



Tese de Doutorado em cotutela entre a Universidade de Brasília e a
Université Pierre et Marie Curie

Tese de Doutorado

**Dispersões de nanopartículas magnéticas do
tipo *core-shell*: propriedades magnéticas e
termodifusivas**

Rafael Cabreira Gomes

Brasília - DF
2014

Universidade de Brasília e a Université Pierre et Marie Curie

Dispersões de nanopartículas magnéticas do tipo *core-shell*: propriedades magnéticas e termodifusivas

Rafael Cabreira Gomes

Tese apresentada ao Programa de Pós graduação em Física do Instituto de Física da UnB, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Física da Universidade de Brasília e da Université Paris VI.

Comissão avaliadora composta por:

Dra. Elizabeth A. de Oliveira	USP - São Paulo/BR	Examinadora
Dr. Hélio Tolentino	Inst. NÉEL/CNRS - Grenoble/FR	Examinador
Dr. Dino Fiorani	CNR - Roma/IT	Examinador
Dra. Sawako Nakamae	CEA/CNRS - Saclay/FR	Examinadora
Dr. Geraldo J. da Silva	UnB - Brasília/BR	Examinador
Dr. Victor Etgens	INSP/UPMC - Paris/FR	Examinador
Dra. Régine Perzynski	UPMC - Paris/FR	Orientadora
Dr. Jérôme Depeyrot	UnB - Brasília/BR	Orientador

Para Roseline

Alea jacta est! (A sorte está lançada)
Gaius Iulius Caesar

Dispersões de nanopartículas magnéticas do tipo core-shell: propriedades magnéticas e termodifusivas

Resumo

CABREIRA-GOMES, R. **Dispersões de nanopartículas magnéticas do tipo core-shell: propriedades magnéticas e termodifusivas.** (2014). 281f. Tese (Doutorado em Física Experimental) - Instituto de Física, Universidade de Brasília - UnB, Brasília, 2014.

Dispersões de nanopartículas magnéticas (NPs) são alvo de pesquisas científicas, devido sua ativação por agentes externos, como campo magnético e temperatura. Essa característica promove sua utilização na vetorização de drogas, no controle de fluxo de moléculas, na conversão de energia, entre outros. Logo, estuda-se esses materiais com a finalidade de torná-los cada vez mais eficientes e encontrar outras aplicações. O principal objetivo desta tese é investigar as propriedades físicas decorrentes do tamanho reduzido e da composição química das partículas (particularmente as magnéticas) e qual seu papel no movimento termoforético e no efeito magneto-calórico. Para esse propósito, foram sintetizados ferrofluidos compostos de NPs baseadas em ferritas de Mn, Co e mistas de Zn-Mn, recobertas por uma camada de maguemita, chamadas *core-shell*. A caracterização das NPs indica estrutura cristalina cúbica do tipo espinélio e forma esférica. Resultados magnéticos evidenciam que os nanomateriais possuem um núcleo ferrimagnético, recobertos por *spins* congelados desordenadamente (SGL). Devido essa particularidade em sua formação magnética, observa-se o fenômeno da *exchange bias* nas histereses, quando o sistema é submetido ao *field cooling* (H_{fc}). Esse fenômeno foi estudado sistematicamente nas amostras com núcleos duro (CoFe_2O_4) e macio (MnFe_2O_4) magneticamente. Disso, mostrou-se que independentemente do núcleo, o campo de bias (H_{exc}) cresce até atingir um máximo, localizado em H_{fc} da ordem da metade do campo de anisotropia, e depois decresce. Essa forte dependência na anisotropia, rende valores maiores para o núcleo de ferrita de Co do que para o Mn. Estudando as amostras em pó compactado, descobriu-se o envolvimento de dois tipos de interação de *exchange* no processo. Em regime diluído predomina o acoplamento interno, entre o núcleo e casca SGL, porém, no pó o contato entre NPs promove um acoplamento interpartículas, formando uma matriz desordenada, rendendo um acoplamento núcleo-matriz. Dispersões com diferentes combinações nanopartícula-solvente foram propostas para estudo do coeficiente Ludwig-Soret (S_T). As propriedades termoforéticas foram sondadas pelo espalhamento Rayleigh Forçado e mostram que independente da composição química e do magnetismo, o comportamento é dominado pelo ligante superficial. As amostras têm grande valor negativo de S_T (termofílico), diretamente ligado a compressibilidade osmótica. Os resultados foram modelados pelo formalismo de Carnahan-Starling, e disso nota-se que a fricção em regime diluído é bem descrita pela difusão de Einstein, enquanto no regime concentrado pela equação de Vogel-Fulcher para sistemas interagentes. Como perspectiva de aplicações para os nanomateriais investigou-se o efeito magneto-calórico, sendo os resultados fortemente influenciados pela composição do núcleo, apresentando um índice SLP como o dos materiais comerciais. Em suma, essa tese comprovou a versatilidade desses materiais e demonstrou que existem meios de controlar esses efeitos em nanoescala.

Palavras chave: Nanopartículas magnéticas, Ferritas core-shell, Propriedades magnéticas e termodifusivas, *Exchange bias*, Coeficiente Ludwig-Soret, Efeito magneto-térmico.

Dispersions des nanoparticules magnetiques du type cœur-coquille: propriétés magnetiques et thermodiffusion

Resumé

Les dispersions de nanoparticules (NPs) magnétiques constituent un important sujet de recherche car elles peuvent être contrôlées par l'action externe d'un champ magnétique ou par la température. Ces caractéristiques permettent leur utilisation comme vecteur de drogue thérapeutique, dans le contrôle du flux de molécules, dans la conversion de l'énergie, entre autres. Il est donc intéressant d'étudier ces matériaux dans le but de les rendre de plus en plus efficaces et de trouver d'autres applications. Le principal objectif de cette thèse est de comprendre comment les propriétés physiques (plus particulièrement magnétiques) sont affectées par la diminution de la taille et par la composition chimique des particules et quel est leur rôle dans le mouvement thermophorétique et l'effet magnéto-calorique. Pour cela nous avons synthétisés des ferrofluides composés de NPs a base de ferrite de Mn, de Co et mixtes de Zn-Mn, recouvertes d'une couche de maguemite, appelées *core-shell*. La caractérisation des NPs indique une structure cristalline cubique de type spinelle et une forme sphérique. Les résultats de mesure magnétique mettent en évidence un cœur ferrimagnétique, recouvert par une couronne de spins congelés désordonnés (SGL). En raison de cette particularité de l'arrangement magnétique, on observe le phénomène d'échange bias qui se manifeste dans les cycles d'hysteresis obtenu après refroidissement sous champ (H_{fc}). Ce phénomène est étudié plus systématiquement avec des échantillons à cœur magnétiquement dur (CoFe_2O_4) et mou (MnFe_2O_4). Indépendamment de la nature chimique du cœur, ce champ d'échange augmente jusqu'à un maximum obtenu quand H_{fc} est de l'ordre de la moitié du champ d'anisotropie, puis diminue. Cette forte dépendance en fonction de l'anisotropie du cœur donne des valeurs plus grandes pour les NPs a base de ferrite de Co. A partir de mesures effectuées sur des poudres compactées, il a été possible de mettre en évidence deux contributions au couplage d'échange. En régime dilué, prédomine, un couplage intrinsèque, entre le cœur ordonné et la couronne de type SGL, alors que dans les poudres, le contact entre nanoparticules induit un couplage entre particules différentes qui renforcent le champ d'échange. Des dispersions avec différentes combinaisons de NPs-solvant sont ensuite proposées pour l'étude du coefficient Ludwig-Soret (S_T). Les propriétés thermophorétiques sont sondées par diffusion Rayleigh forcée et montrent qu'indépendamment de la composition chimique et des propriétés magnétiques, le comportement est gouvernée par le ligand de surface. Les échantillons présentent une valeur négative de S_T (thermophile), directement relié à la compressibilité osmotique. Les résultats sont modélisés par un formalisme de Carnahan-Starling, qui montrent que la friction en régime dilué est bien décrite par la diffusion d'Einstein, alors qu'en régime concentré, on doit tenir compte des interactions par un modèle de Vogel-Fulcher. En tant que perspectives d'applications, nous avons aussi étudié l'effet magnéto-calorique et les résultats, similaires aux matériaux utilisés commercialement, sont fortement influencés par la composition chimique du cœur. C'est en cela que cette thèse prouve la versatilité des matériaux étudiés et montre des moyens pour contrôler les effets observés à la nano-échelle.

Mots-clés: NPs magnétiques, Ferrites cœur-coquille, Propriétés magnétiques et thermophorétiques, *Exchange bias*, Coefficient Ludwig-Soret, L'effet magnéto-termique.

Dispersions of core-shell magnetic nanoparticles: magnetic properties and thermodiffusion

Abstract

Dispersions of magnetic nanoparticles (NPs) are target of scientific research, due to its activation by external agents, such as magnetic field and temperature. This characteristic promotes their use in vectorization of drugs, on the control of flow of molecules in energy conversion, among others. Therefore, it is studied these materials in order to make them more efficient and find other applications. The main objective of this thesis is to investigate the physical properties resulting of the reduced size and chemical composition of the particles (particularly, magnetic properties). Moreover, the role of these properties on the thermophoretic motion and magneto-caloric effect. For this purpose, it has been synthesized ferrofluids composed by NPs based on Mn, Co and Zn-Mn mixed ferrites, coated by a maghemite layer called core-shell. The characterization of the NPs indicates cubic crystal structure of spinel type and spherical shape. The magnetic results evidence that the nanomaterials have a ferrimagnetic core, covered by disordered frozen spins (SGL). Due to this peculiarity in its magnetic formation, it is observed exchange bias phenomenon on the magnetic hysteresis, when the system is subjected to the cooling field (H_{fc}). This phenomenon has been systematically studied in samples with hard cores (CoFe_2O_4) and soft (MnFe_2O_4) magnetic loops. From these results it has been shown that whatever the core, the exchange bias field (H_{exc}) grows up to reach a maximum, located on H_{fc} of the order of half of the anisotropy field, and then it decreases. This strong dependence on anisotropy, yields higher values for the ferrite core of Co than for Mn. Studying the compacted powder samples, it has been observed that two types of exchange interactions are involved in the process. In the diluted regime it predominates internal coupling between the core and shell SGL, however, on the powder the contact between the NPs promotes interparticle coupling, forming a disordered matrix, yielding a matrix-core coupling. Dispersions with different nanoparticle-solvent combinations have been proposed to study Ludwig-Soret (S_T) coefficient. The thermophoretic properties have been probed by Forced Rayleigh scattering and it show that whatever chemical composition and magnetism, the behaviour is dominated by the surface ligand. The samples have large negative value of S_T (thermophilic), which is related to the osmotic compressibility. The results have been modeled by Carnahan-Starling formalism it show that the friction in dilute regime is well described by the diffusion of Einstein. However, on the concentrated regime it is governed by the Vogel-Fulcher equation for interacting systems. As perspective of applications for nanomaterials it has been investigated magneto-caloric effects. The results are strongly influenced by the core composition, with a SLP index as that of the commercial materials. In short, this thesis has proofs the versatility of these materials and it has demonstrated that it is possible to control these effects at the nanoscale.

Keywords: Magnetic nanoparticles, Core-shell ferrites, Magnetic and thermophoretic properties, Exchange bias, Ludwig-Soret coefficient, Magneto-caloric effect.

Sumário

Introdução geral	11
I Nanopartículas e dispersões magnéticas	18
1 Design e produção dos nanomateriais desenvolvidos	21
1.1 Síntese química de coloides magnéticos	21
1.1.1 Protocolo geral de síntese	21
1.1.2 Parâmetros utilizados nas sínteses coloidais	23
1.1.3 Composição química dos nanomateriais	24
1.2 Princípios de estabilidade coloidal	25
1.2.1 Requisitos básicos	25
1.2.2 Dupla camada elétrica	27
1.2.3 Teoria DLVO	29
1.2.4 Caso dos coloides magnéticos: interação dipolar magnética	31
1.3 Compressão osmótica	32
1.4 Diagrama de fases dos coloides magnéticos	34
2 Estrutura cristalina, tamanhos, morfologia e propriedades ópticas	38
2.1 Fundamentos de interação da radiação com a matéria	39
2.2 Caracterização das Nanopartículas	41
2.2.1 Observação direta das nanopartículas	41
2.2.2 Difração de raios X e estrutura cristalina	44
2.2.3 Difração de elétrons e HRTEM	51
2.3 Caracterização dos Ferrofluidos	60
2.3.1 Índice de refração das nanopartículas	60
2.3.2 Absorbância e as nanopartículas como pontos quânticos	66
2.3.3 Espalhamento dinâmico de luz (e a formação de aglomerados)	71
2.4 Tabela resumo de características das amostras	79

II	Propriedades Magnéticas	80
3	Propriedades magnéticas e magneto-ópticas em temperatura ambiente	82
3.1	Magnetização e paramagnetismo gigante	82
3.1.1	Modelo de Langevin	82
3.1.2	Resultados experimentais	84
3.2	Birrefringência magneto-induzida	89
3.2.1	Princípios e segunda lei de Langevin	89
3.2.2	Montagem e tratamento dos dados	91
3.2.3	Resultados experimentais	94
4	Análise das propriedades magnéticas intrínsecas	96
4.1	Anisotropia magnética	96
4.1.1	Temperatura de Bloqueio	96
4.1.2	Campo coercivo	102
4.1.3	Curvas de primeira magnetização	107
4.2	Distribuição catiônica e magnetização	109
4.2.1	Caso ideal das ferritas mistas	109
4.2.2	Caso das nanopartículas de ferritas mistas	110
5	Desordem magnética e viés de troca	115
5.1	Congelamento de <i>spins</i> de superfície em estrutura SGL	115
5.1.1	Desordem de superfície	115
5.1.2	Dependência térmica da magnetização	116
5.2	<i>Exchange Bias Effect</i>	119
5.2.1	Fenomenologia	119
5.2.2	Minor loops (Laços menores)	123
5.2.3	Resultados e Discussão	126
III	Propriedades Termodifusivas	132
6	Efeito termodifusivo em coloides	135
6.1	Fenomenologia	135
6.2	Aproximação teórica	138
6.3	Sistema Experimental	140
6.3.1	Espalhamento Rayleigh Forçado - FRS	140
6.3.2	Determinação do coeficiente Soret - ST	144
6.3.3	Determinação do coeficiente de difusão de massa - D_m	147
6.3.4	Preparação das amostras	149
6.4	Resultados gerais das ferritas mistas	150

6.4.1	Comparação com diferentes naturezas e ligantes superficiais	151
6.4.2	Origem do coeficiente Ludwig - Soret em fração volumétrica zero . .	157
IV	Perspectivas para aplicações Biológicas	159
7	Efeito magneto-térmico (Hipertermia)	160
V	Considerações Finais	170
	Conclusões e Perspectivas de continuidade	171
VI	Anexos	177
VII	Apêndices	196
A	Unidades de medida em magnetismo	197
B	Modelo <i>core-shell</i> químico	198
C	Índice de Refração da Água	200
D	Conceitos de Magnetismo	204
D.1	Momento, Força e Torque	204
D.2	Anisotropias	206
D.2.1	Energia Zeeman	207
D.2.2	Anisotropia de forma ou magnetostática	207
D.2.3	Energia magnetocristalina	209
D.3	Partículas como monodomínios magnéticos	211
D.4	Processos de Magnetização	212
D.4.1	O modelo estático de magnetização. A Teoria de Stoner & Wohlfart	213
E	Interações e fenômenos magnéticos	217
E.1	Energia de troca (<i>exchange</i>)	217
E.2	Energia de supertroca (<i>superexchange</i>)	219
E.3	Frustração e vidros de <i>spin</i> (<i>spin glasses</i>)	221
E.4	Estrutura tipo vidros de <i>spin</i> (<i>spin-glass-like</i>)	223
E.5	Interações Dipolares	224

F Sistema experimental de medidas magnéticas	227
F.1 Protocolos das medidas magnéticas	229
F.2 Preparo das amostras	231
Referências Bibliográficas	233
Índice remissivo	252

Introdução geral

A nanotecnologia é um ramo da ciência que abrange principalmente o *design* (projeto e concepção) de novos materiais, através da manipulação da matéria em escala nanométrica. Com isso é possível criar novos materiais que possibilitem o alcance de propriedades físicas singulares, diferentes das já conhecidas em larga escala, de acordo com a necessidade da aplicação proposta. Em compensação, a criação de nanoestruturas intensifica efeitos que antes não eram percebidos, principalmente de natureza quântica.

As nanopartículas são um exemplo disso, onde a miniaturização do material torna sua razão área/volume um valor muito grande e, com isso, os efeitos que surgem na superfície são por vezes dominantes sobre muitos dos fenômenos físicos, em micro e macroescala. Paralelamente é possível construir materiais com propriedades controladas e eficientes, variando unicamente a composição química. Estudar e entender esses efeitos em nanoescala, nos ajudará a tirar proveito desses fenômenos físicos ainda desconhecidos, em benefício de uma vida mais saudável e com mais comodidade. De certa forma, a empregabilidade desses nanomateriais já é realidade nas indústrias de alimentos, tecnológica aeroespacial, farmacêutica, entre outros. Além disso, algumas propostas de utilização das nanopartículas têm sido consideradas na literatura, dentre essas, a utilização de nanopartículas como possíveis instrumentos para geração de energia, novos dispositivos eletrônicos de alto rendimento, agentes de manipulação de grandes moléculas.

As dispersões de nanopartículas magnéticas, ou ferrofluidos, surgem como um aperfeiçoamento desses materiais, já que unem as propriedades físicas das partículas às características dos fluidos, como o escoamento e a incompressibilidade. Isso tem chamado atenção da indústria biomédica, tanto pela originalidade da fluidez controlada por campo magnético, que podem render materiais carregadores de drogas no corpo vivo, quanto a possibilidade de funcionalização fisiológica, que abre campo para tratamento de enfermidades por meio de métodos não invasivos. [1–5]

A estratégia mais efetiva para atingir o objetivo de “construir” nanopartículas com estequiometria química desejada e tamanho controlado, é utilizar métodos de fabricação do tipo *bottom-up*¹. Como o próprio nome sugere, são métodos de fabricação de materiais que possibilitam a criação passo a passo de um material complexo. Dentro dessa estratégia, o método de produção escolhido para esse trabalho foi de síntese química do tipo

1. em tradução livre do inglês significa, de baixo para cima

hidrotérmica, que consiste em uma reação de hidrólise em meio alcalino. Esse método possibilita a vantagem de manusear a composição química dos materiais e controlar o tamanho e a forma das nanopartículas, variando unicamente os parâmetros de síntese, como: a temperatura, o pH, a taxa de adição das soluções na reação, entre outros.

Portanto, a partir de uma combinação de protocolos de síntese, produziu-se os nanomateriais estudados nessa tese: nanopartículas constituídas de um núcleo de ferrita estequiométrica (MFe_2O_4 , sendo M um metal divalente) recobertas por uma camada de maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2O_3$), chamadas de nanopartículas *core-shell* (núcleo-casca).

Para formar os ferrofluidos, materiais alvo desse estudo, as partículas devem ser dispersas em meio carreador ácido que garante a estabilidade coloidal, isto é, impede a aglomeração/floculação do sistema. Contudo, a acidez do solvente pode dissolver as nanopartículas e é por esse motivo, que a camada superficial de maguemita foi incorporada ao projeto de síntese. Então, essa tem como principal finalidade manter a estabilidade química das partículas, uma vez que o óxido de ferro promove mais resistência contra a dissolução em meio ácido.

Esse trabalho tem como objetivo global, investigar as propriedades físicas provenientes do tamanho reduzido e da composição química das partículas. Para isso, foram sintetizadas nanopartículas *core-shell* ($MFe_2O_4@ \gamma\text{-Fe}_2O_3$) especiais para esse estudo, extrapolando os conceitos citados acima, da seguinte forma:

- (i) **Amostras de nanopartículas ultrapequenas** - Ferrofluidos compostos de nanopartículas com diâmetro médio de 3 nm e núcleo quimicamente composto á base de ferritas de Cobalto (chamada de Co3) e Manganês (Mn3).
- (ii) **Amostras de nanopartículas de ferritas mistas** - Coloides magnéticos compostos de nanopartículas com núcleo formado por Zinco e Mn, em estequiometrias com diferentes teores de Zn (δ), descritas nominalmente pela fórmula química $(Zn_{\delta}^{2+}Mn_{(1-\delta)}^{2+})Fe_2O_4$, sendo $\delta = 0,3; 0,6$ e $0,9$; chamadas de ZM3, ZM6 e ZM9, respectivamente.

O método de produção escolhido, além de determinar a forma das nanopartículas, fornece a essas um alicerce cristalino, aspecto que determina muitas das características físicas das amostras. Cada tipo de íon metálico utilizado para formação das nanopartículas, tem afinidade a uma certa posição na estrutura cristalina, determinada pelo campo elétrico cristalino. Apesar disso, a distribuição desses íons pela malha acontece estatisticamente, levando a desvios no parâmetro de ocupação. Esse caso torna-se mais sensível se os dois íons divalentes tem certa afinidade pelo mesmo sítio cristalino, caso dos cátions Zn^{2+} e Mn^{2+} que formam as ferritas mistas. Obviamente pelo fato de o íon Mn^{2+} se tratar de um elemento intrinsecamente magnético, surge como um dos temas de estudo, tentar entender como a distribuição catiônica pode mudar as propriedades magnéticas, principalmente nas ferritas mistas.

As propriedades magnéticas das nanopartículas dependem principalmente de suas características internas, e desse modo, a distribuição catiônica fora do equilíbrio irá consequentemente determinar uma anisotropia magnética (K_u) para o material. Essa grandeza acaba por controlar as outras propriedades, como por exemplo a magnetização espontânea (M_s) e o próprio processo de magnetização.

As nanopartículas magnéticas são tratadas como monodomínios magnéticos², logo a sua magnetização espontânea será fortemente influenciada pelo tamanho³ e regida pelo movimento coerente dos *spins* no seu interior, configurando um *superspin* com momento magnético global (μ). A aplicação de um campo magnético sobre a nanopartícula, mudará a posição de μ , de uma direção de fácil magnetização (imposta pela anisotropia), para outra de menor energia. Esse processo é bem descrito pelo modelo estático de Stoner & Wohlfart, que expressa o comportamento da magnetização através da minimização da energia livre magnética. Esse modelo explica alguns efeitos magnéticos, porém tem se tornado insatisfatório, visto o grande número relatos sobre comportamentos magnéticos associados a efeitos de tamanho e/ou superfície, que se manifestam principalmente em baixa temperatura.

Sabe-se que as nanopartículas são compostas magneticamente por um núcleo com ordenamento ferrimagnético, que dita a anisotropia magneto-cristalina, recobertas por uma camada de *spins* desordenados. Esses *spins* da superfície contribuem para o comportamento magnético, pelo menos por duas maneiras: (i) potencializando a anisotropia superficial, já que possuem anisotropia própria e comportamento independente, necessitando geralmente de campos magnéticos intensos para saturar magneticamente; (ii) eles podem acoplar com núcleo ferrimagnético através da interação de troca (*exchange*), ocorrendo o fenômeno do *exchange bias*.

Com base nisso, surge como um dos objetivos desse trabalho, entender como a natureza magnética do núcleo afeta os efeitos magnéticos associados a superfície das partículas. Para esse estudo, optou-se pela classe de amostras ultrapequenas, que evidenciam claramente os efeitos de superfície.

Uma vez apresentadas as questões envolvidas na pesquisa científica em torno das nanopartículas, direciona-se o foco agora para os desafios que cercam os sistemas de dispersões coloidais. Quando dispersas, as nanopartículas são submetidas pelo menos a dois tipos de forças de caráter atrativo: a força de Van der Waals e a dipolar magnética. Para contrabalancear essas forças⁴ atrativas, utiliza-se a incorporação de uma componente

2. para minimizar a energia desmagnetizante em seu interior, o material magnético se auto divide em regiões chamadas de domínios magnéticos. Entre essas regiões existe uma faixa transicional onde os *spins* variam gradativamente de uma região para outra, chamada de parede de domínio. Logo, devido ao tamanho reduzido da nanopartícula, não existe espaço para tal, tornando-a um monodomínio.

3. A magnetização de saturação dos materiais massivos é em geral intrínseca e independe do volume.

4. existem basicamente duas estratégias para manter a estabilidade coloidal e evitar aglomeração das partículas, que são: (i) revestir a superfície das partículas com um agente surfactante ou (ii) adicionar carga elétrica a superfície das partículas. O primeiro método age mecanicamente impedindo o contato

de caráter repulsivo, mediada pelos contra-íons da solução, onde um balanço entre essas forças mantém a estabilidade coloidal das amostras.

Os íons contidos na solução se aglomeram simetricamente em torno das partículas, com a finalidade de manter a neutralidade da carga elétrica na superfície. Essa nuvem de íons forma uma região densa e de alta pressão osmótica, chamada de *dupla camada elétrica* (EDL). As propriedades da camada EDL, bem como sua espessura (comprimento de Debye, κ^{-1}), dependem de vários fatores, dentre os quais é possível citar: a natureza dos contra-íons, o pH, a força iônica, a viscosidade do solvente.

Essa zona de alta pressão osmótica pode ser deformada pela ação de agentes externos, como por exemplo a temperatura, através de processos físico-químicos que ocorrem na superfície das partículas e que ainda não são bem compreendidos. Esse processo de deformação da simetria da camada EDL, desencadeia uma difusão cruzada entre íons e nanopartículas (Efeito termodifusivo), cuja separação dos componentes do coloide pode ser quantificada pelo chamado de coeficiente Ludwig-Soret (S_T). Em princípio, a magnitude desse coeficiente revela o grau de separação dos componentes e o sinal indica se o fluxo de massa ocorre na direção do lado frio, comportamento termofóbico ($S_T > 0$), ou na direção de temperaturas quentes, termofílico ($S_T < 0$).

Nesse trabalho tem-se por interesse estudar como as características das amostras podem alterar esse efeito, principalmente por meio das interações partícula-partícula e partícula-solvente. Dois conjuntos de amostras foram utilizados para tal, que englobam combinações entre os diferentes núcleos magnéticos das partículas e a natureza dos ligantes superficiais, separadas em:

- (i) **Amostras de ferrofluidos estabilizados via dupla camada elétrica** - Ferrofluidos formados por nanopartículas de ferritas com diferentes núcleos magnéticos, em ácido nítrico (contra-íons NO_3^-) em $2 \leq \text{pH} \leq 2,5$ que rende uma força iônica de aproximadamente 10^{-2}mol/L , garantindo carga superficial saturada.
- (ii) **Amostras de ferrofluidos estabilizados via citrato** - Ferrofluido formado por nanopartículas de maguemita estabilizadas com moléculas de citrato em $\text{pH} \sim 7$, utilizando contra-íons de Na^+ para assegurar uma saturação de com cargas negativas na superfície, assim como nas amostras (i);

Da exploração dessas amostras surgem três objetivos específicos: (i) estudar as propriedades termodifusivas nas amostras de ferritas mistas (Zn-Mn) e puras de Mn e Co, com a finalidade de compreender principalmente o papel do núcleo magnético, em diferentes graus de intensidade magnética; (ii) avaliar o papel das interações interpartículas nesse efeito; e (iii) investigar a influência da natureza dos íons que recobrem as partículas, com a finalidade de entender o papel da fricção nesse efeito.

físico, enquanto o segundo tem como mediador as cargas elétricas da superfície e do meio, que geram uma forte repulsão eletrostática entre as partículas.

Para isso, utilizou-se como técnica experimental, o espalhamento Rayleigh Forçado, que permite medir os coeficientes Ludwig-Soret (S_T) e de difusão translacional de massa (D_m). Essa técnica consiste em imprimir holograficamente um padrão térmico espacial sobre a amostra, que conseqüentemente induzirá o movimento das partículas pelo efeito Ludwig-Soret. Em virtude disso, é formada uma rede de difração, que pode ser sondada por meio de um laser auxiliar. Da análise da difração desse feixe auxiliar, são encontrados os coeficientes S_T e D_m . A forte absorção óptica do laser de medida por parte das nanopartículas, permite investigar o efeito Ludwig-Soret em frações volumétricas fracas ($\Phi \rightarrow 0$).

A finalização desse trabalho trouxe como discussão, quais as possibilidades de aplicação tecnológica para esses materiais. Devido ao grande número de informações de cunho físico-químico, estrutural e magnético das nanopartículas, foi possível traçar um panorama, que indicou uma potencial perspectiva de utilização como agentes conversores de energia eletromagnética em energia térmica (Efeito magneto-calórico). Com isso, ensaios de hipertermia magnética foram realizadas sobre as amostras de ferritas mistas, devido a sua vantagem de ter o magnetismo “controlado”. Logo, essa investigação teve um objetivo de perspectiva e não tem o intuito de pesquisa sistemática, no sentido de encontrar a melhor combinação de fatores para potencializar esse efeito.

A seguir, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nessa tese. Devido ao grande número de temas abordados, a introdução ao contexto científico será feita dentro dos próprios capítulos, com a finalidade de tornar o texto mais coeso. O ordenamento dos tópicos da tese foi tomada como nessa introdução geral e está dividida basicamente em quatro partes, como descrito abaixo:

- **Parte I - Nanopartículas e Dispersões Magnéticas** - Essa primeira parte da tese trata do desenvolvimento e caracterização dos materiais e para narrar isso, ela foi dividida em dois capítulos:

Cap. 1. Design e produção dos nanomateriais desenvolvidos - Nesse capítulo é dada ênfase ao método de coprecipitação hidrotérmica, dosagem química dos metais contidos nas amostras, além de uma revisão com enfoque na estabilidade coloidal, necessária principalmente para o entendimento das propriedades termodifusivas;

Cap. 2. Estrutura cristalina, tamanhos, morfologia e propriedades ópticas - Depois de produzidos, os materiais foram submetidos a uma ampla caracterização das suas propriedades físicas, utilizando principalmente feixes de radiação com diferentes comprimentos de onda, que propiciam a determinação das características internas (como a estrutura cristalina), ou a investigação sobre a formação de aglomerados nas dispersões;

- **Parte II - Propriedades Magnéticas** - Nessa parte da tese serão abordados os temas de pesquisa em magnetismo descritos acima, que constam no estudo das propriedades magnéticas básicas (globais) e estudo das propriedades oriundas da camada superficial. Para esses estudos escolheu-se dois tipos de amostras, ferrofluido diluído e pó compactado. A discussão desse tema é ampla e por esse motivo foi dividida em quatro capítulos:

Cap. 3. Interações e fenômenos magnéticos - Esse primeiro capítulo fará uma breve revisão sobre as interações magnéticas como: as interações de troca (*exchange*) e supertroca (*superexchange*), vidros de *spin* (*spin glasses*) e interações dipolares. Uma ampla revisão sobre os conceitos de magnetismo e processos de magnetização é feita no apêndice D, pag. 204;

Cap. 4. Propriedades magnéticas e magneto-ópticas em temperatura ambiente - Capítulo dedicado às amostras líquidas, na qual são evidenciados os comportamentos regidos pelas equações de Langevin. Desses estudos são obtidos resultados preliminares que mostram as potencialidades da variação da composição no controle das características das amostras;

Cap. 5. Análise das propriedades magnéticas intrínsecas - Dedicado especialmente a medidas em baixa temperatura, das quais é possível estimar o valor da anisotropia magnética e suas contribuições. Nesse capítulo é também discutida a influência da redistribuição catiônica nas propriedades magnéticas;

Cap. 6. Desordem magnética e *Exchange Bias effect* - Esse capítulo é destinado ao estudo dos efeitos de superfície e o acoplamento de *exchange bias* nas amostras ultrapequenas com diferentes composições do núcleo, estudadas em pó e ferrofluido diluído. Esse estudo culminou em um artigo publicado na revista JMMM (ver Anexo) ;

- **Parte III - Propriedades Termodifusivas** - Essa parte da pesquisa se dedica a investigação do efeito Ludwig-Soret e está descrita em um Capítulo, dividido em quatro seções, como:

Cap. 7. Efeito Termodifusivo nos coloides magnéticos - O capítulo apresenta a fenomenologia e introdução ao efeito (7.1), o embasamento teórico adotado para modelizar o efeito (7.2), a descrição do sistema experimental (7.3) e, os resultados encontrados e a discussão (7.4). Esse estudo foi submetido a revista PRE (ver Anexo) ;

- **Parte IV - Perspectivas Futuras** - Nessa parte de perspectivas é apresentado um estudo sobre o efeito magneto-calórico, princípio utilizado nos promissores trata-

mentos de enfermidades por meio da hipertermia magnética ou ainda na utilização tecnológica, através da refrigeração magnética.

Cap. 8. Efeito Magneto-Calórico - Esse capítulo faz uma abordagem sobre as principais propriedades que devem ser levadas em conta para esse tipo de aplicação. Esse traz ainda resultados magnéticos que indicam o potencial uso desse efeito e a confirmação com os ensaios de hipertemia.

Parte I

Nanopartículas e dispersões magnéticas

Introdução

Um coloide magnético ou ferrofluido é uma dispersão de nanopartículas magnéticas em um líquido carreador. As nanopartículas utilizadas nesses materiais podem ter composições variadas e serem dispersas em qualquer meio líquido, desde que sejam capazes de se adaptar aos requisitos de viscosidade, tensão superficial, temperatura, oxidação, dissolução e etc.

Existem basicamente dois métodos de produção de nanopartículas e ferrofluidos chamados de *top-down* e *bottom-up*, que são bem representados por métodos de moagem mecânica e síntese química, respectivamente. O método *top-down*, atribuído a Papel [6], é considerado o método original de produção de ferrofluidos baseados em óxidos de Ferro. Esse consiste basicamente em moer um material magnético na presença de surfactantes até obter o estado coloidal desejado. Geralmente é necessário empregar uma etapa de centrifugação ao final desse tipo de processo, afim de eliminar partículas grandes que podem levar a aglomeração ou sedimentação do sistema. Em contra partida, esse método demanda muito tempo e energia para obtenção do produto final (≈ 1000 horas) e por esse motivo os métodos *bottom-up* tomaram o lugar deste.

Nos últimos anos, muitos métodos de produção de nanopartículas por síntese foram desenvolvidos e dentre os mais utilizados podemos citar: técnicas de co-precipitação [7], microemulsão [8], decomposição organo-metálica [9], decomposição térmica no vácuo [10] entre outras.

Os ferrofluidos utilizados nesse trabalho foram sintetizados quimicamente no Laboratório de Fluidos Complexos LFC/UnB, segundo o método da co-precipitação hidrotérmica, que consiste em uma reação de policondensação, e envolve originalmente a co-precipitação de íons de M^{2+} e Fe^{3+} (onde M é um metal divalente) em meio alcalino aquoso (detalhes da síntese serão explicados a frente). O LFC/UnB trabalha a mais de duas décadas na elaboração de ferrofluidos e tem grande experiência trabalhando principalmente com essa técnica. Durante esse tempo vários trabalhos foram publicados, inclusive com os pioneiros no método, onde contribuições e aprimoramentos da técnica foram propostos pelo grupo [11–14].

Para melhor discutir a preparação dos ferrofluidos é conveniente dividi-lo ao menos em dois passos fundamentais: primeiro, a etapa de preparação das nanopartículas (secção 1.1), onde o controle dos parâmetros de síntese determinam a estrutura cristalina, forma

e tamanho médio dos grãos, sua distribuição de tamanhos, superfície química e as decorrentes propriedades magnéticas; e o segundo passo, onde leva-se em conta a peptização das partículas no líquido carreador (secção 1.2), isto é, a dispersão das nanopartículas, obtidas no passo anterior, formando um coloide estável [15]. Cabe ainda destacar que a estabilidade coloidal é alcançada através da sintonia entre os parâmetros do líquido e as características das nanopartículas, que se traduz em uma competição energética entre as forças atrativas de Van der Waals, dipolar magnética e efeitos da repulsão eletrostática.

É nesse contexto que se apresenta esse capítulo, onde é investigada a qualidade das amostras, ligada fundamentalmente a morfologia dos nanocristais sintetizados e as características físico-químicas do meio carreador. Para tanto utilizou-se diversas técnicas experimentais, que analisam o disperso (características estruturais e morfológicas das nanopartículas) e a dispersão (análise das propriedades ópticas). Esses estudos apresentados nesse capítulo ajudarão no entendimento das propriedades magnéticas e termodifusivas sob investigação nesse trabalho, visto que esses dependem principalmente da síntese e da estabilidade coloidal.

Esse capítulo apresenta resultados no contexto de caracterização básica. Cada tópico traz suas respectivas revisões teóricas, descrição dos sistemas experimentais utilizados e os resultados obtidos. Dessa forma, primeiramente serão apresentados detalhes sobre a elaboração das amostras, como os parâmetros de síntese e as técnicas para manter a estabilidade coloidal. Logo após, serão apresentadas as propriedades referentes as partículas, como a estrutura cristalina, tamanho e morfologia, bem como as características de ordem local da dispersão e microestrutura, investigadas por meio de experimentos de espalhamento de luz entre outros.

Capítulo 1

Design e produção dos nanomateriais desenvolvidos

1.1 Síntese química de coloides magnéticos

1.1.1 Protocolo geral de síntese

A co-precipitação hidrotérmica é considerado o método mais rápido e versátil de produção de nanopartículas [16]. Controlando as condições experimentais de síntese é possível produzir partículas magnéticas, cristalinas e com diâmetros entre 3 - 20 nm, limite máximo de tamanho ao qual as nanopartículas ainda podem ser consideradas como monodomínio magnético.

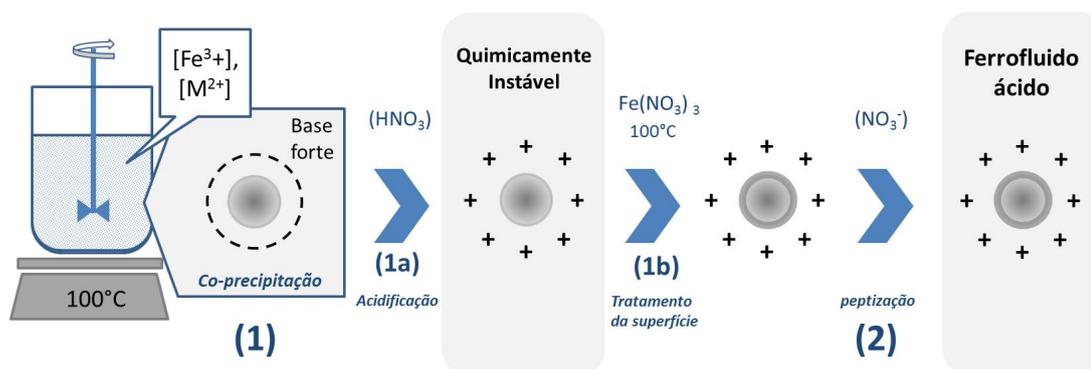


Figura 1.1: Diagrama esquemático representando as etapas mais importantes do processo de síntese das nanopartículas magnéticas utilizado nessa tese. O passo (1) é a coprecipitação dos metais em meio alcalino. M^{2+} refere-se aos metais divalentes como Co^{2+} , Zn^{2+} e Mn^{2+} , entre outros. Os passos (1a) e (1b) correspondem a lavagem em meio ácido e ao tratamento da superfície das nanopartículas respectivamente, passos que antecedem a peptização em meio ácido, (2).

O método de síntese é dividido basicamente em 2 etapas: a primeira consiste na obtenção das partículas e o tratamento da superfície; e a segunda diz respeito a peptização. A figura 1.1 mostra esquematicamente o processo de obtenção das amostras e em uma

breve descrição, no primeiro passo (1) as partículas são obtidas pela alcalinização 1:2 da mistura das soluções dos metais M^{2+} e Fe^{3+} (sendo M^{2+} = metais divalentes como Co, Zn, Mn, ...) à $100^{\circ}C$ em agitação mecânica vigorosa. De estudos anteriores [12,14], sabe-se que o controle da taxa de adição dos reagentes favorece a nucleação (adições rápidas proporcionam a formação de um grande número de partículas pequenas) ou o crescimento cristalino (adição lenta favorece partículas maiores).

Logo após a etapa descrita acima, dois passos ainda são necessários: a limpeza ácida (1a) e o tratamento da superfície das nanopartículas (1b). O passo (1a) consiste primeiro em lavar¹ o precipitado com água destilada, com intuito de remover os co- e contra-íons e diminuir a força iônica do sistema; após esse passo mantém-se o precipitado numa solução de ácido nítrico (HNO_3) 2 mol/L durante 12h afim de limpar a superfície das nanopartículas e eliminar subprodutos indesejáveis formados na etapa anterior, porém esse processo acaba revertendo a carga superficial das partículas. Em consequência disso o pH do precipitado torna-se muito baixo e se permanecer nesse meio, acaba por se dissolver com o passar do tempo [14].

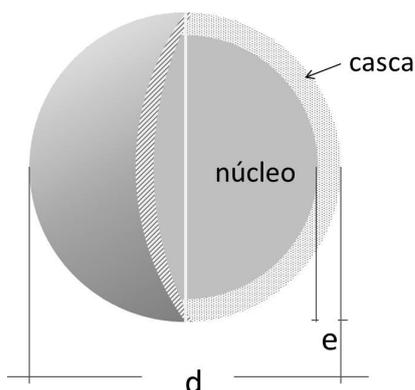


Figura 1.2: Representação pictórica das nanopartículas de diâmetro d , mostrando o núcleo composto de ferrita estequiométrica recoberta por uma camada de óxido de Ferro com espessura e .

Para assegurar a estabilidade química dos grãos, o precipitado é hidrotêrmicamente tratado com uma solução de nitrato férrico ($Fe[NO_3]_3$), em concentração de 0.5 mol/L durante 15 min, ver fig.1.1(1b). Esse passo intermediário promove uma camada de ferro oxidada, fortemente estável em meio ácido e carregada positivamente. Após esse passo, as nanopartículas são decantadas magneticamente, o excesso de nitrato férrico removido e o precipitado novamente lavado, mas dessa vez com acetona. Esse passo tem a finalidade de remover a água excedente e também diminuir a força iônica² do sistema.

Finalmente, após um leve aquecimento e consequente evaporação da acetona é alcançado o passo (2) que consiste em redispersar as partículas em água com $pH \approx 2$, que rende

1. adiciona-se água destilada ao precipitado e após a decantação magnética, suga-se o sobrenadante; esse processo é repetido várias vezes.

2. A força iônica de uma solução pode ser considerada como a concentração de íons no sistema.

uma força iônica de $\sim 10^{-2}$ mol/L.

Em suma, o resultado da síntese consiste em uma nanopartícula composta de um núcleo formado por uma ferrita estequiométrica ($M^{2+}Fe_2O_4$) recoberto por uma fina camada de óxido de ferro e portanto denominadas como do tipo *core-shell*³.

Não há dúvidas que as propriedades físicas desses materiais serão diferentes dos materiais massivos, tanto pela redução do tamanho, que leva a potencialização de efeitos quânticos, quanto pela camada de Fe superficial, que rende uma mudança na composição da amostra, gerando uma inomogeneidade química na mesma. Neste contexto, foi proposto um modelo químico-matemático [14], baseado nos parâmetros físico-químicos das partículas; obtidos por meio de dosagem química dos metais existentes na amostra e que faz uma estimativa da composição do núcleo e da casca, apresentado no Apêndice B. Esse modelo permite ainda determinar a fração volumétrica⁴(Φ) do sistema.

1.1.2 Parâmetros utilizados nas sínteses coloidais

As principais amostras dessa tese foram fabricadas no Laboratório de Fluidos Complexos LFC-UnB/BR. As Nanopartículas à base de ferritas de Cobalto foram desenvolvidas pelo Prof. Tourinho, F.A, a base de ferrita de Manganês pela Prof. Aquino, R. [17] e as ferritas mistas de Zn e Mn por Pilati, V. [18]. A síntese química das amostras depende muito dos parâmetros utilizados, como as soluções alcalinas, soluções dos metais, a agitação mecânica, entre outros, ver tab.1.1. Por esse motivo, esse tópico reúne as principais informações a cerca desses parâmetros e informações sobre a qualidade das amostras.

O método utilizado é exatamente como o descrito na seção 1.1, porém as estratégias por conjunto de amostras são diferentes. Para as amostras de ferritas de Co e ferritas de Mn, utilizou-se como base alcalina a amônia (pH ~ 11), por outro lado para as amostras de ferritas mistas foi utilizado como base o hidróxido de sódio (pH ~ 12). A base é aquecida sob vigorosa agitação (1000 rpm) e quando alcança a temperatura de 100 °C, as soluções dos metais, descritas abaixo, podem ser adicionadas,

- Ferrita de Cobalto - a proporção de adição das soluções foi tomada como na fórmula da ferrita estequiométrica ($CoFe_2O_4$). Em outras palavras, para cada parte de Nitrato de Cobalto ($Co(NO_3)_2$) são adicionadas duas de solução de Cloreto de Ferro ($FeCl_3$);
- Ferrita de Manganês - como no item acima, adição 1:2 de soluções de Cloreto de Manganês ($MnCl_2$) e de Cloreto de Ferro ($FeCl_3$);
- Ferritas Mistas Zn e Mn - as proporções dos metais foram tomadas na proporção Fe:Zn:Mn como $2:\delta:(1-\delta)$, onde δ varia de 0,1 - 0,9; dependendo da amostra em

3. também referida como núcleo-casca, em tradução livre do inglês.

4. estima a razão entre os volumes de nanopartículas e de líquido, dessa forma é utilizado para expressar a concentração do coloide magnético

Tabela 1.1: Tabela resumo das condições de síntese utilizadas nas principais amostras estudadas.

Amostra	Composição básica @ γ -Fe ₂ O ₃	Base Química	Soluções Metálicas	temp., tempo de tratamento e agitação
Co3	CoFe ₂ O ₄	NH ₃	FeCl ₃ , Co(NO ₃) ₂	100 °C 15 min 1000 rpm
Mn3	MnFe ₂ O ₄	NH ₃	FeCl ₃ , MnCl ₂	
ZM3	(Zn _{0,3} Mn _{0,7})Fe ₂ O ₄	NaOH	FeCl ₃ , ZnCl ₂ , MnCl ₂	
ZM6	(Zn _{0,6} Mn _{0,4})Fe ₂ O ₄	NaOH	FeCl ₃ , ZnCl ₂ , MnCl ₂	
ZM9	(Zn _{0,9} Mn _{0,1})Fe ₂ O ₄	NaOH	FeCl ₃ , ZnCl ₂ , MnCl ₂	

questão. As soluções adicionadas foram de Cloreto de Ferro (FeCl₃), Cloreto de Zinco (ZnCl₂) e Cloreto de Manganês (MnCl₂), respectivamente;

Após as etapas de lavagem e banho ácido durante 12 h, as partículas são submetidas ao tratamento térmico da superfície. Todas as amostras estudadas passaram por esse procedimento, que consiste na fervura do precipitado com nitrato férrico (Fe(NO₃)₃) por 15 min. Ao fim dessa etapa, já conta-se com nanopartículas do tipo *core-shell*. Mais a frente no texto será mostrado que a camada de óxido de ferro que recobre a amostra é do tipo maguemita (γ -Fe₂O₃).

As sínteses com Amônia somada a adição rápida das soluções, renderam amostras ultrapequenas com diâmetro médio em torno de 3 nm e dessa forma elas serão chamadas de Co3 e Mn3 para as ferritas de Cobalto e Manganês, respectivamente. As amostras de ferritas mistas são nomeadas a partir da sua riqueza em Zn e assim tem-se ZM3, ZM6 e ZM9, para proporções de 30%, 60% e 90%, respectivamente.

1.1.3 Composição química dos nanomateriais

Para avaliar a qualidade das amostras desenvolvidas foram feitas medidas de espectroscopia de absorção atômica (AAS⁵), na Central de Análises do Instituto de Química (UnB), que permite obter a concentração dos metais nas nanopartículas.

Os resultados obtidos na dosagem, tab.1.2, são aplicados ao modelo *core-shell*, apresentado no Apêndice B e rendem os valores da fração molar (χ_M) de metal divalente, que consegue quantificar o enriquecimento em ferro na nanopartícula, a fração volumétrica (Φ) de nanopartículas na amostra, as frações volumétricas do núcleo (Φ_n) e da casca (Φ_s) de cada nanopartícula, a espessura da camada de ferro (e) e a quantidade de Zn e Mn nas amostras de ferritas mistas (δ).

Extraí-se desses resultados algumas conclusões interessantes. O parâmetro $\chi_M = \frac{[M^{2+}]}{[M^{2+}] + [Fe^{3+}]}$ tem como valor ideal 0,33, para uma ferrita estequiométrica, porém valores

5. sigla do inglês - *Atomic Absorption Spectroscopy*

Tabela 1.2: A Tabela apresenta os resultados das dosagens químicas por Espectroscopia de Absorção Atômica, onde as colunas representam as Concentrações em Ferro [Fe] e metal divalente $[M^{2+}]$ na amostra, χ_M representa a fração molar de metal divalente, Φ é a fração volumétrica das partículas na amostra, Φ_n/Φ é a fração volumétrica do núcleo da partícula, Φ_s/Φ é a fração volumétrica da superfície, e é uma estimativa da espessura de Fe na superfície da partículas e δ é a proporção de Zn nas partículas ($\delta = [Zn]/([Zn] + [Mn])$).

Amostra	[Fe] (mol/L)	$[M^{2+}]$ (mol/L)	χ_M	Φ (%)	Φ_n/Φ	Φ_s/Φ	e (nm)	δ
Co3			0,09	0,6	0,26	0,74	0,5	- -
Mn3			0,15	0,4	0,44	0,56	0,4	- -
ZM3	0,091	0,023	0,21	0,18	0,61	0,39	0,91	0,32
ZM6	0,142	0,031	0,18	0,27	0,52	0,48	0,87	0,54
ZM9	0,122	0,020	0,14	0,22	0,40	0,60	1	0,84

menores que esse são observados. Isso evidencia que o tratamento térmico de superfície acarretou um enriquecimento em Fe da nanopartícula, o que conseqüentemente diminui o valor de χ_M . Ligado a isso, os valores de Φ_n/Φ demonstram que o volume do núcleo estequiométrico diminui proporcionalmente com o valor de χ_M , concluindo que a camada de ferro superficial detém grande parte do volume das partículas. Essas conclusões estão muito ligadas ao tamanho das partículas, que quanto menores, maior será a razão superfície/volume e portanto mais destacado o enriquecimento. Ainda avaliando os dados da tabela, chama atenção os valores de δ , para as amostras de ferritas mistas, que estão muito próximos do valor nominal sugerido para estequiometria.

Por hora, esses valores dão noção da qualidade das amostras, porém outras técnicas de caracterização foram feitas e serão discutidas em detalhe no decorrer do texto. Como o alvo principal do estudo está nas dispersões coloidais, as nanopartículas fabricadas precisam ser dispersas em um meio carreador e necessitam estar estabilizadas. Na próxima seção serão abordadas as forças envolvidas no processo de estabilidade coloidal, visto que esse processo é fortemente dependente da carga elétrica superficial (σ) e seu controle pode ser feito por meio do ajuste da força iônica e do pH do sistema.

1.2 Princípios de estabilidade coloidal

1.2.1 Requisitos básicos

Para obter um coloide magnético que permaneça homogêneo com o passar do tempo é necessário assegurar principalmente que as nanopartículas não aglomerem. Existem basicamente duas estratégias para evitar esse problema: a primeira é adicionar surfactantes na superfície das partículas, o que impediria o contato físico; e a segunda estratégia é potencializar a repulsão eletrostática entre as partículas, que as manteria afastadas umas das

outras. Os ferrofluidos estudados nessa tese são estabilizados via interação eletrostática e a esse tipo de materiais dá-se o nome de EDL-MF⁶.

Esse método de estabilização provém da criação de uma densidade de cargas superficiais, originada tanto nos processos de ionização/dissociação dos grupos superficiais, decorrentes das reações de hidrólise do processo de fabricação [19]. Essas cargas acabam por introduzir forças repulsivas entre as partículas e ajudam a manter a estabilidade coloidal. Se esse balanço energético entre as interações envolvidas no sistema (de carácter atrativo ou repulsivo) for mal regulada, pode levar a mudanças de fase e aglomerações, ou em casos extremos até a floculação/coagulação total do sistema.

O primeiro passo para obter a estabilidade coloidal é determinar um diâmetro crítico ao qual o termo de energia térmica (movimento Browniano) manterá as partículas em suspensão, mesmo sob aplicação de campos externos aplicados, como o magnético (\mathbf{H}) e o gravitacional (\mathbf{G}). Sob campo magnético, a energia das partículas é dominada pelo termo $E_z = \mu_0 \mu H$ (energia Zeeman) onde μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo e μ o momento magnético da nanopartícula dado por $\mu = M_s V$ sendo M_s a magnetização de saturação e V o volume. Igualando as energias térmica e magnética, encontra-se um diâmetro crítico (d_c) ao qual a decantação magnética influenciada pela aplicação do campo H não acontecerá,

$$d_c \leq \left(\frac{6k_B T}{\pi \mu_0 M_s H} \right)^{1/3}. \quad (1.1)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Tomando como exemplo uma nanopartícula de maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) cujo $M_s = 4,5 \times 10^5$ A/m e um valor de $H = 5 \times 10^4$ A/m, típico de uma medida de magnetização, processo que será descrito a frente, a eq.(1.1) rende um $d_c \approx 6$ nm. Similarmente, é possível calcular um diâmetro crítico de 10 nm para a estabilidade gravitacional, usando a energia $E_g = \Delta \rho g h \pi d^3 / 6$, onde $\Delta \rho$ é a diferença de densidade entre as partículas e o líquido carreador, g a aceleração da gravidade, h a altura da amostra [20]. Essas estimativas de tamanho levam em conta uma única partícula sob influência dos campos (\mathbf{H}) e (\mathbf{G}), contudo em sistemas reais há uma grande concentração de partículas em um pequeno volume, levando a colisões interpartículas e tornando assim as interações de carácter atrativo e repulsivo determinantes para a estabilidade do sistema.

Dentre essas classes de interações destacam-se: a dipolar magnética, Van der Waals (VDW) e a repulsão eletrostática entre partículas. A força de VDW⁷ e a interação dipolar magnética entre partículas semelhantes são sempre atrativas, logo se somente essas forças atuam no sistema, espera-se que as partículas unam-se (coagulação) e acabem por

6. do inglês *Electric Double Layered - Magnetic Fluid*, que em tradução livre significa Fluidos Magnéticos de Dupla Camada Elétrica

7. tem sua origem no momento orbital dos elétrons e ocorre geralmente entre átomos neutros, gases nobres e moléculas não-polares através da indução momentânea de polaridade; tem baixa energia de ligação comparadas com ligações covalentes e iônicas porém pode criar cadeias de partículas e aglomerados. É essa a força que permite aos gases inertes condensarem-se em baixas temperaturas.

precipitar na solução devido ao grande volume. Em vista disso, a maneira encontrada para cancelar essas duas contribuições atrativas e evitar os efeitos indesejáveis, é contar com a interação coulombiana repulsiva entre partículas [15], que será provida pela camada EDL.

1.2.2 Dupla camada elétrica

O termo Dupla Camada Elétrica (EDL) provém do modelo utilizado por Stern [21], que considerou a superfície da partícula carregada eletricamente por duas camadas de íons com cargas opostas, como um capacitor. Essa camada tem sua formação principalmente pela adsorção de contra-íons na superfície da partícula, que surgem para efetuar um balanço eletrostático e constitui uma região estreita bem próxima a superfície, ver fig.1.3.

Para o caso de coloides convencionais (não necessariamente magnéticos), quando essas duas camadas superficiais de cargas (σ) são tratadas como placas de um capacitor ideal, elas produzem campos elétricos $\mathbf{E}=\pm\sigma/2\varepsilon_0\varepsilon$, onde ε_0 é a permissividade elétrica do vácuo e ε é a permissividade elétrica do meio, que se cancelam fora do capacitor; e se atraem com uma força $\mathbf{F}=\sigma\mathbf{E}$. Em outras palavras, o modelo propõe que as partículas estão blindadas eletricamente e que a repulsão eletrostática entre partículas é feita pelo campo elétrico gerado pelos íons da solução [15].

Com base nesse argumento, quando os contra-íons são introduzidos na solução eles não são atraídos por forças eletrostáticas até a superfície da cada partícula, como se espera intuitivamente. A razão pela qual os contra-íons se arranjam nas proximidades das partículas é unicamente pela repulsão mútua e entrópica, que acabam por determinar a concentração espacial de cargas (ρ_x), o perfil do potencial elétrico (Ψ_x) e o campo elétrico \mathbf{E}_x [22].

Existe ainda uma região chamada de camada difusa, caracterizada por uma atmosfera de íons com rápido movimento térmico, fig.1.3. Essa é criada pelos mesmos processos descritos acima e mantida pela pressão osmótica repulsiva (Π) entre os contra-íons, que os força para longe da camada de Stern-Helmholtz e aumentando assim a entropia.

O potencial elétrico Ψ , gerado pelas cargas, pode ser encontrado através da equação de Poisson-Boltzmann, $\nabla^2\Psi$, usando a aproximação de Debye-Hückel, que relaciona o potencial local à energia térmica $|Z_i e\Psi|\ll k_B T$, sendo Z_i a valência e e a carga elementar do elétron, a equação reflete uma solução com a forma:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = \kappa^2\Psi \quad (1.2)$$

onde o parâmetro κ é chamado comprimento de Debye, pois sua dimensionalidade é m^{-1} , e determina a extensão da camada difusa. O κ depende somente das propriedades da

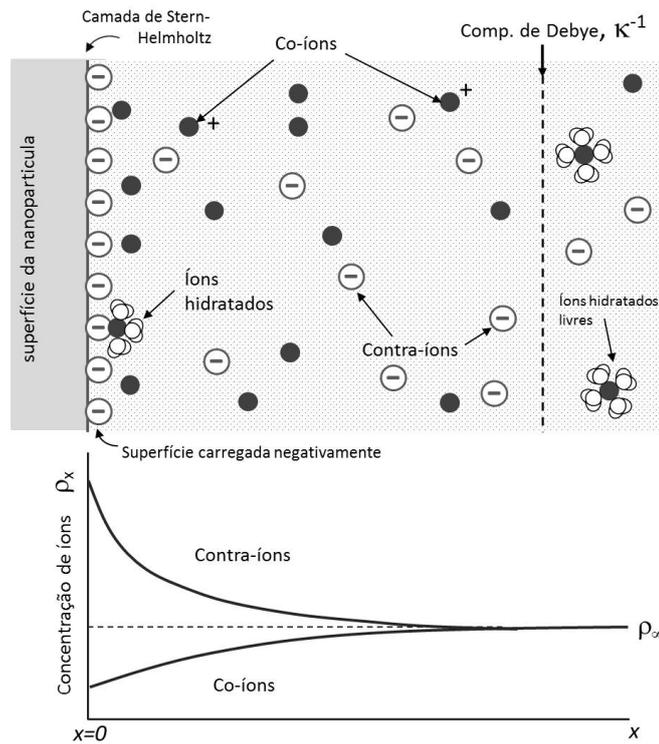


Figura 1.3: A figura mostra esquematicamente como as cargas elétricas estão distribuídas em um colóide convencional do tipo EDL-MF. A esquerda da figura tem-se a superfície da partícula carregada positivamente. Próximo a ela existe uma superfície negativamente carregada, fruto de um acúmulo de contra-íons (íons de carga oposta a da superfície) e uma visível depleção dos co-íons. Os contra-íons podem adsorver a superfície em diferentes estados de hidratação. Esses íons geralmente não são rigidamente ligados a superfície e por esse motivo podem trocar de posição com os íons da solução; seu tempo de vida na superfície pode ser de nanossegundos à muitas horas. O gráfico abaixo mostra a variação da carga elétrica superficial em função da distância a partir da superfície da partícula. Nela pode-se visualizar uma concentração maior de contra-íons próximos a superfície da partícula, que garantirão a repulsão eletrostática entre partículas. A distâncias muito maiores que o tamanho da partícula (ρ_∞) a carga tende a uma compensação. Ainda é possível observar a camada de Debye (κ) que delimita a camada difusa de íons.

solução [15] e pode ser expresso pela equação:

$$\kappa^2 = \sum_i \frac{Z_i e^2 \rho_{i,\infty}}{\varepsilon_0 \varepsilon k_B T} \equiv \frac{2 I N_a e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon k_B T} \quad (1.3)$$

onde $\rho_{i,\infty}$ é a densidade de cargas no seio da solução, N_a o número de Avogadro e I a força iônica. Sistemas com intensa repulsão eletrostática, demonstram valores grandes de $\kappa^{-1} > 5$ nm (longo comprimento de Debye).

A equação 1.3 tem ainda uma interpretação interessante, pois exprime justamente uma competição energética entre a repulsão eletrostática e o movimento Browniano. Em suma, o equilíbrio pode ser alcançado ajustando a força iônica do sistema [23], passo esse que pode ser feito nas etapas de síntese, ou ainda pela estabilização/compressão osmótica

do sistema. Cabe ainda salientar que a origem da força repulsiva entre duas superfícies carregadas similarmente em um solvente contendo eletrólitos é entrópica (osmótica) entre elas e eletrostática entre os íons da solução. Esse é um dos pilares para os efeitos termodifusivos estudados nessa tese.

1.2.3 Teoria DLVO

A interação total entre quaisquer duas superfícies similares carregadas em meio eletrólito pode ser bem aproximada pela teoria DLVO⁸, que tem como essência a superposição entre os potenciais eletrostático (V_E) e de van der Waals (V_{VDW}), eq.(1.4).

$$V_{DLVO} = V_E + V_{VDW} \quad (1.4)$$

A fig.1.4 exprime esse comportamento, onde observa-se nas linhas tracejadas os potenciais fundamentais EDL e VDW e entre esses dois, alguns perfis de interações potenciais resultantes possíveis, representado pelas linhas contínuas. Sabe-se que a força atrativa de VDW é dependente das propriedades geométricas e da natureza das nanopartículas e em primeira aproximação seu comportamento pode ser considerado fixo.

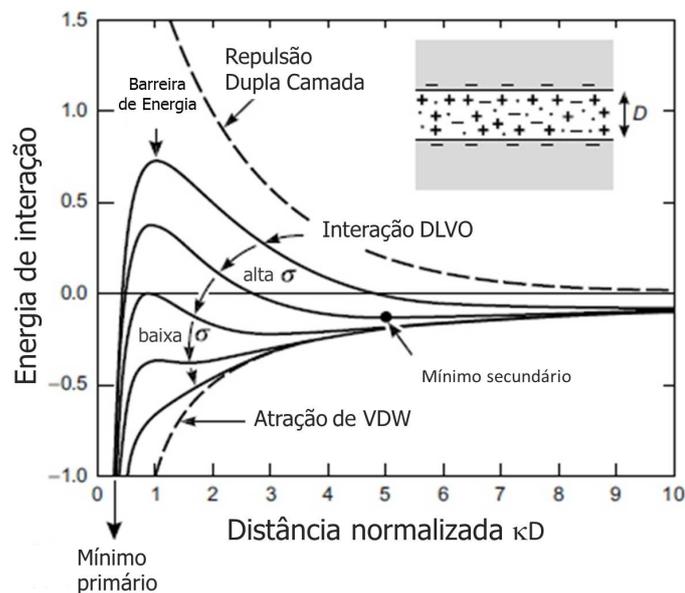


Figura 1.4: Figura mostrando a energia de interação DLVO entre duas superfícies separadas por uma distância κD . A magnitude da energia é proporcional ao tamanho da partícula ou a área de interação. Figura extraída e adaptada da ref. [15].

Dessa forma, o potencial resultante dependerá basicamente da contribuição provinda do potencial EDL (repulsivo) que pode ser bem regulado através da concentração de eletrólitos e da carga superficial (σ) adsorvida nas nanopartículas. As curvas resultantes

8. nomeada pelas iniciais dos cientistas Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek.

da superposição de potenciais tem uma forma única; são compostas por um pico positivo em pequenas distâncias, que identifica grande repulsão interpartículas, e um poço onde é mantido o equilíbrio energético. Porém, uma característica marcante pode ser notada no limite em que a distância entre superfícies tende a zero ($D \rightarrow 0$). A V_{VDW} cresce a uma taxa suficientemente maior que a EDL, já que é uma lei de potência ($U_{VDW} \propto -1/D^n$), distorcendo a resultante para valores negativos e criando um mínimo em região fortemente atrativa (mínimo primário).

A figura 1.4, mostra diversas combinações resultantes desses potenciais (representados pelos gráficos em linha sólida) para um sistema com taxa eletrolítica fixa, onde é variado a σ [15]. Cada gráfico representa um caso diferente de concentração de carga superficial e esses são citados e explicados abaixo:

- o gráfico com pico mais intenso é o caso em que as superfícies estão altamente carregadas e imersas em eletrólitos diluídos (longo comprimento de Debye), elas apresentam intensa repulsão e formam pico a distâncias entre 1-5 nm. Geralmente a altura da barreira é alta, alcançando valores da ordem de muitos $k_B T$. Nesse caso prevalecem as interações repulsivas;
- ao passo em que se aumenta a concentração de eletrólito, i.e. diminui-se a carga superficial, cria-se uma outra região de baixa energia chamada de *mínimo secundário*. Isso mostra que há pelo menos três regiões de mínimo: (i) as partículas podem estar em contato e mergulhadas no mínimo primário (onde a desagregação depende da altura da barreira de energia), (ii) em equilíbrio termodinâmico estável dentro do fraco mínimo secundário ou ainda (iii) totalmente dispersas dentro da solução (referido como um equilíbrio cinético);
- para superfícies com baixa densidade de cargas (curva do centro), a barreira de energia será pequena e isso leva a lenta agregação (coagulação). A essa configuração diz-se que o coloide é instável;
- quando a σ ou potencial Ψ tendem a zero, a curva se aproxima do potencial VDW e as superfícies se atraem fortemente, levando a coalescência;

Em suma, a variação do eletrólito ou da carga superficial, como nos fenômenos descritos acima, leva os coloides à estados macroscópicos estáveis, semi-instáveis ou instáveis. No que diz respeito a semi-instabilidade, as partículas podem permanecer com alta σ mesmo no mínimo secundário e em consequência acabam aderindo-se, porém essa ligação é fraca e facilmente reversível [23].

1.2.4 Caso dos coloides magnéticos: interação dipolar magnética

Como os materiais desenvolvidos são essencialmente magnéticos, espera-se que as nanopartículas interajam entre si por meio das interações magnéticas dipolares de longo alcance. Essa energia, exclusiva de sistemas magnéticos, tem papel importante na estabilização coloidal, principalmente por ter caráter atrativo ou repulsivo, dependendo da orientação relativa dos momentos magnéticos. Dessa forma, além dos potenciais V_E e V_{VDW} é somada ao potencial V_{DLVO} uma contribuição dipolar V_D . Contudo, em temperatura ambiente as interações dipolares magnéticas geralmente são muito pequenas em relação as outras e assim V_D poderia ser retratada por uma contribuição negativa, muito próxima de zero no diagrama da fig.1.4, que não altera o perfil das curvas.

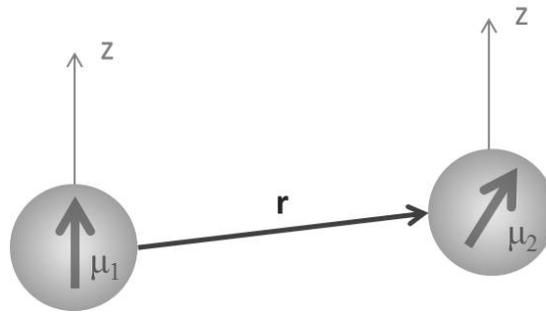


Figura 1.5: O esquema mostra geometricamente dois momentos magnéticos μ distantes entre si de uma distância r , porém próximos o suficiente para interagirem através da interação dipolar.

Entretanto é possível estimar essa contribuição da interação magnética e para isso considera-se duas partículas esféricas idênticas que possuem momentos magnéticos intrínsecos μ_1 e μ_2 , nas posições r_1 e r_2 respectivamente e separadas por uma distância r , ver fig. 1.5. Essas interagem entre si através da energia dipolar, caracterizando um efeito mútuo, que pode ser expresso pela equação abaixo:

$$V_D = -\mu_1 \mathbf{B}_{1,2} = -\mu_2 \mathbf{B}_{2,1} = -\frac{(\mu_1 \mathbf{B}_{1,2} + \mu_2 \mathbf{B}_{2,1})}{2}. \quad (1.5)$$

onde $\mathbf{B}_{1,2}$ e $\mathbf{B}_{2,1}$ são as induções criadas em r_1 para μ_2 e r_2 para μ_1 , mutuamente.

