

Universidade de Brasília  
Instituto de Física

Dissertação de Mestrado

**Síntese e caracterização de nanopartículas  
de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  recobertas com ouro**

Lizbet León Félix

**Orientador:**

Prof. Dr. José Antonio H. Coaquira

Brasília, Março de 2013

Lízbet Léon Félix

**Síntese e caracterização de nanopartículas  
de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  recobertas com ouro**

**Orientador:**

Prof. Dr. José Antonio H. Coaquira

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Física da Universidade de Brasília, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Física Experimental.

Brasília, Março de 2013

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade de  
Brasília. Acervo 1006666.

L579s León Félix, Lizbet.  
Síntese e caracterização de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>  
recobertas com ouro / Lizbet León Félix. -- 2013.  
xii, 90 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) - Universidade de Brasília,  
Instituto de Física, 2013.

Inclui bibliografia.

Orientação: José Antonio H. Coaquira.

1. Magnetita. 2. Análise espectral. 3. Mossbauer,  
Espectroscopia de. 4. Magnetismo. I. Coaquira, José  
Antonio Humani. II. Título.

CDU 538.22

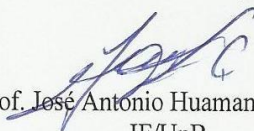
**“Síntese e caracterização de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$   
recobertas com ouro”**

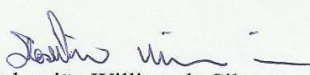
**Por**

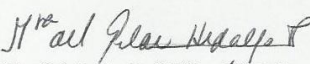
**Lizbet León Félix**

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

Aprovada por:

  
Prof. José Antonio Huamani Coaquira  
IF/UnB

  
Prof. Sebastião William da Silva  
IF/UnB

  
Prof. Maria Del Pilar H Falla  
Gama/UnB

Prof. Dr. Demétrio Antônio da Silva Filho  
Coordenador de Pós-Graduação  
Instituto de Física

Dedicado este trabalho a minha mãe Alicia Elvira  
que sempre me acompanha em meus passos  
(*in memoriam*), meu pai Dante José e irmãos  
Cecibel, Dante David, Josué e meu  
enamorado Marco Rodríguez.

# Agradecimentos

Agradeço de coração ao professor Dr. José A. Huamaní Coaquira pela orientação e discussões do meu trabalho, muito obrigada pela ajuda com que o seguiu durante todo o desenvolvimento do meu trabalho.

Ao todos meus amigos do Instituto de Física da UnB, por sua ajuda e apoio, Marcelo Parise, Fermín, Fábio, Camila M., André, Camila L., Luís T., Leonardo Villegas, Marly, Ernesto, Mac e Bel do Instituto de Química da UnB e demais colegas que proporcionaram um ambiente amigável durante o curso. Aos professores da UnB, J. Chaker, A. Oliveira, V. Garg, Sebastião W. da Silva, P. Hidalgo, Angel Bustamante e Luis de los Santos um grande amigo peruano que contribuiu para a realização do presente trabalho.

Especialmente a minha família León Félix, que são sempre o motor e força para seguir avançando, sem eles não poderia ter chegado até onde estou, este trabalho é dedicado a meus pais Alicia Elvira e Dante José, a meus irmãos Dante David, Josué e Cecibel a quem amo muito, e como não esquecer de Marco Antonio que sempre me ajudou e acompanhado em os momentos mais difíceis e sua família Rodríguez Martínez.

Termino agradecendo a todos os que me ajudaram à finalização de este trabalho. A todas as Instituições que há financiado durante estes dois anos minha mestria, como o Laboratório de Magnetismo Aplicado de UnB, a fundação CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

# Resumo

Neste trabalho apresenta-se o estudo experimental de nanopartículas de magnetita com e sem recobrimento de ouro. As nanopartículas de magnetita foram sintetizadas pelo método de coprecipitação e o recobrimento com ouro foi realizado usando as nanopartículas em solução com citrato de sódio adicionando o colóide de ouro ( $\text{HAuCl}_4$ ). O estudo estrutural e o tamanho do cristalito foram determinados por difração de raios-X. O refinamento de Rietveld dos dados de raios-X revelou a formação de uma única fase cristalina. O tamanho médio das partículas sem recobrimento é de  $\sim 7$  nm e de  $\sim 8$  nm na amostra recoberta com ouro. Estes tamanhos foram corroborados com imagens de microscopia eletrônica de transmissão.

Espectros Mössbauer à temperatura ambiente mostram evidências da relaxação térmica parcial dos momentos magnéticos. A ausência de um dubleto central em 297 K foi associada à ocorrência de interações partícula-partícula. Os espectros obtidos a 77 K foram modelados com quatro sextetos os quais foram atribuídos a íons de  $\text{Fe}^{3+}$  ocupando sítios tetraédricos e octaédricos e  $\text{Fe}^{2+}$  ocupando sítios octaédricos da estrutura cristalina. Evidências da ocorrência de desordem superficial foram também determinadas nas nanopartículas sem recobrimento. Esta desordem é reduzida nas nanopartículas recobertas com ouro.

Curvas de histerese magnética obtidas a 300 K para as duas amostras apresentam um campo coercivo quase nulo, o que sugere um comportamento superparamagnético em altas temperaturas. O comportamento irreversível observado entre as curvas ZFC e FC abaixo de  $T_{\text{irr}} \sim 280$  K e o máximo na curva ZFC são evidências da ocorrência de relaxação térmica dos momentos magnéticos. Determinou-se que a posição do máximo da curva ZFC é bem maior do que

a temperatura de bloqueio para um sistema superparamagnético de partículas não interagente. Esse resultado foi associado com a ocorrência de interações entre as partículas, que retardam a relaxação térmica em baixos campos e aumentam a temperatura de bloqueio do sistema.

Também foi estudado o efeito das interações sobre as propriedades magnéticas. Determinou-se a presença de um momento magnético aparente que permite o "scaling" das curvas  $M/M_S$  vs.  $M_S(H/T)$ . O crescimento deste momento magnético aparente com a temperatura (acima de 200 K) confirma a ocorrência de interações cuja natureza é dipolar. Estes resultados sugerem que acima de 200 K, os sistemas estudados se encontram num regime de superparamagnetismo interagente e que são necessárias temperaturas bem maiores ( $T > T^*$ ) para que os sistemas mostrem um comportamento superparamagnético convencional.

As propriedades dinâmicas das amostras foram estudadas por medidas de susceptibilidade AC. Estas medidas confirmam a ocorrência de relaxações térmicas dos momentos magnéticos acima de 150 K. Para explicar a dependência na frequência da posição do máximo da curva  $\chi'$  vs.  $T$  é necessário incluir um parâmetro que represente as interações entre as partículas. Este análise confirmam os resultados obtidos por medidas de magnetização DC e espectroscopia Mössbauer em ambas as amostras.



# Abstract

In this work presents the experimental study of uncoated and gold-coated magnetite nanoparticles. Magnetite nanoparticles have been synthesized using the co-precipitation method and their coating with gold has been obtained adding ( $\text{HAuCl}_4$ ) into the solution of the nanoparticles containing sodium citrate. The structural characterization and crystallite size have determined by X-ray diffraction. The Rietveld refinement of the X-ray diffraction data reveals the formation of a single crystalline phase. The mean size of the uncoated nanoparticles is  $\sim 7$  nm and  $\sim 8$  nm for the gold coated nanoparticles. These sizes have been corroborated by transmission electron microscopy images.

Mössbauer spectra at room temperature show evidences of the partial thermal relaxation of the magnetic moments. The absence of a central doublet at 297 K was assigned to the occurrence of particle-particle interactions. Spectra obtained at 77 K were modeled using four sextets which were associated with  $\text{Fe}^{3+}$  ions occupying tetrahedral and octahedral sites and  $\text{Fe}^{2+}$  occupying octahedral sites in the crystalline structure. Evidences of the occurrence of surface disorder were also determined for the uncoated nanoparticles. This disorder is lower for the gold coated nanoparticles.

Magnetic hysteresis curves obtained at 300 K for the samples show an almost zero coercive field, which suggests a superparamagnetic behavior at high temperatures. The irreversible behavior observed for the ZFC and FC curves below  $T_{\text{irr}} \sim 280$  K and the maximum of the ZFC curve are evidences for the occurrence of thermal relaxations of the magnetic moments. It has been determined that the position of the maximum of the ZFC curves is quite larger than the

blocking temperature for a superparamagnetic system of non-interacting particles. This result was associated to the occurrence of particles interactions, which delays the thermal relaxation at low magnetic fields and increases the blocking temperature of the system.

Also, the effect of the interaction on the magnetic properties was studied. It has been determined that the presence of an apparent magnetic moment which permits the scaling of  $M/M_S$  vs.  $M_S(H/T)$  curves. The increase of this apparent magnetic moment with the temperature (above 200 K) confirms the occurrence of particles interactions whose nature is dipolar. These results suggest that above 200 K, the studied systems are in a interacting superparamagnetic regime and high temperatures ( $T > T^*$ ) are necessary in order to appear conventional superparamagnetism in the systems.

The dynamical properties of the samples were studied by AC susceptibility measurements. These measurements confirm the occurrence of thermal relaxations of magnetic moments above 150 K. In order to explain the frequency dependence of the maximum of the  $\chi'$  vs. T curve, it is needed to include a term to represent the particles interaction. These analyses confirm the results obtained by DC magnetization and Mössbauer spectroscopy in both samples.

# Sumário

<b>Lista de figuras</b>	<b>VIII</b>
<b>Lista de tabelas</b>	<b>XII</b>
<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>1 Conceitos fundamentais</b>	<b>3</b>
1.1 Classificação dos materiais magnéticos . . . . .	3
1.1.1 Diamagnetismo . . . . .	6
1.1.2 Paramagnetismo . . . . .	7
1.1.3 Ferromagnetismo . . . . .	11
1.1.4 Superparamagnetismo . . . . .	16
1.1.4.1 Função de Langevin . . . . .	20
1.1.4.2 Curva de magnetização a altas temperaturas . . . . .	22
1.1.4.3 Curvas de magnetização na distribuição de temperaturas de bloqueio . . . . .	23
1.1.4.4 O regime superparamagnético interagente . . . . .	26
1.1.4.5 Propriedades estruturais . . . . .	28
1.1.4.6 Propriedades magnéticas e hiperfinos da magnetita . . . . .	29
<b>2 Técnicas experimentais</b>	<b>31</b>

2.1	Difração de Raios-X . . . . .	31
2.1.1	Refinamento Rietveld . . . . .	32
2.2	Microscopia eletrônica de transmissão . . . . .	33
2.3	Espectroscopia Mössbauer . . . . .	34
2.3.1	Interações hiperfinas . . . . .	35
2.3.1.1	Deslocamento Isomérico . . . . .	35
2.3.1.2	Desdobramento quadrupolar elétrico . . . . .	36
2.3.1.3	Campo magnético hiperfino . . . . .	38
2.4	Magnetômetro de amostra vibrante . . . . .	40
<b>3</b>	<b>Sínteses das nanopartículas</b>	<b>41</b>
3.1	Reagentes . . . . .	41
3.2	Síntese da magnetita por co-precipitação . . . . .	41
3.3	Revestimento das nanopartículas de magnetita com ouro . . . . .	42
<b>4</b>	<b>Resultados experimentais e discussão</b>	<b>44</b>
4.1	Caracterização estrutural por difração de raios-X . . . . .	44
4.2	Medidas de microscopia eletrônica de transmissão . . . . .	45
4.3	Resultados de espectroscopia Mössbauer . . . . .	49
4.4	Resultados da caracterização magnética . . . . .	53
4.4.1	Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado . . . . .	53
4.4.2	Estimativa da magnetização de saturação ( $M_S$ ) . . . . .	55
4.4.3	Estimativa do tamanho magnético ( $D_M$ ) . . . . .	57
4.4.4	Análise do campo coercivo em função da temperatura . . . . .	58
4.4.5	Dependência térmica da susceptibilidade magnética DC . . . . .	61
4.4.6	Ajuste da curva de magnetização em função do campo a 300 K . . . . .	64
4.4.7	Simulação das curvas ZFC e FC em função da temperatura . . . . .	66
4.4.8	Regime superparamagnético interagente . . . . .	66

<i>SUMÁRIO</i>	VII
4.4.9 Propriedades dinâmicas: medidas da susceptibilidade AC . . . . .	71
<b>5 Conclusões</b>	<b>77</b>
<b>Referências bibliográficas</b>	<b>79</b>
<b>A Magnetização em alto campo</b>	<b>87</b>
<b>B Energia de superfície</b>	<b>89</b>

# Lista de Figuras

1.1	Representação esquemática da separação dos níveis de energia . . . . .	14
1.2	(A) Partícula com momento magnético $\vec{\mu}$ e anisotropia uniaxial. (B) Representação da barreira de energia, que separa os dois mínimos de energia em $\theta = 0$ e $\theta = \pi$ e o máximo em $\theta = \pi/2$ [49] . . . . .	17
1.3	(A) Partícula com anisotropia uniaxial na presença de um campo H. (B) Diminuição da barreira de energia quando um campo magnético é aplicado, o que favorece um dos mínimos [49] . . . . .	18
1.4	Função de Langevin (L(x)) para diferentes argumentos (x=5, 20, 60), a figura inserida mostra que a função de Langevin se aproxima de uma reta com inclinação $x/3$ . . . . .	22
1.5	Curvas ZFC e FC em função da temperatura calculadas para $T_B = 15$ K . . . . .	26
2.1	Deslocamento dos níveis nucleares devido à interação monopolar elétrica e espectro Mössbauer resultante. . . . .	37
2.2	Deslocamento dos níveis nucleares devido à interação quadrupolar elétrica e espectro Mössbauer correspondente. . . . .	38
2.3	Desdobramento dos níveis nucleares devido à interação magnética e o espectro Mössbauer correspondente. . . . .	39
3.1	Representação esquemática da formação de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ . . . . .	42

- 3.2 Diagrama da (A) sínteses das nanopartículas de magnetita e após seu (B) recobrimento com ouro. . . . . 43
- 4.1 Padrão de difração de raios-X da magnetita refinada usando o método de Rietveld. Os dados experimentais e calculados são representados pelos pontos e linhas sólidas, respectivamente. A diferença entre os dados experimentais e calculados também é mostrada na parte inferior do gráfico com a linha verde. . . . . 45
- 4.2 Padrão de difração de raios-X da magnetita recoberta com ouro. Os dados experimentais e calculados são representados pelos pontos e linhas sólidas, respectivamente. A diferença entre os dados experimentais e calculados também é mostrada na parte inferior do gráfico com a linha verde. . . . . 46
- 4.3 (A) Micrografia das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . (B) Distribuição histogrâmica de tamanho das nanopartículas de magnetita. A linha sólida (vermelha) representa a curva de ajuste log-normal. . . . . 47
- 4.4 (A) Micrografia das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ . (B) Distribuição histogrâmica. A linha solida (vermelha) representa a melhor curva log-normal que resulta do ajuste dos dados experimentais. . . . . 48
- 4.5 Micrografias MET de alta resolução das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . . . . . 48
- 4.6 Espectros Mössbauer das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$  obtidos à temperatura ambiente. Os pontos apresentam os dados experimentais e a linha sólida em vermelho o ajuste. A diferença entre os dados experimentais e curva calculada é mostrada na parte superior. No lado direito são mostradas as distribuições histogrâmicas de campo magnético hiperfino. . . . . 50
- 4.7 Espectros Mössbauer das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$  obtidas a 77 K. Os pontos apresentam o dado experimental e alinha sólida vermelho o ajuste. Os sub-espectros são também incluídos com linhas contínuas. A diferença entre os dados experimentais e curva calculado é mostrada na parte superior. . . . . 52

4.8	Curvas de M vs. H de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ obtidas em diferentes temperaturas.	54
4.9	Curvas de M vs. H de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ obtidas em diferentes temperaturas. . . . .	55
4.10	Ajuste da curva de magnetização em função do campo usando a lei de aproximação à saturação para a amostra de magnetita . . . . .	56
4.11	Ajuste da curva de magnetização em função do campo para estimar o tamanho magnético para a amostra de magnetita . . . . .	58
4.12	Variação do campo coercitivo ( $H_C$ ) em função de $T^{1/2}$ . Na figura inserida se mostra a dependência de $H_C$ com T. . . . .	59
4.13	Curva ZFC obtidas em diferentes campos magnéticos para as nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . . . . .	61
4.14	Curva ZFC obtidas em diferentes campos magnéticos para as nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ . . . . .	62
4.15	Curvas ZFC e FC em função da temperatura obtidas em campo magnético 400 Oe para nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ e / $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Au}$ . . . . .	63
4.16	Ajuste da curva de M vs. H obtidas a $T = 300$ K usando as eqs. e para as nanopartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ . . . . .	65
4.17	Simulação das curvas ZFC e FC em função da temperatura das nanopartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ . . . . .	67
4.18	Gráficos de $M/M_S$ vs. $H/M_S$ e $M/M_S$ vs. $M_S(H/T)$ na região suposto superparamagnética das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . . . . .	68
4.19	Gráficos de $M/M_S$ vs. $H/M_S$ e $M/M_S$ vs. $M_S(H/T)$ na região suposto superparamagnética das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ . . . . .	69
4.20	Comportamento dos momentos magnéticos aparentes em função da temperatura para as nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ . . . . .	69



- 4.21 Curvas de  $M$  vs.  $H$  obtidas a  $T = 300$  K, onde os círculos vazios representam os dados experimentais para as nanopartículas de (A)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e (B)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ . A curva simulada com o momento real é mostrada com quadrados em cor azul e o ajuste dos dados experimentais usando a função de Langevin com interações (cor vermelho). . . . . 70
- 4.22 Medidas da susceptibilidade AC obtidas com um campo DC de 400 Oe para as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (A) parte real e (B) parte imaginária. . . . . 72
- 4.23 Medidas da susceptibilidade AC obtidas com um campo DC de 400 Oe para as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$  (A) parte real e (B) parte imaginária. . . . . 72
- 4.24 Dependência lineal de  $\ln(\tau)$  vs.  $1/T$  são obtidos da parte  $\psi'(T)$  da susceptibilidade magnética para amostra  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ , seguindo a lei de Néel-Arrhenius. 74
- 4.25 Gráfico de  $T'_{max} \ln[\frac{\tau}{\tau_0}]$  vs.  $\ln[\frac{\tau}{\tau_0}]$  para a amostra  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$  . . . . . 75

# Lista de Tabelas

- 1.1 Distribuição dos cations nos sítios das estruturas espinélio inverso e normal . . . . 29
  
- 4.1 Lista de parâmetros hiperfinos, largura de linha ( $\Gamma$ ) e área espectral (A) obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer a 77 K. Os valores dos desvios isoméricos são relativos ao ferro metálico (Fe- $\alpha$ ). As incertezas estimadas são  $\pm 0.02$  mm/s e  $\pm 0.1$  T. O erro das áreas espectrais é estimado em no máximo 10%. . . . . 53

# Introdução

Nanopartículas magnéticas têm provocado um incremento na pesquisa devido à ampla faixa de aplicações em biomedicina e em dispositivos eletrônicos [1, 2] principalmente relacionados às suas propriedades magnéticas. Devido à combinação das propriedades magnéticas, elétricas, baixa toxicidade, alto momento magnético de saturação, biodegradabilidade, e à fácil síntese das nanopartículas de magnetita elas tornam-se atrativas para serem amplamente utilizadas [3, 4, 5].

No entanto, a diminuição do tamanho da partícula de óxido de ferro leva a um aumento de sua reatividade a sua rápida degradação dos pós quando se tem uma exposição direta a certos ambientes [6] o que modifica as suas propriedades magnéticas. Para melhorar sua estabilidade e biocompatibilidade, recentemente tem surgido muito interesse na fabricação de matérias tipo "core/shell", as que estão sendo estudadas com a possibilidade de passivar a superfície das nanopartículas magnéticas como:  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Co e Fe recobertas com SiO<sub>2</sub>, ouro, prata, polímeros, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, etc [13, 2, 8].

Este trabalho encontra a sua motivado pela ampla faixa de aplicações em biomedicina, bioengenharia e microeletrônica, para a criação de sensores [9] Tem se reportado o uso de nanopartículas magnéticas revestidas com metais nobres devido a suas propriedades eletrônicas, óticas e térmicas [10, 9]. Neste sentido, o ouro tornou-se um material de revestimento preferido para a proteção do núcleo magnético da oxidação e, principalmente, porque proporciona a estabilidade química adequada para a funcionalização de oligonucleótidos, proteínas, biomoléculas [6, 10], a biocompatibilidade necessária na modificação da sua superfície e porque é bastante biocompatível com o corpo humano [11]. Outra atribuição importante é que a superfície do ouro tem uma

fácil funcionalização com moléculas via ligações covalentes (Au-S) [12, 13, 14]. O ouro possui alta condutividade térmica, baixa resistividade elétrica e dificilmente é afetada pelo oxigênio do ar na formação de óxido, além da sua baixa toxicidade. Portanto, nanopartículas como magnetita revestida com ouro podem fornecer uma plataforma apropriada para combinar as propriedades magnéticas do núcleo magnético com as da superfície de ouro.

Neste trabalho se propõe sintetizar nanopartículas de magnetita recobertas com ouro e caracterizar as suas propriedades estruturais, hiperfinas e magnéticas comparando-as às propriedades das nanopartículas sem recobrimento de ouro.

O texto desta dissertação será apresentado da seguinte forma: No capítulo 1 será dada uma breve revisão teórica da classificação dos materiais magnéticos com um especial enfoque no superparamagnetismo e introduziremos o problema das interações entre partículas como as interações dipolares. No capítulo 2 serão apresentadas as técnicas experimentais usadas neste trabalho que são necessárias para a análise dos resultados. No capítulo 3 será descrito os métodos usados para a preparação das nanopartículas com e sem recobrimento de ouro. No capítulo 4 serão apresentados os resultados experimentais e a discussão dos resultados obtidos. Finalmente, no capítulo 5 serão apresentadas as conclusões deste trabalho e as perspectivas para trabalhos futuros.

# Capítulo 1

## Conceitos fundamentais

Neste capítulo é apresentada uma revisão dos principais conceitos necessários para a interpretação dos resultados experimentais.

### 1.1 Classificação dos materiais magnéticos

Para descrevermos um sistema quântico sujeito a um potencial eletromagnético, precisamos encontrar o operador Hamiltoniano para esse sistema. Se postula a equação diferencial que resulta do operador  $\hat{H}$  de energia total de um sistema atuando sobre a função de onda dependente do tempo  $\psi(\vec{r}, t)$ . Esta equação é a chamada equação de Schrödinger,

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, t) = i\hbar\frac{\partial\psi(\vec{r}, t)}{\partial t}$$

O operador da energia total  $\hat{H} = \hat{H}_{(x,y,z,t)}$ , é o operador Hamiltoniano, por analogia com sua função correspondente na mecânica clássica, cuja forma geral é dada por:

$$\begin{aligned}\hat{H}_{(x,y,z,t)} &= -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + \hat{V}_{(x,y,z,t)} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{(x,y,z)}^2 + \hat{V}_{(x,y,z,t)}\end{aligned}$$

O correspondente operador Hamiltoniano, obtido por uma substituição canônica  $p \rightarrow -\hbar^2 \nabla^2$ , e considerando um átomo de um só elétron, chamado Hamiltoniano não perturbado, pode ser escrito:

$$\hat{H}_0 = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) \quad (1.1)$$

Onde  $-p^2/2m$  corresponde ao operador da energia cinética interna e  $V(\vec{r})$  à potencial de interação do elétron com o núcleo. Aplicando um campo magnético uniforme,  $\vec{B}$ , este campo pode expressar-se

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$$

Onde  $\vec{A}$  ( $\nabla \cdot \vec{A} = 0$ ) é o chamado potencial vetorial. Posto que o  $\vec{B}$  se define como o rotacional de  $\vec{A}$ , e como o rotacional do gradiente é zero ( $\nabla \times \nabla \phi = 0$ ), então se pode adicionar qualquer função arbitrária que pode ser o gradiente de uma função escalar, sem alterar o valor obtido por  $\vec{B}$ . Ou seja, pode-se substituir livremente  $\vec{A}$  por,

$$\vec{A} \rightarrow \vec{A} + \nabla \phi$$

A interação é quantificada ao substituir no Hamiltoniano,

$$\vec{p} \rightarrow \vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \quad (1.2)$$

Lembrando que um campo magnético uniforme é derivado de um potencial vetor, expressado como:

$$\vec{A} = \frac{1}{2}(\vec{B} \times \vec{r}) \quad (1.3)$$

Aplicando um campo magnético uniforme ao longo do eixo z ( $\vec{B} = B\hat{z}$ ), a eq.1.3, dada por:

$$\begin{aligned}\vec{A} &= \frac{1}{2}(\vec{B} \times \vec{r}) = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ 0 & 0 & B \\ x & y & z \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{2}B(-y\hat{x} + x\hat{y})\end{aligned}$$

A parte correspondente à energia cinética do Hamiltoniano, na eq.1.1, pode ser expressa como:

$$\frac{p^2}{2m} \rightarrow \frac{\left(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}\right)^2}{2m} = \frac{p^2}{2m} - \frac{e}{2mc}(\vec{p} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{p}) + \frac{e^2}{2mc^2}A^2$$

O Hamiltoniano é dado por:

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) - \frac{e}{2m_e c}(\vec{p} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{p}) + \frac{e^2 A^2}{2m_e c^2} \quad (1.4)$$

onde

$$\vec{A} \cdot \vec{p} = \frac{1}{2}B(-y\hat{x} + x\hat{y}) \cdot (p_x\hat{x} + p_y\hat{y} + p_z\hat{z}) = \frac{1}{2}B(-yp_x + xp_y) = \frac{1}{2}BL_z \quad (1.5)$$

e

$$A^2 = \frac{1}{4}B^2(x^2 + y^2) \quad (1.6)$$

Substituindo as eqs.1.5 e 1.6 na eq.1.4,

$$H = \frac{p^2}{2m_e} + V(\vec{r}) - \frac{e}{2m_e c}|\vec{B}|L_z + \frac{e^2}{8m_e c^2}|\vec{B}|^2(x^2 + y^2)$$

A este Hamiltoniano deve acrescentar-se a interação do momento magnético do spin, dado por:

$$-\mu_s \cdot \vec{B} = -\frac{e}{m_e c} \vec{S} \cdot \vec{B} = -\frac{e}{m_e c} |\vec{B}| S_z$$

O Hamiltoniano total é dado por:

$$\begin{aligned} H &= \frac{p^2}{2m_e} + V(\vec{r}) - \frac{e}{2m_e c} |\vec{B}| L_z + \frac{e^2}{8m_e c^2} |\vec{B}|^2 (x^2 + y^2) - \mu_s \cdot \vec{B} \\ &= \frac{p^2}{2m_e} + V(\vec{r}) - \frac{e}{2m_e c} |\vec{B}| (L_z + 2S_z) + \frac{e^2}{8m_e c^2} |\vec{B}|^2 (x^2 + y^2) \\ &= \hat{H}_0 + \hat{H}_B \end{aligned}$$

Onde,  $\hat{H}_B$  é o Hamiltoniano de perturbação gerado pelo campo magnético [15, 16],

$$H_B = -\frac{e}{2m_e c} |\vec{B}| (L_z + 2S_z) + \frac{e^2}{8m_e c^2} |\vec{B}|^2 (x^2 + y^2) \quad (1.7)$$

Deve-se mencionar que a interação spin - órbita, não foi considerada devido a que ela é pequena quando comparada com a energia de Zeeman; ou seja, quando o campo magnético aplicado no átomo é suficientemente intenso para fazer a energia de Zeeman predominante (efeito Paschen - Back).

### 1.1.1 Diamagnetismo

A presença de um campo magnético externo induz correntes eletrônicas, de tal modo que os momentos magnéticos associados às correntes induzidas, alinham-se no sentido contrário ao do campo aplicado. Isto se reflete no sinal negativo da susceptibilidade magnética. Este comportamento é determinado principalmente nos materiais cujos átomos têm suas camadas eletrônicas completas, ou seja, em materiais nos quais os momentos de spin e orbital dos elétrons se compensam ( $L = S = 0$ ), dando como resultado um momento magnético nulo na ausência de um campo.

