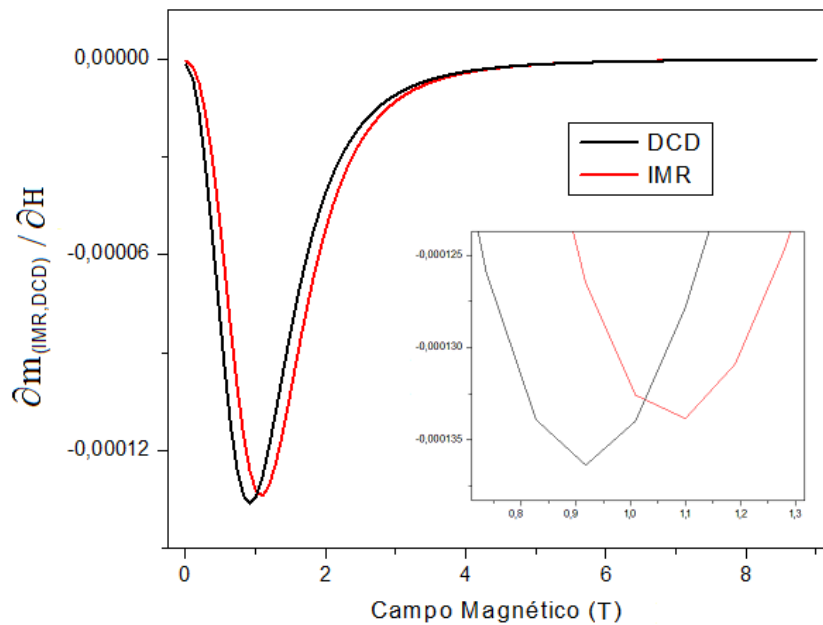


Figura 26: Gráfico das curvas resultantes das derivadas de m_D e $-2m_R$, com o inset dos picos das duas curvas.

A partir dos mínimos alcançados pelas duas curvas, pode-se computar o valor do campo de interação a partir da diferença entre estes. Tais valores estão dispostos na tabela 5, onde se vê que todos os valores são negativos e que a sequência segue o comportamento já visto nas curvas da função $\delta M(H)$ e na relação de Henkel.

Tabela 5: Valores encontrados para o campo de interação de cada uma das cinco amostras estudadas.

	$H_0(T)$
F1	-0,17
F2	-0,18
P1	-0,48
P2	-0,99
P3	-0,34

7. Considerações Finais

A fim de se estudar as características de materiais magnéticos em diferentes regimes de interações, foram sintetizadas minúsculas nanopartículas de ferrita de cobalto, cobertas por uma camada de maguemita e dispersas em um fluido carregador, de modo a se obter um ferrofluido estável, cuja síntese é brevemente explicitada neste trabalho. Essa amostra foi caracterizada com base em análises de microscopia TEM e de difração de raios-x, que identificaram a dispersão de tamanho, a esfericidade, a composição e a cristalografia das partículas que a compõem, cujos resultados mostram se tratar de partículas muito pequenas ($d = 3,1 \text{ nm}$), com baixa polidispersão ($\sigma = 0,315$) e alta fração de maguemita em sua superfície ($\chi_m = 0,09$).

De modo a se alcançar diferentes regimes de interações interpartículas, procedeu-se com a obtenção de fluidos com concentrações distintas de partículas. Adicionalmente, secou-se parte dos fluidos sintetizados, de modo a se obter nanopartículas em pó, que foram compactadas com diferentes fatores de pressão.

A partir de análises do tipo ZFC, nota-se um aumento na temperatura de bloqueio proporcional à densidade dessas partículas. Vê-se, por análises do tipo FC, que as amostras em pó possuem características que indicam um comportamento do tipo *spin-glass*. Além disso, nota-se um valor relativamente alto para a anisotropia dessas amostras e certa polidispersão nos tamanhos das partículas constituintes.