Tomando a primeira equação das equivalências acima, que é a mesma definição da eq.(D.11), e substituindo a definição de indução magnética, eq.(D.8), temos,

$$V_D = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left(\mu_1 \cdot \mu_2 - \frac{3}{r^2} (\mu_1 \cdot \mathbf{r})(\mu_2 \cdot \mathbf{r}) \right), \quad (1.6)$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo, μ o momento magnético. O primeiro termo dessa equação é o mais forte e determina a ordem de grandeza da interação, logo,

chamando-o de X , tem-se:

$$X = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} (\mu_1 \cdot \mu_2). \quad (1.7)$$

Para um dado valor de r esse valor pode variar entre $\pm 2X$, para situações onde os momentos estão alinhados horizontalmente apontando no mesmo sentido ou em sentido contrario⁹. Em regimes diluídos os valores do parâmetro dipolar são em geral $X \ll 1$, o que determina um regime de interações fracas. Essas interações podem ser comparadas a um parâmetro de referência (Ψ_{dd}), dado por [24]:

$$\Psi_{dd} = \frac{\mu_0 M_s^2 \pi d^3}{6k_B T}. \quad (1.8)$$

onde esse parâmetro se caracteriza por ser uma característica do material, independente da fração volumétrica (Φ) da amostra. Reescrevendo a eq.(1.7) em termos de Ψ_{dd} , tem-se:

$$X = \frac{\Psi_{dd} \Phi}{4\pi} = \frac{\gamma}{4\pi} \quad (1.9)$$

onde a fração volumétrica (Φ) surge quantificada geometricamente por $\pi d^3/6r^3$ e (γ) é o parâmetro de interação dipolar do conjunto de partículas. Logo se $\gamma \ll 1$ o acoplamento entre partículas será fraco ($X \ll 1$). Um estudo sobre esse tema mostrou que as frações volumétricas das amostras utilizadas nessa tese ($\Phi \sim 0,5\%$) estão na ordem de $\gamma/4\pi \sim 10^{-3}$

1.3 Compressão osmótica

Após os passos de preparação dos ferrofluidos, que envolvem as etapas de síntese química das nanopartículas e peptização em meio ácido, é procurada a estabilidade coloidal. Essa etapa geralmente é feita pelo controle da força iônica, (obtida por meio das lavagens sucessivas) e pelo ajuste do pH (feita com a adição de solução ácida). Dessa maneira, o produto dessa etapa geralmente é um ferrofluido diluído ($\Phi < 3\%$).

A maneira encontrada para concentrar as amostras e alcançar frações volumétricas elevadas ($\Phi \cong 30\%$) é utilizar a compressão osmótica [25–27]. Esse método está baseado no conceito de pressão osmótica (Π) e consiste basicamente em colocar dois líquidos com potenciais químicos (μ_q) diferentes em contato por meio de uma membrana semipermeável. Disso surgirá uma tendência das moléculas do solvente em se difundir através da membrana para o lado onde há uma concentração maior de soluto, afim de igualar os potenciais químicos e atingir os equilíbrios químico e termodinâmico. A pressão osmótica (Π) necessária para igualar os potenciais químicos é dada por:

$$\Pi V = (\mu_q^c - \mu_q) = \Delta \mu_q \quad (1.10)$$

9. esse assunto será visto em detalhe mais a frente no texto

onde Π é a pressão osmótica da solução PEG, ϕ_w é a fração massiva de polietileno glicol e as constantes são: $a = 0,49$; $b = 2,5$ e $c = 0,24$. A concentração de PEG utilizada foi $\phi_w = 3\%$ com $\text{pH} = 2$. A membrana semipermeável (Spectra/Por, Spectrum) utilizada tem seu limiar de permeabilidade entre 12000 e 14000 g/mol, o que corresponde a um diâmetro de poros em torno de 2,5 nm, menor que o diâmetro das nanopartículas das amostras submetidas a essa técnica.

Após 7 dias, as amostras foram retiradas dos sacos, os metais dosados por espectroscopia de absorção e a fração volumétrica recalculada. A tabela 1.3, apresenta os valores de pH e Φ antes e depois da compressão osmótica.

Tabela 1.3: A Tabela apresenta os valores de Φ e pH das amostras de ferritas mistas, antes e depois da compressão osmótica.

Amostras	Antes		PEG		Depois	
	Φ (%)	pH	ϕ_w (%)	pH	Φ (%)	pH
ZM3	0,8	2,0	3,0	2,0	2,3	2,4
ZM6	1,5	1,7	3,0	2,0	4,0	–
ZM9	2,0	2,0	3,0	2,0	5,6	2,6

Observando a tabela, nota-se que houve um aumento do pH na amostra concentrada. A razão desse aumento ainda não foi bem entendida, mas possivelmente aconteceu devido algum problema técnico. Contudo as diluições dessas amostras foram feitas com pH mais baixo ($\text{HNO}_3 - 10^{-2}$ mol/L), que força o sistema a força iônica desejada. A concentração Φ alcançada não foi alta, pois essas amostras serão empregadas na investigação dos efeitos Termodifusivos. Dependendo da natureza da amostra, concentrações altas produzem grande absorção ótica e isso delimita o estudo num intervalo de concentrações muito próximos de estados diluídos.

Em suma, cabe salientar que não foi adicionado nenhum tipo de sal para controle da força iônica. Todos os métodos de estabilização foram feitos via controle de HNO_3 . Na próxima seção, será discutido as mudanças de fase ocasionadas pelo aumento da fração volumétrica.

1.4 Diagrama de fases dos coloides magnéticos

De uma maneira simplificada, os coloides magnéticos podem ser descritos como esferas sólidas suspensas em um meio contínuo (solvente) e de certa forma isso permite descrever as fases de estado, como nos sistemas atômicos. Isso está baseado principalmente no fato de que o potencial interpartículas tem o mesmo perfil do potencial de Lennard-Jones, usado para descrever o comportamento atômico. Dessa forma, podemos esperar os mesmos tipos de fases para os coloides, que são:

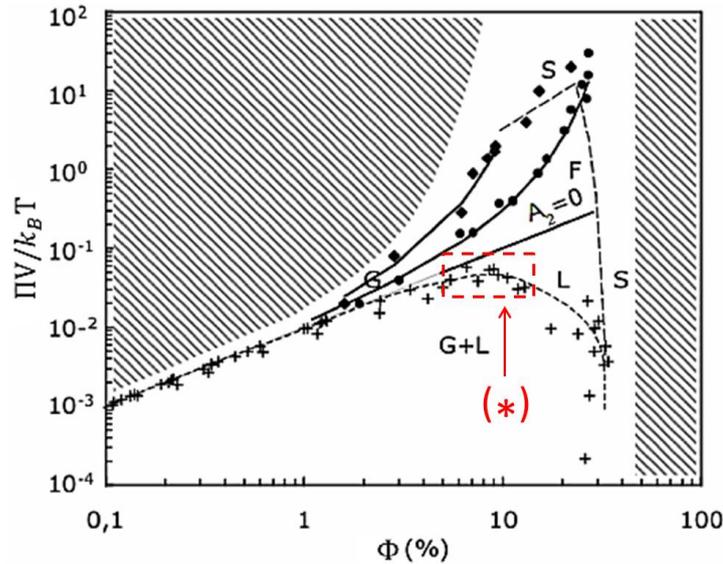


Figura 1.7: Diagrama de fases ($\Pi V - \Phi$) de um coloide magnético, formado por nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ citratada. Os pontos (+) representam estados onde há coexistência das fases G e L. Os pontos experimentais representados por (•) são transições G-S e F-S, com $A_2 < 0$ alcançadas via concentração de citrato. As zonas hachuradas, representam áreas inacessíveis experimentalmente. As linhas sólidas e pontilhada representam os melhores ajustes da eq.(1.12) aos dados de $A_2 < 0$ e $A_2 > 0$, respectivamente. A linha tracejada delimita os estados F e S e o * representa o ponto crítico. Figura extraída e adaptada de [29].

- Gás (G) - caracterizado por uma baixa concentração de partículas por volume de solvente;
- Líquido (L) - grande concentração de partículas sem alterar o volume da amostra;
- Fluido (F) - caracterizado pela mudança da viscosidade, formando um vidro;
- Sólido (S) - a densa concentração de partículas forma um sólido coloidal amorfo ou cristalino;

Um diagrama de fases ($\Pi V - \Phi$) para amostras de maguemita citratada foi montado por Dubois, E. *et al* [26,28], fundamentado em medidas de pressão osmótica e Espalhamento de Nêutrons em Baixo Ângulo (SANS¹⁰), ver fig.1.7. As amostras que foram fabricadas para esse estudo, contaram com uma camada adsorvida de citrato, que em $\text{pH} = 7$ assegura uma densidade de cargas superficial negativa, saturada em ≈ 2 cargas/ nm^2 . Logo, essa camada de citrato garante estabilidade coloidal por meio da repulsão eletrostática, mesmo mecanismo usado nos Ferrofluidos EDL-MF, porém sem a vantagem de ajuste de σ . Nesses sistemas, o controle da força iônica é feita pela adição de sal (NaCl).

Na figura 1.7 é possível observar que ao passo que a concentração (Φ) aumenta, a amostra passa por todos os estados citados acima; Gás, Líquido, Fluido e Sólido. Essa

10. sigla do inglês *Small-Angle Neutron Scattering*

troca de regimes de estado é explicada através das interações interpartículas, então, considerando que a amostra tem comportamento como de um gás real, ele pode ser descrito pela expansão do virial¹¹, dada por [26, 30]:

$$\frac{\Pi}{\Phi} = \frac{k_B T}{V} \left(1 + \rho^2 N_a V A_2 \Phi + \mathcal{O} \right), \quad (1.12)$$

onde V e $\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$ são respectivamente, o volume e a densidade das partículas, \mathcal{O} são os termos de mais alta ordem da série e $A_2(\text{mol} \cdot \text{cm}^3/\text{g}^2)$ é o segundo coeficiente do virial. Esse coeficiente está estritamente ligado as interações interpartículas, que levam a interpretações interessantes acerca dos coloides magnéticos. Quando $A_2 = 0$, a equação (1.12) tende a equação dos gases ideais¹², que representa um sistema de partículas não interagentes, expresso na figura 1.7 pela região linear entre 0,1 - 3%. A partir de concentrações maiores que 3%, as interações têm papel importante no comportamento, logo, para o caso em que $A_2 > 0$ as interações são de caráter repulsivo e a razão Π/Φ aumenta até formar um sólido, que será fraco contra o cisalhamento [26]. Por outro lado, existe o caso em que $A_2 < 0$, onde as interações são atrativas e dessa forma com o aumento da fração volumétrica, a pressão osmótica Π/Φ diminui.

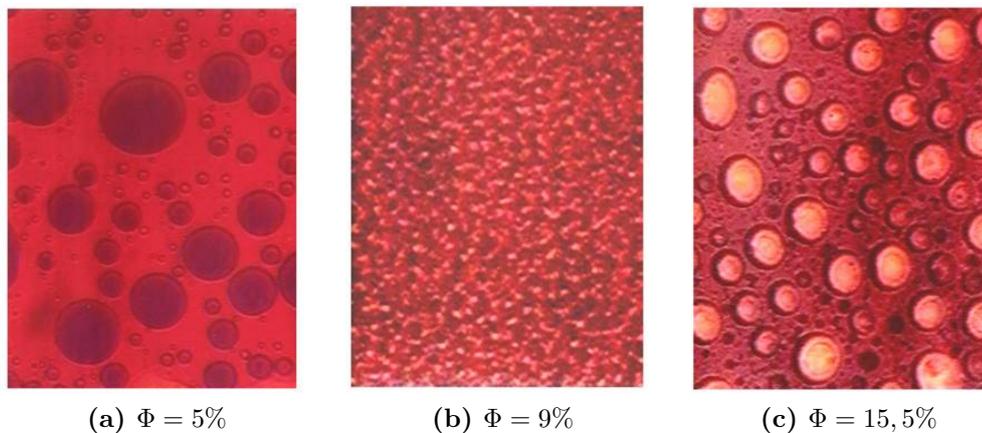


Figura 1.8: As figuras mostram a coexistência dos estados G e L em três concentrações diferentes em torno do ponto crítico (*), fig.1.7. Na figura (a) a amostra apresenta gotas de fase líquida espalhadas por uma fase gás; (b) Entre $9\% \leq \Phi \leq 12\%$ existe uma coexistência das fases gás e líquida e no caso da fig.(c) em que a amostra apresenta gotas de fase diluída na fase concentrada ($\Phi > 15,5\%$). Figuras extraídas da ref. [31].

Para esse caso de interações do tipo atrativas, existe uma região onde possivelmente existe um ponto triplo de estados [31]. Essa região do espaço de fases foi investigada por meio de medidas sistemáticas de SANS e disso concluiu-se que os estados gás e líquido

11. formulação utilizada para explicar as equações de estado dos gases reais, utilizando a *equação dos gases ideais* expandida em série de potências, em função do volume ou da pressão.

12. os gases monoatômicos sob condições de baixa pressão e alta temperatura comportam-se como perfeitos e são regidos pela *equação dos gases ideais* dada por $PV = nRT$, onde n é o número de moles e R a constante universal dos gases.

coexistem nessa região. Uma das observações mais curiosas desse estudo são as imagens micrográficas. A figura 1.8 mostra três imagens feitas com microscópio ótico em torno desse ponto crítico, onde acontece o *crossover* de pressão osmótica Π , que exprimem o comportamento na região.

Em suspensões diluídas, as quais o $5\% < \Phi < 6\%$, algumas gotas de fase concentrada são nucleadas na fase diluída, fig.1.8(a); que corresponde a gotas de fase líquida em uma matriz gás. Para as suspensões mais concentradas ($\Phi > 12\%$) o processo de transição é simétrico ao caso anterior e gotas de fase diluída surgem na fase densa, fig.1.8(c). A figura 1.8(b), apresenta uma imagem microscópica na região de concentração entre 6% - 12%, e é possível observar que o ferrofluido apresenta um aspecto granuloso, devido ao gradiente de densidade que flutua rapidamente com o tempo. Quando a temperatura é decrescida, as flutuações temporais desaparecem e a suspensão torna-se bifásica. A explicação para o acontecimento desse fenômeno na região crítica, está na mudança de regimes de transição termodinâmica gás-líquido de primeira para segunda ordem e vice-versa, somada as interações de curto e longo alcance [31].

Capítulo 2

Estrutura cristalina, tamanhos, morfologia e propriedades ópticas

Após as etapas de fabricação dos ferrofluidos, faz-se necessário investigar suas propriedades físicas a fim de caracterizá-las. Em função disso, são apresentadas nessa seção as características físicas das amostras, obtidas por meio de técnicas que permitem analisá-las desde a escala atômica (estrutura cristalina) até a micrométrica (aglomerados de partículas). Os resultados apresentados nesse tópico investigam basicamente as propriedades cristalográficas, morfológicas (como o tamanho e a forma) além de algumas propriedades ópticas.

A caracterização cristalográfica das nanopartículas foi analisada principalmente por meio das técnicas de Difração de Raios X (XRD) e microscopia eletrônica. Dessa última foram utilizadas: a Difração Eletrônica de Área Seleccionada (SAED - *Specific Area Electron Diffraction*) e a Microscopia Eletrônica de Transmissão em Alta Resolução (HRTEM - *High Resolution Transmission Electron Microscopy*). As técnicas de Microscopia Eletrônica de Transmissão, (TEM - *Transmission Electron Microscopy*) proporcionaram ainda, a observação da forma e análises do tamanho e polidispersão.

A técnica de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS - *Dynamic Light Scattering*) analisa especialmente a polidispersão e o coeficiente de difusão, esse último importante para análise dos efeitos termodifusivos.

Dentre as amostras estudadas, será dado destaque as classes de nanopartículas ultra-pequenas ($d_{RX} \approx 3$ nm) e as compostas de ferritas mistas. Nesse contexto, o capítulo a seguir está dividido basicamente na caracterização das nanopartículas e dos ferrofluidos compostos dessas. Todas as técnicas utilizadas nesse tópico estão baseadas na interação da radiação com a matéria, por esse motivo o capítulo começará com uma breve revisão sobre esse tema. Além disso, todas as técnicas experimentais envolvidas, serão abordadas através de uma revisão teórica, apresentação e análise dos resultados.

2.1 Fundamentos de interação da radiação com a matéria

Essa revisão não tem intenção de aprofundamento nos detalhes teóricos a respeito das técnicas experimentais, visto que estão fundamentadas e são de uso corriqueiro da comunidade científica. Logo, esse tópico tem unicamente o objetivo de situar o leitor nos conceitos básicos discutidos nesse trabalho contextualizando com os experimentos utilizados.

Todos os experimentos utilizados na fase de caracterização física e química dos materiais, envolvem o uso de radiação de algum comprimento de onda (λ) específico, que quando incididos sobre a amostra, interagem com a matéria. Nesse caso, demonstrado fundamentalmente por três fenômenos: refração, espalhamento e absorção. Esses processos são selecionados basicamente pela natureza do material a ser sondado e a energia do feixe, $E = h\nu$, onde h é a constante de Planck e ν é a frequência do feixe utilizado.

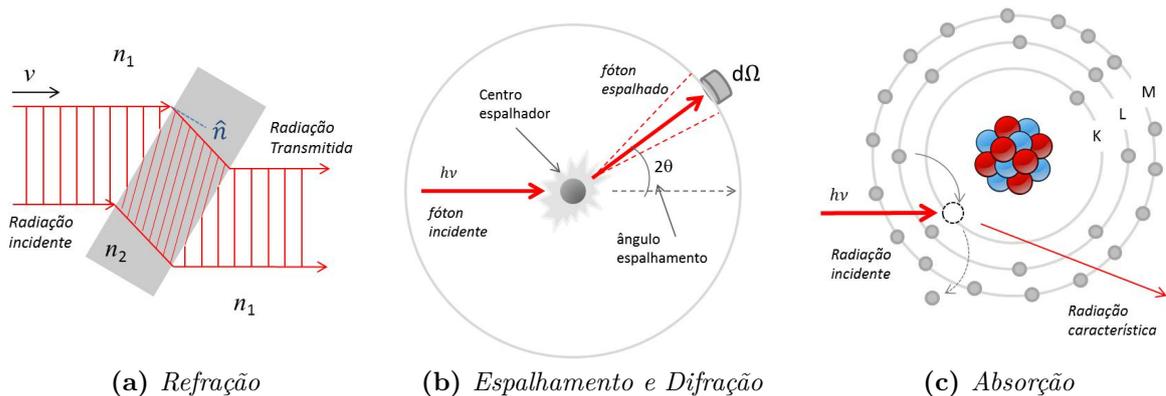


Figura 2.1: Figuras esquemáticas mostrando os processos fundamentais de interação da radiação com a matéria. Na fig.(a) o feixe de ondas planas incide sobre um material com índice de refração maior que o meio e é deflexionado na interface obedecendo a Lei de Snell-Descartes. Na figura (b), um trem de fótons incide sobre um objeto e é espalhado a um certo ângulo, contra a secção de choque $d\Omega$. A figura (c) representa os processos de absorção de radiação, caracterizados pelos efeitos Compton e Fotoelétrico.

A figura 2.1(a), apresenta a situação em que uma lâmina de ferrofluido é atingida por um feixe de radiação, inicialmente com baixa energia (visível). Nessa figura observa-se o feixe de ondas planas propagando-se no meio, com velocidade $v = c/n$, onde c é a velocidade da luz no vácuo e n o índice de refração do meio, e que irá incidir sobre um material homogêneo em grande escala, com índice de refração $n_2(\lambda) > n_1(\lambda)$. Quando o feixe encontrar a interface entre os meios, ocorrerá uma mudança em sua direção de propagação, que obedecerá a lei de Snell-Descartes. Nesse trabalho investigou-se a componente real do índice de refração das amostras líquidas (sec. 2.3.1) e isso foi feito utilizando um refratômetro, instrumento de medida que tem como princípio básico de funcionamento, a

refração interna total.

Todavia, os ferrofluidos são dispersões de nanopartículas, que podem ser consideradas como inclusões aleatórias em uma matriz homogênea, caracterizando um material inhomogêneo em escala micrométrica. Então, se o comprimento de onda do feixe incidente for reduzido, a radiação começa a “perceber” essas heterogeneidades no meio e o processo de espalhamento da radiação torna-se preponderante. A figura 2.1(b), mostra o caso em que a radiação tem energia suficiente para penetrar a amostra e interagir localmente com o centro espalhador. Dependendo do parâmetro de impacto (b_j), que quantifica a interação do feixe com o centro espalhador, a radiação será espalhada em algum ângulo (2θ). Como é impossível medir o ângulo de espalhamento, quantifica-se o fenômeno pelo chamado *vetor de espalhamento* (\mathbf{q}), definido como:

$$|\mathbf{q}| = |\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta), \quad (2.1)$$

que no caso do espalhamento coerente, $|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_f| = 2\pi/\lambda$ e representam os feixes incidente e o espalhado, respectivamente. Dois tipos distintos de espalhamento podem surgir, segundo o tamanho dos centros espalhadores. Um desses acontece na situação em que o tamanho das inhomogeneidades é da ordem de ao comprimento de onda, chamado de Espalhamento de Mie, nesse caso a forma das inhomogeneidades será determinante para o processo. No limite em que os centros espalhadores tem raio menor que $0,1\lambda$, o espalhamento é regido pela Aproximação de Rayleigh¹ e a intensidade de espalhamento passa a ter dependência espectral ($1/\lambda^4$), que será abordado na secção 2.3.3. As técnicas experimentais como a difração de raios X e elétrons ajudam na determinação das características internas das nanopartículas, estão no limite do Espalhamento de Mie, e dessa forma, são melhor explicados pelos fenômenos da difração e interferência.

No âmbito das pesquisas em coloides magnéticos, as técnicas de espalhamento de radiação trazem informações a cerca do tamanho dos centros espalhadores e interações interpartículas. O espalhamento quasi-elástico de luz retrata essa potencialidade, onde informações sobre o diâmetro hidrodinâmico e a polidispersão são determinados dentro da aproximação de Rayleigh².

A figura 2.1(c) mostra esquematicamente o processo de absorção de energia por parte dos átomos, onde a incidência do feixe sobre esse pode desencadear processos como os efeitos Fotoelétrico e Compton. Contudo alguns desses processos de transição interna induzidos pela absorção da radiação, só são acessados com a utilização de feixes energéticos. Nesse trabalho estudou-se a absorção óptica em espectro visível, com feixe menos energéticos e que alcançam transições eletrônicas interbandas.

1. esse efeito explica alguns fenômenos diários, como a cor do céu, a difração da luz em meios porosos entre outros

2. a fonte luminosa tem $\lambda \simeq 630$ nm enquanto as nanopartículas possuem diâmetro médio em torno de $d \simeq 10$ nm.

A seguir serão apresentados os resultados de caracterização e para tanto optou-se por começar pelas propriedades das nanopartículas e após isso as características das dispersões.

2.2 Caracterização das Nanopartículas

2.2.1 Observação direta das nanopartículas

Informações sobre a morfologia e a estrutura cristalina das nanopartículas foram obtidas por meio de técnicas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e TEM em alta resolução (HRTEM). A principal vantagem dessa técnica em relação à microscopia óptica convencional é o acesso à informação em escala nanométrica, com alta resolução, característica possibilitada pela utilização de um feixe eletrônico de alta energia.

Para entender essa técnica, vale a pena detalhar as características e alguns dos princípios envolvidos. Os elétrons utilizados na técnica são gerados por um filamento em vácuo e acelerados por dois eletrodos carregados, que formam uma diferença de potencial (U) de algumas centenas de kV. O comprimento de onda (λ) do feixe, está relacionado ao potencial pela equação,

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e eU(1 + \frac{eU}{2m_e c^2})}}, \quad (2.2)$$

onde h é a constante de Planck, c a velocidade da luz no vácuo, e e m_e são a carga elementar e a massa do elétron, respectivamente. Um potencial de 100 kV rende um $\lambda = 0,0037$ nm, muito menor que o comprimento de onda da luz e também dos raios X.

O feixe de elétrons gerado incide sobre a amostra por meio de lentes magnéticas, que permitem uma varredura do material analisado. Assim que os elétrons penetram a matéria, eles interagem e são espalhados em direções particulares, que dependem das características do material sondado. Sendo assim, os elétrons transmitidos carregam informações sobre a estrutura cristalina, densidade e a composição do material e quando captados por uma câmera ou placa fosforescente acabam formando uma imagem³.

Modificações na geometria óptica do aparelho, permitem a observação tanto no plano da amostra (espaço direto) quanto no plano de Fourier (espaço recíproco). Nessa secção é dada ênfase a observação no plano da amostra e para isso contou-se com imagens em alta resolução. Nesse caso, o feixe incidente interage com os centros espalhadores da amostra formando uma imagem microscópica pela interferência entre os feixes transmitido e difratado.

Os experimentos de Microscopia foram realizados no *Laboratoire de Reactivite de Surface* - LRS na *Université Pierre et Marie Curie* - UPMC (Paris/FR). O aparelho utilizado

3. a resolução da imagem é limitada principalmente por aberrações inerentes as lentes eletromagnéticas.

foi um microscópio JEOL mod. JEM2010[©] operando em 200 keV com λ de 0,0025 nm.

Todas amostras estudadas foram preparadas da mesma maneira; uma gota de ferro-fluido diluído em pH neutro é depositada sobre uma pequena grade de cobre recoberta por carbono, com área de aproximadamente 3 mm². Após a evaporação total do líquido, uma fina camada de nanopartículas⁴ (com espessura geralmente menor que 100 nm) é formada sob o substrato. Em seguida, a amostra é submetida a microscopia e as análises envolvidas são feitas com ajuda do programa ImageJ[©], que consiste em uma ferramenta de processamento de imagens dedicado a todos tipos de técnicas de microscopia.

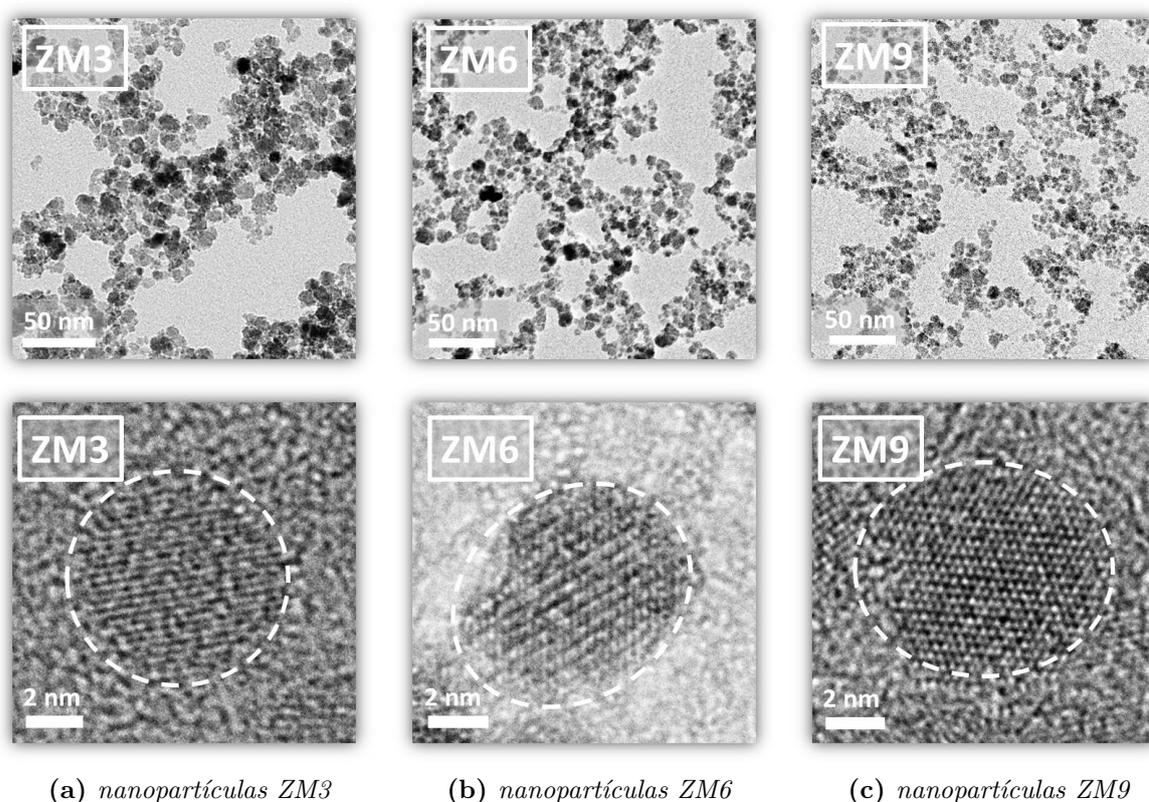


Figura 2.2: As figuras 2.2a, 2.2b, 2.2c são imagens micrográficas obtidas por meio da técnica de microscopia TEM e HRTEM, que representam as amostras ZM3, ZM6 e ZM9, respectivamente. As linhas tracejadas indicam o limite do grão.

As figuras 2.2(a), (b) e (c) apresentam as micrografias referentes as amostras ZM3, ZM6 e ZM9 respectivamente. Nas figuras superiores observa-se imagens na escala de 50 nm, que representam uma vista global das amostras. As figuras abaixo são imagens em escala de 2 nm, onde é possível notar a esfericidade e a cristalinidade das partículas.

Imagens muito similares são observadas para as outras amostras analisadas, fabricadas pelo método da co-precipitação hidrotérmica; Consequentemente, algumas conclusões que estão ligadas principalmente ao processo de produção, podem ser citadas:

- Grande parte das nanopartículas apresentam forma arredondada ou como pedras;

4. como a amostra é inserida na linha de vácuo do feixe, medidas em líquidos tornam-se uma limitação.

- As partículas produzidas são homogêneas; não sendo constatados buracos ou descontinuidades;
- Não são formados subprodutos; confirmando a análise anterior por XRD;
- Não foram observadas cadeias ou coalescência de partículas que acabam formando grandes bastonetes amorfos ou cristalinos;

Por outro lado, são observadas regiões com grande aglomeração de partículas, que acabam levando a uma análise errônea do tamanho e da forma. É difícil concluir se essas aglomerações são provenientes do sistema inicial, então como ferrofluido ou se foram criadas durante o procedimento de evaporação⁵

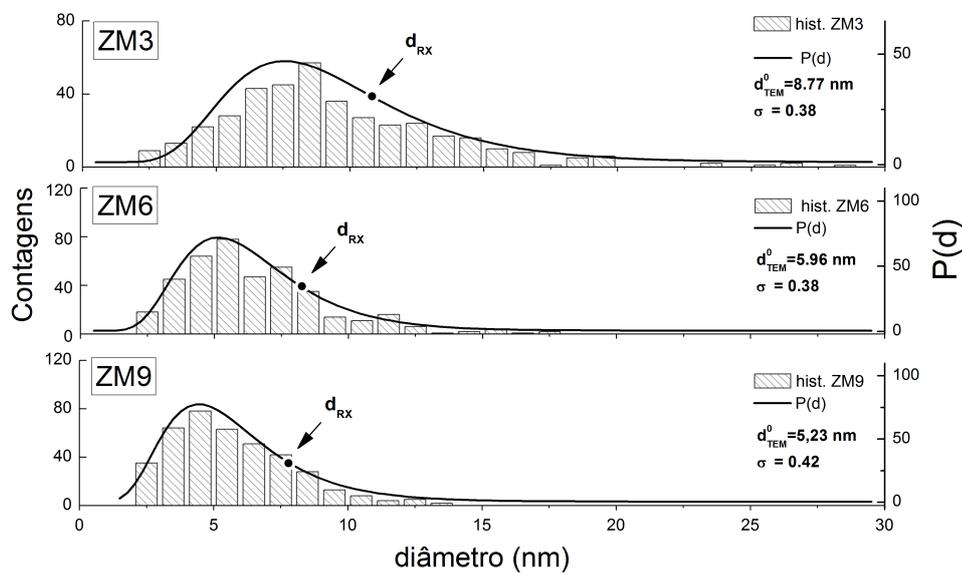


Figura 2.3: Histogramas resultantes das análises das figuras de microscopias 2.2a, 2.2b e 2.2c. As linhas sólidas representam os ajustes da frequência de diâmetros pela função densidade de probabilidade do tipo log-normal. Os pontos (•) representam os diâmetros cristalinos médios (d_{RX}) deduzidos pelos difratogramas.

Além da análise visual das imagens micrográficas é possível ainda quantificar o diâmetro mediano (d_0) e determinar o tipo de distribuição de tamanhos. Com esse intuito, fez-se a contagem do diâmetro de uma amostragem de 500 nanopartículas não aglomeradas ou espécimes cujo limite de grão é visível e o resultado é apresentado na fig. 2.3. Os histogramas resultantes mostram que há um intervalo de diâmetros ao qual concentra-se a maior parte das nanopartículas, caracterizando uma larga distribuição de tamanhos.

A função densidade de probabilidade que melhor ajusta essa distribuição em tamanhos é a função log-normal, dada por:

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}x\sigma} \exp\left(-\frac{\ln^2 x/x_0}{2\sigma^2}\right) \quad (2.3)$$

5. uma maneira de evitar esse problema seria realizar medidas em cryo-TEM, onde as amostras líquidas são congeladas abruptamente e mantém sua organização espacial.

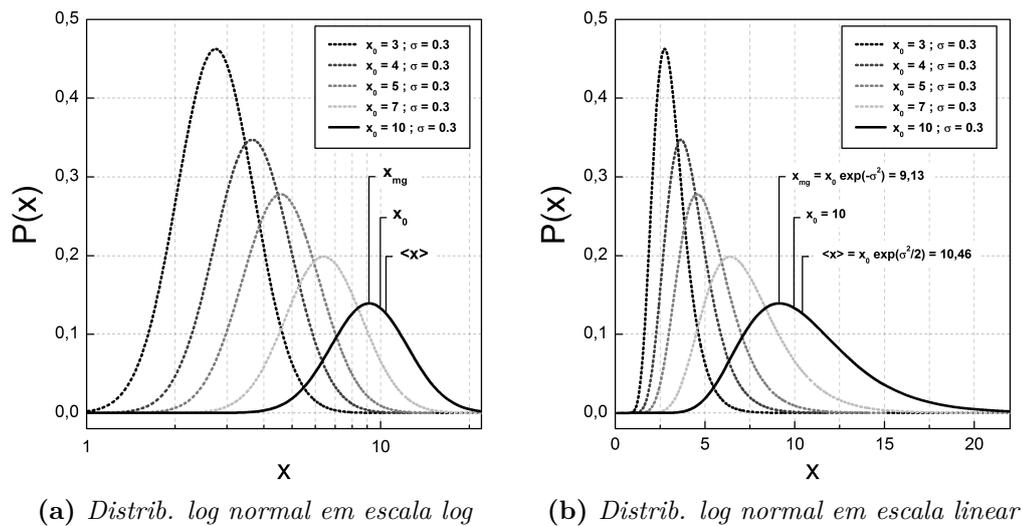


Figura 2.4: Exemplos de funções densidades de probabilidade log-normal $P(x)$ para diferentes valores medianos x_0 . O painel a esquerda apresenta as curvas $P(x)$ em escala mono-log, onde nota-se a forma de um sino (forma de uma distribuição normal). O painel da direita apresenta a $P(x)$ em escala linear e os momentos estatísticos x_{mg} , x_0 e $\langle x \rangle$.

onde x_0 é a mediana (centro) da distribuição e σ o desvio padrão. Essa função se caracteriza por ser uma distribuição contínua de variáveis aleatórias ao qual seu logaritmo é normalmente distribuído⁶. As figuras 2.4a e 2.4b apresentam curvas de distribuição $P(x)$, calculadas pela eq.(2.3), para diferentes x_0 com mesmo σ entre elas. Nota-se nas figuras um valor máximo global (x_{mg}) de densidade de probabilidade, diferente da mediana (x_0) e do valor médio ($\langle x \rangle$), explicado pelo fato de o cálculo estatístico ser feito de forma geométrica e não aritmética.

Fisicamente, os termos ajustáveis x_0 e σ da eq.(2.3) representam o diâmetro mediano⁷ (d_{TEM}^0) e a polidispersão (σ), respectivamente. Destaca-se que as suspensões coloidais não passaram por nenhum tipo de técnica de seleção de tamanhos e que os valores de polidispersão encontrados são característicos da síntese. Os resultados provenientes dos ajustes $P(d)$ das principais amostras, são mostrados na tabela 2.1.

2.2.2 Difração de raios X e estrutura cristalina

A técnica de difração de raios X é amplamente utilizada na caracterização de materiais por seu pequeno comprimento de onda λ comparar-se as distâncias interatômicas de materiais cristalinos. Essa técnica é fundamental no estudo de materiais, pois permite a investigação do ordenamento interno dos sólidos, baseado em informações como a simetria cristalina, o parâmetro de rede (a), a distância interplanar (d_{hkl}), defeitos estruturais e

6. distribuições normais geralmente tem a forma de um “sino”

7. durante o trabalho, o diâmetro d_0 das nanopartículas será determinado a partir de diversas técnicas experimentais e dessa forma será identificado, como por exemplo, d_{TEM}^0 (diâmetro mediano obtido por microscopia de transmissão).

Tabela 2.1: A tabela apresenta os resultados dos ajustes da eq.(2.3) aos dados dos histogramas fig.2.3.

Amostra	d_{TEM}^0 (nm)	σ
	ajuste P(d)	ajuste P(d)
Co3	3,08	0,30
Mn3	3,02	0,37
ZM3	8,77	0,38
ZM6	5,96	0,38
ZM9	5,23	0,42

etc.

Simplificadamente, a experiência consiste em incidir raios X contra a amostra e medir a onda espalhada a um ângulo 2θ qualquer. O conceito base desse experimento está na formação de uma interferência construtiva por parte das ondas espalhadas, ver fig.2.5a. Esse fenômeno tem dependência na distância interplanar d_{hkl} , relacionado pela equação de Bragg, como:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda, \quad (2.4)$$

onde n é um número inteiro chamado de *ordem de reflexão* e θ é o ângulo de incidência, também chamado de ângulo de Bragg. Em outras palavras, a condição para que os feixes difratados cheguem em fase e formem interferência construtiva no detector, é haver um n inteiro de comprimento de onda no intervalo formado pela d_{hkl} [32], caracterizado pela diferença de caminho ótico (polígono 0ABC na fig.2.5a).

Os índices entre colchetes no topo dos picos na fig.2.5b, são os chamados *Índices de Miller* e representam a orientação das famílias de planos cristalinos. Em estruturas cúbicas, é possível identificá-los a partir do espaçamento interplanar d_{hkl} pela relação:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}. \quad (2.5)$$

onde os índices (h, k, l) são números inteiros e a é o parâmetro de malha, que quantifica o tamanho da cela [33]. A indexação dos picos de intensidade do difratograma somada as regras de seleção, permite identificar o tipo de estrutura cristalina da amostra.

A partir dos difratogramas, como o apresentado na fig.2.5b, é possível estimar o diâmetro médio cristalino das nanopartículas (d_{RX}) por meio da análise da largura do pico de maior intensidade do difratogramas. Essa estimativa é feita através da equação de Scherrer,

$$d_{RX} = \frac{\mathcal{K}\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2.6)$$

onde β é a largura a meia altura⁸ do pico de maior intensidade, \mathcal{K} é o fator adimensional

8. a cada conjunto de medidas é feita uma bateria de calibrações que estimam o erro instrumental.

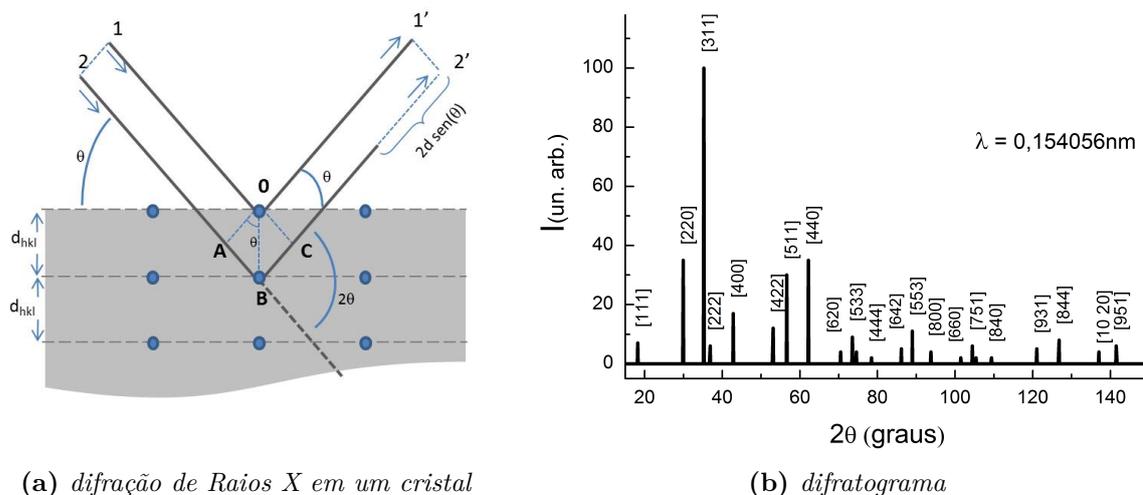


Figura 2.5: A figura 2.5a mostra esquematicamente como acontece a difração dos raios X em um cristal. Dois feixes coerentes (1 e 2) penetram a amostra e refletem no mesmo ângulo θ de incidência. O feixe difratado 2' percorreu um caminho maior (sendo a diferença de caminho óptico representada pelo seguimento ABC) que 1' e para formarem uma interferência construtiva no detector os feixes devem estar em fase. A figura 2.5b mostra o difratograma de uma ferrita bulk (massivo) onde os picos representam os planos cristalinos indexados com seus respectivos índices de Miller pela tabela JCPDS.

de forma da partículas, determinado pela relação área/perímetro ($0,7 < \mathcal{K} < 1,7$) e θ é o ângulo de Bragg.

Sabe-se que óxidos metálicos, como as ferritas do tipo $M^{2+}Fe_2O_4$ (M sendo um metal divalente), têm estrutura cristalina similar a do mineral espinélio ($MgAl_2O_4$) [34]. Esta é formada pelos íons de oxigênio (raio iônico $\sim 0,13$ nm) empacotados em um arranjo cúbico de face centrada, ver fig.2.6a. Como os íons metálicos têm um raio iônico bem menor $\sim 0,07$ nm, eles acabam ocupando os espaços (interstícios) entre os íons oxigênio. Estes são de dois tipos e correspondem a números de coordenação diferentes. O primeiro tipo é chamado de tetraédrico ou sítio A, porque o íon ocupa uma região ao qual os oxigênios formam um tetraedro. O segundo tipo de ocupação, chamado sítio B, o íon metálico preenche um octaedro formado por íons O^{-2} .

A cela elementar que compõe essa estrutura cristalina contém 56 átomos. Por esse motivo, a malha cúbica foi dividida em oito octantes com aresta $a/2$, onde as partes não hachuradas representam os sítios A e as hachuradas representam os sítios octaédricos. Os dois octantes à direita da figura 2.6a(1) são mostrados em detalhe na fig.2.6a(2). Nessa é evidenciado um dos sítios octaédricos no centro da parte superior e os íons metálicos nos sítios tetraédricos, ocupando a diagonal do cubo inferior. O preenchimento dos espaços depende da configuração energética determinada pelo campo cristalino e por este motivo o preenchimento é parcial [35], assim somente 1/8 dos sítios A e 1/2 dos sítios B são

Essa largura instrumental é subtraída e por fim tem-se unicamente a largura a meia altura referente a amostra

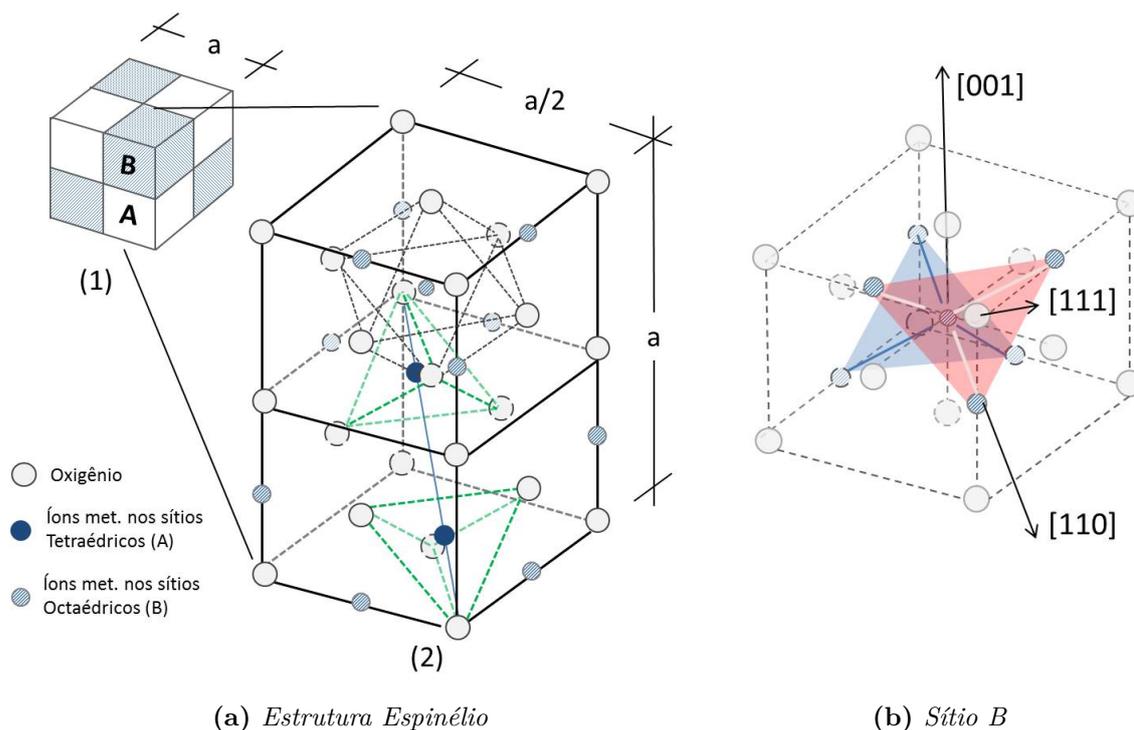


Figura 2.6: Figura esquemática sem escala da estrutura cristalina espinélio. A fig.2.6a(1) representa a cela unitária de uma estrutura espinélio. A parte (2) mostra a disposição dos componentes dos octantes da parte direita de (1). A fig.2.6b mostra a disposição dos íons metálicos no sítio B com os respectivos planos cristalinos.

ocupados pelos íons metálicos⁹.

O espinélio $MgO \cdot Al_2O_3$ tem os íons Mg^{2+} nos sítios A e os íons Al^{3+} nos sítios B. Teoricamente, as ferritas ($MO \cdot Fe_2O_3$) deveriam ter exatamente a mesma distribuição; os metais divalentes M^{2+} nos sítios A e os íons Fe^{3+} nos sítios B, chamada de *estrutura normal* [36], porém isso geralmente não acontece¹⁰. Muitas outras ferritas tem a *estrutura inversa*, i.e. os íons divalentes ocupam os sítios B e os íons trivalentes estão igualmente divididos entre os sítios A e B. Frequentemente, em materiais nanoestruturados os íons trivalentes e divalentes podem ocupar os 2 tipos de sítios formando estruturas mistas. Esse tipo de distribuição catiônica, fora do equilíbrio já foi caracterizado por várias técnicas experimentais, em particular a absorção de raios X [37]

Os experimentos de difração de raios X foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS¹¹ (Campinas/Br), onde foram utilizados feixes monocromáticos de radiação com área $\approx 6 \text{ mm}^2$ e intervalo angular θ variando em média entre $20^\circ - 120^\circ$.

Todas as amostras foram medidas em forma de pó¹², sob rotação do seu plano de incidência, afim de evitar uma análise errônea, que poderia ser induzida pela texturização

9. a cela unitária de uma estrutura espinélio possui 64 sítios A (8 ocupados) e 32 sítios B (16 ocupados)

10. apenas ferritas de Zinco e Cádmio apresentam essa estrutura devido a distribuição eletrônica (d^{10}).

11. os detalhes referentes ao funcionamento do equipamento e informações técnicas não serão abordados nessa tese, mas podem ser acessados em www.lnls.br.

12. os pós foram obtidos a partir da secagem dos ferrofluidos em temperaturas moderadas

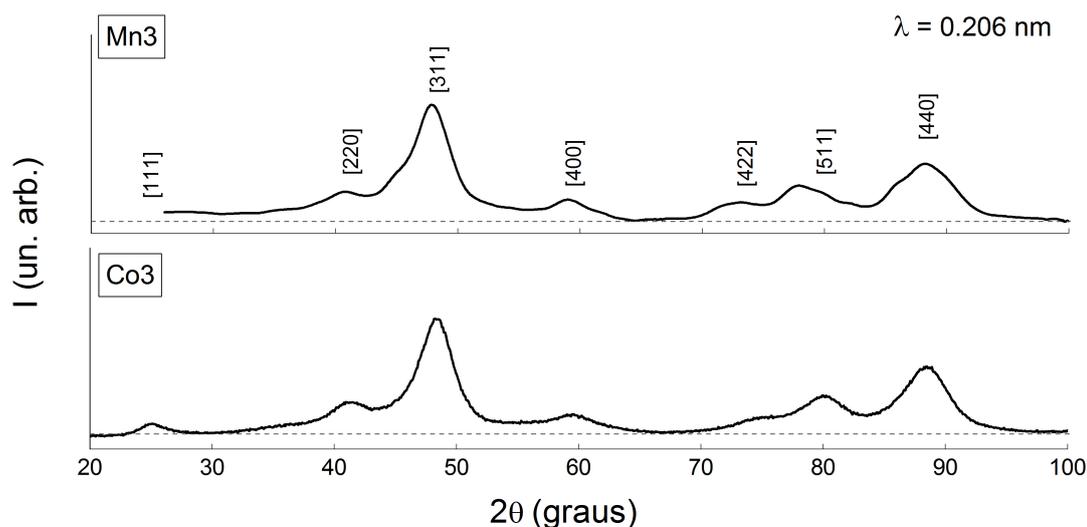


Figura 2.7: Difratograma de nanopartículas compostas por ferrita de Cobalto e Manganês com diâmetro cristalino médio $d_{RX} \approx 3$ nm.

da amostra.

A figura 2.7 mostra como exemplo, os difratogramas de nanopartículas ultrapequenas compostas de ferrita de Manganês (MnFe_2O_4) e Cobalto (CoFe_2O_4), obtidas pela síntese descrita na secção 1.1. A indexação dos picos de difração pelos índices de Miller, indica a formação da estrutura cristalina do tipo espinélio, descrita na secção 2.2.2. Em todos os difratogramas analisados, não foram encontrados picos de intensidade relacionados a qualquer outro tipo de estrutura cristalina e essa característica leva a duas conclusões muito importantes, que podem ser descritas abaixo:

- A primeira indica que não existem subprodutos de qualquer natureza nas amostras estudadas, tanto cristalina (na forma de picos em posições angulares diferentes das esperadas), quanto amorfas (evidenciada pela presença de uma grande curvatura de fundo no espectro). Isso ressalta a qualidade da etapa de síntese, indicando que somente nanopartículas formadas por estrutura espinélio compõe as amostras;
- Como as amostras receberam tratamento térmico de superfície com $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, no intuito de assegurar a estabilidade química em meio ácido, poderiam ser encontrados picos de difração relacionados à óxidos de Ferro cristalizados em outras estruturas, contudo isso não foi constatado. A explicação encontrada é a formação de uma camada de Maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)¹³; na superfície, material com estrutura cristalina idêntica ao núcleo.

A figura 2.8 apresenta os difratogramas das ferritas mistas de Zn e Mn nas três proporções nominais (δ) de zinco ($(\text{Zn}_\delta\text{Mn}_{(1-\delta)})\text{Fe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) propostas: 30% (ZM3), 60%

13. ao longo do texto, constantemente as amostras *core-shell* serão referidas através da notação $\text{M}^{2+}\text{Fe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

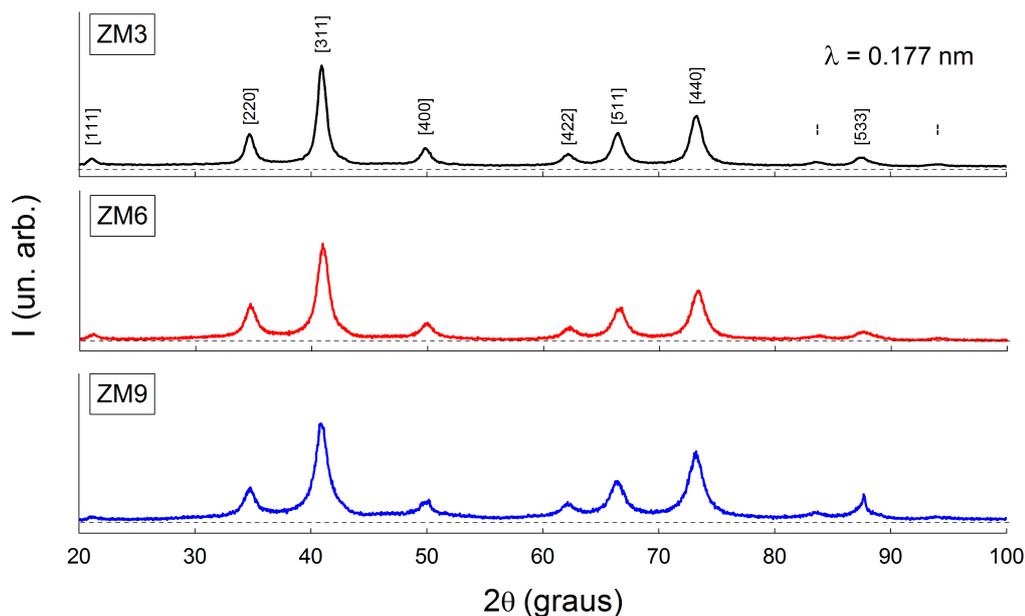


Figura 2.8: Difratogramas de nanopartículas de ferritas mistas de Zn e Mn em diferentes proporções δ .

(ZM6) e 90% (ZM9). Observando a fig.2.8 conclui-se que as ferritas mistas possuem as mesmas características apresentadas anteriormente, i.e., são formadas por uma estrutura cristalina do tipo espinélio.

O tamanho médio cristalino, d_{RX} , das amostras foi obtido por meio da equação de Scherrer (eq.(2.6)), ver tabela 2.2. O cálculo dos diâmetros médios cristalinos das amostras Co3 e Mn3, mostram que foram formadas nanopartículas ultrapequenas, em torno de 3 nm. Contudo, analisando os valores de d_{RX} das ferritas mistas, constata-se que a amostra rica em Mn (ZM3) formou nanopartículas em média maiores que a predominantemente rica em Zn (ZM9), sob as mesma condições de síntese. O painel à esquerda da figura 2.9 apresenta os valores encontrados para o tamanho em função do teor de zinco ($d_{RX} \times \delta$), e nessa é possível observar um decaimento do diâmetro médio cristalino a medida que δ aumenta.

Tabela 2.2: A tabela apresenta os valores de diâmetro médio cristalino (d_{RX}), calculados a partir da eq.(2.6), e os respectivos parâmetros de malhas ($\langle a \rangle$) determinados pela eq.(2.5).

Amostra	estrutura cristalina	d_{RX} (nm)	parâmetro de malha $\langle a \rangle$ (nm)
Co3	espinélio	3,15	0,836
Mn3	espinélio	3,35	0,834
ZM3	espinélio	10,83	0,839
ZM6	espinélio	8,24	0,838
ZM9	espinélio	7,79	0,838

Muitos cientistas já relataram esse efeito em ferritas mistas compostas de Zn [38–41] e a explicação encontrada está na competição entre dois processos: (*i*) a forte afinidade química dos cátions metálicos a algum sítio cristalino e (*ii*) o equilíbrio metaestável da distribuição catiônica nas nanopartículas [40,42].

Explicando melhor o que acontece, a barreira de energia para a formação de uma ferrita de Zinco é menor que para uma de MnFe_2O_4 , assim sendo, essa baixa energia de ligação propicia a formação inicial de núcleos de ZnFe_2O_4 em detrimento às de ferrita de manganês. Se existe predominância de íons Mn^{2+} nas estequiometrias propostas (caso da amostra ZM3), as reações de hidrólise ocorrem no sentido de crescimento cristalino, pois como os íons Zn^{2+} tem forte afinidade pelos sítios *A*, resta aos íons Mn^{2+} da solução ocuparem o resto das malhas aleatoriamente, visto que sua afinidade pelos sítios é mista. Conforme aumenta o teor δ de Zn nos parâmetros iniciais de síntese (amostras ZM6 e ZM9), a nucleação de novas partículas será predominante ao crescimento cristalino (bem observado na polidispersão das amostras, avaliada pela microscopia, tab. 2.1) e em consequência disso o tamanho médio das nanopartículas será menor.

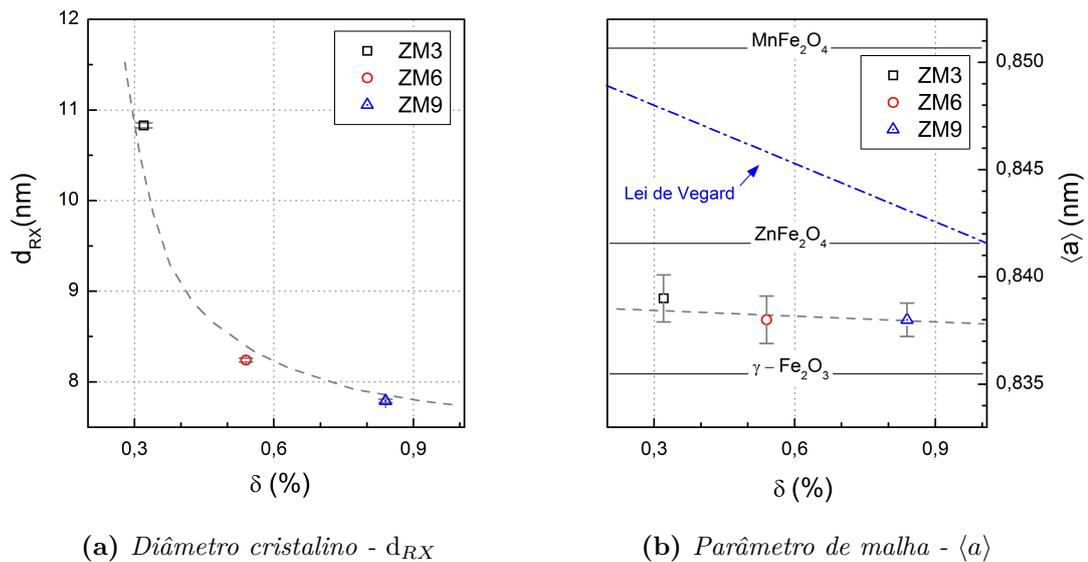


Figura 2.9: As figuras apresentam o comportamento do d_{RX} e do $\langle a \rangle$ em função da proporção de Zn (δ). As linhas tracejadas são guias para a observação dos dados.

No painel da direita da fig.2.9 é apresentada a média dos parâmetros de malha $\langle a \rangle$, calculados através da eq.(2.5) para os 6 picos mais intensos dos difratogramas. Esperava-se em primeiro momento que esses valores seguissem a Lei de Vegard, assim como os encontrados na literatura ($0,843 \text{ nm} < \langle a \rangle < 0,846 \text{ nm}$) para nanopartículas de ferritas mistas ($0,2 \leq \delta \leq 0,9$), com d_{RX} similares aos desse estudo [41] e em concordância com estudo em materiais *bulk* [43]. Os parâmetros $\langle a \rangle$ das ferritas sintetizadas quimicamente para esse trabalho, estão situados no intervalo abaixo, que compreende a área entre os valores da $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ e da ZnFe_2O_4 , *bulks*. O posicionamento desses valores em um limite

abaixo do esperado pode ser explicado pela influência do tratamento térmico de superfície na estrutura cristalina das amostras. Possivelmente deve haver a difusão dos íons Fe pelos sítios cristalinos, ocupando os interstícios vazios ou substituindo sítios ocupados com íons M^{2+} , o que acarretaria consequente mudança na densidade do material. Fazer afirmações sobre essa possível redistribuição catiônica sem medidas adicionais é arriscado, mas em contrapartida, o argumento de que as amostras *core-shell* são compostas de até 86% de Fe, reforça a suposição. A seguir serão apresentados resultados de difração de elétrons, com a finalidade de complementar esses estudos.

2.2.3 Difração de elétrons e HRTEM

Fundamentado nos dados apresentados anteriormente, sabe-se que as nanopartículas tem forma esférica e possuem estrutura cristalina como a do mineral espinélio. Com intuito de constatar a formação da estrutura cristalina, utilizou-se a técnica de Difração Eletrônica de Área Seleccionada (SAED), que é uma técnica cristalográfica efetuada com microscópios de transmissão (TEM) e que visa estudar a estrutura cristalina por meio de padrões de difração 2D. Assim como na difração de raios X, a técnica está baseada na análise da interferência construtiva dos feixes espalhados (principalmente pelos metais). Uma amostra cristalina irá difratar fortemente o feixe de elétrons em regiões bem definidas, (alguns ângulos θ) que dependem do comprimento de onda dos elétrons λ e da d_{hkl} de acordo com a Lei de Bragg, eq. (2.4). Dependendo da natureza da amostra, o padrão de difração consiste em uma rede de pontos discretos (formados por monocristais) ou uma série de anéis concêntricos (para amostras com os cristais orientados aleatoriamente).

Embora essa técnica determine as mesmas grandezas encontradas pela XRD, as características entre os atuadores (elétrons ou raios X) levam a vantagens e desvantagens entre elas, como:

- os elétrons tem um poder de penetração menor que o dos raios X e são facilmente absorvidos pela atmosfera (ionizam as moléculas do ar). Por esse motivo algumas estratégias são tomadas como: tornar a amostra à ser sondada fina o suficiente, estar em vácuo e usar feixes energéticos;
- o feixe de elétrons tem espalhamento mais intenso que os raios X, que acaba rendendo padrões de difração em tempo mais curto. Essa característica, somada a seleção do comprimento de onda (λ) por meio da voltagem utilizada, ajuda a extinguir efeitos como o retroespalhamento ou interações múltiplas dentro da amostra;
- A intensidade do espalhamento decresce rapidamente com o acréscimo de 2θ , o que resulta em um espectro limitado por um intervalo angular de até $2\theta \approx \pm 4^\circ$;

- é possível sondar uma área muito pequena da amostra¹⁴ (em torno de $0,1 - 1 \mu\text{m}^2$, enquanto a XRD precisa de alguns centímetros quadrados), aumentando a resolução e sensibilidade da medida, tornando-se um meio alternativo de avaliação das características intrínsecas da estrutura, como as distâncias interplanares e os defeitos estruturais;

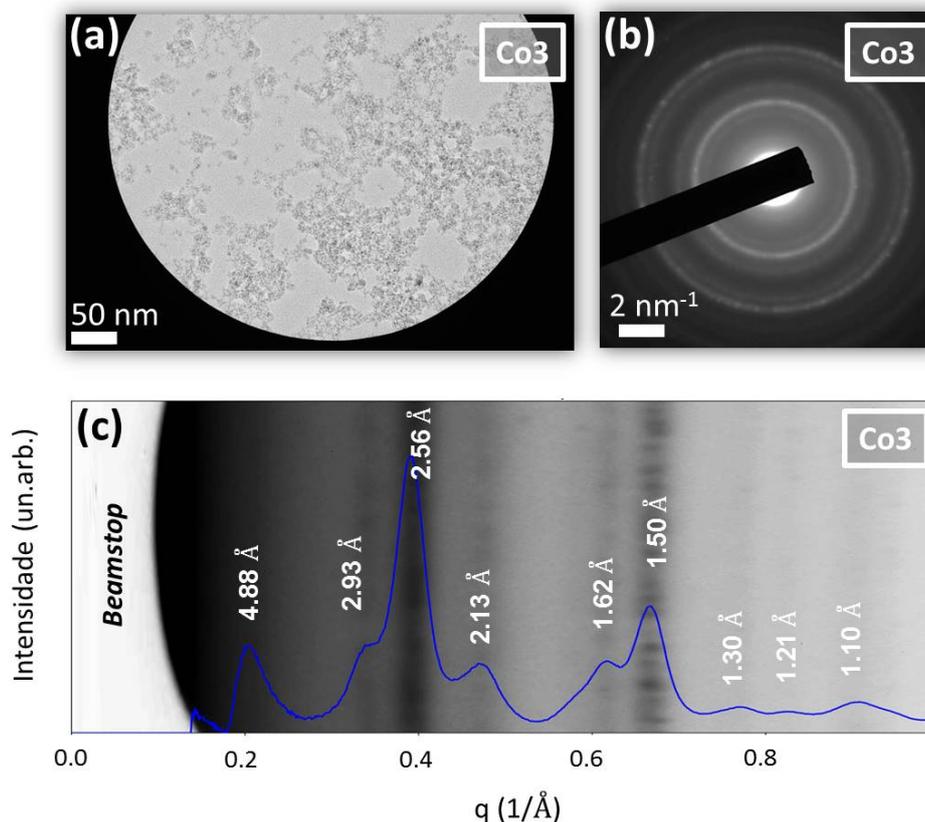


Figura 2.10: A figura (a) mostra a área selecionada para a medida de difração eletrônica e ao seu lado direito é apresentado o padrão de difração 2D obtido da mesma. A figura (c) é o difratograma eletrônico decorrente das intensidades distribuídas radialmente. A figura que aparece ao fundo da fig.(c) é o negativo de uma parte da fig.(b) em coordenadas polares.

O aparelho utilizado nesse estudo foi o mesmo apresentado na seção 2.2.1; um microscópio JEOL mod.JEM2010[©] operando em 200 keV com $\lambda = 0,0025 \text{ nm}$ e as amostras foram preparadas da mesma maneira como para a captura das micrografias. Após esse passo de preparo, a amostra é submetida a técnica de medida e as análises envolvidas foram feitas com ajuda do programa livre Diffraction Ring Profiler desenvolvido pelo *Department of Chemical and Materials Engineering* da *University of Alberta* (Edmonton/CA), que consiste em uma ferramenta de análise dedicada especialmente a esse tipo de medida.

O conjunto de figuras 2.10, apresenta todas as etapas do estudo, que envolvem a aquisição, tratamento e a análise dos dados. A figura 2.10a apresenta como exemplo

14. a área a ser sondada por SAED é alcançada graças a um conjunto de diafragmas que colimam o feixe e conseqüentemente delimitam uma área de interesse na amostra

a região da amostra Co3 que foi selecionada para proceder à técnica e nessa é possível observar a existência de algumas centenas de partículas numa área de aproximadamente $0,2 \mu\text{m}^2$. A figura 2.10b apresenta o padrão 2D de difração referente a fig.2.10a, constituída de um conjunto de anéis concêntricos que representam a estrutura cristalina da amostra. Esses anéis claros surgem devido a interferência construtiva entre os feixes espalhados pelos cristais que estão aleatoriamente orientados. Dessa forma, cada anel representa um plano cristalino das nanopartículas e então toma-se como desafio, identificar a quais planos cristalinos eles estão relacionados.

Tabela 2.3: A tabela apresenta os valores encontrados na análise das medidas de SAED. As colunas são respectivamente: a sequência dos anéis (anel), as distâncias interplanares avaliadas por SAED e XRD, os planos cristalinos referentes e os valores tabelados para a amostra de CoFe_2O_4 .

Amostra	anel	d_{hkl}^{SAED} (nm)	d_{hkl}^{RX} (nm)	Planos cristalinos	d_{hkl} (nm)
		(SAED)	(XRD)		JCPDS
Co3 $d_{RX} \approx 3 \text{ nm}$	1	0,488	0,481	[111]	0,484
	2	0,293	0,292	[220]	0,296
	3	0,256	0,253	[311]	0,253
	4	0,213	0,209	[400]	0,209
	5	0,162	0,160	[511]	0,161
	6	0,150	0,148	[440]	0,148
	7	0,130	0,127	[533]	0,127
	8	0,121	- -	[551]	0,117
	9	0,110	- -	[731]	0,109

Com ajuda do *software* citado acima, é possível processar digitalmente a imagem e marcar os anéis existentes nessa. Como resultado da análise, um difratograma é extraído, fig.2.10c, onde a grande diferença em relação a XRD está no intervalo angular ($2\theta \approx \pm 2^\circ$). Como esse difratograma tem dependência em q , a posição dos picos no gráfico estão ligados ao inverso das distâncias interplanares ($q \approx 1/d_{hkl}$). Em vista disso, os valores indicados no interior da fig.2.10c, representam consequentemente os planos cristalinos contidos no interior da amostra.

De posse desses valores, faz-se uma comparação na tabela 2.3 entre os d_{hkl} encontrados pelas técnicas de investigação já utilizadas e os valores padrão, obtidos por medidas de difração de raios X em materiais *bulk* (tabelas JCPDS). Observa-se nessa tabela que os valores não destoam dos já encontrados e têm grande coerência com os padrões encontrados na literatura.