Neste caso, o Hamiltoniano perturbado pelo campo magnético externo com N átomos por unidade de volume (eq.1.7), fica unicamente expressado por:



$$H_B = \frac{e^2}{8m_e c^2} \sum_{i=1}^N |\vec{B}|^2 (x_i^2 + y_i^2)$$

A energia do átomo no estado fundamental é calculada da seguinte maneira,

$$\Delta E_{100} = \frac{e^2 B^2}{8m_e c^2} \sum_{i=1}^N \langle 100 | (x_i^2 + y_i^2) | 100 \rangle \quad (1.8)$$

A distância dos elétrons ao núcleo é dada por  $\langle r_i^2 \rangle = \langle x_i^2 \rangle + \langle y_i^2 \rangle + \langle z_i^2 \rangle$ ,  $\langle R_i^2 \rangle = \langle x_i^2 \rangle + \langle y_i^2 \rangle$  é o raio do movimento de precisão dos elétrons.

Para uma distribuição de carga com simetria esférica  $\langle x_i^2 \rangle = \langle y_i^2 \rangle = \langle z_i^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle r_i^2 \rangle$ , então  $\langle R_i^2 \rangle = \frac{2}{3} \langle r_i^2 \rangle$ , então teremos:

$$\Delta E_{100} = \frac{e^2 B^2}{12m_e c^2} \sum_{i=1}^N \langle 100 | r_i^2 | 100 \rangle$$

Fazendo uso da energia livre de Helmholtz  $F = E - TS$ , a susceptibilidade magnética é dada por  $\chi = \partial^2 F / \partial B^2$  [17], então teremos:

$$\chi = -\frac{\partial^2 F}{\partial B^2} = -\frac{e^2}{6m_e c^2} \sum_{i=1}^N \langle 100 | r_i^2 | 100 \rangle$$

A contribuição de cada elétron no átomo depende de seu estado (função de onda). O valor da susceptibilidade nos diamagnéticos é independente da temperatura, e geralmente é pequena.

### 1.1.2 Paramagnetismo

Os materiais paramagnéticos são constituídos de átomos que possuem momentos magnéticos intrínsecos que não interagem entre si, como consequência da interação do momento angular orbital e de spin dos elétrons desparelhados. Sabendo que a contribuição diamagnética é praticamente desprezível a outras contribuições, o Hamiltoniano perturbado por um campo magnético é dado por:

$$H_B = -\frac{\mu_B}{\hbar}(L_Z + 2S_Z) |\vec{B}| \quad (1.9)$$

Onde o  $\mu_B = (e\hbar)/(em_e c)$  é o magneton de Bohr. A energia total devido à interação do elétron com o campo magnético é expresso como o valor médio do Hamiltoniano, ou seja:

$$\begin{aligned} E &= \langle l s j m | H_B | l s j m \rangle \\ &= -\frac{\mu_B}{\hbar} \langle l s j m | (L_Z + 2S_Z) \cdot B | l s j m \rangle \end{aligned}$$

Sejam dois autoestados com momento angular total  $j$  e  $j'$ . Quando  $j = j'$  o teorema Wigner-Eckart aplicado ao operador vetor assume uma forma particularmente simples (teorema de projeção)[15],

$$\langle \alpha', j m' | V_q | \alpha, j m \rangle = \frac{\langle \alpha', j m | J \cdot V | \alpha j m \rangle}{\hbar^2 j(j+1)} \langle j m' | J_q | j m \rangle$$

Onde os números quânticos  $\alpha'$  e  $\alpha$  não mudam em uma rotação, e fazem referencia às propriedades intrínsecas do sistema. Então, a energia fica expressa como:

$$\begin{aligned} E &= -\frac{\mu_B}{\hbar} \frac{\langle l s j m | (L_Z + 2S_Z) \cdot J_Z | l s j m \rangle}{\hbar^2 j(j+1)} \langle j m | J_Z | j m \rangle \cdot B \\ &= -\frac{\mu_B}{\hbar} \frac{\langle l s j m | (L_Z \cdot J_Z + 2S_Z \cdot J_Z) | l s j m \rangle}{\hbar^2 j(j+1)} \langle j m | J_Z | j m \rangle \cdot B \end{aligned} \quad (1.10)$$

como  $J_Z = L_Z + S_Z$ , pode-se escrever  $S_Z = J_Z - L_Z$  e  $L_Z = J_Z - S_Z$ ; onde  $L_Z \cdot J_Z = \frac{1}{2}(J_Z^2 + L_Z^2 - S_Z^2)$  e  $S_Z \cdot J_Z = \frac{1}{2}(J_Z^2 + S_Z^2 - L_Z^2)$ , substituindo na eq.1.10, temos:

$$\begin{aligned} E &= -\frac{\mu_B}{\hbar} \frac{\langle l s j m | \frac{1}{2}(J_Z^2 + L_Z^2 - S_Z^2) + (J_Z^2 + S_Z^2 - L_Z^2) | l s j m \rangle}{\hbar^2 j(j+1)} \langle j m | J_Z | j m \rangle \cdot B \\ &= \frac{\mu_B}{\hbar^3 j(j+1)} \langle l s j m | \frac{3}{2}J_Z^2 - \frac{1}{2}L_Z^2 + \frac{1}{2}S_Z^2 | l s j m \rangle \langle j m | J_Z | j m \rangle \cdot B \end{aligned} \quad (1.11)$$

Lembrando que  $J^2 | l s j m \rangle = j(j+1)\hbar^2 | l s j m \rangle$ ,  $L^2 | l s j m \rangle = l(l+1)\hbar^2 | l s j m \rangle$ ,  $S^2 | l s j m \rangle = s(s+1)\hbar^2 | l s j m \rangle$  e  $J_Z | j m \rangle = m\hbar | j m \rangle$  onde  $m$  pode tomar os valores próprios entre  $-J$  a  $+J$ . Portanto temos  $2J+1$  valores possíveis que correspondem às possíveis projeções do vetor momento angular ao longo do eixo  $z$ .

Substituindo na eq.1.11, a energia é dada por:

$$E = -\frac{\mu_B}{\hbar} \left[ 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)} \right] \langle j m | J_Z | j m \rangle \quad (1.12)$$

Sendo  $g = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)}$  o fator de Landé, teremos:

$$E = -\frac{\mu_B}{\hbar} g \langle j m | J_Z | j m \rangle B \quad (1.13)$$

Portanto, as possíveis energias magnéticas de um átomo são:

$$E_m = -g\mu_B B m$$

A componente  $z$  do momento magnético neste estado é:  $\mu_Z = g\mu_B m$ .

O momento magnético médio de um átomo na direção  $z$  é dado por:

$$\bar{\mu}_Z = \frac{1}{\beta} \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial B} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial B} \quad (1.14)$$

onde  $\beta = 1/(k_B T)$ ,  $T$  é a temperatura,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $Z$  é a função partição ( $Z = \sum_m \exp(-\beta E_m)$ ) que indica o número médio de estados que são acessíveis termicamente para um átomo. Para calcular a função de partição introduzimos a abreviação  $\eta = \beta g\mu_B B$ , assim, teremos que:

$$Z = \sum_{m=-J}^{+J} e^{\eta m} = e^{-\eta J} + e^{-\eta(J-1)+\dots+e^{\eta J}}$$

Esta é uma série geométrica finita. Por conseguinte,  $Z$  é dado por:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{e^{-\eta(1+\frac{1}{2J})} - e^{\eta(1+\frac{1}{2J})}}{e^{-\frac{1}{2J}\eta} - e^{\frac{1}{2J}\eta}} \\ &= \frac{\sin(\frac{2J+1}{2J}\eta)}{\sin \frac{1}{2J}\eta} \end{aligned}$$

O momento magnético médio é dado por:

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_Z &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial B} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial B} = g\mu_B \frac{\partial \ln Z}{\partial \eta} \\ &= g\mu_B \left[ \frac{(\frac{2J+1}{2J}) \cosh((\frac{2J+1}{2J})\eta)}{\sinh(\frac{2J+1}{2J}\eta)} - \frac{\frac{1}{2J} \cosh \frac{1}{2J}\eta}{\sinh \frac{1}{2J}\eta} \right] \\ &= g\mu_B J B_J(\eta) \end{aligned} \quad (1.15)$$

Onde  $B_J(\eta) = [(\frac{2J+1}{2J}) \coth(\frac{2J+1}{2J}\eta) - \frac{1}{2J} \coth \frac{1}{2J}\eta]$  é a função de Brillouin. Podemos analisar o comportamento para os valores extremos do parâmetro  $\eta$ .

Para  $\eta \gg 1$ , definindo  $y = (1 + \frac{1}{2J})\eta$  ou  $y = \frac{1}{2J}\eta$  teremos  $\coth y = \frac{e^y + e^{-y}}{e^y - e^{-y}}$  já que  $e^{-y} \ll e^y$ , aplicando o resultado na função  $B_J(\eta)$ , teremos que:

$$B_J(\eta) = \frac{1}{J} \left[ \left( J + \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{2} \right] = 1 \quad (1.16)$$

Para  $\eta \ll 1$ , considerando os termos  $e^{-y}$  e  $e^y$  em expansão de series de potências e mantendo os termos quadráticos, temos que  $\coth(1 + \frac{1}{2J})\eta = \frac{1 + \frac{1}{2}y^2 + \dots}{y + \frac{1}{6}y^3 + \dots} = (1 + \frac{1}{2}y^2) [\frac{1}{y} (1 + \frac{1}{6}y^2)^{-1}] = \frac{1}{y} (1 + \frac{1}{3}y^2)$ . Neste caso a função  $B_J(\eta)$  é expressa como:

$$\begin{aligned} B_J(\eta) &= \frac{1}{J} \left\{ \left( J + \frac{1}{2} \right) \left[ \frac{1}{(J + \frac{1}{2})\eta} + \frac{1}{3} \left( J + \frac{1}{2} \right) \eta \right] - \frac{1}{2} \left[ \frac{2}{\eta} + \frac{\eta}{6} \right] \right\} \\ &= \frac{1}{J} \left\{ \frac{1}{3} \left( J + \frac{1}{2} \right)^2 \eta - \frac{1}{12} \eta \right\} = \frac{(J+1)}{3} \eta \end{aligned} \quad (1.17)$$

Se existirem  $N$  átomos por unidade de volume, o momento magnético médio por unidade de volume (ou a magnetização) é dado por:

$$\overline{M} = N\overline{\mu}_Z = Ng\mu_B JB_J(\eta)$$

Quando  $J = \infty$ , na distribuição clássica, a função de Briollouin se reduz à função de Langevin:

$$\frac{\overline{M}}{M_0} = \coth \eta - \frac{1}{\eta}$$

Para o caso  $\eta \ll 1$ , a magnetização é dada por:

$$\overline{M} = N_0g\mu_B J \frac{(J+1)}{3} \eta = \frac{N_0g^2\mu_B^2 J(J+1)B}{3k_B T}$$

Pode-se escrever esta relação da seguinte forma:  $\overline{M} = \chi B$ , onde a constante de proporcionalidade é a susceptibilidade magnética ( $\chi$ ), e é dada por:

$$\chi = \frac{N_0g^2\mu_B^2 J(J+1)}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (1.18)$$

Assim  $\chi \propto T^{-1}$ , este resultado é conhecido como a lei de Curie, onde  $C$  é a constante de Curie.

Por outro lado, quando  $\eta \gg 1$ ,  $B_J(\eta) = 1$ , então, a magnetização é dada por  $\overline{M} = N_0g\mu_B J$ . Este é o comportamento de saturação no qual cada átomo assume o máximo valor da componente do momento magnético ao longo do eixo z [18, 19].

### 1.1.3 Ferromagnetismo

Estes materiais se caracterizam por ter uma magnetização espontânea abaixo de uma temperatura crítica chamada de  $T_C$ . Isto só é possível se existe algum tipo de interação entre os momentos magnéticos atômicos que os ordena na direção do campo.

Vejam qual é a origem da interação. Consideremos um sistema contendo dois elétrons cujo Hamiltoniano é dado por:

$$H = \frac{\vec{P}_1^2}{2m_e} + \frac{\vec{P}_2^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{|\vec{r}_1|} - \frac{Ze^2}{|\vec{r}_2|} + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

Este Hamiltoniano inclui a interação eletrostática externa do núcleo com os elétrons e a interação mútua entre os elétrons. Seja

$$H_0 = \frac{\vec{P}_1^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{|\vec{r}_1|} + \frac{\vec{P}_2^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{|\vec{r}_2|}$$

o Hamiltoniano não perturbado e o termo de repulsão dos elétrons

$$H_1 = \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

representa a perturbação. Desde que  $\vec{r}_1$  e  $\vec{P}_1$  comutem com  $\vec{r}_2$  e  $\vec{P}_2$ , o Hamiltoniano não perturbado é a soma de dois Hamiltonianos coulombianos independentes [20]. Assim, podemos inferir que para um sistema que consiste de duas partículas idênticas como os elétrons, a função de onda deve ser ou simétrica ou antissimétrica com relação à troca das partículas, ou seja:

$$\psi_{\text{átomo}} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(1)\psi_b(2) \pm \psi_a(2)\psi_b(1)] \quad (1.19)$$

onde 1 e 2 se referem aos elétrons e  $a$  e  $b$ , os estados dos mesmos. Estas funções descrevem o comportamento espacial ou orbital dos elétrons em um átomo, independente do spin. As duas funções orbitais da eq.1.19 são diferentes. A função de onda orbital com o sinal positivo é simétrica em relação a dois elétrons, ou seja,  $\psi_S(1, 2) = \psi_S(2, 1)$ , e a função de onda orbital com o sinal negativo é antissimétrica, ou seja,  $\psi_A(1, 2) = -\psi_A(2, 1)$ . Estas funções são dadas por [21]:

$$\begin{aligned}\psi_S(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)] \\ \psi_A(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)]\end{aligned}\quad (1.20)$$

Uma descrição completa do estado do átomo requer que levemos em conta o spin da partícula. O spin de cada elétron pode estar paralelo ou antiparalelo ao spin do outro elétron, o que proporciona um spin total ( $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$ )  $S = 1$  ou  $S = 0$ , respectivamente. O estado com  $S = 0$  é chamado de singleto ( $M_S = 0$ ) e quando  $S = 1$  o estado é chamado de tripleto ( $M_S = +1, 0, -1$ ). A função de onda do spin total do singleto é antisimétrica, enquanto que as três funções de onda do spin total do tripleto são simétricas. Estas funções são dadas por [21]:

$$S = 0 : \chi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_+(1)\chi_-(2) - \chi_+(2)\chi_-(1)] \quad (1.21)$$

$$S = 1 : \chi_S = \begin{cases} \chi_+(1)\chi_+(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_+(1)\chi_-(2) + \chi_+(2)\chi_-(1)] \\ \chi_-(1)\chi_-(2) \end{cases} \quad (1.22)$$

A função de onda total de um sistema de elétrons; ou seja, a combinação da função de onda orbital e de spin deve ser antissimétrica. Logo, os estados permitidos são:

$$\psi_{\text{total}} = (\text{função de onda orbital simétrica}) \times (\text{função de spin antissimétrica})$$

$$\psi_{\text{total}} = (\text{função de onda orbital antissimétrica}) \times (\text{função de spin simétrica})$$

Lembrando que o Hamiltoniano total é escrito como:  $H = H_0 + H_1$ , onde  $H_0$  é o Hamiltoniano não perturbado e  $H_1$  é a interação entre os elétrons. Observe que  $H_0\psi = (E_a + E_b)\psi$ , onde  $E_a$  e  $E_b$  são as energias de cada elétron nos estados  $a$  e  $b$ , e  $\psi$  pode ser uma das funções normalizadas  $\psi_S$  e  $\psi_A$  definidas na eq.1.20. A energia do sistema é dada por:

$$\begin{aligned}
 E &= \int \psi^*(H_0 + H_1)\psi d\vec{r}^3 \\
 &= E_a + E_b + \int \psi^* H_1 \psi d\vec{r}^3 \\
 &= E_a + E_b + \int |\psi_a(1)|^2 \frac{e^2}{|\vec{r}_{12}|} |\psi_b(2)|^2 \pm \int \psi_a^*(1)\psi_b(1) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_b^*(2)\psi_a(2) d\vec{r}_1^3 d\vec{r}_2^3 \\
 &= E_a + E_b + K \pm J
 \end{aligned} \tag{1.23}$$

Onde  $K$  é chamada de integral de Coulomb e  $J$  é chamada de integral de troca. O sinal positivo (negativo) corresponde ao estado singlete (triplete) de spin. Logo, devido à contribuição de troca, os estados singlete e triplete deixam de ser degenerados.

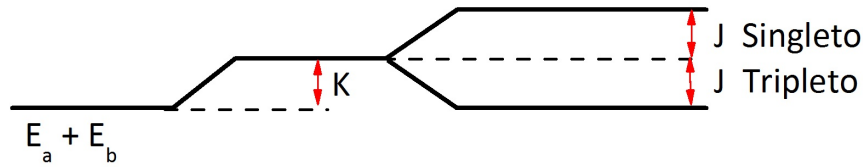


Figura 1.1: Representação esquemática da separação dos níveis de energia

A interpretação física é que no caso do singlete, a função espacial é simétrica e os elétrons tendem a aproximar-se entre si. Isto faz com que a repulsão eletrostática seja forte, o que resulta numa energia maior do sistema. No caso do triplete, a função de onda espacial é antissimétrica e os elétrons tendem a se afastar mutuamente. Neste caso, a energia de repulsão eletrostática é reduzida.

Um aspecto interessante deste resultado é que, embora o potencial perturbador não dependa dos spins dos elétrons, a simetria da função de onda faz com que o potencial atue como se dependesse do spin. Podemos re-escrever a eq.1.23 de tal forma que fique explícito essa dependência. Sejam  $S_1$  e  $S_2$  os spins dos dois elétrons, o spin total é  $S = S_1 + S_2$ , e

$$S^2 = S_1^2 + S_2^2 + 2S_1 \cdot S_2$$



Operando sobre os estados singlete e tripleto (eqs. 1.21 e 1.22), que são também auto-estados de  $S_1$  e  $S_2$ , temos que [22]:

$$S(S+1)\hbar^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 + 2S_1 \cdot S_2 = \frac{3}{2}\hbar^2 + 2S_1 \cdot S_2$$

Ou seja,

$$\frac{2}{\hbar^2}S_1 \cdot S_2 = S(S+1) - \frac{3}{2} = \begin{cases} \frac{1}{2}, & \text{tripleto} \\ -\frac{3}{2}, & \text{singlete} \end{cases} \quad (1.24)$$

Usando a eq.1.23, a diferença de energia é  $2J$ . Isso faz com que os autovalores da energia dependam das orientações relativas dos spins dos elétrons. O desdobramento dos níveis de energia singlete-tripleto pode ser convenientemente representado pelo Hamiltoniano de Heisenberg (Heisenberg 1928). Neste caso, a interação de troca de dois átomos  $j$  e  $k$  pode ser escrita da seguinte forma:

$$H = -2J_{jk}S_j \cdot S_k \quad (1.25)$$

onde  $J_{jk}$  representa a interação de troca e  $S_i = (S_i^x, S_i^y, S_i^z)$  é o operador de spin no sítio  $i$ . Se  $J > 0$ , a energia de interação é menor quando os spins estão orientados em paralelo. O estado de menos energia será, então, aquele que favoreça a orientação paralela dos spins dos átomos, ou seja, teremos um ordenamento ferromagnético do sistema e se  $J < 0$ , a orientação antiparalela dos spins será favorecida, então, teremos um ordenamento antiferromagnético do sistema.

Vale a pena notar que a interação de troca depende do grau de superposição das funções de onda dos elétrons. Isto faz com que  $J$  dependa fortemente da distância que separa os átomos; portanto a interação de troca é desprezível exceto quando os átomos estão suficientemente próximos. Assim, a interação de cada átomo é notável somente com seus  $n$  átomos vizinhos mais próximos [18].

### 1.1.4 Superparamagnetismo

A teoria sobre o superparamagnetismo foi introduzida por Bean-Livingston em 1950 [23, 24]. Consideremos um conjunto de partículas separadas entre si bem distantes umas das outras de modo que as interações partícula-partícula possam ser desprezadas. A primeira suposição da teoria superparamagnética é considerar que os momentos magnéticos no interior de uma partícula se movam coerentemente, isto é, o momento magnético total pode ser representado por um único vetor clássico que resulta da soma de  $\mu_i$  de cada átomo,  $\mu = \sum_i^n \mu_i$ , onde  $n$  é o número de átomos na partícula.

No caso mais simples, a direção do momento magnético é determinado por uma anisotropia uniaxial (de origem magnetocristalina), e por um campo magnético externo, onde cada partícula possui um tempo de relaxação característico, que é essencialmente o tempo médio para reverter o momento magnético de um estado de equilíbrio até o outro.

A energia de anisotropia magnetocristalina (ou intrínseca) é devida principalmente ao acoplamento spin-órbita que surge da interação entre o spin do elétron e o momento angular orbital produzido pelo seu movimento orbital em torno do núcleo. A forma mais simples de anisotropia intrínseca é a anisotropia uniaxial (um único eixo de fácil magnetização). A energia de anisotropia com simetria uniaxial é dada por:

$$E_a = K_1 V \sin^2 \theta + K_2 V \sin^4 \theta + K_3 V \sin^6 \theta \dots \quad (1.26)$$

Onde  $K_1, K_2$  e  $K_3$  são as constantes de anisotropia até a terceira ordem,  $V$  é o volume da partícula e  $\theta$  é o ângulo entre o vetor momento magnético e o eixo de fácil magnetização. Usualmente no caso de um material ferromagnético,  $K_2, K_3$  e outros coeficientes de ordem superior são pequenos quando comparados a  $K_1$ . Portanto, para uma partícula de monodomínio, a energia de anisotropia uniaxial é dada por:

$$E_a = KV \sin^2 \theta \quad (1.27)$$

onde  $K$  é a constante de anisotropia uniaxial efetiva. Neste caso, para que uma partícula possa reverter a direção do seu momento magnético, a energia de barreira ( $KV$ ) deve ser superada. Segundo a eq.1.27, a energia descreve dois mínimos de energia locais em  $\theta = 0$  e  $\theta = \pi$  ( $E_a = 0$ ) e um máximo ( $E_a = KV$ ) quando  $\theta = \pi/2$  (ver fig.1.2) [25].

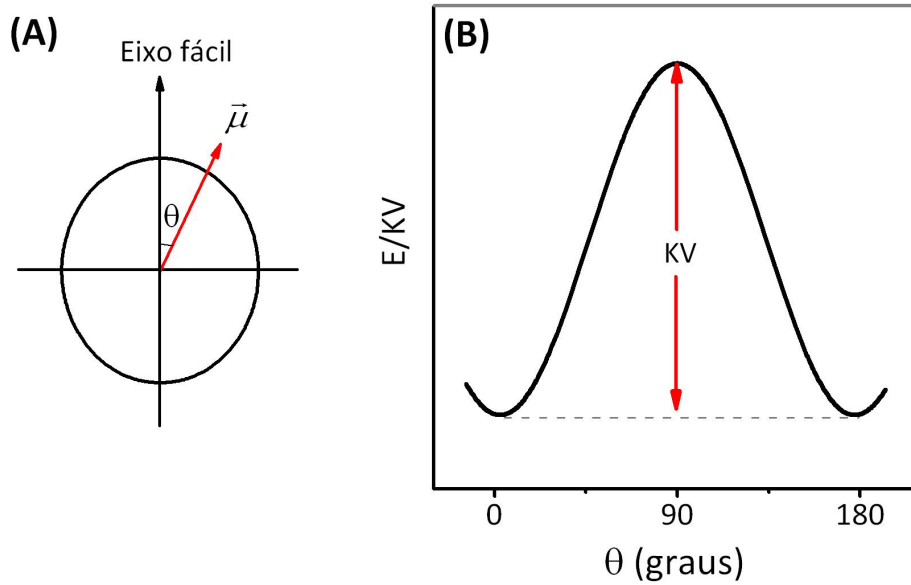


Figura 1.2: (A) Partícula com momento magnético  $\vec{\mu}$  e anisotropia uniaxial. (B) Representação da barreira de energia, que separa os dois mínimos de energia em  $\theta = 0$  e  $\theta = \pi$  e o máximo em  $\theta = \pi/2$  [49]

Vamos considerar o efeito da aplicação de um campo magnético  $\vec{H}$  em um conjunto de partículas com anisotropia uniaxial fazendo um ângulo  $\alpha$  com o eixo de fácil magnetização. A energia total de uma partícula é dada por:

$$E_a = KV \sin^2 \theta - M_s H \cos(\alpha - \theta) \quad (1.28)$$

Supondo que  $\alpha = 0$ , a aplicação de  $\vec{H}$  pequenos faz com que a barreira de energia deixe de ser simétrica, e um dos mínimos será mais favorecido energeticamente. No caso da figura 1.3, esse mínimo ocorre em  $\theta = 0$  para o qual  $E'_a = -M_s H$ . Para campos suficientemente intensos,

todos os momentos magnéticos irão se alinhar completamente na direção do campo e a amostra atingirá a magnetização de saturação,  $M_s$ .

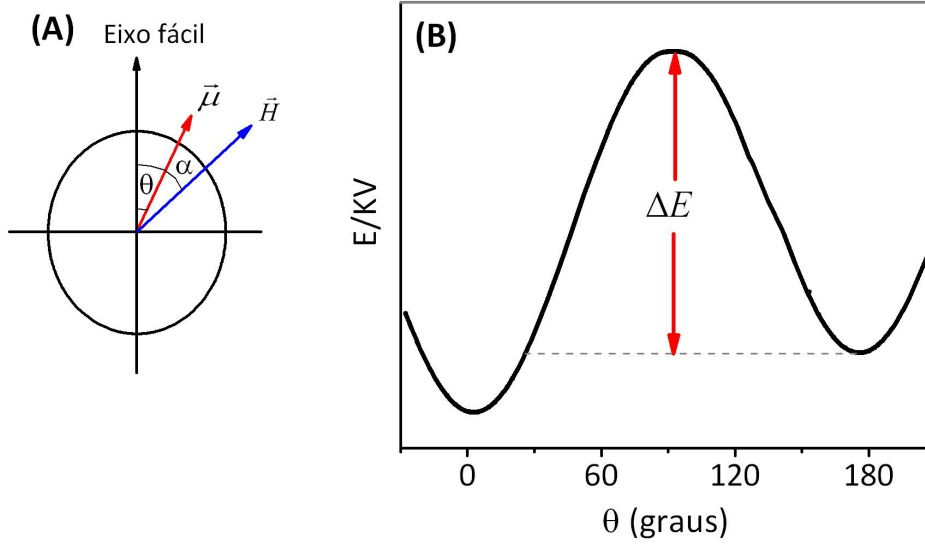


Figura 1.3: (A) Partícula com anisotropia uniaxial na presença de um campo  $H$ . (B) Diminuição da barreira de energia quando um campo magnético é aplicado, o que favorece um dos mínimos [49]

Por outro lado, a energia para o segundo mínimo, quando  $\theta = \pi$  é  $E_a'' = M_s H$ . Derivando a eq.1.28, é possível determinar a posição do máximo que agora ocorre em  $\cos \theta = -M_s H / 2KV$ , e cuja energia é dada por:

$$E_{a,max} = KV + \frac{M_s^2 H^2}{4KV}$$

Nesta condição, a barreira de energia imposta a uma partícula para conseguir reverter o seu momento magnético na direção do campo aplicado será então dada pela diferença entre  $E_{a,max}$  e  $E_a(\theta = \pi)$ ,

$$\Delta E = KV \left[ 1 - \frac{M_s H}{2KV} \right]^2 \tag{1.29}$$

Apesar da forte restrição de colinearidade entre o campo e os momentos magnéticos, a eq.1.29 é amplamente utilizada como uma primeira aproximação para a barreira de energia de sistemas de partículas com eixos de anisotropia distribuídos ao acaso e sujeitos a um campo magnético.

Néel [26] mostrou que, após retirar o campo magnético, a magnetização atinge o equilíbrio através de um processo de decaimento exponencial dado por:

$$M(t) = M_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (1.30)$$

Onde  $M$  é a magnetização total do sistema,  $M_0$  é a magnetização inicial,  $t$  é o tempo e  $\tau$  é o tempo de relaxação magnético. Para tempos de relaxação grandes,  $M \rightarrow M_0$  e o sistema está em equilíbrio.

O tempo de relaxação do momento magnético da partícula entre os mínimos separados pela barreira de energia é uma função da temperatura e segue uma lei fenomenológica, conhecida como lei de Néel-Arrhenius [27, 28]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right) \quad (1.31)$$

Onde  $\tau_0$  é o tempo característico cujos valores se encontram em de  $10^{-9}$  a  $10^{-13}$ s [27, 29],  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $K$  a anisotropia,  $V$  o volume da partícula e  $T$  a temperatura.