Nas análises de susceptibilidade magnética, o aumento na temperatura de bloqueio proporcionalmente à densidade é novamente evidenciado. A relação dada pela lei de Arrhenius mostra-se insuficiente para a análise das partículas no regime em estudo e, de modo a se compensar o fator de temperatura advindo das fortes interações dipolares, a lei de Vogel-Fulcher é utilizada, que provê valores razoáveis para a energia média das interações dipolares do sistema e do tempo de relaxamento médio das partículas, além de fornecer uma razoável explicação para o aumento de T_B . Também é calculado o parâmetro de interação interpartícula Ψ , que indica a forte presença interações em todas as amostras e dá clara distinção entre os regimes das amostras de fluido e pó.

A relação entre as medidas de magnetização IMR e desmagnetização DCD mostra um regime de interações predominantemente dipolar, suportado pela alta anisotropia do sistema, mesmo nas amostras em forma de fluido. Apesar da proximidade entre as partículas nas amostras em forma de pó, apenas aquela com maior compactação analisada mostra interações de *exchange* intensas o suficiente para contrapor a força das interações do tipo dipolo-dipolo.

Notam-se, em especial, as mudanças nas propriedades magnéticas provocadas por uma simples compactação manual de uma amostra de pó, procedimento corriqueiramente utilizado em laboratório ao se preparar tal tipo de material para as mais variadas medidas (difração de raios-x, magnetometria, etc) de caracterização, e que podem causar variações nas medidas deste, gerando resultados que não condizem ao estado natural da amostra.

Em uma perspectiva futura, essas mesmas análises técnicas, feitas em diferentes partículas (compostas por outra ferrita, com menor anisotropia, com menor – ou nenhuma – camada de maguemita, etc), podem suportar e auxiliar um melhor entendimento das interações magnéticas em sistemas nanométricos. Mesmo para as partículas estudadas, um número de técnicas experimentaisⁱⁱⁱ não abordadas neste trabalho pode auxiliar no entendimento desses comportamentos.

ⁱⁱⁱ Ciclos de histerese, estudo de *exchange bias* e análise da lei de escala são alguns exemplos dignos de nota no escopo destas análises, entre outros

Referências

- ¹ Drexler, K. Eric; "Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology". Doubleday, Anchor (1986).
- ² Drexler, K. Eric; "Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation". New York: John Wiley & Sons (1992).
- ³ "Apply nanotech to up industrial, agri output", [The Daily Star \(Bangladesh\)](#). Acesso em: 11 de Janeiro de 2013.
- ⁴ T. Albrecht, C. Bühner et al.; "First observation of ferromagnetism and ferromagnetic domains in a liquid metal". [App. Phys. A 65 \(2\): 215 \(1997\)](#).
- ⁵ J. Dai, J. Q. Wang, C. Sangregorio, J. Fang, E. Carpenter and J. Tang, "Magnetic coupling induced increase in the blocking temperature of γ -Fe₂O₃ nanoparticles". [J. Appl. Phys. 87, 7397 \(2000\)](#).
- ⁶ K. Nadeem, H. Krenn, T. Traussnig, R. Würschum, D. V. Szabó, I. Letofsky-Papst; "Effect of dipolar and exchange interactions on magnetic blocking of maghemite nanoparticles". [J. Magn. Magn. Mater. 323, 15, 1998-2004 \(2011\)](#).
- ⁷ Olavo, L.S.F.; "Desenvolvimento Histórico dos Conceitos da Física", Brasília (2007).
- ⁸ Dampier, W. C. D.; "The theory of experimental electricity". Cambridge physical series. Cambridge [Eng.]: University Press (1905).
- ⁹ Maver, William Jr.: "Electricity, its History and Progress", The Encyclopedia Americana; a library of universal knowledge, vol. X. New York: Encyclopedia Americana Corp (1918).
- ¹⁰ Bowers, Brian; "Barking Up the Wrong (Electric Motor) Tree". [Proc. IEEE 92, 2: 388-392 \(2004\)](#).
- ¹¹ Cullity, B.D.; Graham, C.D.; "Introduction to Magnetic Materials". John Wiley & Sons, New Jersey (2005).
- ¹² G. L. Miessler; D. A. Tarr; "Inorganic Chemistry, 4th ed.", Prentice Hall, (2010).
- ¹³ Nave, Carl L.; "Magnetic Properties of Solids", [Hyper Physics](#). Acesso em: 17 de Janeiro de 2013.
- ¹⁴ Kittel, Charles; "Introduction to Solid State Physics, 6th ed.", John Wiley & Sons (1986).
- ¹⁵ J.R. Hook, H.E. Hall; "Solid state physics, 2nd ed.", Chichester: Wiley (1994).
- ¹⁶ Chikazumi, Sōshin; "Physics of ferromagnetism, 2nd ed.", Oxford: Oxford University Press (2009).
- ¹⁷ Richard M. Bozorth; "Ferromagnetism", Wiley-IEEE Press, New York (1993).
- ¹⁸ P. Weiss; "La variation du ferromagnetisme du temperature", Comptes Rendus (1906).