Assim como na técnica XRD, os parâmetros de malha (a) também podem ser determinados via eq.(2.5). Relembrando os valores encontrados anteriormente¹⁵, apresentados na tab.2.2, tem-se um parâmetro de malha para a amostra Co3 de $\langle a \rangle^{RX} = 0.836 \text{ nm}$,

15. Infelizmente a técnica de difração eletrônica (SAED) não foi realizada na amostra Mn3.

enquanto para a técnica em questão obteve-se $\langle a \rangle^{SAED} = 0.844$ nm, levando em conta os seis picos mais intensos. Quando esses valores médios são comparados ao valor tabelado de a da ferrita de Cobalto *bulk* (0.839 nm) [44], encontra-se uma discrepância menor que 1%, representando valores satisfatórios.

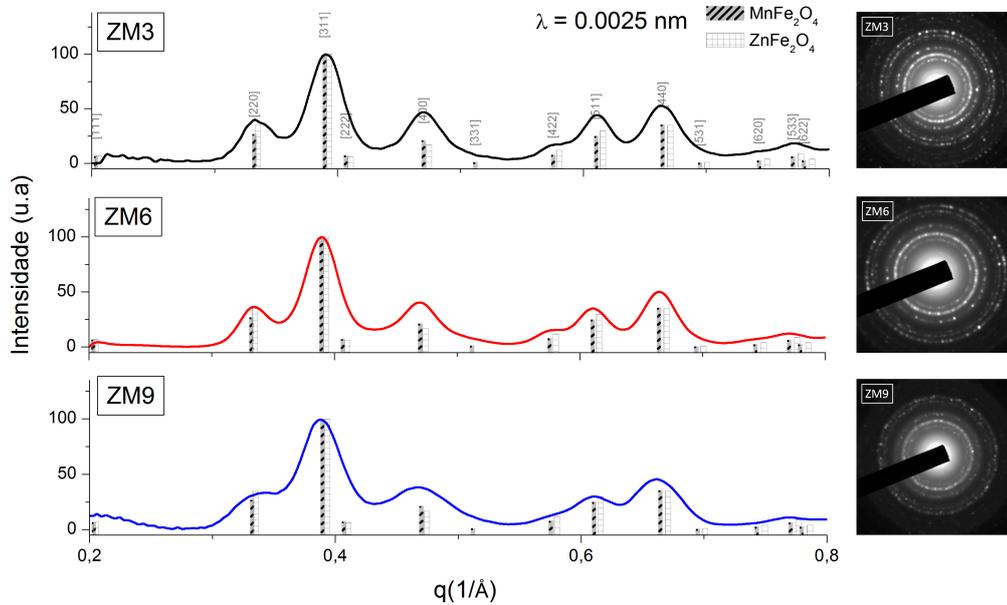


Figura 2.11: Os gráficos mostram os difratogramas obtidos da difração eletrônica para as amostras de ferritas mistas com diferentes proporções de Zn δ (%). As figuras à direita, são os padrões de espalhamento referentes as amostras.

Por outro lado, investigou-se as amostras de ferritas mistas, usando os mesmos procedimentos descritos acima. A figura 2.11 apresenta os difratogramas extraídos dos padrões 2D de espalhamento, apresentados ao lado direito da figura. Nessa é possível observar que os picos das medidas das diferentes amostras coincidem entre eles nas mesmas posições, concluindo-se assim que a síntese obteve o mesmo resultado cristalino para as três amostras. Todavia, nota-se que alguns dos picos da amostra ZM9 são largos e têm menor resolução (os vales não são definidos e formam ombros nos picos) quando comparados as outras nanopartículas mistas; esse efeito pode ser explicado por muitos fatores, como a absorção, o tamanho reduzido ou até mesmo o espalhamento atômico, uma vez que essa amostra é rica em Zn, que tem número atômico Z maior que dos outros metais que a compõe.

As colunas hachuradas contidas na figura 2.11 representam os planos cristalinos da estrutura espinélio e estão localizados nas posições ligadas ao inverso das distâncias interplanares (d_{hkl}), mostrando também que a intensidade dos picos é proporcionalmente coerente com o tabelado. Porém, observando a figura mais criteriosamente nota-se que os picos da curva não coincidem em posição com os valores tabelados, já que ela se apresenta levemente deslocada para esquerda. Como esse desvio da curva configura um erro sistemático, pois surge em todas as amostras, duas razões para esse efeito são especuladas:

- uma delas pode estar na integração matemática dos anéis, pois como o *software* utilizado necessita a seleção manual de uma origem, ela nem sempre é bem escolhida. Dentro dessa é possível citar ainda a largura da linha de brilho do anel, que geralmente é larga e acaba levando à uma pequena variação do cálculo integral;
- a outra contribuição pode estar na subtração do *background*; como esse é uma função exponencial decrescente, se mal quantificada pode mudar a intensidade dos picos (principalmente os primeiros) e conseqüentemente as posições de máximo;

Tabela 2.4: A tabela apresenta os dados extraídos dos difratogramas eletrônicos apresentados na fig.2.11. As colunas representam respectivamente: o anel referente a ordem de difração (anel), as distâncias interplanares encontradas via SAED (d_{hkl}^{SAED}) e XRD (d_{hkl}^{RX}), os respectivos planos cristalinos (Planos cristalinos) e os valores bulk do Zinco e Manganês.

Amostra	anel	d_{hkl}^{SAED} (nm) (SAED)	d_{hkl}^{RX} (nm) (XRD)	Planos cristalinos	d_{hkl} (nm) JCPDS Zn [†]	d_{hkl} (nm) JCPDS Mn [‡]
ZM3 $d_{RX} \approx 11$ nm	1	0,301	0,297	[220]	0,301	0,298
	2	0,256	0,253	[311]	0,256	0,254
	3	0,213	0,210	[400]	0,212	0,210
	4	0,173	0,171	[422]	0,173	0,172
	5	0,163	0,161	[511]	0,163	0,162
	6	0,150	- -	[440]	0,150	0,149
	7	0,129	0,128	[533]	0,129	0,128
	8	0,122	- -	[444]	0,122	0,121
	9	0,111	0,109	[731]	0,110	0,109
	10	0,107	- -	[800]	0,106	0,105
	11	0,099	- -	[751]	0,098	0,097

† - JCPDS - Mn [45]; ‡ - JCPDS - Zn [46]

De toda forma, na análise dos difratogramas não foram encontrados quaisquer picos que representassem outras formas cristalinas, que não a forma espinélio ou ainda contaminações com outros materiais. A tabela 2.4 apresenta os dados extraídos das medidas apresentadas na fig.2.11 e ao mesmo tempo faz uma comparação com dados encontrados pela difração de raios X e padrões de Zn [46] e Mn [45]. Como pode ser observado nessa tabela, os valores encontrados por SAED são muito próximos aos dados de d_{hkl} já obtidos, contudo é de maior valia utilizá-los para determinar o parâmetro de malha da cela elementar, como já feito anteriormente com XRD. Para calcular os valores de a , foram selecionados os picos com intensidade maior que 15% e utilizou-se a mesma metodologia explicada anteriormente para a amostra Co3; os resultados estão expressos graficamente na fig.2.12.

Diferentemente da difração de raios X, os parâmetros de malha determinados via SAED obedecem a lei de Vegard, e isso surge como um fato interessante, pois mesmo com o aparente desvio horizontal da curva os resultados tendem ao esperado, indicando que esse

Tabela 2.5: *Continuação tabela 2.4.*

Amostra	anel	d_{hkl}^{SAED} (nm) (SAED)	d_{hkl}^{RX} (nm) (XRD)	Planos cristalinos	d_{hkl} (nm) JCPDS Zn [†]	d_{hkl} (nm) JCPDS Mn [‡]
ZM6 $d_{RX} \approx 8,2$ nm	1	0,299	0,296	[220]	0,301	0,298
	2	0,257	0,253	[311]	0,256	0,254
	3	0,213	0,209	[400]	0,212	0,210
	4	0,172	0,171	[422]	0,173	0,172
	5	0,164	0,161	[511]	0,163	0,162
	6	0,150	0,148	[440]	0,150	0,149
	7	0,130	0,127	[533]	0,129	0,128
	8	0,123	- -	[444]	0,122	0,121
	9	0,112	- -	[642]	0,113	0,112
	10	0,107	0,109	[731]	0,110	0,109
	11	0,099	- -	[751]	0,098	0,097
ZM9 $d_{RX} \approx 7,7$ nm	1	0,474	0,481	[111]	0,491	0,487
	2	0,292	0,297	[220]	0,301	0,298
	3	0,258	0,253	[311]	0,256	0,254
	4	0,214	0,209	[400]	0,212	0,210
	- -	- -	0,171	[422]	0,173	0,172
	5	0,164	0,161	[511]	0,163	0,162
	6	0,152	0,148	[440]	0,150	0,149
	7	0,130	0,128	[533]	0,129	0,128
8	0,112	- -	[642]	0,113	0,112	

† - JCPDS - Mn [45]; ‡ - JCPDS - Zn [46]

é um comportamento da amostra. Acredita-se que esse resultado é obtido principalmente devido ao comprimento de onda dos elétrons ($\lambda_e \ll d_{hkl}$), que propicia o espalhamento numa região mais interna da partícula, ao contrário dos raios X, que tem $\lambda_{RX} \propto d_{hkl}$ e espalhamento dependente da forma do centro espalhador, ocorrendo principalmente na superfície da partícula. Em outras palavras, é possível que o feixe de elétrons acabe sondando o núcleo de ferrita mista das partículas, enquanto os raios X são mais sensíveis a camada externa de maguemita.

As barras de erro na fig. 2.12 representam o desvio padrão da média e nota-se que elas aumentam ao passo que aumenta o teor de Zn ($\delta(\%)$). Esse efeito reflete a suposição de que o aumento do erro tem fonte principalmente no deslocamento horizontal dos picos (assunto abordado anteriormente) e que de certa forma aumenta com δ . No entanto, é difícil afirmar a veracidade desses dados sem a proposição de uma sistemática de estudo, utilizando técnicas experimentais complementares.

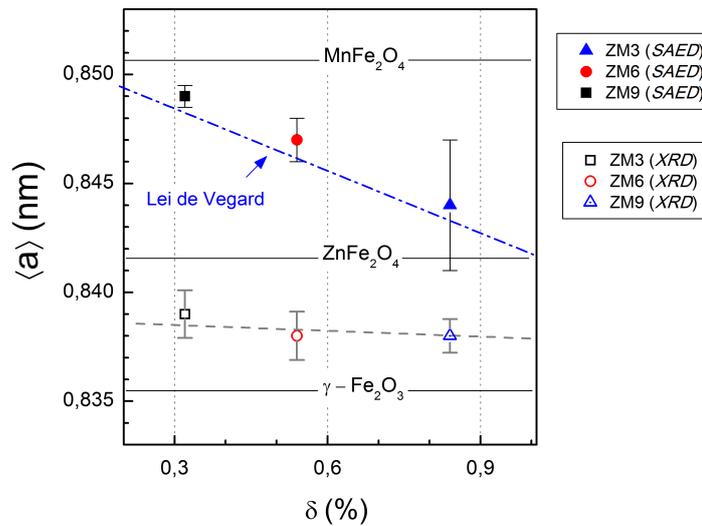


Figura 2.12: O gráfico apresenta os parâmetros de malha determinados pelas difrações de raios X ($\square, \circ, \triangle$) e elétrons ($\blacksquare, \bullet, \blacktriangle$). As linhas sólidas representam os valores de a para as ferritas “puras” ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ZnFe_2O_4 e MnFe_2O_4). A linha tracejada é um guia para observação.

Investigação da cristalinidade por HRTEM

Além do tamanho nanométrico, a cristalinidade também chama atenção nas amostras sintetizadas pelo método da co-precipitação. A figura 2.2 mostrou anteriormente essas duas características citadas e nesse contexto, a microscopia HRTEM é utilizada nesse trabalho como técnica complementar a XRD e SAED, com o intuito de confirmar a homogeneidade cristalina dos nanomateriais. Para tanto, as análises foram guiadas pela técnica do processamento digital das imagens micrográficas.

Como ferramenta para tal utilizou-se a Transformada de Fourier (TF). Conceitualmente, a TF converte uma determinada função (f) numa combinação de senos e cossenos, passando a função do domínio espacial para um espaço de frequências (espaço recíproco). Esse conceito pode ser estendido as micrografias, que são imagens digitais 2D compostas por tons discretos de cinza, porém suficientes para descrever espacialmente o objeto sondado com boa resolução¹⁶. Baseado nessa discretização da imagem, surge como melhor ferramenta a aplicação da Transformada Discreta de Fourier (DFT)¹⁷. Então, para uma imagem bi-dimensional de tamanho $n \times n$ a DFT é expressa pela equação abaixo:

$$\mathcal{F}(k, l) = \sum_{x=0}^{n-1} \sum_{y=0}^{n-1} f(x, y) \exp \left[-i2\pi \left(\frac{kx}{n} + \frac{ly}{n} \right) \right] \quad (2.7)$$

16. a qualidade de uma imagem digital é dada pela densidade de *pixels* (menor unidade de uma imagem digital) por polegada, onde cada *pixel* possui uma profundidade de cores (*color depth*) dada em *bpp* (*bites per pixel*). As imagens HRTEM analisadas nesse trabalho possuem 8-bits por *pixel*, i.e $2^8 = 256$ tons de cinza

17. sigla do inglês *Discrete Fourier Transform*. Em termos práticos calcular a DFT de uma imagem é uma tarefa demorada, por esse motivo é convencional utilizar um algoritmo computacional chamado FFT (do inglês *Fast Fourier Transform* [47], - Transformada Rápida de Fourier).

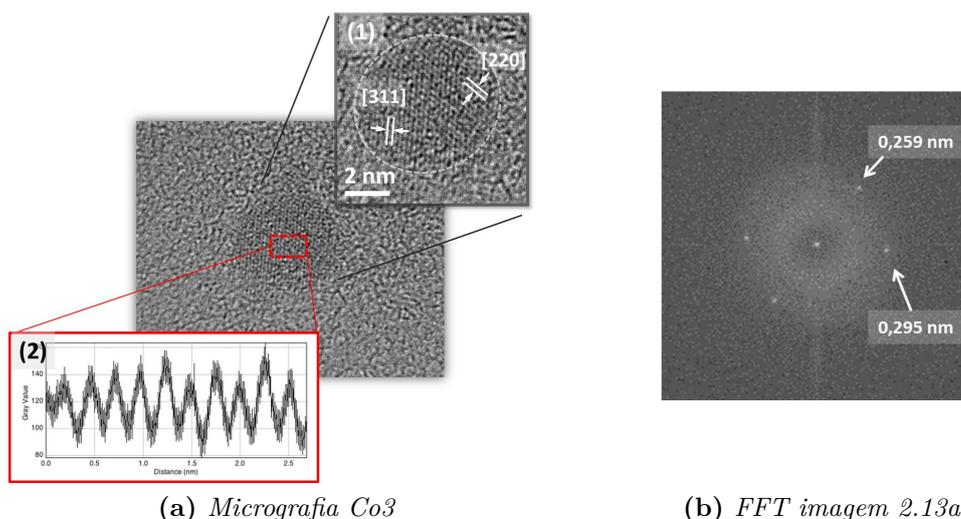


Figura 2.13: A figura 2.13a apresenta a imagem “bruta” oriunda do microscópio. O inset apresenta uma imagem aumentada de 2.13a e processada para aumentar a nitidez. A linha tracejada no inset apresenta o limite do grão. A figura 2.13b mostra o resultado da FFT aplicada a imagem 2.13a.

onde a $f(x, y)$ é a imagem no domínio espacial e o termo exponencial é a função de base correspondente no espaço de Fourier. Cada *pixel* da imagem “bruta” corresponde a uma determinada frequência existente no plano de Fourier, isso indica que a imagem resultante da transformada terá o mesmo tamanho da imagem original.

A figura 2.13a apresenta uma imagem microscópica de alta resolução da amostra Co_3 , sendo a gravura (1) inserida sobre ela, um recorte ampliado de si mesma. Nesse recorte, é observada a partícula na área delimitada pela linha tracejada e as variações senoidais de contraste representam os planos cristalinos, fig.2.13a(2). A imagem 2.13b é o resultado do processamento digital (FFT) da imagem 2.13a; ela consiste em uma imagem no plano de Fourier, onde os pontos claros representam as frequências contidas no domínio espacial. Cada ponto claro nessa figura está relacionado a uma particularidade da imagem nanoscópica, por exemplo, o ponto ao centro da figura representa a grande área uniforme formada por baixas frequências ($f(0, 0)$) e os pontos em torno deste estão correlacionados aos planos cristalinos contidos no limite da partícula ($f(n-1, n-1)$). A distância de cada ponto em relação ao centro¹⁸ ($1/\text{nm}$) é a própria distância interplanar d_{hkl} . Dessa forma, os valores de d_{hkl} medidos na fig.2.13b representam dois planos cristalinos ([311], [220]), como pode ser visto na própria figura 2.13a(1).

Baseado nos procedimentos descritos acima, as micrografias HRTEM das principais amostras foram analisadas e os resultados são mostrados na tabela 2.6. Os valores de d_{hkl} encontrados, estão todos relacionados aos planos cristalinos¹⁹ existentes nos difratogramas

18. outros pontos na imagem possuem a mesma distância e estão relacionados entes no plano de Fourier fazem parte do conjugado complexo.

19. os planos com maior frequência são os de maior intensidade de difração de raios X

Tabela 2.6: Tabela comparativa entre valores de distância interplanar d_{hkl} obtidos a partir da análise de medidas experimentais de difração de raios X (d_{hkl}^{RX}) e microscopia de alta resolução (d_{hkl}^{TEM}). Os valores da coluna JCPDS são referentes a compostos massivos (bulk) do tipo espinélio obtidos nas fichas cristalográficas de Cobalto (*), Manganês (†), Zinco (‡) e ferrita mista ZnMn (§).

Amostra	Planos cristalinos	d_{hkl} (nm) JCPDS	d_{hkl}^{RX} (nm)	d_{hkl}^{TEM} (nm)
Co3	[220]	0,296*	0,292	0,295
	[311]	0,253*	0,253	0,259
Mn3	[311]	0,256†	0,255	0,254
	[311]	0,254‡ 0,256†	0,252	0,255
ZM3	[400]	0,211‡ 0,212†	0,210	0,210
	[111]	0,487‡ 0,491†	0,480	0,490
ZM6	[220]	0,298‡ 0,301†	0,296	0,300
	[311]	0,254‡ 0,256†	0,253	0,255
ZM9	[311]	0,254‡ 0,256†	0,253	0,252
	[220]	0,298‡ 0,301†	0,297	0,302

XRD, ressaltando a não ocorrência de partículas que possuam cristalinidade diferente do espinélio ou subprodutos amorfos. Nessa tabela é feita ainda uma comparação com os valores obtidos via XRD e os valores encontrados nas tabelas JCPDS das ferritas maciças de CoFe_2O_4 [44], MnFe_2O_4 [45], ZnFe_2O_4 [46].

Em suma, essa técnica propiciou o conhecimento de quais planos cristalinos geralmente são observados nas imagens de alta resolução e mostrou que a síntese química obteve seu objetivo: obteve-se nanopartículas homogêneas com cristalinidade definida e sem subprodutos. Adiante será analisada a qualidade dos coloides magnéticos formados com

as nanopartículas caracterizadas anteriormente.

2.3 Caracterização dos Ferrofluidos

2.3.1 Índice de refração das nanopartículas

Os Ferrofluidos, sob a visão da teoria eletromagnética, consistem em uma mistura heterogênea de materiais com permissividades elétricas diferentes. Esses sistemas são tratados fisicamente como um meio portador com permissividade ε_s (solvente), incrustado de inhomogeneidades com permissividade ε_n (partículas).

Sabe-se que a presença de um campo elétrico (\mathbf{E}) sob um meio dielétrico, faz com que as cargas do material se desloquem levemente, induzindo momentos de dipolo elétrico local (\mathbf{p}) e levando a uma densidade de polarização do sistema $\langle \mathbf{P} \rangle = m\mathbf{p}$, onde m é um número inteiro. Esse fenômeno é chamado de deslocamento elétrico \mathbf{D} , definido como

$$\langle \mathbf{D} \rangle = \varepsilon_{\text{eff}} \mathbf{E} = \varepsilon_s \mathbf{E} + \langle \mathbf{P} \rangle, \quad (2.8)$$

onde ε_{eff} é a permissividade efetiva do sistema, que compreende ε_s e ε_n . Todavia, nesses sistemas não se pode assumir que somente o campo elétrico externo contribui para a polarização; o campo elétrico local, induzido pelos vizinhos também influencia tal comportamento. Esse campo local é chamado de *campo de Lorentz* (\mathbf{E}_L) e depende da forma das inclusões, que para o caso de nanopartículas com forma esférica, é dado pela equação [48],

$$\mathbf{E}_L = \mathbf{E} + \frac{1}{3\varepsilon_s} \mathbf{P}, \quad (2.9)$$

onde o termo $1/3\varepsilon_s$ corresponde ao fator depolarizante da esfera.

Considerando que as partículas possuem polarização induzida²⁰ (α), somando sobre o sistema surgirá uma polarização média e conseqüentemente um ε_{eff} que poderá ser encontrado combinando as equações acima, dada por:

$$\frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_s}{\varepsilon_{\text{eff}} + 2\varepsilon_s} = \frac{m\alpha}{3\varepsilon_s}, \quad (2.10)$$

Essa expressão tem o nome de *formula de Clausius-Mossotti*, onde o produto $m\alpha$ expressa a anisotropia do sistema. Como inclusões de forma esférica têm a polarizabilidade (α) dada por [48],

$$\alpha = V(\varepsilon_n - \varepsilon_s) \frac{3\varepsilon_s}{\varepsilon_n + 2\varepsilon_s}, \quad (2.11)$$

20. para que o efeito aconteça, essas inclusões necessitam ter certa polarizabilidade (α), isto é, obedecer a relação entre o momento de dipolo induzido (\mathbf{p}) e o campo elétrico, de tal forma que $\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}$. Como visto na seção 2.2.1, a observação em nanoescala mostra que as nanopartículas são homogêneas e possuem forma esférica, que do ponto de vista matemático as torna isotrópicas, tornando α uma grandeza escalar.

onde V é o volume das inclusões. Logo, combinando as eqs.(2.10) e (2.11), encontra-se a equação:

$$\frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_s}{\varepsilon_{\text{eff}} + 2\varepsilon_s} = \Phi \frac{\varepsilon_n - \varepsilon_s}{\varepsilon_n + 2\varepsilon_s}, \quad (2.12)$$

onde $\Phi = mV$ é a fração volumétrica de inclusões na mistura. A forma mais conhecida da eq.(2.12) é escrita explicitamente em termos da ε_{eff} , dada como:

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon_s + 3\Phi\varepsilon_s \frac{\varepsilon_n - \varepsilon_s}{\varepsilon_n + 2\varepsilon_s - \Phi(\varepsilon_n - \varepsilon_s)} \quad (2.13)$$

chamada de *modelo de Maxwell-Garnett* [49]. Uma característica interessante dessa equação é que ela satisfaz muito bem os limites de inclusão, por exemplo, quando a fração volumétrica tende a zero ($\Phi \rightarrow 0$) a equação rende $\varepsilon_{\text{eff}} \rightarrow \varepsilon_s$, i.e. a permissividade elétrica do solvente, (Apêndice C). Nesse mesmo sentido, existe ainda o *modelo de Bruggeman* [50], dado por,

$$(1 - \Phi) \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_s + 2\varepsilon_{\text{eff}}} + \Phi \frac{\varepsilon_n - \varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_n + 2\varepsilon_{\text{eff}}} = 0. \quad (2.14)$$

Esse modelo faz um balanço simétrico entre as permissividades das inclusões (Φ) e da matriz ($1-\Phi$) usando-as como “pesos” nas componentes da expressão.

Embora as equações (2.13) e (2.14) tragam maneiras diferentes de tratar o problema, elas são casos especiais de uma equação geral [51] para misturas²¹, definida como:

$$\frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_s}{\varepsilon_{\text{eff}} + 2\varepsilon_s + \varsigma(\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_s)} = \Phi \frac{\varepsilon_n - \varepsilon_s}{\varepsilon_n + 2\varepsilon_s + \varsigma(\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_s)}, \quad (2.15)$$

onde ς é um parâmetro de dimensionalidade cujo valor $\varsigma = 0$ leva ao modelo de Maxwell-Garnett e $\varsigma = 2$ à Bruggeman, respectivamente. Não há como dizer qual o melhor modelo a ser usado, é obvio que essa escolha depende do sistema a ser estudado. Sabe-se da literatura que o modelo de Bruggeman tem melhor acordo com simulações de partículas aleatórias [50, 52] enquanto o modelo de Maxwell-Garnett [53] tem melhores resultados com inclusões polarizadas ou redes organizadas de partículas. Para esse estudo, o modelo de Bruggeman foi o escolhido devido a sua vantagem no tratamento com partículas esféricas distribuídas aleatoriamente.

O principal interesse nesses modelos que tratam da permissividade efetiva, vem da sua ligação simples com o índice de refração (IR) através da equação,

$$n = \sqrt{\varepsilon\mu}, \quad (2.16)$$

onde ε e μ são a permissividade elétrica e a permeabilidade magnética do meio estudado, respectivamente. Como na faixa de frequências do espectro visível, o valor de μ é muito próximo de 1 para maioria dos materiais, IR será proporcional a permissividade elétrica

21. esses modelos levam em consideração ainda, sistemas formados por bolhas, incrustações sólidas em matrizes e outras misturas heterogêneas em escala microscópica.

do meio, $n \approx \sqrt{\varepsilon}$.

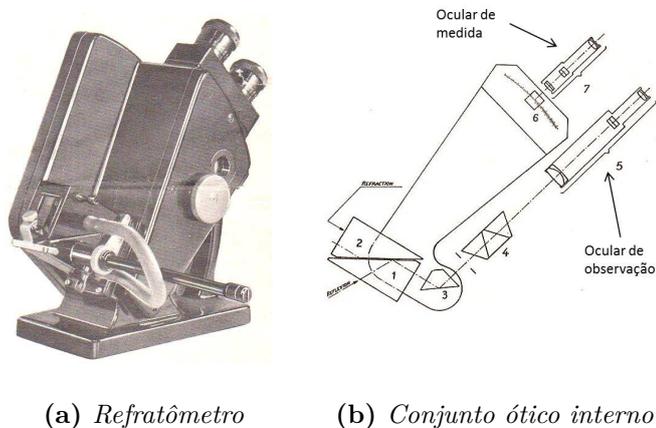


Figura 2.14: Refratômetro utilizado para realizar as medidas de índice de refração. Na figura (b) há um esquema da disposição dos componentes óticos. Figura reproduzida do manual do equipamento [54]

Os experimentos de índice de refração foram realizados no *Laboratoire PPhysicochimie des Électrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux* - PHENIX na *Université Pierre et Marie Curie* - UPMC (Paris/FR) usando um refratômetro universal marca OPL mod. serieC[®], ver fig.2.14. Esse aparelho conduz a medidas diretas do índice de refração (n) no intervalo entre 1,30 - 1,70; além de medir a dispersão da luz (\mathcal{X}) com precisão de $\pm 1,5 \times 10^{-4}$ [54]. O instrumento conta ainda com um controle de temperatura nos prismas utilizados para medida, duas tubulações de água, quente e fria, são interligadas ao instrumento, que proporcionam a vantagem de medir alternando-as, afim de evitar condicionamento e histerese térmica da amostra. A leitura da temperatura do banho térmico no sistema experimental é feita por meio de um termômetro acoplado ao aparelho.

A figura 2.15a apresenta de forma simplificada o princípio de funcionamento do instrumento. A amostra líquida que será estudada é colocada entre dois prismas (um de iluminação e outro de medida), formando um filme fino entre eles. O feixe de luz visível (branca) entra pelo prisma de iluminação e obedecendo a *lei de Snell-Descartes*, incide de forma rasante sobre amostra; após atravessar o prisma de medida, os raios que emergem são direcionados para observação por meio do ajuste angular de um prisma móvel.

A medida de n é feita pela observação do ângulo crítico (θ_c) o qual ocorre a reflexão interna total da luz, caracterizado pela interface entre uma franja clara ($\theta < \theta_c$) e uma escura ($\theta > \theta_c$) formada na imagem observada. Logo, com ajuda do prisma movel, posiciona-se essa linha limite (θ_c) entre duas linhas de referência no centro da ocular de observação (fig.2.15b(1)) e automaticamente o valor de n estará representado na ocular de medida, fig.2.15b(2). Ainda, ajustes da dispersão cromática podem ser feitos por meio dos filtros óticos, afim de diminuir efeitos indesejáveis na medida.

Alguns experimentos que serão vistos adiante, como o Espalhamento Dinâmico de Luz

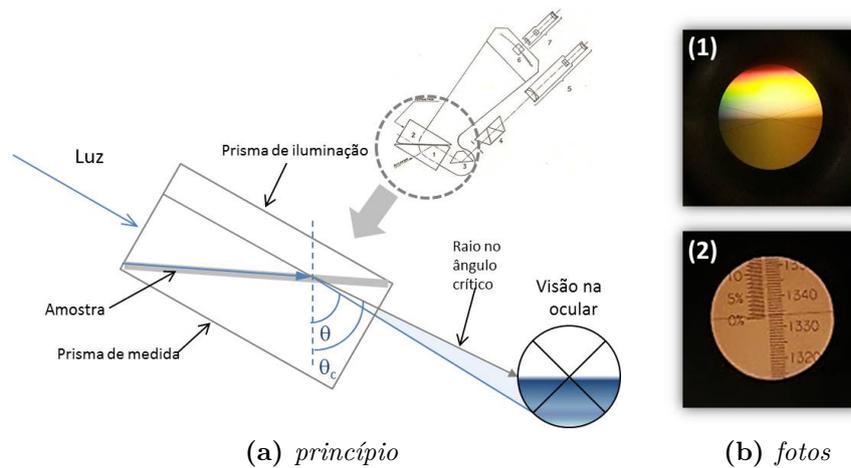


Figura 2.15: Esquema representando o princípio óptico de funcionamento do refratômetro. No alto da fig.2.15a vê-se a disposição dos componentes óticos do instrumento. Um aumento da região onde situam-se os prismas relacionados a medida, base do funcionamento do aparelho é apresentado na parte baixa da figura. As figuras 2.15b(1) e 2.15b(2) são fotos exemplo da medida de IR de um ferrofluido.

(DLS) e o Espalhamento Rayleigh Forçado (FRS), utilizam $\lambda = 632,8$ nm e dessa forma, necessita-se do valor do índice de refração das amostras nesse comprimento de onda, com a finalidade de interpretar os dados.

O refratômetro universal utiliza a luminosidade solar para realizar a medida, por esse motivo os valores de $n(\lambda)$ são relativos a raia D do sódio e a dispersão \mathcal{X} (variação do índice entre dois comprimentos de onda) é calibrada pelas raias C e F do átomo de Hidrogênio²² [54]. Para obter os valores de n no comprimento de onda desejado, utiliza-se uma equação de interpolação fornecida pela empresa construtora do equipamento, dada por,

$$n(\lambda) = \bar{n} + \mathcal{X} \left[\frac{\lambda - \lambda_D}{\lambda_F - \lambda_C} \right], \quad (2.17)$$

onde \bar{n} e \mathcal{X} são os valores do índice e da dispersão cromática medidos no aparelho, respectivamente, λ é o comprimento de correção, λ_D o comprimento de onda da raia D do Na (589,3 nm) e as raias espectrais referentes ao Hidrogênio, que têm valores $\lambda_F = 656,3$ nm e $\lambda_C = 486,1$ nm.

Tanto o solvente²³ (água+HNO₃) quanto ferrofluidos foram medidos, e com a ajuda da eq.(2.16), os valores de $n(\lambda)$ foram transformados em ε_s e ε_{eff} , respectivamente. Após esse passo, é possível extrair da permissividade efetiva, a partir do modelo de Bruggeman, o sinal referente as nanopartículas ε_n e conseqüentemente o IR.

Observando o modelo escolhido para extração do ε_n , eq.(2.14), nota-se a dependência

22. esses comprimentos de onda são conhecidos como as *linhas de Fraunhofer*, que consistem em linhas pretas no espectro de emissão contínuo do Sol, efeito esse causado pela absorção da radiação pela atmosfera terrestre.

23. dados apresentados no Apêndice C

da fração volumétrica Φ . Levando em conta essa dependência, as principais amostras foram diluídas com uma solução de ácido nítrico (HNO_3) $\text{pH} \approx 2$, em seis partes. Por outro lado, analisar o comportamento do IR frente a variação de temperatura traz uma compreensão adicional do sistema.

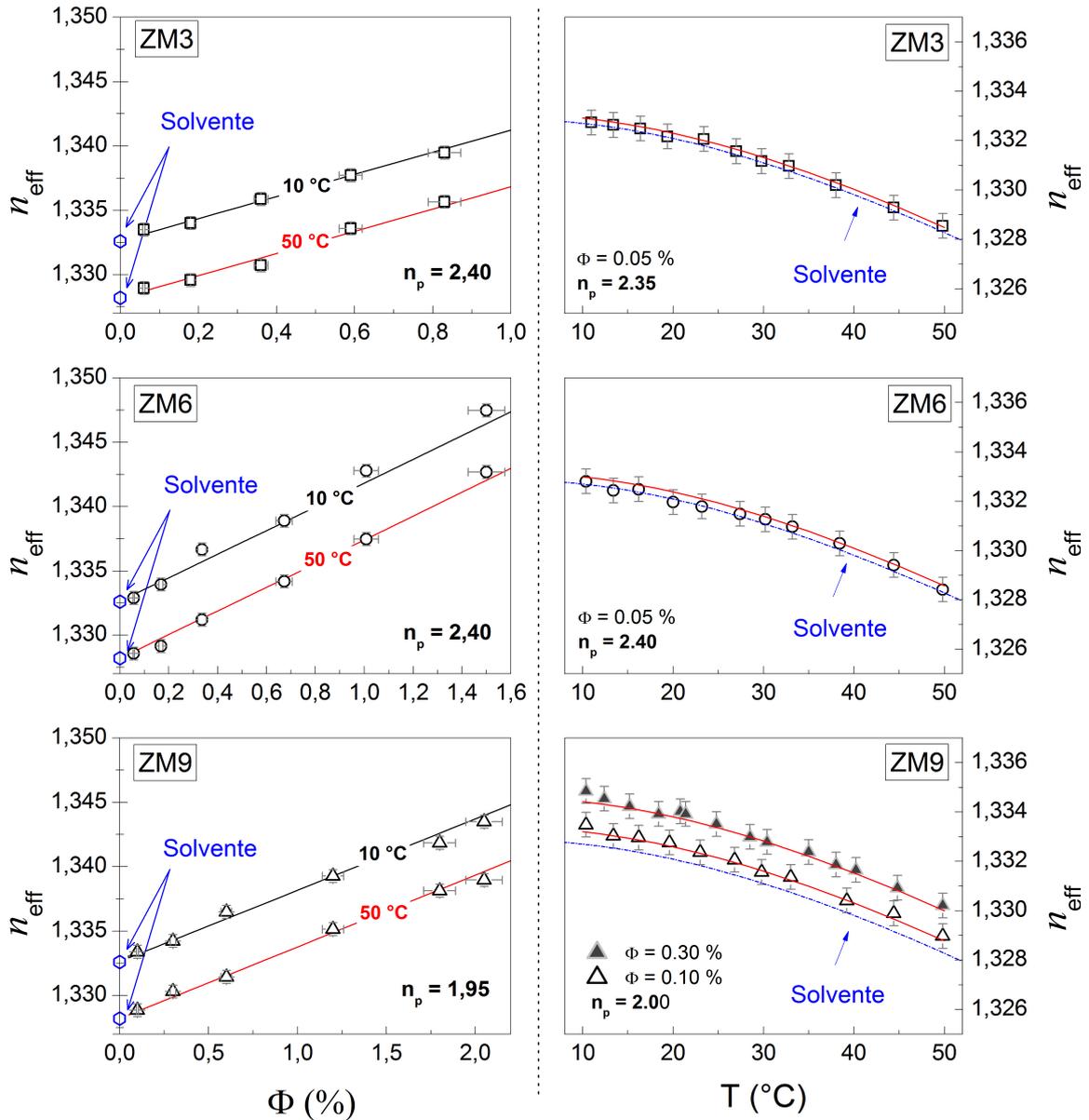


Figura 2.16: A matriz de figuras apresenta o comportamento do índice de refração frente a dependência da Φ (%) (coluna da esquerda) e da temperatura T ($^{\circ}\text{C}$) (coluna da direita). As linhas sólidas nas figuras representam os melhores ajustes segundo o modelo de Bruggeman. As linhas pontilhadas nos gráficos da coluna direita representam o modelo de Abbate (índice de refração da água).

O conjunto de figuras 2.16 traz os resultados de n_{eff} para as amostras de ferrita mista. Os gráficos apresentados no painel esquerdo da fig.2.16, dizem respeito aos resultados com

dependência na fração volumétrica (Φ) os quais foram realizadas em duas temperaturas diferentes (10 °C e 50 °C), com o intuito de avaliar a linearidade do modelo. As linhas sólidas nas figuras são os melhores ajustes encontrados pelo modelo de Bruggeman, eq.(2.14) e devido ao caráter linear da equação, é possível concluir que a área compreendida entre as duas linhas terá o mesmo comportamento. Essa conclusão pôde ser tomada, baseada em estudos que mostraram que a dependência da permissividade em função da forma das inclusões [51,55] ou do contraste entre ε 's [53] têm perda da linearidade em concentrações acima de 20 %.

É coerente pensar, que no limite em que a concentração tende a zero ($\Phi \rightarrow 0$) deve restar somente o índice de refração do solvente n_s (água). Esse comportamento é bem observado, retratado nos pontos sobre a escala, que indicam o IR da água nas suas respectivas temperaturas.

Os valores encontrados para n_p , obtidos a partir do ajuste do modelo aos dados, para duas temperaturas diferentes mostram valores que dependem da proporção de Zn (δ) nas amostras. Como visto, a amostra rica em manganês tem n_p próximo de 2,4; esse valor mantém-se constante na amostra ZM6 e cai para $n_p \approx 2$ no regime predominantemente rico em Zn. Pequenos desvios nesses valores de n_p não podem ser omitidos, pois é certo que o tamanho e a polidispersão das partículas afetam a medida.

A obtenção dessas medidas, depende muito da absorção das amostras; ferrofluidos mais escuros, como os baseados em Mn e Co oferecem grande dificuldade nas medidas, mas podem ser diluídos. Porém, no caso de amostras com baixa absorção e diluídas, como o caso do ferrofluido de ferrita mista ZM9 (0,05%), rende uma medida muito próxima do n_s . Dessa forma, as medidas em função da temperatura, para essa amostra em especial, foram feitas em uma concentração maior, $\Phi = 0,10\%$ e $0,30\%$. Os resultados para esse conjunto de nanopartículas, mostram que os índices de refração das misturas (n_{eff}) aumentam com o decréscimo da temperatura do banho. De certa forma, isso já era esperado visto que a concentração volumétrica das inclusões (Φ) é muito pequena, denotando assim a grande influência do comportamento do solvente. As linhas pontilhadas nos gráficos apresentam o índice de refração do solvente e as linhas sólidas mostram o melhor ajuste segundo o modelo de Bruggeman²⁴, rendendo valores em concordância com os encontrados pela dependência em Φ .

Quando comparados à valores de outras amostras, ver tabela 2.7, nota-se que os valores do índice de refração das ferritas mistas estão próximos ao índice da maguemita. De certa forma, isso é coerente, visto que as amostras da série ZM são formadas de até $\approx 80\%$ em Fe.

Enfim, o modelo foi testado de duas formas diferentes e a análise dessas medidas produziu o mesmo n_p , e rendendo um valor de IR satisfatório, semelhante aos encontrados

24. a dependência em temperatura está na contribuição que vem do solvente (ε_s), que é bem modelado pelo modelo de Abatte, descrito no Apêndice C.

Tabela 2.7: A Tabela apresenta os dados experimentais obtidos para as ferritas mistas e comparados com valores encontrados em outras pesquisas do laboratório PHENIX [56].

Amostra	d_{RX} (nm)	σ	Φ (%)	n_p
$\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4^{\S}$	6,50	0,46	0,18	2,80
$\text{CoFe}_2\text{O}_4^{\star}$	11,00	0,30	6,05	3,00
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_4^{\star}$	7,60	0,25	6,02	2,51
ZM3	10,83	0,38	0,05	2,40
ZM6	8,24	0,38	0,05	2,40
ZM9	7,79	0,41	0,10	2,00
			0,30	2,00

(\star) - amostras estabilizadas em citrato [56], (\S) - amostras ácidas [57].

em outras pesquisas. Na próxima seção será investigada a absorção das nanopartículas e a parte imaginária do índice de refração (n'').

2.3.2 Absorbância e as nanopartículas como pontos quânticos

A exploração das propriedades intrínsecas dos coloides por meio de técnicas de espalhamento de luz, tem como limitação básica a absorção da radiação. Na gama de comprimentos de onda utilizados nesse estudo, o solvente utilizado (água+ HNO_3) é transparente, i.e, a absorção da radiação acontece devido unicamente às nanopartículas em suspensão. Elas em geral dão cores escuras às amostras, dependendo da sua fração volumétrica; a ferrita de Cobalto, por exemplo, demonstra cor preta ou cinza escuro, mesmo caso da ferrita de Manganês (cinza escuro amarronzado), por outro lado as ferritas mistas têm cores terrosas (tons de vermelho e marrom escuro).

Empiricamente, observa-se que a espessura (ℓ) e a concentração (Φ) determinam a absorção da amostra, mas outros fatores como o tamanho das partículas, a temperatura e o λ também intervêm no efeito. É difícil quantificar a influência do tamanho das nanopartículas na absorção, visto que a polidispersão mascara esse comportamento. Quanto às outras variáveis, como a temperatura e o comprimento de onda, deu-se ênfase aos parâmetros utilizados nos experimentos de espalhamento de luz: temperatura ambiente (23 °C) e $\lambda = 632,8$ nm. Dessa forma, a determinação da absorção (α_λ) foi restringida a lei de Beer-Lambert, que relaciona a transmissão da luz (T) por uma substância através da equação:

$$\begin{aligned}
 T = \frac{I}{I_0} &= \exp -(\alpha_\lambda \ell \Phi), \\
 -\ln \left(\frac{I}{I_0} \right) &= \alpha_\lambda \ell \Phi
 \end{aligned} \tag{2.18}$$

onde I_0 e I são as intensidades luminosas incidente e transmitida pela amostra, respectivamente. Nesse contexto, o experimento consiste em incidir sobre o filme fino de ferrofluido, a qual se conhece a concentração e a espessura ℓ , um feixe de luz monocromática e medir a porção transmitida I .

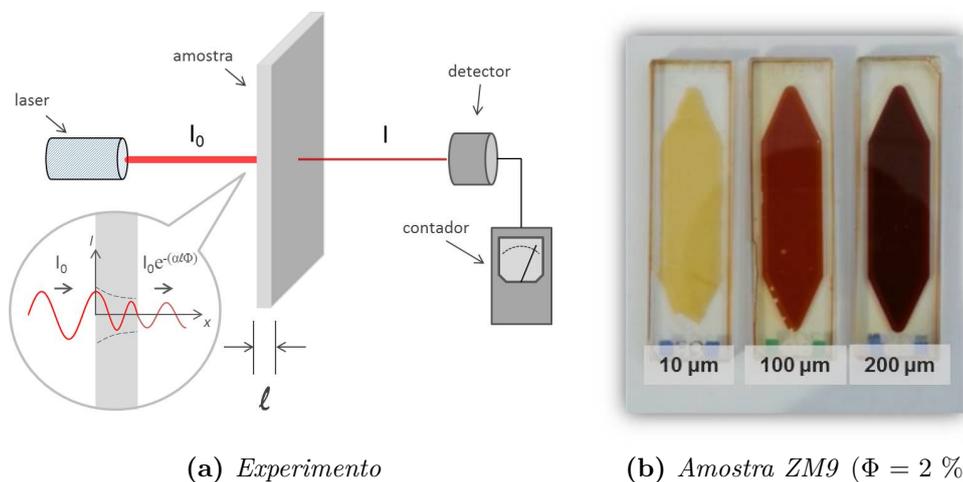


Figura 2.17: A *fig.(a)* apresenta esquematicamente como o experimento foi disposto. A fonte luminosa (laser) emite um feixe que atravessa a amostra e um detetor mede a intensidade transmitida. A *figura (b)* mostra como exemplo, cubetas de diferentes espessuras preenchidas com a amostra ZM9, onde nota-se a evidente diferença de cor, consequência da lei de Beer-Lambert.

Os experimentos foram realizados no *Laboratoire PHyssicochimie des Électrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux* - PHENIX na UPMC (Paris/FR) usando um laser Meles Griot mod. 05 – LHP – 151 de 15 mW e $\lambda = 632,8$ nm e um medidor de potência luminosa marca Coherent mod. Field Master. A *figura 2.17a*, apresenta esquematicamente como o experimento foi montado; uma lâmina da amostra com alguns micrômetros de espessura é posicionada em frente ao feixe e então a intensidade I é medida. Cabe ainda salientar, que o I_0 foi calibrado pela medida de uma cubeta com solução de HNO_3 ($\text{pH} \approx 2$), a mesma usada nas diluições das amostras, com a finalidade de extrair a absorção de fundo (solução e porta amostras) e ter somente a α_λ das nanopartículas.

As amostras líquidas com concentrações diferentes foram preparadas em cubetas de quartzo²⁵ de diversas espessuras ℓ . A *figura 2.17b* é uma imagem de três cubetas, preenchidas com a mesma amostra (ZM9; $\Phi = 2\%$) e que foram utilizadas nas medidas de absorção, onde é possível notar a diferença de coloração entre elas, fruto da lei de Beer-Lambert.

Os resultados podem ser observados nas *figuras 2.18(a)* e *(b)*, onde a inclinação das curvas representa a absorbância no comprimento de onda escolhido, 632,8 nm. Os resultados podem ser analisados na *tabela 2.8*.

As barras de erro foram quantificadas pelos erros instrumental (σ_{inst}) e aleatório (σ_a),

25. material escolhido por não ser birrefringente nem dicroico

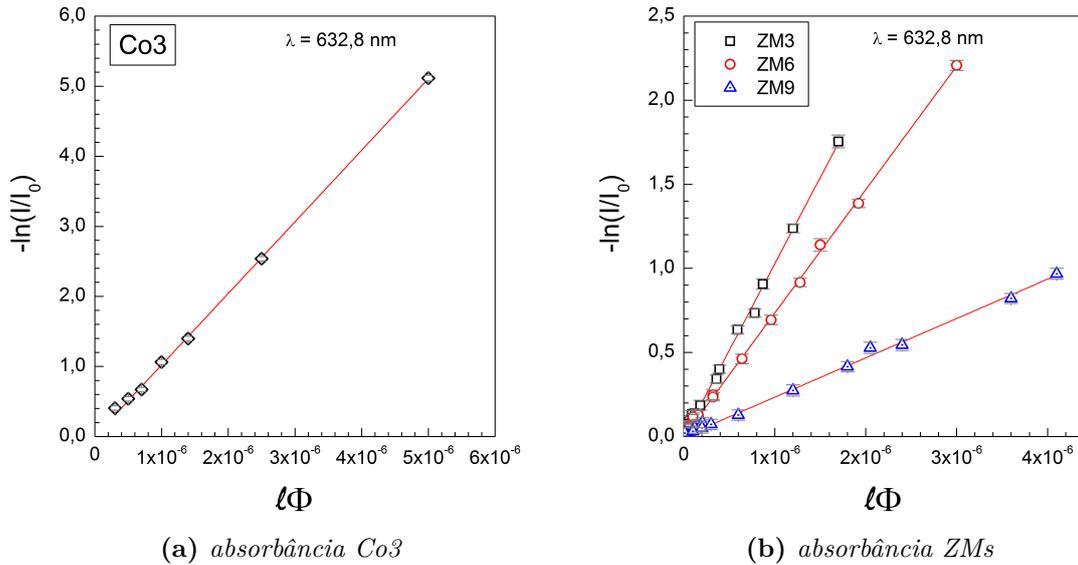


Figura 2.18: As figuras apresentam os resultados de absorvância obtidos para as amostras Co3, ZM3, ZM6 e ZM9 com $\lambda = 632,8$ nm. As linhas sólidas são os melhores ajustes lineares obtidos; os resultados são apresentados na tabela 2.8.

contudo, o σ_{inst} é muito pequeno, tornando as fontes de erro provenientes do processo de medida determinantes para tal. Dessa forma, o desvio dos dados é causado principalmente pela formação de pequenas bolhas no interior da cubeta e/ou a própria absorção, que transfere energia localmente à amostra, gera calor e conseqüentemente rende uma variação local da concentração, afetando o índice de refração.

Como a absorvância é responsável pela redução da intensidade da onda incidente, ela é interpretada pela eletrodinâmica clássica como a perda energia no evento de propagação. Esse conceito de perdas de energia para o meio, está estritamente ligado à componente imaginária do índice de refração²⁶, definida como:

$$n''(\lambda) = \frac{1}{2} \frac{c}{\omega} \alpha_\lambda = \frac{\lambda}{4\pi} \alpha_\lambda, \quad (2.19)$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo, ω é a frequência angular da onda eletromagnética incidente e α_λ é o coeficiente de absorção da amostra para determinado λ .

Os resultados mostram que embora a componente imaginária do índice de refração seja um número pequeno ($n'' \approx 0$), a perda de energia para o meio tem grande impacto sobre as medidas. Tomando como exemplo a amostra Co3, que tem $\alpha_{632,8 \text{ nm}} \simeq 1 \times 10^6$ m^{-1} , com uma concentração $\Phi = 0,5\%$ bastaria pouco menos de 1 mm de espessura para acontecer a absorção completa do feixe.

Fisicamente, para que aconteça a absorção de radiação por parte da amostra, o processo deve obedecer o princípio da conservação da energia. Em outras palavras, a absorção

26. por vezes é chamada de coeficiente de extinção

Tabela 2.8: A Tabela apresenta os resultados obtidos para as ferritas estudadas nessa tese. As colunas são respectivamente: o diâmetro médio cristalino (d_{RX}), o diâmetro mediano obtido por TEM (d_{TEM}^0), a polidispersão (σ), a absorção do comprimento de onda do laser (α_λ), e as partes real ($n(\lambda)$) e imaginária ($n''(\lambda)$) do índice de refração das nanopartículas.

Amostra	d_{RX} (nm)	d_{TEM}^0 (nm)	σ	α_λ $\times 10^5$ (m^{-1})	$n_p(\lambda)$	$n_p''(\lambda)$
Co3	3,15	3,08	0,29	10,07±0,17	- -	0,05
Mn3	3,35	3,02	0,37	- -	- -	- -
ZM3	10,83	8,77	0,38	10,02±0,11	2,40	0,05
ZM6	8,24	5,96	0,38	7,34±0,54	2,40	0,03
ZM9	7,79	5,28	0,41	2,34±0,29	2,00	0,01

de um fóton pelo átomo ocorrerá quando a sua energia ($h\nu$) é igual a diferença energética entre dois níveis quaisquer ($E_2 - E_1$), que estejam envolvidos no processo. Assim, é possível calcular a energia dos elétrons envolvidos da seguinte forma:

$$E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \equiv 2 \text{ eV}. \quad (2.20)$$

Esse resultado mostra que o λ na região do visível (vermelho) promove elétrons fracamente ligados da banda de valência para a banda de condução, mesmo processo que ocorre em um semicondutor intrínseco.

Os materiais semicondutores tem resistividade alta em temperatura ambiente, mas tornam-se bons condutores quando recebem um estímulo externo²⁷, a exemplo da aplicação de um campo elétrico. Esse fenômeno pode ser usado para classificar os materiais; se a energia do *gap* for alta ($E_g \approx 6 \text{ eV}$) é impossibilitado o transporte de cargas pela banda proibida e o material será isolante, por outro lado se for baixa ($E_g \approx 1 \text{ eV}$) poderá ser um semicondutor ou até mesmo um condutor ($E_g \leq 0$), fig.2.19.

Se o semicondutor passa a ter tamanho nanométrico (confinamento quântico), os efeitos de tamanho reduzido dos poços quânticos afetam a diferença de energia entre os níveis atômicos e o *gap* pode se deformar, deslocando-se no sentido da energia. Sabe-se que a energia cinética de um elétron em uma caixa esférica de raio R , do ponto de vista quântico, tem seus valores discretos de energia que variam com o inverso de R^2 . Logo, para um par elétron-vacância, a energia cinética dos portadores de carga serão, respectivamente:

$$E_{e(nlm)} = E_g + \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\mathcal{B}_{(nl)}}{R} \right)^2 \quad \text{e} \quad E_{v(nlm)} = -\frac{\hbar^2}{2m_v} \left(\frac{\mathcal{B}_{(nl)}}{R} \right)^2, \quad (2.21)$$

27. a temperatura também tem papel importante nesse fenômeno, pois promove a excitação de portadores de carga através do *gap*.

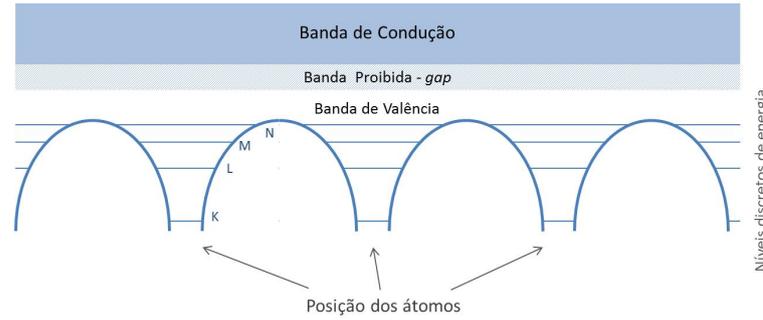


Figura 2.19: A figura representa os níveis de energia de um cristal perfeito, onde é possível observar os estados ligados, as bandas de valência e de condução, além do gap entre eles. A altura energética do gap determinará se o material será um condutor, semiconductor ou isolante.

onde m_e é a massa do elétron e m_v a massa da vacância, E_g a energia do gap e $\mathcal{B}_{(nl)}$ são os zeros da função de Bessel, que valem $n\pi$ para $l = 0$. A diferença de energia entre os portadores de carga, será dado por:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2m_r} \left(\frac{\pi}{R} \right)^2, \quad (2.22)$$

onde m_r é a massa reduzida, definida como $1/m_r = 1/m_e + 1/m_v$. Observa-se que a variação da energia, eq.(2.22), depende unicamente do raio da partícula (R) e como existem poucos átomos em seu interior, o número de níveis de energia que compõe as bandas serão restritos, que em consequência, às fará menos largas e mais espaçadas; em outras palavras, o gap aumenta enquanto o tamanho diminui.

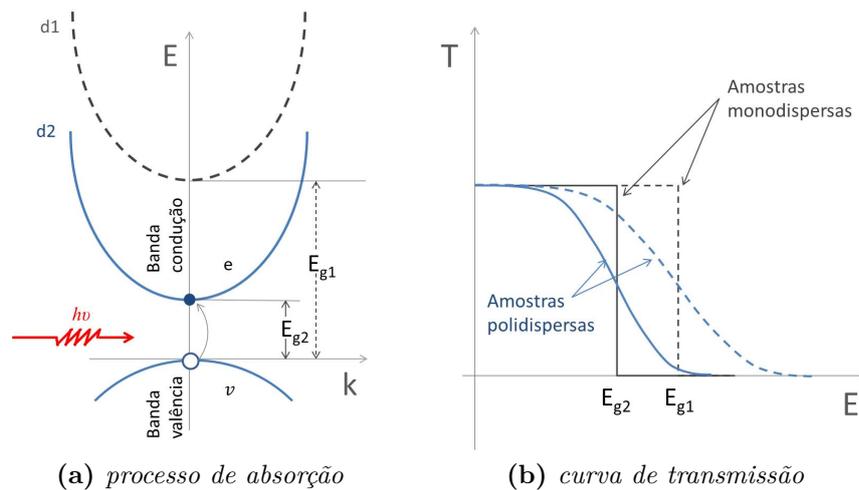


Figura 2.20: A figura (a) representa o processo de absorção de um fóton. Como a diferença de energia entre as bandas de condução e valência (gráficos em linha sólida) tem a energia do fóton, um elétron (e) é promovido à banda de condução deixando uma vacância (v). Se a nanopartícula tivesse um tamanho menor, o seu gap seria maior e a absorção não ocorreria. Na fig.(b) estão representados os fatores de transmissão de luz em função da energia, correspondentes aos tamanhos das nanopartículas da fig.(a). Se as amostras fossem monodispersas o comportamento seria como de uma função degrau.

A figura 2.20a mostra esquematicamente o processo de absorção do fóton, para duas partículas com tamanhos d_1 e d_2 diferentes. O processo de absorção acontece na partícula d_2 (maior), e para o caso da partícula com tamanho menor ($d_2 > d_1$), o *gap* será maior e consequentemente o fóton não será absorvido por ela. Esse efeito refletiria em um perfil de transmissão como uma função degrau, fig.2.20, porém na situação real o efeito da polidispersão acaba mascarando o efeito, tornando difícil a visualização e a consequente determinação da energia do *gap*.

Esses efeitos aparecem bem definidos principalmente em partículas de ouro [58, 59] e prata [60], onde os diferentes diâmetros levam a absorção de comprimentos de ondas diferentes, ver fig.2.21, mostrando que os efeitos de confinamento quântico podem ser observados macroscopicamente.

Infelizmente por uma questão de tempo, não foi possível analisar as amostras em diferentes λ , afim de avaliar seu espectro de absorção. Contudo, sabe-se que as amostras tem uma alta polidispersão e dessa forma, as nanopartículas apresentariam um perfil decrescente de transmissão, como representado pictoricamente na fig.2.20b.

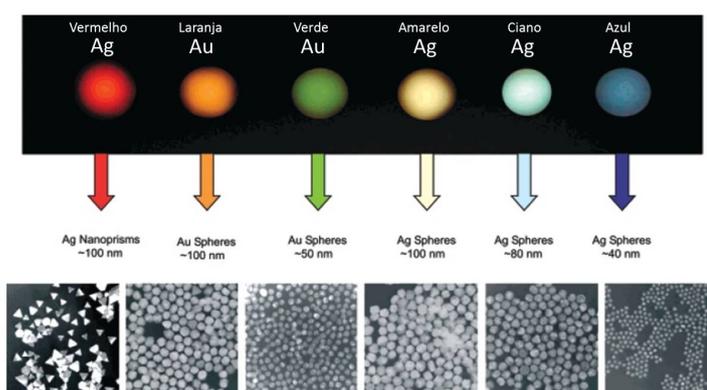


Figura 2.21: Figura extraída da referência [60] e adaptada, onde mostra que nanopartículas de Au e Ag absorvem λ diferentes dependendo do tamanho e da forma. Acima está a representação dos comprimentos de onda absorvidos (na região do espectro visível) e abaixo as imagens micrográficas das amostras.

A seguir, será tratada a técnica de espalhamento de luz, a qual contribui com informações a cerca do deslocamento de massa (D_m) e o raio hidrodinâmico (r_h)

2.3.3 Espalhamento dinâmico de luz (e a formação de aglomerados)

A estabilidade coloidal de uma dispersão de nanopartículas é assegurada por um balanço entre as forças atrativas e repulsivas. Se o sistema for preponderantemente repulsivo, ocorrerá uma floculação das partículas maiores e uma consequente separação de fases. Por outro lado, se as forças atrativas forem dominantes no sistema, será propiciado o surgimento de aglomerados, que em situações extremas podem levar à floculação do sistema.

A técnica escolhida para investigar o tamanho das nanopartículas em suspensão e a possível formação de aglomerados foi o Espalhamento Dinâmico de Luz - DLS²⁸. Seu princípio de funcionamento está baseado principalmente no espalhamento de radiação por partículas em movimento Browniano, que levam a interferências construtivas que variam com o tempo²⁹. A experiência geralmente utiliza radiação com frequências na faixa do espectro visível, o que implica em comprimentos de onda maiores que as nanopartículas estudadas, caracterizando a *aproximação de Rayleigh*.

Nessa aproximação, os sistemas de partículas recebem radiação e espalham isotropicamente, com intensidade dada por [61]:

$$I = \frac{I_0}{2R^2} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 \left(\frac{d}{2} \right)^6 (1 + \cos^2 \theta) \quad (2.23)$$

onde R é a distância entre partículas, θ é o ângulo de dispersão, n e d são o índice de refração e o diâmetro da partícula, respectivamente. Dessa forma, a secção de choque diferencial ($d\sigma/d\Omega$) do espalhamento será [62]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{2\pi^5}{3} \frac{d^6}{\lambda^4} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2. \quad (2.24)$$

Esse resultado apresenta duas características que merecem ser destacadas: a primeira, mostra que a intensidade aumenta quando λ diminui e por esse motivo utiliza-se a faixa do vermelho (o menor λ pertencente ao espectro visível); a segunda diz respeito a dependência com termo d^6 , que implica em uma diferença na ordem de espalhamento, na casa de 1 milhão de vezes maior para partícula de 50 nm que para uma de 5 nm.

A figura 2.22a mostra resumidamente o princípio de funcionamento do experimento. No alto da figura é visto um feixe de radiação (\mathbf{k}_i) que incide sobre um sistema simples, composto de um par de partículas. Se estiverem imóveis no espaço, elas irão espalhar a radiação em fase, formando uma interferência construtiva no detector. Como as nanopartículas são medidas em suspensão, é evidente que a ação do movimento Browniano irá modificar suas posições e conseqüentemente gerar flutuações na interferência. A razão ao qual essas flutuações irão ocorrer é equacionada pela relação de Stokes-Einstein:

$$D_m = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_h}, \quad (2.25)$$

sendo D_m o coeficiente de difusão translacional, grandeza que está relacionada com a velocidade do movimento Browniano, η a viscosidade do meio e r_h o raio hidrodinâmico das partículas, caracterizando uma competição energética entre uma componente termodinâmica e outra hidrodinâmica.

28. sigla do inglês *Dynamic Light Scattering*

29. por esse motivo é também conhecida como espalhamento quasi-elástico de luz - QELS (do inglês *Quasi-Elastic Light Scattering*)

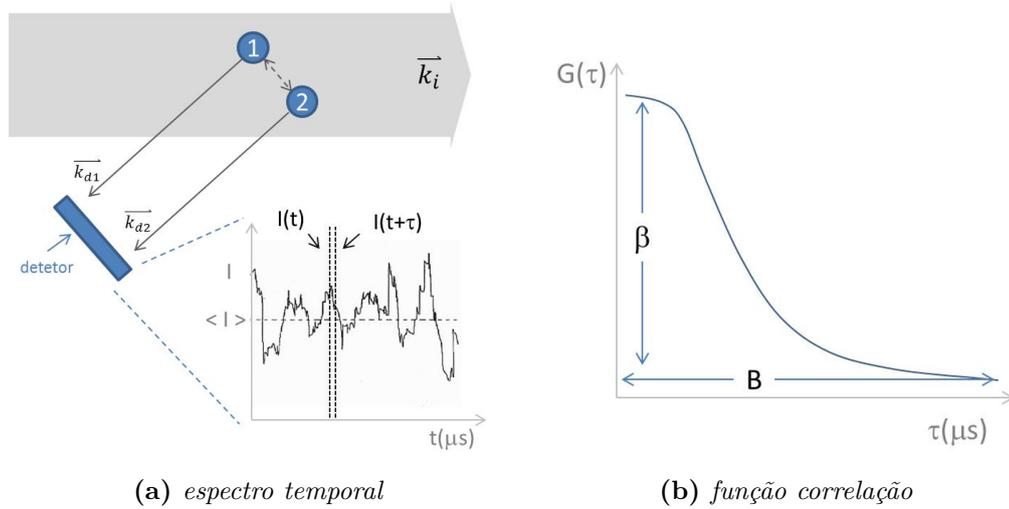


Figura 2.22: A figura (a) mostra simplificada o funcionamento da DLS. O gráfico $I \times t$ representa a flutuação da intensidade espalhada, captada pelo detector. O painel da direita representa a função correlação entre um ponto $I(t)$ e um instante depois $I(t + \tau)$ na fig.(a). O intervalo de tempo em que a correlação permanece constante (platô) é uma indicação do tamanho médio das nanopartículas. Se as partículas são grandes, o sinal irá mudar lentamente e a correlação irá persistir por longo tempo. Quanto mais estendido for o decaimento, maior é a polidispersão da amostra.

A forte dependência da temperatura, está presente tanto na componente de entropia quanto na viscosidade do meio ($\eta(T)$). Analisando mais profundamente a eq.(2.25) é possível constatar que o coeficiente D_m não depende da massa da partícula, mas sim do raio r_h , evidenciando uma maior flutuação Browniana por parte das partículas menores.

É possível medir diretamente o espectro de frequências contido nessas flutuações, porém esse procedimento é ineficiente. Nesse contexto, a melhor forma de analisar a difusão translacional é usar um dispositivo chamado de auto-correlacionador. Esse aparelho consiste em um comparador de sinal, designado a medir o grau de similaridade entre dois sinais. Se a intensidade do sinal flutuante $I(t)$ é comparada com ela mesma em um ponto particular no tempo $I(t + \tau)$, então para um curto intervalo (τ) os sinais terão forte correlação. Assim, o instrumento irá construir uma função de correlação $G(\tau)$ da intensidade espalhada, que pode ser quantificada como:

$$G(\tau) = \int I(t).I(t + \tau)d\tau. \quad (2.26)$$

Para um conjunto de partículas monodispersas, conforme o intervalo de tempo de correlação vai aumentando ($\tau \rightarrow \infty$), a $G(\tau)$ decai como uma função exponencial, ver fig.2.22b, dada por:

$$G_m(\tau) = B(1 + \beta \exp(-\Gamma\tau)), \quad (2.27)$$

onde B é a linha de base da função de correlação, β é um parâmetro que dimensiona a resposta instrumental e Γ é a taxa de decaimento (vinculada a frequência das oscilações

das partículas), relacionada com o vetor de espalhamento por:

$$\Gamma = D_m q^2. \quad (2.28)$$

Em amostras polidispersas, o decaimento exponencial de $G(\tau)$ é dominado por um coeficiente de difusão e assim a equação (2.26) pode ser escrita como:

$$G_p(\tau) = B(1 + \beta |g_1(\tau)|^2), \quad (2.29)$$

onde $g_1(\tau) = \sum_i G_i(\Gamma) \exp(-\Gamma_i \tau)$ é a soma de todos decaimentos exponenciais associados as partículas de diferentes tamanhos (i) contidos na função de correlação $G(\tau)$.

Para obter o tamanho médio das nanopartículas e a estimativa de polidispersão é feito um ajuste matemático as curvas $G(\tau)$ experimentais. Dessa forma, o algoritmo empregado para extração desses valores, foi o de análise de cumulantes, que consiste em uma expansão em série de potências da função de correlação $G(\tau)$, que leva a:

$$\ln \left(\frac{G(\tau) - B}{B} \right) = \ln(\beta) - 2\Gamma\tau + k_2^2 \tau^2 - \dots \quad (2.30)$$

onde o primeiro termo ($\ln(\beta)$) indica o ponto de interceptação, o segundo termo ($2\Gamma\tau$) representa o decaimento médio e o terceiro termo ($k_2 = \int_0^\infty G(\Gamma)(\Gamma - \bar{\Gamma})^2 d\Gamma$) quantifica a polidispersão.

Os experimentos de DLS foram realizados no Laboratório PHENIX na UPMC (Paris/FR) usando dois aparelhos de marcas diferentes: um marca Malvern mod. ZetasizerZS[®] e outro marca Cordouan mod. VASCO[®]. O princípio de funcionamento dos dois aparelhos é o mesmo apresentado anteriormente, porém a diferença entre eles está na disposição da amostra e na sensibilidade em medir amostras concentradas. O aparelho Malvern mede amostras diluídas ($\Phi \leq 0,5\%$) usando porta amostras especial próprio³⁰, enquanto o instrumento Cordouan mede amostras ($0,05\% \leq \Phi \leq 40\%$) depositadas horizontalmente sobre uma janela de quartzo, que deve ser cuidadosamente limpa antes de cada medida.

A figura 2.23a mostra esquematicamente como os componentes estão dispostos nos instrumentos DLS citados. Nessa, vê-se que um laser de comprimento de onda λ incide sobre um pequeno volume de amostra líquida, contida em um recipiente; grande parte do laser atravessa a amostra sendo pouco absorvido, contudo uma parte do feixe é retroespalhada. Um detector fotomultiplicador posicionado à 173° (retroespalhamento³¹) capta a intensidade flutuante proveniente do espalhamento. Essa intensidade de luz espalhada deve estar dentro de uma escala determinada para que o detector seja eficaz em medir e

30. porta amostras desenvolvido pela própria empresa, composto de poliestireno especial não dicróico, ver fig.2.23b

31. essa geometria reduz os efeitos de espalhamento múltiplo, pois o feixe captado não atravessa totalmente a amostra.