Para um tipo de medida experimental, cuja janela de tempo é representada por  $\tau_m$ , se  $k_B T \gg KV$  (altas temperaturas ou partículas pequenas), teremos que  $\tau_m \gg \tau$ , ou seja, a relaxação é bem mais rápida que o tempo de medida, permitindo que o sistema atinge o equilíbrio termodinâmico. Nestas condições se diz que o sistema está no estado superparamagnético. Por outro lado, se  $k_B T \ll KV$ , teremos que  $\tau_m \ll \tau$ , ou seja, a relaxação é mais lenta que o tempo de medida, o momento magnético permanece no estado bloqueado. Neste estado, uma medida típica de magnetização em função do campo magnético para uma dada temperatura apresentará uma histerese, já que a magnetização não consegue alcançar o equilíbrio. A temperatura que

separa esses dois regimes é conhecida como temperatura de bloqueio ( $T_B$ ) e depende do tempo característico de medida de acordo:

$$T_B \approx \frac{KV}{k_B \ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right)} \quad (1.32)$$

Um ponto importante da eq.1.32 é observar que a temperatura de bloqueio é diretamente proporcional ao volume das partículas e à sua constante de anisotropia, ou seja, partículas maiores vão se tornando superparamagnéticas em temperaturas mais elevadas [28].

#### 1.1.4.1 Função de Langevin

Consideremos um conjunto de partículas magnéticas distribuídas aleatoriamente e nas quais os momentos magnéticos atômicos dentro de cada partícula estão ferromagneticamente acoplados (partículas monodomínio). Deste modo, todos esses momentos magnéticos estarão fortemente acoplados, mesmo durante uma rotação do momento total  $\mu$ . Consideremos que o conjunto de tais partículas atingiu o equilíbrio termodinâmico a uma temperatura  $T$  sob a influencia de um campo magnético externo  $H$ . Temos assim uma distribuição de Boltzmann dos momentos  $\mu$  com relação ao campo  $H$ , de modo análogo ao caso do paramagnetismo clássico. A energia potencial de cada momento é dada por:

$$E_p = -\mu_0 \vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\mu_0 \mu H \cos \theta \quad (1.33)$$

O número de momentos entre  $\theta$  e  $\theta + d\theta$  é proporcional a  $dA$  multiplicado pelo fator de Boltzmann,

$$dn = K dA \exp\left[-\frac{E_p}{k_B T}\right] = 2\pi K \exp\left[\frac{\mu_0 \mu H \cos \theta}{k_B T}\right] \sin \theta d\theta$$

Onde  $K$  é um fator de proporcionalidade, determinado pelo fato de que  $\int_0^\pi dn = N$ . Se  $x = (\mu_0 \mu H)/(K_B T)$  temos então que

$$2\pi K \int_0^\pi \exp(x \cos \theta) \sin \theta d\theta = N$$

Multiplicando o número de momentos magnéticos  $dn$  pela contribuição  $\mu \cos \theta$  de cada momento, integrando sobre o número total de momentos, teremos a magnetização total  $M$

$$\begin{aligned} M &= \int_0^\pi \mu \cos \theta dn \\ &= 2\pi K \mu \int_0^\pi \exp(x \cos \theta) \sin \theta \cos \theta d\theta \\ &= \frac{N\mu \int_0^\pi \exp(x \cos \theta) \sin \theta \cos \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp(x \cos \theta) \sin \theta d\theta} \\ &= N\mu \left[ \coth x - \frac{1}{x} \right] \end{aligned}$$

$M_s = N\mu$  é a magnetização de saturação, que corresponde ao caso em que todos os momentos estão alinhados com o campo magnético. A magnetização é dada por:

$$M = M_s L(x) = M_s \left[ \coth\left(\frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu_0 \mu H} \right] \quad (1.34)$$

Onde  $L(x)$  é a função de Langevin (ver figura 1.4). A função de Langevin pode ser expandida em series de Taylor  $L(x) = x/3 - x^3/45 + 2x^5/945 - \dots$ . Para  $x \ll 1$ , ou seja, para baixos campos magnéticos ou altas temperaturas, a função de Langevin se aproxima a uma reta com inclinação de  $L(x) \approx x/3$ , então neste caso teremos que:

$$M = \frac{\mu_0 \mu M_s}{3k_B T} H = \frac{\mu_0 M_s^2 V}{3k_B T} H = \chi H \quad (1.35)$$

Sendo  $\mu = M_s V$  o momento magnético das partículas e  $N = 1/V$  densidade da partícula por unidade de volume. Pode-se ver claramente da eq.1.35 mostra uma dependência da susceptibilidade magnética  $\chi$  inversamente proporcional à temperatura observada experimentalmente por Curie, para partículas que não interagem entre si.

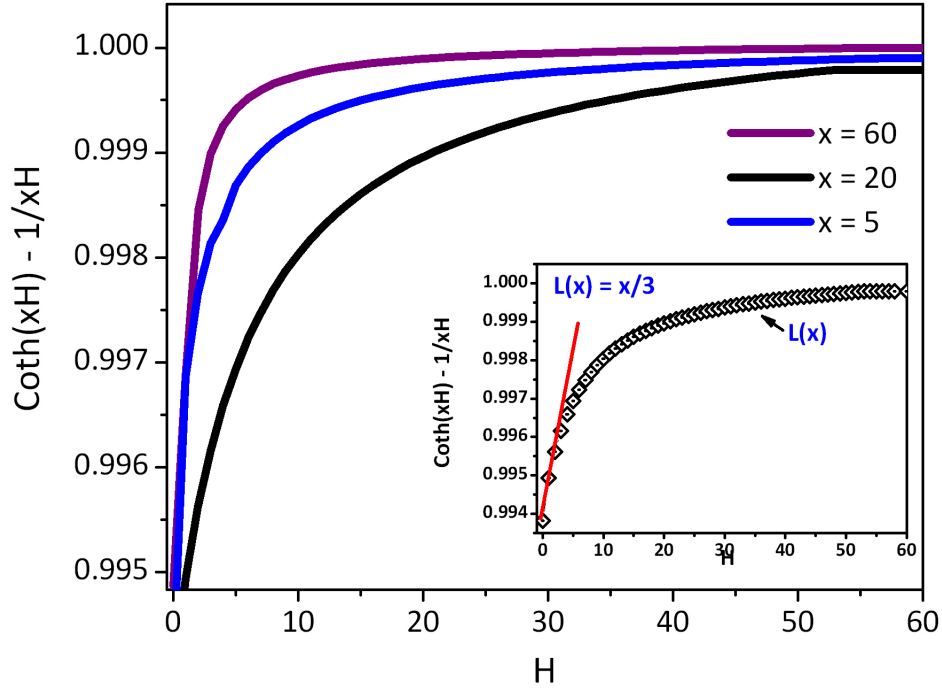


Figura 1.4: Função de Langevin ( $L(x)$ ) para diferentes argumentos ( $x=5, 20, 60$ ), a figura inserida mostra que a função de Langevin se aproxima de uma reta com inclinação  $x/3$

#### 1.1.4.2 Curva de magnetização a altas temperaturas

Em sistemas onde existem partículas de vários tamanhos (polidisperso) e conseqüentemente existirá uma distribuição de momentos magnéticos. Então é considerado um modelo mais realista que inclui os efeitos da distribuição de tamanho de partícula, de tal modo que a magnetização total do sistema será dada pela soma ponderada da função de Langevin com a distribuição de momentos magnéticos do sistema.

Tendo em conta o efeito da dispersão de tamanho sempre presente em sistemas reais, a magnetização em função do campo  $H$  do sistema no regime superparamagnético é expressa por:

$$M_{SPM} = \int_0^{\infty} \mu L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) f(\mu) d\mu \quad (1.36)$$

Onde  $L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) = \coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu H}$  e  $f(\mu) d\mu$  é a fração de nanopartículas que apresentam



momentos magnéticos entre  $\mu$  e  $\mu + d\mu$  [30]. A função distribuição  $f(\mu)$  é comumente dada pela distribuição log-normal de momentos magnéticos:

$$f(\mu) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma\mu} \exp\left(-\frac{\left(\frac{\mu}{\mu_0}\right)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (1.37)$$

Onde  $\sigma$  é a largura de distribuição e  $\mu_0$  é a mediana da distribuição relacionada com o momento magnético médio  $\langle\mu\rangle$  por  $\langle\mu\rangle = \mu_0 \exp(\sigma^2/2)$  [31]. A função de distribuição satisfaz a condição de normalização [32]:

$$M_s = N \int_0^\infty \mu f(\mu) d\mu \quad (1.38)$$

#### 1.1.4.3 Curvas de magnetização na distribuição de temperaturas de bloqueio

Na ausência de interações, as curvas zero-field cooled (ZFC) e field-cooled (FC) em função da temperatura podem ser obtidas se assumirmos que o momento magnético da amostra resulta da superposição dos momentos magnéticos das partículas que estão no estado superparamagnético e estado bloqueado. Esta superposição é governada pela distribuição de tamanhos.

Sabendo que a susceptibilidade inicial é definida como o valor da derivada da magnetização com relação ao campo nas proximidades de  $H \rightarrow 0$ :

$$\chi_i = \left(\frac{dM}{dH}\right)_{H \rightarrow 0} \quad (1.39)$$

Em sistemas compostos por partículas idênticas no estado superparamagnético a susceptibilidade inicial é obtida do limite de baixo campo da função de Langevin, lembrando que  $M_s = N\mu$ , dividido pelo volume total e pelo campo temos:

$$\chi_{SP} = \frac{M_s^2 V}{3k_B T} \quad (1.40)$$

Agora quando uma partícula bloqueada está sujeita a um campo, o momento magnético se alinha em uma direção intermediária a do campo e a do eixo de anisotropia para minimizar a

energia, então a componente da magnetização da partícula ao longo da direção do campo é dada por:

$$M = M_s \cos(\alpha - \theta) \quad (1.41)$$

podemos usar as eqs.1.39 e 1.41 para determinar a susceptibilidade inicial de uma partícula bloqueada:

$$\left(\frac{dM}{dH}\right)_{H \rightarrow 0} = \frac{M_s^2}{2K_{eff}} \sin^2 \alpha \quad (1.42)$$

Então a contribuição da susceptibilidade ZFC e FC das partículas no estado superparamagnético é obtida integrando a eq.1.40 sobre a distribuição de volumes [33]:

$$\frac{M_s^2}{3k_B T} \int_0^{V_{SP}} V f(V) dV$$

Onde,  $f(V)$  é a distribuição de volumes,  $f(V)dV$  é a fração de partículas com volume entre  $V$  e  $V + dV$  e  $V_{SP} = (25k_B T)/(K_{eff})$  é o valor máximo de volume que uma partícula pode ter para estar no estado superparamagnético a uma temperatura  $T$ .

A contribuição das partículas à susceptibilidade FC é obtida substituindo  $T$  por  $T_B = (K_{eff} V)/(25k_B)$  na eq.1.40 e integrando sobre a distribuição de volumes

$$\frac{25M_s^2 H}{3K_{eff}} \int_{V_{SP}}^{\infty} f(V) dV,$$

e a contribuição à susceptibilidade ZFC é dada pela integral da eq.1.42

$$\frac{M_s^2 H}{3K_{eff}} \int_{V_{SP}}^{\infty} f(V) dV$$

Agora podemos escrever as curvas de susceptibilidade ZFC e FC

$$\begin{aligned}\chi_{ZFC} &= \frac{M_s^2 H}{3k_B T} \int_0^{V_{SP}} V f(V) dV + \frac{M_s^2}{3K_{eff}} \int_{V_{SP}}^{\infty} f(V) dV \\ \chi_{FC} &= \frac{M_s^2}{3k_B T} \int_0^{V_{SP}} V f(V) dV + \frac{25M_s^2}{3K_{eff}} \int_{V_{SP}}^{\infty} f(V) dV\end{aligned}$$

A eq.1.32 permite associar à distribuição de volumes à distribuição de temperaturas de bloqueio  $f(T_B)$ . Assumindo que  $f(T_B)dT_B$  é a fração relativa de partículas com temperatura de bloqueio entre  $T_B$  e  $T_B + dT_B$ , podemos mostrar que:

$$\frac{V}{\langle V \rangle} = \frac{T_B}{\langle T_B \rangle}$$

Esta relação implica que  $f(V)dV = f(T_B)dT_B$ , o que permite substituir a integral sobre a distribuição de volumes por uma integral sobre a distribuição de temperaturas de bloqueio. Onde nós utilizamos a função de distribuição log-normal para as temperaturas de bloqueio:

$$f(T_B)dT_B = \frac{1}{\sqrt{42\pi\sigma^2}} \frac{1}{T_B} \exp\left(-\frac{Ln^2 T_B / \langle T_B \rangle}{2\sigma^2}\right) dT_B$$

Finalmente usando o modelo de partículas não-interagentes, a susceptibilidade de ZFC é dada por [34]:

$$\chi_{ZFC}(T) = \frac{M_s^2}{3K_{eff}} \left[ Ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right) \int_0^T \frac{T_B}{T} f(T_B) dT_B + \int_T^{\infty} f(T_B) dT_B \right] \quad (1.43)$$

Para certa temperatura  $T$  o primeiro e segundo termo da eq.1.43 correspondem às partículas no estado superparamagnético e partículas bloqueadas, respectivamente.

De acordo com o mesmo modelo, a susceptibilidade FC é dada por [34]:

$$\chi_{FC}(T) = \frac{M_s^2}{3K_{eff}} Ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right) \left[ \frac{1}{T} \int_0^T T_B f(T_B) dT_B + \int_T^{\infty} f(T_B) dT_B \right] \quad (1.44)$$

A figura 1.5 se mostram as curvas simulada de ZFC e FC calculadas para uma  $T_B = 15K$ .

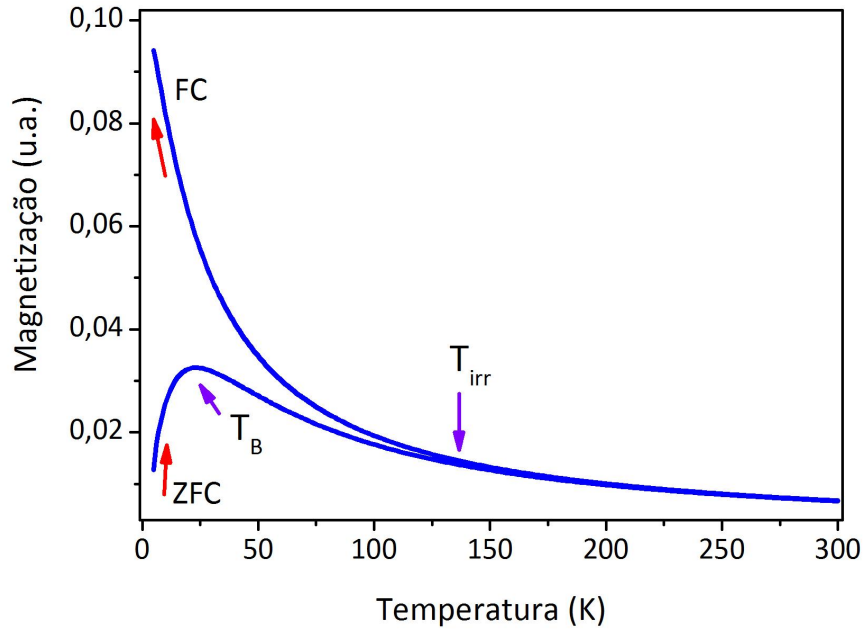


Figura 1.5: Curvas ZFC e FC em função da temperatura calculadas para  $T_B = 15$  K

#### 1.1.4.4 O regime superparamagnético interagente

O problema de sistemas superparamagnéticos interagentes é complexo. Uma aproximação usada é introduzir um parâmetro que quantifique essa interação no argumento da função de Langevin. Seja a temperatura aparente escrita como [35, 28]:

$$T_a = T + T^*$$

onde,  $T^*$  é a temperatura relacionada com as interações do sistema. Assumindo que essas interações tem uma origem nas interações dipolares magnéticas dos momentos das partículas cuja energia dipolar  $\varepsilon_D$  é dada por:

$$k_B T^* = \varepsilon_D,$$

onde  $\varepsilon_D = \alpha \mu^2 / d^3$ , onde  $d$  a distância entre-partículas e  $\alpha$  é uma constante de proporcionalidade que deriva da soma de todas as contribuições das energias dipolares. Isso depende da

atual contribuição de partículas magnéticas em espaço e na correlação de curta distância, possivelmente existente entre os momentos adjacentes. Usando a condição  $Nd^3 = 1$  e  $M_s = N\mu$ ,  $T^*$  pode ser expressa como:

$$T^* = \frac{\alpha \mu^2}{k_B d^3} = \frac{\alpha}{k_B} N \mu^2 = \frac{\alpha}{k_B} \frac{M_s^2}{N}, \quad (1.45)$$

desta forma, presume-se que a magnetização para um sistema monodisperso é reescrita por uma função de Langevin modificada:

$$M = N\mu L \left[ \frac{\mu H}{k_B(T + T^*)} \right] \quad (1.46)$$

que descreve um regime diferente do sistema magnético, no qual o efeito das interações dipolares já não é desprezível. Este regime pode ser visto como uma interação superparamagnética. Por outro lado, qualquer curva experimental  $M(H)$  modelada pela eq.1.46, pode também se modelada pela função de Langevin padrão:

$$M = N_a \mu_a L \left[ \frac{\mu_a H}{k_B T} \right]$$

onde, um momento aparente  $\mu_a$  e uma densidade de partícula aparente  $N_a$  devem ser introduzidos. Estes dois parâmetros aparentes estão relacionados por:

$$\mu_a = \frac{1}{1 + \frac{T^*}{T}} \mu, \quad N_a = \left( 1 + \frac{T^*}{T} \right) N \quad (1.47)$$

Na região de  $T \gg T^*$ , o sistema se comporta superparamagneticamente, neste caso  $\mu_a \approx \mu$  e as curvas  $M/M_s$  vs  $H/T$  se sobrepõem como no caso dos sistemas paramagnéticos. Por outro lado, quando  $T \ll T^*$  o momento magnético aparente é muito menor do que o momento real e pode ser escrito como uma função linear de  $T/M_s$ . Isto resultadas eqs.1.45 e 1.47, como:

$$\begin{aligned}\mu_a &\simeq \frac{1}{1 + \frac{T^*}{T}} \mu = \frac{T}{T^*} \mu = T \left( \frac{k_B N}{\alpha M_s^2} \right) \left( \frac{M_s}{N} \right) \\ \mu_a &\simeq \frac{k_B T}{\alpha M_s}\end{aligned}$$

Nestes caso, a magnetização reduzida é dada por:

$$\frac{M}{M_s} \simeq L \left[ \frac{H}{\alpha M_s} \right] \quad (1.48)$$

Onde a lei de escala  $H/M_s$  surge naturalmente. Note que na eq.1.48 a temperatura  $T$  não aparece no argumento da função de Langevin.

#### 1.1.4.5 Propriedades estruturais

A magnetita ( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) apresenta uma estrutura cristalina de tipo espinélio com grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  ( $N^\circ 227$ ) e parâmetro de rede  $a \sim 0.8397$  nm. A magnetita tem uma célula unitária com íons de oxigênio formando uma estrutura cúbica fechada compacta com íons Fe localizada em dois sítios cristalográficos diferentes: octaédricos e tetraédricos. Na estrutura espinélio cada célula unitária contém 8 moléculas de fórmula  $\text{AB}_2\text{O}_4$  podendo ser apresentadas como  $\text{A}_8\text{B}_{16}\text{O}_{32}$  com um total de  $8 \times 7 = 56$  íons por célula unitária. O composto  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  difere da maioria dos outros óxidos de ferro por conter tanto  $\text{Fe}^{2+}$  quanto  $\text{Fe}^{3+}$  na sua composição. Esta estrutura pode também ser escrita como  $(\text{Y})_A[\text{YX}]_B\text{O}_4$  para um espinélio inverso e  $(\text{X})_A[\text{YY}]_B\text{O}_4$  para um espinélio normal, onde  $X = \text{Fe}^{2+}$ ,  $Y = \text{Fe}^{3+}$  e os colchetese e parênteses indicam sítios octaédricos (sítio B) e sítios tetraédricos (sítio A), respectivamente. Isto quer dizer que num espinélio inverso, os íons de  $\text{Fe}^{3+}$  são distribuídos entre 16 sítios da célula unitária, isto é, o íon trivalente ocupa tanto o sitio tetraédrico quanto o octaédrico. Sabe-se que a magnetita não-estequiométrica contém deficiência de cátions  $\text{Fe}^{2+}$ , entanto que a magnetita estequiométrica apresenta uma razão molar de  $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1 : 2$ . O íon divalente pode ser também substituído por outro metal (M) (M:  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ )[36, 37] com o objetivo de obter os compostos chamados de ferritas (ver Tabela 1.1)

Tabela 1.1: Distribuição dos cations nos sítios das estruturas espinélio inverso e normal

Tipo de sítio	Número disponível	Número ocupado	Espinel normal	Espinel inverso
Tetraédrico (A)	64	8	$8M^{2+}$	$8Fe^{3+}$
Octaédrico (B)	32	16	$16Fe^{3+}$	$8Fe^{3+}+8M^{2+}$

#### 1.1.4.6 Propriedades magnéticas e hiperfinos da magnetita

O momento magnético de saturação à temperatura ambiente da magnetita bulk está na faixa de 85-95 emu/g [38]. O valor da magnetização de saturação ideal (em  $T = 0$  K) da magnética é de 96 emu/g. No entanto, quando o tamanho das partículas é diminuído estes valores são menores. Foram reportados valores da magnetização de saturação de nanopartículas de magnetita preparadas pelo método de co-precipitação na faixa de 30-70 emu/g [39] e valores entre 63-75 emu/g quando as nanopartículas são preparadas por outras técnicas [40, 13, 41]. Outro parâmetro importante da magnetita bulk é sua constante de anisotropia. Valores do termo de primeira ordem desta constante encontram-se na faixa de  $1.1-1.35 \times 10^5$  erg/cm<sup>3</sup> [32].

Sabe-se que acima da temperatura de Verwey ( $T_V \sim 120K$ ), a magnetita tem uma estrutura cúbica de espinélio inverso [32]. Neste estado, os dois cátions de ferro ( $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ ) compartilham um elétron, o qual se encontra pulando entre os dois cátions com uma frequência tal que em média esse sítio apresenta um estado de valência de  $Fe^{2.5+}$  [42]. No entanto, abaixo da  $T_V \sim 120K$  o salto eletrônico fica congelado o que leva a um ordenamento de carga e a uma definição dos estados de valência dos íons  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ . O efeito deste congelamento se manifesta numa transição metálica-isolante, a qual é conhecida como transição de Verwey [43, 44]. Esta transição também modifica as propriedades magnéticas, estruturais e as interações hiperfinas. Reportes indicam que em monocristais de magnetita, os espectros Mössbauer obtidos em baixas temperaturas ( $T < T_V$ ) são bem modelados com cinco sextetos magnéticos (Um corresponde aos íons de  $Fe^{3+}$  no sítio tetraédrico, dois íons  $Fe^{3+}$  no sítio octaédrico e dois íons  $Fe^{2+}$  nos sítos octaédricos) [58]. Este número de sextetos magnéticos são indistinguíveis sem a aplicação

de um campo magnético externo [43].

Por outro lado, a magnetita não-estequiométrica mostra um conteúdo reduzido de  $Fe^{2+}$  nos sítios octaédricos. Neste caso, a magnetita não-estequiométrica se estabiliza gerando vacâncias de cátions no sítio B. Sabe-se que estas vacâncias limitam a transferência de carga isolando o processo de salto eletrônico no sítio B. Isto se deve a que para cada vacância gerada cinco íons  $Fe^{3+}$  dos sítios octaédricos são isolados. Em compostos com baixa densidade de vacâncias de cations nos sítios B, a transição de Verwey é deslocada a baixas temperaturas e se torna menos acentuada (mais suave) que na magnetita estequiométrica [43]. No entanto, em magnetita altamente não-estequiométrica e mesmo em temperaturas acima de 120 K, é possível se distinguir mais de dois sextetos magnéticos.

No caso de nanopartículas de magnetita, os efeitos de superfície e as interações partícula-partícula afetam fortemente suas propriedades hiperfinas. É difícil distinguir entre efeitos de tamanhos intrínsecos e efeitos relacionados a desvios da estequiometria na superfície, o que se traduz num espectro Mössbauer complicado. Devido ao pequeno tamanho das partículas, o espectro Mössbauer à temperatura ambiente mostra características relacionadas com a relaxação térmica dos momentos magnéticos da partícula e os modelos para ajustar o espectro a fim de determinar os parâmetros hiperfinos não são únicos. Reportes sugerem o uso de um só sexteto para ajustar o espectro à temperatura ambiente de nanopartículas de magnetita de  $\sim 10$  nm [32]. Recentes publicações sobre Mössbauer e o estudo magnético de nanopartículas de magnetita com um tamanho médio de  $\sim 8$  nm reportam o uso de até 16 sextetos a fim de melhorar a qualidade do ajuste do espectro de Mössbauer a temperatura ambiente [57, 64].



# Capítulo 2

## Técnicas experimentais

Neste capítulo será descrita as principais características das técnicas de análises utilizadas na caracterização das amostras.

### 2.1 Difração de Raios-X

Os raios-X são ondas eletromagnéticas que possuem comprimento de onda da ordem de alguns angstroms. Quando o feixe de raios X atinge a amostra, este é difratado nos planos cristalográficos do material estudado. Essa difração é governada pela lei de Bragg [48, 49]:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta)$$

Onde  $n$  é um número inteiro,  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe monocromático de raios-X e  $d$  é o espaçamento entre os planos atômicos. A intensidade da difração de raios X é medida em função do ângulo  $2\theta$  dando origem ao difratograma.

**Estimativa do tamanho médio do cristalito:** O diâmetro médio do cristalito ( $D$ ) pode ser determinado a partir do alargamento da linha de reflexão mais intensa e usando a equação de Scherrer [49]:

$$D = \frac{0.916 \times \lambda}{\beta_{hkl} \cos(\theta)_{hkl}} \quad (2.1)$$

Onde  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios-X (1.54060 Å, para ânodo de Cu),  $\beta_{hkl}$  é largura de linha integrada(em radianos) e  $\theta$  é o ângulo de difração.

Através da difração de raios-X não somente pode se identificar as fases presentes na amostra em estudo, mas também a estrutura cristalina do composto. Assim, com conhecer a composição química do composto, o tipo de estrutura, grupo espacial, posições atômicas dos átomos na célula unitária e outros parâmetros, um padrão calculado pode ser montado, o qual pode ser utilizado no procedimento de refinamento do padrão de difração de raios-X experimental. Sabe-se que o alargamento dos picos de difração de uma amostra em pó não somente é atribuída ao tamanho do cristal,mas também pode ser associado às deformações estruturais.

### 2.1.1 Refinamento Rietveld

O refinamento do padrão de difração de raios X foi feito usando o método de Rietveld (programa DBWS, versão 9411) no qual é possível selecionar a função com a qual se quer refinar a forma dos picos.

A principal função usada neste trabalho foi a função Pseudo-Voigt (função 5). Esta função é formada por uma combinação linear da função Lorentziana (L(x)) e Gaussiana (G(x)),

$$\eta L(x) + (1 - \eta)G(x)$$

Se  $\eta = 0$ , a função descreve a forma do pico de difração de uma Gaussiana, se  $\eta = 1$ , a função descreve a forma Lorentziana. Se o valor se encontra entre 0 e 1, a função é uma combinação de ambas [50].

A conversão da largura a meia altura dos picos de difração para a largura integrada da função Gaussiana ou Lorentziana pode ser obtida usando-se a seguintes relações:

$$\beta_{hkl} = \sqrt{\frac{\pi}{4Ln(2)}} \Gamma_G \quad (2.2)$$

Para a Gaussiana, e:

$$\beta_{hkl} = \frac{\pi}{2} \Gamma_L \quad (2.3)$$

Para a Lorentizana.

Estas larguras integrais corrigidas da contribuição instrumental devem ser substituídas na eq.2.1 para determinar o diâmetro médio dos cristalitos. Estas correções são feitas usando  $\beta_L = \beta_{calculado} - \beta_{instrumental}$ , para o termo Lorentziano e  $\beta_G = \sqrt{\beta_{calculado}^2 - \beta_{instrumental}^2}$  para o termo Gaussiano. A correção instrumental foi feita obtendo a largura dos picos de difração de uma amostra padrão (monocristal de Si).

O equipamento usado foi o difratômetro do Laboratório de Raios-X, do Instituto de Geociências da UnB (difratômetro, marca Rigaku, modelo Ultima IV) A janela de saída dos raios X do aparelho dispõe de um monocromador montado sobre um sistema de colimação para selecionar a radiação do  $CuK_\alpha$  ( $\lambda = 1.5418\text{Å}$ ), com uma varredura angular no intervalo de  $2\theta$  de 15 a 85° e um passo de 0.03°, com um tempo de 0.4 s por passo. Para a identificação estrutural das amostras analisadas se utilizou os valores padrões disponível em fichas cristalográficas do programa PowderCell e do programa Match!.