-
- ¹⁹ Feynman, Richard P.; Robert B. Leighton, Matthew Sands; "The Feynman Lectures on Physics, Vol. I". USA: California Inst. of Technology (1963).
- ²⁰ Robert M. White; "Quantum Theory of Magnetism: Magnetic Properties of Materials, 3rd ed.", Berlin: Springer-Verlag (2007).
- ²¹ J. H. van Vleck; "The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities", London: Oxford University Press (1932).
- ²² L. Néel; "Propriétés magnétiques des ferrites; Ferrimagnétisme et antiferromagnétisme", *Annales de Physique (Paris)* 3, 137–198 (1948).
- ²³ Spaldin, Nicola A.; "Magnetic materials : fundamentals and applications, 2nd ed.", Cambridge: Cambridge University Press (2010).
- ²⁴ Bloss, F. D.; "Crystallography and Crystal Chemistry: An Introduction", New York: Holt, Rinehart and Winston (1971).
- ²⁵ J.K. Burdett, G.L. Price and S.L. Price; "Role of the crystal-field theory in determining the structures of spinels", *J. Am. Chem. Soc.* 104: 92–95 (1982).
- ²⁶ X. Batlle e A. Labarta; "Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 35, R15-R42 (2002).
- ²⁷ E. P. Wohlfarth; "Ferromagnetic Materials, vol. 2", [North-Holland Publishing Company, Amsterdam \(2006\)](#).
- ²⁸ William Fuller Brown, Jr.; "Thermal Fluctuations of a Single-Domain Particle", *Phys. Rev.* 130, 1677–1686 (1963).
- ²⁹ Y.-W. Jun, J.-W. Seo e J. Cheon; *Accounts of Chemical Research* 2, 179-189 (2008).
- ³⁰ Du Tremolet de Lacheisserie, Étienne; "Magnétisme I, Fondements", EDP Sciences, Les Ulis, France (2001).
- ³¹ J.L. Dormann; "Le phénomène de superparamagnétisme". *Rev. Phys. Appl.* 16, 275-301 (1981).
- ³² J.C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin; "Magnetic and thermal behaviour of γ -Fe₂O₃ fine grains", *J. Mag. Mag. Mat.*, 71, 246 (1988).
- ³³ S. Mørup, M. F. Hansen, C. F. Beilstein; "Magnetic interactions between nanoparticles", *J. Nanotechnol.* 1: 182–190 (2010).
- ³⁴ E. Tronc, P. Prene, J. P. Jolivet, F. d'Orazio, F. Lucari, D. Fiorani, M. Godinho, R. Cherkaoui, M. Nogues, J. L. Dormann. "Magnetic behaviour of γ -Fe₂O₃ nanoparticles by mössbauer spectroscopy and magnetic measurements". *Hyperfine Interactions* 95, 1, 129-148 (1995).
- ³⁵ McCaig, Malcolm; "Permanent magnets in theory and practice". Pentech press (1977).
- ³⁶ Landau, L. D.; Lifshitz, E. M.; Pitaevski, L. P.; "Electrodynamics of Continuous Media: Course of Theoretical Physics 8, 2nd ed.", Elsevier (2004).