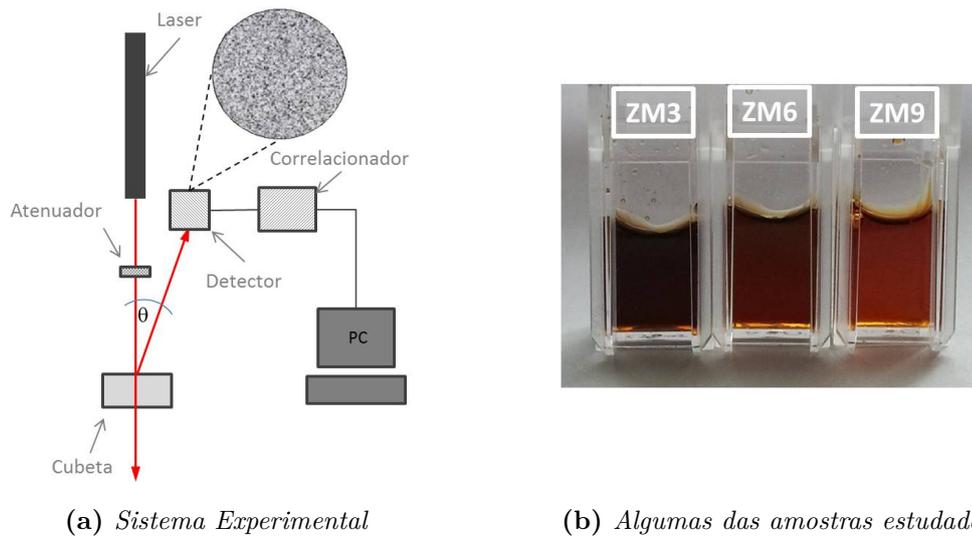


Figura 2.23: A figura (a) mostra esquematicamente o sistema experimental DLS. Um laser incide sobre a amostra líquida e a intensidade espalhada é captada por um detector, consistindo em um padrão ruidoso (como visto pictoricamente no alto da figura). Esse padrão captado é comparado a ele mesmo por meio de um correlacionador e o resultado processado enviado a um computador. A fig.(b) é uma foto das amostras de ferrofluidos compostos de nanopartículas à base de ferritas mistas ($\Phi = 0,05\%$) que foram medidas no aparelho.

não sature. Com intuito de evitar esse problema, um atenuador é usado para reduzir a intensidade do laser, que conseqüentemente irá reduzir a intensidade do sinal espalhado. O sinal captado é então processado digitalmente pelo correlacionador, que compara-o com ele mesmo em instantes sucessivos. A informação oriunda do dispositivo ($G(\tau)$) é então enviada ao computador que faz os ajustes necessários para analisar os dados e por fim obter as informações de tamanho e polidispersão.

Todas as amostras foram estudadas em regime diluído ($\Phi \leq 0,15\%$), com o objetivo de reduzir os efeitos de interação interpartículas. As diluições foram feitas com solução aquosa de ácido nítrico (HNO_3) 10^{-2} mol/L; mesmo meio carreador das amostras. Após esse passo, as amostras foram inseridas nos aparelhos previamente estabilizados em 25°C .

Para que as medidas e conseqüentemente o ajuste dos dados sejam realizados pelo aparelho, algumas informações sobre a amostra devem ser inseridas nos programas que controlam os aparelhos, como: a viscosidade do líquido e os índices de refração do meio carreador e das nanopartículas. Esses últimos foram obtidos por meio de procedimentos experimentais adicionais os quais podem ser consultados no Apêndice C e na sec.2.3.1.

Após o ajuste dos dados por meio do método dos cumulantes, foram encontrados os valores dos coeficientes D_m e conseqüentemente o raio médio hidrodinâmico das nanopartículas, através da eq.(2.25). A tabela 2.9 resume os dados encontrados para as amostras de ferrofluidos compostos de nanopartículas à base de ferritas mistas. Observando os valores, constata-se que o diâmetro d_h encontrado é muito maior que os diâmetros de

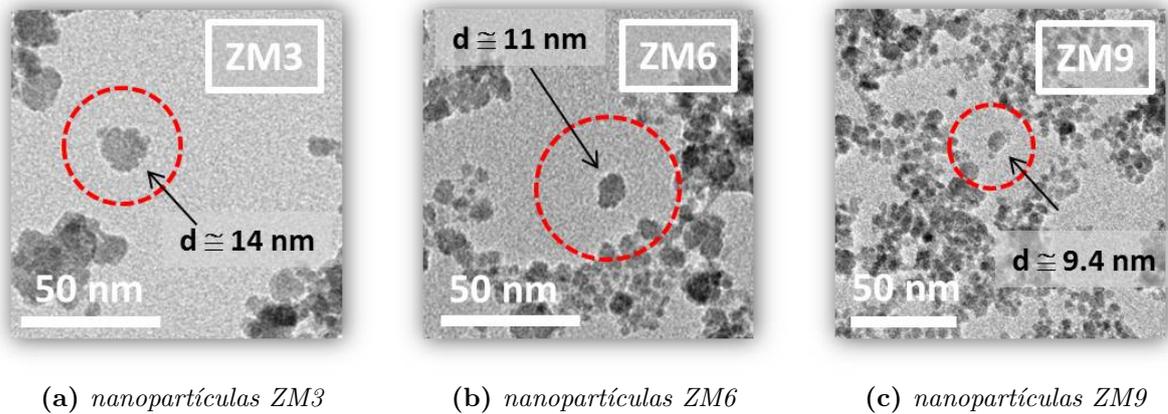


Figura 2.24: As figuras acima fazem uma comparação em escala da área compreendida pelo d_h (círculo tracejado) e uma partícula física observada por TEM. Os valores de diâmetro referem-se as partículas destacadas.

referência encontrados a partir de outras técnicas, como por exemplo o d_{TEM}^0 .

Tabela 2.9: A Tabela apresenta os dados experimentais obtidos para ferrofluidos compostos de ferritas mistas por meio de dois aparelhos DLS diferentes.

Amostra	TEM		Malvern Zetasizer ZS [©] $\lambda = 632,8 \text{ nm}$				Courdan VASCO [©] $\lambda = 658 \text{ nm}$			
	d_{TEM}^0 (nm)	σ	Φ (%)	$D_m \times 10^{-11}$ (m ² /s)	d_h (nm)	σ_h	Φ (%)	$D_m \times 10^{-11}$ (m ² /s)	d_h (nm)	σ_h
ZM3	8,77	0,38	0,05	1,16	42,3	0,18	0,15	1,08	45,3	0,18
ZM6	5,96	0,38	0,05	0,95	51,9	0,21	0,15	0,98	49,7	0,18
ZM9	5,23	0,42	0,05	1,24	39,6	0,24	0,15	1,14	43,1	0,23

O d_h pode ser imaginado como o diâmetro de uma esfera rígida, composta pela partícula e uma estrutura formada em torno de sua superfície, onde estas movem-se com a mesma velocidade. No caso dos ferrofluidos ácidos, a estrutura que circunda a partícula é formada por uma “nuvem” superficial de íons do meio e em função disso, o d_h acaba sendo fortemente dependente da concentração dos mesmos. Dessa forma, a força iônica afeta a velocidade de difusão das partículas por meio da mudança de espessura da dupla camada elétrica, κ^{-1} (comprimento de Debye). Em suma, uma baixa concentração de íons irá produzir uma larga camada elétrica difusa em torno da partícula, reduzindo a velocidade de difusão e resultando em um largo diâmetro hidrodinâmico.

O conjunto de figuras 2.24 faz uma comparação visual entre os tamanhos d_h (linha tracejada) e uma partícula física. Embora as figuras apresentem imagens obtidas por TEM de amostras em pó, a comparação dá noção da grandeza de d_h . Nota-se dessa, que

para o diâmetro hidrodinâmico ter coerência com outros valores obtidos, o κ^{-1} deveria ser muito largo, o que constituiria uma grandeza sem sentido físico, logo conclui-se que existem aglomerados compostos de ao menos uma dezena partículas, que mascaram o comportamento das partículas livres. Quanto aos valores de polidispersão encontrados via DLS (σ_h), chama a atenção a grande discrepância com os valores σ (encontrados por microscopia), indicando que há uma distribuição de tamanhos particular que contribui para o efeito, provinda dos aglomerados. Cabe salientar que não foram observados nas análises, intensidades anômalas provindas de contaminantes.

Em um trabalho anterior do grupo [63], investigou-se o envelhecimento de amostras estabilizadas em citrato, por meio de medidas de SANS e SAXS. Nesse, notou-se que a formação de agregados obedece a equação empírica $R_g \sim \sqrt{N}$, onde R_g é o raio de giro (regime de Guinier) e N é o número médio de partículas que formam os agregados. Se o raio de giro R_g for aproximado ao r_h e usar o d_{TEM}^0 como a constante de proporcionalidade³², tem-se:

$$r_h = d_{TEM}^0 \sqrt{N}. \quad (2.31)$$

Essa equação faz uma boa estimativa do número de partículas por agregado, existentes no volume de amostra sondado pelo laser. Os valores de N podem ser observados na tabela 2.10, indicando que as amostras que mais possuem maior número de partículas por aglomerados são as amostras com partículas menores ZM6 e ZM9.

Tabela 2.10: A Tabela apresenta os dados obtidos por TEM e DLS, para as amostras baseadas em nanopartículas de ferritas mistas.

Amostra	TEM d_{TEM}^0 (nm)	Malvern Zetasizer ZS [©] $\lambda = 632,8$ nm			Courdan VASCO [©] $\lambda = 658$ nm		
		Φ (%)	d_h (nm)	N	Φ (%)	d_h (nm)	N
		ZM3	8,77	0,05	42,3	5,8	0,15
ZM6	5,96	0,05	51,9	18,5	0,15	49,7	17,3
ZM9	5,23	0,05	39,6	14,3	0,15	43,1	16,9

Comparando os valores de d_h entre instrumentos, é possível constatar que não há diferenças marcantes nas análises em função da concentração. A pequena variação entre os d_h , em torno de 7%, pode ser originada ao menos pelo fato da concentração, que acrescida de $3\times$ aumenta a contribuição de efeitos de espalhamento múltiplo.

Todos esses resultados mostram que a estabilidade coloidal é uma grandeza que depende de ajuste delicado das interações envolvidas. Os próximos capítulos apresentam

32. o diâmetro hidrodinâmico real é em geral duas vezes o tamanho do diâmetro obtido por TEM

os estudos de interesse principal dessa tese que englobam as propriedades magnéticas e termodifusivas das dispersões.

2.4 Tabela resumo de características das amostras

Tabela 2.11: As colunas representam respectivamente: Nome da amostra, composição química do núcleo, tipo de ferrita, fração volumétrica de metal divalente ($\chi^{M^{2+}}$), fração volumétrica de Zinco (χ^{Zn}), espessura da camada de maguemita (e), diâmetro médio e parâmetro de malha cristalino obtidos por XRD (d_{RX} , $\langle a \rangle$), diâmetro mediano e polidispersão obtidos por TEM (d_{TEM}^0 , σ), raio hidrodinâmico (r_H), estimativa do número de partículas por aglomerado (N), índice de refração (n') e a absorção óptica em $\lambda = 632,8$ nm (α_λ)

Amostra	Composição @ γ -Fe ₂ O ₃	Tipo de ferrita	$\chi^{M^{2+}}$	χ^{Zn}	e (nm)	γ -Fe ₂ O ₃ (nm)	d_{RX} (nm)	$\langle a \rangle$ (nm)	d_{TEM}^0 (nm)	σ	r_H (nm)	N (nm)	n'	α_λ ($\times 10^5 m^{-1}$)
Co3	CoFe ₂ O ₄	pura	0,09	-	~ 0,5	~ 0,5	3,15	0,836	3,08	0,30	--	--	--	10,07
Mn3	MnFe ₂ O ₄	pura	0,15	-	~ 0,4	~ 0,4	3,35	0,834	3,02	0,37	--	--	--	--
ZM3	(Zn _{0,3} Mn _{0,7})Fe ₂ O ₄	mista	0,21	32% = 0,07	~ 0,9	~ 0,9	10,83	0,839	8,77	0,38	~ 24	5,8	2,40	10,02
ZM6	(Zn _{0,6} Mn _{0,4})Fe ₂ O ₄	mista	0,18	54% = 0,10	~ 0,9	~ 0,9	8,24	0,838	5,96	0,38	~ 26	17,3	2,40	7,34
ZM9	(Zn _{0,9} Mn _{0,1})Fe ₂ O ₄	mista	0,14	86% = 0,12	~ 1,0	~ 1,0	7,79	0,838	5,23	0,42	~ 20	16,9	2,00	2,34
Amostras Auxiliares														
MnA	MnFe ₂ O ₄	pura	0,25	--	~ 0,6	~ 0,6	10,40	0,849	--	--	--	--	--	--
MnB	MnFe ₂ O ₄	pura	0,23	--	~ 0,5	~ 0,5	9,00	0,849	--	--	--	--	--	--
MnC	MnFe ₂ O ₄	pura	0,22	--	~ 0,5	~ 0,5	7,00	0,849	--	--	--	--	--	--
ZnA	ZnFe ₂ O ₄	pura	0,20	0,20	~ 0,7	~ 0,7	7,90	0,845	--	--	--	--	--	--
ZnB	ZnFe ₂ O ₄	pura	0,26	0,26	~ 0,6	~ 0,6	12,4	0,845	--	--	--	--	--	--
ZnC	ZnFe ₂ O ₄	pura	0,26	0,26	~ 0,5	~ 0,5	13,90	0,845	--	--	--	--	--	--

Parte II

Propiedades Magnéticas

Introdução

As indústrias tecnológica e biomédica têm procurado na nanotecnologia, especialmente nas nanopartículas magnéticas, a solução para contornar alguns limites tecnológicos impostos, dentre os quais podem ser citados, os controles do limite superparamagnético e da viscosidade magnética. Dentre as possibilidades de utilização nessas áreas de interesse, podem ser citadas o armazenamento de informação, tanto em memórias temporárias quanto em discos rígidos, atrelando o código binário a orientação dos momentos magnéticos, e no campo do diagnóstico de doenças, através do uso de nanomateriais como contrastes radiológicos e/ou no tratamento de enfermidades crônicas por meio da vetorização de drogas. Com isso tem surgido uma demanda grande para o estudo das propriedades magnéticas das nanopartículas, principalmente com a finalidade de entender como acontecem os processos de magnetização.

As nanopartículas desenvolvidas para esse trabalho, são sistemas peculiares visto que são formadas por materiais de diferentes naturezas magnéticas, i.e, um núcleo magnético de ferrita estequiométrica recoberta por maguemita. Essa composição heterogênea do sistema acarreta em propriedades interessantes e que merecem ser estudadas.

Logo, esse capítulo está voltado especialmente a investigação das propriedades magnéticas, desde a constituição do material até as propriedades em escala global. Para isso, o mesmo toma como base, a discussão em termos dos conceitos fundamentais a respeito das interações, tanto de curto quanto de longo-alcance que tem papel fundamental no comportamento macroscópico das amostras.

Para esse estudo optou-se por utilizar amostras compostas por sistemas diluídos e pós compactados, que torna possível estudar o comportamento de partícula única e coletivo, respectivamente. Nesse âmbito, foram utilizadas técnicas que compreendem temperatura ambiente e baixas temperaturas, que darão um entendimento amplo dos sistemas.

Capítulo 3

Propriedades magnéticas e magneto-ópticas em temperatura ambiente

3.1 Magnetização e paramagnetismo gigante

3.1.1 Modelo de Langevin

Embora os ferrofluidos sejam compostos por nanopartículas que possuem um μ intrínseco (caracterizando um material ferrimagnético), quando dispersos em líquidos, geralmente comportam-se como sistemas paramagnéticos na temperatura ambiente. A teoria clássica do paramagnetismo surgiu com os trabalhos sistemáticos de P. Curie, quando descobriu que o comportamento da susceptibilidade massiva (χ_m) para esses materiais, varia com o inverso da temperatura (T):

$$\chi_m = \frac{C}{T}, \quad (3.1)$$

onde C é uma constante. A Lei de Curie foi explicada teoricamente mais tarde por Langevin, que afirmou que um material paramagnético é constituído de átomos ou moléculas com determinado momento magnético por rede e que na ausência de \mathbf{H} , estes momentos apontam em direções aleatórias, cancelando-se uns aos outros e rendendo uma magnetização nula.

Quando o campo magnético é aplicado sob esses materiais, há uma tendência de que os momentos alinhem-se na direção do campo; se não existirem forças restauradoras atuando no sistema, um completo alinhamento dos momentos pode ser alcançada, adquirindo uma grande magnetização na direção de \mathbf{H} . Entretanto, a entropia no sistema se opõe a essa tendência, que tenta manter os momentos alinhados aleatoriamente. Assim, a magnetização depende dessa competição energética, e é retratada matematicamente pela

primeira função de Langevin $\mathcal{L}_1(\xi)$:

$$\mathcal{L}_1(\xi) = \coth(\xi) - \frac{1}{\xi}; \quad \xi = \frac{\mu H}{k_B T}. \quad (3.2)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e μ é o momento magnético. É possível estender esses conceitos a um colóide magnético, porém existem pelo menos dois regimes que podem ser diferenciados segundo o acoplamento do momento intrínseco (μ) à nanopartícula. Essas possuem energia de anisotropia magnética (E_a) provinda de vários fatores¹, onde os mais importantes são a cristalinidade e a forma, responsáveis pelo direcionamento de μ em uma direção, chamada de *eixo de fácil magnetização*.

Se μ está orientada numa direção de mínima energia, determinada pela anisotropia, quando \mathbf{H} for aplicado numa direção diferente dessa, o momento magnético intrínseco da partícula pode alinhar-se na direção do campo, contudo, precisa de energia suficiente para vencer E_a .

Em 1949, Néel mostrou que quando um material magnético tende a um tamanho muito pequeno, a barreira de energia (E_a) pode ser pequena ao ponto de as flutuações térmicas, que ocorrem continuamente no interior do material, acabem levando μ a saltar essa barreira de anisotropia ($E_a/k_B T \ll 1$) ocorrendo espontaneamente a reversão da magnetização de um eixo fácil para outro. A esse fenômeno denominou-se *superparamagnetismo* [64].

No regime em que $E_a/k_B T \approx 1$, as flutuações térmicas ainda têm importância e a orientação mesmo sob campo infinito, não é total. Esse “acoplamento fraco” do momento à partícula é chamado de *dipolo mole*, caso das nanopartículas de γ -Fe₂O₃. Dessa maneira, uma melhor orientação é alcançada por partículas maiores ($d > 7$ nm) [65] e/ou por formas que privilegiam uma orientação mais fácil, como os bastonetes. No limite em que $E_a/k_B T \gg 1$, chamado de *regime de dipolo rígido*, a barreira de energia é maior que a energia térmica e por esse motivo diz-se que o momento magnético está preso a nanopartícula. Logo, considerando que as nanopartículas acima estão dispersas em um meio carreador, i.e. livres para rodar mecanicamente em qualquer direção, a energia Zeeman aparece como termo dominante sobre o comportamento magnético, orientando os dipolos magnéticos progressivamente na direção de \mathbf{H} . Essa magnetização macroscópica causada pela orientação dos dipolos também pode ser modelizada com ajuda da eq.(3.2), tornando-se:

$$M = M_s \Phi \mathcal{L}_1(\xi) \quad (3.3)$$

onde M_s é a magnetização espontânea da nanopartícula e Φ é a fração volumétrica da amostra. A esse comportamento paramagnético extrínseco, onde existem graus de liberdade adicionais, exclusivo de colóides magnéticos, denomina-se *paramagnetismo gigante*.

1. tópico discutido no Apêndice D, sec.D.2

Essa equação representa a magnetização de um sistema monodisperso de partículas, entretanto, existe um certo grau de polidispersão em volume nesses sistemas, assunto já abordado na sec. 2.2.1. Cada população ($n(d)$) de partículas contribui com seu volume correspondente (que por sua vez tem um momento magnético associado, $\mu_d = M_s \frac{\pi d^3}{6}$) e conseqüentemente possui sua fração volumétrica ($\Phi(d)$) associada a ela, considerada como:

$$\Phi(d) = \frac{1}{V} n(d) v_p(d) \quad (3.4)$$

onde V é o volume da amostra e $v_p(d)$ é o volume da nanopartícula com diâmetro particular. Somando sobre todos os possíveis diâmetros d , tem-se uma distribuição de tamanhos $P(d)$ e assim, a equação (3.3) para a magnetização de um ferrofluido diluído é transformada pela polidispersão² em,

$$\frac{M[\xi(d_0, \sigma)]}{\Phi} = M_s \frac{\int d^3 \mathcal{L}_1[\xi(d)] P(d, d_0, \sigma) dd}{\int d^3 P(d, d_0, \sigma) dd}. \quad (3.5)$$

Da mesma forma que \mathbf{H} modifica a magnetização de um sistema monodisperso simplesmente pela orientação dos momentos das partículas, no caso de um sistema polidisperso, ao passo que o módulo de \mathbf{H} aumenta, ele acessa momentos diferentes da distribuição de tamanhos. Isso pode ser compreendido nos casos limites abaixo:

- quando $\xi \ll 1$ - No limite de campos magnéticos fracos (Hf) a função de Langevin tende a

$$\mathcal{L}_1(\xi) \approx \xi/3, \quad (3.6)$$

e uma análise da polidispersão nesse limite, mostra que o momento da distribuição $P(d)$ acessado está ligado a um diâmetro crítico dado por $d_{\text{HF}}^{\text{mag}} = d_0 \exp(4,5\sigma^2)$ e então $\mathcal{L}_1(\xi) \approx \xi(d_{\text{HF}}^{\text{mag}})/3$. Isso mostra que campos magnéticos menos intensos conseguem movimentar distribuições de partículas maiores.

- quando $\xi \gg 1$ - No limite de altos campos (HF) a função \mathcal{L}_1 tende a

$$\mathcal{L}_1(\xi) \approx 1 - 1/\xi, \quad (3.7)$$

e o diâmetro crítico encontrado é $d_{\text{HF}}^{\text{mag}} = d_0 \exp(1,5\sigma^2)$ que rende $\mathcal{L}_1(\xi) \approx 1 - 1/\xi(d_{\text{HF}}^{\text{mag}})$.

3.1.2 Resultados experimentais

Os experimentos de magnetismo foram realizados tanto no Laboratório de Fluidos Complexos - LFC na UnB (Brasília/BR) quanto no *Laboratoire de Reactivite de Surface - LRS* na UPMC (Paris/FR) em um instrumento comercial PPMS - Quantum Design mod.

2. nesse caso a distribuição de tamanhos $P(d)$ utilizada foi a log-normal, já discutida na sec. 2.2.1.

6000[©] equipado com magnetômetro de amostra vibrante (VSM) operando em 300K e campos magnéticos de até $\pm 9\text{T}$.

As amostras estudadas foram preparadas da maneira explicada acima, sec. F.2. A amostra é então submetida a técnica de medida magnética e a resposta é um comportamento magnético singular. Esse comportamento consiste em uma histerese sem campo coercivo e com inclinação negativa na região de altos campos. Isso provém das contribuições diamagnéticas do porta-amostra e meio carreador (água+HNO₃) e precisam ser extraídos da medida, afim de que possamos analisar o comportamento por partícula (M/Φ).

A figura 3.1a apresenta como exemplo, o comportamento magnético da amostra Co₃ em temperatura ambiente. Dessa figura é possível retirar algumas conclusões que podem ser generalizadas a todos ferrofluidos estudados nessa tese, como por exemplo:

- As amostras de ferrofluido estudadas, tem resposta magnética sob a aplicação de campo magnético ($\mathbf{M} = \chi i \mathbf{H}$), isto é, possuem momento magnético intrínseco mesmo em temperatura ambiente. Embora seja uma constatação simplória, isso demonstra que a síntese formou materiais ferrimagnéticos, como o esperado. Logo, o sistema comporta-se segundo o paramagnetismo gigante, caracterizado por um aprimoramento da magnetização ao passo que \mathbf{H} aumenta;
- Sistemas diluídos ($\Phi < 1\%$) compostos de nanopartículas com $d < 10$ nm não demonstram campo coercivo (H_c) em temperatura ambiente, visto que estão sob intenso movimento *Browniano* e as interações de longo alcance (como as dipolares) não surtem efeito;
- Em coloides magnéticos compostos de nanopartículas do tipo dipolo rígido ($E_a/k_B T \gg 1$), espera-se na região de altos campos ($H \sim 4000$ kA/m) uma saturação magnética³. Em contrapartida, em sistemas de nanopartículas ultrapequenas (como as apresentadas na fig.3.1a), é possível observar um aumento da magnetização nessa região. Isso se deve ao fato dessas nanopartículas possuírem um momento fraco e o \mathbf{H} máximo aplicado não resultar em uma orientação total.

A linha sólida na fig.3.1a mostra o melhor ajuste da eq.(3.5) aos dados; essa curva foi obtida a partir da variação dos parâmetros d_0 , σ e M_s . A estratégia utilizada para encontrar M_s , é transformar o eixo horizontal no seu inverso e obter o valor a partir da extrapolação linear de $M/\Phi \times 1/H$, representada pela linha sólida na fig.3.1b. Essas técnicas foram aplicadas nas amostras estudadas e os valores extraídos dos ajustes (d_{MAG}^0 e σ_{MAG}), são apresentados na tabela 3.1. Quando comparados à valores obtidos por meio

3. em sistemas de partículas a saturação magnética é dada por todas as nanopartículas apontando no mesmo sentido

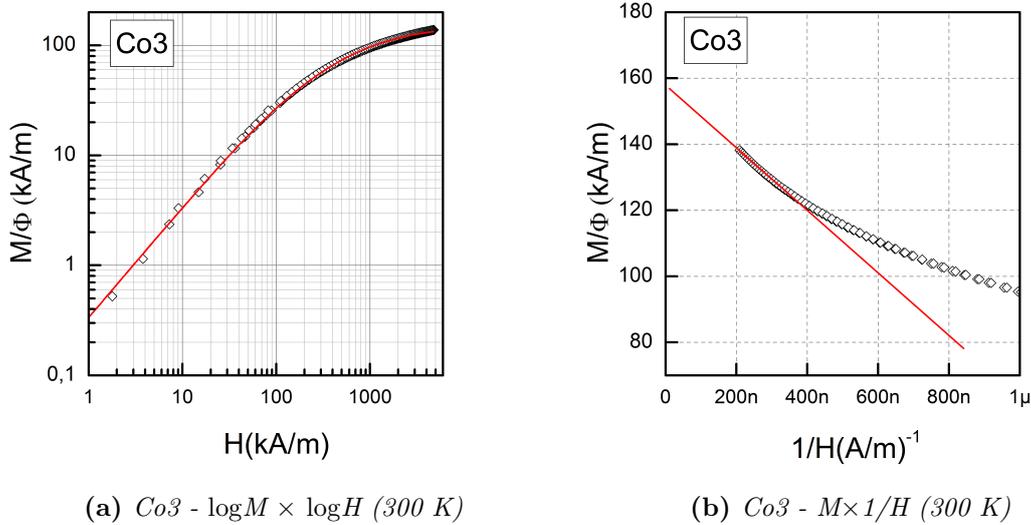


Figura 3.1: As figuras apresentam o comportamento magnético da amostra *Co3* em temperatura ambiente. A fig.3.1a apresenta a curva $M/\Phi \times H$ que representa o comportamento por partícula. A linha sólida mostra o melhor ajuste encontrado pela eq.(3.5). A fig.3.1b apresenta a curva $M/\Phi \times 1/H$; essa representação configura-se numa boa estratégia para obter a M_s em temperatura ambiente. A linha sólida na fig.(b) representa a extrapolação linear.

de outras técnicas de medida, observa-se coerência entre eles, afirmando a relevância da técnica e a qualidade das amostras.

O próximo passo agora é analisar M_s entre os dois grupos de amostras mais importantes. Da análise decorrente, duas características aparecem como marcantes: (i) existe uma semelhança entre os valores de M_s no grupo de amostras ultrapequenas e diferença entre os valores das ferritas mistas, e (ii) quando comparados cada um com seu respectivo M_s *bulk*, nota-se uma diferença significativa.

A proximidade na magnitude dos valores de M_s das ferritas ultrapequenas pode ser explicado pelo processo de síntese. A etapa de tratamento térmico, cria uma fina camada de maguemita na superfície das partículas, que representa nessas partículas ultrapequenas, mais da metade do seu volume. Esse fato pode ser evidenciado pelo χ^{2+} , que demonstra valores⁴ de 0,09 e 0,15 para as amostras *Co3* e *Mn3*, respectivamente (ver tab. 1.2). A grande proporção de Fe nas amostras distorce o valor de M_s e acaba aproximando os comportamentos magnéticos.

A respeito da diferença de M_s entre as nanopartículas e os materiais *bulk*, é possível explicar esse efeito recorrendo ao sentido físico de M_s . Nos materiais *bulk* a saturação magnética é alcançada quando todos os domínios magnéticos⁵ estão direcionados no sentido

4. o modelo *core-shell* apresenta um valor ideal de $\chi^{2+} = [M^{2+}]/[M^{2+}] + [Fe^{3+}]$ de 0.33. Valores menores que o ideal, indicam um denominador maior que a proporção estequiométrica, configurando um enriquecimento em Ferro. [12]

5. para minimizar a energia magnetostática (f_{me}) no interior da amostra, o material magnético se divide em regiões (domínios magnéticos) com magnetização espontânea igual a M_s . No estado desmag-

Tabela 3.1: A tabela apresenta os respectivos valores: diâmetro médio obtido da formula de Scherrer pela difração de RX (d_{RX}), diâmetro mediano obtido por análise das micrográfias (d_0^{TEM}), polidispersão obtida dos histogramas das micrografias (σ), diâmetro mediano obtido pelo ajuste da eq.(3.5) (d_{MAG}^0), polidispersão obtida pelo ajuste da eq.(3.5) (σ_{MAG}), magnetização de saturação obtida pela extrapolação em $M/\Phi \times 1/H$ (M_s) e os valores de M_s para materiais massivos [36].

Amostra	d_{RX} (nm)	d_{TEM}^0 (nm)	σ	d_{MAG}^0 (nm)	σ_{MAG}	M_s (kA/m)	M_s bulk (20 °C) (kA/m)
Co3	3,15	3,08	0,30	3,1	0,38	157	422
Mn3	3,35	3,02	0,37	2,8	0,30	143	386
ZM3	10,83	8,77	0,38	9,6	0,33	237	- -
ZM6	8,24	5,96	0,38	5,8	0,40	190	- -
ZM9	7,79	5,28	0,42	4,3	0,46	155	- -

do campo. Desse fato, conclui-se que a M_s nesses materiais é uma grandeza intrínseca, i.e., não depende do tamanho, mas unicamente da composição/natureza do material.

O mesmo conceito físico é aproximado aos sistemas de nanopartículas; como tratam-se de monodomínios magnéticos⁶, a saturação é alcançada através da orientação total dos momentos intrínsecos no sentido do campo. Todavia no caso das nanopartículas, essa grandeza deixa de ser somente intrínseca do material e torna-se dependente do tamanho. Pesquisas no próprio LFC, têm dado conta de valores de M_s em temperatura ambiente para ferritas de Mn, em torno de 261 kA/m ($d_{RX} \simeq 10$ nm) e 305 kA/m para partículas de Co com $d_{RX} \simeq 13$ nm [12], que expressam muito bem esse efeito de tamanho.

Quanto ao segundo grupo de amostras, composto pelas ferritas mistas, observa-se pela tab.3.1 que os valores de magnetização de saturação mudam com a estequiometria. A fig.3.2 apresenta esses valores em função da proporção de Zn, somado a valores obtidos para nanopartículas à base de ferritas de Mn e Zn, que representam os extremos das proporções. A diminuição observada da magnetização com o teor de zinco deve ser ponderada com %Zn. Os dois efeitos coexistem e complicam a análise.

Como visto anteriormente (sec. 2.2.2), esses materiais tratam-se de óxidos metálicos com estrutura cristalina espinélio. Nesses, o acoplamento entre os spins dos metais é feito através do orbital p do oxigênio, chamada interação de *superexchange*, onde a magnitude e o sinal da interação, dependem do ângulo de ligação entre os metais. Néel, explicou que as ligações mais fortes, do ponto de vista magnético, são entre metais de diferentes sítios (A-O-B) que tem ângulo próximo de 180°. No caso da estrutura ideal da ferrita de Zinco, os íons Zn^{2+} , que tem distribuição eletrônica $3d^{10}$ e Fe^{3+} com valência par-

netizado essas regiões estão dispostas de tal maneira que a somatória de M_s sobre o volume do material é nula.

6. as nanopartículas são pequenas à ponto de não ser possível a existência de paredes de domínio em seu interior. Como forma de minimização da energia, dentro de cada nanopartícula os spins estão todos alinhados no mesmo sentido e movimentam-se coerentemente, configurando uma M_s intrínseca em cada partícula.

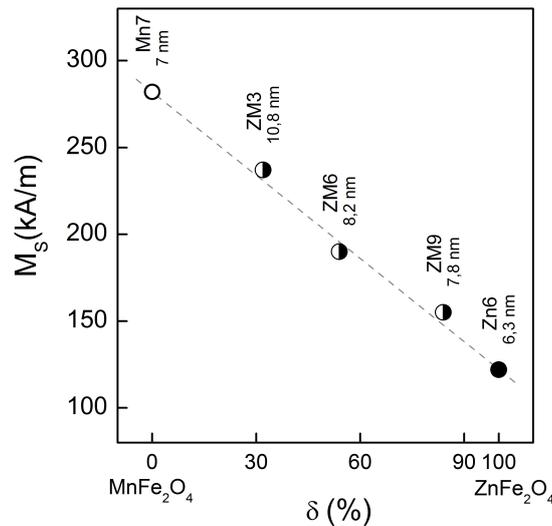
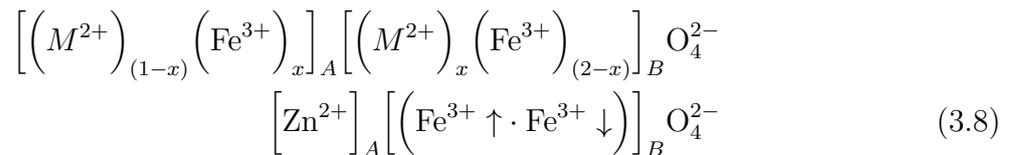


Figura 3.2: A figura mostra o comportamento da magnetização de saturação das nanopartículas em temperatura ambiente (300 K). A linha tracejada é um guia para os olhos, sem qualquer sentido físico.

cialmente completa ($3d^5$), propiciam energeticamente uma ocupação cristalina do tipo espinélio normal ($x = 0$). Recorrendo a formula cristalina⁷ eq.(3.8), é possível observar que o Zn^{2+} (não-magnético) ocupa o sítio A, enquanto os íons Fe^{3+} ocupam os sítios B, fato que deteriora o acoplamento A-O-B, levando os íons Fe^{3+} à um acoplamento anti-ferromagnético entre sítios B (indicado pelas setas). Por esse motivo, a ferrita de Zinco massiva é não-magnética em temperatura ambiente.



No entanto, obtém-se nanopartículas de $ZnFe_2O_4@ \gamma\text{-}Fe_2O_3$ com magnetismo intrínseco diferente de zero, como visto na fig.3.2. Por outro lado, sabe-se que o surgimento desse magnetismo provém do parâmetro de inversão (x) do núcleo de $ZnFe_2O_4$ [66], confirmado por investigação através de espectroscopias de absorção de raios X [37].

É intuitivo pensar também, que a camada superficial de maguemita tem contribuição nesse efeito magnético, já que nanopartículas compostas de $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ exibem $M_s \simeq 360$ kA/m, muito maior que os valores apresentados. As medidas de magnetização efetuadas em baixas temperaturas irão confirmar as contribuições desses efeitos (Capítulo 4).

7. nesse caso, a formula química não fornece informações acerca da disposição dos cations na estrutura cristalina, tornando-se de certa forma insuficiente para essa abordagem.

3.2 Birrefringência magneto-induzida

3.2.1 Princípios e segunda lei de Langevin

No âmbito das propriedades óticas, os ferrofluidos podem ser considerados como uma mistura de materiais com permissividades óticas diferentes. Previamente, foram apresentadas medidas do índice de refração das amostras e seu comportamento frente à temperatura. Desse estudo observou-se que a permissividade efetiva (ϵ_{eff}) do ferrofluido acompanha o comportamento do solvente. Como esse estudo foi realizado em temperaturas próximas à ambiente, as nanopartículas estão sob influência do movimento Browniano e por isso têm seus eixos de fácil magnetização distribuídos aleatoriamente⁸. Dessa forma, o índice de refração obtido, é de uma amostra opticamente isotrópica, ver fig.3.3a.

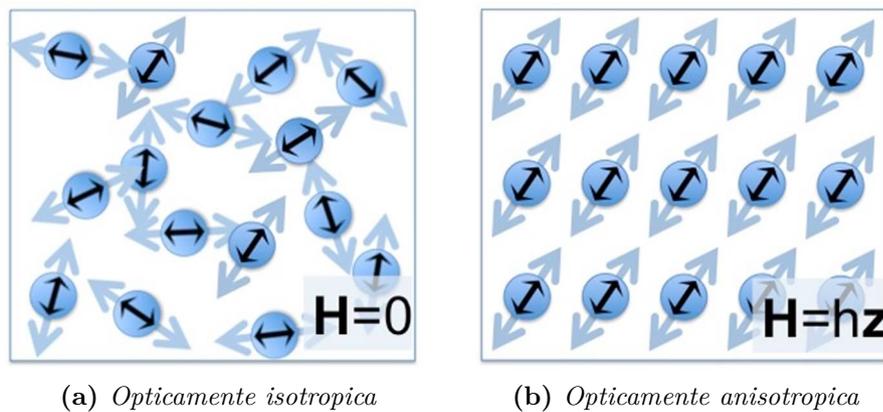


Figura 3.3: As figuras fazem uma representação 2D das nanopartículas em suspensão. Na figura (a), a amostra está sob ação do movimento Browniano e por esse motivo é opticamente isotrópica. Quando o campo magnético é aplicado, a amostra torna-se opticamente ativa e conseqüentemente birrefringente. As setas internas às partículas representam os eixos óticos e as setas externas representam os eixos de fácil magnetização.

Todavia se um campo magnético for aplicado à amostra, cuja intensidade seja suficiente para direcionar as nanopartículas na sua direção, isso induzirá um grau de organização interno e conseqüentemente surgirá um índice de refração, na direção paralela a \mathbf{H} ($n_{//}$), diferente do índice de refração na direção perpendicular a \mathbf{H} , ver fig.3.3b. A esse fenômeno de coexistência de dois índices sob ação do campo magnético, chama-se birrefringência magneto-induzida (Δn) e pode ser quantificada como:

$$\Delta n = n_{//} - n_{\perp} \quad (3.9)$$

onde $n_{//}$ e n_{\perp} são os índices de refração nas direções paralela e perpendicular ao campo magnético, respectivamente.

8. nessa abordagem é suposto que o eixo ótico coincide com o eixo de fácil magnetização.

A origem intrínseca desse efeito é um ponto controverso na literatura, já que esse fenômeno é explicado por mecanismos diferentes em diversos materiais [67–69]. Um estudo do grupo francês [65], mostrou que a fuga da esfericidade (que induziria uma pseudo-anisotropia de forma) potencializada pela desordem de superfície, induz a birrefringência em nanopartículas de maguemita. Essa provavelmente também seria a principal contribuição para as partículas estudadas nessa tese. Todavia alguns efeitos que surgiriam como potenciais fontes de birrefringência, podem ser descartados, a exemplo de anisotropias induzidas por magnetostricção (que renderiam birrefringência em campo nulo) e/ou formação de cadeias de partículas (que renderia uma consequente anisotropia de forma) já que estas, nas condições físico-químicas dos ferrofluidos aqui investigados, não são geralmente observados [63].

Assim como a magnetização em temperatura ambiente, a birrefringência magneto-induzida pode ser descrita pelo formalismo de Langevin. Para isso, é utilizada a segunda função de Langevin, que descreve o comportamento magnético em termos da orientação média dos eixos de fácil magnetização. Essa equação é escrita como:

$$\begin{aligned}\mathcal{L}_2(\xi) &= 1 - \frac{3\mathcal{L}_1(\xi)}{\xi}, \\ &= 1 - \frac{3 \coth(\xi)}{\xi} + \frac{3}{\xi^2},\end{aligned}\tag{3.10}$$

onde \mathcal{L}_1 e $\xi = \mu H/k_B T$ são chamadas de função e constante de Langevin, respectivamente. Testado os limites da equação $\mathcal{L}_2(\xi)$, têm-se:

$$\mathcal{L}_2(\xi) = \begin{cases} \xi^2/15 & \text{se } \xi \ll 1 \\ 1 - 3/\xi & \text{se } \xi \gg 1 \end{cases}$$

o que traz algumas informações sobre essa equação, como segue. No limite de $\xi \ll 1$ tem-se que a função $\mathcal{L}_2(\xi)$ varia com o H^2 e no limite de altos campos magnéticos ($\xi \gg 1$) a função tende a uma saturação, região onde entende-se que exista uma orientação total no sentido do campo. A figura 3.4 faz uma comparação entre $\mathcal{L}_1(\xi)$ e $\mathcal{L}_2(\xi)$, onde é possível observar que as duas funções tendem a 1, na região onde o H tem predominância no parâmetro ξ . Porém na região da curva onde a influência térmica ainda é grande ($\xi \ll 1$), $\mathcal{L}_2(\xi)$ é sempre proporcional a H^2 diferente de $\mathcal{L}_1(\xi)$, que nessa região é a própria susceptibilidade magnética (χ).

Antes de aplicar esse formalismo ao comportamento magneto-ótico de um ferrofluido, é necessário fazer algumas considerações importantes. As amostras estudadas são dispersões compostas de partículas esféricas, polidispersas, independentes e cada nanopartícula possui um único eixo óptico, que coincide com a direção do eixo de fácil magnetização. Baseado nisso, a equação que descreve a birrefringência induzida por um campo estático

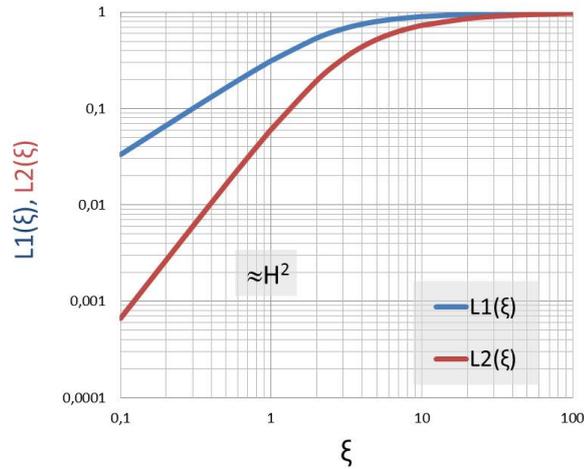


Figura 3.4: O gráfico faz a comparação das funções de Langevin $\mathcal{L}_1(\xi)$ e $\mathcal{L}_2(\xi)$. Nesse observa-se a tendência a saturação na região de alto ξ para as duas funções. Porém na região $\xi \ll 1$ observa-se uma diferença nas inclinações iniciais. Enquanto na $\mathcal{L}_2(\xi)$ a inclinação inicial é proporcional H^2 , para $\mathcal{L}_1(\xi)$ ela representa a susceptibilidade magnética.

é aproximada da equação (3.5) já descrita na seção anterior e escrita como [65, 70]:

$$\frac{\Delta n(H)}{\delta n_0 \Phi} = \frac{\int d^3 \mathcal{L}_2[\xi(d)] P(d, d_0, \sigma) dd}{\int d^3 P(d, d_0, \sigma) dd}. \quad (3.11)$$

onde δn_0 corresponde a anisotropia óptica individual das partículas, suposta constante para todas as partículas, Φ é a fração volumétrica e $P(d)$ é a função densidade de probabilidade, que para esse caso é a função log-normal.

3.2.2 Montagem e tratamento dos dados

Em outras palavras, a ação do campo magnético causa uma diferença de caminho óptico dentro da amostra, devido a polarização paralela e perpendicular a H , fig.3.5, e isso resulta em uma diferença de fase (φ) entre as duas ondas luminosas polarizadas. Essa defasagem φ entre as ondas é escrita como:

$$\varphi = \frac{2\pi \Delta n \ell}{\lambda}, \quad (3.12)$$

onde ℓ é a espessura da amostra e λ é o comprimento de onda utilizado no experimento.

A montagem experimental proposta para medir esse fenômeno está baseada no princípio de defasagem das ondas [65] e para melhor explicá-la, a figura 3.6 mostra como os dispositivos estão ligados. O experimento consiste em uma linha óptica composta de um laser (L) não polarizado ($\lambda = 623,8$ nm, 1 mW), polarizador (P), analisador (A), um modulador fotoelástico (PEM) e um fotodiodo (Ph). A amostra líquida, preparada em uma célula de quartzo não birrefringente de algumas centenas de μm , é posicionada entre

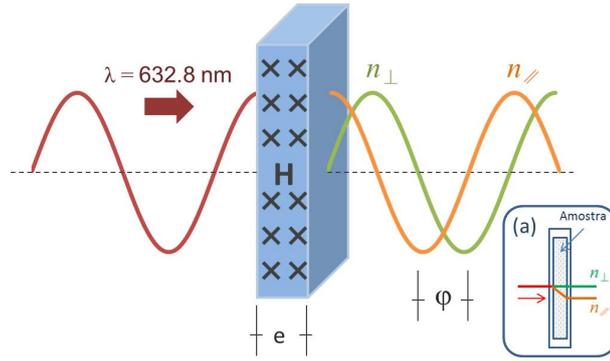


Figura 3.5: Um laser de λ conhecido incide sobre uma amostra, onde a ação de \mathbf{H} a torna ativa opticamente. Como ela está birrefringente, os feixes $n_{//}$ e n_{\perp} emergem da amostra defasados proporcionalmente a intensidade do campo magnético. A figura (a) é uma representação da separação dos feixes na amostra.

os pólos de um eletroímã. O feixe luminoso oriundo do laser é polarizado em P e atravessa o PEM, onde é modulado à uma frequência de 50 kHz. O feixe modulado então incide sobre a lâmina de amostra, que sob ação do campo H torna-se birrefringente. Ainda, o feixe trespassa o analisador e chega ao fotodiodo, com uma intensidade dada por [65]:

$$I = \frac{E_0^2}{2} \left\{ [(t_{//} + t_{\perp}) + (t_{\perp} - t_{//})J_0(a)] - 4\sqrt{t_{//}t_{\perp}}J_1(a) \sin(\varphi) \sin(\omega t) + 2(t_{\perp} - t_{//})J_2(a) \cos(2\omega t) \right\} \quad (3.13)$$

onde $t_{//}$ e t_{\perp} são os coeficientes de transmissão nas direções paralela e perpendicular ao campo externo, respectivamente; J_0 , J_1 e J_2 são funções de Bessel e ω é a frequência angular de modulação.

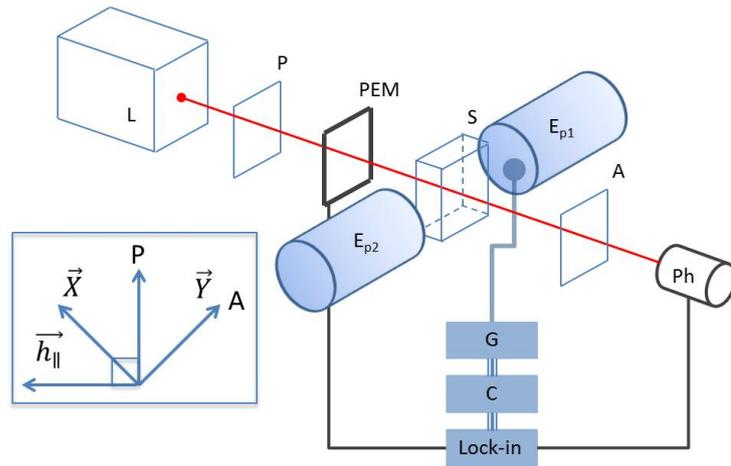


Figura 3.6: A figura mostra o esquema da montagem experimental para medição da birrefringência magneto-induzida. A figura inserida, apresenta a geometria óptica utilizada no experimento. Detalhes da montagem descrito no texto.

A intensidade descrita na eq.(3.13) é composta pela soma de três termos: o primeiro termo refere-se a uma intensidade constante (I_{dc}) e os outros dois termos, dependentes da

modulação ω , são proporcionais a birrefringência ($\Delta n(I_\omega)$) e ao dicroísmo⁹ ($\Delta t(I_{2\omega})$), nessa ordem. O termo que interessa é o proporcional a I_ω e por esse motivo a detecção do sinal é feita sincronamente com a frequência de modulação, utilizando um amplificador *lock-in*. A aquisição dos dados e o controle da fonte de corrente, supridora do campo magnético, são feitas por meio de um computador (C), utilizando um programa em LabView; o controle de H engloba a utilização de valores de campo feitos em tempo real por um gaussímetro (G) acoplado a uma sonda do tipo Hall.

A figura 3.7a apresenta as intensidades I_ω medidas para as três amostras de nanopartículas a base de ferritas mistas. Essas medidas foram realizadas sob mesma espessura ($500 \mu\text{m}$) de amostra e a primeira vista observa-se a formação de arcos, coerente com a dependência da intensidade em $\sin(\varphi)$.

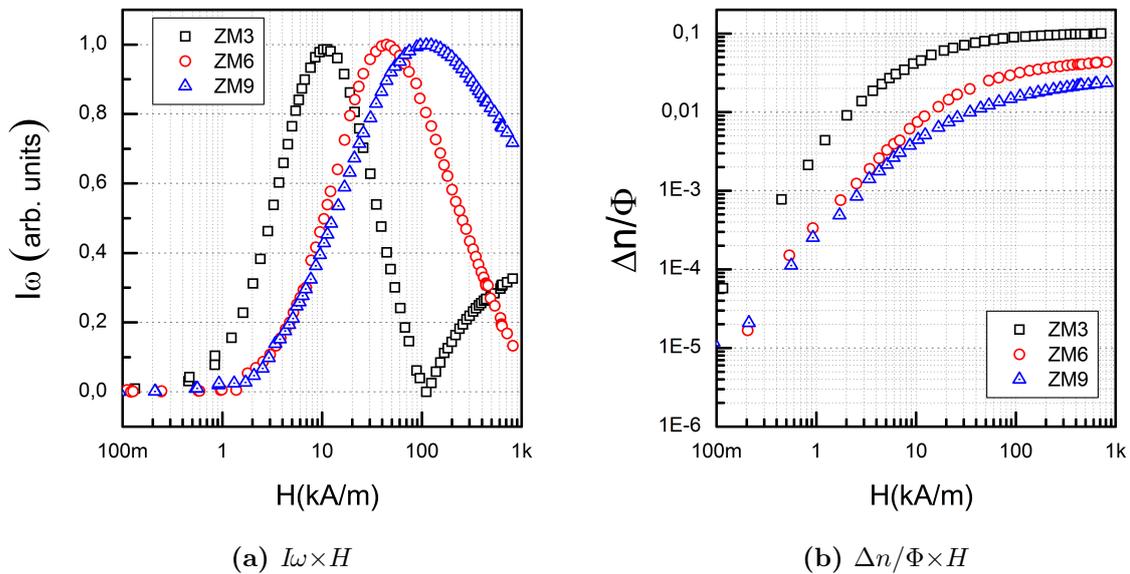


Figura 3.7: Os gráficos apresentam resultados das medidas nos ferrofluidos de ferritas mistas preparadas em cubetas de quartzo de $500 \mu\text{m}$. A figura (a) apresenta a intensidade I_ω proporcional a $\sin(\varphi)$ medido graças a detecção síncrona e na fig.(b) é apresentada a birrefringência $\Delta n / \Phi$ após tratamento matemático nos dados da fig.(a).

A birrefringência (Δn) da amostra é alcançada invertendo o $\sin \varphi$, que por razões experimentais é normalizado [71], através da equação:

$$\Delta n = \frac{\lambda}{2\pi e} \left[a(m)\pi + b(m) |\arcsin(I_\omega)| \right], \quad (3.14)$$

onde m é um número inteiro que representa cada semi-arco de I_ω e os termos $a(m) = \frac{2m-1}{4} + \frac{(-1)^m}{4}$ e $b(m) = (-1)^{m+1}$ são equações de recorrência, que permitem inverter da função seno.

9. Um material dicroico pode absorver feixes de luz com polarizações diferentes em proporções diferentes $\Delta t = t_\perp - t_\parallel$

A fig.3.7b é resultado da aplicação da eq.(3.14) nos dados apresentados na figura 3.7a.

3.2.3 Resultados experimentais

Nessa figura é observada uma diferença na amplitude de Δn entre curvas, onde a amostra rica em Manganês apresenta birrefringência maior que as outras amostras, evidenciada pela tendência a saturação em um campo magnético menor. É difícil concluir se esse fenômeno acontece pela influência do tamanho, pela contribuição magnética ou a junção dos dois efeitos, devido a variação desses parâmetros com a estequiometria. Uma forma encontrada para quantificar essa diferença é tomar o valor de $\delta n_0 = \Delta n(H_{max})/\Phi$ na região de saturação, que exprime a anisotropia ótica média das nanoparticulas.

Tabela 3.2: A tabela traz informações sobre as características das amostras estudada e resultados do ajuste da eq.(3.11) aos dados de Δn . As colunas são respectivamente: a amostra estudada, a composição, a magnetização de saturação (M_s) em temp. ambiente, diâmetro médio cristalino (d_{RX}), o diâmetro mediano obtido por micrografias (d_{TEM}^0), a polidispersão obtida por TEM (σ_{TEM}), o diâmetro mediano obtido do ajuste (d_{birr}^0), a polidispersão (σ_{birr}), e a anisotropia ótica (δn_0).

Amostra	composição core@ γ -Fe ₂ O ₃	M_s (kA/m)	d_{RX} (nm)	d_{TEM}^0 (nm)	σ_{TEM}	d_{birr}^0 (nm)	σ_{birr}	δn_0 ($\times 10^{-2}$)
Mn _A	MnFe ₂ O ₄	300	10,4	--	--	16,8	0,37	8,3
Mn _B	MnFe ₂ O ₄	280	9,0	--	--	15,3	0,39	7,6
Mn _C	MnFe ₂ O ₄	282	7,0	--	--	11,3	0,30	4,3
ZM3	(Zn _{0.3} Mn _{0.7})Fe ₂ O ₄	237	11,1	8,77	0,38	14	0,37	8,8
ZM6	(Zn _{0.6} Mn _{0.4})Fe ₂ O ₄	190	8,4	5,96	0,38	9,3	0,40	4,6
ZM9	(Zn _{0.9} Mn _{0.1})Fe ₂ O ₄	155	7,8	5,28	0,42	9,0	0,44	2,4
Zn _A	ZnFe ₂ O ₄	122	7,9	--	--	10	0,18	2,4
Zn _B	ZnFe ₂ O ₄	207	12,4	--	--	9,5	0,25	3,6
Zn _C	ZnFe ₂ O ₄	187	13,9	--	--	11,2	0,26	3,8

A tabela 3.2 reúne essas informações e quando comparadas à amostras à base de ferritas de Zn e Mn, no mesmo intervalo de tamanho das ferritas mistas, mostra clara dependência com a natureza da composição. Por exemplo, as amostras ZM3, Mn_A e Zn_B são similares pelo tamanho, porém quando comparadas os valores de δn_0 observa-se que para as amostras ZM3 e Mn_A os valores são muito próximos. Essa análise torna-se coerente do ponto de vista de que a amostra ZM3 é rica em Manganês. A mesma análise pode ser feita para as amostras ZM6, que tem seu valor no centro dos limites, e para a amostra ZM9, que tem seu δn_0 similar a amostra Zn_A.

Foi realizado um ajuste da equação (3.11) aos gráficos $\Delta n/\Phi \times H$ das amostras estudadas e os melhores resultados também são apresentados na tabela 3.2. A fig.3.8 é um

exemplo do sucesso dos ajustes, e representa o comportamento normalizado das amostras Mn_B , Zn_A e ZM6. Dos ajustes é possível encontrar o diâmetro mediano (d_0^{birr}) e a polidispersão (σ^{birr}), assim como nas medidas de magnetização. Os valores de diâmetro encontrados a partir dos ajustes, são um pouco maiores que os valores de d_{RX} e d_{TEM} . Isso mostra que as partículas maiores são as responsáveis por induzir o efeito.

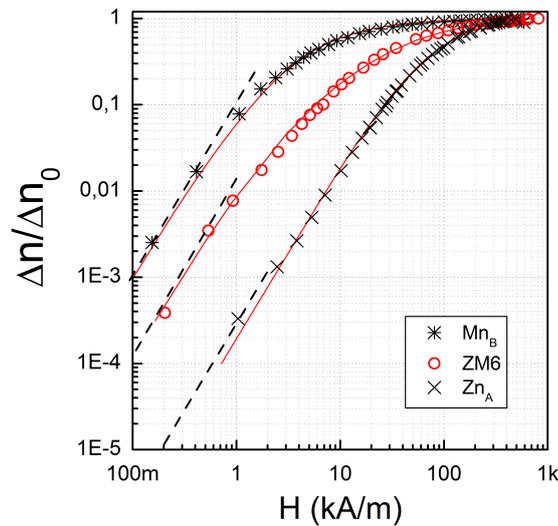


Figura 3.8: O gráfico faz uma comparação entre as ferritas de Mn e Zn e a ferrita mista ZM6, que tem proporção estequiométrica de M^{2+} próxima da metade. As linhas sólidas são os melhores ajustes encontrados a partir da eq.(3.11). As linhas tracejadas são inclinações $\sim H^2$.

Voltando a figura 3.8, pode-se fazer uma comparação curiosa; são traçadas as curvas de birrefringência magneto-induzida $\Delta n(H)$ para as amostras de ferritas *core-shell* de Mn e Zn e mista ZM6, com tamanhos similares. Observa-se que a estequiometria mista induz uma birrefringência média entre os dois comportamentos limites. Esse comportamento abre portas para o controle desse comportamento para o futuro uso em dispositivos óticos ou outras aplicações que se tenha em mente.

Capítulo 4

Análise das propriedades magnéticas intrínsecas

4.1 Anisotropia magnética

4.1.1 Temperatura de Bloqueio

Anteriormente, avaliou-se que a magnetização dos ferrofluidos em temperatura ambiente é bem quantificado pelo formalismo de Langevin, quando introduzida a polidispersão, eq.(3.5). Isso nos mostra que os sistemas são na essência paramagnéticos, o que implica que a magnetização tem dependência ao inverso da temperatura ($\mathbf{M} = \mathbf{B}/T$). Quando resfriado, o sistema pode alcançar uma situação em que as partículas não têm energia térmica suficiente para compensar o efeito de \mathbf{H} e desse jeito incrementando a magnetização. Esse comportamento descrito acima depende particularmente do tamanho das nanopartículas e conseqüentemente da polidispersão.

É possível explicar esse fato, pensando que cada nanopartícula de volume V , tem uma certa anisotropia associada, responsável pelo direcionamento do vetor momento magnético à um eixo de fácil magnetização¹, formando o conceito chamado de *barreira de energia de anisotropia* (E_a). Na ausência de campo \mathbf{H} externo, essa barreira pode ser quantificada de forma simples pela equação:

$$E_a = K_u V \sin^2(\theta) \quad (4.1)$$

onde K_u é a constante de anisotropia do tipo uniaxial e V é o volume da partícula. A figura 4.1 apresenta o perfil energético de uma nanopartícula calculada pela eq.(4.1), onde a solução conta com dois mínimos energéticos. A ação da entropia dá uma igual probabilidade de ter qualquer um desses mínimos ocupados e conseqüentemente o momento direcionado num sentido.

1. mais detalhes sobre anisotropias podem ser obtidos no apêndice D.

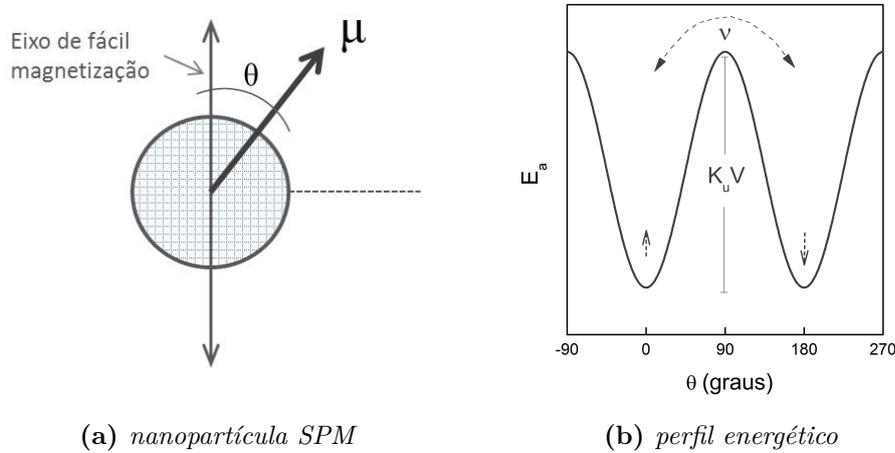


Figura 4.1: A figura (a) é uma representação da nanopartícula, com seu eixo de fácil magnetização apontando na vertical e seu μ . A fig. (b) apresenta o perfil de energia de anisotropia dessa nanopartícula em função do ângulo (θ) entre μ e o eixo de fácil magnetização. Nesse caso, o campo magnético é nulo e a amostra está apenas sob ação da anisotropia. A entropia propicia o salto da magnetização entre os mínimos com uma frequência em torno de 10^9 Hz.

O “salto” do momento pela barreira de energia é um fenômeno termicamente ativado, que se chama de *relaxação superparamagnética da magnetização* e acontece com um tempo característico (τ), que em outras palavras é o tempo médio para reverter μ de um estado de equilíbrio para outro. O *tempo de relaxação* τ , pode ser expresso pela lei de Néel-Arrhenius [36]:

$$\frac{1}{\tau} = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (4.2)$$

que é composta por uma frequência de tentativas de saltos mínima ($\nu_0 \sim 10^9$ Hz) e por um fator de Boltzmann.

Da mesma forma como foi visto anteriormente, essa equação pode ser analisada do ponto de vista dos conceitos de dipolo *rígido* e *mole*. Quando $k_B T \gg E_a$, regime assegurado por altas temperaturas ou pequenos volumes, τ será muito menor que o tempo de uma medida magnética e assim a partícula estará no estado *superparamagnético* (SPM). Pelo contrário, se $k_B T \ll E_a$, o tempo de relaxação pode ser tão grande quanto qualquer tempo de observação e com isso diz-se que a partícula está bloqueada. Para analisar a eq.(4.2), geralmente considera-se para medidas de magnetização um tempo de medida de 100 s e uma frequência característica de 10^9 Hz, que leva a:

$$10^{-2} = 10^9 \exp\left(\frac{K_u V}{k_B T}\right), \quad (4.3)$$

onde o resultado mostra que a razão $K_u V/k_B T$ é igual a 25. Dessa forma, é possível encontrar o volume crítico ao qual as partículas começam a bloquear magneticamente,

dado por :

$$V = \frac{25k_B T}{K_u}. \quad (4.4)$$

Essa equação mostra que o volume crítico necessário para que a partícula passe de um regime superparamagnético a um estável (ou bloqueado), é proporcional a temperatura; conclui-se disso que quanto menor o volume crítico menor deverá ser essa temperatura. Aproximando esse conceito a um sistema polidisperso, ao passo que a temperatura é decrescida, populações diferentes de partículas são bloqueadas. Rearranjando os termos da eq.(4.4), afim de enfatizar a temperatura, tem-se:

$$T_B = \frac{E_a}{25k_B}, \quad (4.5)$$

que traz a interpretação de que existe uma temperatura crítica, chamada de *temperatura de bloqueio* (T_B), proporcional a barreira média de energia de anisotropia ($\bar{E}_a = \bar{K}_u \bar{V}$). É nessa temperatura que acontece a troca entre os regimes SPM e bloqueado no sistema global.

Duas técnicas de magnetometria realizadas em baixo campo, chamadas de *zero-field-cooling* (ZFC) e *field cooling* (FC), são muito utilizadas para evidenciar as propriedades superparamagnéticas. Essas técnicas têm procedimento simples e apontam qualitativamente algumas propriedades, como por exemplo, a temperatura média de bloqueio (T_B), ligada ao tempo característico do experimento e a temperatura irreversível (T_{irr}), temperatura onde a população das maiores partículas é bloqueada. Outras informações de cunho especulativo, como a distribuição de barreiras de energia, relacionada a distribuição de volumes e evidências dos efeitos das interações magnéticas interpartículas [72] podem ser tomadas. Todavia, características quantitativas podem ser obtidas somente com uma análise precisa do fenômeno [73], que dependem fortemente do processo experimental e dos parâmetros da amostra, como as anisotropias, distribuição de volumes, arranjo espacial das partículas, efeitos de interações interpartículas entre outros [74], [75]. Esse tipo de abordagem quantitativa, não configura o objetivo dessa tese. Abaixo são descritos os procedimentos experimentais usuais:

- *ZFC* - a amostra é resfriada sem campo magnético externo, partindo de uma temperatura ao qual é assegurado que as partículas estão no estado superparamagnético (T_{SPM}) até a mais baixa temperatura possível. Como o interesse é determinar a temperatura T_B , o passo de congelar a amostra a partir de T_{SPM} é muito importante, pois assegura que o sistema será bloqueado com os momentos magnéticos em direções aleatórias e por esse motivo $M \rightarrow 0$ na temperatura mínima. Depois de assegurado o congelamento, um campo \mathbf{H} de baixa intensidade é aplicado e a medida é realizada enquanto a temperatura aumenta, até alcançar T_{SPM} novamente. Como resultado dessa medida, espera-se que com o aumento da temperatura, os mo-

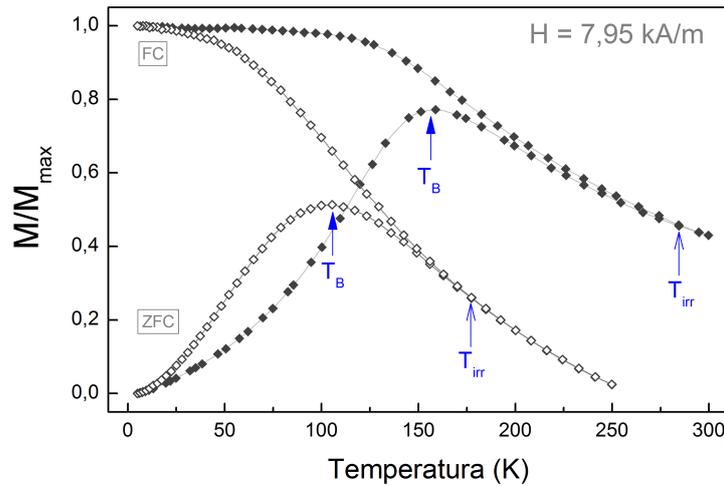


Figura 4.2: A figura apresenta medidas ZFC/FC da amostra Co_3 , em dois regimes diferentes de interações; ferrofluido diluído $\Phi = 0,6\%$ (\diamond), que caracteriza um regime de interações dipolares muito fracas, e pó comprimido (\blacklozenge) que caracteriza um regime de interações dipolares forte e de exchange interpartículas.

mentos desprendam e se orientem na direção do campo magnético, incrementando M_{ZFC} até uma temperatura limite, relacionada à T_B . Após esse pico, a magnetização decresce, pois a temperatura começa a vencer a competição energética. Em outras palavras, M_{ZFC} configura uma medida do equilíbrio termodinâmico, quando o tempo de relaxação do momento (τ) é maior que o tempo de medida (t_m) e menor que a taxa de aquecimento.

- *FC* - nesse caso, ao contrário da técnica ZFC, a amostra é resfriada com campo magnético. O H utilizado depende do tipo de estudo, mas geralmente é o mesmo empregado na técnica ZFC. Em geral, como resultado M_{FC} aumenta enquanto a temperatura diminui, partindo de T_{irr} , ponto onde as curvas M_{ZFC} e M_{FC} coincidem, até uma temperatura mínima. Contudo, uma particularidade importante não deve ser esquecida; o congelamento deve começar necessariamente acima de T_{SPM} . Se as partículas maiores estiverem bloqueadas, o estado inicial não será bem conhecido e a T_{irr} será afetada [72]. Isso acontece devido ao fato de o estado magnético das nanopartículas depender da história térmica da amostra. Ainda, dependendo das interações envolvidas no sistema em estudo, pode existir um incremento da magnetização ou uma saturação;

A figura 4.2 apresenta as medidas ZFC/FC para a amostra Co_3 nos dois regimes estudados, ferrofluido diluído (\diamond) e pó comprimido (\blacklozenge). Na amostra diluída ($\Phi = 0,6\%$) é assegurado que as interações dipolares são fracas, enquanto na amostra de pó comprimido, tem-se um regime onde existem interações de *exchange* interpartículas, porém há forte predominância de interações dipolares magnéticas [76].