## 2.2 Microscopia eletrônica de transmissão

Para a obtenção de boas micrografias é necessário seguir um bom método de preparação das amostras (em pó). Inicialmente uma quantidade de amostra é dispersa em água destilada, seguidamente é agitada com ultra-som por  $\sim 15$  minutos. Após, uma alíquota da dispersão final foi depositada sobre um filme de formivar suportado por uma grade de cobre de 100 mesh, e se deixa secar à temperatura ambiente. Finalmente, obtém-se as imagens colocando as telinhas com a amostra no microscópio de transmissão (MET).

As micrografias podem ser usadas para contar os  $N$  diâmetros das partículas com a ajuda do software Imag-J. Para montar o histograma dos tamanhos das partículas usa-se o método Sturges [51]. A largura de cada bin ( $W$ ) do histograma é obtida da relação:  $W = (D_{max} - D_{min})/k$ , onde  $k = 1 + 3.322 \log(N)$ . Este histograma pode ser modelado com uma distribuição log-normal:

$$f(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma D} \exp\left[-\frac{\ln^2(D/D_0)}{2\sigma^2}\right]$$

Onde  $D_0$  é o diâmetro mediano da distribuição e  $\sigma$  representa o grau de polidispersão da distribuição de tamanhos. O diâmetro correspondente ao máximo da função é dado por  $D_{max} = D_0 \exp(-\sigma^2)$ , o valor médio do diâmetro é  $\langle D \rangle = D_0 \exp(\sigma^2/2)$  e o desvio padrão é  $\sigma_D = \langle D \rangle \sqrt{e^{\sigma^2} - 1}$ .

As medidas foram feitas com um microscópio eletrônico de transmissão JOEL, modelo 1011, operando em 80 kV, no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Ciências Biológicas da Universidade de Brasília. As microscopias de alta resolução foram obtidas com o microscópio de alta resolução modelo JEM-2100, operando em 200 kV, no Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás.

## 2.3 Espectroscopia Mössbauer

O efeito Mössbauer foi explicado pela primeira vez por Rudolf Ludwig Mössbauer em 1957 [52] e recebeu o Prêmio Nobel em 1961.

Este efeito consiste na emissão de raios gama de uma fonte radioativa sem a perda de energia por retrocesso, e sua posterior absorção ressonante dos fótons por um absorvente que contem os mesmos isótopos que o núcleo emissor, Fe no nosso caso. Experimentalmente, quando o fóton atinge a amostra ela pode ser absorvida ou não, dependendo das condições da ressonância. A absorção ressonante ocorrerá somente quando a energia dos raios gama for iguais à energia de transição nuclear de um núcleo Mössbauer absorvedor.

Devido às emissões dos raios gama serem produzidos na fonte sem perda de energia por retrocesso, o feixe de fótons gerado apresenta um espectro de energias muito estreito. Então, através do movimento controlado da fonte (modulação de energia por o efeito Doppler), é possível determinar a largura de linha natural da transição entre dois estados. Usando como fonte o isótopo radioativo  $^{57}\text{Co}$ , que decai por captura eletrônica a um estado metaestável do  $^{57}\text{Fe}$  com  $I = 5/2$ . Emitindo radiação gamma, o núcleo passa ao estado excitado com  $I = 3/2$ . Este estado é importante para o efeito Mössbauer, já que ao passar ao estado fundamental com  $I = 1/2$ , o núcleo emite radiação gamma com uma energia de 14.4 KeV. É esta energia que é usada para obter a ressonância entre núcleos do emissor e absorvedor. As diferenças de energia entre os níveis nucleares do emissor e absorvedor surgem das diferentes perturbações que os núcleos sonda sofrem ao interagir com os núcleos da sua vizinhança. Estas interações são chamadas de interações hiperfinas.

### 2.3.1 Interações hiperfinas

Existem três interações fundamentais: Interação monopolar elétrica (deslocamento isomérico), Interações quadruplares elétricas (desdobramento quadrupolar elétrico) e interações magnéticas (desdobramento Zeeman).

#### 2.3.1.1 Deslocamento Isomérico

Consiste na interação eletrostática entre a distribuição uniforme de carga nuclear (assumindo ao núcleo como uma esfera de carga uniforme e raio  $R$ ) e os elétrons de sua vizinhança através do potencial Coulombiano. Esta interação produz um deslocamento de energia tanto do nível fundamental como do excitado e cuja energia de transição é  $E_\gamma$ . Estas mudanças afetam de maneira distinta às energias de transição tanto da fonte ( $E_F$ ) quanto do absorvedor ( $E_A$ ), dependendo da densidade eletrônicas no núcleo. A diferença de volume nuclear tanto no estado excitado (e) como no estado fundamental (g) também produz uma diferença nas energias envolvidas. O

deslocamento isomérico é dado por:

$$\delta = E_A - E_F = \delta E_A - \delta E_F = \frac{2}{3}\pi Z e^2 [\psi(0)_A^2 - \psi(0)_F^2] [\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_g]$$

Onde  $Ze$  é a carga nuclear do isótopo Mössbauer,  $\psi(0)_A^2$  e  $\psi(0)_F^2$  são as densidades eletrônicas no núcleo do absorvedor e da fonte, respectivamente.  $\langle r^2 \rangle_e$  e  $\langle r^2 \rangle_g$  são os valores esperados do quadrado do raio no estado excitado e fundamental, respectivamente.

A diferença entre as densidades eletrônicas é o que possibilita a obtenção de informações sobre os estados de oxidação, tipo de ligação química, grau de covalência, etc., para os diferentes compostos químicos. O deslocamento isomérico é sensível ao estado dos elétrons  $s$  das camadas de valência e à distribuição destes nas ligações químicas. Além disso, os elétrons internos das camadas  $d$  e  $p$  têm um efeito de blindagem sobre os elétrons  $s$  e podem modificar  $\delta$ . O deslocamento isomérico se manifesta como um deslocamento da linha ressonante com relação ao zero, no eixo das velocidades (ver Figura 2.1). A aplicação de uma velocidade bem controlada para produzir o efeito Doppler na fonte é, portanto, necessária para atingir a ressonância.

### 2.3.1.2 Desdobramento quadrupolar elétrico

Ao considerar as interações monopulares elétricas que resultam no deslocamento isomérico, assumimos que a distribuição de carga nuclear apresenta simetria esférica. Isso é possível para níveis nucleares com spin  $I = 0, 1/2$ . Entretanto, núcleos com número quântico de spin  $I > 1/2$ , terão um momento quadrupolar diferente de zero ( $Q \neq 0$ ) devido a uma distribuição de carga nuclear assimétrica. A interação quadrupolar elétrica consiste das interações entre o momento quadrupolar elétrico do núcleo ( $eQ$ ) e a gradiente do campo elétrico, produzidos por uma eventual distribuição de carga eletrônica assimétrica gerada pelos átomos vizinhos ao núcleo. Esta interação produz um desdobramento nas linhas de absorção que é proporcional à intensidade e à ausência de simetria do gradiente do campo elétrico do cristal. Ou seja, esta interação quadrupolar fornece informações sobre a simetria das primeiras esferas de coordenação do núcleo sonda,

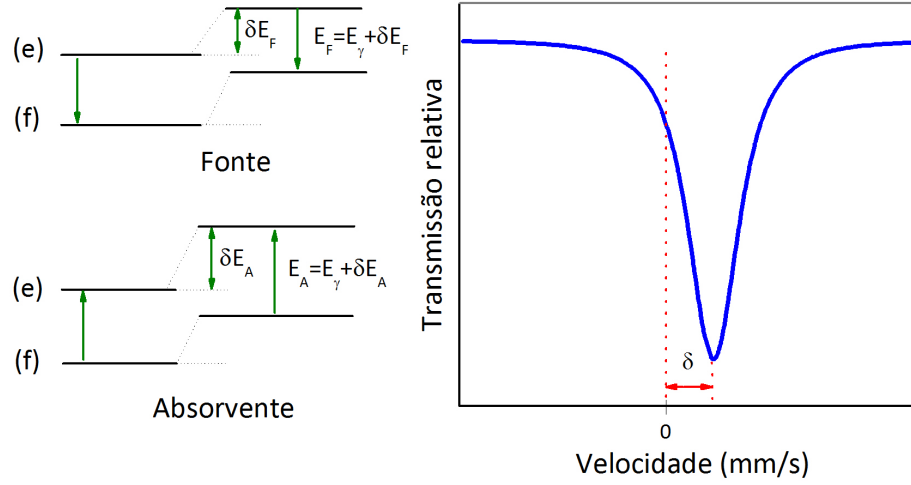


Figura 2.1: Deslocamento dos níveis nucleares devido à interação monopolar elétrica e espectro Mössbauer resultante.

que por sua vez é influenciada pelo tipo de ligação química, presença de vacâncias de oxigênio, e outros tipos de desordem estrutural.

A interação entre o momento quadrupolar e o gradiente do campo elétrico dá lugar ao desdobramento dos níveis nucleares em sub-níveis com energias:

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [2m_I^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2},$$

onde  $m_I = I, I-1, \dots, -I$  e  $\eta = \frac{V_{xx}-V_{yy}}{V_{zz}}$  ( $0 \leq \eta \leq 1$ ) é o parâmetro de assimetria onde  $V_{zz} = \partial^2 V / \partial z^2$  é a componente principal do tensor gradiente de campo elétrico. O estado excitado com  $I = 3/2$  apresenta um  $Q \neq 0$  e se desdobra em dois níveis duplamente degenerados na presença de um gradiente de campo elétrico. No caso de se ter simetria axial ( $\eta = 0$ ), a energia destes níveis será  $E_Q = \pm \frac{eQV_{zz}}{4}$  para  $m_I = \pm 1/2$  e  $m_I = \pm 3/2$ , respectivamente. Segundo as regras de seleção  $\Delta m_I = 0, \pm 1$ , o espectro gerado é composto de duas linhas (ver Figura 2.2) e a separação entre elas determina o desdobramento quadrupolar ( $\Delta E_Q$ ).

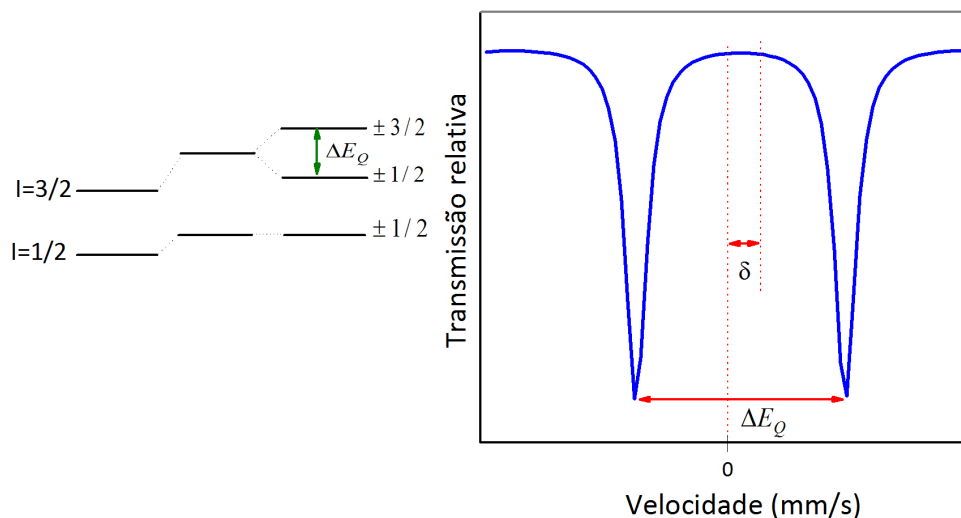


Figura 2.2: Deslocamento dos níveis nucleares devido à interação quadrupolar elétrica e espectro Mössbauer correspondente.

### 2.3.1.3 Campo magnético hiperfino

A interação do momento dipolar magnético do núcleo,  $\mu$ , com o campo magnético de origem intrínseco ou extrínseco ao átomo, produz o desdobramento dos níveis nucleares (desdobramento Zeeman). Esta interação se origina da degenerescência de um estado nuclear de spin  $I > 0$  e se desdobra em  $(2I + 1)$  sub-níveis não degenerados cujas energias são dadas por:  $E_m = -\frac{\mu B_{hf} m_I}{I} = -g\mu_n B_{hf} m_I$ , com  $m_I = I, I - 1, \dots, -I$  e  $g$  é o fator  $g$  do nível correspondente.

No caso de  $^{57}\text{Fe}$ , o estado fundamental com  $I = 1/2$  é desdobrado em dois sub-níveis, enquanto que o estado excitado com  $I = 3/2$  é desdobrado em quatro sub-níveis. De acordo com a regra de seleção,  $\Delta m_I = 0, \pm 1$ , seis transições são permitidas e, portanto, é possível se obter seis linhas de absorção no espectro Mössbauer (Figura 2.3). O campo magnético sentido pelo núcleo é conhecido por campo magnético hiperfinos,  $B_{hf}$ . Este campo magnético hiperfino se origina de diversas fontes, tais como: campo magnético externo aplicado, campo dipolar devido a partículas vizinhas e campo magnético de troca. Vale a pena ressaltar que  $B_{hf}$  pode se originar também de elétrons desemparelhados do próprio átomo e, portanto, depende do estado



de oxidação do átomo.

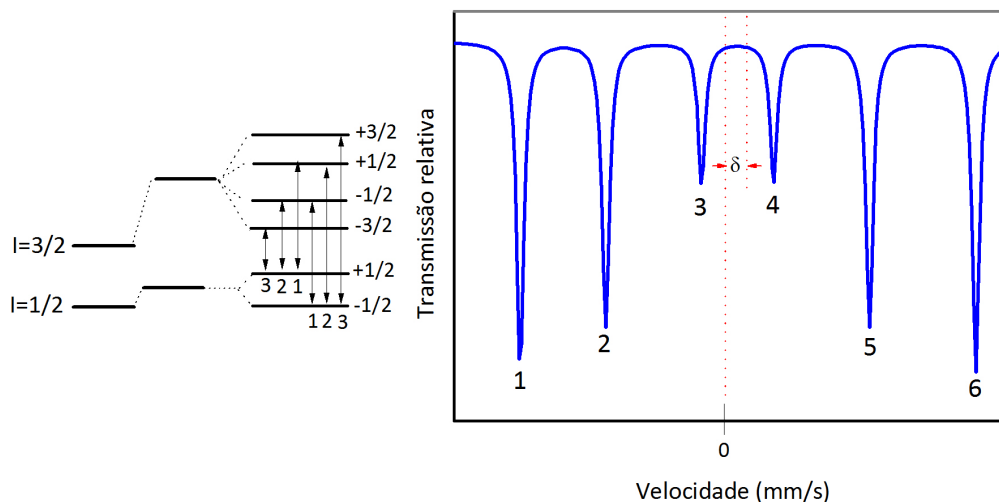


Figura 2.3: Desdobramento dos níveis nucleares devido à interação magnética e o espectro Mössbauer correspondente.

Quando se trata de nanopartículas, os efeitos de relaxação devem ser levados em consideração. Quando a partícula é pequena o tempo de relaxação magnética ( $\tau$ ) é dado por  $\tau = \tau_0 \exp(KV/k_B T)$  (ver capítulo 1). A janela de tempo para medidas de espectroscopia Mössbauer ( $\tau_m$ ) é dada pelo tempo de precessão de Larmor do momento magnético nuclear. Quando  $\tau_m \ll \tau$ , o spin nuclear efetua pelo menos uma precessão completa durante o tempo de vida do nível excitado de tal forma que sente a presença de campo magnético, gerando um espectro com desdobramento Zeeman (sexteto). No entanto, quando  $\tau_m \gg \tau$ , o campo visto pelo núcleo será um campo flutuante e na média temporal este campo será nulo devido às flutuações rápidas, gerando um espectro de linha única ou um dubleto.

As medidas de espectroscopia Mössbauer foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer do Instituto de Física da Universidade de Brasília. Para estas medidas se utilizou uma fonte de radiação de isótopos de  $^{57}\text{Co}$  dispersos em matriz de Rh. As medidas foram realizadas em 77 K e à temperatura ambiente.

## 2.4 Magnetômetro de amostra vibrante

O VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*) criado por Simon Foner em 1959 [53], tem como princípio de operação a indução magnética. No VSM a amostra é colocada em uma região com campo magnético ajustável, fixada no extremo de uma haste que está unida a um transdutor que provoca um movimento oscilatório à amostra, com uma frequência conhecida ( $\sim 43$  Hz). Uma tensão alternada de mesma frequência é induzida nas bobinas de detecção que é proporcional ao sinal magnético da amostra. Sabe-se que a vibração da amostra produz uma variação de fluxo magnético e gera uma diferença de potencial induzindo uma corrente elétrica através das bobinas de detecção que estão próximas da amostra. Segundo a Lei de Faraday:

$$V = -\frac{d\phi}{dt} \propto m \sin(\omega t)$$

Com  $m$  o momento magnético da amostra e  $\omega$  é frequência angular da oscilação. O sinal gerado pela tensão induzida é detectado e amplificado por um Lock-in.

As medidas magnéticas foram realizadas usando um sistema comercial PPMS (*Physics Property Measurement System, da Quantum Design*). Para as medidas DC foi usando o módulo VSM e para as medidas AC foi usado o módulo ACSM do PPMS. Estas medidas foram obtidas variando a temperatura na faixa de 5-300K e aplicando campos magnéticos de até  $\pm 90$  kOe. As medidas AC foram obtidas variando a temperatura na mesma faixa e variando a frequência do campo alternado na faixa de 10-10000 Hz.

# Capítulo 3

## Sínteses das nanopartículas

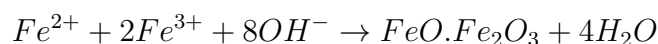
### 3.1 Reagentes

Os produtos químicos utilizados no desenvolvimento do presente trabalho foram: cloreto ferroso tetra hidratado ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , adquirido da J. J. Baker), cloreto férrico hexa hidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), hidróxido de sódio P.A. (em forma de lentilhas adquirido da Vetec), coloide de ouro ( $\sim 0.01\%$   $\text{HAuCl}_4$  adquirido da Sigma Aldrich) e citrato trisódico di hidratado ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

### 3.2 Síntese da magnetita por co-precipitação

As nanopartículas de magnetita foram sintetizadas seguindo o método de co-precipitação. Inicialmente foram preparadas soluções de cloreto ferroso (Fe(II)) e férrico (Fe(III)) numa relação  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 1/2$  e em ambiente aquoso. Depois, foram colocadas em uma solução de hidróxido de sódio e agitado com um agitador magnético (Ika Ceramag Midi Works USA) a 750 rpm por  $\sim 18$  minutos à temperatura ambiente.

A formação da magnetita segue a seguinte reação final:



Posteriormente, o precipitado de cor preta foi lavado sete vezes com água destilada com o objetivo de remover o excesso de hidróxido de sódio. Finalmente, o precipitado foi centrifugado a 3000 rpm, coletado usando um pequeno imã e seco, em vácuo.

### 3.3 Revestimento das nanopartículas de magnetita com ouro

Sabe-se que o recobrimento das nanopartículas de magnetita com ouro é difícil de obter para superar este problema muitos métodos de sínteses têm sido utilizados para a preparação de compostos Au-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, que estão baseados na redução do Au<sup>3+</sup> sobre a superfície das nanopartículas Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> em solução aquosa (ver figura 3.1). Portanto, o revestimento das nanopartículas de magnetita com ouro foi realizado seguindo o método reportado por Loiza et al.[10], fazendo-se algumas modificações.

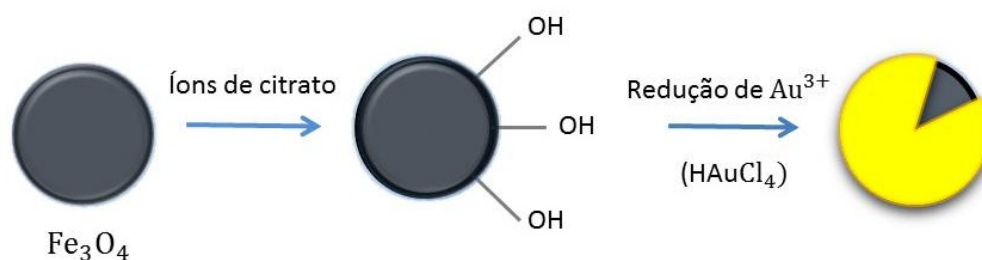


Figura 3.1: Representação esquemática da formação de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Au

O procedimento é o seguinte: uma quantidade de 8mL da solução das nanopartículas de magnetita foi diluída em 30 mL de água deionizada. Esta diluição foi adicionada a 50 mL de citrato de sódio a 0.1M e agitado a temperatura ambiente por ~30 minutos. Usamos citrato de sódio para obter a troca de íons OH<sup>-</sup> absorvidos com os ânions do citrato. O citrato de sódio proporciona uma superfície carregada negativamente para a estabilização das nanopartículas de ouro [10, 12, 54, 55, 56]. Para obter um revestimento de ouro sobre as nanopartículas de magnetita, a solução das nanopartículas foi aquecida até o ponto de ebulição por meio de agitação vigorosa. Neste ponto, 2μM de HAuCl<sub>4</sub> foi lentamente gotejada na solução das nanopartículas com citrato

(ver figura 3.2) e depois a solução final foi resfriada agitando-a. O material resultante foi lavado com água e separada por centrifugação, em alta velocidade (3000 rpm).

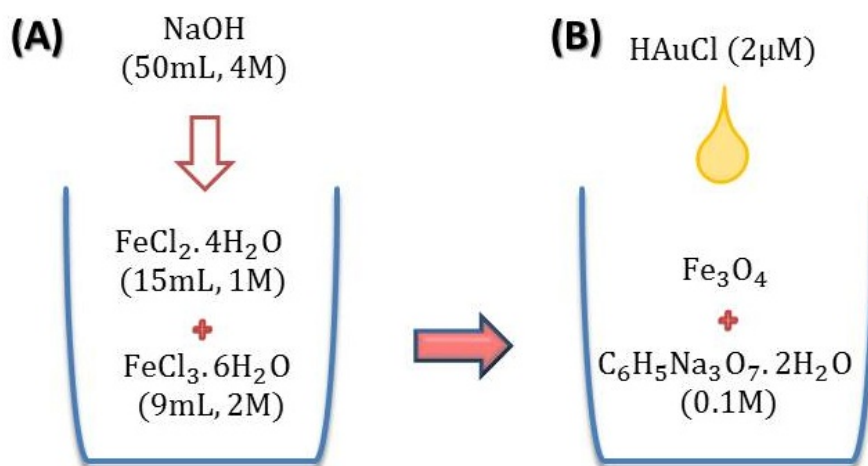


Figura 3.2: Diagrama da (A) sínteses das nanopartículas de magnetita e após seu (B) recobrimento com ouro.

# Capítulo 4

## Resultados experimentais e discussão

### 4.1 Caracterização estrutural por difração de raios-X

O padrão de difração de raios-X das nanopartículas de magnetita é mostrado na Figura 4.1. As reflexões de Bragg observadas indicam a formação de uma fase única com estrutura cúbica e grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  da magnetita. Este difratograma foi refinado usando o método Rietveld, como mostrado na figura 4.1, onde os picos foram modelados usando a função Pseudo-Voigt. Os parâmetros de rede obtidos são:  $a = b = c = 8.3642 \text{ \AA}$  os quais são compatíveis com os valores esperados para a magnetita "bulk". Como se pode observar na figura, os picos de difração são bem alargados. Este alargamento foi associado ao tamanho nanométrico das partículas, já que se sabe que o tamanho das partículas é inversamente proporcional à largura a meia altura dos picos de difração. Esta relação é descrita através da equação de Scherrer (eq.2.1). Para estimar um tamanho representativo das partículas, utilizou-se todas as larguras dos picos obtidos do refinamento. O tamanho médio dos cristalitos de magnetita é de  $\langle D \rangle_{DRX} = (7.4 \pm 0.2) \text{ nm}$ .

Similar análise foi realizada para as nanopartículas recoberta com ouro. O difratograma também mostra a presença somente da fase de magnetita e nenhum pico de reflexão adicional que possa ser associado o composto de ouro, dentro do limite de detecção da técnica experimental

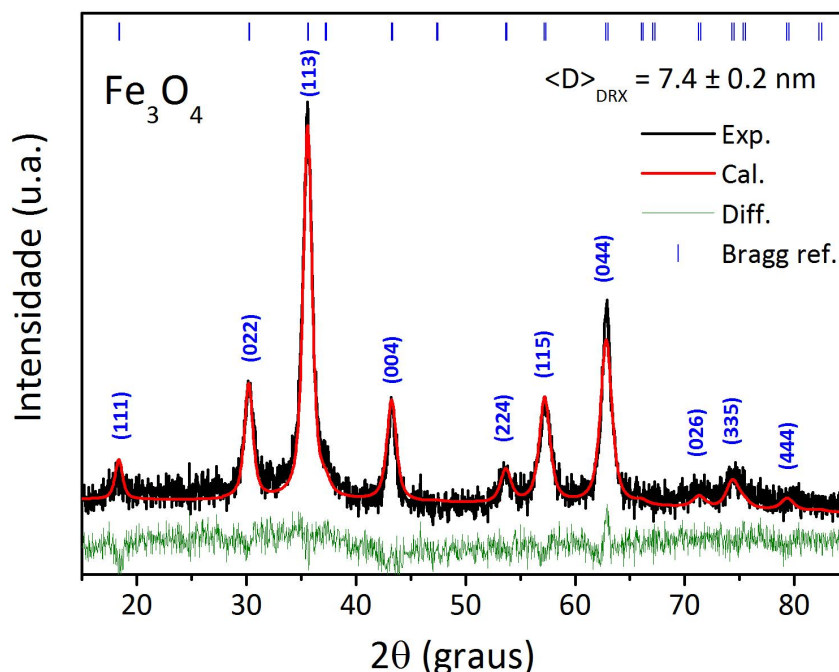


Figura 4.1: Padrão de difração de raios-X da magnetita refinada usando o método de Rietveld. Os dados experimentais e calculados são representados pelos pontos e linhas sólidas, respectivamente. A diferença entre os dados experimentais e calculados também é mostrada na parte inferior do gráfico com a linha verde.

(ver figura 4.2). Da análise de Rietveld do difratograma das nanopartículas de magnetita/Au se obteve os parâmetros de rede  $a = b = c = 8.3637 \text{ \AA}$ . Usando todas as largura dos picos de difração proporciona o tamanho médio do cristalito  $\langle D \rangle_{DRX} = (8.2 \pm 0.2) \text{ nm}$ . Este diâmetro é ligeiramente maior do que o diâmetro obtido para as nanopartículas sem recobrimento o que sugere que a presença de ouro ajudou com a recristalização de regiões desordenadas provavelmente presentes na superfície das nanopartículas.

## 4.2 Medidas de microscopia eletrônica de transmissão

A fim de confirmar os resultados de DRX, foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Na Figura 4.3 é mostrada uma das imagens de MET com seu respectivo his-

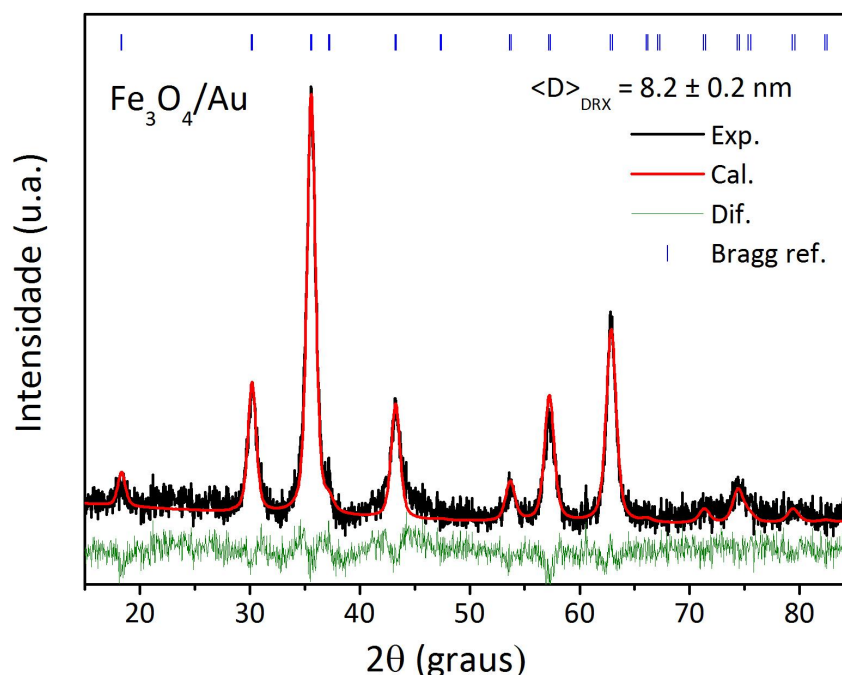


Figura 4.2: Padrão de difração de raios-X da magnetita recoberta com ouro. Os dados experimentais e calculados são representados pelos pontos e linhas sólidas, respectivamente. A diferença entre os dados experimentais e calculados também é mostrada na parte inferior do gráfico com a linha verde.

tograma da polidispersão obtido para as nanopartículas de magnetita. Com a ajuda do software Imag-J, as imagens obtidas foram utilizadas para contar  $N \sim 1000$  partículas. Subseqüentemente, foi montado um histograma dos tamanhos das partículas (ver figura 4.3). Esta distribuição histogrâmica foi modelada com uma lognormal:  $f(D) = 1/\sqrt{2\pi}\sigma D \exp[-Ln^2(D/D_0)/2\sigma^2]$ . (ver capítulo anterior). O ajuste dos dados proporcionou valores da mediana,  $D_0 = 8.5 \text{ nm}$  e o valor de polidispersão de  $\sigma = 0.27$ . Usando estes valores, o tamanho médio das partículas é de  $\langle D \rangle_{MET} = (8.8 \pm 0.5) \text{ nm}$ .