-
- ³⁷ Daalderop, G. H. O.; Kelly, P. J.; Schuurmans, M. F. H.; "First-principles calculation of the magnetocrystalline anisotropy energy of iron, cobalt, and nickel", *Phys. Rev. B* **41**, 17 (1990).
- ³⁸ Osborn, J. A.; "Demagnetizing Factors of the General Ellipsoid". *Physical Review* **67** (11–12): 351–7 (1945).
- ³⁹ Soliv erez, C. E.; "Magnetostatics of Anisotropic Ellipsoidal Bodies". *IEEE Transactions on Magnetics* **17**, 3, 1363–4 (1981).
- ⁴⁰ L. Ne el; "Anisotropie magn etique superficielle et surstructures d'orientation", *J. Phys. Radium* **15**, 4, 225-239 (1954).
- ⁴¹ M. F. Hansen, C. B. Koch, S. M orup; "Magnetic dynamics of weakly and strongly interacting hematite nanoparticles", *Phys Rev B* **62**: 1124–1135 (2000).
- ⁴² C. Frandsen, S. M orup; "Spin Rotation in α -Fe₂O₃ Nanoparticles by Interparticle Interactions", *Phys Rev Lett.* **94**: 027202 (2000).
- ⁴³ M. F. Hansen, S. M orup; "Models for the dynamics of interacting magnetic nanoparticles", *J. Magn. Magn. Mater.* **184**: 262–274 (1998).
- ⁴⁴ F. Gazeau, E. Dubois, J.-C. Bacri, F. Bou e, A. Cebers, and R. Perzynski; "Anisotropy of the structure factor of magnetic fluids under a field probed by small-angle neutron scattering", *Phys. Rev. E* **65**, 031403 (2002).
- ⁴⁵ J. L. Tholence; "On the frequency dependence of the transition temperature in spin glasses", *Solid State Commun.* **35**, 113 (1980).
- ⁴⁶ P. W. Anderson; "Ill-Condensed Matter: Les Houches 1978, Session XXXI", R. Balian, R. Maynard, G. Toulouse, North-Holland, New York (1979).
- ⁴⁷ S. Shtrikman, E. P. Wohlfarth; "The theory of the Vogel-Fulcher law of spin glasses". *Phys. Lett. A* **85**, 8-9, 467-470 (1981).
- ⁴⁸ X. Batlle, A. Labarta; "Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties", *J. Phys. D. Appl. Phys.* **35**, R15 (2002).
- ⁴⁹ J. L. Dormann, R. Cherkaoui, L. Spinu, M. Nogu es, F. Lucari, F. D'Orazio, D. Fiorani, A. Garcia, E. Tronc and J. P. Jolivet; "From pure superparamagnetic regime to glass collective state of magnetic moments in γ -Fe₂O₃ nanoparticle assemblies", *J. Magn. Magn. Mater* **187**, 2, 14: 139-144 (1998).
- ⁵⁰ C. Djurberg, P. Svedlindh, P. Nordblad, M. F. Hansen, F. B odker, and S. M orup; "Dynamics of an Interacting Particle System: Evidence of Critical Slowing Down", *Phys. Rev. Lett.* **79**, 5154 (1997).
- ⁵¹ S. M orup, M. B. Madsen, J. Franck, J. Villadsen, and C. J. W. Koch; "A new interpretation of M ossbauer spectra of microcrystalline goethite: 'Super-ferromagnetism' or 'super-spin-glass' behaviour?", *J. Magn. Magn. Mater.* **40**, 163 (1983).