Qualitativamente, dois efeitos observados nas medidas ZFC/FC, fig.4.2, confirmam essa premissa. O primeiro efeito citado, refere-se a diferença no comportamento entre amostras na medida M_{FC} ; é observado um incremento de \mathbf{M} na região de baixas temperaturas para amostra diluída, enquanto para a amostra de pó existe um platô. Esse efeito está diretamente ligado a densidade de interações dipolares, que no caso da amostra diluída é fraca, o que proporciona um incremento do direcionamento dos momentos com a ação de \mathbf{H} , enquanto a temperatura diminui. O caso contrário existe para a amostra em pó comprimido; quando as partículas maiores bloqueiam magneticamente elas criam um campo dipolar magnético efetivo, que acaba ajudando na indução de outras partículas e mascarando os efeitos de partículas menores, surgindo o platô de magnetização.

Tabela 4.1: A tabela traz as características morfológicas e magnéticas das principais amostras estudadas em ferrofluido, onde as colunas são o diâmetro médio cristalino (d_{RX}), a fração volumétrica (Φ), a temperatura de bloqueio extraídas das medidas ZFC (T_B), a energia de anisotropia média (\bar{E}_a) e a constante anisotropia efetiva média (\bar{K}) encontrada pela eq.(4.5) para um volume obtido apartir do d_{RX} .

Amostra	d_{RX} (nm)	Φ (%)	T_B (K)	\bar{E}_a (10^{-20} J)	\bar{K} (10^5 J/m ³)
Co3	3,15	0,60	103	3,62	23,1
Mn3	3,35	0,40	50	1,73	8,8
ZM3	10,83	0,18	210	7,24	1,10
ZM6	8,24	0,27	–	–	–
ZM9	7,79	0,22	95	3,30	1,32

O segundo efeito está relacionado a diferença entre temperaturas de bloqueio. No caso de partículas únicas, a temperatura de bloqueio surge em torno de 103 K, por outro lado no regime de comportamento coletivo, essa temperatura se encontra em torno de 156 K.

Uma possível explicação para essa discrepância também pode ser encontrada no papel das interações. Pensando no perfil de energia apresentado na fig.4.1b, as interações dipolares modificam a curva de um perfil oscilatório (senoidal) para um perfil composto de um pico e um vale bem definido, como mostrado no Apêndice D sec. D.4.1. Esse vale de energia criado é maior que no perfil de partículas únicas e assim necessitando de mais temperatura para μ passar do estado bloqueado para o SPM. Ainda, é possível pensar que a interação de *exchange* interpartículas “une” as mesmas, o que modifica o volume de bloqueio [77].

Quando a T_B do ferrofluido é comparada ao comportamento de nanopartículas similares, obtidas por outros métodos de fabricação, notam-se algumas variações. Nanopartículas de CoFe_2O_4 de 3 nm e $\sigma = 0,1$, obtidas por método sol-gel e dispersas em sílica ($\Phi = 5\%$) [78], apresentam $T_B \approx 50$ K [79], enquanto nanopartículas obtidas por síntese química, utilizando método micelar e dispersas em álcool polivinílico ($\Phi \approx 1\%$) [80], tem diâmetro de 3,1 nm e $\sigma = 0,25$ que apresentam $T_B \approx 85$ K [81]. Contudo, cabe salientar

que as amostras citadas acima não são do tipo *core-shell* e isso leva a concluir, que as partículas estudadas nesse trabalho, tem um acréscimo de anisotropia com o tratamento de superfície.

A tabela 4.1, faz uma reunião dos dados extraídos das medidas ZFC/FC para as principais amostras estudadas em regime diluído. Nela podemos observar os valores de T_B , da energia de anisotropia média \bar{E}_a (eq.(4.5)) além de uma estimativa da constante de anisotropia média efetiva \bar{K} , calculada a partir do valor de \bar{E}_a e do volume obtido por d_{RX} . Nota-se nessa também que os valores de T_B entre as duas ferritas ultrapequenas diferem pelo dobro, logo, uma pista do fenômeno envolvido surge dos valores das constantes de anisotropia magneto-cristalinas associadas às ferritas que compõe o o núcleo das nanopartículas.

Embora o Mn seja intrinsecamente mais magnético que o Co, ele tem um fraco acoplamento *spin-orbita* (L-S), que rende uma barreira de energia menor [82]. Esse fato rende uma constante de anisotropia² duas ordens de grandeza menor para a ferrita de Mn, quando comparadas com a ferritas de Cobalto (materiais *bulk*).

Nanopartículas de MnFe_2O_4 com 7,4 nm demonstram $K = 5,6 \times 10^4 \text{ J/m}^3$, vinte vezes maior que os materiais massivos, observadas por espectroscopia Mössbauer e técnicas de magnetometria [82]. Dessa mesma forma, quando os valores de anisotropia das ferritas ultrapequenas são comparados aos valores *bulk* das ferritas “puras”, observa-se que a Co3 e o Mn3 são até 12 e 300 vezes maior, respectivamente. Esse incremento de E_a sinaliza que o tratamento térmico de superfície pode se tornar uma boa ferramenta para controlar a relaxação superparamagnética.

Por parte das nanopartículas com núcleo de ferrita mista, percebe-se uma grande mudança em T_B , propiciado principalmente pela dependência ao diâmetro das nanopartículas, dificultando a análise pela estequiometria. Todavia, os valores de \bar{K} para as ferritas mistas são altos, já que elas são compostas por materiais com baixa constante de anisotropia como o Fe e o Mn, além do não-magnético Zn. Esse resultado parece indicar que parte da anisotropia, provém de uma fonte adicional.

Esse aumento da anisotropia efetiva que é visualizado nas amostras *core-shell* não tem sua fonte somente no enriquecimento, mas também pode ser explicado pelo surgimento de outras formas de anisotropias, como a de superfície por exemplo. Dessa forma, verificou-se a veracidade dessas fontes adicionais de E_a , encontradas nos dois conjuntos de amostras, através do comportamento magnético em baixas temperaturas.

2. as constantes de anisotropia em temperatura ambiente para os óxidos de Co, Fe e Mn (MFe_2O_4) *bulk* são respectivamente: $K_{Co}^{bulk} = 2,0 \times 10^5 \text{ J/m}^3$, $K_{Fe}^{bulk} = -1,1 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ e $K_{Mn}^{bulk} = -3,0 \times 10^3 \text{ J/m}^3$ [36]. O sinal da constante de anisotropia só pode ser medido por métodos diretos a exemplo da magnetometria de torque, tornando-se impossível para esse caso devido a questões operacionais.

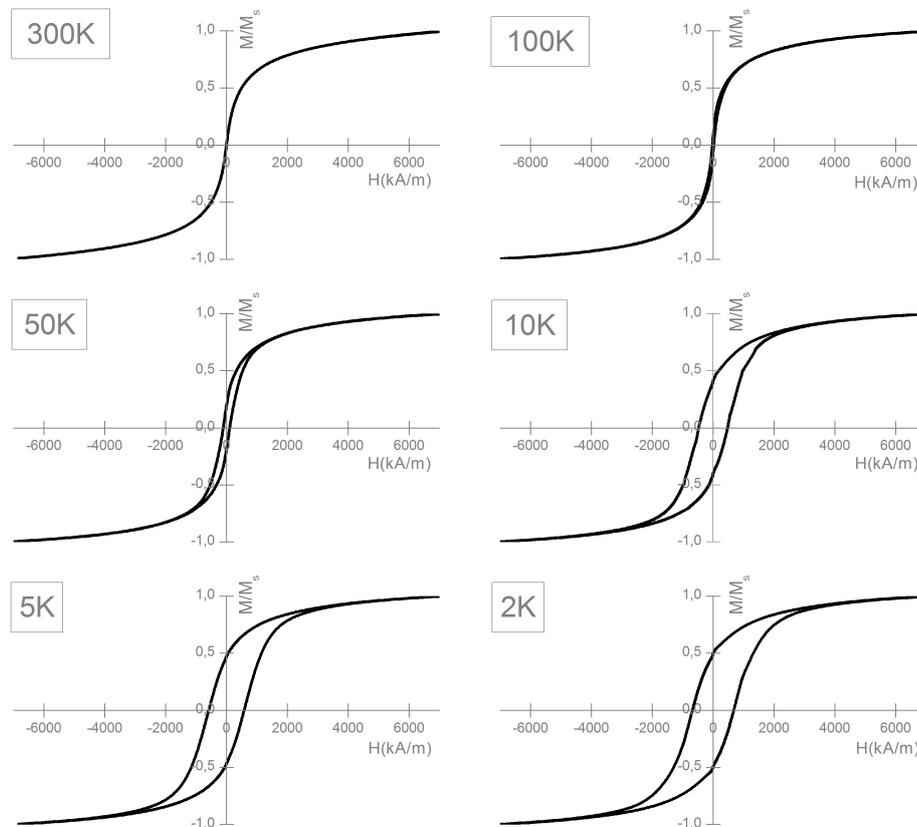


Figura 4.3: A figura apresenta as histereses magnéticas ZFC da amostra Co3 (pó), em certas temperaturas. Na temperatura de 100 K é possível observar a existência de um pequeno campo coercivo H_c , que aumenta ao passo que a temperatura diminui, alcançando ≈ 684 kA/m em 2 K.

4.1.2 Campo coercivo

Histereses magnéticas foram medidas após o procedimento ZFC. Esse tipo de medida magnética $M \times H$ é a técnica mais conhecida e efetuada devido a riqueza de informações quantitativas que ela traz, como por exemplo, as magnetizações remanente (M_r) e de saturação (M_s), os campos coercivos (H_c) e irreversível (H_{irr}), além de informações qualitativas como a razão M_r/M_s e a análise do campo de anisotropia (H_a). Esse tipo de medida em baixa temperatura foi aplicada a todas amostras estudadas, nos regimes de pó comprimido e ferrofluido diluído. Como exemplo, a figura 4.3 apresenta as histereses magnéticas ZFC da amostra Co3 em pó comprimido para certas temperaturas.

A tabela 4.2 exhibe os valores das principais grandezas citadas, extraídas das histereses magnéticas ZFC em baixa temperatura para os dois grupos de amostras em ferrofluidos.

Esse sistema foi o escolhido para a discussão, devido a sua vantagem em ajustar as interações interpartículas através da diluição, até alcançar uma situação em que essas podem ser negligenciadas. Em outras palavras, o ferrofluido propicia a análise do comportamento de partícula única.

Tabela 4.2: A tabela reúne um segundo bloco de informações sobre as características morfológicas e magnéticas das amostras estudadas em ferrofluidos como, o diâmetro médio cristalino (d_{RX}), a fração volumétrica (Φ), a temperatura de bloqueio (T_B), o campo coercivo (H_c), a magnetizações remanente (M_r/Φ) e de saturação em H máximo ($M_s[H_{max}]/\Phi$) e a razão M_r/M_s .

Amostra	d_{RX} (nm)	Φ (%)	T_B (K)	$H_c^\#$ (kA/m)	$M_r/\Phi^\#$ (kA/m)	$M_s[H_{max}]/\Phi^\#$ (kA/m)	M_r/M_s
Co3	3,15	0,6	105	747	87	175	0,49
Mn3	3,35	0,4	50	66	46	157	0,29
ZM3	10,83	0,18	210	21,8	152	434	0,35
ZM6	8,24	0,27	–	23,3	128	480	0,26
ZM9	7,79	0,22	95	24,6	100	427	0,23

(#) dados extraídos de medidas à 5 K

Voltando a figura 4.3, a primeira vista observa-se que as principais grandezas como H_c e as magnetizações M_r e M_s têm forte dependência à temperatura. Esse fenômeno também acontece para os ferrofluidos e possui sua fonte principalmente na energia magnetostática e na “dureza” magnética criada pelas anisotropias. A teoria de Stoner & Wolhart prevê para nanopartículas, que valores menores de 0,5 para a razão M_r/M_s , determinam anisotropia do tipo uniaxial, confirmando a suposição inicial. Contudo, observa-se que as nanopartículas de Co embora pequenas, possuem altos valores de constante de anisotropia, levando o valor dessa razão ao limite do valor especulado.

É possível analisar as interações intrapartículas e interpartículas de longo alcance através do campo coercivo (H_c), que é definido como o campo magnético necessário para demagnetizar a amostra, i.e, o \mathbf{H} aplicado para cancelar o campo efetivo (\mathbf{B}_{eff}) contido em seu interior. A dependência de H_c à temperatura, para um sistema de partículas orientadas aleatoriamente, é dada por [36]:

$$H_c(T) = H_{ci}(0) \left[1 - \left(\frac{25k_B T}{E_a} \right)^{1/2} \right]; \quad (4.6)$$

onde $H_{ci}(0)$ é o campo coercivo intrínseco da partícula, tomado a partir da extrapolação em $T \rightarrow 0$, [83, 84].

A figura 4.4 apresenta os valores de $H_c(\text{A/m}) \times T(\text{K})$ para as duas amostras ultrapequenas e nessas nota-se uma nítida diferença na magnitude dos valores e na aproximação ao eixo da temperatura. As linhas sólidas representam o melhor ajuste da eq.(4.6) aos dados e os resultados podem ser encontrados na tabela 4.3.

Os valores de \bar{E}_a e \bar{K} calculados por esse método diferem aos obtidos por T_B , (tab.4.1).

Isso acontece devido ao menos por duas razões: a primeira diz respeito ao bloqueio SPM, onde na temperatura T_B representa que apenas a maioria estatística de partículas grandes estão bloqueadas e isso acaba distorcendo o valor para cima [82]. A segunda razão, é que o valor de \bar{K} encontrado via H_c é uma média do comportamento em baixas temperaturas.

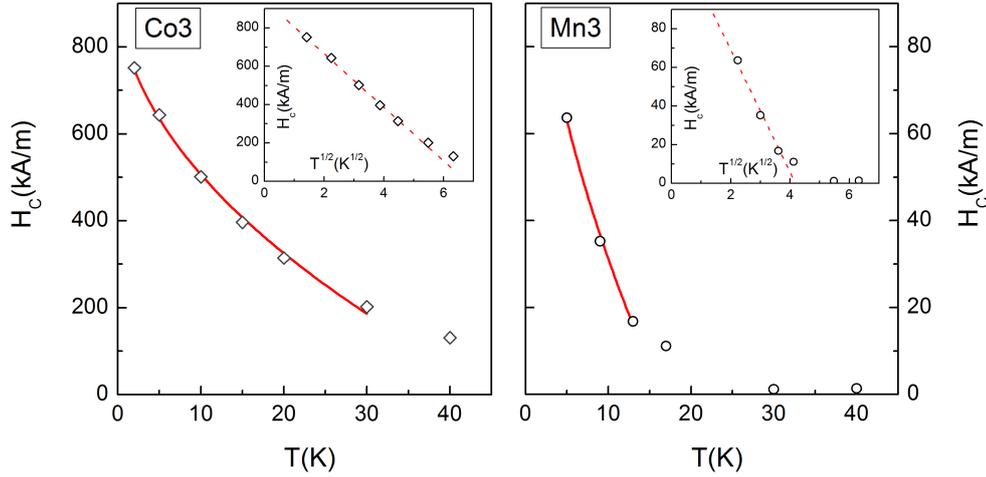


Figura 4.4: As figuras apresentam o $H_c \times T$, para as duas amostras ultrapequenas, Co3 (◇) e Mn3 (○). Os insets apresentam os mesmos dados, porém em escala $H_c \times T^{1/2}$, onde é possível visualizar a região que varia na proporção $T^{1/2}$ em baixa temperatura, evidenciado pela linha tracejada. As linhas sólidas e tracejadas são os melhores ajustes encontrado pela eq.(4.6). Os dados da amostras Mn3 foram gentilmente cedidos por Aquino, R. e Leite, R..

De encontro à primeira suposição descrita acima, acerca de T_B , existem formas diferentes de encontrar-se esse real valor [82, 83]. Em sistemas polidispersos, a temperatura onde ocorre o pico de M_{ZFC} é o que se chama de uma temperatura de bloqueio médio, e é nessa temperatura que 50% ou mais da população passa ao regime SPM. Contudo, sabe-se que o bloqueio total ocorre em um valor abaixo de T_B . A extrapolação da eq.(4.6) no eixo das abcissas, rende um valor que é bem aproximado ao bloqueio [83], e que aqui será chamado de *temperatura de bloqueio intrínseca* (T_{Bi}) para evitar confusão. Essas duas temperaturas podem ser relacionadas por:

$$T_B = \beta T_{Bi}, \quad (4.7)$$

sendo β é uma constante de proporcionalidade que depende do tipo de distribuição de tamanhos [77, 79, 85], onde para uma distribuição log-normal, o valor de β é tipicamente entre 1,5 - 2,5 [86]. Essa abordagem produz $\beta_{Co3} \approx 2,3$ e $\beta_{Mn3} \approx 2,5$, para as amostras Co3 e Mn3 respectivamente. Estendendo esse pensamento a energia de anisotropia, tem-se da eq.(4.5) que $T_B \propto E_a$ e assumindo que a barreira de energia depende de um volume

médio, é possível escrever:

$$\begin{aligned}\bar{E}_a &= \beta \bar{E}_{ai} \\ K \langle V \rangle &= K \beta \langle V \rangle.\end{aligned}\quad (4.8)$$

Tabela 4.3: A tabela apresenta os valores obtidos do ajuste da eq.(4.6) aos dados da fig.4.4, as colunas representam o diâmetro médio cristalino (d_{RX}), a fração volumétrica das amostras (Φ), o campo coercivo intrínseco ($H_{ci}(0)$), a temperatura de bloqueio intrínseca (T_{Bi}), a energia de anisotropia média (\bar{E}_a) e a constante de anisotropia média (\bar{K}).

Amostra	d_{RX} (nm)	Φ (%)	$H_{ci}(0)$ (kA/m)	T_{Bi} (K)	\bar{E}_{ai} ($\times 10^{-20}$ J)	\bar{K} ($\times 10^5$ J/m ³)
Co3	3,15	0,6	945	46	1,6	10
Mn3	3,35	0,4	140	20	0,7	3,5

No entanto, essa aproximação leva em consideração que a anisotropia não varia abruptamente com a temperatura. Logo, aplicando essa abordagem a energia de anisotropia encontramos a mesma proporção acima $\beta_{Co3}^K \approx 2,27$ e $\beta_{Mn3}^K \approx 2,47$. Essa abordagem mostra claramente que os volumes bloqueados mudam conforme a temperatura vai decrescendo, todavia não é descartado que a constante de anisotropia varie com a temperatura.

Apesar disso, os valores médios de K das amostras ainda são muito maiores que os valores *bulk*. Para melhor explicar esse resultado, vale a pena recorrer ao conceito de energia de anisotropia, que é a soma das contribuições de todos os tipos de anisotropias. Para esse problema de sistemas de nanopartículas, as duas contribuições de anisotropia mais fortes são ligadas ao volume (V) e a superfície (S). A equação (4.9) tenta quantificar em primeira aproximação essas contribuições, exprimindo E_a como,

$$E_a = K_v V + K_s S, \quad (4.9)$$

onde K_v é a soma das contribuições anisotrópicas ligadas ao volume, que para esse caso, pode ser bem aproximada pela contribuição magnetocristalina e K_s que é a anisotropia de superfície, ligada a anisotropia de forma que tem sua fonte principalmente na fuga da esfericidade³. Dividindo a eq.(4.9) pelo volume, temos a mesma equação em termos da densidade de energia de anisotropia ou constante de anisotropia efetiva, onde:

$$f_a = K = K_v + \frac{6K_s}{d}. \quad (4.10)$$

Dessa equação, é possível fazer uma estimativa de K_s para a amostra Mn3; supondo em primeira aproximação que as partículas tem a forma esférica e que K_v é a anisotropia *bulk* da ferrita de manganês (3×10^3 J/m³). Para o $K = 3,5 \times 10^5$ J/m³ (valor encontrado

3. nanopartículas de maguemita ($\gamma - Fe_2O_3$) são em geral elipsoidais ($\langle b/a \rangle \sim 0,8$) [71].

pela abordagem do campo coercivo), encontra-se uma estimativa de $K_s \simeq 2 \times 10^{-4} \text{ J/m}^2$.

Medidas de ressonância ferromagnética (FMR) em $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ dão conta de valores de $K_s = 2,7 \times 10^{-5} \text{ J/m}^2$ à 3,5 K [87] e $K_s = 2,2 \times 10^{-5} \text{ J/m}^2$ à 200 K [88]. Medidas de FMR em função da temperatura foram aplicadas a essa amostra e o ajuste proposto rendeu um $K_s = 3,3 \times 10^{-5} \text{ J/m}^2$ [27]. Ainda, valores de K_s foram deduzidos de temperatura de bloqueio obtidas para dispersões de nanopartículas *core-shell* baseadas em NiFe_2O_4 e CuFe_2O_4 , onde encontrou-se valores em torno de 2×10^{-4} e $4 \times 10^{-4} \text{ J/m}^2$ [89].

Aplicando o mesmo tratamento a amostra Co3, encontra-se $K_s \simeq 4 \times 10^{-4} \text{ J/m}^2$, que é da mesma ordem de grandeza encontrada para Mn3. Todavia, não foi possível utilizar medidas de FMR, devido a limitações técnicas do aparelho com respeito a essa amostra. Concluindo, os valores encontrados de K_s para as duas ferritas ultrapequenas, mostram a forte dependência da anisotropia de superfície na amostra de Mn, e da anisotropia magnetocristalina na amostra de Co, como o esperado devido aos valores de M_r/M_s .

Em referência a anisotropia das ferritas mistas, da análise das medidas de histerese ZFC à 5 K é constatado um aumento de H_c com a proporção de Zn, ver tab.4.4. A sistemática de medidas de histerese em função da temperatura, apresentada para ferritas ultrapequenas, não foi feita para essas amostras, porém apoiando-se no modelo de Stoner & Wohlfart, apêndice D, para um sistema de partículas não-interagentes, o campo de anisotropia ($H_k = 2K_u/M_s$) é o mesmo campo coercivo. Usando essa aproximação e de posse da equação (4.10), calculou-se a anisotropia K_s com base no K_v do Manganês.

Tabela 4.4: A tabela reúne informações sobre as características morfológicas e magnéticas das amostras de ferritas mistas, onde as colunas são respectivamente: o diâmetro médio cristalino (d_{RX}), a fração volumétrica (Φ), a temperatura de bloqueio (T_B), o campo coercivo (H_c), a magnetização de saturação em \mathbf{H} máximo ($M_s[H_{max}]/\Phi$), a anisotropia efetiva (K) e a anisotropia de superfície (K_s) calculada pela eq.(4.10)

Amostra	d_{RX} (nm)	Φ (%)	T_B (K)	H_c^\sharp (kA/m)	$M_s[H_{max}]/\Phi^\sharp$ (kA/m)	K ($\times 10^5 \text{ J/m}^3$)	K_s ($\times 10^{-4} \text{ J/m}^2$)
ZM3	10,83	0,18	210	21,8	434	6,0	10
ZM6	8,24	0,27	–	23,3	480	7,0	9,5
ZM9	7,79	0,22	95	24,6	427	6,6	8,4

(\sharp) dados extraídos de medidas à 5 K

Mesmo com essa aproximação grosseira, observa-se valores de K_s próximos aos valores das ferritas ultrapequenas, mas em contrapartida a variação do diâmetro com δ acaba mascarando o efeito, dificultando qualquer conclusão. Dos resultados encontrados com a abordagem feita pelo T_B conclui-se o mesmo, mostrando que são poucos dados e talvez informações mais claras sobre essa grandeza possam ser obtidas por meios de medidas de espectroscopia Mössbauer em particular da variação do campo hiperfino médio em função da temperatura [90].

4.1.3 Curvas de primeira magnetização

As curvas de primeira magnetização foram realizadas em campo magnético moderado ($H < 14$ T) com a finalidade de estimar a influência dos efeitos de superfície na magnetização. As medidas foram realizadas no *Service de Physique de l'Etat Condensé* - (SPEC) CEA, Saclay/FR, com um VSM Quantum Design em campos magnéticos de até 14 T. Esse conjunto de medidas foi realizado em pó usando protocolo ZFC.

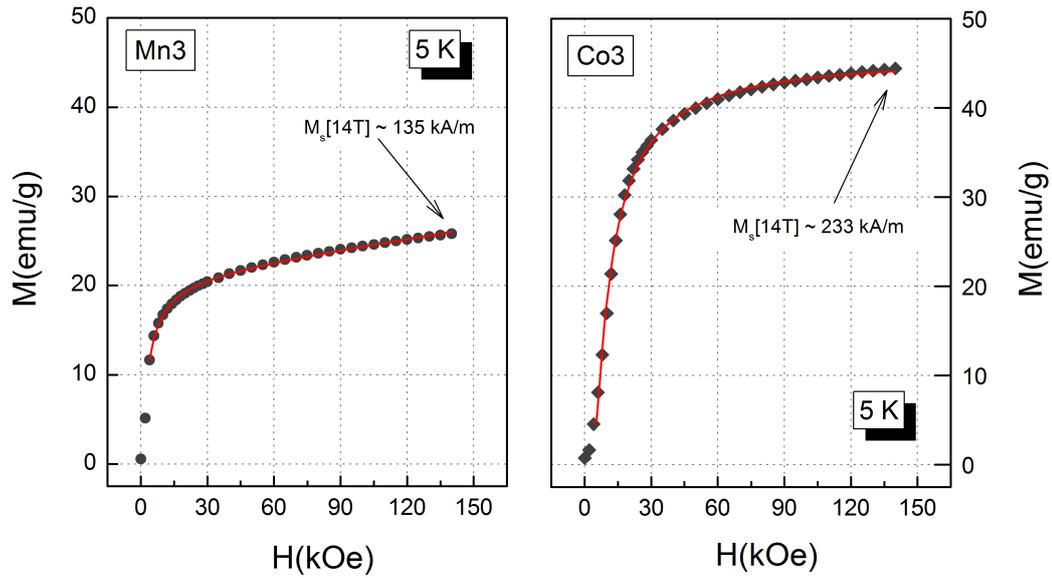


Figura 4.5: Os gráficos apresentam as curvas de primeira magnetização das amostras *Mn3* (painel esquerdo) e *Co3* (painel direito) à 5 K, obtidas no laboratório SPEC. As linhas sólidas representam o melhor ajuste da equação 4.11 aos dados.

A figura 4.5 apresenta os resultados magnéticos em temperatura de 5 K, observa-se desses que são utilizadas unidades CGS⁴ (emu/g e Oe). No gráfico nota-se grande diferença entre os comportamentos magnéticos das duas amostras, porém o que mais chama atenção é a não saturação magnética nas duas amostras. Tomando como base de visualização as linhas pontilhadas horizontais da escala, tem-se uma noção da inclinação da magnetização em alto campo.

A estratégia para quantificar esse efeito, foi utilizar a “lei da aproximação à altos campos” [36], geralmente empregada para determinar a magnetização de saturação [91] mas também usada para estimar a anisotropia [92, 93], dada pela equação:

$$M = M_s \left(1 - \frac{a}{H} - \frac{b}{H^2} \right) + \chi H. \quad (4.11)$$

Essa equação é fundamentalmente utilizada em pesquisas de filmes finos [94], então

4. para converter de emu/g para emu/cm³ = kA/m, basta multiplicar pela densidade do material. MnFe₂O₄ = 5 g/cm³ e CoFe₂O₄ = 5,29 g/cm³ [36].

Tabela 4.5: A tabela apresenta os resultados do ajuste proposto aos dados, eq.(4.11), representados pela linha sólida na fig.4.5. Os valores das colunas representam a magnetização de saturação (M_s), a constante b , χ e o valor da constante de anisotropia cristalina K , encontrada a partir da eq.(4.12).

Amostra	M_s emu/g	b $\times 10^{11}$	χ $\times 10^{-6}$	K $\times 10^5$ J/m ³	H_k kA/m
Co3	43,4±0,16	1,11±0,10	1,14±0,07	1,91	~ 1200
Mn3	21,2±0,11	2,14±0,23	2,36±0,06	0,38	~ 400

algumas considerações devem ser feitas. As constantes a e b descrevem diferentes contribuições; o primeiro termo (a/H) está ligado a deformações no interior da amostra (*strain*), o segundo termo (b/H^2) é devido a anisotropia magneto cristalina e o terceiro termo (χH) é a susceptibilidade em alto campo, que representa o acréscimo na magnetização causado por um processo forçado. No âmbito de aplicações em nanopartículas, a constante a não tem uma reciprocidade bem definida e geralmente é excluída do ajuste; a constante b tem ligação a anisotropia cristalina efetiva do sistema e o termo χH pode quantificar o acréscimo de magnetização oriundo da camada desordenada SGL.

A equação sugerida para expressar esse comportamento magnético, tem uma limitação importante. O termo $1/H$ leva a uma energia de magnetização infinita em baixos campos, culminando em sua divergência. Por esse motivo o ajuste deve partir de um campo não nulo e assim optou-se por um domínio entre $2\% H_{max} < H < H_{max}$ para efetuar esses ajustes. Alguns autores têm feito adaptações a essa expressão, como acrescentar um termo de maior ordem à expansão [93] ou então desprezar o termo $1/H$ da equação (4.11) [95], contudo optou-se por ajustar as curvas pela equação original, nos limites citados acima.

As linhas sólidas na figura 4.5, são os melhores ajustes aos dados, encontrados a partir da eq.(4.11). A tabela 4.5 apresenta esses valores e o cálculo de K , e deles é possível chegar a algumas conclusões. Os valores de M_s provenientes do ajuste estão situados em valores de campo magnético diferentes e que somados a intensidade da magnetização, caracterizam as como “dura” (Co3) e “mole” (Mn3) magneticamente, segundo o comportamento de seu núcleo. Assim sendo, por ter o núcleo *mole*, a amostra Mn3 começa seu processo de saturação em torno de $H = 40$ kOe ≈ 3200 kA/m, enquanto o Co3 (com núcleo duro) tem seu valor em torno de 105 kOe ≈ 8400 kA/m.

A constante b pode ser associada a uma equação [92,96], com a finalidade de encontrar a anisotropia cristalina efetiva (K), sendo aproximada para sistemas de nanopartículas por [97]:

$$K = \mu_0 M_s \left(\frac{15b}{4} \right)^{1/2}. \quad (4.12)$$

Analisando a susceptibilidade (χ) em alto campo H , nota-se que a amostra rica em Manganês tem uma inclinação duas vezes maior que a rica em Cobalto, indicando que a

amostra Mn3 possui uma contribuição maior por parte de *spins* que necessitam de um campo magnético mais intenso para alinhar-se com o campo. Ainda, é possível encontrar o valor do campo de anisotropia (H_k) das amostras ultrapequenas, por dois métodos: traçando uma linha sobre a região de baixo campo ou calculando a partir dos valores encontrados de K , tab.4.5, utilizando as aproximação $H_k=2K/M_s$. Os valores encontrados pelas duas sistemáticas tem total concordância.

4.2 Distribuição catiônica e magnetização

4.2.1 Caso ideal das ferritas mistas

A figura 4.6a apresenta a magnetização de ferritas mistas *bulk* compostas por Zinco e três outros metais divalentes. Nisso observa-se uma característica interessante; a incorporação do Zn (não magnético) à outras ferritas, aumenta inicialmente a magnetização global.

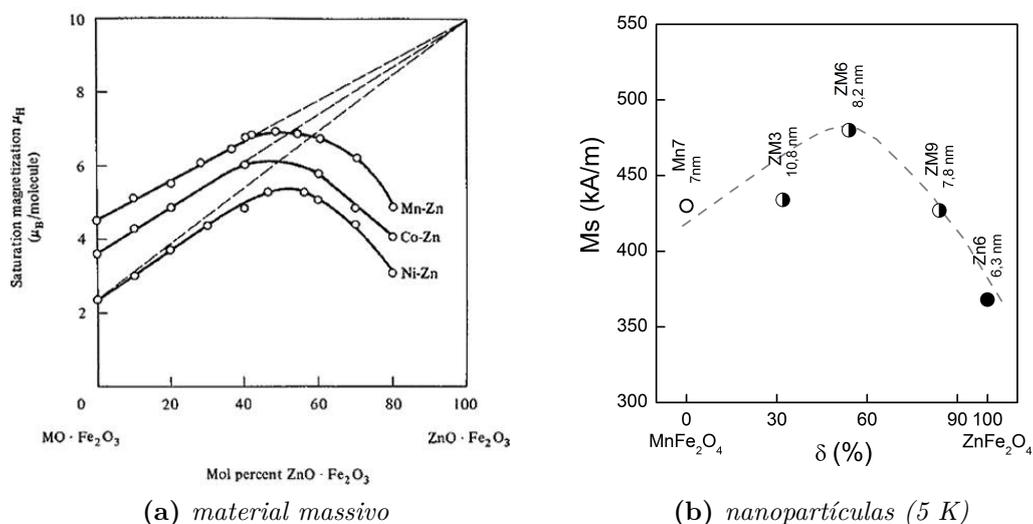


Figura 4.6: As figuras mostram o comportamento da magnetização dos materiais bulk (a) e dos nanomateriais (b). Na figura (a) a linha tracejada refere-se ao modelo de inversão da população de cations nos sítios cristalinos, *i.e.*, é uma previsão matemática de como a magnetização deveria ocorrer [36]. Na fig.(b) a linha tracejada é uma guia para os olhos.

Existe um modelo químico-matemático que explica de forma simples esse aumento [66] na magnetização. Considerando que x mols de ferrita de Zn (espinélio normal) é incorporada a $(1-x)$ mols de uma ferrita magnética $M^{2+}Fe_2^{3+}O_4^{2-}$ (espinélio inverso), então

o arranjo iônico é dado por:

$$\begin{aligned} x & \quad ([Zn^{2+}]_A[Fe^{3+}Fe^{3+}]_B)O_4 \\ (1-x) & + \quad \frac{([Fe^{3+}]_A[Fe^{3+}M^{2+}]_B)O_4}{([Zn_x^{2+}Fe_{(1-x)}^{3+}]_A[Fe^{3+}Fe_x^{3+}M_{(1-x)}^{2+}]_B)O_4} \end{aligned} \quad (4.13)$$

onde os subíndices A e B correspondem aos sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura cristalina espinélio, respectivamente. A magnetização em termos de magnetons de Bohr (μ_B), pode ser tomada a partir da diferença das contribuições entre os sítios A e B, que rende:

$$M = [n + (10 - n)x]\mu_B. \quad (4.14)$$

onde n é o número de μ_B do metal divalente e x é a proporção de Zn na ferrita. A linha tracejada na fig.4.6a representa essa tendência linear da eq.(4.8). Porém, os pontos experimentais mostram que esse acréscimo de magnetização acontece até um valor em torno de $x < 40\%$. Após esse valor, a adição de Zn carrega a estrutura de material não magnético, culminando na situação em que magnetismo desaparece [36], contrariando o modelo matemático proposto.

4.2.2 Caso das nanopartículas de ferritas mistas

Observando os valores de magnetização para as ferritas mistas nanométricas, fig.4.6b, constata-se uma semelhança entre comportamentos magnéticos, porém menos exacerbado. Contudo, esse comportamento não pode ser explicado via presença de material não magnético, pois nesse caso, a ferrita de Zn nanométrica é magnética. Tampouco pode ser explicada por fenômenos de anisotropia de superfície ou efeitos de tamanho finito, como visto anteriormente. Dessa forma, acredita-se que a resposta para tal comportamento está na distribuição catiônica irregular. Evidências magnéticas, a exemplo da T_c maior para partículas de ferrita de Mn que para o material *bulk* [98], [99], têm sido explicadas por fenômenos de tamanho finito, mas são claros indícios da redistribuição catiônica.

A aproximação ao tamanho nanométrico, rende mudanças no campo de estabilização cristalino e leva a ocupação dos cations em igual proporção nos diferentes sítios cristalinos. Medidas de EXAFS⁵ realizadas pelo LFC em ferritas de Zinco [37] mostraram que o material passa de uma ocupação do tipo *normal* à uma ocupação parcialmente *inversa*, encontrando $x = 0,33$ que aplicado a eq.(4.13) corresponde a uma fórmula cristalográfica como, $[Zn_{0,67}^{2+}Fe_{0,33}^{3+}]_A[Zn_{0,33}^{2+}Fe_{1,67}^{3+}]_BO_4^{2-}$. Medidas de espectroscopia Mössbauer em nanopartículas de Mn (5 -15 nm) obtidas por co-precipitação, apresentam um parâmetro de inversão $x = 0,67$ [100]. Em vista disso, os fatos apresentados acima, somados a resulta-

5. sigla em inglês de *Extended X-ray Absorption Fine Structure*, que em tradução livre quer dizer Absorção Estendida de raios X de Estrutura Fina.

dos acerca de singularidades das propriedades magnéticas [42] de ferritas mistas, indicam uma distribuição catiônica peculiar nesses materiais.

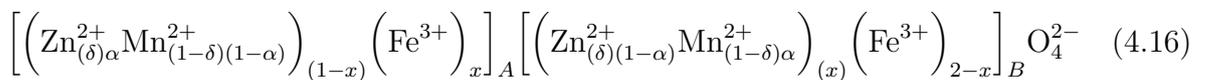
Como visto anteriormente, a fonte para o surgimento de propriedades magnéticas em nanopartículas de ferrita de Zinco, está na migração destes cations para os sítions octaédricos [37] [101]. Logo, esse trânsito irregular dos íons resulta em propriedades magnéticas não usuais, a qualquer tipo de ferrita composta por Zinco [102].

Para investigar esse comportamento de M_s frente a variação de Zn, é necessário recorrer a composição das nanopartículas. As amostras estudadas foram todas fabricadas via método de co-precipitação hidrotérmica, com uma etapa adicional de tratamento de superfície que resulta em nanopartículas compostas por um núcleo de ferrita estequiométrica, recobertas por uma fina camada de $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$, configurando partículas do tipo *core-shell*. Logo, a magnetização de saturação da amostra ($M_s\Phi$) dependerá basicamente das contribuições do núcleo ($M_{s_c}\Phi_c$) e da casca esférica ($M_{s_s}\Phi_s$) e pode ser expressa da seguinte forma:

$$\begin{aligned} M_s\Phi &= M_{s_c}\Phi_c + M_{s_s}\Phi_s \quad ; \quad \frac{\Phi_s}{\Phi} + \frac{\Phi_c}{\Phi} = 1 \\ M_s &= (M_{s_c} - M_{s_s})\frac{\Phi_s}{\Phi} + M_{s_c} \end{aligned} \quad (4.15)$$

onde Φ_c e Φ_s são as frações volumétricas do núcleo e da superfície, respectivamente. A magnetização da superfície (M_{s_s}) pode ser bem aproximada pelo valor de M_s de nanopartículas de maguemita ≈ 350 kA/m [103]. Como as propriedades magnéticas da $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$, não apresentam anomalias ou singularidades como as apresentadas, essas recaem então sobre as propriedades magnética do núcleo de ferrita mista.

Portanto, o modelo apresentado anteriormente, em que os íons divalentes teriam preferência na ocupação dos sítios cristalinos por serem *normais* ou *inversos*, torna-se inconsistente nesse caso. Assim sendo, é sugerida uma modificação na estrutura já existente, eq.(4.13), mostrada abaixo:



onde os íons Zn, Mn e Fe ocupam os sítios A e B em proporções desconhecidas. Duas outras variáveis foram adicionadas, δ e α , que limitam as populações dos íons divalentes. Abaixo estão listados os parâmetros utilizados e seus respectivos sentidos físicos.

x - é o chamado parâmetro de inversão e quantifica a ocupação por parte dos íons Fe aos sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B) da estrutura espinélio. Ele é a fração de sítios tetraédricos ocupados por sítios de Fe^{3+} ou ainda a fração de sítios octaédricos ocupados por íons M^{2+} . Um valor de $x = 0$, diz que a estrutura é do tipo normal, i.e, os íons M^{2+} ocupam os sítios A e os íons Fe^{3+} ocupam os sítios B .

Para o caso contrário ($x = 1$), diz-se que a estrutura espinélio é inversa. Esses casos extremos ($x = 0; 1$) são geralmente observados em materiais massivos, enquanto para nanopartículas é comum observar valores entre esses limites.

δ - esse parâmetro quantifica a proporção de Zn na ferrita mista, bem definido pela regra estequiométrica $\delta = \frac{[Zn]}{[Zn]+[Mn]}$. As ferritas mistas estudadas nessa tese, têm $\delta = 0,32; 0,54; 0,84$, medidos através da técnica de absorção atômica (ICP-AES⁶). O termo $(1-\delta)$ indica a respectiva proporção de Mn na amostra;

α - essa variável determina o grau de troca entre os íons Zn^{2+} e Mn^{2+} no sítios A e B . Se $\alpha = 1$ os sítios tetraédricos são ocupados somente pelos íons Zn^{2+} . No caso contrário ($\alpha = 0$) há uma ocupação dos sítios A somente por parte dos íons Mn^{2+} . Quando multiplicado por δ tem-se exatamente o volume de íons/sítio e consequentemente quando somado entre sítios tem-se o volume de íons/partícula;

Existem diversos tipos de ligações de *superexchange* entre metais no interior da amostra, que dependem respectivamente de seu ângulo de ligação; a contribuição mais forte é dada principalmente pela ligação $A-O-B$ (180°). Logo, uma estimativa da magnetização do núcleo pode ser feita através de:

$$M_{sc} = \frac{N_a d}{M_M} \left[\sum_B n_B - \sum_A n_A \right] \mu_B, \quad (4.17)$$

onde N_a é o número de Avogadro, d e M_M são a densidade e a massa molar do material, respectivamente, n_A e n_B são os números de magnetons de Bohr por sítio cristalino.

Os resultados encontrados pelo modelo proposto para a magnetização das ferritas mistas, baseado na distribuição dos cations divalentes pelos sítios cristalinos, tem grande concordância com os valores experimentais, apresentados na fig.4.6b. A diferença entre os valores teórico e experimental ficou abaixo de 1%, contudo, vale a pena discutir os valores encontrados nas variáveis x , α e μ_B /sítio.

A figura 4.7 traz os melhores valores utilizados na eq.(4.16) para encontrar os valores de magnetização da amostra. Eles são apresentados em função da % Zn e trazem alguns entendimentos importantes que contribuirão para pesquisas futuras. A combinação entre os painéis (a) e (b) da fig.4.7 mostram a distribuição dos íons pela estrutura cristalina das amostras. Intuitivamente esperava-se um comportamento para x como o balizado pela linha sólida do painel (a), pois nos extremos dessa linha estão as ferritas de Manganês ($x \approx 0,7$) e Zinco ($x \approx 0,3$). Todavia, esse comportamento não acontece para todas as amostras e isso está evidenciado pelo aumento da proporção de Fe^{3+} nos sítios A , da amostra ZM9. Esse resultado, que à primeira vista parece um tanto controverso, está

6. sigla do inglês *Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy* -Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente.

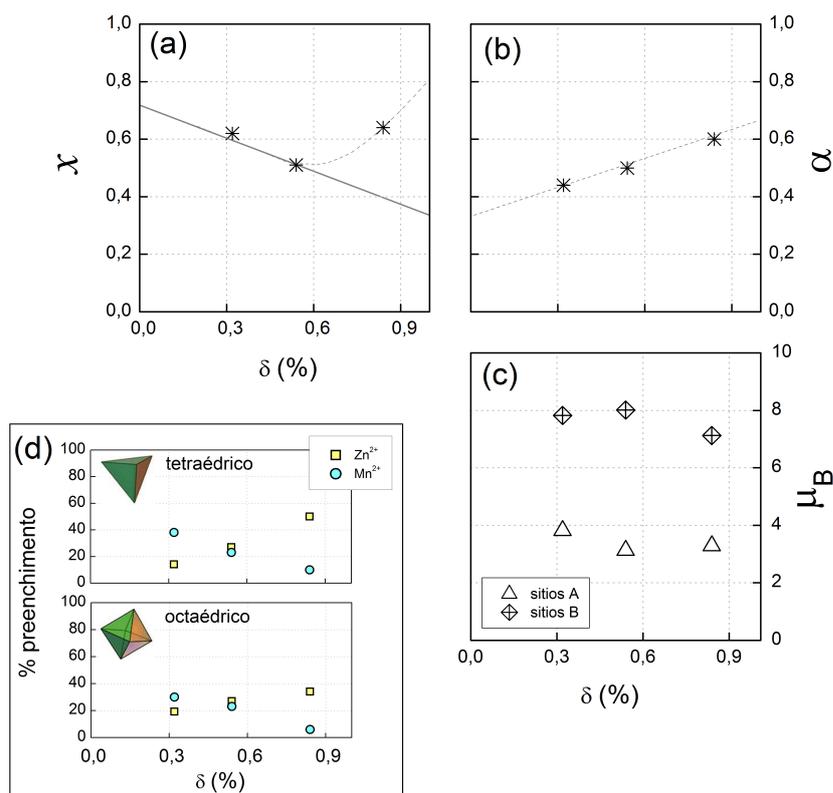


Figura 4.7: O conjunto de figuras apresenta os resultados encontrados para o ajuste proposto (eq. 4.16) à magnetização do núcleo magnético das nanopartículas de ferritas mistas. A fig.(a) mostra o grau de inversão entre íons divalentes e o Fe^{3+} em função da % Zn. A figura (b) apresenta o parâmetro α , que determina a proporção de inversão entre os íons M^{2+} nos sítios A e B. O painel (c) apresenta o número de μ_B por sítio nas três amostras com proporções diferentes de Zn. A fig.(d) mostra uma estimativa do preenchimento dos sítios cristalinos por parte dos íons divalentes. As linhas tracejadas são guias para os olhos.

em ressonância com a ideia de que os cations divalentes não tem preferência por sítio e a escolha por tais, é inicialmente aleatória.

Um trabalho sistemático com técnicas de absorção EXAFS nas três bordas de absorção (Fe, Zn e Mn) [102] em nanopartículas de $(\text{Zn}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ fabricadas por coprecipitação, sem tratamento de superfície, mostrou que os 3 cations (Zn^{2+} , Mn^{2+} e Fe^{3+}) têm igual tendência em ocupar os sítios tetraédricos e octaédricos, tornando aleatória a regra de ocupação. Nesse trabalho ainda, o autor constatou que a distribuição dos íons Zn e o Mn, depende principalmente do processo de fabricação, onde métodos que utilizam baixa temperatura, como o dessa tese, rendem distribuições metaestáveis que podem ser modificadas com tratamento térmico.

Esse mesmo artigo ainda mostra que na ferrita sintetizada para o estudo, com proporções idênticas de metais divalentes, os íons Zn e Mn estão igualmente distribuídos pela estrutura cristalina [102]. Esse resultado foi encontrado na simulação e pode ser visualizado na fig.4.7(d), que mostra a ocupação dos sítios A e B pelos cations divalentes. Nesse mesmo gráfico observa-se que a predominância de um metal divalente sobre o outro, prin-

principalmente nas amostras ZM3 e ZM9, é que determina o grau de ocupação dos dois sítios. Nessas duas amostras, o metal predominante ocupa o maior volume nos dois sítios e essa ocupação acaba induzindo modificações no grau de inversão das amostras. Observa-se disso que os metais divalentes tem comportamento similar, demonstrado pela simetria do gráfico.

O gráfico (c) mostra o número de magnetons de Bohr por sítio cristalino, para cada amostra de ferrita mista. Essa figura torna-se interessante do ponto de vista magnético, pois é possível verificar o fenômeno do ferrimagnetismo, onde os sítios tem momentos magnéticos diferentes em intensidade e acoplados anti-ferromagneticamente. Dessa análise, constata-se que o magnetismo das amostras surge da distribuição catiônica, porém a influência mais forte não é dos íons Mn^{2+} e Fe^{3+} que têm forte momento magnético intrínseco. A intensidade da magnetização depende da distribuição do Zn (não magnético).

De todo modo, serão necessárias medidas adicionais como difração de nêutrons, espectroscopia Mössbauer e EXAFS para poder determinar mais precisamente a distribuição catiônica nessas nanopartículas, visto que apenas por meio de medidas magnéticas é impossível determinar esse comportamento.

Capítulo 5

Desordem magnética e viés de troca

5.1 Congelamento de *spins* de superfície em estrutura SGL

5.1.1 Desordem de superfície

As propriedades magnéticas estudadas até esse ponto, foram explicadas pela suposição de que a partícula é um monodomínio, onde todos os *spins* apontam na mesma direção e que a magnetização acontece por rotação coerente, configurando o modelo do *superspin*. Todavia sabe-se que a energia magnética é principalmente determinada pelo volume e a forma da partícula [104] e assim, as propriedades magnéticas das nanopartículas podem ser divididas nessas duas contribuições, oriundas dos efeitos de tamanho finito e dos fenômenos de superfície [105]. Os efeitos de tamanho finito surgem exclusivamente do corte imposto no comprimento e a contribuição referente aos efeitos de superfície surge de quebras de ligações ou vacâncias na superfície [106].

Coey [107] mostrou em 1971, através de medidas de espectroscopia Mössbauer em nanopartículas de maguema, que essas nanoestruturas em geral são compostas por um núcleo de *spins* com arranjo normal e uma camada superficial composta por *spins* inclinados (*canted spins*), não colineares ao campo magnético aplicado. Trabalhos recentes com essa mesma técnica de medida em nanopartículas de CoFe_2O_4 [79, 108], mostraram que a redistribuição catiônica é a principal responsável por essa angulação dos *spins*, principalmente por parte dos íons Fe^{3+} situados nos sítios *B*.

Muitos são os relatos na literatura sobre mudanças e variações nas propriedades magnéticas dos nanomateriais, em relação aos materiais massivos [105, 109–112], devido a efeitos de tamanho finito e de superfície. Alguns trabalhos desenvolvidos no LFC/UnB [113–115] contribuíram com entendimentos sobre esse assunto; eles mostraram a influência desses fenômenos de superfície na constituição física das partículas e a consequente modificação das propriedades magnéticas. Dentre esses trabalhos, destaca-se a pesquisa sistemática

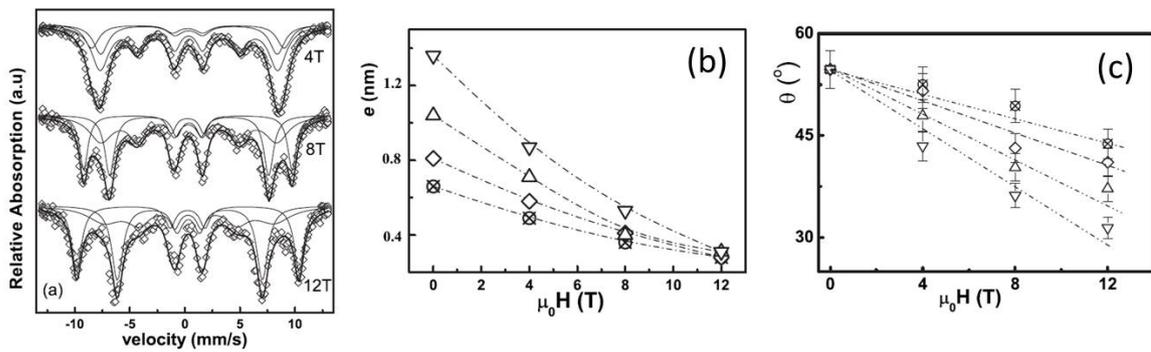


Figura 5.1: A figura (a) apresenta o espectro Mössbauer de nanopartículas de Ni em 4, 8 e 12 T respectivamente. Da análise dos espectros em alto campo, estimou-se a espessura da camada de *spins* desordenados, fig.(b), para 4 amostras com diâmetros diferentes. A figura (c) mostra que o ângulo canted muda com o aumento de H em proporções diferentes, que dependem do tamanho da partícula. Figuras extraídas da ref. [115].

de espectroscopia Mössbauer sob campo magnético em ferritas de Níquel, com d_{RX} entre 4 - 13 nm, produzidas também por co-precipitação hidrotérmica [115]. Nesse estudo, o principal resultado foi a observação de três contribuições distintas por parte dos íons Fe^{3+} nos espectros, fig.5.1(a): duas contribuições referentes aos sítios tetraédricos e octaédricos, que possuem spins alinhados colinearmente ao campo magnético. E ainda a terceira, originada de uma região de spins congelados aleatoriamente (SGL) .

A influência do módulo de H na medidas, promove uma contração da camada de *spins* desordenados, fig.5.1(b). Essa diminuição indica que uma parte dos *spins*, antes desordenados, estão se alinhando ao campo magnético, i.e, o volume de *spins* orientados colinearmente aumenta as custas do volume dos desordenados. Outra constatação importante desse estudo é que a porção de *canted spins* dos íons Fe^{3+} , têm ângulo médio em torno de 54° em relação ao campo, e esse é modificado com a aplicação de H tendendo a uma situação co-linear, fig.5.1(c).

5.1.2 Dependência térmica da magnetização

Magneticamente, esse efeitos de superfície se expressam impedindo a saturação magnética. Medidas em campos intensos ($H > 52$ T) foram realizados nessas amostras ultrapequenas ($d_{RX} \approx 3$ nm), e os resultados confirmam a suposição de não saturação magnética desses sistemas [27].

Para essa tese, foram utilizadas medidas magnéticas em campo moderado com a finalidade de estimar a influência dos efeitos de superfície na magnetização. O conjunto de medidas selecionadas para tal, é composto por curvas da magnetização em função da temperatura, em processo ZFC. Esses conjuntos de medidas magnéticas, foram realizados em dois aparelhos VSM Quantum Design mod. 6000, localizados no LFC/UnB-BR e no LRS/UPMC-FR em H de até ± 9 T. O princípio de funcionamento dos aparelhos é o

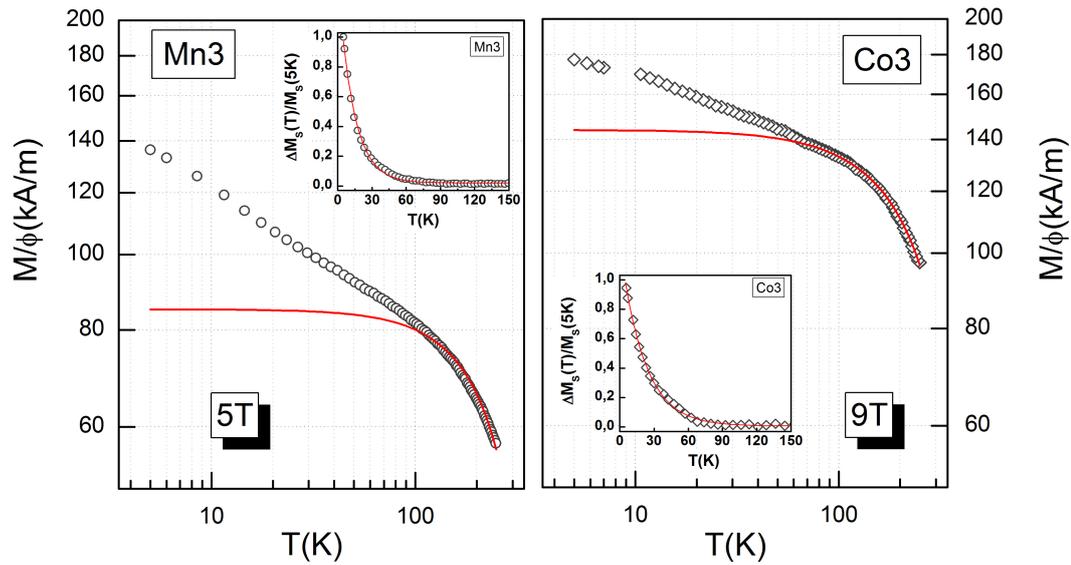


Figura 5.2: Os gráficos mostram a variação de M_s em campo máximo aplicado (field cooling), que para esse caso são $50 \text{ kOe} = 5 \text{ T}$ para Mn3 e 9 T para a amostra Co3 . A linha sólida é o ajuste feito através da lei de Bloch. Os insets mostram a variação da magnetização oriunda da camada de spins desordenados. A linha sólida no inset representa o ajuste aplicado pela eq.(5.2).

mesmo e está baseado nos fundamentos descritos no Apêndice F.

Existe ainda outra evidência magnética da influência dessa camada SGL sob as propriedades magnéticas, que é o chamado de *desvio da lei de Bloch*. Nos materiais *bulk* a dependência da magnetização à temperatura é bem explicada pela lei de Bloch, porém nos nanomateriais em baixas temperaturas o comportamento foge a essa lei, surgindo uma contribuição adicional e sendo necessário uma nova interpretação. A figura 5.2 apresenta a variação da magnetização em função da temperatura em *field cooling* para as duas amostras ultrapequenas no sistema de partículas únicas (ferrofluido diluído), e nessa distingue-se duas contribuições distintas, uma região onde a magnetização obedece a Lei de Bloch e a outra região em baixa temperatura, em que há um incremento da magnetização com a diminuição da temperatura. Logo, percebe-se que somente a lei de Bloch não ajusta a medida e dessa forma é adicionado um termo ΔM a equação. As duas contribuições são descritas pela equação sugerida abaixo [113,115,116], que considera a soma das contribuições:

$$M_s = M_s(0)(1 - BT^\alpha) + \Delta M_s(T), \quad (5.1)$$

onde B é uma constante e $M_s(0)$ é a magnetização de saturação em $T \rightarrow 0 \text{ K}$. O primeiro termo, presente somente em alta temperatura, é a lei de Bloch, com um expoente α à ser determinado. Esse termo como um todo, descreve o decréscimo da magnetização causado por excitações térmicas de ondas de spin no núcleo magnético ordenado [115]. O segundo termo da equação (5.1) representa a contribuição magnética da superfície na magnetização

Tabela 5.1: A tabela apresenta os valores encontrados nos ajustes, usando as equações (5.1) e (5.2). As colunas da tabela representam respectivamente: a fração volumétrica (Φ), a magnetização de saturação (M_s), o expoente crítico (α), a constante de Bloch (B), a temperatura de congelamento (T_f) e a constante de proporcionalidade (A).

Amostra	Φ	M_s	α	B	T_f	A
	(%)	(kA/m)	eq.(5.1)		eq.(5.2)	
Co3	0,6	145	$1,6 \pm 0,03$	$4,80 \pm 0,27$	$21 \pm 0,29$	$1,24 \pm 0,01$
Mn3	0,4	85	$1,92 \pm 0,1$	$0,85 \pm 0,04$	$13,5 \pm 0,13$	$1,38 \pm 0,01$

total e é estritamente dependente da baixa temperatura, surgindo devido ao progressivo congelamento dos *spins* da camada desordenada em uma estrutura do tipo SGL.

O primeiro passo na estratégia utilizada para abordagem desse problema, é determinar o valor de α . Esse valor é encontrado linearizando o gráfico pela aplicação da função *log* aos eixos cartesianos, logo, o coeficiente angular da região linear da curva corresponde ao valor procurado. Os valores de α encontrados foram de 1,92 e 1,6 para as amostras Mn3 e Co3, respectivamente.

Nos materiais bulk, o expoente α é independente da natureza do material e equivale a $3/2$. Desvios desse valor foram encontrados em nanopartículas sintetizadas por diversos métodos [81,91,95,111,115,117]. Alguns estudos que consideram o tamanho das nanopartículas, têm encontrado $\alpha = 0,56 - 2,44$ para nanopartículas de ferritas de cobalto obtidas pelo método solvatotérmico [95], com diâmetro entre 2 - 15 nm, e $\alpha = 1,45 - 2,03$ para nanopartículas (3 - 9 nm) de $MnFe_2O_4@ \gamma - Fe_2O_3$, obtidas pelo mesmo método utilizado nessa tese [113].

As linhas sólidas na figura 5.2 representam o comportamento em alta temperatura, regido pela lei de Bloch. Os parâmetros utilizados para tais ajustes são mostrados na tabela 5.1. Contudo há ainda a contribuição da magnetização por parte da camada superficial e essa pode ser quantificada pela relação:

$$\frac{\Delta M_s(T)}{M_s(0)} = A \exp\left(-\frac{T}{T_f}\right), \quad (5.2)$$

onde A é uma constante de proporcionalidade e T_f é a chamada temperatura de *freezing* (congelamento). As figuras pequenas inseridas (*insets*) nos painéis da figura 5.2, mostram a separação da contribuição superficial, onde a linha sólida representa o melhor ajuste aos dados pela eq.(5.2). Comparando a valores encontrados em outras pesquisas do grupo [113,115] que encontraram $T_f = 20 \pm 5$ K para ferritas *core-shell* de Mn e Cu e 18 ± 5 K para amostras baseadas em Ni.

Em suma, esse incremento de magnetização em baixa temperatura é similar ao comportamento de um material paramagnético, onde com o decréscimo da temperatura a

magnetização aumenta devido ao aprimoramento do direcionamento dos *spins*. A frente será mostrado que esse incremento de magnetização surgido do processo de *field cooling* causa um efeito largamente conhecido na comunidade como *exchange bias effect*.

5.2 Exchange Bias Effect

5.2.1 Fenomenologia

Meiklejohn & Bean [118] foram os pioneiros na observação de um fenômeno, que modifica o processo de magnetização e se manifesta principalmente deslocando a histerese no eixo horizontal, sendo descrito por eles como uma nova anisotropia magnética, chamada de *exchange bias*¹ (EB). Esse efeito era observado somente quando partículas (20 nm) de Cobalto oxidadas (Co/CoO) eram resfriadas em *field cooling*, não surgindo em processo ZFC, ver fig.5.3a.

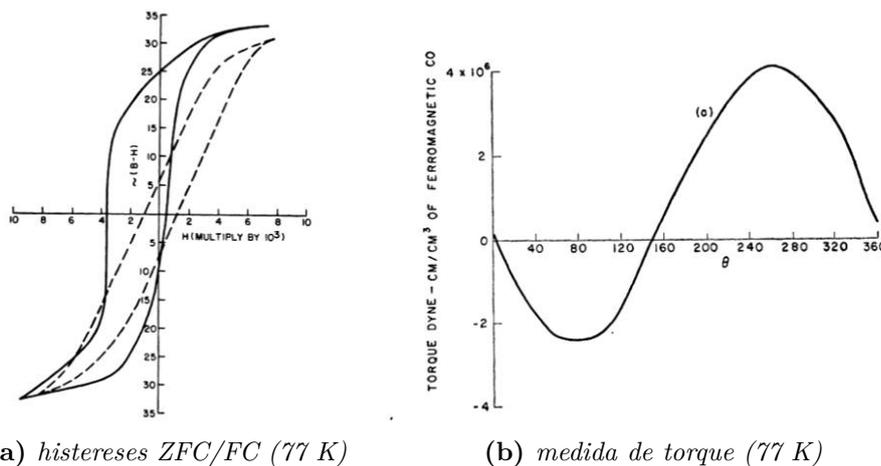


Figura 5.3: As figuras (a) e (b) foram extraídas da ref. [118] e retratam o comportamento magnético de nanopartículas core-shell de Co@CoO. A figura (a) apresenta duas histereses magnéticas em 77 K, a de linha tracejada é a ZFC e a de linha sólida é a FC (deslocada). A figura (b) apresenta a medida de torque da amostra, representando o comportamento com exchange bias.

Ainda no mesmo artigo, os autores relataram resultados de magnetometria de torque (fig.5.3b), medida que é apresentada em função do ângulo (θ) entre uma direção cristalográfica e o campo H . Nanopartículas de Cobalto metálico possuem anisotropia uniaxial² e de certa forma, era esperado que o torque ($\tau = -\partial E_a / \partial \theta$) fosse proporcional a $\sin 2\theta$. Contudo as amostras citadas têm o torque proporcional a $\sin \theta$, o que demonstra um perfil energético composto de apenas um mínimo, indicando que a anisotropia induzida pelo

1. em tradução livre do inglês, significa Viés de Troca

2. dependendo da forma alotropica o cobalto, ele pode demonstrar forma hexagonal ou cúbica de face centrada.

processo FC é *unisentidal* i.e faz o aprimoramento de apenas um sentido da direção de fácil magnetização.

Disso entendeu-se que o efeito tem sua origem no acoplamento de troca, feito na interface entre os materiais com ordens magnéticas diferentes, nesse caso, entre os materiais ferromagnético (Co) e antiferromagnético (CoO), intrínseco as nanopartículas. Essa ideia é bem aceita pela comunidade científica, porém o mecanismo físico que converte essa interação no deslocamento da histerese tem sido discutido durante esses anos e ainda é polêmico. No entanto é possível explicar o fenômeno intuitivamente, em termos do alinhamento paralelo efetivo entre os *spins* dos materiais FM e AFM [119], ocorrido após o processo *field cooling*.

Então, supondo um sistema em que haja uma interface entre dois materiais com naturezas magnéticas diferentes (fig. 5.4a(1)), por exemplo como o descrito acima (FM/AFM), em temperatura ($T_n < T < T_c$) entre as temperaturas de Néel (T_n) e de Curie³ (T_c), onde é assegurado que o material FM está no seu estado ferromagnético e o antiferromagnético tem comportamento paramagnético, isto é, não tem qualquer ordenamento magnético de longo alcance. Nesse caso os materiais estão desacoplados e quando H é aplicado, os momentos magnéticos do material FM alinham-se em seu sentido, porém por mais forte que seja, o campo magnético não alinha os momento do material AFM. Então, como consequência à variação do campo H , tem-se uma histerese magnética simétrica em relação a origem inicial, fig.5.4a. Como nessa temperatura T o material AFM está no estado paramagnético ($T > T_n$), sua magnetização (\mathbf{M}) é expressa por:

$$\mathbf{M} = \frac{\mathbf{B}}{T}, \quad (5.3)$$

onde \mathbf{B} é a indução magnética e T a temperatura. Essa equação traz a compreensão de que o método mais fácil para magnetizar um material paramagnético é reduzir a temperatura; e mais efetivo será, se for feito em presença de campo magnético. Logo, reiniciando o processo, mas agora utilizando a técnica *field cooling*, quando a temperatura chega ao limiar $T < T_n$, o óxido de cobalto passa do comportamento paramagnético ao antiferromagnético gradualmente e assim, os momentos interfaciais começam a interagir com a camada FM, culminando em um ordenamento ferromagnético na interface. Contudo sua natureza é antiferromagnética, levando os outros *spins* do volume a uma configuração em que a magnetização seja nula. Dessa forma, os momentos magnéticos próximos a interface FM/AFM que tem direção paralela a magnetização do material FM, (fig.5.4b(5)) terão energia de anisotropia unidirecional induzida (*exchange anisotropy*) que pode ser

3. a temperatura de Néel e a temperatura crítica na qual um material antiferromagnético perde seu ordenamento e transforma-se em um paramagneto, isto é, a desordem térmica é maior em detrimento ao ordenamento magnético. Da mesma maneira, a temperatura de Curie é análoga ao T_n , e é a temperatura crítica na qual um material ferromagnético transforma-se em paramagnético

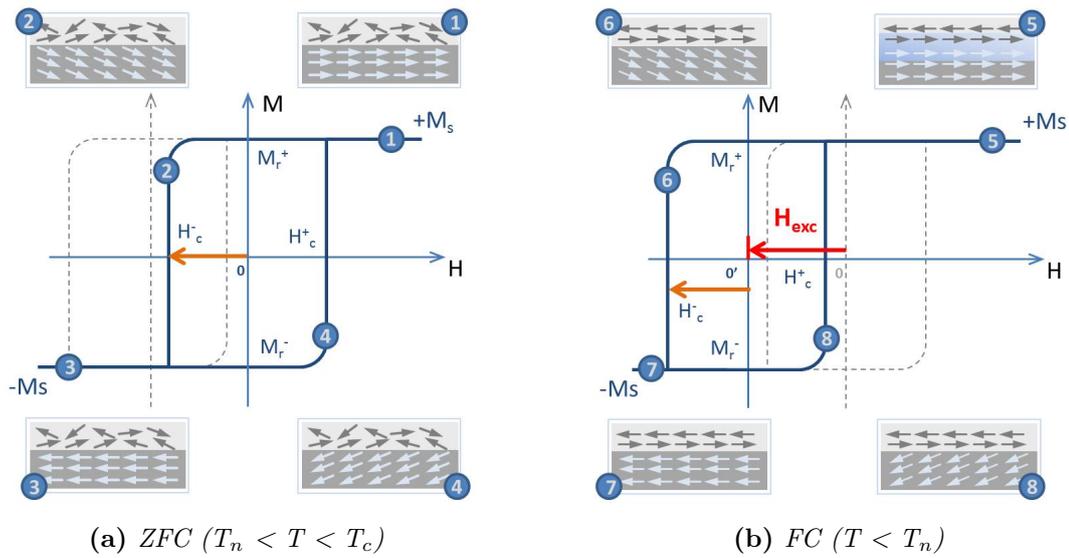


Figura 5.4: As figuras esquematicas mostram o comportamento de um sistema bicamada FM/AFM. A fig.5.4a apresenta o comportamento da amostra abaixo da T_n e acima da T_c . Nele é possível ver que o sistema demonstra unicamente o comportamento FM. A fig.5.4b mostra esquematicamente o comportamento do sistema a temperatura abaixo da temperatura de Néel. No alto da fig.(b) vê-se o acoplamento de exchange entre camadas, induzido pelo field cooling provocando um deslocamento horizontal da histerese.

expressa como:

$$E_{exc} = -J \cos \beta \quad (5.4)$$

onde J é a constante de interação de troca e β o ângulo entre os momentos FM e AFM na interface. A equação 5.4 mostra que a energia será mínima quando o ângulo entre os momentos FM e AFM da interface forem paralelos, isto é, um acoplamento ferromagnético. Com isso, o comportamento histerético após o congelamento com campo (fig.5.4b) é explicado fenomenologicamente da seguinte forma. Partindo da saturação magnética (fig.5.4b(5)), a medida que o campo H é decrescido/revertido os momentos magnéticos da camada FM tendem a relaxar da posição imposta pelo campo magnético externo. Em contrapartida os *spins* AFM permanecem presos devido a forte anisotropia e tentam impedir a reorientação FM, impondo um torque no sentido contrário. Para que ocorra a reversão da magnetização, nesse caso, o sistema necessitará de um H maior que no caso anterior (camadas desacopladas), pois além do processo convencional de magnetização ele precisa vencer o torque proveniente da interação intercamadas. Esse campo magnético adicional é o chamado *campo de bias* (H_{exc}). Logo, ao passo que o campo magnético aumenta em sentido contrario ao usado no *field cooling*, o torque imposto à camada FM é vencido e os momentos podem girar até obter a saturação em direção contraria a inicial, fig.5.4b(7).