Para o caso das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$  foram contadas um total de  $N \sim 600$  partículas (Figura 4.4). A modelagem da distribuição histogrâmica foi também feita com uma distribuição log-normal dando um valor mediano de  $D_0 = 8.4 \text{ nm}$  e uma polidispersão de  $\sigma=0.23$ . Usando



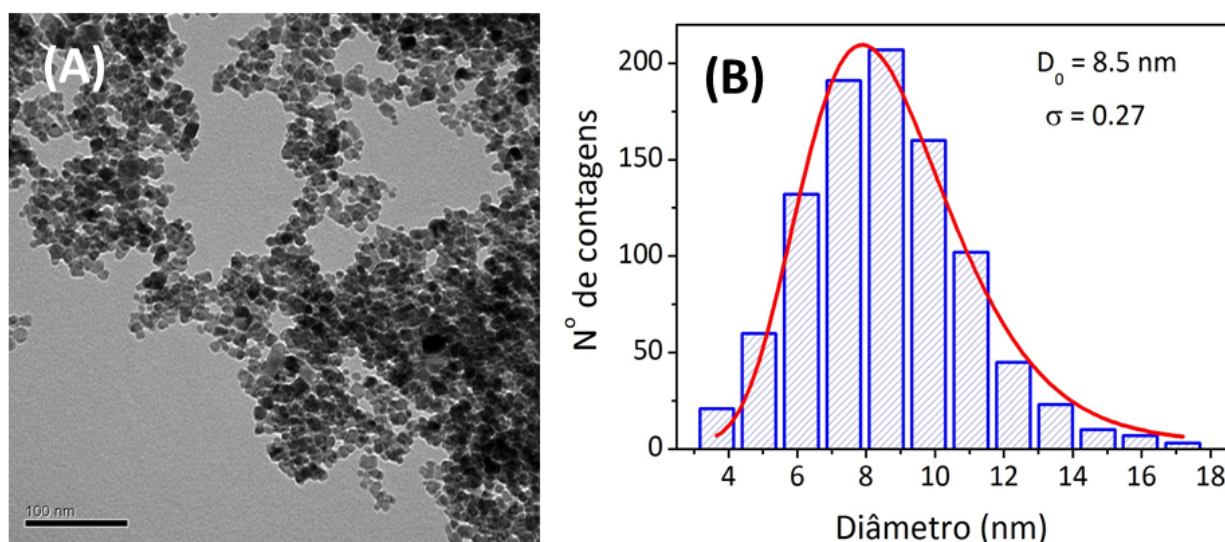


Figura 4.3: (A) Micrografia das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . (B) Distribuição histogrâmica de tamanho das nanopartículas de magnetita. A linha sólida (vermelha) representa a curva de ajuste log-normal.

estes valores, obteve-se um tamanho médio de partículas de  $\langle D \rangle_{MET} = (8.6 \pm 0.5) \text{ nm}$ .

Apesar da grande incerteza, associada com o desvio padrão da distribuição, os valores médios são consistentes com o tamanho médio do cristalito obtido da análise dos dados de DRX das nanopartículas recobertas com ouro. Este resultado sugere que, após o revestimento das nanopartículas com ouro, o tamanho cristalino da nanopartícula torna-se comparável ao tamanho físico. Este resultado reforça a idéia de que a cobertura de ouro ajudou com a recristalização das regiões desordenadas provavelmente localizadas na superfície das partículas sem revestimento.

Adicionalmente, usando imagens de MET de alta resolução (ver Figura 4.5) pode obtermos informações adicionais. Sabendo que no caso da magnetita, que apresenta uma rede cúbica, a distância interplanar,  $d_{hkl}$ , para um conjunto de planos (h k l), pode ser calculada a partir do parâmetro de rede usando a relação:  $d_{hkl} = a/\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ .

Na figura 4.5 são mostradas algumas das distâncias interplanares obtidas para as nanopartículas de magnetita usando o programa Imag-J. Como foi mostrado, foi possível identificar planos com  $d_{hkl} = 0.223 \text{ nm}$  que correspondem ao conjunto de planos (113) e as distâncias 0.302 e

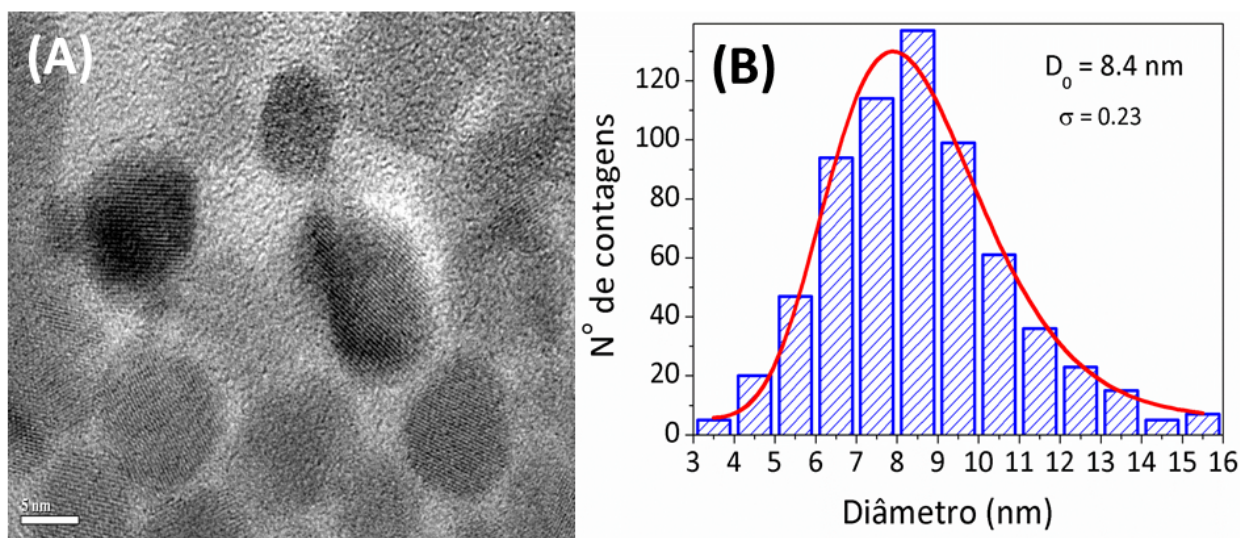


Figura 4.4: (A) Micrografia das nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Au. (B) Distribuição histogrâmica. A linha sólida (vermelha) representa a melhor curva log-normal que resulta do ajuste dos dados experimentais.

0.301 nm que correspondem ao conjunto de planos (002).

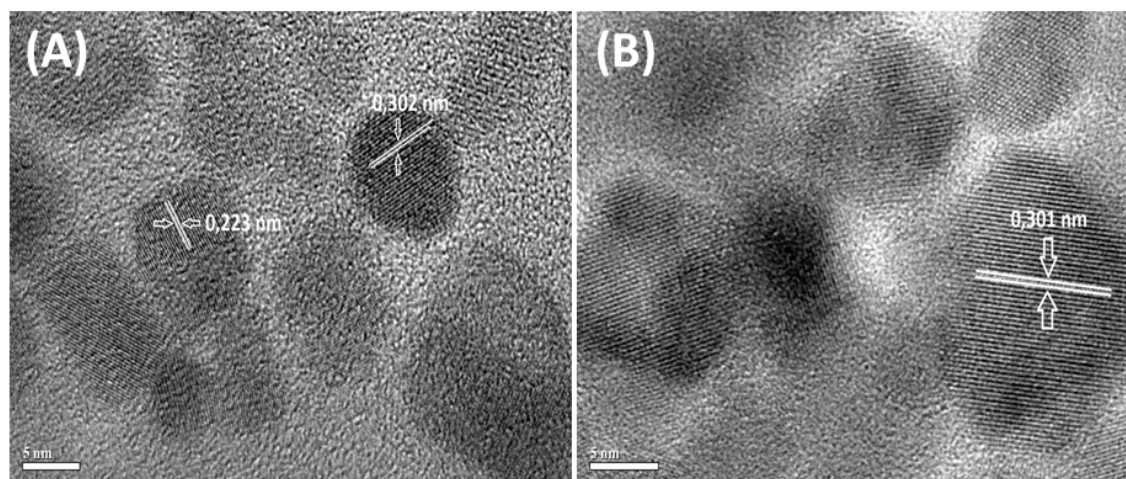


Figura 4.5: Micrografias MET de alta resolução das nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

### 4.3 Resultados de espectroscopia Mössbauer

Espectros Mössbauer foram obtidos à temperatura ambiente e 77 K. Na figura 4.6 é mostrado o espectro a temperatura ambiente obtido para as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ . Como se pode observar, os espectros mostram características de relaxação térmica relacionadas com o tamanho das partículas. Estas relaxações ficam evidentes já que os espectros de ambas as amostras mostram o início de colapso dos sextetos magnéticos. Com o objetivo de ajustar os dados experimentais foram utilizados dois sextetos para ambas as amostras. Este ajuste reproduziu razoavelmente os dados experimentais obtendo-se um  $\chi^2 \sim 1.81$  para as nanopartículas sem cobertura, mas com uma grande largura de linha ( $\Gamma \sim 1.0 - 2.0$  mm/s). No entanto, quando se aumenta o número de sextetos magnéticos, o ajuste produz um  $\chi^2$  cada vez menor. Por esta razão, se resolveu ajustar os espectros utilizando uma distribuição histogrâmica de sextetos com largura fixa ( $\Gamma = 0.3$  mm/s) para cada sub-espectro, o que nos proporcionou um  $\chi^2 \sim 1.03$  para as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , sem cobertura. Similares resultados foram obtidos para as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ . Estes ajustes finais e os respectivos histogramas são mostrados na figura 4.6. Esta necessidade de usar um grande número de sextetos para ajustar os espectros à temperatura ambiente é consistente com publicações recentes de espectroscopia Mössbauer de nanopartículas de magnetita cujo tamanho médio das partículas é da mesma ordem de grandeza das partículas estudadas neste trabalho ( $\langle D \rangle \sim 8$  nm) [57].

Do ajuste com distribuição foram obtidos um campo hiperfino médio de  $\langle B_{h.f} \rangle = (35.2 \pm 0.1)$  T um  $QS = (-0.02 \pm 0.02)$  mm/s e um  $IS = (0.36 \pm 0.02)$  mm/s para as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  não recobertas. Devido à ocorrência de relaxação térmica espera-se a presença de um dubleto central nos espectros à temperatura ambiente, que não foi observado. Esta ausência do dubleto foi associada com a presença de interações partícula-partícula forte e à ocorrência de correlações magnéticas entre partículas menores. Ligeiramente diferentes parâmetros foram obtidos para as nanopartículas  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$  ( $\langle B_{h.f} \rangle = (34.4 \pm 0.1)$  T, um  $QS = (-0.00 \pm 0.02)$  mm/s e um  $IS = (0.38 \pm 0.02)$  mm/s). O principal efeito do recobrimento com Au das nanopartículas parece

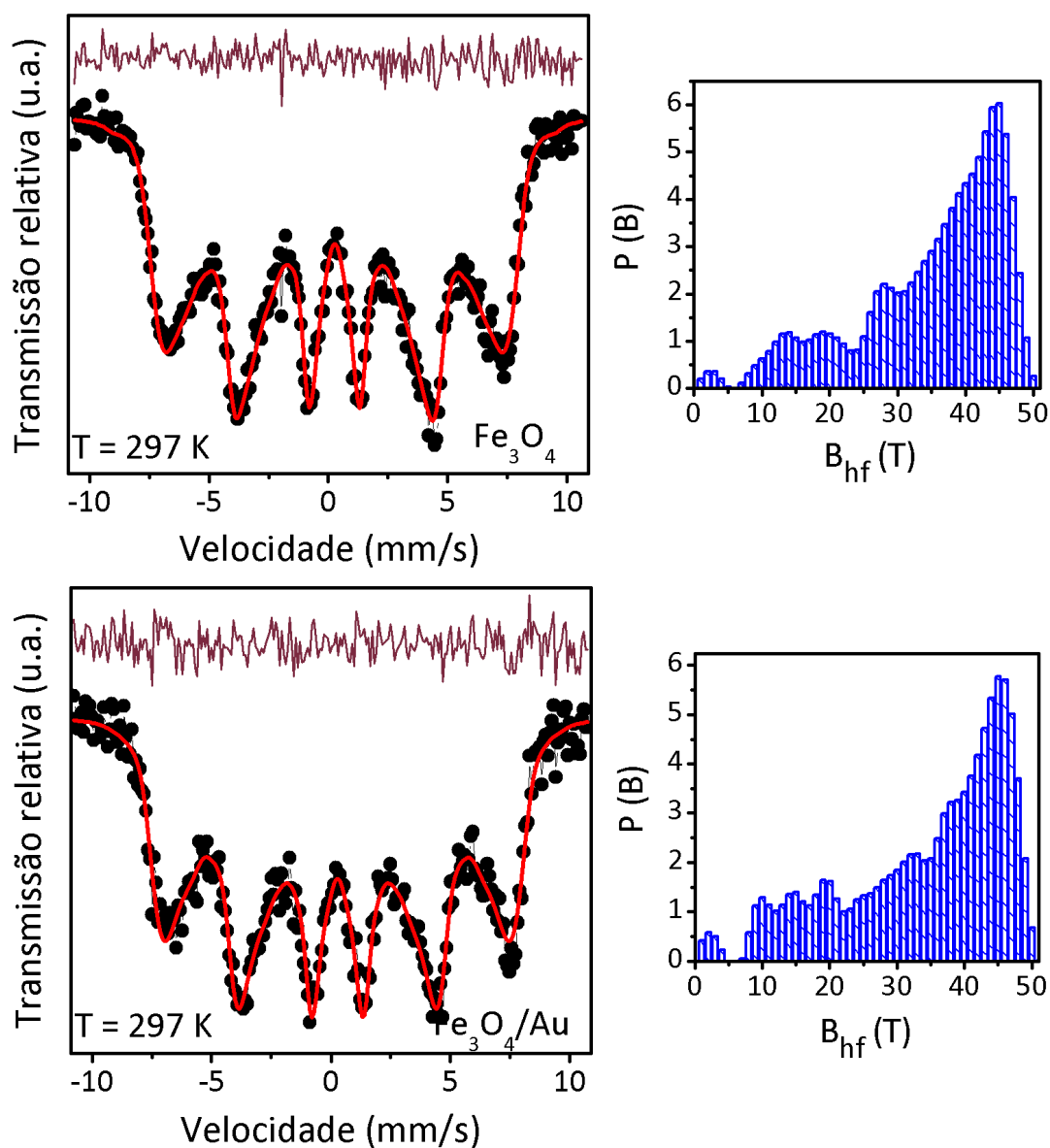


Figura 4.6: Espectros Mössbauer das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$  obtidos à temperatura ambiente. Os pontos apresentam os dados experimentais e a linha sólida em vermelho o ajuste. A diferença entre os dados experimentais e curva calculada é mostrada na parte superior. No lado direito são mostradas as distribuições histográficas de campo magnético hiperfino.

ser a redução da largura da distribuição dos campos hiperfinos perto do máximo. Isto sugere que a presença de íons de ouro na superfície das partículas diminui as interações partícula-partícula,

provavelmente por causa do recobrimento parcial da superfície com Au.

A 77 K, o colapso parcial dos sextetos magnéticos não é mais observado e os espectros são bem ajustados considerando sextetos magnéticos bem definidos (ver Figura 4.7). Do ajuste considerando três sextetos  $\chi^2 \sim 1.80$  e 2.5 são obtidos para as nanopartículas  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  com e sem cobertura de Au, respectivamente. No entanto,  $\chi^2$  com valores menores são obtidos ao considerar quatro sextetos no ajuste (1.6 e 2.1 para nanopartículas com e sem recobrimento, respectivamente). Na Tabela 2 são mostrados os resultados dos ajustes. Deve-se mencionar que ajustes considerando mais do que cinco sextetos fornecer um  $\chi^2$  menor, mas são obtidos valores não físicos para a largura de linha ( $< 0.01\text{mm/s}$ ).

Como mencionado no Capítulo 1, a magnetita "bulk" mostra uma transição conhecida com transição de Verwey em  $T_V=125$  K. Abaixo de  $T_V$ , a transferência de carga entre os íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  no sítio B torna-se lento e a presença de cátions ferrosos e férricos pode ser diferenciada nos espectros Mössbauer. Os valores baixos de IS dos sextetos S1, S2 e S3 foram associados com íons  $\text{Fe}^{3+}$ . Como é difícil distinguir entre íons de  $\text{Fe}^{3+}$  ocupando sítios tetraédricos ou octaédricos [58], a origem dos sextetos S1, S2 e S3 são assignados a íons  $\text{Fe}^{3+}$  ocupando ambos sítios tetraédricos e octaédricos. Como se observa na Tabela 4.1, o valor menor do campo magnético hiperfino de íons  $\text{Fe}^{3+}$  no sexteto S2 em comparação ao campo hiperfino do íons  $\text{Fe}^{3+}$  do sexteto S1 pode estar associado a efeitos de covalências, já que espera-se que o IS diminui com o incremento de covalência [58, 59]. O campo hiperfino menor e a maior largura de linha do sexteto S3 sugere que este sexteto pode estar associado com as regiões defeituosas das partículas. Por outro lado, o campo magnético hiperfino menor de S4 pode ser associado à superposição das contribuições de  $\text{Fe}^{2+}$  dos sítios octaédricos e aos íons  $\text{Fe}^{3+}$  provavelmente localizada na superfície da partícula. A maior largura de linha determinada para este sexteto favorece esta hipótese. Dentro da resolução experimental, a área espectral de todas as componentes (ver Tabela 4.1) parece manter-se a mesma em ambas as amostras. Apesar de que a área espectral da componente S4 parece permanecer constante, o seu deslocamento isomérico mostra um valor maior para as nanopartículas de magnetita recobertas com ouro. Isto indica que o recobrimento de ouro parece

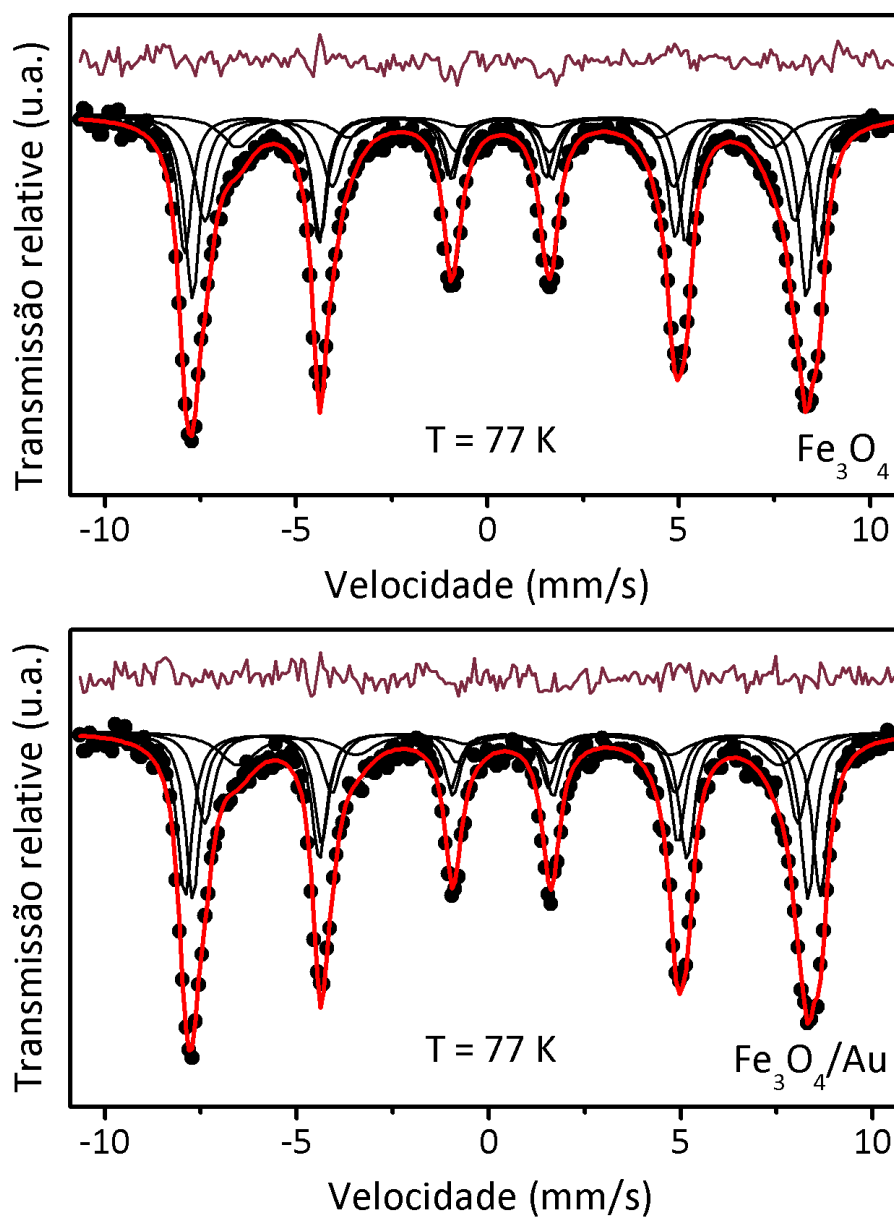


Figura 4.7: Espectros Mössbauer das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$  obtidas a 77 K. Os pontos apresentam o dado experimental e linha sólida vermelho o ajuste. Os sub-espectros são também incluídos com linhas contínuas. A diferença entre os dados experimentais e curva calculado é mostrada na parte superior.

levar à recristalização parcial da superfície da nanopartícula o que transfere o sinal dos íons  $\text{Fe}^{3+}$ , que contribuem com a componente S4, para as outras componentes (S1, S2 ou S3) e permite uma detecção ligeiramente melhor de íons  $\text{Fe}^{2+}$ .

Tabela 4.1: Lista de parâmetros hiperfinos, largura de linha ( $\Gamma$ ) e área espectral (A) obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer a 77 K. Os valores dos desvios isoméricos são relativos ao ferro metálico (Fe- $\alpha$ ). As incertezas estimadas são  $\pm 0.02$  mm/s e  $\pm 0.1$  T. O erro das áreas espectrais é estimado em no máximo 10%.

Amostra	Sítios	IS (mm/s)	QS (mm/s)	$B_{hf}$ (T)	$\Gamma$ (mm/s)	A(%)
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{Fe}^{3+}$ (S1)	0.48	-0.01	51.3	0.42	28
	$\text{Fe}^{3+}$ (S2)	0.40	0.01	49.3	0.48	33
	$\text{Fe}^{3+}$ (S3)	0.48	-0.02	47.8	0.66	27
	Fe'(S4)	0.56	0.01	43.3	0.74	12
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$	$\text{Fe}^{3+}$ (S1)	0.47	-0.01	51.3	0.48	33
	$\text{Fe}^{3+}$ (S2)	0.41	0.01	49.7	0.47	31
	$\text{Fe}^{3+}$ (S3)	0.47	-0.05	47.9	0.56	21
	Fe'(S4)	0.67	-0.10	43.8	0.70	15

## 4.4 Resultados da caracterização magnética

### 4.4.1 Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado

Medidas de magnetização (M) em função do campo magnético aplicado (H) foram obtidas em diferentes temperaturas desde 5 até 320 K e variando o campo aplicado na faixa de  $-1.5 < H < 1.5$  T. Nas figuras 4.8 e 4.9 são mostradas as curvas de M vs. H para as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ , respectivamente. Como pode ser observado, ambas as amostras mostram características de ordenamento dos momentos magnéticos (saturação e histerese). A dependência dos laços



de histerese magnético na temperatura indica a ocorrência de um comportamento superparamagnético [60] nas duas amostras a qual é governada pela distribuição de tamanhos das partículas e pelas interações entre elas.

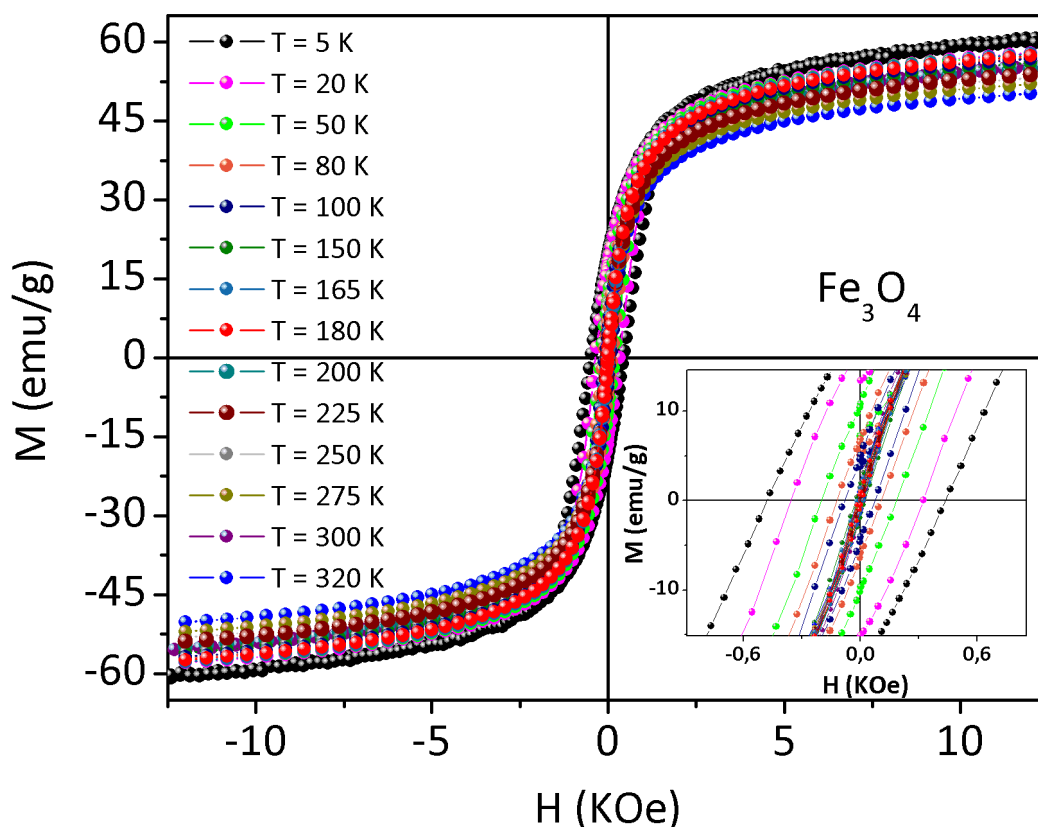


Figura 4.8: Curvas de  $M$  vs.  $H$  de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  obtidas em diferentes temperaturas.