-
- ⁵² H. Mamiya, I. Nakatani, and T. Furubayashi; "Slow Dynamics for Spin-Glass-Like Phase of a Ferromagnetic Fine Particle System", [Phys. Rev. Lett. 82, 4332 \(1999\)](#).
- ⁵³ R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. McNiff, Jr. and S. Foner; "Surface Spin Disorder in NiFe₂O₄ Nanoparticles". [Phys. Rev. Lett. 77, 394–397 \(1996\)](#).
- ⁵⁴ R. V. Chamberlin, G. Mozurkewich and R. Orbach; "Time Decay of the Remanent Magnetization in Spin-Glasses", [Phys. Rev. Lett. 52, 867 \(1984\)](#).
- ⁵⁵ R. Hoogerbeets, W-L Luo and R. Orbach; "Spin-glass response time in Ag:Mn: Exponential temperature dependence", [Phys. Rev. Lett. 55, 111 \(1985\)](#).
- ⁵⁶ J. A. Mydosh; "Spin Glasses: An Experimental Introduction", Taylor and Francis, London (1993).
- ⁵⁷ M. Sasaki, P. E. Jönsson and H. Takayama; "Aging and memory effects in superparamagnets and superspin glasses", [Phys. Rev. B 71, 104405 \(2005\)](#).
- ⁵⁸ Dormann, J. L., Fiorani, D. and Tronc, E.; "Magnetic Relaxation in Fine-Particle Systems", [Advances in Chemical Physics, Volume 98, John Wiley & Sons, Hoboken, USA \(2007\)](#).
- ⁵⁹ R. E. Rosensweig; "Ferrohydrodynamics"; Cambridge University Press, Cambridge (1985).
- ⁶⁰ R. Massart; "Preparation of Aqueous magnetic Liquids in Alkaline and Acidic Media", [IEEE Trans. Magnetism 17, 2, 1247-1248 \(1981\)](#).
- ⁶¹ R. Aquino, F. A. Tourinho, R. Itri, M. C. F. e Lara, J. Depeyrot, "Size control of MnFe₂O₄ nanoparticles in electric double layered magnetic fluids synthesis", [J. Magn. Mater. 252, 23 \(2002\)](#).
- ⁶² F. A. Tourinho, R. Franck, R. Massart; "Aqueous ferrofluids based on manganese and cobalt ferrites". [Journal of Materials Science 25, 7, 3249-3254 \(1990\)](#).
- ⁶³ A. F. C. Campos, F. A. Tourinho, G. J. da Silva, M. C. F. L. Lara, J. Depeyrot; "Nanoparticles superficial density of charge in electric double layered magnetic fluid: a conductimetric and potentiometric approach", [The European Physical Journal E 6, 29 \(2001\)](#).
- ⁶⁴ F. Tourinho, R. Franck, R. Massart, R. Perzynski; "Synthesis and magnetic properties of manganese and cobalt ferrite ferrofluids", [Progr. Colloid Polym. Sci. 79, 128-134 \(1989\)](#).
- ⁶⁵ J. A. Gomes, M. H. Sousa, F. A. Tourinho, R. Aquino, G. J. da Silva, J. Depeyrot, E. Dubois, R. Perzynski; "Synthesis of Core-Shell Ferrite Nanoparticles for Ferrofluids: Chemical and Magnetic Analysis", [J. Phys. Chem. C 112, 6220-6227 \(2008\)](#).
- ⁶⁶ Patterson, A.; "The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination", [Phys. Rev. 56 \(10\): 978–982 \(1939\)](#).
- ⁶⁷ C-R. Lin, R-K. Chiang, J-S. Wang, T-W. Sung; "Magnetic properties of monodisperse iron oxide nanoparticles", [J. Appl. Phys. 99, 08N710 \(2006\)](#).