Após alcançar o máximo em sentido contrário (fig.5.4b(7)), o campo H é reduzido e novamente revertido para que o sistema retorne a sua condição inicial. Como trata-se de

um sistema irreversível, o caminho de volta é diferente do inicial, pois o perfil energético foi modificado com a aplicação do campo (tema abordado no Apêndice D.4.1). Dessa forma, ao passo que o campo H é reduzido, os momentos magnéticos da camada ferromagnética ficam novamente sensíveis ao torque da interação intercadas e dessa forma o campo de *bias* facilita o processo reverso.

O modelo intuitivo traz uma compreensão qualitativa do fenômeno, porém não menos importante, visto que não existe um modelo matemático consistente para explicar o fenômeno. A dificuldade em criar uma teoria que explique-o, está em entender qual a influência da espessura das camadas, da rugosidade da interface, da temperatura, das interações cooperativas intra e interpartículas, entre outros fatores. Muitos autores têm estudado essas influências na EB, e algumas interpretações podem ser citadas abaixo:

- A influência das espessuras de materiais magnéticos é estudada em larga escala, principalmente em sistemas de filmes finos, devido a demanda por aplicações em sistemas de armazenamento de informação. Sabe-se que existe uma espessura mínima para o surgimento da EB (que depende da natureza de cada material), onde um pequeno incremento nesse mínimo gera um aumento abrupto do efeito, seguido de uma estabilização [119];
- Quanto as características da interface, a rugosidade tem o papel importante, pois determina se o acoplamento entre as camadas será do tipo compensada ou não [120], isso define se os *spins* da interface terão momento magnético efetivo. Entretanto o comportamento da EB frente a essa característica é controverso, já que existem relatos de aumento [121] e de redução [122] do campo de *bias* em função do aumento da rugosidade;
- A relação da EB com o aumento da temperatura é geralmente destrutiva, i.e, ao passo que a temperatura é acrescida os momentos magnéticos adquirem energia suficiente para se desacoplarem. Isso acontece até uma temperatura crítica na qual o efeito desaparece [119];
- As interações magnéticas têm grande importância sobre o efeito. Um trabalho recente do grupo mostrou que o aumento na densidade de interações magnéticas de longo alcance mitigam a EB; isso acontece por meio da indução de uma mudança na estrutura superficial do material [27, 123];

Além das modificações no ciclo de histerese e na curva de torque, o fenômeno da *exchange bias* se manifesta de diversas maneiras. Muitos autores tem noticiado os mais diversos efeitos magnéticos ligados ao fenômeno, a exemplo do deslocamento vertical da magnetização remanente (*vertical shift*) [124], aumento da anisotropia pelo acoplamento [125], dependência do H_{exc} com o *field cooling* [126] e efeitos de treinamento (*training effects*) [127]. Esses efeitos não surgem apenas em sistemas de partículas oxidadas, mas

em diversos sistemas magnéticos aos quais é possível citar os filmes finos e estruturas de camadas [119], nanoestruturas [128] e nanopartículas *core-shell* [129,130] entre outros, com interfaces como: FM/AFM [126,131]; FM/SG [132]; AFM/FiM [133,134]; FiM/AFM [135,136] e FiM/FiM [137].

A investigação do fenômeno da *exchange bias* nas nanopartículas magnéticas do tipo *core-shell* estudadas nessa tese, foi baseada principalmente na análise de uma característica: o aumento do campo coercivo quando comparado a um material ferromagnético desacoplado, perante um processo de resfriamento com o campo magnético (H_{FC}). Esse efeito foi exemplificado esquematicamente na figura 5.4, onde é possível ver os laços de histerese, antes e depois do processo de *field cooling* e além disso, observa-se o incremento no campo coercivo (H_c) causado pelo surgimento do *campo de bias* (H_{exc}). Esse campo é mensurado pela largura da curva sobre o eixo horizontal ($M = 0$), dado pela equação:

$$H_{exc} = \frac{H_c^+ + H_c^-}{2} \quad (5.5)$$

onde H_c^+ e H_c^- são os campos coercivos dos lados positivo e negativo no eixo H da curva, respectivamente. O pré-requisito essencial para que essa análise funcione é garantir que a amostra alcance a saturação magnética durante a medida da histerese. No entanto, quando o campo máximo (H_{max}) aplicado a amostra não vence o campo de anisotropia (H_k), diz-se que a medida não representa seu real comportamento e então ela é chamada de *minor loop* (laço menor) [138–140]. Isso configura um erro de medida, ocasionado geralmente pela limitação instrumental, (já que muitas vezes o H_k é muito maior que o campo magnético suprido pelo aparelho) ou preterição do experimentador, que seleciona um campo H externo inferior a H_k .

5.2.2 Minor loops (Laços menores)

Existe uma rotina experimental para evidenciar se a amostra foi realmente saturada no procedimento de medida e enfim constatar a veracidade de H_{exc} . Essa rotina consiste basicamente em efetuar medidas de histerese, após o protocolo FC, com diferentes $\pm H_{max}$ e verificar a existência de mudanças no campo coercivo (H_c). Os ensaios para constatar os *minor loops* e os outros experimentos desse tópico foram realizados no LFC - UnB (Brasília/BR) e no LRS - UPMC (Paris/FR) em um instrumento comercial PPMS - Quantum Design mod. 6000[®] equipado com magnetômetro de amostra vibrante (VSM) operando em 5 K e campos magnéticos de até $\pm 9T$.

As amostras escolhidas para esse estudo foram as nanopartículas de ferritas ultrapequenas em regimes de pó comprimido e ferrofluido diluído, preparadas como a maneira explicada no Apêndice F.2; no caso dos ferrofluidos, um volume de 30 μL ($\Phi \approx 0,5\%$) é colocado dentro de um porta-amostras especial, que depois é selado e para o caso da

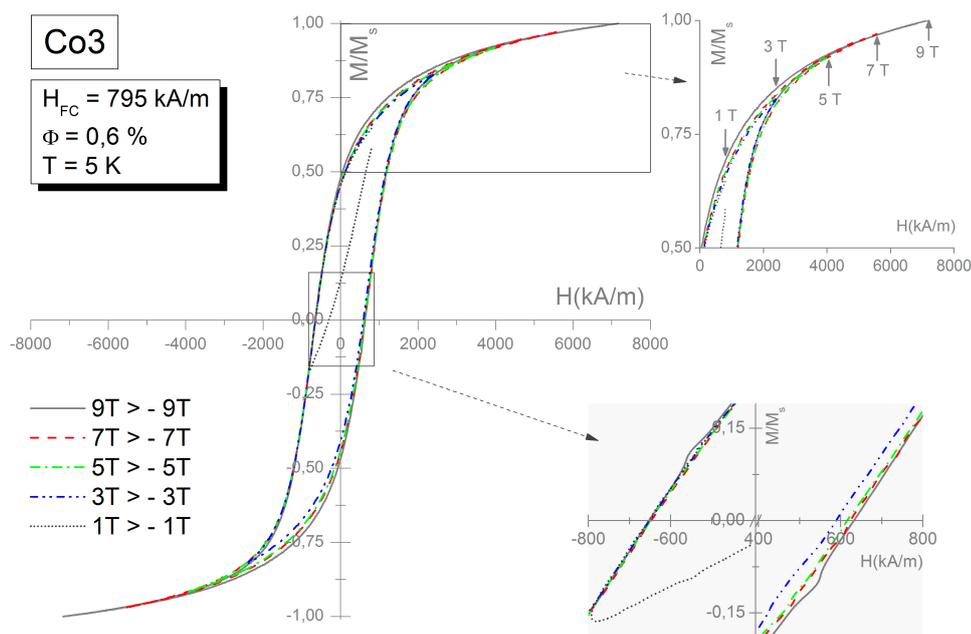


Figura 5.5: A figura apresenta o resultado da rotina de verificação da saturação magnética efetiva de um dos sistemas estudados. A amostra é submetida ao field cooling e então o laço de histerese é medido em uma janela de campos magnéticos. O inset superior mostra uma imagem aumentada da região de saturação, onde as setas representam os H_{max} utilizados nas medidas e o inset abaixo apresenta uma imagem aumentada da região do campo coercivo, com uma quebra da escala. Imagem colorida na versão digital desse arquivo.

amostra em pó, ele é depositado no porta-amostras, comprimido e selado, com a finalidade de não absorver umidade.

Antes de analisar os resultados sobre as amostras cabe lembrar alguns procedimentos experimentais adotados. As amostras (pó e FF) foram congelados à 250 K (temperatura abaixo do congelamento do solvente e longe o suficiente do T_B) sem campo magnético externo, com a finalidade de evitar qualquer texturização magnética inicial na amostra. Em outras palavras assegura que as nanopartículas estão mecanicamente rígidas em suas posições, conservando a mesma organização espacial inicial e a conseqüente aleatoriedade dos eixos de fácil magnetização, em todas as medidas realizadas. Logo após esse passo, um campo H_{FC} é aplicado enquanto a temperatura é decrescida de 250K até 5K e quando a temperatura está estabilizada, as histereses magnéticas são medidas. As medidas foram feitas sucessivamente e isso implica que as amostras foram aquecidas e logo após uma rotina de desmagnetização foi executada em 250 K, como mostrado anteriormente na fig.F.4, pag. 231.

A figura 5.5 apresenta a rotina de verificação de *minor loops* para a amostra Co3 em *field cooling*. A rotina envolve cinco combinações de histerese, desde o H_{max} suprido pelo aparelho (9 T > -9T) até um valor mais baixo (1 T > -1 T), simulando uma situação forçada em que o campo máximo não supera o H_k . Observando a figura principal (a esquerda), nota-se claramente a não saturação magnética da amostra, porém esse efeito

é uma característica determinada pela camada de *canted spins* que não satura magneticamente nem mesmo sob campos intensos ($H \geq 50\text{T}$), assunto abordado na capítulo anterior. Logo, o campo de anisotropia (H_k) que deve ser superado para alcançar a saturação magnética, diz respeito a anisotropia do núcleo e dos momentos interfaciais entre o *core* ordenado e o *shell* desordenado.

Comparando os resultados das rotinas aplicadas a amostra Co3, nota-se que as histereses com diferentes valores de H_{max} possuem comportamento similar até um valor de $H_{max} \approx 3\text{ T}$. O sistema pode ser considerado efetivamente saturado, se os ramos ascendente e descendente do laço de histerese coincidirem em campos maiores que H_k . Essa característica é confirmada na pequena figura inserida acima da fig. 5.5, que apresenta a região de saturação magnética, sendo que as setas representam os campos magnéticos máximos utilizados em cada laço de histerese. Contudo, no caso extremo em que o $H_{max} \ll H_k$ ($1\text{ T} > -1\text{ T}$) o processo de medida torna-se insatisfatório ao ponto de o laço de histerese não fechar.

Esse tema foi muito estudado em meados dos anos 90, principalmente por Kodama & Berkowitz [141, 142], que discutiram os motivos da não saturação magnética de nanopartículas de NiFe_2O_4 , mesmo sob campos intensos ($H \geq 20\text{ T}$) e as implicações ocasionadas por isso. Esse efeito contrariava as predições teóricas da época e a explicação encontrada, foi dada em termos do surgimento de uma anisotropia de superfície por parte de *spins* desorientados, que impedem a saturação magnética, culminando no não fechamento do laço de histerese, explicitando o paralelo com tema abordado acima. Os autores encontraram um fenômeno semelhante a EB, porém como a histerese não era fechada, eles sabiam que esse efeito era provido por um *minor loop* e prudentemente chamaram-no de H_{shift} .

Sabe-se que a não saturação magnética do sistema rende uma mudança nos valores das magnetizações de remanência (M_r), podendo ser interpretado como um deslocamento vertical da curva (*vertical shift*) e ao mesmo tempo, esse efeito gera um deslocamento horizontal para campos H positivos⁴ (os dois H_c são deslocados para os quadrantes de H positivo da curva) que grosseiramente pode ser interpretado como *exchange bias*, visualizado na figura inserida abaixo da figura 5.5.

Essas histereses oriundas da rotina de *minor loops* foram submetidas a análise que quantifica o *campo de bias*, dada pela equação (5.5). Com relação a isso, para não fazer confusão entre as grandezas, esse H_{exc} “falso” será chamado de H_{shift} . A figura 5.6 apresenta esses valores de $H_{shift} \times H_{max}$, oriundos da rotina de verificação de *minor loops* para as duas amostras de ferritas ultrapequenas.

Nos gráficos das duas amostras observa-se que os valores de H_{shift} decaem assintoticamente a um valor proporcional a H_{exc} , ao passo que H_{max} aumenta. A partir do ponto em que o H_{shift} torna-se constante, ele transforma-se em H_{exc} , i.e, reflete o verdadeiro *campo de bias*, que não varia com o campo H_{max} externo. Por outro lado, o *platô* em alto

4. a referência positivo ou negativo ao campo magnético é unicamente para determinar um referencial

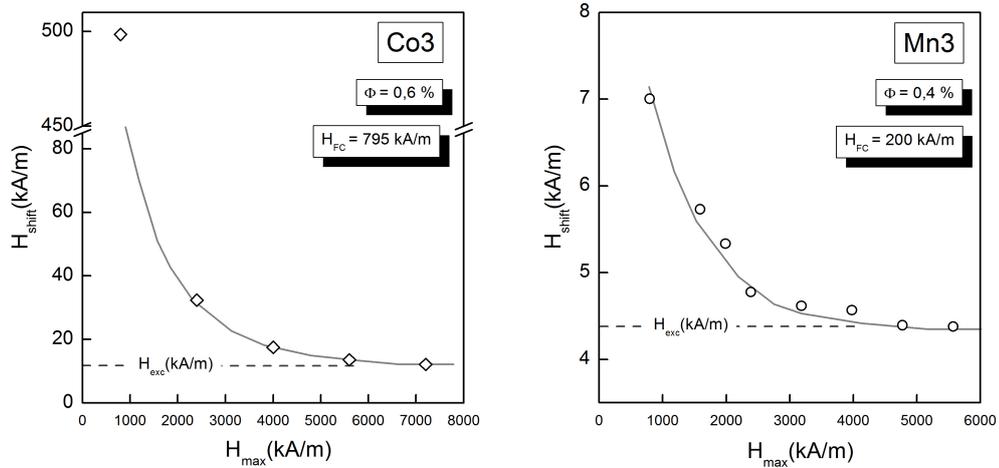


Figura 5.6: Os gráficos apresentam o resultado das rotinas de minor loops para as amostras Co3 e Mn3. Eles mostram que os campos H_{max} utilizados nas medidas foram suficientes para saturar magneticamente as amostras. As linhas sólidas são guias para observação.

campo indica a região onde o campo magnético aplicado supera o campo de anisotropia (H_k) e isso significa que a intensidade máxima de campo magnético externo ($H_{\text{max}} \approx \pm 7200$ kA/m) utilizado nas medidas alcança valores muito maiores que esse, eliminando qualquer desconfiança a cerca desse efeito indesejado.

5.2.3 Resultados e Discussão

A figura 5.7 mostra como exemplo de comportamento magnético em baixa temperatura, uma histerese ZFC da amostra Co3 em regime diluído. Ela apresenta todas as características de um ciclo fechado: é simétrica e tem remanências e campos coercivos iguais. As mesmas características são encontradas nas curvas FC do estudo; como exemplo a figura 5.7(b) mostra em detalhe a região de alto campo de uma curva FC ($H_{\text{FC}} = 795$ kA/m) da mesma amostra. Nessa figura a seta indica o ponto onde a histerese fecha, representando a superação do campo de anisotropia H_k por parte do campo externo. A figura 5.7(c) apresenta uma comparação entre os ciclos de histerese ZFC e FC, na região central da curva (em torno de $M = 0$) apresentando o fenômeno do *exchange bias*. Esse apanhado de características citadas, indicam que o efeito é verdadeiro e com isso foi realizado um estudo sistemático sob as nanopartículas de ferritas ultrapequenas, variando o campo de *cooling* (H_{FC}).

As figuras 5.8 (a) e (b) reúnem os resultados dos conjuntos de amostras e apresentam as variações do campo de EB com o campo magnético utilizado no procedimento FC. Como pôde ser observado, as duas ferritas ultrapequenas demonstram o efeito da EB, e desse primeiro resultado, constata-se que tanto faz qual a natureza ou regime de interações da amostra, a forma da curva é a mesma, i.e, os valores crescem até um valor máximo de

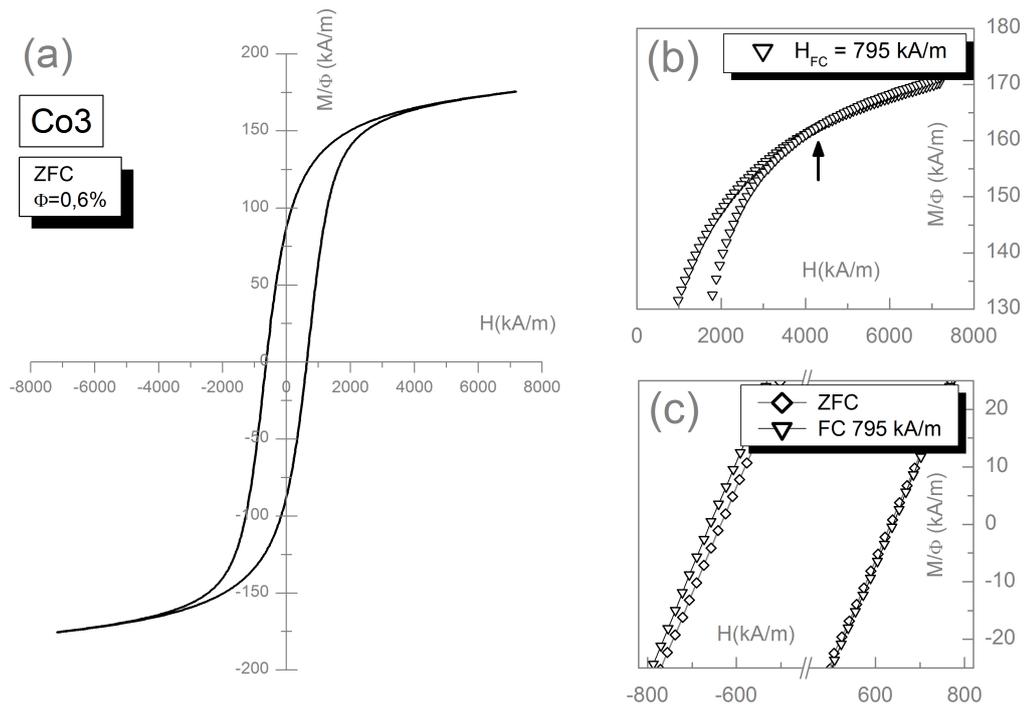


Figura 5.7: A figura (a) apresenta a histerese ZFC da amostra Co₃ em regime diluído ($\Phi = 0,6\%$). O gráficos (b) e (c) são recortes ampliados de (a) nas regiões em torno da saturação e de H_C ($M = 0$), respectivamente. A figura (b) mostra o fechamento do laço de histerese FC, indicado pela seta enquanto a na figura (c) é apresentado adicionalmente a curva FC para visualização do efeito EB.

campo de bias (H_{exc}) situado em um determinado valor de H_{FC} , (valor que será definido como H_{FC}^{max} para facilitar a discussão futura) e depois descresem.

A manifestação do efeito em regime diluído é surpreendente e indica que a fonte do EB é interna as partículas, mais precisamente na interface entre o *core* ordenado FiM e a camada SGL de *spins* desordenados composta de maguemita. Dessa conclusão é possível descrever o fenômeno refletido nas curvas. Portanto, na parte inicial da curva (que compreende a região de H_{FC} com baixa intensidade até o máximo (H_{FC}^{max})), entende-se que conforme aumenta H_{FC} os *spins* do *core* FiM alinham-se progressivamente na direção do campo de *cooling* e conseqüentemente esse *spins* acoplarão cada vez mais com a superfície desordenada através da interface FiM/SGL das nanopartículas, até alcançar o valor máximo. Por outro lado, o comportamento de H_{exc} em campos H_{FC} superiores a H_{FC}^{max} , é governado pelos *spins* da superfície, que a partir dessa intensidade acoplam com o campo de *cooling* por meio da energia Zeeman, aumentando a magnetização e conseqüentemente decrescendo H_{exc} , ocasionando um deterioramento desse acoplamento na interface.

Essa interpretação é fundamentada pela aproximação de duas evidências: a primeira diz respeito aos estudos de espectroscopia Mössbauer [115] sob campo magnético, mostrados na sec. 5. Esse estudo foi feito em nanopartículas de ferrita de Níquel do tipo

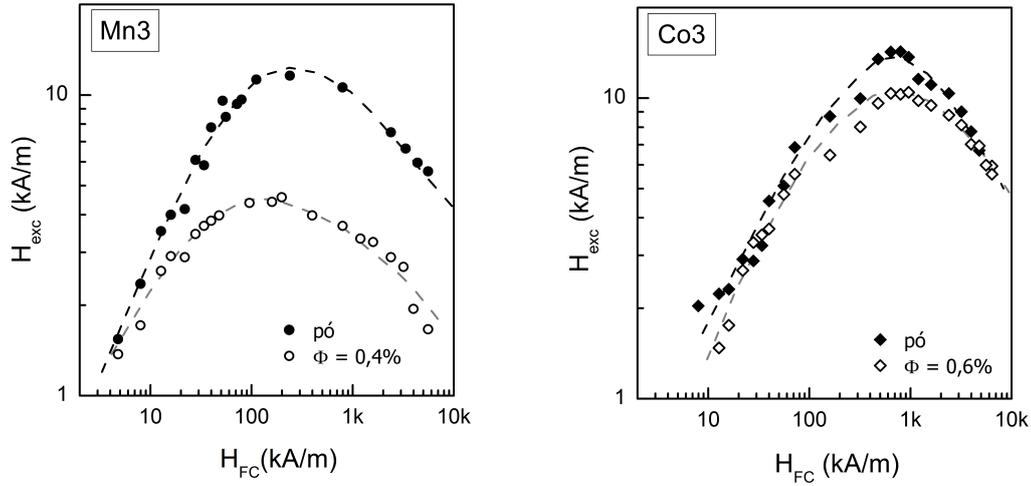
(a) $MnFe_2O_4@γ-Fe_3O_3$ ($d_{RX} = 3,1$ nm)(b) $CoFe_2O_4@γ-Fe_3O_3$ ($d_{RX} = 3,3$ nm)

Figura 5.8: Os gráficos mostram o $H_{exc} \times H_{FC}$ em 5 K para as amostras Mn3 (a) e Co3 (b) em pó (●, ◆) e ferrofluido diluído $\Phi \approx 0,5$ % (○, ◇), respectivamente.

core-shell similares as estudadas nessa tese, e os resultados indicaram um alinhamento progressivo dos *spins* da superfície ao longo da direção de magnetização espontânea do núcleo ordenado. O decréscimo do ângulo médio dos *canted spins* superficiais sob ação do campo magnético externo pode estar relacionado com a diminuição do acoplamento de troca observado nas figuras 5.8 (a) e (b). Portanto o *campo de exchange* deve ser menor para valores maiores de H_{FC} , já que após esse processo existirá um número menor de *spins* acoplados na interface. A segunda é que os resultados de variação de $H_{exc} \times H_{FC}$ obtidos nesse estudo (fig.5.8) são similares aos observados por del Bianco *et al* [126] em nanopartículas de Fe embutidas em uma matriz de óxido de Ferro. Nesse caso os autores associaram o H_{FC}^{max} a um limiar que divide os comportamentos, chamado por eles de *depinning threshold*, onde nessa região da curva é deflagrado um processo de desaprisionamento dos *spins* que estavam acoplados via interação de troca. Em outras palavras, é nessa região da curva que a energia Zeeman supera essas interações na interface, redirecionando esses *spins* com o campo de *cooling*.

É possível que esse processo de *depinning threshold* seja mediado por uma energia especial chamada de *anisotropia rodável* [143]. Os momentos magnéticos que possuem essa anisotropia não tem uma direção definida no espaço e dessa forma podem ter sua direção selecionada pela aplicação de um campo magnético suficientemente forte ou pelo momento magnético do material FiM durante o processo de magnetização. As medidas estáticas como as realizadas nessa tese, não conseguem perceber os momentos rodáveis, pois a interação de exchange mascara-os e dessa forma essa energia só pode ser determinada por métodos dinâmicos, como por exemplo a ressonância ferromagnética (FMR) [144, 145], visto que é uma medida perturbativa.

Os resultados da figura 5.8 (a) e (b) também ilustram como a natureza do *core* é capaz de modificar o aprisionamento dos *spins* na interface FiM/SGL. Para os dois tipos de nanopartículas, seja em qual for o regime de interação, elas apresentam seu máximo de H_{exc} em um mesmo valor de H_{FC}^{max} . Esses valores particulares de H_{FC}^{max} são diferentes para os dois tipos de amostras, representando aproximadamente 200 kA/m para Mn3 e 600 kA/m para Co3. Esses valores de H_k são coerentes com os encontrados via curvas de primeira magnetização, apresentadas na tabela 4.5, página 108. Disso é observado que o $H_{FC}^{max} \approx H_k/2$, provado para as duas amostras e comprova o papel dos campos de anisotropia nesse fenômeno.

Em regime de pó compactado, ambas amostras alcançam os maiores valores como, 11,6 kA/m para Mn3 e 14,2 kA/m para Co3. Os valores de H_{exc} medidos para os pós dependem principalmente da compressão e isso expressa que o contato direto entre as partículas tem uma importante influência, induzindo um comportamento coletivo. Esse comportamento é mediado por uma interação de *exchange* entre as cascas multiconectadas, atuando como uma matriz a qual os núcleos FiM estão embutidos. Esses valores medidos de EB são comparados a valores de trabalhos que utilizam rotinas diferentes de síntese para obtenção de nanopartículas [128, 146].

Nos dois tipos de nanopartículas *core-shell* investigadas, o H_{FC}^{max} tem valores diferentes, expressando que o aprisionamento na interface é diferente nesses casos e o campo de anisotropia aparece como um mediador da interação na superfície. É possível estimar o grau de aprisionamento dos *spins* na superfície através do parâmetro p , dado pela equação:

$$p = \frac{K_s d}{A_{exc}}, \quad (5.6)$$

onde K_s é a anisotropia de superfície, d é o diâmetro médio e A_{exc} reflete a dureza da ligação de *exchange* (*exchange stiffness*) e é dada por JS^2/a , sendo J a constante de troca, S o *spin* e a o parâmetro de malha. Considerando a amostra Mn3, usou-se para o cálculo dessa estimativa, $K_s = 3,3 \times 10^{-5}$ J/m² (obtido por FMR [27]), $d \approx 3$ nm e $A_{exc} \sim 10^{-11}$ J/m [118], de onde obtêm-se $p_{Mn} \sim 10^{-2}$. Para o caso das nanopartículas de ferrita de Co não existe um valor de K_s determinado experimentalmente, mas assumindo que tanto a anisotropia efetiva quanto o campo H_k , encontrados por diversos métodos e apresentados durante o texto da tese, indicaram que seu valor é aproximadamente três vezes maior que da amostra Mn3. Logo, considerando esse argumento tem-se $p_{Co} \sim 3 \times 10^{-2}$. Para os dois casos, a condição de que $p \leq 1$ é cumprida, significando que o sistema tem um limite de aprisionamento fraco [106].

Analisando melhor os valores do *campo de bias*, no caso do regime de nanopartículas independentes a amostra Mn3 tem $H_{exc} \approx 4,5$ kA/m, enquanto a Co3 alcança 10,4 kA/m. Note que o máximo de H_{exc} é duas vezes maior para as amostras com núcleo de ferrita de Cobalto e que a pequena diferença na fração volumétrica (Φ) não explica a diferença

nos valores pelos efeitos de interação interpartículas. Esse resultado indica que os *spins* da camada SGL alinham-se mais fácil quando o núcleo é composto de CoFe_2O_4 , que é coerente com o valor maior do parâmetro p . Portanto, o aprisionamento dos *spins* da superfície na interface depende da dureza magnética do core. Um aprimoramento análogo da anisotropia de *exchange* foi observada em nanopartículas fabricadas pelo método de moagem *ball-milled*, com núcleo magneticamente duro e recobertas por um material AFM [147].

Seguindo as características apontadas, tal comportamento pode ser atribuído ao contraste de anisotropia entre o *core* e o *shell*, aliado a rugosidade interfacial FiM/SGL. Para um dado núcleo de ferrita, a rugosidade da interface será a mesma, tanto no pó quanto na sua correspondente dispersão diluída. Todavia, um acréscimo de H_{exc} é notado, principalmente devido a interação de troca interpartículas. Essa diferença é bem observada pela área entre as curvas de solução diluída e pó compactado, que reflete uma diferença menor entre curva para nanopartículas com núcleo de ferrita de cobalto que para as compostas por núcleo de MnFe_2O_4 . Outra influência da dureza magnética do núcleo das ferritas é o que faz H_{exc} menos sensível a interações de *exchange* interpartículas, fazendo a camada superficial menos desordenada para Co que para o Mn ($p_{\text{Co}} > p_{\text{Mn}}$).

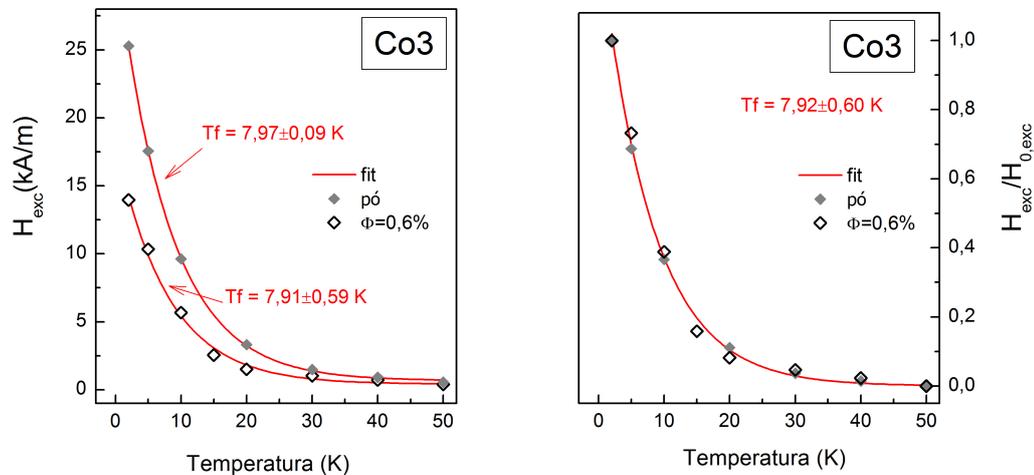


Figura 5.9: As duas figuras mostram a dependência de H_{exc} em função da temperatura. Na figura (a) tem-se as curvas para pó compactado (\blacklozenge) e ferrofluido diluído (\diamond) da amostra Co_3 , onde nota-se que as duas curvas possuem o mesmo T_f . O gráfico (b) apresenta as mesmas curvas, porém normalizadas ($H_{exc}/H_{0,exc}$), com a finalidade de destacar essa característica. As linhas sólidas são os melhores ajustes da equação (5.7) aos dados.

Entre os vários processos *field cooling* realizados no estudo, o campo H_{FC} que define H_{FC}^{max} além de corresponder ao limite de desaprisionamento, equivale também ao campo de *cooling* que dá o melhor acoplamento entre os perfis multivale de energia do núcleo e da camada SGL do *shell* através da interação de troca. Entende-se que a temperatura a qual os laços são medidos, determina uma configuração energética entre as múltiplas possíveis

na camada SGL que em outras palavras será responsável pelo acoplamento interfacial. Quando o campo de *cooling* é feito no sentido de temperaturas mais baixas, a degenerescência de energia dos *spins* é diminuída e então o aprisionamento entre o *core* FiM e a superfície desordenada aumenta. Para entender o papel da temperatura na EB, medidas de histerese foram realizadas após o processo de *field cooling* em diferentes temperaturas finais, no campo H_{FC}^{max} . A fig.5.9 mostra a dependência de H_{exc} a temperatura, para as nanopartículas de ferrita de cobalto em dispersões congelada e pó. Um decaimento monótono é observado em ambos os casos, e são bem ajustados com um decaimento exponencial da seguinte forma:

$$H_{exc} = H_{0,exc} \exp \left[-\frac{T}{T_f} \right], \quad (5.7)$$

onde T é a temperatura em Kelvin e T_f é uma temperatura característica de congelamento. A primeira característica perceptível é o total desaparecimento de H_{exc} acima de $T \approx 40$ K em ambas as séries de medidas, concordando com o T_B encontrado via análise pelo campo coercivo. A segunda característica importante é que a temperatura de congelamento é $T_f \approx 7,9 \pm 0,6$ K é a mesma para ambas séries de medidas, mostrado na fig.5.9. Essas duas características confirmam que o *exchange bias* em pós e dispersões congeladas encontram sua origem no mesmo processo físico, ou seja, as interações de *exchange* na interface entre o *core* e a superfície desordenada. Os resultados em temperatura estão em conformidade com os apresentados na fig.5.8, onde as amplitudes de H_{exc} são maiores nos pós que nas dispersões em toda a variação de temperatura, confirmando a diferença entre os processos de interação inter e extrapartículas.

Parte III

Propiedades Termodifusivas

Introdução

A termodifusão é um fenômeno de não equilíbrio que pode ser encontrado em sistemas multi-componentes e se caracteriza pela indução de um fluxo de massa (J_m) por um gradiente de temperatura (∇T). Esse efeito foi observado pela primeira vez por C. Ludwig [148] em 1856, quando estudava os efeitos de difusão em uma solução de sulfato de sódio e água. Ele observou que quando um gradiente de temperatura é imposto ao sistema, a concentração de sal aumenta do lado de mais baixa temperatura. Anos mais tarde, estudos sistemáticos e consequente modelização foram feitos por C. Soret [149].

Esse caso fenomenológico é similar a sedimentação de partículas em um líquido; se essas não forem pequenas o suficiente para se manterem sob ação do movimento Browniano, o campo gravitacional \mathbf{G} atua como um agente externo, que conduz o material para uma região de menor energia. Em contrapartida, internamente ao sistema ocorre um processo no sentido reverso, onde a concentração não homogênea induz a difusão das partículas, de uma região mais concentrada para uma diluída (lei de Fick), configurando um balanço entre forças e gerando um gradiente de concentração ($\nabla \Phi$), fruto de um equilíbrio termodinâmico metaestável.

Essa difusão pode ser forçada por outros agentes externos, como o campo elétrico \mathbf{E} (efeito chamado de *Eletroforese*) ou a temperatura (*Termoforese*). Nesse trabalho deu-se ênfase ao estudo da termoforese (também chamado de Efeito Ludwig-Soret), onde a maior diferença para o exemplo da sedimentação citado acima, está no mecanismo de indução do movimento forético. Nesse caso, o gradiente de temperatura (∇T) atua principalmente nas interações interfaciais partícula-solvente.

Diversas técnicas experimentais têm sido usadas para o estudo desses efeitos, como por exemplo as técnicas *z-scan* [150], colunas termogravitacionais [151], espalhamento Rayleigh forçado (FRS) [152] ou ainda por simples dosagens químicas. Em geral essas medidas quantificam a separação dos componentes na solução; à essa quantidade chama-se *coeficiente Ludwig - Soret* (S_T). Uma grande magnitude desse coeficiente indica forte separação dos componentes da mistura, enquanto o sinal de S_T denota o sentido da migração das nanopartículas; o sinal positivo ($S_T > 0$) indica que a concentração de nanopartículas tende a temperaturas frias (termofóbicas) enquanto o sinal negativo ($S_T < 0$), indica que a migração ocorre de regiões frias para regiões onde a temperatura é mais quente (termofílicas).

Nesse trabalho, utilizamos uma variação da técnica experimental FRS, cuja principal vantagem é a possibilidade de medir o coeficiente Soret *in situ*, sem qualquer interferência externa no sistema. Essa técnica consiste basicamente na impressão ótica de um padrão de franjas sobre a amostra líquida [153], onde a diferença de temperatura entre as franjas claras e escuras, promove um gradiente de temperatura modulado, induzindo assim o fluxo de partículas. Ao mesmo tempo, a temperatura modifica os índices de refração induzindo uma rede de difração e dessa forma, possibilitando a medida do coeficiente Soret, pela difração de um laser auxiliar.

Para apresentar os resultados provenientes desse tema, será tomada a seguinte sequência: primeiro será apresentado a fenomenologia do efeito e as principais características das amostras que influenciam no efeito, a aproximação teórica utilizada para discutir os dados obtidos, o sistema experimental utilizado para medir o coeficiente S_T e a difusão de massa D_m e os resultados obtidos.

Capítulo 6

Efeito termodifusivo em coloides

6.1 Fenomenologia

O deslocamento das partículas de um coloide sob um gradiente de temperatura, efeito conhecido como termodifusão, é uma classe especial de movimento que acontece principalmente devido as interações que ocorrem na interface partícula-solvente [154].

Nas dispersões coloidais estabilizadas eletrostaticamente, como as estudadas nessa tese, essa interação soluto-solvente é mediada por uma fina camada composta de íons e contra-íons (chamada de *dupla camada elétrica* - EDL, já abordada na sec. 1.2) que recobre as partículas e contribui diretamente para estabilidade coloidal, sendo sua espessura chamada de *comprimento de Debye* (κ^{-1}), geralmente muito menor que o raio da partícula.

Na ausência de campos externos quaisquer a dupla camada elétrica mantém uma distribuição uniforme de contra-íons, com a finalidade de assegurar a neutralidade da carga elétrica na região interfacial. Em consequência disso, surge um acúmulo de íons nessa região interfacial (maior que no seio da solução), o que acarreta em um excesso de pressão no interior da região da EDL. Cada íon permanece em um equilíbrio termodinâmico, mediado pela relação de Poisson-Boltzmann, dependente da temperatura local em cada ponto.

Tendo em mente uma nanopartícula circundada pelos íons que formam a dupla camada elétrica, quando a temperatura não uniforme atua sobre esse sistema, a desordem térmica será maior no lado quente, induzindo uma migração dos íons dentro da camada EDL no sentido do lado frio. O fluxo de íons modificará o perfil da densidade superficial de cargas, que conseqüentemente provocará uma quebra de sua simetria [155]. Essa migração gera uma variação da pressão no interior da camada EDL, sendo maior na região fria. Como resultado, surge um escoamento do solvente da região de alta pressão para de baixa, i.e, da região de baixa temperatura para de alta. Logo, para compensar a velocidade do fluido, que acontece na região externa a camada EDL, a partícula move-se na direção oposta ao

fluxo do fluido, no sentido do lado frio [156, 157].

Macroscopicamente, esse fluxo de massa (J_m) na presença de um gradiente térmico pode ser representado pela equação fenomenológica [158]:

$$J_m = J_D + J_{TD} = -D_m \nabla \Phi - \Phi D_T \nabla T \quad (6.1)$$

onde J_D é originada pela difusão osmótica (lei de Fick), sendo D_m o coeficiente de difusão coletivo de massa, e o segundo termo J_{TD} ligado a termodifusão, onde D_T é a quantidade fenomenológica chamada de coeficiente de difusão térmica¹.

Enquanto o sistema está sob a influência de ∇T , esse fluxo de massa ocorre até alcançar uma situação de novo equilíbrio termodinâmico ($J_m = 0$), chamado de *estado estacionário*. Nesse ponto, define-se o coeficiente Ludwig-Soret como a razão $S_T \equiv D_T/D_m$ e de posse dessa é possível reescrever a eq.(6.1) explicitamente em termos de S_T e D_m como²:

$$J_m = -D_m (\nabla \Phi + \Phi S_T \nabla T). \quad (6.2)$$

Observa-se dessa equação que o fluxo de partículas depende basicamente de duas grandezas: o coeficiente de difusão D_m , que para uma partícula em movimento Browniano pode ser descrito pela equação de Einstein-Stokes:

$$D_m = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_h}, \quad (6.3)$$

sendo η a viscosidade do solvente e r_h o raio hidrodinâmico; e o coeficiente Soret, cuja magnitude indica o grau de separação dos componentes da mistura. Os experimentos têm mostrado que existem dois tipos de fenômenos envolvendo o coeficiente S_T caracterizados pelo seu sinal e indicam que a amostra pode ter comportamento termofílico ($S_T < 0$), descrevendo movimento do soluto na direção quente, ou termofóbico ($S_T > 0$) movimentando-se na direção fria.

Contudo, o mecanismo sugerido por Dejarguin (descrito acima), baseado no movimento dos íons na camada EDL, não explica o comportamento termofílico nos coloides. Por esse motivo, diversos mecanismos têm sido propostos para explicar esse efeito, como a entropia de hidratação [160], a entropia da blindagem iônica [161, 162] ou ainda a termoeletricidade dos íons livres (efeito Seebeck) [163, 164].

A evolução dos métodos de medida somado ao estudo de inúmeros sistemas, têm reunido informações a cerca dos principais parâmetros que influenciam no coeficiente S_T . A figura 6.1 apresenta um resumo dessas contribuições, principalmente para sistemas de

1. também chamado na literatura como mobilidade termoforética

2. geralmente assume-se essa equação quando a concentração de soluto é baixa. Quando a amostra é concentrada, é apropriado usar unidades adimensionais de concentração, o que redefine o fluxo de massa como, $J_m = -D_m \nabla \Phi - \Phi(1 - \Phi) D_T \nabla T$. Assim a equação torna-se simétrica em composição de partículas e solvente [159]

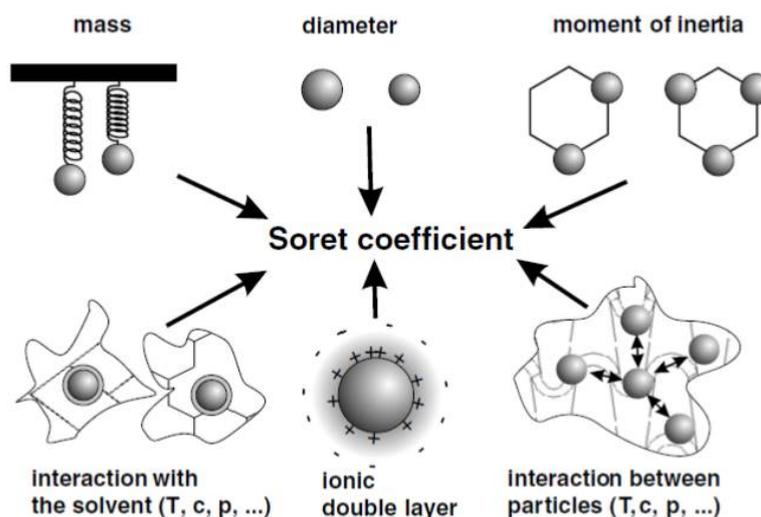


Figura 6.1: O quadro ilustrativo mostra as principais parâmetros que influenciam no coeficiente Soret. Figura extraída da ref. [154].

moléculas, polímeros e partículas. Na parte superior da figura observa-se as contribuições de ordem mecânica como a massa, o tamanho e o momento de inércia. As outras três contribuições são originadas por interações interpartículas ou partícula-solvente, onde as grandezas termodinâmicas surgem como fundamentais. Embora essas contribuições apareçam separadas na figura, sabe-se que elas interferem umas nas outras e em certos casos podem ser consideradas aditivas.

Nesse trabalho além de investigar-se as potencialidades das amostras de ferritas mistas, interessa estudar as interações interpartículas, focando no comportamento coletivo por meio da concentração (Φ) e sua conseqüente compressão osmótica (χ).

Conceitualmente os regimes diluídos e concentrados levam a estudos diferenciados do ponto de vista das interações. No caso de coloides diluídos as interações químicas que acontecem entre a superfície do soluto e o solvente que o cerca, são muito importantes. Dessa forma, em sistemas de partículas carregadas além das propriedades termodinâmicas (temperatura, pressão e concentração volumétrica), a força iônica e a valência dos íons contidos na solução também são importantes. Logo, com o aumento da concentração (tanto do soluto quanto dos íons da solução), as interações precisam ser levadas em conta, mas em contrapartida poucos cientistas têm se interessado por isso [159, 164, 165], visto que os modelos utilizados levam em conta sistemas de partículas únicas.

Sabe-se da literatura que a mobilidade forética (D_T) em sistemas coloidais tem forte dependência a fração volumétrica Φ e a força iônica [166]. Além disso, ela pode culminar na mudança de sinal, quando variada a temperatura ou a salinidade; esse fenômeno já foi observado em diversos sistemas, como: partículas de poliestireno [167], micelas [158], DNA [162], entre outros.

No âmbito da termodifusão em coloides magnéticos, ambos grupos de pesquisa (LFC-

BR e PHENIX-FR) têm dado contribuições importantes para essa área, tanto na parte experimental quanto na parte teórica. Dentre essas, destacam-se trabalhos cujos objetivos foram: desenvolvimento de aparatos experimentais [153], a investigação do sinal Soret para coloides estabilizados eletrostaticamente e via surfactante [168], o estudo sobre a influência da fração volumétrica e a força iônica [169]. Recentemente foi estudado a termoforese em nanopartículas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ com diâmetros entre 3 e 13 nm, através da técnica *z-scan* [170]. Nesse trabalho foi observado um aumento do coeficiente Soret com o aumento do diâmetro das partículas e do conseqüente acréscimo da espessura da dupla camada elétrica. Neste foi sugerido que o mecanismo para o movimento termoforético provém da ionização ou dissociação de íons na superfície, ocasionado pela temperatura.

Embora muitos estudos tenham se dedicado a desvendar a origem do fenômeno, nessa tese o estudo se restringiu a analisar os efeitos de interação interpartículas por meio da variação da fração volumétrica (Φ) em força iônica aproximadamente constante. Para isso utilizou-se como técnica experimental o Espalhamento Rayleigh Forçado (FRS³), que será descrita detalhadamente adiante. Esse sistema experimental foi escolhido por ter como vantagens principais: a utilização de filmes finos de amostras ($\sim 100 \mu\text{m}$) para medida (que excluem efeitos de convecção) e a possibilidade de medir os coeficientes S_T e D_m (*in situ*) com a possibilidade de variar o vetor de espalhamento q .

6.2 Aproximação teórica

A abordagem teórica escolhida está focada principalmente no estudo das interações interpartículas por meio da variação da pressão osmótica (Π). Então, considerando que nas dispersões estudadas existe um número n de nanopartículas por unidade de volume, cada partícula está submetida a uma força efetiva \mathbf{F}/n local, proveniente do gradiente de concentração, que conseqüentemente rende um gradiente de pressão osmótica ($\nabla\Pi$), e de uma força imposta pelo gradiente térmico (\mathbf{f}_{th}). Essa força térmica efetiva é proporcional ao gradiente de temperatura ∇T , resultado da interação com os íons e as moléculas de água que estão em torno das partículas, dada por:

$$\mathbf{f}_{th} = k_B T S_{T,0} \nabla T, \quad (6.4)$$

onde $S_{T,0}$ é o coeficiente Soret em diluição infinita, isto é, o coeficiente S_T de uma única partícula ($n \rightarrow 0$). Logo, a força por unidade de volume é quantificada como:

$$\mathbf{F} = \nabla\Pi + n\mathbf{f}_{th} = \nabla\Pi + nk_B T S_{T,0} \nabla T. \quad (6.5)$$

Todavia deve ser considerada a existência de uma fricção viscosa (ζ) entre as partículas

3. sigla do inglês - *Forced Rayleigh Scattering*

e o fluido, e assim o fluxo de massa por unidade de volume, em um referencial onde o solvente permanece estático pode ser escrita como:

$$\mathbf{J}_m = -\frac{\mathbf{F}}{\zeta} = -\frac{1}{\zeta} \left[\frac{\partial \Pi}{\partial n} \nabla n + \left(\frac{\partial \Pi}{\partial T} + nk_B T S_{T,0} \right) \nabla T \right] \quad (6.6)$$

recombinando a equação em termos de ∇n e ∇T , encontra-se a equação,

$$\mathbf{J}_m = -D_m \nabla n - n D_T \nabla T = -D_m (\nabla n + n S_T \nabla T) \quad (6.7)$$

que é a mesma expressão apresentada na eq.(6.1), onde D_T é a mobilidade termoforética, D_m é o coeficiente de difusão de massa translacional das nanopartículas e S_T é o coeficiente Ludwig-Soret.

Introduzindo a fração volumétrica das partículas $\Phi = nV_{NP}$, sendo V_{NP} o volume das partículas, a compressibilidade osmótica das nanopartículas no sistema, pode ser definida como:

$$\chi = k_B T \left(\frac{\partial(\Pi V_{NP})}{\partial \Phi} \right)^{-1}, \quad (6.8)$$

logo os coeficientes D_T , D_m e S_T podem ser reescritas em termos de χ , como [159,161,169]:

$$D_m = \frac{(1-\Phi) k_B T}{\zeta} \frac{1}{\chi} = \frac{(1-\Phi)}{\zeta} \frac{\partial \Pi V}{\partial \Phi}, \quad (6.9)$$

$$S_T = \chi \left[\frac{1}{\Phi k_B T} \frac{\partial \Pi V}{\partial T} + S_{T,0} \right] \quad (6.10)$$

$$D_T = k_B T \frac{(1-\Phi)}{\zeta} \left[\frac{1}{\Phi k_B T} \frac{\partial \Pi V}{\partial T} + S_{T,0} \right] \quad (6.11)$$

Essas expressões descrevem os coeficientes para um gás perfeito de partículas, contudo sabe-se que os sistemas têm um nível maior de complexidade. Como citado anteriormente as nanopartículas tem uma camada superficial de cargas que produz uma forte repulsão eletrostática, associada a blindagem (κ^{-1}). De certa forma é necessária uma aproximação do gás ideal de partículas em um gás real, onde as interações interpartículas têm papel fundamental.

Levando em conta essa característica, utilizou-se o formalismo de Carnahan-Starling, que exprime as propriedades termodinâmicas de uma dispersão tridimensional de esferas rígidas [171], em termo de um fator de compressibilidade (Z_{CS}), dado por:

$$Z_{CS}(\Phi_{\text{eff}}) = \frac{\Pi V_{NP}}{\Phi k_B T}, \quad (6.12)$$

onde Z_{CS} é bem aproximado por,

$$Z_{CS}(\Phi_{\text{eff}}) = \frac{1 + \Phi_{\text{eff}} + \Phi_{\text{eff}}^2 - \Phi_{\text{eff}}^3}{(1 - \Phi_{\text{eff}})^3}. \quad (6.13)$$

Voltando ao sistema estudado, o diâmetro das esferas efetivas é dado por $d_{NP} + 2\kappa^{-1}$ e a fração volumétrica efetiva pode ser escrita como:

$$\Phi_{\text{eff}} = \Phi \left(1 + \frac{2\kappa^{-1}}{d_{NP}} \right)^3. \quad (6.14)$$

Aplicando o formalismo de Carnahan-Starling, descrito acima, a compressibilidade osmótica (eq.6.8) torna-se:

$$\chi_{CS} = \frac{1}{Z_{CS} \left(1 + \frac{\Phi_{\text{eff}}}{Z_{CS}} \frac{\partial Z_{CS}}{\partial \Phi_{\text{eff}}} \right)}, \quad (6.15)$$

que pode ser reescrita em função de Φ_{eff} , como:

$$\chi_{CS} = \frac{(1 - \Phi_{\text{eff}})^4}{1 + 4\Phi_{\text{eff}} + 4\Phi_{\text{eff}}^2 - 4\Phi_{\text{eff}}^3 + \Phi_{\text{eff}}^4}. \quad (6.16)$$

De posse do formalismo descrito, as equações (6.9), (6.10) e (6.11) podem ser reescritas respectivamente como:

$$D_m = \frac{(1 - \Phi)}{\zeta} \frac{k_B T}{\chi_{CS}(\Phi_{\text{eff}})}, \quad (6.17)$$

$$S_T = \chi_{CS}(\Phi_{\text{eff}}) \left[\frac{Z_{CS}(\Phi_{\text{eff}})}{T} + S_{T,0} \right] \quad (6.18)$$

$$D_T = k_B T \frac{(1 - \Phi)}{\zeta} \left[\frac{Z_{CS}(\Phi_{\text{eff}})}{T} + S_{T,0} \right] \quad (6.19)$$

Este formalismo foi empregado com sucesso em um estudo que descreve a compressibilidade χ_{CS} experimentalmente em ferrofluidos magnéticos estabilizados via adição de citrato [172].

6.3 Sistema Experimental

6.3.1 Espalhamento Rayleigh Forçado - FRS

O sistema experimental utilizado para medir a Termoforese, é uma variação da técnica de medida chamada Espalhamento Rayleigh Forçado. Esse sistema experimental é composto de vários elementos, que acabam concebendo um aparato complexo de medida. Para explicar detalhadamente esse arranjo experimental, primeiro será recorrido ao princípio

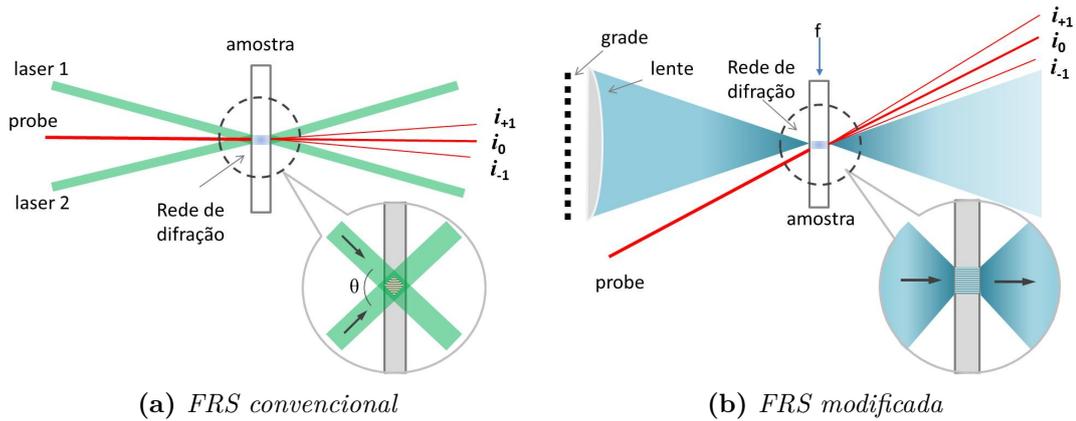


Figura 6.2: Os esquemas apresentados acima, mostram as diferenças entre os sistemas experimentais. A fig 6.2a mostra a geometria utilizada na FRS convencional, onde observa-se os dois feixes coerentes, formando um padrão de interferência dentro da amostra. Um terceiro feixe, incide sobre essa rede de difração, transmitindo os feixes difratados. A fig 6.2b mostra o sistema experimental utilizado nessa tese. Nota-se que a imagem de uma grade é projetada sobre a amostra posicionada sobre o foco f . Devido a necessidade, o probe é posicionado a 45° do referencial da amostra, incidindo na região da rede de difração e transmitindo o feixe difratado.

de funcionamento do sistema FRS convencional.

O método FRS padrão [173], utiliza dois feixes de luz coerente que incidem sobre a amostra, criando um padrão de interferência, ver fig 6.2a. Como sabe-se, o padrão de interferência conta com regiões claras e escuras, onde a consequente absorção de energia por parte do sistema, acaba induzindo uma modulação espacial de concentração. O gradiente de concentração ($\nabla\Phi$) criado entre as franjas de iluminação, acaba basicamente formando uma rede de difração composta de nanopartículas [56, 152]. Quando um feixe de luz incide sobre esse padrão espacial, acontece a difração desse, isto é, divisão do feixe em um máximo principal (i_0) e mínimos secundários ($i_{\pm 1}$).

A determinação do coeficiente S_T é feita pela sondagem da intensidade difratada ($i_{\pm 1}$). O mecanismo de sondagem depende do arranjo experimental utilizado. Alguns sistemas fazem uso de um dos feixes de interferência para a sondagem da rede de difração formada, enquanto o outro feixe é bloqueado [173]. Ainda nessa linha de experimentos existem variações; como exemplo a fig.6.2a apresenta um aparato experimental que utiliza um sistema óptico auxiliar para efetuar a medida, composto por um terceiro laser em incidência normal a rede formada [56].

Dependendo das características da amostra, a determinação de um espaçamento Λ entre as franjas facilita o procedimento experimental de determinação do coeficiente Soret. O espaçamento Λ está ligado ao vetor de espalhamento q , por:

$$q = \frac{2\pi}{\Lambda} = \frac{2\pi}{\lambda} \sin(\theta) \quad (6.20)$$

onde λ é o comprimento de onda do laser coerente utilizado e θ é o ângulo entre os dois

feixes. Os ângulos utilizados podem variar entre $1^\circ - 90^\circ$, correspondendo a espaçamentos entre franjas de aproximadamente $10 \mu\text{m} > \Lambda > 0,2 \mu\text{m}$ na rede holográfica, para um $\lambda \approx 500 \text{ nm}$.

Fundamentado nas idéias apresentadas, foi sugerido um sistema experimental mais simples e de menor custo financeiro⁴, cuja maior diferença está na substituição do mecanismo de formação da rede de difração.

A formação da rede de difração na amostra líquida, é feita agora pela projeção da imagem de uma grade, fig.6.2b. A figura 6.3 traz um esquema simplificado da disposição dos componentes do sistema experimental. Similarmente ao sistema convencional, explicado acima, esse também é composto por uma parte de formação da rede de difração e outra responsável pela sondagem do fenômeno.

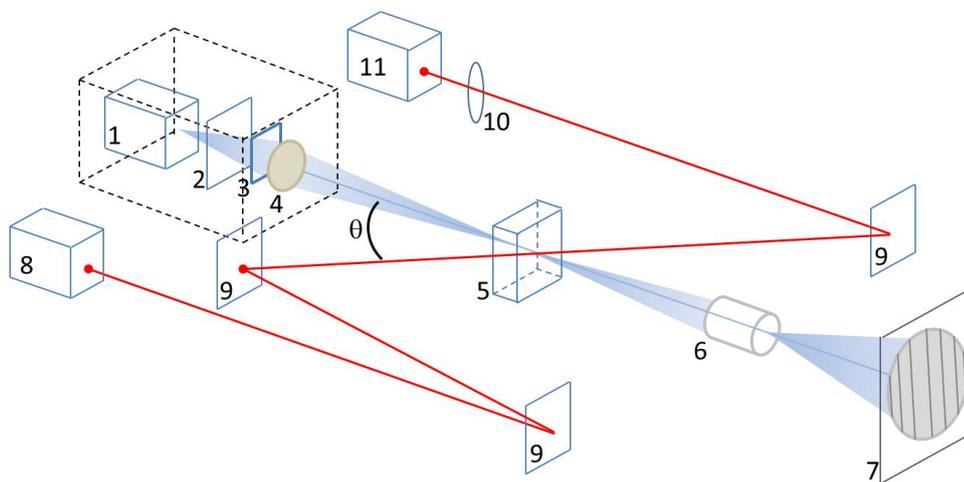


Figura 6.3: A figura mostra esquematicamente a disposição dos componentes do sistema experimental. Nela podemos ver o caminho óptico que formará a rede de difração na amostra, composto por: 1- lâmpada de vapor de mercúrio (Hg), 2- grade, 3- filtro UV, 4- shutter e lente 50 mm, 5- amostra, 6- luneta, 7- anteparo. E o caminho óptico auxiliar, responsável pela sondagem do fenômeno, composto por: 8- laser $\lambda = 632,8 \text{ nm}$, 9- espelho e 10- filtro interferencial, 11- câmara fotomultiplicadora.

O caminho óptico responsável pela formação do padrão espacial é formado por uma lâmpada de vapor de mercúrio (OSRAM - 200 W) modulada em 100 Hz que ilumina a grade (fabricada em transparência para retroprojeter); a imagem passa por um filtro UV (Schott GG475) que seleciona uma frequência de corte no λ . Esses componentes estão encerrados em uma caixa, afim de que a luminosidade não afete a medida. Dessa forma, a imagem da grade é focalizada sobre a amostra por uma lente 50 mm com foco ajustável, fig.6.2b. Uma pequena luneta, auxilia na visualização da formação da grade, através da projeção de sua imagem em um anteparo.

4. O aparato experimental de FRS convencional utilizado na UPMC, conta com um laser de estado sólido (Nd:YAG) com trem de pulsos de 80 ps e potência de 9W, além de componentes óticos como prismas, divisores de feixe, entre outros.

O caminho ótico utilizado para sondar o sistema conta com um laser de λ conhecido, guiado até à amostra por espelhos. Esse feixe de luz emerge da amostra difratado, e logo é filtrado e direcionado a uma célula fotomultiplicadora, que faz a medida de um dos feixes difratados ($i = \pm 1$). Os dados são captados por um osciloscópio e gravados em um computador. Para esse caso, a variação do vetor de onda q é feita substituindo a transparência com o desenho da grade, alcançando valores entre $3,4 - 9,8 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$.

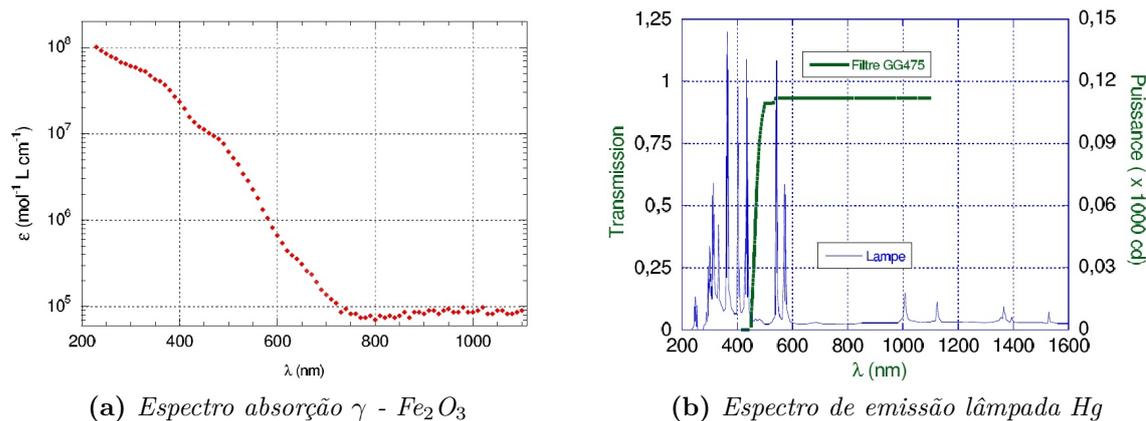


Figura 6.4: O gráfico (a) apresenta o espectro de absorção de uma amostra de ferrofluido de maguemita citratada. A figura (b) mostra o espectro de emissão da lâmpada de Hg e a largura de corte de frequências do filtro GG475. Figuras extraídas de [174].

Os comprimentos de onda utilizados nesses experimentos foram escolhidos com base em pesquisas anteriores [174]. Medidas do espectro de absorção (ϵ) em ferrofluido diluído, composto de maguemita, fig.6.4a, mostram que a absorção da radiação é até duas ordens de grandeza maior na região UV. Logo a utilização dessa região do espectro ($\lambda > 400 \text{ nm}$) para a impressão da grade no líquido terá grande eficiência. Quanto a sondagem, espera-se que o comprimento de onda do laser não interfira na medida, causando a deterioração do fenômeno, por isso, optou-se por um $\lambda \approx 600 \text{ nm}$ (Meles Griot - HeNe), que situa-se numa região de baixo ϵ .

Observando a figura 6.4b, nota-se que a ação do filtro corta as raias do mercúrio de mais baixos comprimentos de onda, que conseqüentemente são as mais intensas. A utilização desse filtro tem o intuito de evitar possíveis reações fotoquímicas, induzidas por comprimentos de onda energéticos. Com isso, a intensidade luminosa cai em torno de 45 %, mas o fundo de espectro que reside é suficiente para induzir o movimento das partículas e observar o fenômeno Soret. Esse sistema experimental, proporciona três medidas ao mesmo tempo: o sinal e a intensidade do coeficiente Soret, além da difusão de massa pela amostra. Abaixo, será discutido como são extraídos esses valores das medidas.

6.3.2 Determinação do coeficiente Soret - ST

O sistema experimental mencionado acima, funciona com base numa modulação espaço-temporal, feita pela iluminação $I(x, t)$ incidente na amostra, provinda do ramo ótico de formação da rede de difração. A figura 6.5 apresenta graficamente os perfis de $I(x, t)$. Nessa é possível ver a intensidade modulada temporalmente como uma função $I_0|\sin(\omega t)|$ (regida pela retificação da fonte elétrica da lâmpada) e a modulação espacial (formada pela projeção da imagem da grade), caracterizada por uma função degrau.

Observando a fig.6.5, constata-se pelo perfil das curvas $I(x, t)$, que as partículas situadas em regiões que compreendem as franjas claras, recebem “pulsos” de intensidade luminosa. A absorção ótica por parte dos diferentes componentes da amostra, irá criar uma matriz térmica modulada. Logo, graças ao efeito termodifusivo, as partículas irão se deslocar no gradiente de temperatura, que conseqüentemente criará uma concentração de partículas na franja clara (quente) ou na franja escura (frio), dependendo do sinal Soret da amostra.

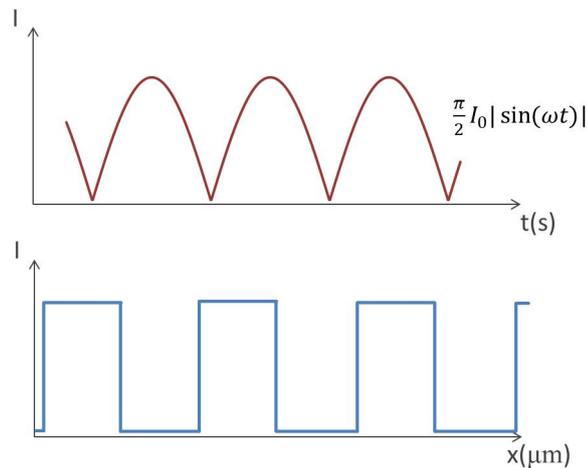


Figura 6.5: A figura apresenta esquematicamente a modulação da intensidade luminosa. A modulação temporal é regida pela modulação da fonte retificadora em 100 Hz, configurando uma função $I_0|\sin(\omega t)|$, enquanto a modulação espacial é feita pela imagem transmitida da grade.

Com o passar do tempo, a migração das partículas ocorrerá até alcançar um estado estacionário ($J_m = 0$), onde a partir desse instante é possível determinar o sinal e o coeficiente Soret da amostra. Vale a pena evidenciar que essas matrizes são criadas em tempos característicos diferentes, onde a grade térmica tem tempo característico em torno de 0,1s enquanto a matriz de concentração é formada na ordem de alguns segundos.

Como a medida do coeficiente Soret está fundamentada principalmente na diferença de índices óticos de refração (n), que acarretam na difração do feixe, as contribuições térmicas citadas acima cooperam para a variação do índice de refração ótico, da seguinte forma:

$$\delta n(t) = \frac{\partial n_{\text{eff}}}{\partial \Phi} \frac{\partial \Phi}{\partial T} \langle \delta T \rangle + \frac{\partial n_{\text{eff}}}{\partial T} \delta T(t) \quad (6.21)$$

onde os termos $\partial n_{\text{eff}}/\partial\Phi$ e $\partial n_{\text{eff}}/\partial T$ são medidos experimentalmente; estes fatores foram cuidadosamente discutidos na seção 2.3.1 e no Apêndice C. O termo $\partial\Phi/\partial T$ representa o coeficiente Soret (S_T) e o termo $\delta T(t) = \langle\delta T\rangle\pi/2|\sin(\omega t)|$ define a modulação de temperatura.