A 5 K é determinado um campo coercivo de  $\sim 460$  Oe para as nanopartículas  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  enquanto que para as nanopartículas  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$  o campo coercivo é de  $\sim 390$  Oe, ligeiramente menor. O menor campo coercivo das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$  pode estar relacionado com a recristalização das regiões defeituosas (amorfas) das partículas, que é realizada pelo processo de recobrimento da superfície com ouro. Em ambas as amostras os laços de histereses em baixas temperaturas mostram que o valor do campo coercivo é quase simétrico com relação à origem. Além disso, a 300 K, o campo coercivo para ambas as amostras diminui para  $\sim 12$  Oe. Dado que um campo coercivo próximo a zero é esperado para um comportamento superparamagnético



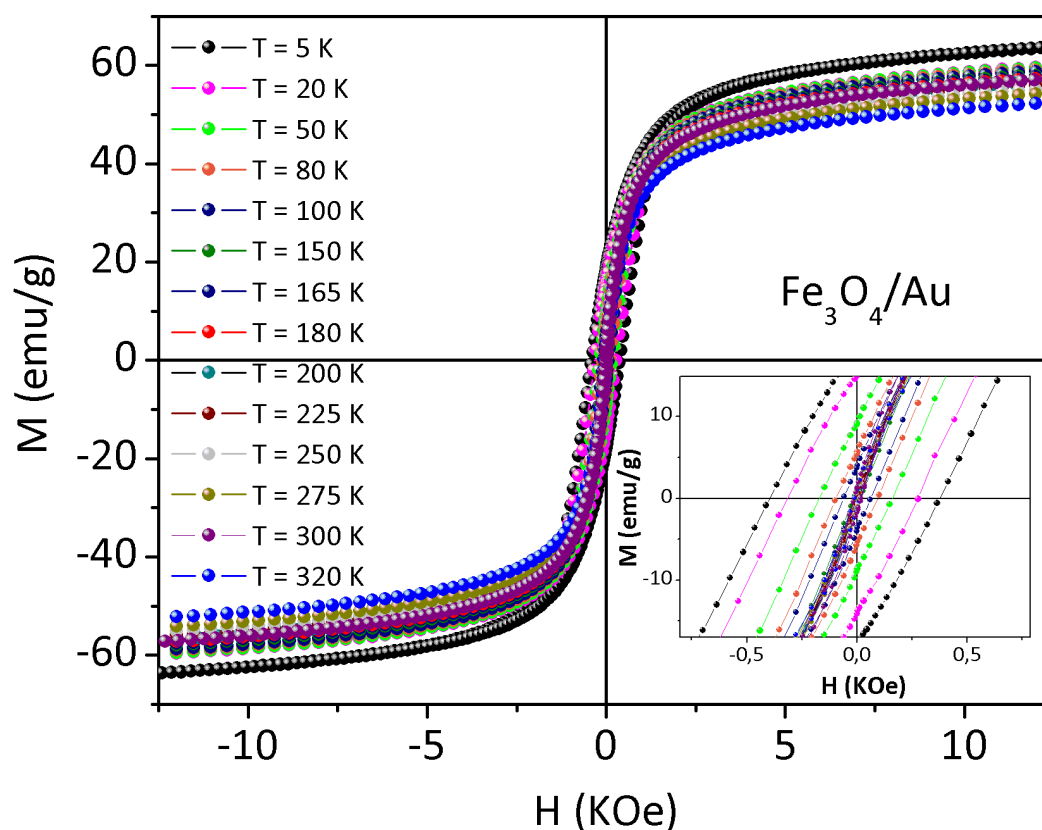


Figura 4.9: Curvas de  $M$  vs.  $H$  de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$  obtidas em diferentes temperaturas.

de partículas pequenas, quando o campo coercivo difere de zero indica que existem nanopartículas da distribuição que são suficientemente grandes para sofrer relaxação térmica e permanecem no estado bloqueado ou pode estar associado às interações partícula-partícula que retardam a relaxação térmica dos momentos magnéticos das partículas [61].

#### 4.4.2 Estimativa da magnetização de saturação ( $M_S$ )

Para estimar a magnetização de saturação a 300 K das curvas  $M$  vs.  $H$  foi usando a lei de aproximação à saturação usada amplamente para as análises das curvas de magnetização de materiais magnéticos policristalinos. Esta lei é expressa pela relação [62, 63, 37]:

$$M(H) = M_S \left[ 1 - \frac{b}{H^2} \right] + \chi_{hf} H \quad (4.1)$$

Onde  $M_S$  é a magnetização de saturação,  $\chi_{hf}$  a susceptibilidade de alto campo e  $b$  é uma constante que está relacionado com a anisotropia magnetocristalina, a qual é dada por  $b = (4K_{eff}^2)/(15M_S^2)$  para um sistema com simetria cúbica e  $K_{eff}$  é a constante de anisotropia efetiva.

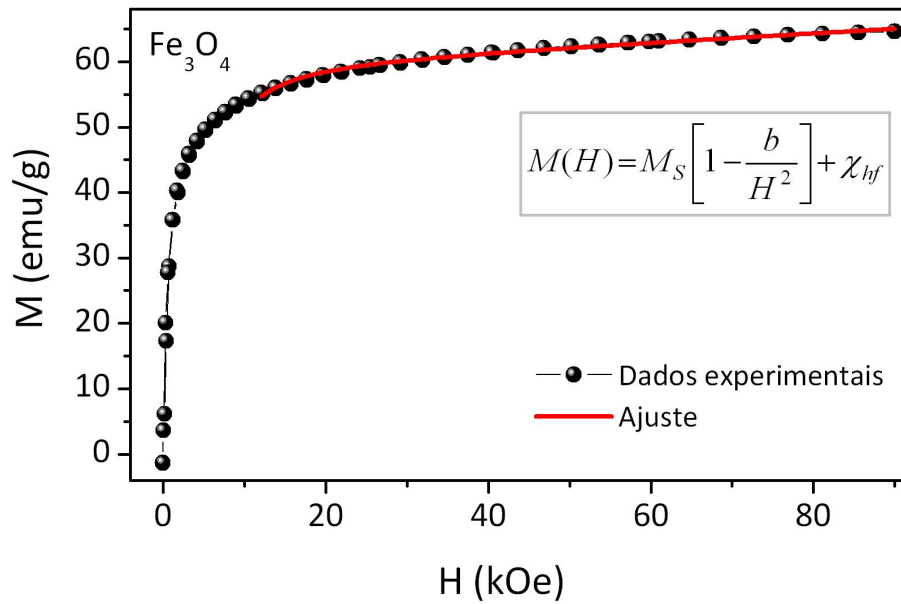


Figura 4.10: Ajuste da curva de magnetização em função do campo usando a lei de aproximação à saturação para a amostra de magnetita

Usando a lei de aproximação à saturação na eq.4.1 para ajustar os dados se obteve um  $M_S = 61$  emu/g,  $K_{eff} = 1.61 \times 10^5$  erg/cm<sup>3</sup> e  $\chi_{hf} \sim 10^{-6}$  emu/gOe para as nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, um exemplo do ajuste é mostrado na figura 4.10 para a magnetita. Este valor de magnetização de saturação é consistente com o valor relatado na literatura para nanopartículas de magnetita não revestidas de aproximadamente o mesmo tamanho médio ( $\sim 8$  nm) [57]. Para as nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Au os valores obtidos são  $M_S = 63$  emu/g,  $K_{eff} = 1.40 \times 10^5$  erg/cm<sup>3</sup> e  $\chi_{hf} \sim 10^{-6}$  emu/gOe. O aumento da magnetização de saturação sugere que o revestimento de ouro

nas nanopartículas ajuda a reduzir a contribuição das regiões magneticamente desordenadas, provavelmente localizadas na superfície da partícula. Efeitos semelhantes têm sido relatados para nanopartículas de magnetita cujas superfícies foram passivadas com complexos orgânicos e o aumento na magnetização de saturação foi atribuído ao aumento da qualidade cristalina como resultado da passivação [57]. Apesar do aumento, os valores da magnetização de saturação das nanopartículas de magnetita com e sem cobertura de ouro são significativamente menores quando comparados com o valor da magnetita bulk ( $M_S \sim 82 - 90$  emu/g). Esses valores menores da magnetização de saturação devem ser relacionados com os efeitos de superfície (tais como desordem magnética) [64, 65], oxidação da superfície [43] ou desordem estrutural provocada por o "spin canting"[65, 66]. O último termo, pode ser responsável pelo crescimento linear das curvas M vs. H observado na região de alto campo.

#### 4.4.3 Estimativa do tamanho magnético ( $D_M$ )

Como foram constatadas anteriormente, as curvas de magnetização obtidas em altas temperaturas se comportam superparamagneticamente (campo coercivo quase nulo). Com o objetivo de determinar a região magnética que proporciona esse comportamento superparamagnético se utilizou a curva M vs. H obtida a 300 K para determinar o tamanho magnético das partículas. Segundo a ref. [67], os tamanhos médios magnéticos são dados por:

$$D_{MAG} = \left[ \frac{18k_B T}{\pi} \frac{\chi_i}{\rho M_S^2} \right]^{1/3},$$

onde  $\chi_i = \left( \frac{dM}{dH} \right)_{H \rightarrow 0}$  é a susceptibilidade inicial do sistema,  $k_B$  ( $1.3806504 \times 10^{-23}$  J/K) é a constante de Boltzmann,  $M_S$  é a magnetização de saturação (calculada anteriormente),  $T$  é a temperatura de medida e  $\rho$  ( $5.18$  g/cm<sup>3</sup>) é a densidade mássico da magnetita [68, 69]. A susceptibilidade inicial calculada da curva M vs. H a 300 K foi de 0,0566 e 0,0780 emu/gOe como se observa na figura 4.11 o que proporciona um valor de  $D_{MAG} = 8.9$  nm e  $D_{MAG} = 9.6$  nm, para as nanopartículas de magnetita com e sem cobertura de ouro, respectivamente. Este

valor está em boa concordância com os valores médios de tamanho cristalino e físico obtidos por DRX e MET. Este resultado sugere fortemente que a susceptibilidade das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$  se comporta como entidades que interagem.

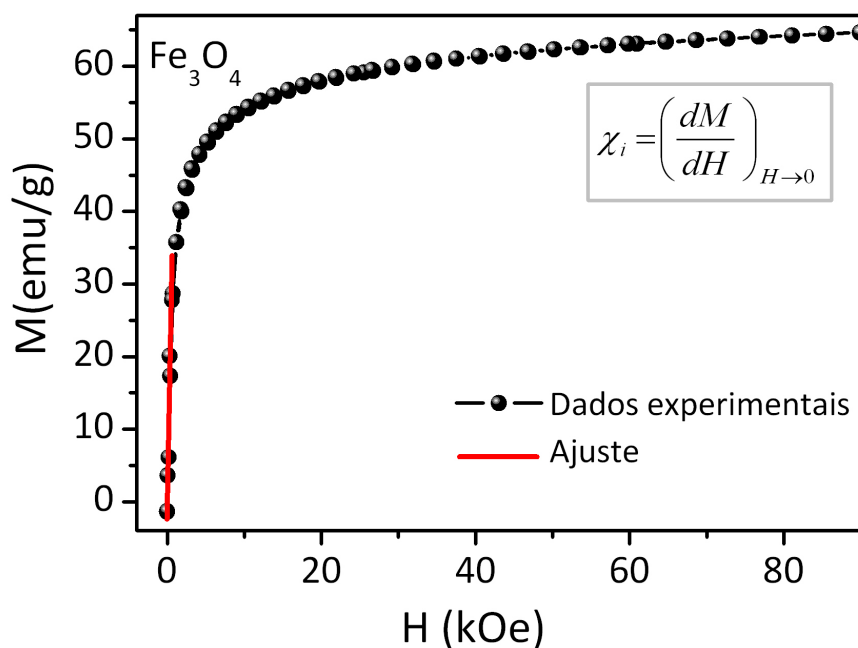


Figura 4.11: Ajuste da curva de magnetização em função do campo para estimar o tamanho magnético para a amostra de magnetita

#### 4.4.4 Análise do campo coercivo em função da temperatura

Valores do campo coercivo ( $H_C$ ) foram obtidos das curvas de histerese em diferentes temperaturas (T) para as nanopartículas  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ . O comportamento de  $H_C$  em função de T mostra um comportamento decrescente. Na figura 4.12 é mostrado o gráfico de  $H_C$  vs.  $T^{1/2}$  para ambas as amostras. Como pode ser observado na região de baixas temperaturas (T < 50 K), os dados apresentam um comportamento linear com  $T^{1/2}$ . Esta dependência linear pode ser explicada se consideramos o modelo simplificado. Neste modelo, a origem do campo coercivo está associada ao campo de anisotropia de um sistema de nanopartículas magnéticas monodomí-

nio não-interagentes e orientadas aleatoriamente. Neste caso, a dependência térmica do campo coercivo é expressa como [70, 71]:

$$H_C(T) = H_C(0) \left[ 1 - \left( \frac{T}{\langle T_B \rangle} \right)^{1/2} \right] \quad (4.2)$$

Onde  $H_C(0) = 2\alpha K_{eff}/M_S$  é o campo coercivo em  $T = 0$  K e  $\alpha = 0.48$ ,  $M_S$  é a magnetização de saturação e  $\langle T_B \rangle$  é o valor médio da temperatura de bloqueio [70, 40, 72]. Os dados de  $H_C(T)$  para  $T < 50$  K podem ser bem ajustados usando esta eq.4.2. Este resultado sugere que o processo de reversão da magnetização das partículas acontece de forma coerente, onde as interações entre as partículas são desprezíveis.

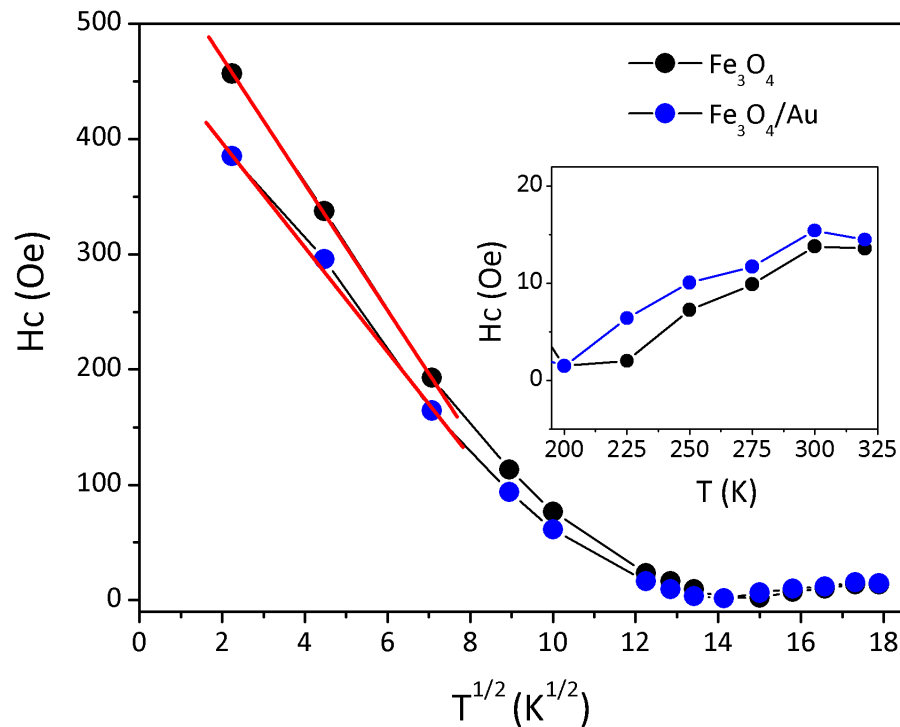


Figura 4.12: Variação do campo coercitivo ( $H_C$ ) em função de  $T^{1/2}$ . Na figura inserida se mostra a dependência de  $H_C$  com  $T$ .

Usando a eq.4.2 o valor  $H_C(0)$  obtido do ajuste é de 371 e 401 Oe para as nanopartículas de  $Fe_3O_4$  e  $Fe_3O_4/Au$ , respectivamente. O ajuste também proporcionou valores médios da  $T_B$  de 42

e 44 K para as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ , respectivamente. Acima de 50 K, a dependência do campo coercitivo com a temperatura mostra um mínimo em  $T \sim 200$  K. Acima de 200 K, observa-se um incremento do campo coercivo como é mostrado no gráfico inserido da figura 4.10. Este comportamento inesperado foi também observado em outros sistemas como  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e foi associado com uma mudança no modo de rotação do momento magnético das nanopartículas de um modo coerente para incoerente [71].

Conhecendo  $H_C(0)$  e usando o valor de  $M_S = 68$  emu/g obtido da curva M vs. H a  $T = 5$  K para as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se obtém o valor de  $K_{eff} = 1.36 \times 10^5$  erg/cm<sup>3</sup>. Este valor, obtido assumindo uma anisotropia uniaxial, é próximo do valor obtido na análise da curva de M vs. H para obter a magnetização de saturação. Para o caso das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$  se obtém uma constante de anisotropia efetiva de  $1.53 \times 10^5$  erg/cm<sup>3</sup>. Estes valores são próximos dos valores esperados para a magnetita "bulk" e sugerem que o campo coercivo e a sua dependência térmica na região superparamagnética são pouco perturbados pela ocorrência de interações entre as nanopartículas. Podemos usar estes valores de  $K_{eff}$  para estimar a contribuição de anisotropia de superfície. Sabe-se que a constante de anisotropia magnética efetiva para uma partícula esférica de diâmetro  $D$  segue a relação:  $K_{eff} = K_V + \frac{6}{D}K_S$ , onde  $K_V$  é a constante de anisotropia volumétrica, válida para o sistema "bulk" e  $K_S$  é a constante de anisotropia superficial [32]. Valores da constante de anisotropia da magnetita "bulk" (termo de primeira ordem) reportados na literatura se encontram na faixa entre  $1.1 - 1.35 \times 10^5$  erg/cm<sup>3</sup> [32]. Os valores de  $K_{eff}$  obtidos da dependência térmica do campo coercivo são dessa ordem, o que sugere que contribuições associadas à superfície através da constante de anisotropia superficial,  $K_S$ , são desprezíveis nas amostras estudadas neste trabalho. Os valores obtidos para  $K_S$  são  $0.015 \times 10^{-2}$  e  $0.258 \times 10^{-2}$  erg/cm<sup>2</sup> para as nanopartículas de magnetita antes e depois do recobrimento com ouro, respectivamente.

#### 4.4.5 Dependência térmica da susceptibilidade magnética DC

Na figura 4.13 são mostradas curvas da magnetização zero-field-cooled (ZFC) em função da temperatura para as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  obtidas em diferentes campos magnéticos 20, 50, 200 e 400 Oe. Como pode observar-se, para o campo de 20 Oe, a curva mostra crescente com a temperatura. À medida que se aumenta a intensidade do campo um ombro começa a surgir na região de 150-200 K. Este ombro se transforma num máximo, cuja posição se desloca para temperaturas inferiores para campos altos. Similar comportamento foi observado para as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$  (figura 4.14).

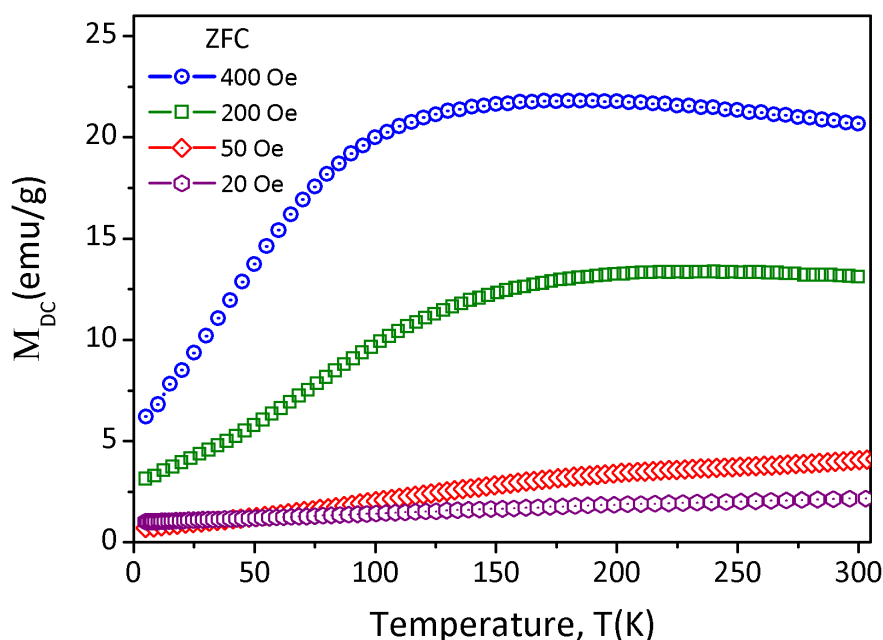


Figura 4.13: Curva ZFC obtidas em diferentes campos magnéticos para as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

De modo geral, esse máximo observado nas curvas ZFC é comumente associado com a relaxação térmica dos momentos magnéticos das partículas, cujo tamanho não é único e segue uma distribuição log-normal. A posição do máximo observado na curva ZFC está relacionando com o valor médio da temperatura de bloqueio ( $T_B$ ), das nanopartículas. Fenomenologicamente, pode interpretar-se que para temperaturas abaixo de  $T_B$ , a energia de anisotropia magnetocristalina

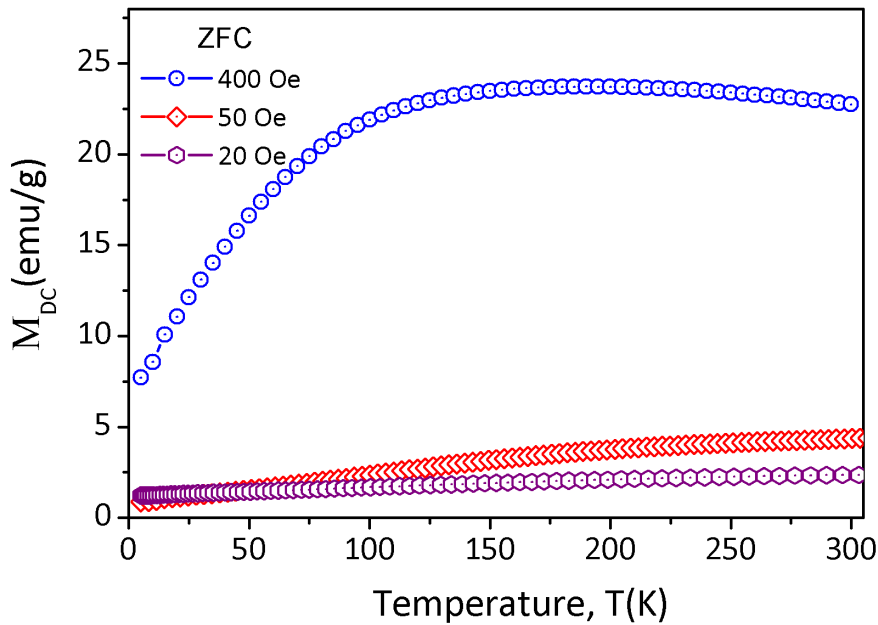


Figura 4.14: Curva ZFC obtidas em diferentes campos magnéticos para as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ .

( $E_a = K_{eff}V$ ), onde  $K_{eff}$  é a constante efetiva da anisotropia magnetocristalina e  $V$  o volume da nanopartícula, é bem maior que a energia térmica ( $k_B T$ ). Neste caso, os momentos magnéticos das partículas se encontram bloqueados nos seus eixos de magnetização fácil. Para temperaturas acima da  $T_B$ , a energia térmica é suficientemente grande para deliberar os momentos magnéticos orientados na direção do eixo fácil e deixá-los no estado superparamagnético (livre para se orientar isotropicamente). Aparentemente, para campos menores a 200 Oe, a energia magnética parece não ser suficiente para observar-se esse efeito.

Na Figura 4.15 mostram-se as curvas zero-field-cooled (ZFC) e field-cooled (FC) das nanopartículas  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$  obtidas a  $H = 400$  Oe. Como pode ser inferido na curva ZFC, não existem evidências da ocorrência da transição de Verwey no intervalo de temperaturas de 5 a 300 K para ambas as amostras. Também, para as duas amostras observa-se um comportamento irreversível entre as curvas ZFC e FC abaixo de  $T_{irr} \sim 280$  K. As curvas ZFC neste campo aplicado mostram um máximo em  $T_m = (179 \pm 3)$  K e  $T_m = (189 \pm 3)$  K para as nanopartículas  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e



$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ , respectivamente. Estas são características claras de que o comportamento magnético das partículas é descrito como superparamagnético. Neste caso, o máximo da curva ZFC ( $T_m$ ) está relacionado como valor médio da temperatura de bloqueio ( $\langle T_B \rangle$ ). Considerando-se um sistema hipotético de partículas monodispersas, a relação entre estas duas temperaturas é dado por:  $T_m = \beta \langle T_B \rangle$ , onde  $\beta$  é um parâmetro cujo valor é da ordem de 1.4 - 1.6 [68]. Utilizando  $\beta = 1.5$  pode obter-se  $\langle T_B \rangle = (119 \pm 3)$  K e  $\langle T_B \rangle = (126 \pm 3)$  K para as nanopartículas  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ , respectivamente.

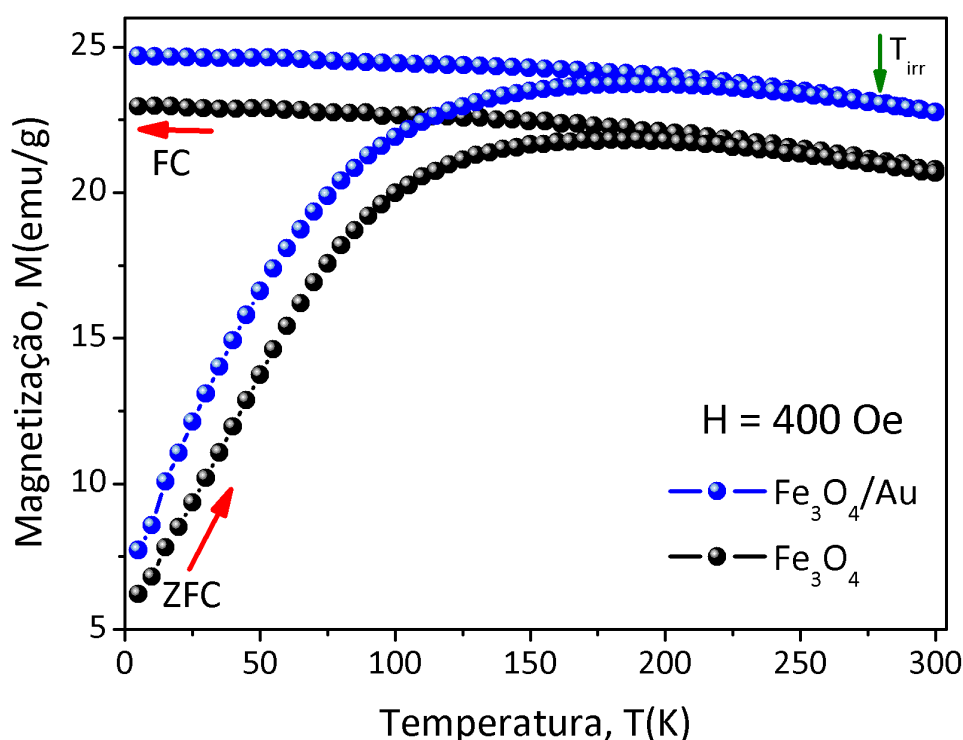


Figura 4.15: Curvas ZFC e FC em função da temperatura obtidas em campo magnético 400 Oe para nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ .

Podemos estimar a  $T_B$  para um sistema perfeitamente superparamagnético. Neste caso, pode usar-se a seguinte relação:  $T_B = \frac{K_{eff}V}{25k_B}$ , onde  $K_{eff}$  é a constante de anisotropia efetiva,  $V$  volume da partícula e assumindo como uma janela de tempo de  $\tau = 100$  s (comumente usado para medidas magnéticas DC). Usando os valores determinados para  $K_{eff}$  e o volume usando o

diâmetro calculado por MET, se obtém um  $T_B^{SP} = 17$  e  $14$  K, para as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ , respectivamente. Estas temperaturas de bloqueio diferem em um fator de  $\sim 10$  das temperaturas que foram obtidas das curvas de ZFC para os dois sistemas. Isto pode ser explicado se assumirmos que a temperatura obtida da curva ZFC é dada por:  $T_B^{ZFC} = T_B^{SP} + T^1$ , onde  $T_B^{SP}$  é a temperatura de bloqueio do sistema com comportamento superparamagnético perfeito e  $T^1$  é a temperatura que quantifica as interações das partículas. Uma estimativa destas temperaturas proporciona valores de  $T^1 = 102$  K e  $112$  K para as nanopartículas de magnetita sem e com cobertura de ouro. Devemos mencionar que esta estimativa das interações usando o máximo da curva ZFC é grosseira, já que se sabe que a posição do máximo depende fortemente do campo aplicado para obter a curva ZFC. Uma análise mais detalhada das interações entre as partículas será apresentada mais adiante neste trabalho.