-
- ⁶⁸ D. Peddis, M. V. Mansilla, S. Mørup, C. Cannas, A. Musinu, G. Piccaluga, F. D’Orazio, F. Lucari and D. Fiorani. J.; “Spin-Canting and Magnetic Anisotropy in Ultrasmall CoFe_2O_4 Nanoparticles”, *Phys. Chem. B* **112**, 8507–8513 (2008).
- ⁶⁹ A. Zeleňáková, V. Zeleňák, J. Bednarčík, M. Lauda and J. Kováč; “Magnetic Properties of Fe@Pt Nanoparticles with Core/Shell Morphology”, *Acta Physica Polonica A* **118**, 5, 1002 (2010).
- ⁷⁰ E. P. Wohlfarth; “Relations between Different Modes of Acquisition of the Remanent Magnetization of Ferromagnetic Particles”, *J. Appl. Phys.* **29**, 595 (1958).
- ⁷¹ I. Panagiotopoulos, L. Withanawasam, G.C. Hadjipanayis; “‘Exchange spring’ behavior in nanocomposite hard magnetic materials”, *J. Magn. Magn. Mater.* **152**, 3, 353-358 (1996).
- ⁷² J. García-Otero, M. Porto, and J. Rivas; “Henkel plots of single-domain ferromagnetic particles”; *J. Appl. Phys.* **87**, 7376 (2000).
- ⁷³ R. Gao, W. Chen, J. Zhang and W. Fong; “Intergrain interaction and Henkel plot for NdFeB magnets”. *J. Mater. Sci. Technol.* **17**, 1, 93-96 (2001).
- ⁷⁴ V. Basso, M. Lo Bue, and G. Bertotti; “Interpretation of hysteresis curves and Henkel plots by the Preisach model”, *J. Appl. Phys.* **75**, 5677 (1994).
- ⁷⁵ O. Henkel; “Remanenzverhalten und Wechselwirkungen in hartmagnetischen Teilchen Kollektiven”, *Phys. Status Solidi* **7**, 3, 919-929 (1964).
- ⁷⁶ V. Basso and G. Bertotti; “Description of Magnetic Interactions and Henkel Plots by the Preisach Hysteresis Model”, *IEEE Trans. Magnetics* **30**, 1, 64-72 (1994).
- ⁷⁷ J. M. Vargas, W. C. Nunes, L. M. Socolovsky, M. Knobel, D. Zanchet; “Effect of dipolar interaction observed in iron-based nanoparticles”, *Phys. Rev. B* **72**, 184428 (2005).
- ⁷⁸ C. J. Bae, S. Agappane, J.-G. Park, Y. Lee, J. Lee, K. An and T. Hyeon, “Experimental studies of strong dipolar interparticle interaction in monodisperse Fe_3O_4 nanoparticles”, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 102502 (2007).
- ⁷⁹ D. Kechrakos, K. N. Trohidou; “Magnetic properties of self-assembled interacting nanoparticles”, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4574 (2002).
- ⁸⁰ A. Zelenakova, J. Kovac, V. Zelenak; “Magnetic properties of Fe_2O_3 nanoparticles embedded in hollows of periodic nanoporous silica”, *J. Appl. Phys.* **108**, 034323 (2010).
- ⁸¹ N. A. Frey, M. H. Phan, H. Srikanth, S. Srinath, C. Wang, S. Sun; “Interparticle interactions in coupled Au– Fe_3O_4 nanoparticles”, *J. Appl. Phys.* **105**, 07B502 (2009).
- ⁸² J. Zhang, C. Boyd, W. Luo, “Two Mechanisms and a Scaling Relation for Dynamics in Ferrofluids”, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 390 (1996).
- ⁸³ H. Shim, A. Mannivannan, M. S. Seehra, K. M. Reddy, A. Punnoose; “Effect of interparticle interaction on the magnetic relaxation in NiO nanorods”, *J. Appl. Phys.* **99**, 08Q503 (2006).

-
- ⁸⁴ J. L. Dormann, L. Bessais, D. Fiorani; "A dynamic study of small interacting particles: superparamagnetic model and spin-glass laws", *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21**, 2015 (1988).
- ⁸⁵ V. Singh, M. S. Seehra, J. Bonevich; "AC susceptibility studies of magnetic relaxation in nanoparticles of Ni dispersed in silica", *J. Appl. Phys.* **105**, 07B518 (2009).
- ⁸⁶ D. Bueno-Baques, A. Medina-Boudri, J. Matutes-Aquino; "Remanence properties of Co-precipitated cobalt ferrite", *J. Magn. Magn. Mater* **226-230**, 1412-1414 (2001).
- ⁸⁷ D. Peddis, F. Orrù, A. Ardu, C. Cannas, A. Musinu, G. Piccaluga; "Interparticle Interactions and Magnetic Anisotropy in Cobalt Ferrite Nanoparticles: Influence of Molecular Coating"; *Chem. Mater* **24**, 1062-1071 (2012).