Quando o feixe de *probe* incide sobre a rede, a variação temporal da intensidade do feixe difratado de primeira ordem ($I_d(t)$) para um determinado vetor de espalhamento (q), será:

$$I_d(t) \propto E^2 \propto (\delta n(t))^2, \\ I_d(t) \propto \left(\frac{\partial n_{\text{eff}}}{\partial\Phi} \frac{\partial\Phi}{\partial T} \langle\delta T\rangle + \frac{\partial n_{\text{eff}}}{\partial T} \delta T(t) \right)^2. \quad (6.22)$$

Logo, rearranjando os termos e fazendo algumas substituições, tem-se que:

$$I_d(t) \propto \left(S_T - \frac{\pi}{2\Phi} \frac{\partial n_{\text{eff}}/\partial T}{\partial n_{\text{eff}}/\partial\Phi} |\sin(\omega t)| \right)^2. \quad (6.23)$$

Como o efeito descrito é fortemente dependente de $I(x, t)$, a eq.(6.23) é analisada por meio do termo em $|\sin(\omega t)|$. Cada vez que a intensidade luminosa é máxima ($|\sin(\omega t)| = 1$), duas redes de difração coexistem: uma térmica e uma de concentração. A intensidade difratada oriunda desse instante de tempo, será chamada de $I_{\Phi, T}$. No caso contrário, quando a intensidade é mínima ($|\sin(\omega t)| = 0$), apenas a contribuição por parte da concentração é tomada em conta, e a intensidade difratada nesse instante será chamada de I_{Φ} . Aplicando essas condições a eq.(6.23), tem-se como resultado:

$$S_T = \frac{\pi}{2\Phi} \frac{\partial n_{\text{eff}}/\partial T}{\partial n_{\text{eff}}/\partial\Phi} \frac{\sqrt{I_{\Phi}}}{\sqrt{I_{\Phi}} - \sqrt{I_{\Phi, T}}}. \quad (6.24)$$

A figura 6.6 apresenta no alto, a intensidade luminosa $I(t)$ da lâmpada *Hg* medida com um fotodiodo. Essa curva funciona como um referencial para encontrar o I_{Φ} e o $I_{\Phi, T}$. As curvas abaixo são as intensidades difratadas de duas amostras de pH ~ 2 ($S_T < 0$) e pH ~ 12 ($S_T > 0$), medidas com a câmara fotomultiplicadora.

O sinal do coeficiente Soret é extraído principalmente da forma dessas curvas. Observa-se na figura 6.6 que amostras com $S_T > 0$ tem a mesma forma do sinal de modulação luminosa, enquanto para amostras com $S_T < 0$ a concavidade é voltada para cima. Esse efeito acontece principalmente pela dependência do índice de refração as grandezas que são moduladas, Φ e T . Como já visto anteriormente, a dependência térmica da parte real do n da amostra, tem comportamento similar ao do solvente, logo a $\frac{\partial n}{\partial T} < 0$, que é um resultado evidente já que a amostra é composta de até 99,7 % de água. Quanto a variação de n em função da fração volumétrica, foi mostrado que $\frac{\partial n}{\partial\Phi} > 0$, no intervalo de temperaturas de medidas.

A fig.6.7 apresenta esquematicamente o instante em que amostra está no estado esta-

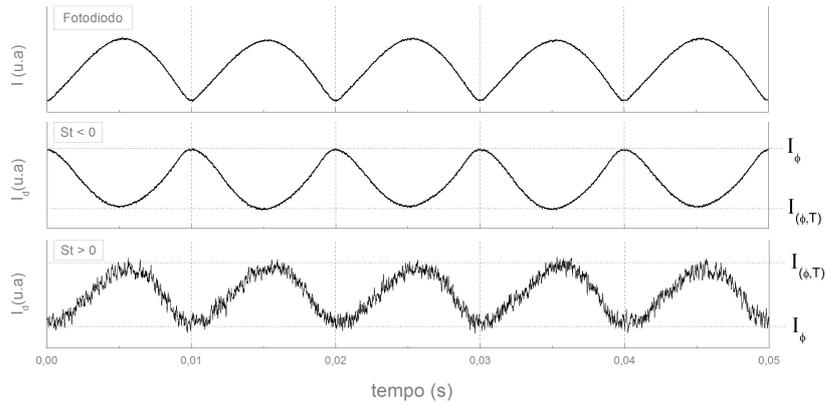


Figura 6.6: Os gráficos mostram as intensidades luminosas do experimento. No alto da figura é apresentada a intensidade $I(t)$ da lâmpada Hg, medida com um fotodiodo. Abaixo dessa, são apresentadas como exemplo medidas de amostras que possuem índice Soret $S_t > 0$ e $S_t < 0$.

cionário e tem a $I(t)$ no máximo. Se a amostra possui $S_T < 0$ (fig.6.7(a)), as redes térmica e de concentração se sobrepõe e as variações dos índices acabam se contrapondo (mesma *phase*), de forma a render um mínimo de I_d nesse instante. Quando a $I(t)$ é mínima, existe apenas a rede de concentração, produzindo I_d máxima nesse instante. Para o caso do $S_T > 0$ (fig.6.7(b)), como há migração de nanopartículas para zonas frias, a concentração ($\delta\Phi$) está nas zonas escuras e quando a iluminação é feita o $\partial n/\partial T$ da franja clara dá um contraste maior entre os índices (*phases* opostas) aumentando a difração nesse instante.

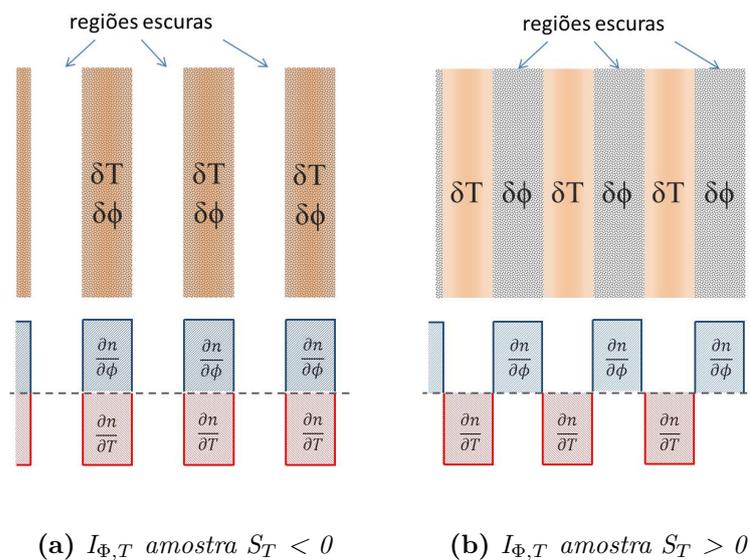


Figura 6.7: As figuras apresentam esquematicamente a coexistência das redes no instante $I(\Phi, T)$ para diferentes naturezas de amostras. Na fig.(a), amostra com $S_T < 0$, as redes térmica e de concentração coexistem na mesma região. A fig.(b) apresenta o caso em que $S_T > 0$, onde as redes se intercalam, formando um contraste entre índices de refração.

6.3.3 Determinação do coeficiente de difusão de massa - D_m

Como explicado anteriormente, quando a imagem da grade é projetada na amostra, um gradiente de temperatura modulado é imposto ao sistema. As franjas de luminosidade induzem uma variação da concentração na amostra, graças ao efeito termodifusivo, que proporciona a migração das nanopartículas para regiões de diferente temperatura, surgindo assim um fluxo de massa no interior do líquido. É possível medir quanto deslocamento de massa foi acarretado pelo efeito. Para isso, a iluminação da grade deve ser interrompida, com a ajuda de um *shutter* (obturador), e a partir desse instante em que o “motor” do efeito é desligado, faz-se a sondagem do feixe difratado pela rede, até o instante em que a concentração tende a tornar-se homogênea.

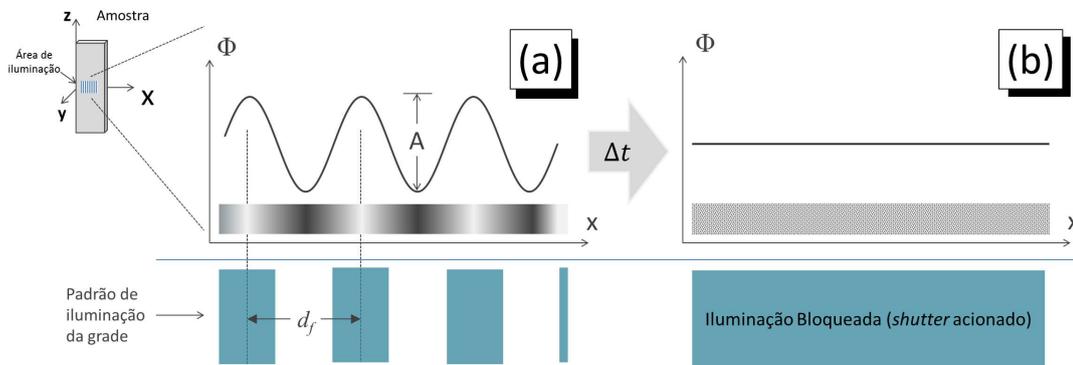


Figura 6.8: A figura mostra esquematicamente os estados inicial (a) e final (b). No instante t (a), ocorre a interrupção da imagem e após um Δt , o estado final (b) é alcançado devido a difusão das partículas pelo meio.

A figura 6.8 representa esquematicamente o estado estacionário alcançado pela imposição da luminosidade gradeada, que cria um padrão espacial de concentração, descrita pela equação:

$$\Phi(x, t) = A(t) \cos(qx), \quad (6.25)$$

onde $A(t)$ é a amplitude de concentração, dependente do tempo, e q é o vetor de espalhamento ligado ao espaçamento das franjas. A partir do momento em que a projeção da imagem sobre a amostra é interrompida, o sistema é submetido naturalmente a lei de Fick,

$$J_D(x, t) = -D_m \frac{\partial \Phi(x, t)}{\partial x}, \quad (6.26)$$

onde J_D é o fluxo de partículas e D_m é o coeficiente de difusão de massa. Como há um gradiente de concentração ($\nabla \Phi$) entre as franjas, a lei de Fick induzirá a difusão das concentrações, até torna-lá homogênea pela amostra. Como o sistema é fechado, i.e, não existe saída ou entrada de partículas do sistema, a equação da continuidade deve ser respeitada,

$$\frac{\partial J_D(x, t)}{\partial x} = -\frac{\partial \Phi(x, t)}{\partial t}. \quad (6.27)$$

Logo, substituindo a eq.(6.26) em (6.27), encontra-se:

$$\frac{\partial \Phi(x, t)}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 \Phi(x, t)}{\partial x^2}; \quad (6.28)$$

e aplicando a equação (6.25) na eq.(6.28), tem-se,

$$\frac{dA(t)}{dt} = -D_m A(t) q^2, \quad (6.29)$$

que é a taxa de variação da amplitude de concentração. Integrando essa equação, encontra-se nitidamente a dependência do fenômeno:

$$\int \frac{dA(t)}{A(t)} = -D_m q^2 \int dt, \\ A(t) = C_1 \exp(-D_m q^2 t). \quad (6.30)$$

Esse resultado, mostra que a amplitude de concentração relaxa exponencialmente com o tempo, partindo de uma situação como a mostrada na fig.6.8(a) até um instante $t+\Delta t$, caso em que a concentração volta a ser homogênea, fig.6.8(b).

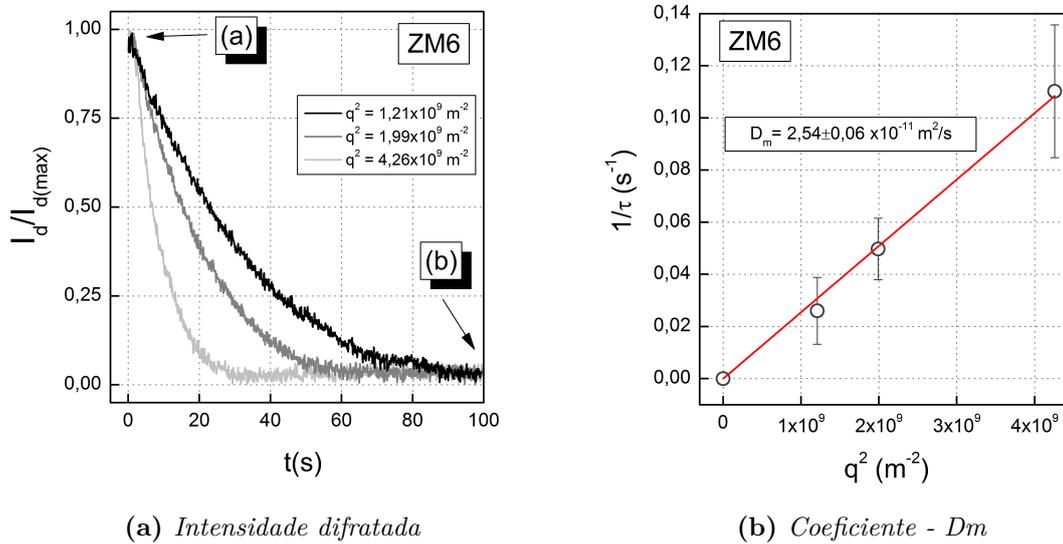


Figura 6.9: As figuras apresentam: (a) intensidade do feixe difratado pela rede de difração formada de nanopartículas e (b) o resultado dos ajustes exponenciais realizados sobre as medidas, traçados na forma de $1/\tau \times q^2$, sendo que a inclinação da reta determina o coeficiente de difusão de massa D_m . As barras de erro, representam o desvio padrão da média de cada ponto.

Experimentalmente, a estimativa da quantidade $A(t)$ é feita pela sondagem da intensidade do feixe difratado (I_d). Da indução da variação de concentração ($\delta\Phi$) é gerado uma variação de índices de refração (δn) e conseqüentemente um campo elétrico (E_d). Como a grandeza medida nesse caso é a intensidade difratada, $I_d = E_d^2$, para ela ter sentido físico

é preciso aplicar a raiz quadrada sobre essa.

$$\delta\Phi \sim \delta n \sim E_d \sim \sqrt{I_d}. \quad (6.31)$$

A figura 6.9a mostra como exemplo, medidas de difusão de massa para a amostra ZM6 ($\Phi = 1,5\%$) e nela observa-se as situações (a) e (b) da figura 6.8, representados pelo máximo e mínimo da curva. Uma substituição de variáveis do tipo $1/\tau = D_m q^2$ na eq.(6.30), facilita a visualização do coeficiente de difusão de massa (D_m). Dessa forma, as curvas $I_d \times t$, fig.6.9a, podem ser ajustadas segundo a equação,

$$A(t) = \sqrt{I_d} = C_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (6.32)$$

onde τ é uma constante de decaimento. Dessa forma são encontrados os valores de τ , que é a taxa média de deslocamento de massa ocorrido na amostra. No gráfico 6.9b, $1/\tau \times q^2$, cada ponto representa uma média de τ , provenientes do ajuste proposto à bateria de medidas realizadas, onde as barras de erro são o respectivo desvio padrão encontrado dessa média.

6.3.4 Preparação das amostras

As amostras estudadas englobam os ferrofluidos compostos de ferritas mistas nas três proporções sugeridas ($\delta = 30, 60$ e 90% de Zn no núcleo da partícula). Para alcançar o objetivo do estudo, que é investigar a influência das interações interpartículas na termo-difusão, as medidas precisavam ser feitas em termos da fração volumétrica (Φ). Contudo, as amostras pós síntese estabilizadas via peptização em pH ácido, tinham $\Phi \sim 1\%$, ver tab. 1.3. Para alcançar frações volumétricas mais concentradas, utilizou-se o método da compressão osmótica, explicado na sec. ???. Depois de concentradas as amostras são diluídas com solução de HNO_3 (10^{-2} mol/L) em diferentes frações volumétricas.

Como foi visto durante o texto, as amostras de ferrofluido possuem estabilidade coloidal controlada pela força iônica (\mathcal{I}) e pelo pH. Tanto as amostras comprimidas osmoticamente quanto as pós síntese tem sua estabilidade assegurada pelo $\text{pH} \sim 2$, valor que assegura a saturação eletrostática da superfície ($\sigma \sim 0,3$ C/m²), ver fig. 6.10. Essa característica garante um regime fortemente repulsivo entre as partículas, mostrado através de medidas de SAXS [57].

As amostras de líquidos magnéticos são preparadas em cubetas de quartzo com $100 \mu\text{m}$ de espessura. Após preenchida com o líquido magnético, as bordas da cubeta são seladas com graxa para vácuo com a finalidade de evitar fuga de pressão, o que geralmente cria bolhas de ar dentro do porta amostras. Cabe ainda salientar que as medidas foram feitas em temperatura ambiente (18°C).

A seguir, serão mostrados resultados das medidas de FRS e a discussão dos resultados e

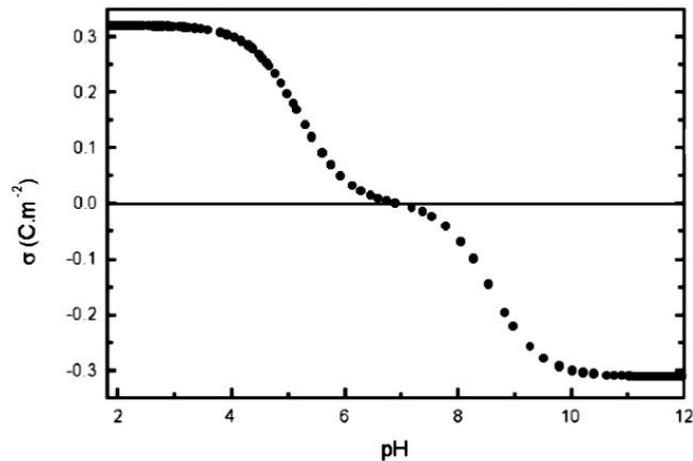


Figura 6.10: O gráfico apresenta a densidade superficial de cargas de partículas $CoFe_2O_4@ \gamma - Fe_2O_3$ em função do pH. Para $3,5 > pH > 10,5$ a σ da superfície das partículas está saturada e o coloide é termodinamicamente estável (sem considerar efeitos da força iônica). Figura extraída da ref. [19].

para isso, eles foram separados em tópicos que englobam resultados por grupo de amostras e comparação com tipos diferentes de amostras.

6.4 Resultados gerais das ferritas mistas

As figuras 6.11 (a) e (b) apresentam os resultados das medidas de espalhamento Rayleigh forçado das amostras de ferritas mistas. Vale a pena enfatizar que cada ponto nos gráficos ($S_T(\Phi)$ e $D_m(\Phi)$) são uma média de medidas feitas com diferentes vetores de espalhamento.

Observa-se desses resultados que independentemente da composição dos materiais, os comportamentos dos coeficientes Ludwig-Soret em função de Φ são similares, aproximando-se em uma curva global (fig. 6.11a). Isso mostra que o comportamento não demonstra diferenças que evidenciem o tamanho das partículas ou o magnetismo intrínseco das amostras.

Por outro lado observa-se um *plateau* na região de frações volumétricas abaixo de 1%, indicando um $S_{T,0}$ geral para essa família de amostras. Nota-se ainda que existe uma concentração mínima ao qual o efeito começa a ser observado, e isso depende diretamente da absorção óptica (α_λ). Como a amostra ZM9 é a amostra que possui a menor absorvância (ver tabela 2.8, pag. 69), a percepção do fenômeno começa somente em torno de 1%, enquanto nas amostras ZM3 e ZM6 o coeficiente S_T pode ser medido em frações volumétricas mais baixas ($\Phi \sim 0,3\%$). Essa diferença de três vezes na concentração é também observada nos valores de absorção óptica.

Assim como o S_T , o coeficiente de difusão de massa também foi medido com dependência no vetor de espalhamento (q), assim como mostrado no exemplo da fig.6.9b, para

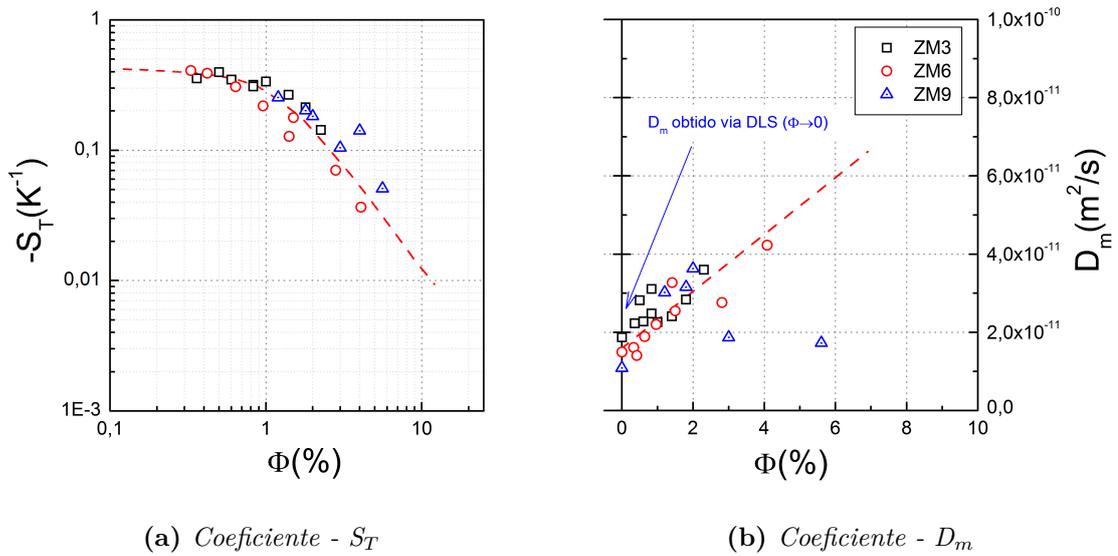


Figura 6.11: Gráficos mostrando os resultados das medidas de FRS nas amostras de ferrofluidos á base de ferritas mistas. A fig.(a) apresenta a variação do coeficiente S_t em função de $\Phi(\%)$. A figura (b) mostra o comportamento do coeficiente de difusão de massa $D_m(\Phi)$. As linhas tracejadas são guias para a observação dos dados.

todas as amostras estudadas. Os resultados dessas medidas podem ser agrupados num comportamento geral, apresentado na figura 6.11b e acredita-se que isso seja ocasionado devido a natureza da estabilização.

Contudo, duas características merecem ser destacadas: (i) a primeira é a coerência com os valores de D_m encontrados via técnica DLS (ver tab. 2.9, pag. 76) quando a fração volumétrica tende a diluição infinita ($\Phi \rightarrow 0$); (ii) a segunda é o desvio de comportamento da amostra ZM9, que cresce até um $\Phi \approx 2\%$ e depois decresce. Essa queda do coeficiente de difusão de massa pode estar associado a uma transição para o regime viscoso, como abordado anteriormente na sec.1.4, página 34. No diagrama de fases de amostras citratadas (fig.1.7, pag.35) nota-se que a transição de fase começa em torno dessa concentração ($\Phi \sim 2\%$). Logo, para o caso das amostras ácidas essa transição seria induzida principalmente pelo tamanho das partículas somada a força iônica não regulada sensivelmente.

6.4.1 Comparação com diferentes naturezas e ligantes superficiais

A comparação desses dados com amostras de naturezas magnéticas e ligantes superficiais diferentes traz um entendimento mais completo do efeito. Primeiramente, foi escolhida a amostra ZM3 como representante das ferritas mistas por dois motivos: o tamanho ($d_{RX} \sim 10$ nm) e a alta absorção óptica, comparável a outras amostras. As amostras auxiliares escolhidas para essa comparação possuem tamanho médio próximo dessa amos-

Tabela 6.1: A tabela apresenta as características dos ferrofluidos utilizados para essa abordagem. Nas colunas estão as amostras e nas linhas as respectivas propriedades físicas. Logo as linhas são: O símbolo utilizado nos gráficos, a composição do núcleo da amostra, o meio utilizado para estabilização coloidal, o pH, a força iônica, a espessura da camada de Debye (κ^{-1}), o diâmetro médio cristalino (d_{RX}), o diâmetro mediano (d_{mag}^0) e a polidispersão (σ_{mag}) obtidos por meio de medidas magnéticas, a magnetização de saturação em 300 K (M_s), o parâmetro de interação dipolar em regime diluído (Ψ_{dd}), o índice de refração das nanopartículas (n') e a absorção óptica no λ do laser probe.

Amostra	Mn _D	Co _A	ZM3	Mag. _A	Mag. _{cit}
Símbolo	●	○	□	■	◇
Natureza núcleo	MnFe ₂ O ₄	CoFe ₂ O ₄	(Zn _{0,3} Mn _{0,7})Fe ₂ O ₄	γ-Fe ₂ O ₃	γ-Fe ₂ O ₃
Ligante superfície	Hidroxo	Hidroxo	Hidroxo	Hidroxo	Citrato
pH	2,5	2,5	2	2	7
Força iônica (mol/L)	3,2×10 ⁻³	3,2×10 ⁻³	~10 ⁻²	~10 ⁻²	3×10 ⁻²
κ^{-1} (nm)	5,3	5,3	3,2	3,2	1,2
d_{RX} (nm)	10,40	12,60	10,8	--	--
d_{mag}^0 (nm)	8,00	--	9,60	10,00	9,80
σ_{mag}	0,58	--	0,38	0,28	0,25
M_s (kA/m)	200	195	237	290	310
Ψ_{dd}	133	133	40	60	34
n'	2,80	2,80	2,40	2,60	2,60
$\alpha_{632,8nm}$ (m ⁻¹)	2,0×10 ⁶	2,1×10 ⁶	1,0×10 ⁶	3,3×10 ⁶	3,2×10 ⁶

tra, porém com núcleo magnético um pouco mais “duro”⁵ em relação as ferritas mistas estudadas. Dentre as amostras escolhidas estão ferritas de Co, Mn e Maguemita, onde as principais características dessas amostras estão reunidas na tabela 6.1.

5. as ferritas mistas possuem alta magnetização de saturação, mas baixa permeabilidade magnética ($\mu=B/H$).

Os resultados do comportamento do coeficiente Ludwig-Soret (S_T) dependente à fração volumétrica para os diferentes sistemas propostos (tabela 6.1), é apresentada na figura 6.12a. Numa primeira visualização, percebe-se que independente da natureza do ligante ou dos contra íons utilizados (amostras ácidas e citratadas), o coeficiente S_T é negativo em todos os casos. Desses resultados é possível ver que eles se agrupam em três famílias diferentes, apresentando diferentes dependências. Surpreendentemente, eles não estão ligados a natureza magnética das nanopartículas, mas sim associados aos tipos diferentes de ligantes na superfície e ao pH da dispersão. Dessa forma, a única influência da natureza do núcleo magnético é a possibilidade de medir S_T em baixa fração volumétrica, pois esses materiais têm alta absorvância (α_λ).

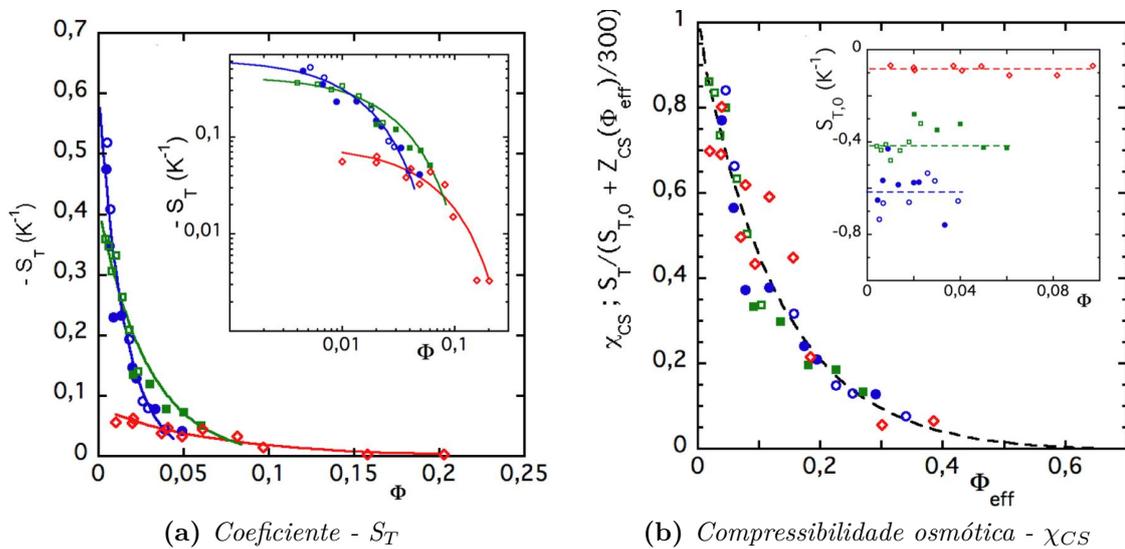


Figura 6.12: O gráfico (a) exibe o comportamento de $S_T(\Phi)$ das amostras detalhadas na tabela 6.1. O gráfico principal usa a representação linear, enquanto o inset apresenta escala log – log. As linhas sólidas representam os melhores ajustes encontrados pela eq.(6.18). O gráfico (b) mostra o comportamento da compressibilidade $\chi_{CS}(\Phi)$ normalizada pelo coeficiente Soret. A linha tracejada é a χ_{CS} calculada pela equação (6.16). O inset mostra os valores de $S_{T,0}$ provenientes do ajuste da eq.(6.18). As linhas tracejadas representam os valores médios que serão usados nos outros ajustes decorrentes.

Aplicando o modelo proposto na sec.6.2, primeiro foi calculado o coeficiente $S_{T,0}$ usando as equações (6.13), (6.16) e (6.18) e a determinação experimental de S_T . Os valores calculados de $S_{T,0}(\Phi)$ são mostrados no *inset* da figura 6.12b, sendo o coeficiente considerado constante em primeira ordem, para cada família de amostras (valores na tab.6.2).

Voltando a figura 6.12a, ela ainda compara os resultados experimentais em duas representações, lin-lin e log-log, com seus respectivos ajustes encontrados pela eq.(6.18), usando os valores de $S_{T,0}$ e Φ_{eff} , encontrados para cada amostra. Traçando os dados em termos de $S_T / (S_{T,0} + Z_{CS}(\Phi_{\text{eff}})/300)$ como função de Φ_{eff} , encontra-se o agrupamento dos dados em uma curva geral (fig.6.12b), regida basicamente pela compressão osmótica χ_{CS} ,

Tabela 6.2: A tabela traz um resumo dos coeficientes e características calculados a partir dos valores encontrados na tabela 6.1. As linhas da tabela são: o comprimento de Debye (κ^{-1}), a fração volumétrica efetiva normalizada (Φ_{eff}/Φ), calculada pela eq.(6.14) usando κ^{-1} , $S_{T,0}$ é o coeficiente Soret em diluição infinita, obtido das medidas experimentais, $D_{m,0}$ é a extrapolação de em $\Phi \rightarrow 0$ dos dados experimentais de D_m , r_h o raio hidrodinâmico das partículas calculado por $D_m = k_B T / (6\pi\eta r_h)$, $D_{T,0}$ é a mobilidade termoforética deduzida de ζ_0 usando a eq.(6.19) em $\Phi = 0$, κ_{hyd}^{-1} é um comprimento de blindagem hidrodinâmico deduzido de [175] para amostra Mag_{cit} (\diamond) e ajustada aqui para as outras amostras, no sentido de obter um parâmetro para as figs. xx e xx, $\Phi_{\text{eff}}^{\text{hyd}}$ é definido pela eq.(6.34) e obtido usando κ_{hyd}^{-1} .

Amostra	Mn _D	Co _A	ZM3	Mag. _A	Mag. _{cit}
Simbolo	●	○	□	■	◇
Natureza núcleo	MnFe ₂ O ₄	CoFe ₂ O ₄	(Zn _{0,3} Mn _{0,7})Fe ₂ O ₄	γ-Fe ₂ O ₃	γ-Fe ₂ O ₃
Ligante superfície	Hidroxo	Hidroxo	Hidroxo	Hidroxo	Citrato
pH	2,5	2,5	2	2	7
κ^{-1} (nm)	5,3	5,3	3,2	3,2	1,2
Φ_{eff}/Φ	8,7	8,7	4,5	4,5	1,9
$S_{T,0}$	-0,62	-0,62	-0,42	-0,42	-0,084
$D_{m,0}$ $\times 10^{-11}(\text{m}^2/\text{s})$	2,04	2,02	1,97	2,06	2,87
r_h (nm)	10,40	10,50	10,70	10,30	7,40
$D_{T,0}$ $\times 10^{-12}(\text{m}^2/\text{Ks})$	-12,60	-12,40	-8,20	-8,60	-2,30
κ_{hyd}^{-1} (nm)	7,0	7,0	4,1	4,1	1,5
$\Phi_{\text{eff}}^{\text{hyd}}/\Phi$	14,0	14,0	6,0	6,0	2,2

eq.(6.16). Logo, o termo $Z_{CS}(\Phi_{\text{eff}})$ que aqui é levado em conta, pode ser negligenciado, exceto para amostra citratada, Isso mostra que S_T é uma quantidade termodinâmica de primeira ordem, fortemente dependente do bloqueio eletrostático das nanopartículas.

O coeficiente de difusão de massa D_m é determinado via relaxação temporal do feixe difratado com dependência em q (ver como exemplo as figs.6.9a e 6.9b, pag.148).

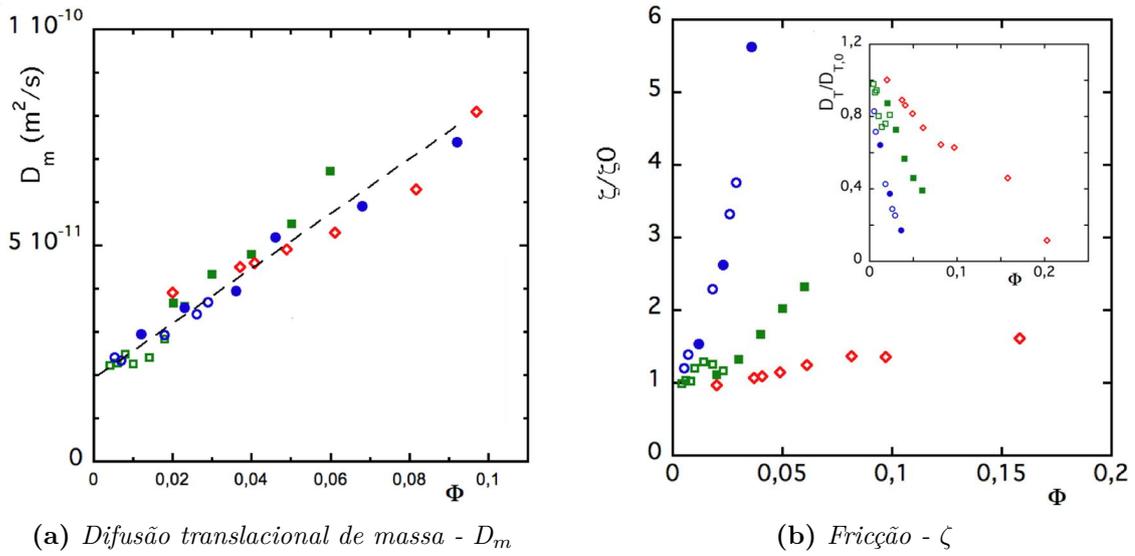


Figura 6.13: As figuras (a) e (b) são os coeficientes de difusão de massa e de fricção em função da fração volumétrica (Φ), respectivamente. Na fig.(a) a linha tracejada é uma guia para a observação. No inset da fig.(b) é apresentada a mobilidade termoforética normalizada $D_T/D_{T,0}(\Phi)$.

Nesse caso, como o $q \ll 2\pi/d_{NP}$, a taxa de decaimento (τ^{-1}) é proporcional a q^2 , mostrando que contrario ao comportamento de $S_T(\Phi)$, a dependência de D_m a fração volumétrica é linear, fig.6.13a. Os valores de $D_{m,0}$ extrapolados em $\Phi = 0$ (apresentados na tab.6.2), levam a uma fricção em concentração zero (ζ_0), que pode ser calculada por:

$$\zeta_0 = \frac{k_B T}{D_{m,0}} = 6\pi\eta r_h \quad (6.33)$$

sendo r_h o raio hidrodinâmico e η a viscosidade do meio, dados na tabela 6.2.

Com isso, a fricção (ζ) é calculada por meio da eq.(6.17), usando os dados de $D_m(\Phi)$. A figura 6.13b apresenta esses resultados no gráfico $\zeta/\zeta_0 \times \Phi$. De maneira similar, D_T é calculada através da eq.(6.19), utilizando a fricção calculada e os valores de $S_{T,0}$. Surgem desse formalismo, os valores de $D_{T,0}$ que são comparáveis a valores da literatura [164,167, 169,176]. O *inset* da figura 6.13b mostra a dependência em Φ da mobilidade termoforética normalizada ($D_T/D_{T,0}$), sendo $D_{T,0}$ obtida com os valores calculados de $Z_{CS}(\Phi_{\text{eff}})$.

A mobilidade termoforética pode ser calculada de forma análoga através do produto direto $S_T D_m$, se os coeficientes S_T e D_m forem medidos na mesma fração volumétrica (Φ). Os resultados são mais ruidosos, mas totalmente comparáveis aos apresentados na fig.6.13b, obtidos através de ζ e $S_{T,0}$.

Na figura 6.13b, as grandezas ζ/ζ_0 e $D_T/D_{T,0}$ são traçadas em função de Φ , e reagrupam-se em três series diferentes apresentando pequenas diferenças. Essas famílias são as mesmas apresentadas na fig.6.12a ($S_T(\Phi)$). As normalizações propostas transformam os dados em curvas próximas, mas não produz uma curva geral. Não é surpresa que essas gran-

dezas sejam quantidades também sensíveis a termodinâmica, mas não puramente termo dependentes.

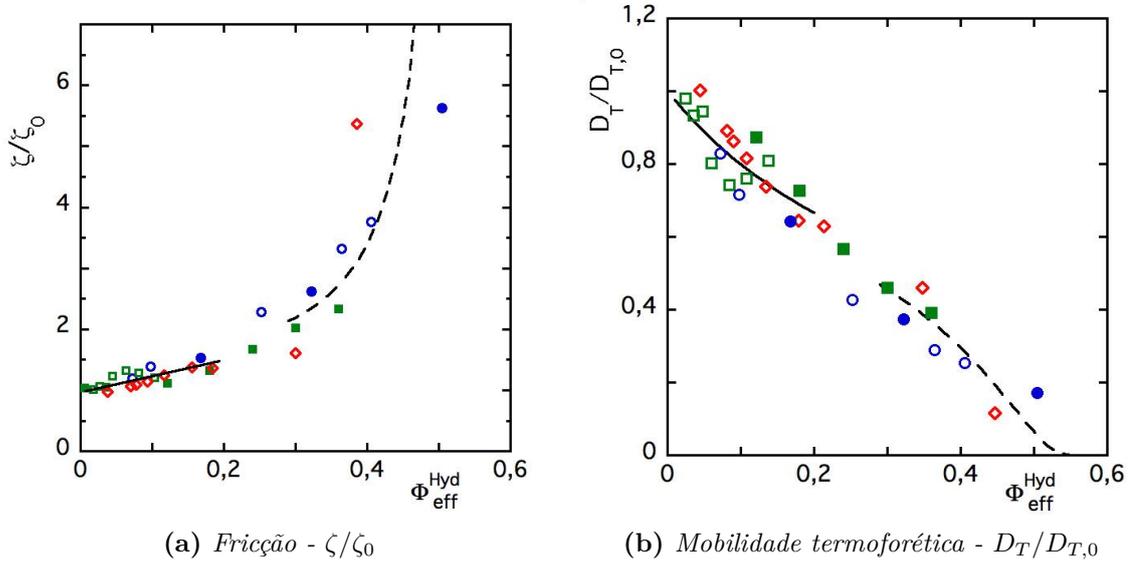


Figura 6.14: Os gráficos mostram a fricção (a) e a mobilidade D_T normalizados, como função de $\Phi_{\text{eff}}^{\text{hyd}}$. Na figura (a) a linha sólida representa o ajuste pela equação da difusão de Einstein (eq.(6.35)) e a linha tracejada representa o ajuste feito a partir da equação de Vogel-Fulcher (eq.(6.36)). Na figura (b) a linha sólida representa o ajuste pelo inverso da eq.(6.35) e a linha tracejada o ajuste pelo inverso da eq.(6.36).

Em um trabalho anterior do grupo [175], foi introduzida uma camada efetiva de blindagem para analisar a relaxação da birrefringência magneto-induzida, realizada em uma amostra similar a presente amostra citratada. Esse estudo foi realizado em frações volumétricas crescentes, até alcançar o limite da transição vítrea. Foi encontrado um valor para essa blindagem efetiva “hidrodinâmica” (κ_{hyd}^{-1}) em torno de 1,5 nm, um pouco maior que a blindagem “termodinâmica” que tem $\kappa^{-1} = 1,2$ nm, valor encontrado através de ajustes matemáticos nas medidas de χ pela eq.(6.15) nessa mesma amostra [172].

Foi usado aqui o κ_{hyd}^{-1} para a amostra citratada, que introduz uma fração volumétrica hidrodinâmica como:

$$\Phi_{\text{eff}}^{\text{hyd}} = \Phi \left(1 + \frac{2\kappa_{\text{hyd}}^{-1}}{d_{NP}} \right). \quad (6.34)$$

Baseado nos valores da tabela 6.2, uma curva geral para o comportamento de $\zeta/\zeta_0(\Phi_{\text{eff}}^{\text{hyd}})$ é encontrada, fig.6.14. Em regime de baixa concentração, ζ/ζ_0 varia linearmente com $\Phi_{\text{eff}}^{\text{hyd}}$ e pode ser aproximado pela lei de difusão de Einstein para esferas rígidas, dado pela equação:

$$\frac{\zeta}{\zeta_0} = 1 + 2,5\Phi_{\text{eff}}^{\text{hyd}}. \quad (6.35)$$

Esse comportamento é claramente incompatível com o modelo hidrodinâmico de Batchelor [177], que prediz um coeficiente de 6.55 para a difusão de uma dispersão de esferas rígidas polidispersas. Para o caso de concentrações maiores, surge um empacotamento do

sistema polidisperso e a fricção (ζ/ζ_0) pode ser aproximada a lei de Vogel-Fulcher, aplicada classicamente para explicar a divergência da viscosidade na aproximação do limite viscoso.

$$\frac{\zeta}{\zeta_0} = \exp \left[\frac{0,22}{(0,58 - \Phi_{\text{eff}}^{\text{hyd}})} \right]. \quad (6.36)$$

A figura 6.14b apresenta a mobilidade termoforética normalizada ($D_T/D_{T,0}$) em função de $\Phi_{\text{eff}}^{\text{hyd}}$. Com a finalidade de comparar os ajustes propostos, o inverso das equações de Einstein (eq.(6.35)) e de Vogel-Fulcher (eq.(6.36)) são traçadas nessa figura. Nota-se que elas são compatíveis com o comportamento descrito pelo gráfico $D_T/D_{T,0}$. Nesses ajustes a $Z_{CS}(\Phi)$ é tomada em conta.

6.4.2 Origem do coeficiente Ludwig - Soret em fração volumétrica zero

Nesse estudo os coeficientes S_T encontrados foram sempre negativos e esse comportamento termofílico é diretamente conectado ao sinal do coeficiente $S_{T,0}$, introduzida na força térmica \mathbf{f}_{th} , visto na secção de aproximação teórica. De fato com esse formalismo, o coeficiente Ludwig-Soret em fração volumétrica zero, pode ser escrita como:

$$S_T(\Phi = 0) = \frac{1}{T} + S_{T,0}. \quad (6.37)$$

O termo $1/T$ é positivo e (em valores absolutos) é sempre menor que $S_{T,0}$. Diversos tipos de teorias tem sido propostas para modelizar $S_T(\Phi = 0)$ [159,160,164,165]. Elas estão associadas a três mecanismos físicos que podem ser interconectados, chamados de entropia da blindagem iônica (modelo do capacitor), entropia de hidratação e efeito Seebeck dos eletrolitos da solução. Abaixo será feita uma breve discussão desses mecanismos:

- *Modelo do capacitor* - Nesse modelo a força que impulsiona a termodifusão é uma variação da energia livre enquanto forma a dupla camada elétrica em torno da nanopartícula de raio r_{NP} . Isso é visto em um capacitor de espessura κ^{-1} e raio r_{NP} com uma energia armazenada W [161,178]. Logo, $S_{T,0}^{CM}$ pode ser escrito pelo modelo do capacitor como:

$$S_{T,0}^{CM} = \frac{1}{T} \frac{\partial W}{\partial T}; W = \frac{(eZ_{\text{eff}})^2}{8\pi\epsilon(T)r_{NP}(r_{NP}/\kappa^{-1} + 1)} \quad (6.38)$$

onde eZ_{eff} é a carga das nanopartículas e $\epsilon(T)$ a permissividade da dupla camada elétrica. Assumindo que Z_{eff} não depende de T é encontrado um valor de $S_{T,0} = 0,08K^{-1}$ [160]. Todavia foi evidenciado que Z_{eff} é dependente da temperatura, permitindo que esse termo seja negativo [170].

- *Entropia de hidratação* - A contribuição para $S_{T,0}$ por parte da entropia de hidra-

tação é escrita como [160]:

$$S_{WH}^{T,0} = -\frac{As_{hydr}}{k_B T}, \quad (6.39)$$

onde A é a superfície das nanopartículas e s_{hydr} é a área específica onde acontece a entropia de hidratação, que pode mudar de sinal com a temperatura e variar fortemente em água, dependendo se a natureza dos co e contra ions é caotrópica⁶ ou kosmotrópica⁷

- *Efeito Seebeck dos eletrólitos*- Como os íons da solução experimentam o efeito termodifusivo, um campo elétrico surge desse movimento termo-induzido, devido aos diferentes coeficientes S_T [178]. Esse efeito depende principalmente da natureza do eletrólito e essa contribuição devido ao efeito Seebeck ($S_{T,0}^{SE}$) para $S_{T,0}$ pode ser escrita como:

$$S_{T,0}^{SE} = -\frac{k_B T \mu_{ep} \sum_i z_i c_i S_{T,i}}{e D_m \sum_i z_i^2 c_i}, \quad (6.40)$$

onde μ_{ep} é a mobilidade termoforética das nanopartículas, as somatórias abrangem todos os íons da solução na dispersão, z_i é a valência dos íons e c_i sua concentração. Os autores mostram que quando inseridos números reais nessa equação, ela rende um valor de $S_{T,0}^{SE}$ negativo e de mesma ordem dos valores encontrados nesse estudo, abrindo campo para novas pesquisas.

Dessa forma, a diferença na ordem de magnitude nos valores de $S_{T,0}$ entre as amostras citratada e ácidas, pode ser atribuída as diferentes espécies de íons livres na dispersão, assim como a hidratação e/ou efeito Seebeck dos eletrólitos. Em um estudo anterior com nanopartículas citratadas, foi mostrado que a força iônica tem menor efeito em $S_T(\Phi = 0)$ [169]. As diferenças entre os pares de amostras $Mn_D - Co_A$ e $ZM3 - Mag_A$, podem ser relacionadas a suas diferenças de pH, que levam a um leve decréscimo da carga da superfície, potencialmente ligado ao modelo do capacitor.

6. um agente caotrópico é uma substância que quebra a estrutura e muda a natureza de macromoléculas como as proteínas ácidos nucleicos (e.g. DNA e RNA). Soluções caotrópicas aumentam a entropia do sistema pela interferência com as interações intramoleculares mediada por forças covalente como pontes de hidrogênio, forças de van der Waals e efeitos hidrofóbicos

7. um agente kosmotrópico tem efeito contrario ao caotrópico, i.e. favorece a interação entre moléculas de água, que estabilizam interações intramoleculares em macromoléculas como as proteínas.

Parte IV

Perspectivas para aplicações Biológicas

Capítulo 7

Efeito magneto-térmico (Hipertermia)

Várias aplicações têm sido sugeridas às nanopartículas, principalmente na área de biotecnologia. Essas têm surgido pelo fato desses materiais apresentarem propriedades magnéticas, que proporcionam o seu uso como traçadores magnéticos de drogas [179], como controle remoto de funções celulares [180], imageamento térmico de lesões [181] ou ainda no tratamento não invasivo de enfermidades [182, 183]. Dentre essas aplicações, a conversão de energia eletromagnética em calor, efeito denominado por magneto-térmico tem chamado atenção e será discutido neste capítulo.

Esse efeito tem utilização nos promissores tratamentos terapêuticos por hipertermia, que consistem no controle da população de células enfermas por meio da temperatura. Esses tratamentos geralmente acontecem em dois passos: primeiro as nanopartículas são injetadas no tumor e logo após isso, o local a ser tratado é imerso em um campo magnético alternado (H_{AC}) com frequência f e amplitude H_0 , escolhidos apropriadamente. Devido a excitação magnética das nanopartículas no campo magnético alternado, a temperatura no interior do tumor irá aumentar até um valor em que ocorra a necrose do tecido ($T > 50^\circ\text{C}$) e a conseqüente morte das células tumorais [184].

Explicando o processo fisicamente, quando as nanopartículas são expostas ao campo magnético H_{AC} elas começam a girar por causa do torque imposto e assim, a direção do momento μ reverte entre estados de menor energia com certa probabilidade. Conseqüentemente, um calor equivalente as perdas magnéticas será dissipado localmente no tecido tratado, que tem eficiência $P/(H_{AC} \cdot f)$ onde P é uma taxa de dissipação de energia específica por unidade de massa de nanopartículas [185], chamada de índice SLP¹. Sabe-se até esse momento que o índice SLP depende ao menos de 4 grupos de fatores, ver fig.7.1:

- intrínsecos as partículas - que dependem basicamente da composição química e cristalinidade, além de propriedades magnéticas decorrentes dessas, como anisotropia e

1. sigla do inglês - *Specific Loss Power* que em tradução livre significa Perdas de Potência Específica.

magnetização espontânea;

- físicos - como a forma, tamanho e polidispersão;
- interações - influenciadas por interações inter e intrapartículas, como as dipolares magnéticas e van der Waals que possibilitam a formação de cadeias, ou ainda interações com o meio, como a fricção;
- externos - dependente da intensidade e frequência do campo magnético externo;

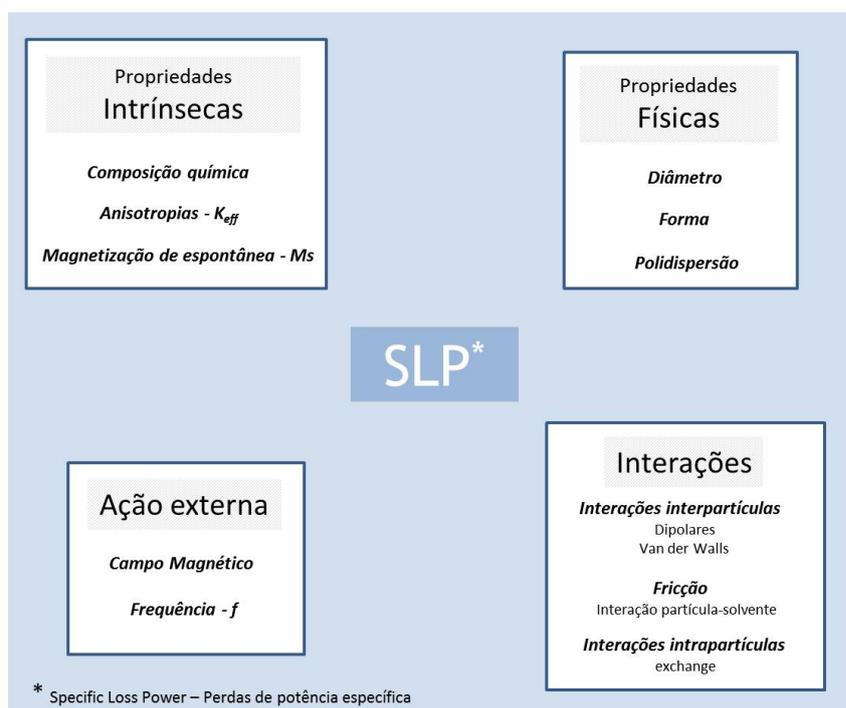


Figura 7.1: Figura esquemática mostrando os 4 grupos de fatores que influenciam o SLP.

Do ponto de vista magnético, o SLP tem suporte físico principalmente nas perdas energéticas ocorridas no processo de magnetização, conceito estritamente ligado ao tamanho do laço de histerese e que representa o trabalho realizado sob a amostra [186, 187]. Com base nesse conceito é possível seguir duas guias de discussão segundo o método de relaxação da magnetização, uma ligada a relaxação SPM e outra ligada a reversão mecânica da partícula.

Partículas pequenas ($d < 12$ nm) possuem barreira de energia (E_a) pequena e seu processo de magnetização acontece via relaxação superparamagnética. No caso em que campos magnéticos de baixas intensidades são usados, as perdas de energia em questão estão ligadas a componente imaginária da susceptibilidade magnética (χ''), dada por [185]:

$$\chi'' = \frac{\chi_0(2\pi f\tau)}{(1 + (2\pi f\tau)^2)} \quad (7.1)$$

onde χ_0 é a susceptibilidade inicial por unidade de massa, μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo e τ é o tempo característico em que ocorre a magnetização. O τ depende principalmente do processo de magnetização, então, quando os processos de rotação mecânica da partícula e a reversão da magnetização ocorrem em paralelo, o tempo característico pode ser quantificado como,

$$\tau^{-1} = \tau_B^{-1} + \tau_N^{-1}, \quad (7.2)$$

onde τ_B e τ_N são os tempos de rotação de Brown e reversão de Néel, respectivamente. Esses mecanismos de magnetização podem ser selecionados pela temperatura, ancoramento físico das nanopartículas ou via combinação de fatores: como a composição química, anisotropia efetiva (K_{eff}) e o volume das nanopartículas (V).

Partículas maiores que 20 nm [188, 189], demonstram histerese em temperatura ambiente e dessa forma o processo de magnetização é diferenciado. Nesse caso, o princípio de geração de calor está baseado nas perdas por histerese e o processo de magnetização pode ser descrito pelo modelo mecânico de Stoner & Wolfart para partículas monodomínio. O momento μ é revertido na escala de tempo da precessão de Larmor, pois flutuações térmicas não são levadas em conta. Essas reversões são consideradas dominantes na resposta à campos H_{AC} em alta frequência, porque a relaxação Browniana para partículas grandes é em geral maior que a oscilação do campo. Em vista disso, o trabalho realizado em um ciclo de magnetização é dado pela área do laço de histerese, que pode ser quantificada como $\zeta M_s H_{sw}$, onde ζ é um coeficiente ligado a quadratura da histerese e H_{sw} é o campo a qual acontece a reversão da magnetização. O efeito terá máxima eficiência quando o campo H_{AC} for ajustado a H_{sw} .

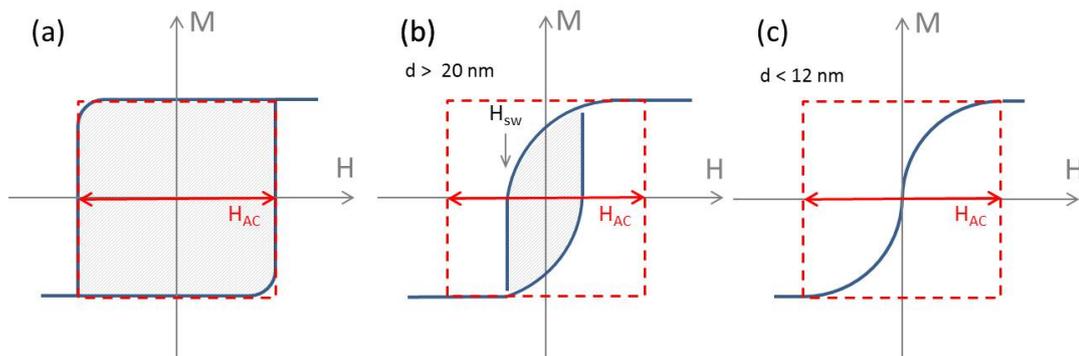


Figura 7.2: A figura apresenta três situações onde o comportamento magnético pode representar uma potencial aplicação no efeito magneto-térmico. A situação (a), em que a eficiência térmica é máxima, onde a área do menor loop compreende toda área da histerese. As fig. (b) e (c) que representam esquematicamente as situações encontradas no comportamento magnético de nanopartículas nos estados bloqueado e SPM, respectivamente.

A figura 7.2 apresenta três situações de comportamento magnético, representados pelos laços de histerese, que exemplificam o problema acima. Imaginando que a ação do campo H_{AC} sob esses sistemas induzirá uma consequente variação na magnetização, é possível

estimar a potência aplicada pela área delimitada pela linha tracejada na fig.7.2. Então, supondo que as nanopartículas convertem toda a energia incidente em calor, a situação (a) onde $H_{AC} \approx H_c$ apresenta um caso ideal, com eficiência máxima.

Contudo, para o caso de nanopartículas fig.7.2(b) e (c), mesmo no estado bloqueado a área da histerese é geralmente muito menor que a área de potência, necessitando dessa forma um ajuste da área de potência para evitar desperdício de energia. No caso das partículas estudadas nessa tese, fig.7.2(c), que demonstram comportamento superparamagnético em temperatura ambiente, a conversão de calor está ligada a barreira de energia de anisotropia (E_a) e é coerente pensar que sua eficiência na conversão energética é fraca. Porém se a frequência do campo H_{AC} é alta o suficiente, a componente imaginária da susceptibilidade magnética (χ'') será defasada e isso implica em dissipação de energia.

Essas análises mostram dependência principalmente com a constante de anisotropia K das nanopartículas [190]. Nesse contexto, alguns trabalhos tem investigado como mudanças na constante de anisotropia podem aprimorar o índice SLP. A forma e o tamanho das partículas tem evidenciado seu papel marcante no efeito, onde partículas de forma cúbica [92,188] apresentaram grande eficiência térmica alcançando até 3 kW/g (274 kHz, 56 kA/m). No sentido inverso, a polidispersão [183], as interações interpartículas [191] e as interações com o meio em que estão imersas [192] acabam mitigando o SLP.

Esse conjunto de fatores, resumidos na fig.7.1, são resultado de progressos significativos no desenvolvimento de materiais, principalmente no que se refere ao controle das propriedades físicas e magnéticas, além de avanços nas bases teóricas que estão mostrando qual rumo deve ser adotado. Contudo, dentro desse panorama surge como desafio o aperfeiçoamento de materiais, cada vez mais eficientes i.e, que respondam à baixas amplitudes de campo e baixas frequências com alta eficiência térmica, contornando as limitações clínicas impostas.

Um trabalho publicado recentemente por um grupo Koreano [183] mostrou que ferritas do tipo *core-shell* demonstraram valores de até 3,8 kW/g (500 kHz, 37 kA/m). Segundo os autores a união entre as propriedades magnéticas de um núcleo magneticamente duro (K_{eff} alta) e uma casca magneticamente mole ou vice-versa, propiciam esses valores exorbitantes. Tendo esse trabalho como motivação, procurou-se averiguar o potencial dissipativo das amostras de ferritas mistas estudadas nessa tese.

Qualitativamente é possível obter uma estimativa das características magnéticas, por meio dos ciclos ZFC em baixa temperatura. Considerando que as nanopartículas estão no regime bloqueado, a magnetização irá acontecer pelo torque empregado por \mathbf{H} aos *spins* no interior da partícula, que estão sob influência da anisotropia efetiva K_{eff} . A fig.7.3a apresenta um recorte da medida de histerese magnética das amostras de ferrita mista, na região que circunda o campo coercivo. Nessa é possível observar a diferença entre as áreas dos laços nas amostras, evidenciado pela comparação a área hachurada.

Outra informação relevante surge da diferença entre as razões M_r/M_s dos laços de

histerese. Segundo o modelo de Stoner & Wohlfart para sistemas de nanopartículas não interagentes com anisotropia uniaxial, o valor ideal dessa razão é 0,5; porém é reportado na literatura que efeitos de anisotropia e interações magnéticas dipolares são as responsáveis pela redução desses valores. Como as amostras medidas têm fração volumétrica similar ($\Phi \sim 0,8\%$), o comportamento esperado para influência de interações deveria ser diferente, já que a amostra ZM6 possui a maior magnetização espontânea em baixa temperatura. Essa abordagem indica que o decréscimo da razão M_r/M_s depende explicitamente do K_{eff} .

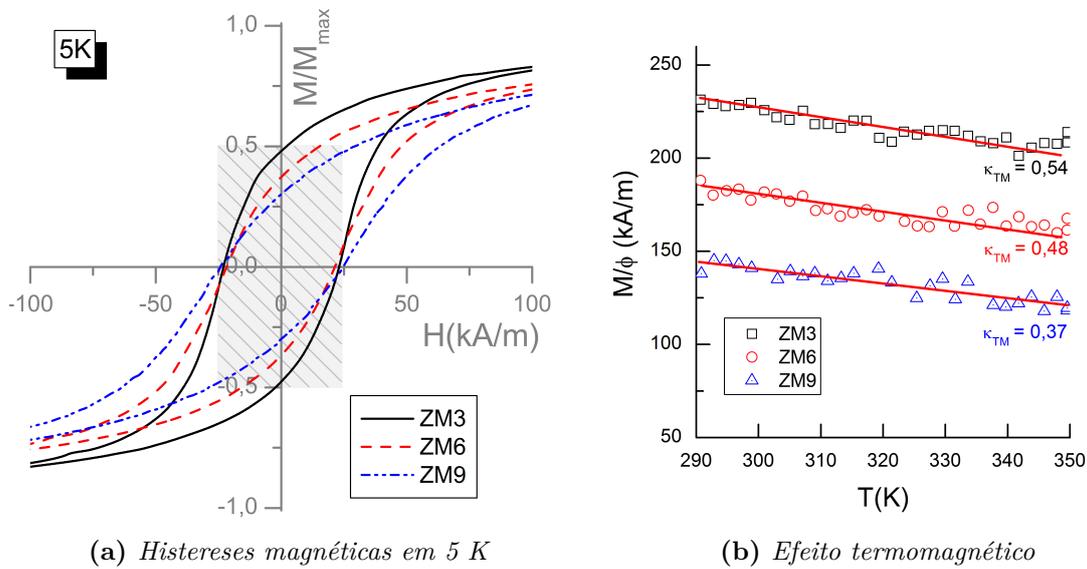


Figura 7.3: A figura (a) é um recorte da medida de histereses magnéticas e faz uma comparação entre os comportamentos magnéticos das ferritas mistas com $\Phi \approx 0,8\%$. A área hachurada no centro da figura é uma guia para os olhos (explicação no texto). A figura (b) apresenta a medida do efeito termomagnético, que determina o real potencial para aplicações no efeito magnetotérmico.

Em contrapartida, essa análise em baixa temperatura torna-se ilusória, pois essas amostras são todas superparamagnéticas em temperatura ambiente. De certa forma comparar curvas de magnetização em temperatura ambiente não trará sucesso na análise devido as interações dipolares, que impõe uma inclinação em baixo campo na medida $M \times H$. Uma maneira interessante de estimar o potencial uso em hipertermia é através do chamado efeito termomagnético (κ_{TM}), definido como:

$$\kappa_{TM} = -\frac{\Delta M}{\Delta T}. \quad (7.3)$$

A explicação para esse efeito [38, 193, 194] está no fato de que próximo a temperatura de Curie, a magnetização adiabática pode causar uma considerável mudança na temperatura do sistema. Rosensweig [195] foi o pioneiro na observação desse fenômeno e visionou o uso desse para conversão em energia.

A fig.7.3b mostra as medidas realizadas em ferrofluidos, no intervalo de temperaturas entre 290 - 350 K em alto campo \mathbf{H} (5 T). Temperaturas maiores que o limite máximo escolhido acarretariam em mudanças irreversíveis na estabilidade coloidal, todavia se for considerado que o decréscimo da magnetização é monótono, a região analisada exprime o comportamento esperado. Os valores obtidos de κ_{TM} vão de encontro a análise feita anteriormente, onde a amostra ZM3 possui maior efeito dissipativo. Comparando com valores encontrados na literatura de nanopartículas de ferritas² do tipo $(\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$, com diâmetro médio de ≈ 13 nm, demonstram κ_{TM} em torno de 0,12 [38]. Da mesma maneira, nanopartículas de composição $(\text{Co}_{0,51}\text{Zn}_{0,49})\text{Fe}_2\text{O}_4$ de 8,8 nm apresentam $\kappa_{TM} = 0,47$ (máximo) em 79,6 kA/m [193], evidenciando o papel da anisotropia.

Existe uma técnica específica para sondar o potencial magneto-térmico, que consiste basicamente em aplicar campo magnético alternado a amostra e medir a sua temperatura. Embora simples, a técnica está fundamentada em uma base teorica sólida. Partindo da primeira lei da termodinâmica,

$$dU = \delta Q + \delta W, \quad (7.4)$$

onde U é a energia interna, Q é o calor trocado e W o trabalho magnético efetuado sobre o sistema, é considerando que o processo termodinâmico ocorrido durante a medida é adiabático, i.e, somente o trabalho magnético diferencial age sobre o sistema ($\delta W = \mathbf{H} \cdot d\mathbf{B}$), logo tem-se que:

$$dU = \mathbf{H} \cdot d\mathbf{B}, \quad (7.5)$$

onde \mathbf{H} e \mathbf{B} são a intensidade e a indução magnéticas na amostra, respectivamente. Levando em conta que \mathbf{H} e \mathbf{B} são colineares, substituindo a relação $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$ na eq.(7.5) e integrando por partes, obtêm-se:

$$\Delta U = -\mu_0 \oint \mathbf{M} d\mathbf{H}, \quad (7.6)$$

que mostra que a energia interna do sistema é proporcional ao ciclo de histerese. Nesse momento é conveniente expressar a magnetização em termos da susceptibilidade magnética (χ). Então, considerando que o campo H_{AC} aplicado a amostra é do tipo:

$$H(t) = H_0 \exp(i\omega t) \quad (7.7)$$

onde H_0 é a amplitude do campo e $\omega = 2\pi f$, sendo f a frequência oscilatória. A magnetização responderá linearmente ao campo magnético ($\mathbf{M} = \chi\mathbf{H}$), e terá comportamento descrito como:

$$M(t) = H_0[\chi' \cos(\omega t) + \chi'' \sin(\omega t)], \quad (7.8)$$

onde χ' e χ'' são as componentes real (em fase) e imaginária (fora de fase) de χ , respecti-

2. amostras sintetizadas por coprecipitação, mas sem a etapa de tratamento térmico de superfície

vamente. Voltando ao cálculo da variação da energia interna, é preciso agora substituir a eq.(7.8) em (7.6), e disso encontra-se:

$$\Delta U = 2\mu_0 H_0^2 \chi'' \int_0^{2\pi/\omega} \sin^2(\omega t) dt. \quad (7.9)$$

e como resultado, observa-se dependência da energia interna (ΔU) somente a componente χ'' . Integrando a equação 7.9 e multiplicando pela frequência do ciclos ($f = \omega/2\pi$), tem-se a potência dissipada P, dada por:

$$P = f \Delta U = \mu_0 \pi \chi'' f H_0^2. \quad (7.10)$$

Essa equação mostra que as contribuições da amostra ao efeito, são resumidas a componente χ'' da susceptibilidade, que nesse caso são ligadas principalmente as propriedades intrínsecas do material, expressada pela relaxação magnética, eq.(7.1).

A fig.7.4 apresenta esquematicamente o experimento. Uma bobina refrigerada é ligada a um sistema eletrônico de potência, que por sua vez gera um campo magnético alternado de amplitude e frequência ajustáveis. No interior da bobina existe um Dewar, que assegura a troca nula de calor com o meio. Quando o porta-amostras é inserido no Dewar, amostra fica posicionada no centro do campo AC, e a câmara interna fica hermeticamente fechada. Um computador controla o campo magnético e faz a medida da temperatura num determinado intervalo de tempo, por meio de um sensor no interior do líquido.

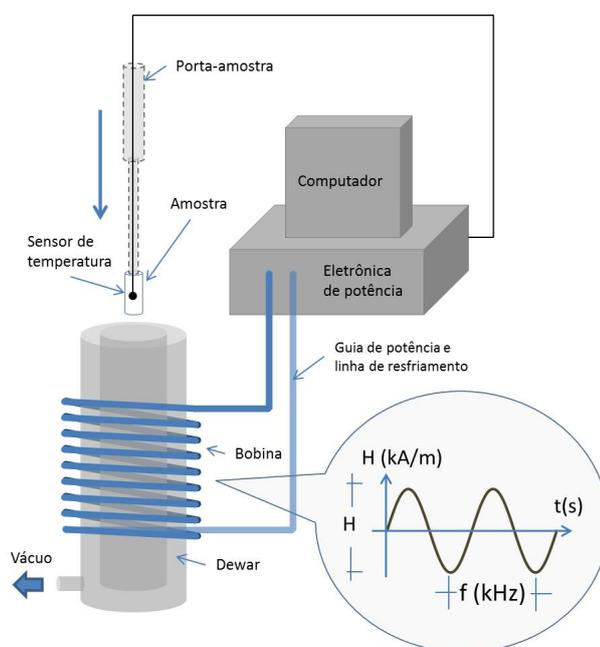


Figura 7.4: A figura mostra esquematicamente o aparelho utilizado para medir o índice SLP. A experiência consiste em introduzir a amostra no centro de um campo magnético alternado e medir o acréscimo de temperatura durante o tempo.