#### 4.4.6 Ajuste da curva de magnetização em função do campo a 300 K

A partir dos laços de histerese obtidos acima da temperatura de bloqueio; ou seja, no estado superparamagnético é possível obter informações sobre a distribuição dos momentos magnéticos nas nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ . Assumindo que a curva  $M$  vs.  $H$  obtida a  $300$  K descreve um sistema de partículas monodomínio que se encontram no estado superparamagnético, usando as eqs.1.36 e 1.37 pode-se estimar a mediana dos momentos magnéticos ( $\mu_0$ ) e a polidispersão ( $\sigma_M$ ) a partir do ajuste.

O resultado obtido do ajuste é mostrado na figura 4.16 para as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ . Os parâmetros obtidos do ajuste para as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$  são:  $\mu_0 = 1775 \mu_B$ ,  $\sigma_M = 1.34$  e  $\mu_0 = 3101 \mu_B$ ,  $\sigma_M = 1.18$ , para as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ , respectivamente. A partir destes valores ajustados pode-se calcular o momento magnético médio ( $\langle \mu \rangle = \mu_0 \exp(\sigma^2/2)$ ) das partículas, o que proporciona  $\langle \mu \rangle = 4356 \mu_B$  e  $6222 \mu_B$  para as nanopartículas sem e com cobertura de ouro, respectivamente. Uma estimativa do diâmetro médio pode ser obtida assumindo que  $\langle \mu \rangle = M_S \langle V \rangle = M_S \pi \langle D \rangle^3 / 6$ , onde  $M_S$  é a magnetização

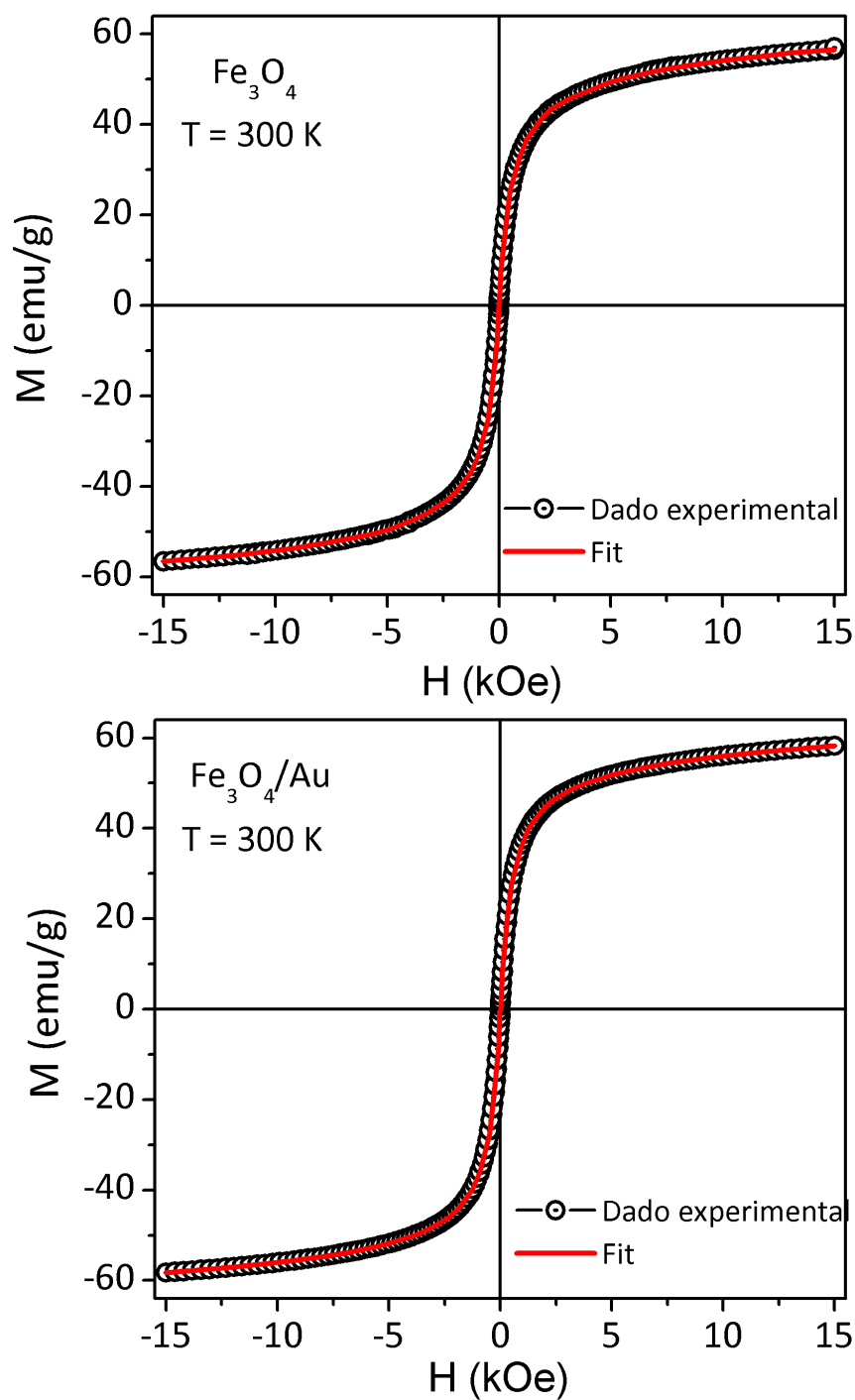


Figura 4.16: Ajuste da curva de  $M$  vs.  $H$  obtidas a  $T = 300$  K usando as eqs. e para as nanopartículas  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ .

de saturação obtida anteriormente (61 emu/g e 63 emu/g para as nanopartículas de sem e com recobrimento de ouro, respectivamente). Isto proporciona o valores de  $\langle D \rangle = 6.3$  e  $\langle D \rangle = 7.0$  nm, para as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ , respectivamente. Estes valores dos diâmetros são menores que os valores obtidos por DRX e MET e do diâmetro magnético estimado da susceptibilidade inicial para ambas as amostras.

#### 4.4.7 Simulação das curvas ZFC e FC em função da temperatura

Para conhecer melhor as propriedades magnéticas das nanopartículas aqui estudadas, simulamos as curvas ZFC e FC em função de T, usando o modelo de partículas não-interagentes com as eqs.1.43 e 1.44. Neste cálculo foram usados os dados obtidos do ajuste da curva M vs. H a  $T = 300$  K da seção anterior e os valores de  $K_{eff}$  obtidos anteriormente. Na figura 4.17 se mostra as curvas ZFC e FC simuladas para as nanopartículas  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ . Como pode ser observado, o máximo das curvas ZFC se encontram em 21 e 17 K para as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ , respectivamente. Estes valores são bem menores que os obtidos experimentalmente, se assumimos que o máximo é proporcional à temperatura de bloqueio médio do sistema de partículas. Uma característica das curvas simuladas é que as curvas ZFC e FC de ambas as amostras mostram irreversibilidades a altas temperaturas. No caso da nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ , a  $T_{irr}$  é consistente com os dados experimentais, já para as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a irreversibilidade das curvas ZFC e FC calculadas se iniciam em temperaturas acima de 300 K, diferente do observado experimentalmente.

#### 4.4.8 Regime superparamagnético interagente

De modo geral, as propriedades magnéticas dos sistemas em estudo foram razoavelmente descritas considerando os sistemas compostos por partículas cujas interações não tinham uma influência marcante nas propriedades. No entanto, as divergências surgem ao determinar as temperaturas de bloqueio da dependência térmica das curvas ZFC. Lembremos que as nanopartículas

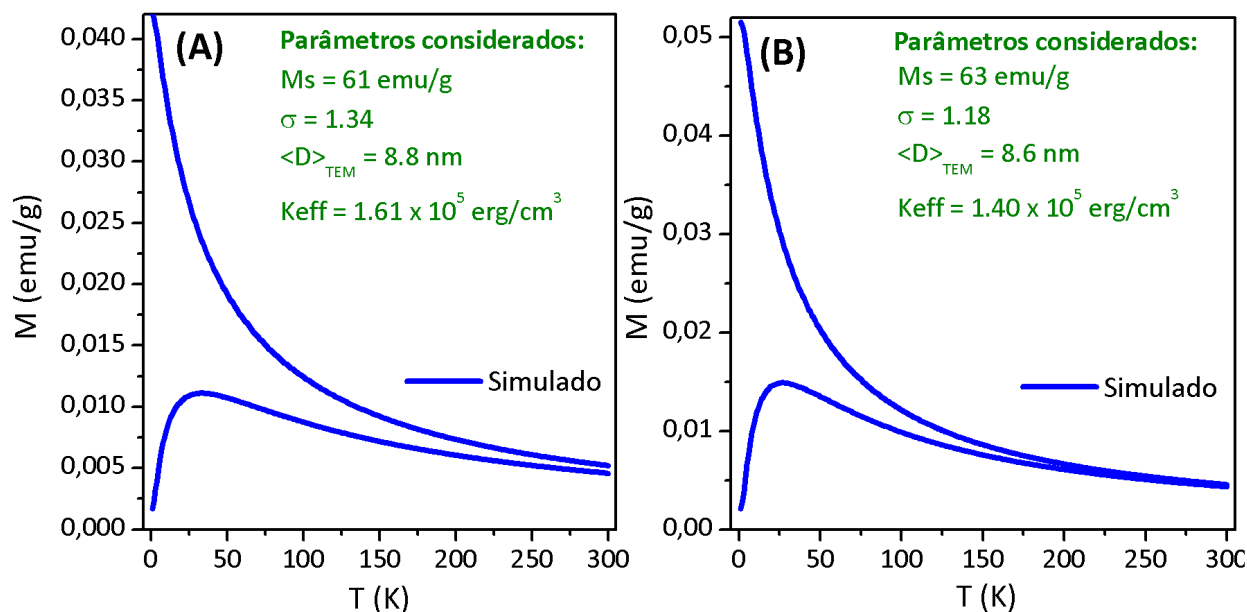


Figura 4.17: Simulação das curvas ZFC e FC em função da temperatura das nanopartículas  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ .

estudadas, principalmente as nanopartículas sem cobertura de ouro, são sistemas nos quais as partículas estão em contato físico entre si. Ou seja, temos sistemas cuja interação entre partículas não pode ser desprezada. Como mencionado anteriormente, estas interações são importante e devem ser consideradas na descrição das propriedades magnéticas das nanopartículas.

Na região de temperaturas acima da temperatura de bloqueio obtida experimentalmente ( $T > 200 \text{ K}$ ) espera-se que  $M/M_S$  siga um comportamento de "scaling" ao ser colocado em um gráfico em função de  $M_S(H/T)$ , similar ao esperado num sistema paramagnético ideal de spins atômicos. Ou seja, teremos um sistema superparamagnético ideal. Nas figuras 4.18 e 4.19 são mostrados estes gráficos. Como se pode observar, não existe um "scaling" para ambas as amostras. Isto é uma forte evidencia de que o sistema se encontra no estado superparamagnético regido pelas interações entre as partículas e que são necessárias temperaturas maiores para que o sistema mostre realmente um comportamento superparamagnético propriamente dito. Isso significa que logo acima de  $200 \text{ K}$ , o sistema se encontra num regime de superparamagnetismo interagente.

Nas figuras 4.18 e 4.19, se mostram também os gráficos de "scaling" de  $M/M_S$  vs.  $H/M_S$ . Como pode ser observado, os dados experimentais para  $T > 200$  K mostram um bom "scaling" em ambas as amostras. Isto sugere que as interações são de natureza dipolar [35], como descrito no capítulo 1. Como pode inferir se do gráfico de  $M/M_S$  vs.  $M_S(H/T)$  a magnetização mostra uma tendência a crescer ao aumentar a temperatura. Esta tendência é avaliada ao determinar os momentos magnéticos aparentes ajustando as curvas  $M$  vs.  $H$  nas diferentes temperaturas usando a equação de Langevin.

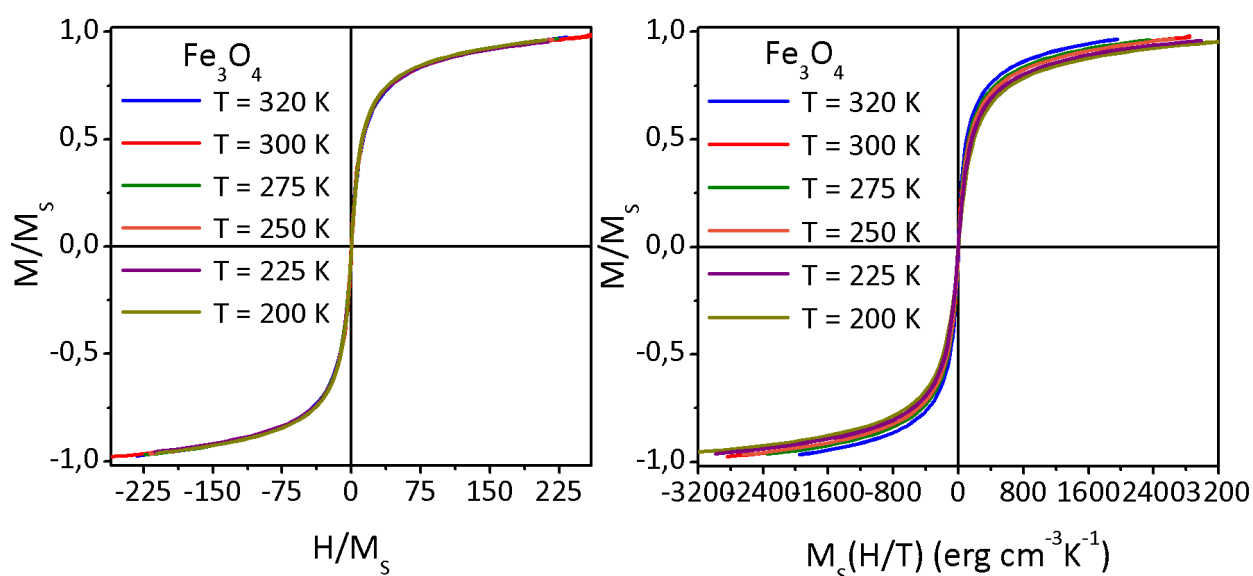


Figura 4.18: Gráficos de  $M/M_S$  vs.  $H/M_S$  e  $M/M_S$  vs.  $M_S(H/T)$  na região suposto superparamagnética das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Nos gráficos da figura 4.20 são mostrados os momentos magnéticos aparentes ( $\mu_a$ ) da partícula em função da temperatura. Como se pode inferir, estes momentos seguem um comportamento aproximadamente linear em concordância com o esperado para um sistema superparamagnético regido por interações dipolares, no qual  $\mu_a$  cresce com a temperatura ( $\mu_a \simeq \frac{k_B T}{\alpha M_S}$ ).

O efeito das interações na curva  $M$  vs.  $H$  é mostrado claramente na figura 4.21. Nessa figura, mostra-se a curva simulada com a função de Langevin considerando o valor do momento

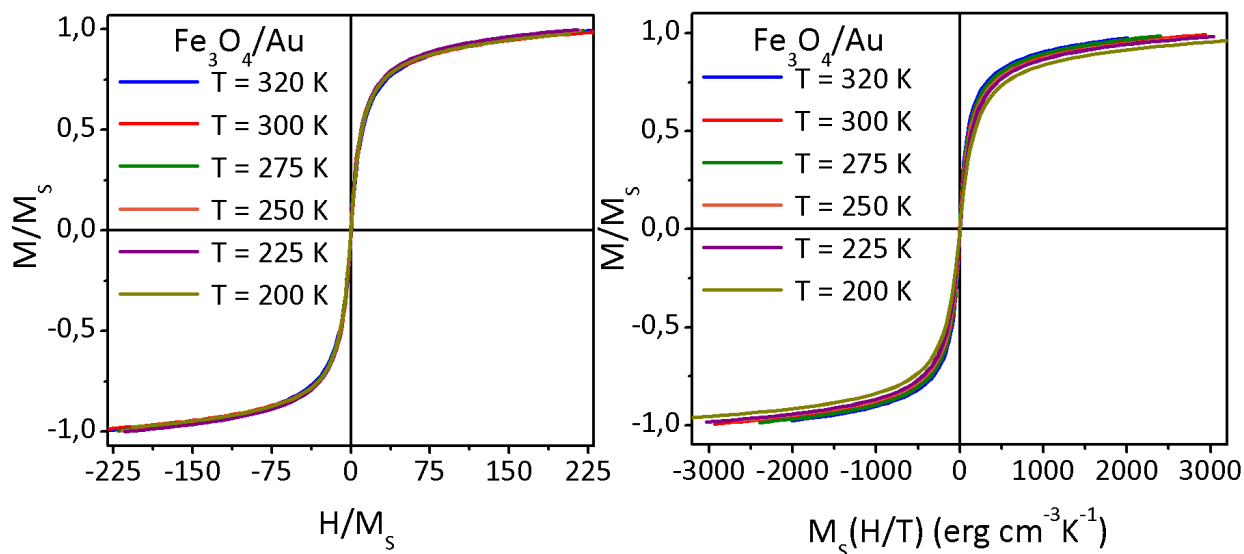


Figura 4.19: Gráficos de  $M/M_S$  vs.  $H/M_S$  e  $M/M_S$  vs.  $M_S(H/T)$  na região suposto superparamagnética das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ .

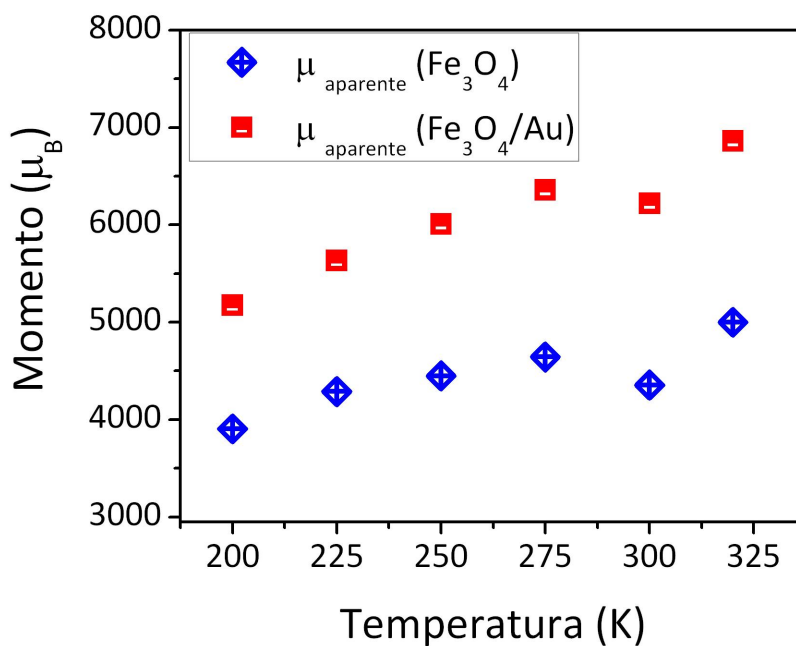


Figura 4.20: Comportamento dos momentos magnéticos aparentes em função da temperatura para as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ .

magnético real, obtido a partir do tamanho médio obtido de MET ( $\mu_0 = 10563\mu_B$  e  $\mu_0 = 10635\mu_B$ , para as nanopartículas com e sem cobertura de ouro, respectivamente). Podemos observar claramente que o efeito das interações é diminuir a resposta magnética do sistema; ou seja, a derivada de  $M/dH$  fica mais lenta comparada à das partículas não-interagentes.

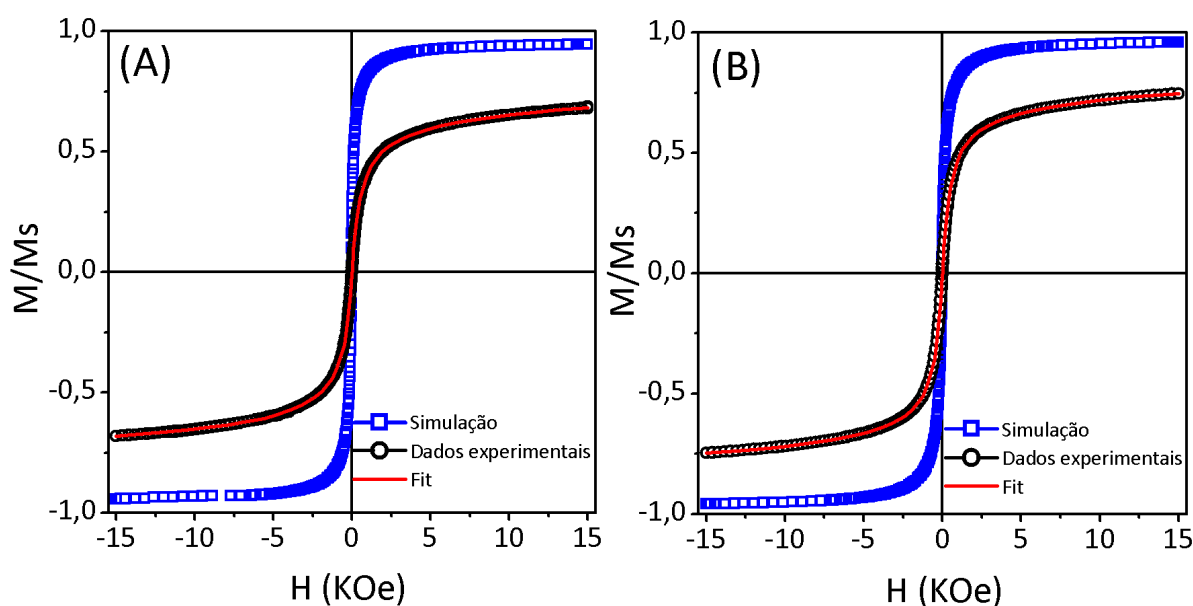


Figura 4.21: Curvas de  $M$  vs.  $H$  obtidas a  $T = 300$  K, onde os círculos vazios representam os dados experimentais para as nanopartículas de (A)  $Fe_3O_4$  e (B)  $Fe_3O_4/Au$ . A curva simulada com o momento real é mostrada com quadrados em cor azul e o ajuste dos dados experimentais usando a função de Langevin com interações (cor vermelho).

Uma estimativa das interações dipolares pode ser obtida da curva de maior temperatura ( $T = 300$  K). Ao consideram-se as interações dipolares como uma modificação no argumento da função de Langevin; ou seja, adicionando um parâmetro térmico,  $T^*$ . Ao ajustar os dados experimentais obtemos um  $T^* = 1490$  K para as nanopartículas de  $Fe_3O_4$  enquanto que para as nanopartículas de  $Fe_3O_4/Au$ , um  $T^* = 728$  K. Os valores de  $T^*$  são bem maiores que as temperaturas de bloqueio obtidas das curvas ZFC para ambas as amostras indicando que os sistemas estudados neste trabalho se encontram num regime intermediário entre o regime de bloqueio tér-



mico e superparamagnético, o qual foi chamado de regime superparamagnético interagente. Por outro lado, o maior valor de  $T^*$  para as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  em comparação do obtido para as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ , pode ser interpretado como uma redução da intensidade destas interações associado à presença de ouro na superfície das partículas.

#### 4.4.9 Propriedades dinâmicas: medidas da susceptibilidade AC

A fim de entender a natureza das interações que ocorrem nos sistemas estudados foram feitas medidas de susceptibilidade AC. Na figura 4.22 e 4.23 são mostradas as dependências térmicas das componentes real  $\chi'(T)$  e imaginária  $\chi''(T)$  da susceptibilidade AC, variando a frequência do campo alternado ( $h_{ac}=10$  Oe) na faixa de 13-9333 Hz para as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ , respectivamente. Para as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , as curvas  $\chi'$  vs. T mostram dois picos bem definidos: um pico localizado na região abaixo de 60 K e outro acima de 150 K. O pico de baixas temperaturas é inesperado, já que não existem reportes na literatura sobre a ocorrência deste em nanopartículas de magnetita. Devido a que a posição deste pico não mostra uma clara dependência com a frequência, este pico foi associado à resposta de spins localizados na superfície das nanopartículas, que devido à provável desordem estrutural e à interação com outros spins superficiais da mesma partícula ou de vizinhas próximas podem mostrar um comportamento vidro de spin. Por outro lado, a forma do pico de altas temperaturas fica mais arredondada e a sua posição tende a deslocar-se para temperaturas maiores à medida que a frequência é aumentada. O comportamento deste máximo é próprio de nanopartículas monodomínio, cujos momentos magnéticos sofrem relaxação térmica. Curvas similares foram obtidas para as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ , com a diferença de que o pico de baixas temperaturas fica menos evidente nas curvas  $\chi'$  vs. T como mostrado na Figura 4.23. Isto confirma a ocorrência de frustrações magnéticas na superfície das partículas, já que como determinado anteriormente, a presença de ouro na superfície recupera parte da desordem existente nas nanopartículas sem recobrimento.

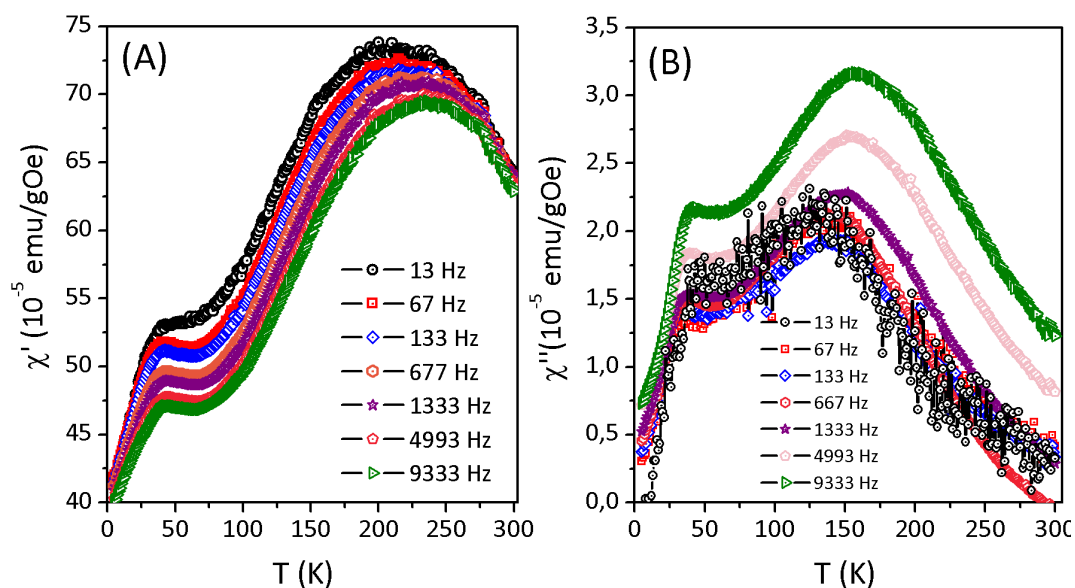


Figura 4.22: Medidas da susceptibilidade AC obtidas com um campo DC de 400 Oe para as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (A) parte real e (B) parte imaginária.

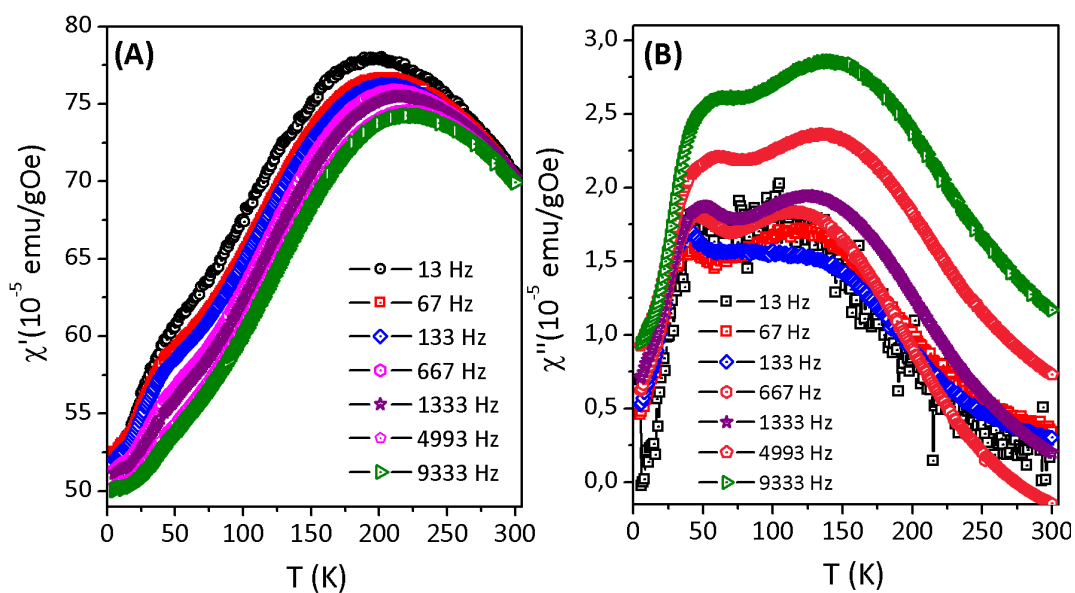


Figura 4.23: Medidas da susceptibilidade AC obtidas com um campo DC de 400 Oe para as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$  (A) parte real e (B) parte imaginária.

A dependência da posição do máximo na frequência de excitação pode ser modelada utilizando a lei de Néel-Arrhenius, dada por:

$$\tau = \tau_0 \exp \left[ \frac{E_a}{k_B T} \right]$$

Quando  $\tau = 1/\omega$ , (o tempo de medida), T é a posição do máximo em altas temperaturas ( $T_{max}$ ) da curva  $\chi'$  vs. T e representa a temperatura de bloqueio do sistema,  $\tau_0$  é um tempo característico e  $E_a$  é a barreira de energia. Ordenando convenientemente temos que:

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{E_a}{k_B} \frac{1}{T}$$

O gráfico de  $\ln \tau$  vs.  $1/T_{max}$  mostra um comportamento linear como pode observar-se na figura 4.24. O ajuste linear proporciona os valores:  $\tau_0 = 1.40 \times 10^{-23}$  s e  $E_a/k_B = 15637$  K, para as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\tau_0 = 3.69 \times 10^{-28}$  s e  $E_a/k_B = 12235$  K para as nanopartículas  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ . Os valores sem significado físico de  $\tau_0$  obtido para as duas amostras, sugerem que é necessário considerar as interações entre partículas para descrever os sistemas.

Neste caso, a relação de Néel-Arrhenius deve ser substituída por algum modelo que considera a interação entre as partículas. A lei de Vogel-Fulcher leva em consideração essas interações e é dada por:

$$\tau = \exp \left[ \frac{E_a}{k_B (T'_{max} - T_0)} \right]$$

Com o objetivo de linearizar esta relação podemos expressá-la como:

$$T'_{max} \ln \left[ \frac{\tau}{\tau_0} \right] = \frac{E_a}{k_B} + T_0 \ln \left[ \frac{\tau}{\tau_0} \right]$$

Onde  $T_0$  é um parâmetro que representa às interações que ocorrem entre as partículas. O gráfico de  $T'_{max} \ln \left[ \frac{\tau}{\tau_0} \right]$  vs.  $\ln \left[ \frac{\tau}{\tau_0} \right]$ , onde  $\tau = 1/\omega$  e assumindo-se que  $\tau_0 = 10^{-9}$  s (valor comum

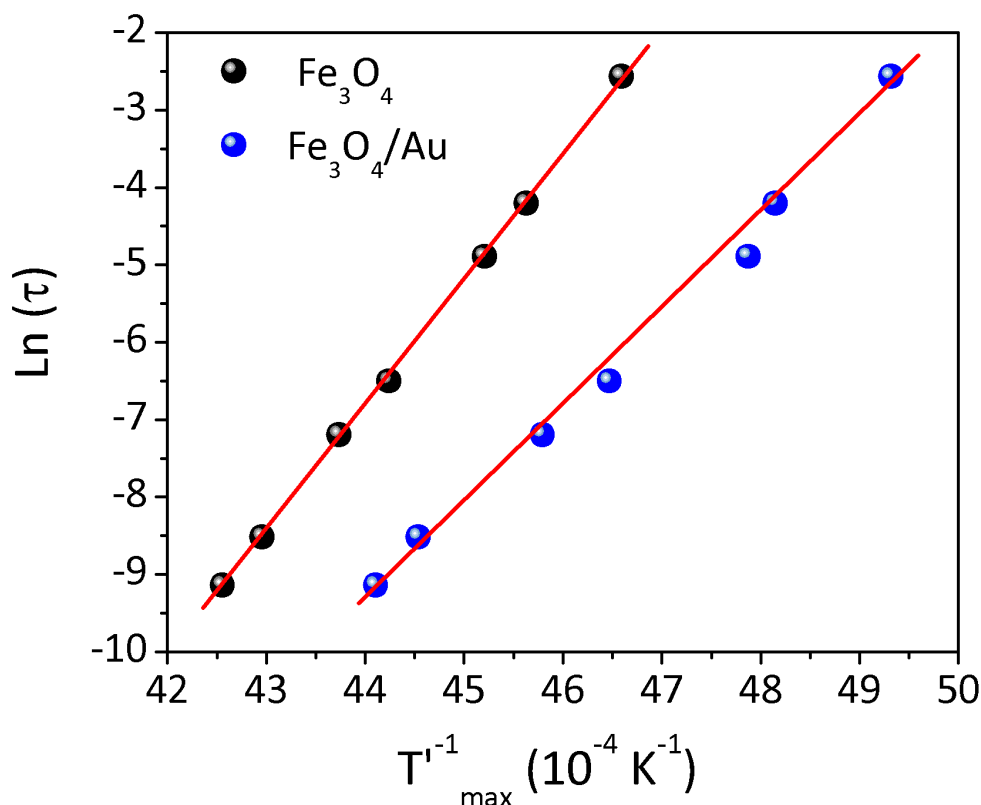


Figura 4.24: Dependência linear de  $\ln(\tau)$  vs.  $1/T$  são obtidos da parte  $\psi'(T)$  da susceptibilidade magnética para amostra  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ , seguindo a lei de Néel-Arrhenius.

usado na literatura para sistemas superparamagnéticos) mostra um comportamento linear como mostrado na figura 4.25. O ajuste linear dos pontos experimentais proporciona valores de  $T_0=179$  K e  $E_a/k_B=661$  K para as nanopartículas  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e valores de  $T_0=159$  K e  $E_a/k_B=787$  K para as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ .

Os valores obtidos de  $E_a/k_B$  podem ser usados para estimar a constante de anisotropia efetiva, já que  $E_a = k_{eff}V$ . Usando o diâmetro médio obtido por MET e considerando as nanopartículas com simetria esférica ( $V = \pi D^3/6$ ), obtém-se  $K_{eff}=2.6 \times 10^5$  erg/cm<sup>3</sup> e  $3.3 \times 10^5$  erg/cm<sup>3</sup> para as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ , respectivamente. Estes valores são da ordem de grandeza dos valores obtidos das medidas magnéticas DC.

O comportamento de superparamagnetismo interagente determinado pode ser corroborado se

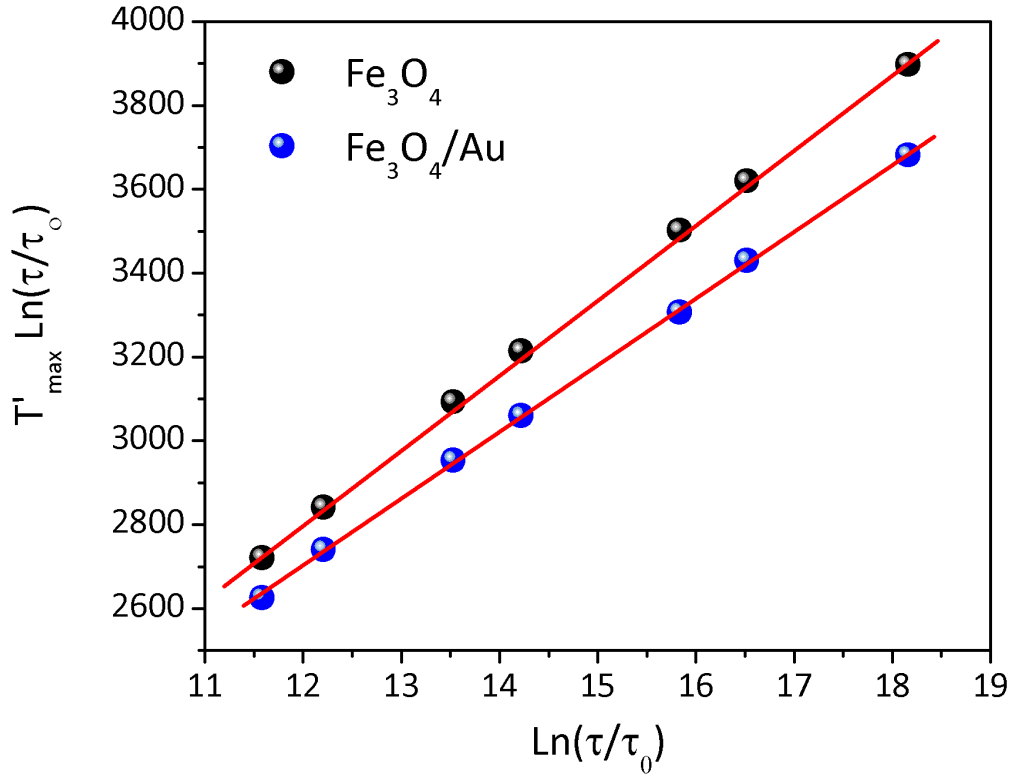


Figura 4.25: Gráfico de  $T'_{max} \ln[\frac{\tau}{\tau_0}]$  vs.  $\ln[\frac{\tau}{\tau_0}]$  para a amostra  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$

consideramos o parâmetro empírico  $\Phi$  dado por:

$$\Phi = \frac{\Delta T_f}{T_f \Delta \log_{10}(\omega)}$$

Onde  $\Delta T_f$  é a diferença entre as temperaturas de congelamento correspondente à variação  $\Delta \log_{10}(\omega)$ . Os resultados experimentais proporcionam  $\Phi = 0.035 - 0.036$  para as nanopartículas  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ , respectivamente. Sabe-se que valores  $\Phi > 0.1$  são comuns para sistemas de nanopartículas não interagem. Valores de  $\Phi = 0.03 - 0.1$  são reportados para nanopartículas que interagem e  $\Phi < 0.03$  para sistema spin-glass [66]. Os valores encontrados de  $\Phi$  para os dois sistemas de partículas confirmam que as amostras estudadas neste trabalho devem ser descritas como sistemas de nanopartículas interagentes. Devido ao fato de que nas nanopartículas

recobertas com ouro deveria ter uma diminuição nas interações magnéticas pode-se deduzir que o recobrimento não foi total sobre as partículas de magnetita.

## Capítulo 5

### Conclusões

Através da análise dos dados de raios X, foi determinada a formação da fase da magnetita em nanopartículas preparadas pelo método de co-precipitação. A presença de ouro não modifica a fase cristalina. Os tamanhos dos cristalitos estimados da análise dos difratogramas foram de  $(7.4 \pm 0.2)$  e  $(8.2 \pm 0.2)$  nm para as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ , respectivamente. Através das imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram determinados os tamanhos físicos médios de 8.8 e 8.6 nm para as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ , respectivamente. Estes valores estão de acordo com o tamanho do cristalito estimado para as nanopartículas recobertas com ouro e sugere que o recobrimento ajuda com a recristalização das regiões desordenadas, provavelmente localizadas na superfície das partículas.

Espectros Mössbauer à temperatura ambiente das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$  mostram evidências de relaxação térmica dos momentos magnéticos mediada por interações partícula-partícula. No entanto, espectros Mössbauer obtidos a 77 K são bem modelados com quatro sextetos, os que foram atribuídos a íons de  $\text{Fe}^{3+}$  tetraédricos e octaédricos e  $\text{Fe}^{2+}$  ocupando sítios octaédricos. A presença de ouro na superfície de partículas não modifica notoriamente o espectro Mössbauer da amostra sem cobertura de ouro, mas os resultados mostram evidências de recristalização em concordância com os resultados obtidos na análise estrutural.

As curvas de histerese obtidas a 300 K apresentam um campo coercitivo quase nulo o que

sugere que as amostras mostram um comportamento superparamagnético em altas temperaturas. Usando a lei de aproximação à saturação foram estimados valores da magnetização de saturação cujos valores são menores que os esperados para a magnetita "bulk", o que sugere a ocorrência de efeitos superficiais que reduzem o valor de saturação. Uma estimativa da constante de anisotropia proporciona um valor de  $1.61 \pm 10^5$  erg/cm<sup>3</sup> e  $1.40 \pm 10^5$  erg/cm<sup>3</sup> para as nanopartículas Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Au, respectivamente. Estes valores são comparáveis aos reportados na literatura. A estimativa do diâmetro magnético a partir da susceptibilidade inicial proporcionou diâmetros magnéticos de 8.9 e 9.6 nm, para as nanopartículas Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Au, respectivamente. Este resultado sugere que as interações entre as partículas não influenciam notoriamente a susceptibilidade inicial. Pouca influência das interações, também foi determinada no campo coercivo, cuja dependência com a temperatura na região de baixas temperaturas é bem descrito por um sistema interagente de partículas orientadas aleatoriamente.

Medidas de magnetização em função da temperatura nos modos ZFC e FC para as nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Au mostram evidências de um comportamento superparamagnético. As temperaturas de bloqueio obtidas do máximo da curva ZFC vs. T, são bem maiores que as esperadas para um sistema superparamagnético ideal. Isto foi associado à influência das interações entre partículas, que retardam o bloqueio térmico das partículas em baixos campos, aumentando o valor da temperatura de bloqueio do sistema.

O "scaling" obtido nas curvas de  $M/M_S$  vs.  $H/M_S$ , em temperaturas acima das temperaturas de bloqueio das amostras confirma a ocorrência de interações de natureza dipolar, no qual o momento magnético aparente, obtido do ajuste da curva M vs. H com a função de Langevin, mostra um comportamento crescente com a temperatura para ambas as amostras. A estimativa da temperatura que representa as interações sugere que acima de 200 K, os sistemas estudados se encontram num regime de superparamagnetismo interagente e que são necessárias temperaturas bem maiores ( $T > T^*$ ) para que os sistemas mostrem o comportamento superparamagnético convencional.

Medidas de susceptibilidade AC variando a temperatura e frequência do campo alternado,



mostram evidências de relaxação térmica dos momentos magnéticos em temperaturas acima de 150 K. A dependência do máximo da curva  $\chi'$  vs. T com a frequência, é bem descrito pela lei de Vogel-Fulcher que considera a ocorrência de interações entre os momentos magnéticos das partículas e confirmam os resultados obtidos por medidas de magnetização DC, em ambas as amostras.

## **Trabalhos futuros**

Após as análises dos resultados obtidos para esta dissertação de mestrado percebe-se que é necessário continuar com a linha de pesquisa de nanopartículas magnéticas tipo núcleo/superfície. Sugere-se realizar um estudo sistemático do recobrimento das nanopartículas com ouro. Variar as concentrações ou espessura da superfície e caracterizar as propriedades estruturais e magnéticas.

Realizar um estudo sistemático da natureza das interações partícula- partícula. Após obter um melhor recobrimento com ouro, Testar a funcionalização da superfície com biomoléculas para possíveis aplicações médicas e a fabricação de transistores magnéticos.

## Referências Bibliográficas

- [1] A. G. Roca, M. P. Morales, K. O'Grady and C. J. Serna, *Nanotechnology* **17**, 2783 (2006).
- [2] I. Robinson, Le D. Tung, S. Maenosono, C. Wälti and N. T. K. Thanh, *Nanoscale* **2**, 2624 (2010).
- [3] A. D. Arelaro, A. L. Brandl, E. Lima, Jr., L. F. Gamarra, G. E. S. Brito, W. M. Pontuschka, and G. F. Goya, *Journal of Applied Physics* **97**, 10J316 (2005).
- [4] J.-Y. Cheng, C.-Y. Lin, C.-H. Liu, T.-L. Cheng, W.-L. Tseng, *Biosensors and Bioelectronics* **26**, 913 (2010).
- [5] X. Zhou, W. Xu, Y. Wang, Q. Kuang, Y. Shi, L. Zhong and Q. Zhang, *Journal Physics Chemistry C* **114**, 19607 (2010).
- [6] J.-D. Qiu, H.-P. Peng, R.-P. Liang, X.-H. Xia, *Biosensors and Bioelectronics* **25**, 1447 (2010).
- [7] X. Zhao, Y. Cai, T. Wang, Y. Shi, and G. Jiang, *Analytical Chemistry* **80**, 9091 (2008).
- [8] W. Wu, Q. He, H. Chen, J. Tang and L. Nie, *Nanotechnology* **18**, 145609 (2007).
- [9] S.-J. Cho, J.-C. Idrobo, J. Olamit, K. Liu, N. D. Browning, and S. M. Kauzlarich, *Chemistry of Materials* **17**, 3181 (2005).
- [10] O. A. Loaiza, E. Jubete, E. Ochoteco, G. Cabañero, H. Grande, J. Rodriguez, *Biosensors and Bioelectronics* **26**, 2194 (2011).

- [11] H. Salehizadeh, E. Hekmatian, M. Sadeghi and K. Kennedy, *Journal of Nanobiotechnology* **10**, 3 (2012).
- [12] J. L. Lyon, D. A. Fleming, M. B. Stone, P. Schiffer and M. E. Williams, *Nano Letters* **4**, 719 (2004).
- [13] X. Zhao, Y. Cai, T. Wang, Y. Shi, and G. Jiang, *Analytical Chemistry* **80**, 9091 (2008).
- [14] Y.-C. Yeh, B. Creran and V. M. Rotello, *Nanoscale* **4**, 1871 (2012).
- [15] J.J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. (1994).
- [16] F. F. H. Aragón, Estudo das propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> dopadas com Ni, Co e Cr. Dissertação de Mestrado (Física) - Universidade de Brasília (2010).
- [17] E. Kaxiras, *Atomic and Electronic Structure of Solid*, Cambridge University Press (2003).
- [18] F. Reif, *Fundamentals of statistical and thermal physics*, McGraw-Hill Book Company (1965).
- [19] Tópicos de Física 1, Fundamentos do magnetismo em sólidos, Universidade de Brasília (01/2012).
- [20] J. S. Townsend, *A Modern Approach to Quantum Mechanics*, University Science Books (2000).
- [21] M. Alonso and E. J. Finn, *Fundamentos cuanticos y estadísticos*, Fondo Educativo Interamericano, S. A. (1971).
- [22] S. Gasiorowicz, *Quantum physics*, John Wiley & Sons, Inc. (1979).
- [23] C. P. Bean and J. D. Livingston, *Journal Applied Physics* **30**, S120 (1959)

- [24] M. Knobel, *Revista Brasileira de Física* **22**, 387 (2000)
- [25] S. Bedanta and W. Kleemann, *Journal of Physics D.* **42**, 013001 (2009).
- [26] T. Jonsson, J. Mattsson, C. Djurberg, F. A. Khan, P. Nordblad, and P. Svedlindh, *Physics Review Letters*, **75**, 4138 (1995).
- [27] B. D. Cullity, *Introduction to magnetic materials*, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass (1972).
- [28] J. M. Vargas, *Interações magnéticas em nanopartículas coloidais de Fe-óxido de Fe*. Dissertação de Mestrado (Física) , Universidade Estadual de Campinas (2004).
- [29] S. Yoon and K. M. Krishnan, *Journal of Applied Physics* **109**, 07B534 (2011).
- [30] G. Mihajlovic, K. Aledealat, P. Xiong, S. Molnár, M. Field and G. J. Sullivan, *Applied Physics Letter* **91**, 17518 (2007).
- [31] E. F. Ferrari, F.C.S. da Silva and M. Knobel, *Physical Review B.* **56**, 6086 (1997).
- [32] G. F. Goya, T. S. Berquó , F. C. Fonseca and M. P. Morales, *Journal of Applied Physics* **94**, 3520 (2003).
- [33] W. W. M. Melo, *Estudo do magnetismo de nanopartículas de NiAu e CoAu*. Dissertação de Mestrado (Física) , Universidade Federal do Rio (2009). de Janeiro
- [34] K. Nadeem, H. Krenn, T. Traussnig, R. Würschum, D. V. Szabó, I. Letofsky-Papst, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **323**, 1998 (2011).
- [35] P. Allia, M. Coisson, P. Tiberto, F. Vinai, M. Knobel, M. A. Novak and W. C. Nunes. *Physical Review B* **64**, 144420 (2001).
- [36] R. M. Cornell and U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, Wiley-VCH, Weinheim, 2nd edition (2003).

- [37] B. D. Cullity and C. D. Graham, *Introduction Magnetic Materials*, A John Wiley & Sons, Inc. Publication, Second Edition (2009).
- [38] Z. Karol and J. M. Honig, *Physical Review B* **40**, 9090 (1989).
- [39] M. Fang, V. Ström, R. T. Olsson, L. Belova and K. V. Rao, *Nanotechnology* **23**, 145601 (2012).
- [40] E. Lima, Jr., A. L. Brandl, A. D. Arelaro, and G. F. Goya, *Journal of Applied Physics* **99**, 083908 (2006).
- [41] C.-J. Yu, C.-Y. Lin, C.-H. Liu, T.-L. Cheng, W.-L. Tseng, *Biosensors and Bioelectronics* **26**, 913 (2010).
- [42] O. E. Ayala-Valenzuela, J. A. Matutes-Aquino, J. T. Elizalde Galindo, and C. E. Botez, *Journal Applied Physics* **105**, 07B524 (2009).
- [43] J. Korecki, B. Handke, N. Spiridis, T. Slezak, I. Flis-Kabulska and J. Haber, *Thin Solid Films* **412**, 14 (2002).
- [44] F. C. Voogt, T. Fujii, P. J. M. Smulders, L. Niesen, M. A. James, and T. Hibma, *Physical Review B* **60**, 11193 (1999).
- [45] R. S. Hargrove and W. Kündig, *Solid State Communications* **8**, 303 (1970).
- [46] M. I. Oshtrakh, V. Sepelák. A. F. R. Rodriguez, V. A. Semionkin, M. V. Ushakov, J. G. Santos, L. B. Silveira, E. M. Marmolejo, M. De Souza Parise, P. C. Morais, *Spectrochimica Acta Part A* **100**, 94 (2013).
- [47] S. H. Gee, Y. K. Hong, D. W. Erickson, M. H. Park and J. C. Sur, *Journal Applied Physics* **93**, 7560 (2003).
- [48] G. Cao, *Nanostructures & Nanomaterials*, Imperial College Press, 2004.

- [49] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. (1956).
- [50] R. A. Young, A. Sakthivel, T. S. Moss and C. O. Paiva-Santos, *Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns*, Program SDWS-9411 (1995).
- [51] F. H. Aragón, P. E. N. de Souza, J. A. H. Coaquira, P. Hidalgo, D. Gouvêa, *Physica B* **407**, 2601 (2012).
- [52] V. I. Gol'Danskii, *The Mossbauer effect and its applications in chemistry*, D. Van Nostrand Company, Inc. Princeton, New Jersey, 1966.
- [53] S. Foner, *Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer*, *Review of Scientific Instruments* **30** (7), 548(1959).
- [54] Z. Xu, Y. Hou and S. Sun, *Journal of the American Chemical Society* **129**, 8698 (2007).
- [55] Q. Yu, M. Shi, Y. Cheng, M. Wang and Hong-zheng Chen, *Nanotechnology* **19**, 265702 (2008).
- [56] T. Zhou, B. Wu and D. Xing, *Journal of Materials Chemistry* **22**, 470 (2012).
- [57] M.I.Oshtrakh, M. V. Ushakov, A. S. Semenova, D. G. Kellerman, V. Sepelák, A. F. R. Rodriguez, V. A. Semionkin, P.C. Morais, *Hyperfine Interact*, Doi:10.1007/s10751-012-0666-8 (2012).
- [58] R. S. Hargrove and W. Kündig, *Solid State Communications* **8**, 303 (1970).
- [59] I. A. Presniakov, A. V. Sobolev, A. V. Baranov, G. Demazeau and V. S. Rusakov, *Journal of Physics: Condensed Matter* **18**, 8943 (2006).
- [60] D. Szabó, I. Czakó-Nagy, M. Zrinyi and A. Vértes, *Journal of Colloid and Interface Science* **221**, 166 (2000).

- [61] S.-J.Cho, J.-C.Idrobo, J. Olamit, K. Liu, N. D. Browning, and S. M. Kauzlarich, *Chemistry of Materials* **17**, 3181 (2005).
- [62] S. V. Andreev, M.I. Bartashevich, V. I. Pushkarsky, V. N. Maltsev, L. A. Pamyatnykh, E. N. Tarasov, N. V. Kudrevatykh and T. Goto, *Journal of Alloys and Compounds* **260**, 196 (1997).
- [63] C. Vázquez Vásques, M. A. López-Quintela, M. C. Buján-Núñez and J. Rivas, *Journal Nanoparticle Research* **13**, 1663 (2011).
- [64] S. H. Gee, Y. K. Hong, D. W. Erickson, M. H. Park and J. C. Sur, *Journal of Applied Physics* **93**, 7560 (2003).
- [65] M. P. Morales, S. V. Verdaguer, M. I. Montero, C. J. Serna, A. Roig, Ll. Casas, B. Martínez, and F. Sandiumenge, *Chemistry of Materials* **11**, 3058 (1999).
- [66] S. Pal, M. Morales, P. Mukherjee, and H. Srikanth, *Journal Applied Physics* **105**, 07B504 (2009).
- [67] E. E. Carpenter, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **225**, 17 (2001).
- [68] J.A.Coaquira, A. F.R. Rodriguez, J.G. Santos, L.B. Silveira, A.C. Oliveira, V.K. Garg, F.Q.soares, D.Rabelo and P.C. Morais, *Hyperfine Interact* **176**, 113(2007).
- [69] S. Si, A. Kotal, T. K. Mandal, S. Giri, H. Nakamura and T. Kohara, *Chemistry of Materials* **16**, 3489 (2004).
- [70] E. C. Mendonça, C. B. R. Jesus, W. S. D. Folly, C. T. Meneses, J. G. S. Duque and A. A. Coelho, *Journal of Applied Physics* **111**, 053917 (2012).
- [71] J. A. H. Coaquira, C. B. Vaccari, A. C. Tedesco, and P. C. Morais, *Transactions on Magnetics* **45**, 4059 (2009).

- [72] F.C. Fonseca, G. F. Goya, R. F. Jardim, R. Muccillo, N. L. V. Carreño, E. Longo and E. R. Leite, *Physics Review B* **66**, 104406 (2002)
- [73] F. Bødker, S. Mørup and S. Linderøth, *Physical Review Letters* **72**, 282 (1994).



# Apêndice A

## Magnetização em alto campo

Entre a região de baixo campo de Rayleigh e a região de alto campo, perto da saturação existem uma grande secção da curva de magnetização ( $M$ ), que compreende a maior parte da variação da magnetização. Os principais processos que ocorrem aqui são saltos Barkhausen e a forma desta porção da curva de magnetização varia extensamente de um tipo de amostra para outro. Não é possível expressar  $M$  como uma função simples do campo ( $H$ ) na região intermediária.

Na região de alto campo, por outro lado, a rotação de domínios é o efeito predominante, e a mudança na magnetização com o campo é relativamente pequena. A relação entre  $M$  e  $H$  nesta região é determinada pela lei de aproximação à saturação e é usualmente escrita como:

$$M = M_S \left[ 1 - \frac{a}{H} - \frac{b}{H^2} \right] + \chi_{hf} H \quad (\text{A.1})$$

O termo  $M_S$  é a magnetização de saturação,  $\chi_{hf} H$  representa o incremento do campo induzido na magnetização dos domínios, ou magnetização forçado; este termo é usualmente pequeno a temperaturas bem abaixo do ponto de Curie e pode freqüentemente ser despre-

zado. A constante "a" é atribuído às inclusões não magnéticas e/ou microstress, enquanto "b" é causado pela anisotropia magnetocristalina uniforme [49].

# Apêndice B

## Energia de superfície

Em pequenas nanopartículas magnéticas a energia de superfície proporciona uma contribuição importante constante efetiva, devido aos efeitos de superfície. A anisotropia de superfície é causada pela ruptura de simetria e da redução do número de coordenação dos vizinhos mais próximos. Nós analisamos os resultados em um modelo simples, no qual a energia total (energia de barreira) é escrita como:

$$\Delta E = K_{eff}V = K_V V + K_S S \quad (\text{B.1})$$

Onde  $S = \pi D^2$  e  $V = 1/6\pi D^3$  é a superfície respectiva do volume da partícula, assumindo que as partículas são esféricas com diâmetro ( $D$ ) e  $K_V$ ,  $K_S$  são as constantes de energia anisotrópica de volume e superfície, respectivamente. De modo que a eq. B.1 pode ser escrita como [73]:

$$K_{eff} = K_V + \frac{6}{D} K_S \quad (\text{B.2})$$

No modelo núcleo/superfície, os átomos ou moléculas que formam a superfície e cobrem a superfície das partículas desempenham um papel importante, conduzindo a uma mudança do ambiente electrónico na superfície das partículas.