Como o sistema de medida é adiabático, toda energia dissipada pela técnica é convertida em calor, e dessa forma define-se o índice SLP como:

$$\text{SLP} = \frac{P}{m_{np}} = \frac{1}{m_{np}} \frac{Q}{\Delta t}, \quad (7.11)$$

com unidades de W/g. A equação acima é interpretada como a quantidade de energia convertida em calor por unidade de tempo e massa ou ainda como a potência absorvida/emitada por unidade de massa. As interpretações dessa equação geram outros termos encontrados na literatura como SAR (sigla do inglês *Specific Absorption Rate* que significa Taxa de Absorção Específica) e SPA (sigla do inglês *Specific Power Absorption* que em tradução livre significa - Absorção de Potência Específica).

Na eq.(7.11) o calor recebido Q é o responsável pela variação na temperatura, e dessa forma, a capacidade térmica do sistema pode ser calculada pela termodinâmica clássica, tomando a equação:

$$Q = cm\Delta T, \quad (7.12)$$

onde c é o calor específico e m a massa de ferrofluido. Essa grandeza depende de ao menos três fatores, resumidos pela equação,

$$Q = (m_{np}c_{np} + m_l c_l + m_D c_D)\Delta T, \quad (7.13)$$

onde m_{np} e c_{np} são a massa e o calor específico das nanopartículas, m_l e c_l são a massa e o calor específico do líquido e m_D e c_D a massa e o calor específico do Dewar, todos na devida ordem. A contribuição do Dewar é nula pois o sistema é adiabático. Então substituindo a eq.(7.13) na eq.(7.11), tem-se:

$$\text{SLP} = \frac{m_{np}c_{np} + m_l c_l}{m_{np}} \left(\frac{\Delta T}{\Delta t} \right). \quad (7.14)$$

Logo, fazendo uso das relações $m_l = \rho_l V_m$ e $m_{np} = \rho_{np} V_m$, onde ρ_l e ρ_{np} são as densidades do líquido e das nanopartículas, respectivamente, e V_m é o volume da amostra, é possível sintetizar a equação acima como:

$$\text{SLP} = c_{np} + \frac{\rho_l}{\rho_{np}} c_l \left(\frac{\Delta T}{\Delta t} \right). \quad (7.15)$$

As medidas de efeito magneto-térmico foram realizadas no *Laboratorio de Aplicaciones Biomédicas* do *Instituto de Nanociencia de Aragón* (InA) pertencente a *Universidad de Zaragoza* (UniZar) localizada em Zaragoza-ES. O aparelho utilizado para as medidas foi desenvolvido pela própria equipe do laboratório e está montado como mostra o esboço da fig.7.4.

Como já abordado anteriormente, o experimento consiste basicamente em submeter a

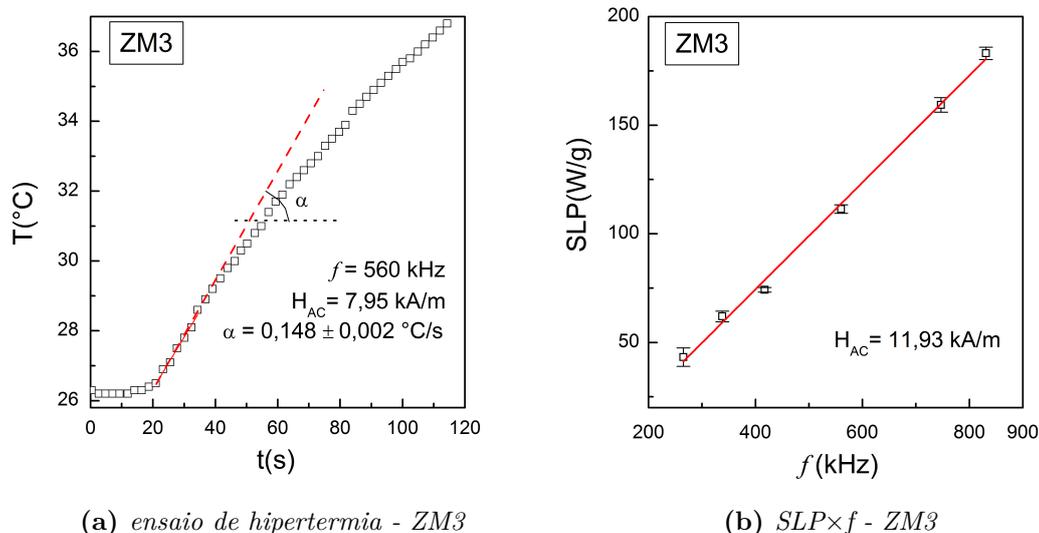


Figura 7.5: As figuras (a) e (b) apresentam resultados do ensaio de hipertermia da amostra ZM3 ($\phi = 0,2\%$). A fig.(a) mostra o incremento de temperatura causado pelo campo magnético AC. A fig.(b) mostra a dependência linear do SLP à frequência.

amostra ao campo AC e medir o incremento de temperatura. A figura 7.5a apresenta como exemplo, o ensaio experimental de hipertermia realizado na amostra de ferrita mista ZM3, onde a partir da análise desse gráfico é possível calcular o índice SLP pela equação (7.15). Esses procedimentos experimentais podem ser feitos variando a amplitude do campo ou frequência. A fig.7.5b apresenta o comportamento do índice SLP frente a frequência do campo AC, ao qual nota-se a dependência linear, exatamente como descrito na eq.(7.10).

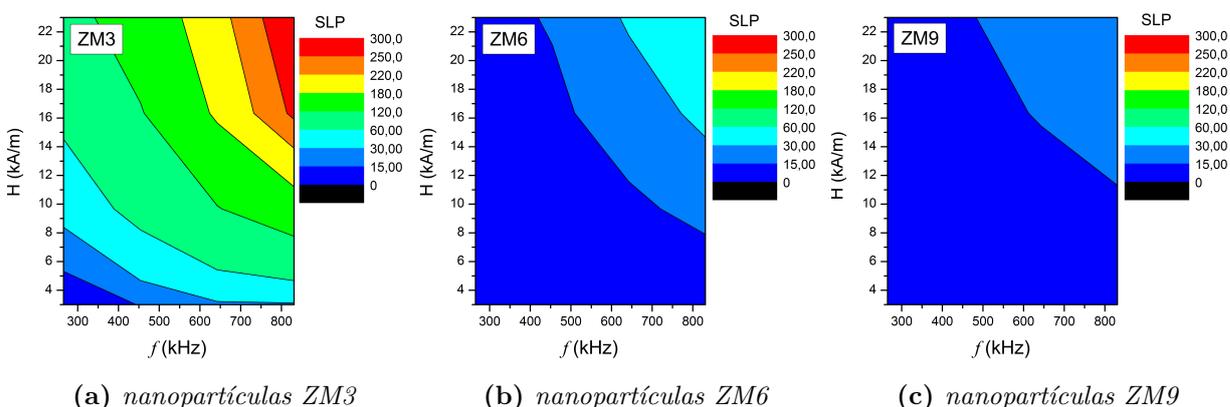


Figura 7.6: Os diagramas de cores mostram a variação do índice SLP em função da amplitude e da frequência do campo magnético, para as três amostras de ferritas mistas.

O efeito termodifusivo foi investigado nas três amostras de ferritas mistas, variando a amplitude e a frequência do campo magnético alternado. A figura 7.6 reúne os resultados onde as diferentes cores representam a intensidade do índice SLP. Observa-se dos resul-

tados que a amostra ZM3 alcança os maiores valores seguidas das amostras ZM6 e ZM9. Esse comportamento indica claramente que a proporção de Mn nas amostras influencia fortemente o efeito.

Quando os valores são comparados a literatura, encontra-se resultados satisfatórios. Nanopartículas desenvolvidas para hipertermia, com diâmetro de 20 nm [92] alcançam, dependendo da concentração, até 500 W/g. As ferritas mistas apresentam valores um pouco mais baixo, mas são menores e tem permeabilidade magnética menor, que leva a vantagem de um aquecimento mais rápido.

Esses resultados trouxeram grande estímulo para pesquisas futuras, com intuito de encontrar configurações que potencializem o efeito. Isso seria feito principalmente visando o design de novos materiais, trabalhando sob a forma e a composições química.

Parte V

Considerações Finais

Conclusões e Perspectivas de continuidade

Chegando ao final desse trabalho, é hora de fazer uma pequena recapitulação do alvo de pesquisa e reunir um apanhado dos principais resultados encontrados. Nesse contexto a pesquisa científica aqui descrita, teve como objetivo principal estudar as propriedades magnéticas das nanopartículas e os efeitos termodifusivos nas dispersões magnéticas. Para isso, decidiu-se utilizar sistemas em que essas propriedades fossem potencializadas, como no caso das nanopartículas ultrapequenas, onde as propriedades de superfície são exacerbadas, e as nanopartículas de ferritas mistas, cuja composição tem carácter maleável do ponto de vista magnético. Para a pesquisa no âmbito das dispersões de nanopartículas, foram desenvolvidas amostras com diferentes combinações ligante-partícula, com a finalidade de estudar a dependência dos efeitos termodifusivos aos parâmetros de estabilidade coloidal, para diferentes classes propostas.

O método escolhido para produzir as nanopartículas magnéticas foi o de síntese química do tipo hidrotérmica, que consiste basicamente em uma reação de coprecipitação em solução alcalina. Uma combinação de parâmetros e protocolos de síntese proporcionou a confecção de nanopartículas do tipo *core-shell*. A inserção da camada de ferro garantiu a dispersão das nanopartículas em solução, que nesse caso englobaram meio ácido (solução de HNO_3 , $\text{pH} \sim 2$) e neutro (citrato, $\text{pH} \sim 7$), evitando a dissolução química e mantendo a estabilidade coloidal do sistema, culminando em ferrofluidos estáveis.

As nanopartículas sintetizadas foram submetidas a uma ampla bateria de caracterização que envolveram técnicas como: a espectroscopia de absorção atômica (AAS), microscopia eletrônica de transmissão (TEM/HRTEM), difração eletrônica (SAED) e de raios X (XRD). As dosagens químicas permitiram encontrar as composições químicas das amostras e definir as diferentes proporções dos cátions metálicos nas ferritas e ainda determinar a espessura da camada superficial de maguemita. A utilização combinada dessas técnicas permitiu a caracterização da estrutura do nanocristal, sua morfologia, tamanho e polidispersão. Dessa análise constatou-se que todas as amostras estudadas são compostas de nanopartículas com tamanho mediano entre $3 \text{ nm} < d^0 < 9 \text{ nm}$, apresentam forma esférica, possuem estrutura cristalina cúbica do tipo espinélio e não contém quaisquer outras fases cristalinas ou contaminantes.

As dispersões coloidais elaboradas com essas partículas foram caracterizadas pela técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS), que permitiu sondar a formação de aglomerados nas amostras. Os resultados expressos em termos do raio hidrodinâmico mostraram diâmetros de duas a três vezes maiores que os diâmetros obtidos por microscopia eletrônica. Essa investigação permitiu associar a intensidade espalhada, a pequenos agregados, formados em geral por um número menor que uma dezena de partículas. Por outro lado, medidas ópticas auxiliares foram feitas para completar a caracterização das dispersões, que compreendem a absorção óptica (α_λ) para o comprimento de onda utilizado nas medidas desse trabalho e o índice de refração (n) das dispersões, que foram necessários para as análises das propriedades termodifusivas. Os resultados das técnicas ópticas mostraram que para as nanopartículas de ferrita mista de Zn-Mn, a absorção diminui a medida que o teor de zinco aumenta e o tamanho diminui. As medidas de índice óptico n , efetuadas em função da temperatura e da fração volumétrica das partículas (Φ), permitiu determinar um $n \sim 2,0$ para as nanopartículas. Apesar da caracterização ter englobado um grande número de técnicas que envolveram diversas características das amostras, entende-se que um estudo a respeito da estabilidade coloidal com espalhamento de neutros (SANS) ou raios X (SAXS) e a consequente confecção de um diagrama de fases das amostras ácidas ajudaria na composição dessas.

As propriedades magnéticas e magneto-ópticas das dispersões coloidais foram sondadas em temperatura ambiente, por medidas de magnetização e birrefringência magneto-induzida. As curvas de magnetização apresentam um comportamento típico, caracterizado por uma magnetização nula na ausência de campo magnético externo. Ao passo que H é aplicado, uma magnetização resultante surge e aumenta a medida que a intensidade do campo H é incrementada, não apresentando remanência ou coercividade. Esse comportamento característico de sistemas paramagnéticos é bem descrito pelo modelo de Langevin, que aqui foi modificado para tomar em conta a polidispersão das nanopartículas. De posse desse modelo, a magnetização global é então calculada utilizando uma soma de contribuições, cada uma associada a uma partícula individual de tamanho médio, bem representado pela primeira função de Langevin, ponderada por uma distribuição de tamanhos do tipo log-normal. Esse comportamento global é denominado como paramagnetismo gigante, em referência a intensidade do momento magnético das partículas, da ordem de $10^4 \mu_B$. O ajuste dessas curvas permitiu determinar a magnetização espontânea das nanopartículas (intrínseca) à 300 K, assim como as características de distribuição de tamanhos. Os resultados obtidos para a série de amostras a base de ferritas mistas de Zn-Mn mostram que a magnetização das nanopartículas diminui a medida que o teor de zinco aumenta e o tamanho diminui. Contudo, os dois efeitos não podem ser separados e rendem uma interpretação delicada.

No que diz respeito as medidas magneto-ópticas, na ausência de campo magnético externo as dispersões coloidais magnéticas são opticamente isotrópicas. Sob efeito de um

campo magnético aplicado, estas apresentam uma birrefringência magneto-induzida que pode ser analisada pelo modelo de Langevin. A birrefringência por partícula corresponde a segunda função de Langevin, e esta contribuição isolada é ponderada por uma distribuição log-normal, com a finalidade de obter a birrefringência da dispersão.

Em baixas temperaturas, as propriedades magnéticas das nanopartículas colocaram em evidência vários fenômenos, que são principalmente ligados ao confinamento da matéria a escala nanométrica. Os resultados obtidos nessa tese permitiram dividi-los em três eixos principais: (i) A magnetização das nanopartículas à base de ferritas mistas está diretamente associada a distribuição dos cátions metálicos nos interstícios dos nanocristais, sendo essa reflexo do método de síntese utilizado e da escala de tamanho dos materiais obtidos; (ii) A anisotropia magnética apresenta uma forte contribuição da superfície; e (iii) a magnetização das nanopartículas é fortemente influenciada pela desordem de superfície e do acoplamento entre os *spins* ordenados do núcleo e os da camada superficial, congelados em uma estrutura desordenada do tipo vidros de *spin*.

A magnetização espontânea das nanopartículas, foi obtida pelas medidas de ciclos de histerese das dispersões diluídas congeladas em baixas temperaturas em ausência de campo magnético externo aplicado (ciclo ZFC). A partir da modelização desses valores, por meio de cálculos, foi possível prever a distribuição catiônica dos nanocristais à base de ferritas mistas de Zn-Mn. Os resultados indicam uma grande proporção de íons Fe^{3+} em sítios tetraédricos, apesar da ocupação preferencial dos íons metálicos divalentes (Zn^{2+} e Mn^{2+}) para este tipo de interstício cristalino. Isso manifesta distribuições catiônicas fora do equilíbrio, como recentemente demonstrada para partículas à base de zinco.

O desenvolvimento de vários tipos de medidas magnéticas, facilitaram a obtenção e cruzamento de dados de anisotropia. As curvas virgens de magnetização, por exemplo, permitiram determinar o campo de anisotropia tanto pela inflexão da curva em baixo campo quanto pelo ajuste da curva pela lei da aproximação em alto campo. Em particular, os valores obtidos para as nanopartículas compostas pelo um núcleo de cobalto são três vezes superior aos obtidos para as compostas pelo núcleo de ferrita de manganês. Qualitativamente esses valores estão em acordo com os valores de anisotropia magnética dos materiais massivos, mais elevados no caso das ferritas de cobalto. Por outro lado, quando os valores de K_u das nanopartículas são comparados aos valores massivos, deve-se considerar uma contribuição de superfície para compreendê-los. Esta observação é confirmada pela análise da temperatura de bloqueio obtidas para cada amostra, assim também pela análise da variação térmica do campo coercivo.

Para avaliar a dependência da magnetização espontânea à temperatura, foi adotada uma sistemática especial. Primeiro, as amostras foram congeladas em campo nulo (ZFC), e em presença de um campo externo (H_{FC}) a medida é realizada aumentando a temperatura. Esse protocolo foi aplicado sobre dispersões à base de partículas de tamanho ultrapequeno e o comportamento da magnetização FC em função da temperatura é carac-

terizada por dois regimes: (i) um em altas temperaturas, associados aos *spins* do núcleo alinhado na direção do campo aplicado, que segue a lei de Bloch efetiva (associada a excitações de ondas de *spin*) e uma outra, (ii) preponderante em baixas temperaturas, que correspondem a contribuição dos *spins* congelados desordenadamente na superfície, em uma estrutura do tipo vidros de *spin*. Essa contribuição magnética da superfície não saturada em baixas temperaturas ($T < 50-70$ K) é bem representada por uma lei exponencial. Os ciclos de histerese obtidos após congelamento em campo aplicado (FC) apresentam um deslocamento horizontal, paralelo ao eixo do campo magnético, no sentido de campos negativos. Esse comportamento está associado a um acoplamento de *exchange* existente entre os *spins* desordenados da camada superficial e os do núcleo, alinhados na direção do campo aplicado. O campo de *exchange* H_{exc} deduzido, varia fortemente em função do campo de congelamento H_{FC} .

Esse H_{exc} aumenta em função do campo de congelamento, conforme acontece o alinhamento progressivo dos *spins* do núcleo na direção do campo aplicado. Esse incremento de H_{exc} acontece até alcançar um máximo e depois uma diminuição é observada, associada ao acoplamento Zeeman entre os *spins* da superfície e o campo externo. Esse máximo do campo de *exchange* está associado a um limiar de desbloqueio dos *spins* da superfície, que estavam ancorados fortemente pelo efeito da interface e passam a se acoplar progressivamente ao campo aplicado e em consequência a isso o campo H_{exc} diminui. Os valores do campo H_{FC} ao qual acontece o valor máximo do campo de *exchange*, são da ordem da metade do campo de anisotropia, disso conclui-se que o campo de H_{exc} depende da anisotropia magnética do núcleo. Essa conclusão está baseada na observação de que os valores são mais elevados para as nanopartículas à base de ferrita de cobalto que as de ferrita de manganês. Nas amostras à base de pós, o campo de *exchange* é mais intenso em razão das interações entre partículas, que favorecem uma ancoragem dos *spins* de superfície. Enfim, a variação térmica de H_{exc} segue uma lei exponencial, similar àquelas observadas pela contribuição a baixas temperaturas da magnetização, associada à uma temperatura de congelamento da ordem de 8 K, nos dois casos.

Embora as características das amostras tenham mostrado indiretamente que a distribuição catiônica é irregular e altera a magnetização do sistema, alguns estudos precisam ser realizados para concluir tal afirmação. Para isso, entende-se que medidas de EXAFS ou dicroísmo circular seriam boas técnicas para sondar o efeito. Da mesma forma, mostrou-se que o recobrimento das partículas com maguemita modifica as propriedades magnéticas, como a magnetização espontânea e a anisotropia e logo, seria interessante saber como ela funciona. Esse estudo poderia ser realizado por meio de medidas de espectroscopia Mossbauer, com e sem campo magnético externo aplicado, em amostras com e sem tratamento térmico de superfície, cruzando os resultados com a magnetometria.

Ainda que o comportamento magnético da superfície tenha sido evidenciado, ele carece de um estudo mais aprofundado sobre sua evolução frente a variação do campo H_{FC} ,

principalmente em sistemas com diferentes núcleos magnéticos. Como visto nesse trabalho, essas características influenciam o acoplamento entre os materiais magnéticos, e disso surge como perspectiva de estudo saber como as interações interpartículas modificam esse sistema, qual o papel do tratamento térmico de superfície, qual a influência do tamanho, entre outros que podem ser abordados com muita criatividade no design das amostras.

As propriedades termodifusivas das dispersões magnéticas sintetizadas foram estudadas por medidas dinâmicas de espalhamento Rayleigh Forçado, que permite sondar a difusão translacional das partículas. Essas medidas deram acesso ao coeficiente Ludwig-Soret das amostras, assim como seu coeficiente de difusão mássica (D_m) e sua mobilidade termoforética (D_T). Esse trabalho teve como objetivo, estudar as propriedades termodifusivas das amostras de ferrofluidos à base de nanopartículas compostas de ferrita mista e convencionais, estabilizadas com diferentes solventes e contra-íons, com a finalidade de comparar os resultados. As amostras estudadas nesse trabalho têm coeficiente Soret negativo, indicando que as nanopartículas se deslocam no sentido de regiões quentes. Os resultados encontrados mostram que o efeito termodifusivo não depende da natureza do núcleo magnético, mas do tipo de solvente e dos íons que são responsáveis pela repulsão eletrostática entre partículas. Um modelo matemático baseado no comportamento termodinâmico dos fluidos reais (modelo de Carnahan-Starling - CS) foi proposto para modelizar este fenômeno. A dependência do coeficiente S_T com a fração volumétrica é bem descrita pela compressibilidade osmótica encontrada pelo formalismo de CS para um sistema composto de esferas duras.

Pela relaxação da rede de concentração criada durante a sondagem experimental, é possível obter acesso a dependência em concentração Φ do coeficiente de difusão translacional (D_m) das nanopartículas. Os resultados obtidos apresentam uma variação linear com a fração volumétrica. Para alcançar uma explicação física aceitável, é preciso então introduzir uma fração volumétrica hidrodinâmica efetiva de esferas duras, maior que o Φ efetivo. A aproximação de Carnahan-Starling permite obter as curvas de D_T e do coeficiente de fricção viscosa ξ , que conseqüentemente apresentam a mesma variação para todas amostras (curva mestre). No domínio diluído (fração volumétrica fraca) a fricção e a mobilidade são bem descritas pela relação de difusão de Einstein. No domínio de altas frações volumétricas a equação de Vogel-Fulcher é utilizada para descrever a transição vítrea.

Esses resultados trouxeram uma importante conclusão que merece ser testada mais amplamente para ser comprovada. Isso pode ser feito, modificando os contra-íons da solução ou variando a força iônica do sistema. Além disso, um estudo do efeito Ludwig-Soret sob campo magnético merece atenção.

Esse trabalho foi concluído trazendo os ferrofluidos como perspectivas futuras para possíveis aplicações na área de conversão de energia. No contexto das amostras de ferritas mistas, o coeficiente piromagnético mostrou que a amostra rica em manganês apresenta

a melhor performance, para tal aplicação. Este resultado foi confirmado nos ensaios de hipertermia realizados em Zaragassa/ES, cujas medidas mostraram-se satisfatórias, pois a taxa de absorção específica obtida é similar a certas amostras comerciais desenvolvidas para essa finalidade.

As amostras aqui estudadas trouxeram um novo panorama de estudos, que é o design de nanopartículas para hipertermia magnética. Esses estudos vão de encontro ao trabalho de síntese, onde já sabe-se da literatura que diferentes formas e tamanhos maiores tem melhor rendimento. É possível aliar essas informações à estratégia de composições químicas mistas, com intuito de potencializar/controlar o efeito magneto calórico.

Parte VI

Anexos



Exchange bias of $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ core/shell nanoparticles



R. Cabreira-Gomes^{a,b,c}, F. G. Silva^{a,b,c}, R. Aquino^{a,d}, P. Bonville^e, F.A. Tourinho^f,
R. Perzynski^{b,c}, J. Depeyrot^{a,*}

^a Complex Fluids Group, Instituto de Física, UnB 70919-970, Brasília (DF), Brazil

^b Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, UMR 8234, PHENIX, F-75005 Paris, France

^c CNRS, UMR 8234, PHENIX, F-75005 Paris, France

^d Laboratório de Nanociência Ambiental e Aplicada-LNAA, Faculdade UnB Planaltina, UnB 73300-000, Brasília (DF), Brazil

^e SPEC URA CNRS 2464 DSM/IRAMIS, CEA Saclay, 91191 Gif sur Yvette, France

^f Complex Fluids Group, Instituto de Química, UnB 70910-900, Brasília (DF), Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 December 2013

Received in revised form

28 February 2014

Accepted 2 March 2014

Available online 12 March 2014

Keywords:

Coprecipitation method

Ferrite nanoparticle

Magnetic property

Exchange bias effect

Spin glass like

ABSTRACT

We compare here exchange bias (EB) properties of chemically synthesized core–shell nanoparticles (NPs), based either on a core of soft ferrite (MnFe_2O_4) or hard ferrite (CoFe_2O_4) protected by a maghemite shell ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). These NPs dispersed in acidic solutions are electrostatically stabilized, yielding to stable colloidal dispersions with a strong interparticle repulsion and negligible dipolar interactions in the probed range of temperatures. Field cooled (FC) magnetic hysteresis loops of non-textured frozen dispersions (with magnetic anisotropy axis of NPs distributed at random) and those of a powder based on the same NPs present a shift along the H -axis, expressing the coupling between the spin-ordered cores and the disordered surface layer of the NPs. The bias field is found to present a maximum, larger for NPs based on harder ferrite core. It is obtained for a cooling field of the order of one half of the anisotropy field, which is much larger for the CoFe_2O_4 cores than for MnFe_2O_4 ones. In powders, particles are in contact leading to an interparticle exchange which is not present in the dilute solutions where exchange bias properties are only due to an intraparticle exchange between core and surface. The thermal dependence of the bias field is well described by a reduced exponential behavior with a characteristic freezing temperature of about 8 K.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Core–shell nanoparticles (NPs) are functional and versatile nanomaterials, which find applications at the frontier between pure science and applied technology, from catalysis [1] to biomedical applications [2–4]. The nature of the shell provides the overall particle with dispersability and chemical stability in a liquid solvent [5–7], allows the NPs functionalization [8] or a controlled release of the core material [9,10] in the framework of bio-applications. Magnetic nanoparticles similar to the NPs studied here have a magnetic core–shell structure composed of an ordered core and a disordered shell with broken chemical bonds at the interfaces. Magnetic coupling between such interfaces may provide the NPs with Exchange Bias (EB) properties, which can help in the conversion of electromagnetic energy into heat for magnetic hyperthermia [11–14] and may open a way to beat the

superparamagnetic limit [15]. First evidenced in 1956 by Meiklejohn and Bean [16], EB has been intensively studied in layered structures [17], in nanostructures [18], in powders of core–shell oxidized particles [19,20] with interfaces such as FM/AFM [21,22], FM/SG [23], AFM/FI [24,25], FI/AFM [26,27] and FI/FI [28]. Only few studies have been dealing with core–shell NPs dispersed in a frozen solvent [29,30]. In a recent work [31] we have performed measurements on frozen ferrofluids based on ultra-small core–shell NPs $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ at various NP concentrations, keeping the NPs well apart from each others [32] and we have shown that the magnetic dipolar interparticle interaction seriously hinders the EB properties, while they are exalted by interparticle physical contacts in powders.

In the present paper, we investigate the role of the nature of the ferrite core by comparing EB properties of ultra-small NPs based either on $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ or $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, both in powder and in dilute frozen dispersion, without magnetic interparticle interaction, with a controlled spatial organization of the NPs on a local scale. In the first section, we present the chemical preparation of the probed core–shell NPs, together with their characterization,

* Corresponding author.

E-mail address: depeyrot@fis.unb.br (J. Depeyrot).

then we detail the various magnetic measurements performed at low temperatures to determine anisotropy field and Exchange Bias properties in powder and in frozen dispersions. Our results are presented and discussed in the last part.

2. Sample details and characterizations

2.1. NPs elaboration

The NPs studied here are synthesized by a simple method named hydrothermal co-precipitation which is described elsewhere [5–7]. They are obtained by the coprecipitation of a stoichiometric mixture of solutions of divalent metals (Mn^{2+} or Co^{2+}) and trivalent ones (Fe^{3+}) in alkaline medium under vigorous stirring at 100 °C. In order to obtain very small NPs, a NH_3 buffer solution at pH 11 is used here [33]. The precipitate is then washed in water and treated with a HNO_3 solution (2 mol/l). This process is performed in order to reduce the co- and counter-ion concentrations of the solution and to clean the particles surface. To avoid the chemical degradation of the NPs in acidic medium they are hydrothermally treated with a $Fe(NO_3)_3$ solution at 100 °C to tune the chemical stability of the particles. Finally the NPs are peptized in water at pH around 3, at an ionic strength 10^{-3} mol/l. Due to the synthesis process mentioned above, we can ensure that the NPs described here do not present any protective layer of surfactants. They have a superficial charge, which in the present solutions (and not in powders) imparts then with an extra repulsive shell with a thickness of the nanoscale order given by their Debye screening length. The product of this synthesis results in ferrite nanoparticles either based on manganese ($MnFe_2O_4$) or cobalt ($CoFe_2O_4$) covered by a maghemite ($\gamma-Fe_2O_3$) thin layer, fruit of the iron nitrate ($Fe[NO_3]_3$) surface treatment. In order to take into account this heterogeneity caused by the iron enrichment of the NPs surface, we have recently proposed a chemical core/shell model, well supported by magnetization, X-ray diffraction and chemical titration measurements [7]. Our synthesized NPs are therefore described as cores of stoichiometric Mn and Co ferrites, assumed to be almost spherical, surrounded by a shell of $\gamma-Fe_2O_3$. The shell/particle volume ratio ϕ_s/ϕ_p can be calculated from the molar fraction of divalent metal M, $\chi_M = [M^{2+}]/([M^{2+}] + [Fe^{3+}])$, which is determined by atomic absorption spectroscopy and/or inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. χ_M is always smaller than the stoichiometric value 0.33 which confirms the Fe enrichment of the surface. The values of χ_M and ϕ_s/ϕ_p for the NPs used here are presented in Table 1.

2.2. NPs characterization by X-ray diffraction and transmission electron microscopy

The crystalline structure of the NPs studied here is investigated by X-ray diffraction experiment carried out at the Brazilian Synchrotron Light Laboratory-LNLS in the D12A-XRD1 beam line [34]. The spinel structure of the NPs is confirmed (Fd3m space

group). The average lattice parameters are calculated from the six most intense diffraction lines, appearing between $20^\circ \leq 2\theta \leq 130^\circ$. The mean crystalline size of the NPs d_{XRD} (in powder) is deduced by the Scherrer equation applied to the [311] most intense line of the diffractograms. These values are presented in Table 1.

The shape and the size distribution of the NP are investigated by transmission electron microscopy (TEM) images obtained at UPMC-Paris 6 with a JEOL JEM-100 CX II microscope. The micrograph images show that our NPs present roughly spherical shapes. The size distributions are well accounted for by a log-normal law which allows us to deduce the median diameter (d_0) and the polydispersity (s_d), as listed in Table 1.

3. Magnetization measurements

In a previous work [35] we have investigated the temperature-dependence of ZFC magnetization in very dilute samples based on manganese ferrite NPs at high fields 4×10^3 kA/m. An abrupt increase of magnetization at low temperatures has been observed, this effect being more pronounced for smaller NPs. The total magnetization for each nanoparticle has been analyzed in [35] in terms of two additive contributions, the core magnetization and a contribution of non-saturated surface [36,37]. A Bloch-like law characterizes the core magnetization; the non-saturated surface, associated with the freezing of superficial spins in a disordered structure at lower temperature ($T \leq 50-70$ K), is well accounted for by an exponential law. This behavior is also confirmed by under-field Mössbauer measurements performed at SPEC-Saclay on powder samples, as in [38], for the both ferrites probed here [39]. Whatever the chemical core composition of the samples a strong contribution from the disordered surface spins at 5.6×10^3 kA/m and 5 K is observed.

In order to investigate the anisotropy field (H_A) of the samples, the first magnetization curves at 5 K of compressed powders of the two kinds of NPs are measured in SPEC-Saclay (see Fig. 1). The point of slope rupture of first magnetization curve is widely used to determine the NPs anisotropy field [40]. Here we find $H_A^{Mn\text{ ferrite}} \approx 4 \times 10^2$ kA/m and $H_A^{Co\text{ ferrite}} \approx 1.2 \times 10^3$ kA/m. These anisotropy fields are located with arrows on the $M \times H$ trace in Fig. 1.

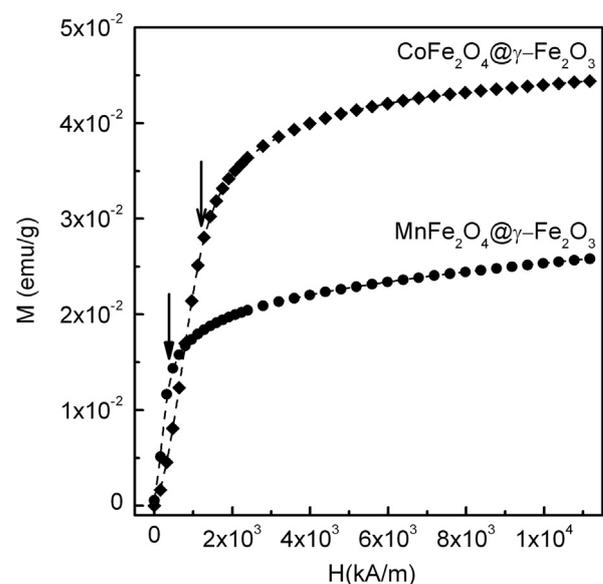


Fig. 1. First magnetization curves of powders based on $MnFe_2O_4@γ-Fe_2O_3$ NPs (●) and $CoFe_2O_4@γ-Fe_2O_3$ NPs (◆) at 5 K. The arrows indicate that the anisotropy field H_A and the solid lines are guides for the eye.

Table 1

Sample characterizations. (d_{XRD}) Mean diameter extracted from diffractograms by Scherrer equation, (d_0) Mean diameter and (s_d) polydispersity index extracted with a log-normal adjustment of TEM histograms, (χ_M) molar fraction of divalent metal (ϕ_s/ϕ_p) NP's shell/particle volume ratio and (t_{sh}) thickness of surrounding iron layer.

Samples	d_{XRD} (nm)	d_0 (nm)	s_d	χ_M	ϕ_s/ϕ_p	t_{sh} (nm)
$MnFe_2O_4@γ-Fe_2O_3$	3.3	2.8	0.3	0.15	0.56	0.4
$CoFe_2O_4@γ-Fe_2O_3$	3.1	3.3	0.31	0.09	0.74	0.5

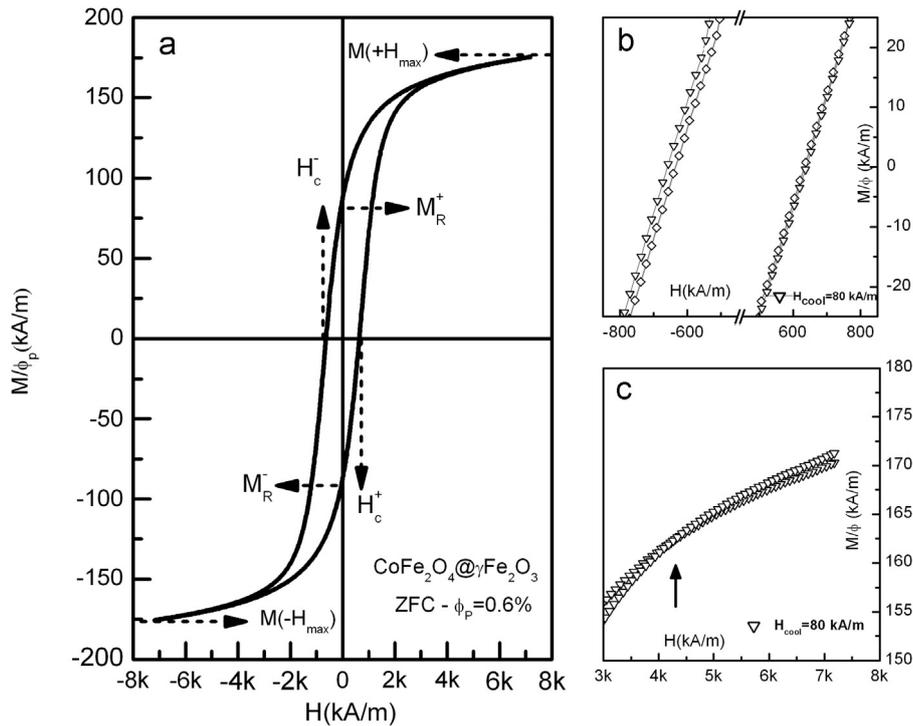


Fig. 2. (a) Field dependence of ZFC magnetization (solid black line) for a ferrofluid sample at 5 K based on the $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NPs. The diamagnetic contribution of water is carefully extracted from the measurement and (b) zoom view of the central region of the loops with a break of abscissa H -axis, showing the shift of hysteresis (exchange bias) and (c) enlarged view of the high field behavior, where the arrows indicate the closure of hysteresis loops at H_{irr} .

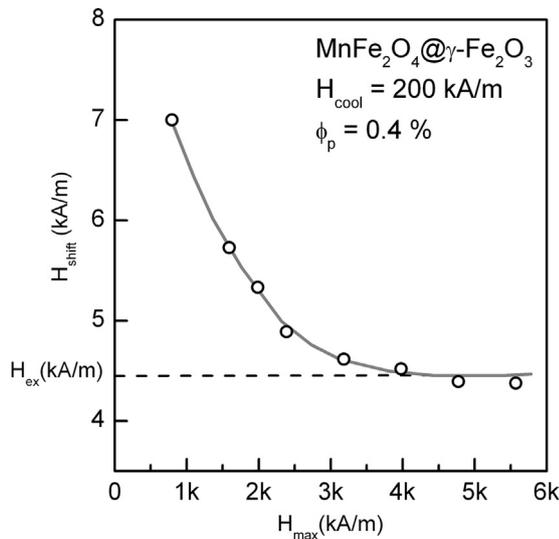


Fig. 3. Loop shifts resulting from the analysis of forced minor hysteresis loops after field cooling at the same $H_{cool}=200$ kA/m using various maximum fields, H_{max} . The solid line is a guide for the eyes.

Hereafter we focus on the whole magnetization loops and mainly on the EB properties of FC loops as these phenomena are related to the coupling between the NP cores and their disordered surface spins. In frozen dilute dispersions, we can observe single particle behaviors, averaged over the assembly, as the NPs are far away from each others without contact. On the contrary in powders, NPs are in direct contact and collective behaviors can be observed [31]. Low temperature DC magnetization measurements of non-textured dispersions and powders are performed using a PPMS (Physical Property Measurement System) from UnB and UPMC with a VSM setup (Vibrating Sample Magnetometer). Both

devices are equipped with a superconducting coil which produces magnetic fields in the range $\pm 7.2 \times 10^3$ kA/m and reaching low temperatures down to 2 K. The magnetic field dependence of the magnetization is measured either in zero-field-cooled (ZFC) and or in field-cooled (FC) modes, for the latter in progressive increasing fields. It should be noted that, before starting the magnetic hysteresis loops the samples are frozen at 250 K (below the temperature of solvent freezing) without magnetic field, this procedure is used to avoid any sample texture. The same procedure is defined for powders. This procedure ensures the same spatial organization and randomness of the magnetic anisotropy axis of the various NPs for all the measurements carried out. Then, a static magnetic field is applied while the temperature is decreased from 250 K down to low temperature, and after this Field Cooling process the magnetic hysteresis is measured. The hysteresis loops are recorded at 5 K, for magnetic fields ranging between $\pm 7.2 \times 10^3$ kA/m. Between two loop measurements the temperature is increased to 250 K, far away from the blocking temperature, which is for the Mn based NPs about 50 K and for the Co based NPs about 130 K (data not shown). A demagnetizing procedure is performed before each field cooling process and subsequent loop measurements. The magnetic hysteresis loops of the dilute samples are determined after subtracting the linear diamagnetic contributions of water and of the sample cell. Fig. 2(a)–(c) shows the ZFC and FC $M-H$ loop for the cobalt ferrite dispersion at $\phi_p=0.6\%$ at 5 K.

Whatever the sample and chemical core composition, we observe in FC experiments a H -shift of the loop along negative fields. We define as H_{irr} , the field above which the loop is closed (see Fig. 2(c)). The exchange bias (H_{ex}) is quantified by the relation

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

where H_c^+ and H_c^- are the points where the loop intersects the field axis. However, a common effect in NP systems composed of a single phase of FI or AFM oxides is the possibility of minor loop effects [41–43]. A loop is a minor one if the maximum applied field (H_{max}) is smaller than the anisotropy field (H_A). This effect is

mainly related to the fact that in such systems the magnetization even though at high fields (4×10^3 kA/m) does not saturate. The system can be however considered effectively saturated if the ascending and descending branches of its hysteresis loop coincide for fields higher than the anisotropy field. Fig. 2(c) shows that the magnetization is reversible in high fields, the arrows marking the loop closure at H_{irr} . Fig. 3 presents the loop shift values (H_{shift}) at $M=0$ as a function of the maximum applied field H_{max} during the loop recording. The loops are here recorded at 5 K with H_{max} ranging between 8.4×10^2 and 5.6×10^3 kA/m, for the manganese ferrite sample at $\phi=0.4\%$. They are measured after a FC procedure from 250 K with a cooling field $H_{cool} \sim 2 \times 10^2$ kA/m. When H_{max} increases, we observe a decrease of H_{shift} down to the asymptotic value $H_{shift}=H_{ex}=4.5$ kA/m. At that point, the shift along the magnetization axes becomes constant. That happens when H_{max} surpasses $H_{irr} \approx 4 \times 10^3$ kA/m for the Mn ferrite sample, similar to the value of Fig. 2(c) for the Co ferrite sample.

In other words, the field $H_{max} \sim 7200$ kA/m used in this work is much higher than H_{irr} and than the anisotropy field H_A and this analysis gives the true signature of the observation an EB effect for both ferrites nanoparticles, rejecting any minor loop effect.

4. Results and discussion

The exchange bias phenomenon in nanoparticles has been studied intensely [18,21–31], but the problem is rarely well understood. Nevertheless it is known that this phenomenon depends basically on interactions at the interfaces between materials of different anisotropies. It has been addressed experimentally and by numerical simulations to the interfacial roughness, in mechanically alloyed AF-FM powders or bilayers [44–46] and in core-shell nanoparticles respectively [47].

We perform here a systematic study on H_{ex} for the two types of NPs, based on manganese (Fig. 4(a) (○)) and cobalt (Fig. 4(b)(◇)) ferrite cores, as a function of the cooling field H_{cool} , both in powders and in dilute dispersions with independent nanoparticles. We show the obtained results in Fig. 4(a) and (b). The observation of EB in isolated nanoparticles indicates that the source of the EB is the coupling, achieved through the field cooling process, between the ferrite spin-ordered core and the SG like surface composed of maghemite. Indeed, in the frozen dilute ferrofluids, there is no interparticle contact and the distance between two first-neighbor particles is large enough to render the dipolar magnetic interaction negligible [31]. The origin of H_{ex} has then to be found inside the NPs and in that case the exchange

is purely intrinsic, it is an intraparticle exchange at the interface between the FI core and the SG-like surface of the NPs.

The two series of EB determinations show a similar shape. We always observe that H_{ex} presents a maximum for a given value of H_{cool}^{max} , both for dilute dispersions and powder samples and whatever the ferrite core. While H_{cool} is increased (and remaining below H_{cool}^{max}), the spins of the FI core progressively orient along the cooling field direction and the disordered spins of the SG-like surface couple more and more with the core through the interface FI/SG of the NPs. Thus in the region of low cooling field, the increase of H_{ex} reflects the gradual alignment of the NP core spins, which drag those of the SG-like shell. However, above H_{cool}^{max} , the behavior is governed by the surface spins, which now, couple to the field by Zeeman energy, increasing the magnetization and consequently decreasing H_{ex} and the interface exchange interaction. Such Zeeman coupling between the spins of the surface shell and the external cooling field has earlier been considered, together with the existence of an antiferromagnetic exchange at the AFM/FM interface, in order to account for the positive EB observed in Fe_2-Fe AFM/FM bilayers [48,49]. In this case, it has been assumed that, after field cooling in high enough field, the system freezes in a state that would not minimize the interfacial magnetic energy. Moreover, in Fe NPs embedded in an iron oxide matrix, the field cooling dependence of EB presents a very similar behavior when compared to the curves of Fig. 4(a) and (b) [21]. In this latter case, the authors associate H_{cool}^{max} with an effective depinning threshold field, above which, magnetic interactions at the interface are overcome by Zeeman coupling [21]. More recently, in-field Mössbauer spectroscopy experiments, performed in similar core shell nanoparticles based on nickel ferrite core, have indicated a progressive alignment of the surface spins along those of the ferrite core [38]. The underfield decrease of the mean canting angle in the superficial shell has been directly related to the unidirectional exchange anisotropy through the interface between the ordered core and the disordered shell. Hence, the exchange coupling would be smaller for high cooling field values.

The results of Fig. 4(a) and (b) also illustrate how the nature of the ferrite core is able to modify the surface spin pinning at the interface between the core and the shell. For each kind of NPs, H_{ex} presents a maximum at the same value H_{cool}^{max} of H_{cool} for both the frozen dispersions and powders. However, this particular value of H_{cool}^{max} is different for the two kinds of samples, namely $H_{cool}^{max} \sim 200$ kA/m for $MnFe_2O_4@γ-Fe_2O_3$ and $H_{cool}^{max} \sim 600$ kA/m for $CoFe_2O_4@γ-Fe_2O_3$. As already noticed in a previous work on NPs with a Mn ferrite core [31], we also observe that $H_{cool}^{max} \sim H_A/2$ for the two samples probed here, which have largely different

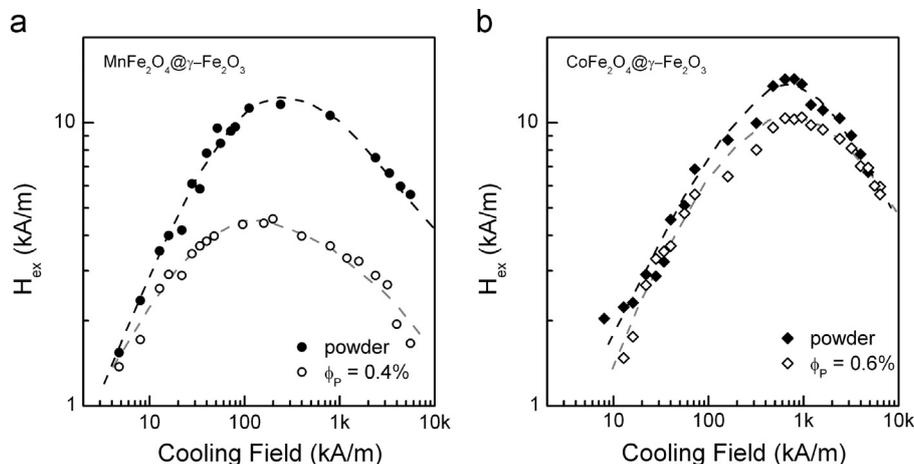


Fig. 4. Variation of loop shift, Bias Field (H_{ex}), at 5 K with field cooling (H_{cool}) for $MnFe_2O_4@γ-Fe_2O_3$ NPs and $CoFe_2O_4@γ-Fe_2O_3$ ones (with $d_{XRD} \approx 3$ nm). The EB values are presented here in absolute values. The dashed line is a guide for the eyes. (a) (Manganese ferrite – $d_{XRD}=3.3$ nm) and (b) (cobalt ferrite – $d_{XRD}=3.1$ nm).

anisotropy fields H_A . This gives some clues for an exchange origin of the magnetic anisotropy, in these ultra-small core-shell nanoparticles, in relation to the surface spin pinning at their internal interface. In the two kinds of core-shell nanoparticles investigated here H_{cool}^{max} is different, expressing that the pinning at the interface, of the spins from the shell is different in the two cases. The measured anisotropy field H_A appears as a “scale” of this surface pinning.

It is possible here to evaluate as in [38] the surface pinning parameter p of the NPs :

$$p = K_S d / A_{Ex}. \quad (2)$$

Using the surface anisotropy constant $K_S = 3.3 \times 10^{-5} \text{ J/m}^2$ of Mn-ferrite based NPs determined by FerroMagnetic Resonance [39], a mean diameter $d \sim 3 \text{ nm}$ and an exchange stiffness $A_{Ex} \sim 10^{-11} \text{ J/m}$ as in [50], we obtain $p_{Mn} \sim 10^{-2}$.

For the Co-ferrite based NPs, we do not have any K_S determination. Assuming that the global anisotropy field determined here is also of surface origin, we suppose that K_S is three times larger than for Mn-ferrite based NPs. We then obtain $p_{Co} \sim 3 \times 10^{-2}$.

In both cases the condition $p \leq 1$ is fulfilled, meaning that the experiments are performed in the so-called weak pinning limit [51]. This implies that the spin distortions are ousted from the magnetically ordered core and localized in the surface shell, magnetically disordered.

Let us look now to the maximum of H_{ex} . For the independent nanoparticles of frozen dispersions H_{ex}^{max} reaches 4.5 kA/m for $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ and 10.4 kA/m for $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ NPs. For both compacted powders, H_{ex}^{max} always reaches larger values, 11.6 kA/m for Mn-based sample and 14.2 kA/m for Co-based one. These measured values of EB field well compare to other works on nanoparticles synthesized by different routes [52,18]. The larger values measured for powders depend on the powder compression, which expresses that direct contacts between particles have an important influence and induce a collective behavior. This collective behavior is an interparticle exchange through the multi-connected shells, acting like a Spin Glass-like matrix wherein the FI cores are embedded [31].

Note that in dilute dispersions the maximum of H_{ex} is two times larger for Co-based samples and that the slight difference of volume fraction between the two frozen dispersions cannot explain the different values of H_{ex} by an interparticle interaction effect [31]. This result indicates that the spins of the SG-like shell

rotate easier when the NPs core is made of cobalt ferrite, which is coherent with a larger pinning parameter p . The surface spin pinning at the interface FI/SG thus depends on the hardness of the ferrite core. An analogous enhancement of the unidirectional exchange anisotropy has already been observed in ball-milled hard magnetic-antiferromagnetic composites [45].

Following the issues pointed out at the beginning of this section, such behavior can be attributed to the core/shell anisotropy contrast and to the FI/SG interfacial roughness. For a given core ferrite, the FI/SG interfacial roughness is the same in powder and in the corresponding dilute dispersion. However we can note that the increase of H_{ex} due to interparticle exchange from dilute solution to powder is much smaller for the NPs with Co-ferrite core than for those with Mn-ferrite core. Another influence of the hardness of the ferrite core is that it makes H_{ex} less sensitive to interparticle exchange interaction, the superficial shell being slightly less disordered as $p_{Co} > p_{Mn}$.

Among the various field cooling processes down to $T=5 \text{ K}$ performed here, the cooling field H_{cool}^{max} , which corresponds to the depinning threshold, is the cooling field giving the best coupling between the multivalley energy landscape of core spins with the multiple spin configurations of the SGL phase through exchange interaction. However the temperature at which the loops are measured fully determines the multiple spin configurations of the SGL phase responsible for the exchange interaction. When the field cooling is carried out towards lower temperatures, the energy degenerescence of spins is diminishing and thus increases the pinning between the FI core and the disordered shell. In order to understand this point, measurements of H_{ex} are performed at various temperatures T after field cooling processes at H_{cool}^{max} . Fig. 5 shows the temperature dependence of H_{ex} , for the cobalt ferrite NPs either in frozen dispersion or in powder. A monotonous decay of $H_{ex}(T)$ is observed. In both cases, it is well adjusted with an exponential decay of the following form:

$$H_{ex} = H_{0,ex} \exp \left[-\frac{T}{T_f} \right] \quad (3)$$

Here T is the temperature in Kelvin and T_f is a characteristic freezing temperature. The first noticeable feature is the total vanishing of H_{ex} above $T \sim 40 \text{ K}$, in both series of measurements. The second important feature is that the characteristic freezing temperature, $T_f = 7.9 \pm 0.6 \text{ K}$, is the same in both series of measurements. These two features confirm that the exchange bias in powders and in frozen dispersions find their origin in the same physical process, namely the exchange interactions at the interface between the NPs core and their disordered surface. However, as in Fig. 4, the amplitudes of H_{ex} are greater in powder than in frozen dispersions in the whole range of temperatures, confirming the difference between the intraparticle and extraparticle exchange processes. In other words, reducing T produces an enhancement of H_{ex} because of the progressive freezing of superficial spins. In such kinds of NPs, this is also signed by an increase of magnetization at low temperatures [35,39].

5. Summary and perspectives

Two kinds of ultrasmall core-shell nanoparticles are synthesized, with a well-ordered core respectively based on a soft (MnFe_2O_4) and a hard (CoFe_2O_4) ferrimagnetic compound which is surrounded by a disordered Spin Glass-like maghemite shell. In each case, a magnetic study is performed at low temperatures in powder and in a non-textured frozen dispersion, with magnetic anisotropy axis of NPs distributed at random. In the dispersions the nanoparticles are kept at distance from each other and the magnetic dipolar interaction is negligible. FC magnetic hysteresis

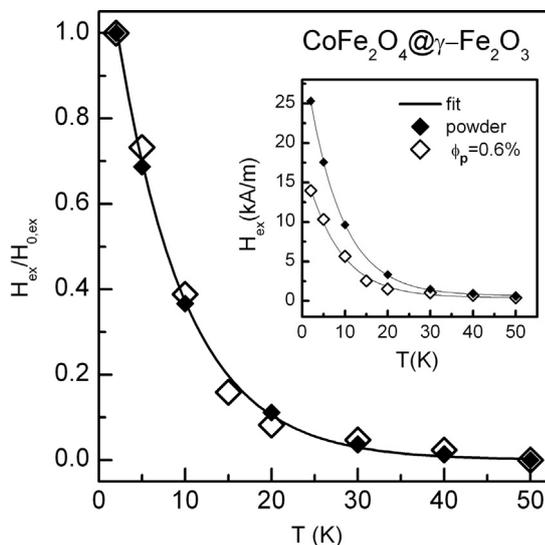


Fig. 5. Temperature dependence of exchange bias H_{ex} for ferrofluid (\diamond) and powder (\circ) based on $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ NPs. The solid lines are the best fit with Eq. (3).

loops present an horizontal shift (H_{ex}) at $M=0$, which is not a minor loop effect. It is associated to a bias field provided by the exchange coupling near the surface between the spin-ordered cores and the disordered surface layer. This exchange coupling is strongly influenced by the cooling process. The measured H_{ex} in the dilute frozen dispersions is related to a purely intraparticle exchange bias because NPs are noninteracting and well apart from each others. However an enhancement of H_{ex} is observed in powder samples, the EB effect arising then from an interparticle coupling through the “supershell matrix”, formed by the NPs shells at contact, inside which the cores are embedded. H_{ex} presents a maximum for a cooling field, which is three times larger for the $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ NPs with a hard cobalt ferrite core than for the $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ NPs with a soft manganese ferrite core. The resulting anisotropy field H_A is measured proportional to the depinning threshold, above which the Zeeman coupling between the cooling field and surface spins overcomes the magnetic interactions inside the particles and the EB decreases. The hardness of the ferrite core modifies the surface spin pinning at the interface FI/SG rendering the spins of the SG-like shell more easy to be rotated and less sensitive to interparticle interaction. Powder and dilute frozen dispersion present a very similar temperature-dependence of H_{ex} , probed here at the depinning threshold for the Co-based NPs. This is a clue indicating that the same disordered spins are involved in either situations of coupling. In future works, it will be useful to link the present results with under-field Mössbauer spectroscopy investigations and magnetization measurements in very high fields in order to determine the Spin Glass-like surface contribution as a function of temperature.

Acknowledgments

This work was supported by the contracts CAPES/COFECUB no. 714/11, PICS no. 5939, together with the Brazilian agencies CAPES, FAP/DF and CNPq.

References

- [1] S. Ball, in: M. Shao (Ed.), *Electrocatalysis in Fuel Cells Lectures Notes in Energy* 9, Springer-Verlag, London, 2013, p. 561.
- [2] E. Elaissari, *Colloidal Nanoparticles in Biotechnology*, John Wiley and Sons, Hoboken, New Jersey, 2008.
- [3] T. Li, J.E. Sullivan, N.L. Rosi, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 9984–9987.
- [4] T. Zhou, B. Wu, D. Xing, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 470–477.
- [5] F.A. Tourinho, R. Franck, R. Massart, R. Perzynski, *Progr. Colloid. Polym. Sci.* 79 (1989) 128–134.
- [6] F.A. Tourinho, R. Franck, R. Massart, *J. Mater. Sci.* 25 (1990) 3249–3254.
- [7] J.A. Gomes, M.H. Sousa, F.A. Tourinho, R. Aquino, G.J. Silva, J. Depeyrot, E. Dubois, R. Perzynski, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 6220–6227.
- [8] T. Georgelin, V. Maurice, B. Malezieux, J.-M. Siaugue, V. Cabuil, *J. Nanopart. Res.* 12 (2010) 675–680.
- [9] M.W. Chang, M. Edirisinghe, E. Stride, *J. Mater. Chem. B* 1 (2013) 3962–3971.
- [10] C. Drappier, H. Oliveira, O. Sandre, E. Ibarboure, S. Combet, E. Garanger, S. Lecommandoux, *Faraday Dis.* 166 (2013) 83–100.
- [11] R. Hergt, S. Dutz, M. Zeisberger, *Nanotechnology* 21 (015706) (2010) 1–5.
- [12] J. Lee, J. Jang, J. Choi, S. Moon, S. Noh, J. Kim, I. Kim, K. Park, J. Cheon, *Nat. Nanotechnol.* 6 (2011) 418–422.
- [13] P. Hugounenq, M. Levy, D. Alloyeau, L. Lartigue, E. Dubois, V. Cabuil, C. Ricolleau, S. Roux, C. Wilhelm, F. Gazeau, R. Bazzi, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 15702–15712.
- [14] P.B. Shete, R.M. Patil, R.S. Ningthoujam, S.J. Ghosha, S.H. Pawar, *New J. Chem.* 37 (2013) 3784–3792.
- [15] V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayls, D. Givord, J. Noguès, *Nature* 423 (2003) 850–853.
- [16] W.H. Meiklejohn, C. Bean, *Phys. Rev.* 102 (1956) 1413–1414.
- [17] J. Noguès, I.K. Shuller, *J. Magn. Magn. Mater.* 192 (1999) 203–232.
- [18] J. Noguès, J. Sort, V. Langlais, V. Skumryev, S. Suriñach, J.S. Muñoz, M.D. Baró, *Phys. Rep.* 422 (2005) 65–117.
- [19] O. Iglesias, A. Labarta, X. Batlle, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8 (2008) 2761–2780.
- [20] E. Passamani, C. Larica, C. Marques, J. Proveti, A. Takeuchi, F. Sanchez, *J. Magn. Magn. Mater.* 299 (2006) 11–20.
- [21] L. Del Bianco, D. Fiorani, A.M. Testa, E. Bonetti, L. Signorini, *Phys. Rev. B* 70 (052401) (2004) 1–4.
- [22] Z. Mao, X. Zhan, X. Chen, *J. Phys.: Condens. Matter* 24 (276002) (2012) 1–6.
- [23] J.B. Tracy, D.N. Weiss, D.P. Dinega, M.G. Bawendi, *Phys. Rev. B* 72 (064404) (2005) 1–8.
- [24] A. López-Ortega, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 9398–9407.
- [25] X. Liu, W. Cui, W. Liu, X. Zhao, D. Li, Z. Zhang, *J. Alloys Compounds* 475 (2009) 42–45.
- [26] X. Liu, B. Gu, W. Zhong, H. Jiang, Y. Du, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 77 (2003) 673–676.
- [27] X.H. Liu, W.B. Cui, X.K. Lv, W. Liu, X.G. Zhao, D. Li, Z.D. Zhang, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 (105005) (2008) 1–4.
- [28] A. López-Ortega, et al., *Nanoscale* 4 (2012) 5138–5147.
- [29] S. Bedanta, S. Sahoo, X. Chen, W. Kleemann, D. Sudfeld, K. Wojczykowski, A. Hutten, *Phase Transit. A* 78 (2005) 121–129.
- [30] F.G. Silva, R. Aquino, V. Dupuis, J. Depeyrot, F. Tourinho, R. Perzynski, *J. Phys.: Conf. Ser.* 200 (072035) (2010) 1–5.
- [31] F.G. Silva, R. Aquino, F.A. Tourinho, V.I. Stepanov, Yu.L. Raikher, R. Perzynski, J. Depeyrot, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 46 (285003) (2013) 1–9.
- [32] F. Cousin, E. Dubois, V. Cabuil, *Phys. Rev. E* 68 (2003) 0214051–0214059.
- [33] R. Aquino, F.A. Tourinho, R. Itri, M.C.F.L. Lara, J. Depeyrot, *J. Magn. Magn. Mater.* 252 (2002) 23–25.
- [34] (www.lnls.br).
- [35] R. Aquino, J. Depeyrot, M.H. Souza, F.A. Tourinho, E. Dubois, R. Perzynski, *Phys. Rev. B* 72 (184435) (2005) 1–10.
- [36] R.H. Kodama, A.E. Berkowitz, E.J. McNiff Jr, S. Foner, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 394–397.
- [37] D. Fiorani (Ed.), *Surface Effects in Magnetic Nanoparticles*, Springer Science, New York, 2005.
- [38] E.C. Sousa, H.R. Rechenberg, J. Depeyrot, J.A. Gomes, R. Aquino, F.A. Tourinho, V. Dupuis, R. Perzynski, *J. Appl. Phys.* 106 (093901) (2009) 1–7.
- [39] F.G. Silva (Ph.D. thesis), UPMC – UnB (2013).
- [40] E.C. Stoner, E.P. Wohlfarth, *Philos. Trans. London Ser. A* 240 (1948) 599–642.
- [41] J. Geshev, *J. Magn. Magn. Mater.* 320 (2008) 600–602.
- [42] J. Geshev, *J. Appl. Phys.* 105 (6), 0661081-2 (2009).
- [43] J. Geshev, *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (7) (2009) 078001 1-2.
- [44] J. Sort, J. Noguès, X. Amils, S. Suriñach, J.S. Muñoz, M.D. Baró, *Appl. Phys. Lett.* 75 (20) (1999) 3177–3179.
- [45] J. Sort, J. Noguès, S. Suriñach, J.S. Muñoz, M.D. Baró, E. Chappel, F. Dupont, G. Chouteau, *Appl. Phys. Lett.* 79 (8) (2001) 1142–1144.
- [46] J. Noguès, J. Sort, S. Suriñach, J.S. Muñoz, M.D. Baró, J.F. Bobo, U. Luders, E. Haanappel, M.R. Fitzsimmons, A. Hoffmann, J.W. Cai, *Appl. Phys. Lett.* 82 (18) (2003) 3044–3046.
- [47] R.F.L. Evans, D. Bate, R.W. Chantrell, R. Yanes, O. Chubykalo-Fesenko, *Phys. Rev. B* 84 (092404) (2011) 1–4.
- [48] J. Noguès, D. Lederman, T.J. Moran, I.K. Schuller, *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 4624–4627.
- [49] J. Noguès, C. Leighton, I.K. Schuller, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 1315–1317.
- [50] W.H. Meiklejohn, C.P. Bean, *Phys. Rev.* 105 (1957) 904–913.
- [51] R. Perzynski, Yu.L. Raikher, *Surface effects in magnetic nanoparticles*, in: D. Fiorani (Ed.), *Springer Science, New York, 2005*, pp. 141–182.
- [52] M. Muroi, R. Street, P. McCormick, J. Amighian, *Phys. Rev. B* 63 (184414) (2001) 1–7.

Ludwig-Soret coefficient and thermophoretic properties of ferrite nanoparticles in aqueous dispersions determined by Rayleigh Forced Scattering : interparticle interaction dependence in acidic and citrated dispersions

R. Cabreira-Gomes^{1,2,3}, A. Ferreira da Silva^{1,2,3}, G. Demouchy^{1,2}*, G. Mériquet^{1,2},
R. Aquino³, E. Dubois^{1,2}, F. Tourinho³, J. Depeyrot³, and R. Perzynski^{1,2}

¹ Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, UMR 8234, PHENIX, F-75005, Paris France

² CNRS, UMR 8234, PHENIX, F-75005, Paris France and

³ Complex Fluid Group - Universidade de Brasília - Brasília - Brazil

(Dated: November 17, 2014)

The thermophoretic properties of tailor-made aqueous dispersions of ferrites nanoparticles (NPs) are probed by Forced Rayleigh Scattering. The Ludwig-Soret S_T and mass diffusion D_m coefficients of NP's based on various ferrites dispersed in water and stabilized with two different surface ionic species, producing a strong interparticle repulsion are determined. The NP's all display a thermophilic behavior ($S_T < 0$) and a large Ludwig-Soret coefficient which is shown to be directly linked to the osmotic compressibility χ of the dispersion, modelled here with a Carnahan-Starling formalism of effective Hard Spheres. The friction is shown to scale as a function of an hydrodynamic effective volume fraction, allowing the Einstein law to be recovered at low volume fractions. At first order, this same scaling also applies to the thermophoretic mobility. At large volume fractions the friction coefficient is shown to diverge, and the thermophoretic mobility to vanish, as the glass transition is approached.

PACS numbers: Valid PACS appear here

I. INTRODUCTION

Mass transport induced by a temperature gradient in a saline solution has been first evidenced and modelled by C. Ludwig [1] and C. Soret [2] long ago. More recently thermophoresis has been proposed as a way to tune particle motion in dispersions of DNA [3] through the Ludwig-Soret effect which links the gradient of DNA concentration in the dispersion to the gradient of temperature, in order to sort out thermally mixtures of DNA and RNA [4]. Thermophoresis has been used for separators in microfluidics [5, 6] and Ludwig-Soret effect has been proposed to be the motor of isotopic separation in rocks and thus at the origins of life [7, 8]. Moreover some applications have been developed for testing molecular interactions between drugs and proteins or nucleic acids [9–11].

Several works, both experimental and theoretical, have been devoted to Ludwig-Soret effect in colloids [12–15]. Despite the large amount of publications, the observed sign of Ludwig-Soret coefficient S_T at infinite dilution is still controversial. Several physical mechanisms have to be taken in account [16–18] : hydration entropy [3], free energy of ionic screening [19, 20], thermoelectricity of free ions [21, 22]. Only few studies have been devoted to collective effects in colloids [12, 13, 22–24], because of the generally adopted single-particle picture of the problem. Experiments have been carried out on aqueous dispersions of 70 nm silica nanoparticles [25] and on 26 to 130 nm latex nanoparticles [26] which have shown strong

dependences of the thermophoretic mobility D_T on the colloidal volume fraction Φ and on the ionic strength [25]. They are frequently associated to Seebeck effect in the colloidal dispersion of charged particles [22] and to the electrolyte composition [26].

The interparticle interactions inside the suspension are seldom taken in account [12, 22]. We focus here on the effect of these interparticle interactions on the Ludwig-Soret coefficient through the osmotic pressure Π of the colloid, at given and well controlled electrolyte compositions on tailor-made systems, namely aqueous dispersions of ferrite nanoparticles. Their colloidal properties are well known from numerous previous studies both static and dynamic [27–29].

Ferrites nanoparticles (NPs) present a strong optical absorption with respect to standard dispersed soft materials. The application of a thermal gradient inside a colloidal dispersion of ferrite NPs induces a nanoparticle drift, which modulates both the optical index and the temperature [30–33]. If these nanoparticles are dispersed in aqueous solutions the magnetic nanoparticles are usually thermophilic at room temperature ($S_T < 0$) and only very few counter-examples exist [32, 34].

Our aim is here to determine and analyze the volume fraction dependence of the Ludwig-Soret coefficient S_T in dispersions of ferrite nanoparticles, carefully stabilized in a large range of concentrations in known conditions of interparticle repulsion. We will discuss here in details nor the microscopic origin of the Ludwig-Soret effect in these dispersions, nor the sign of this coefficient, which will be the subject of a forthcoming paper. Moreover in order to remain simple, we explore here only the zero field transport properties of these magnetic dispersions. We focus here on collective effects related to interparticle

*corresponding author: gilles.demouchy@upmc.fr

interaction and to this aim, we perform measurements with various samples, based on different ferrites with two stabilization means in water.

II. THEORETICAL BACKGROUND

We follow in this theoretical background at local equilibrium the line of [35]. In our dispersions, n being the number of NPs per unit volume, each nanoparticle is submitted locally to a force \mathbf{F}/n resulting both from the forces deriving from the gradient of the NPs osmotic pressure $\nabla\Pi$ and eventually an effective thermal force \mathbf{f}_{th} . This effective thermal force is proportional to the gradient of temperature ∇T and results from the ions and linked water molecules which are in the immediate NPs neighbourhood. It can be either sign and can be written in terms of thermal energy kT as $\mathbf{f}_{\text{th}} = kT S_{T,0} \nabla T$, where $S_{T,0}$ is a single particle Soret coefficient at infinite dilution ($n \rightarrow 0$). The force per unit volume \mathbf{F} is then :

$$\mathbf{F} = \nabla\Pi + n\mathbf{f}_{\text{th}} = \nabla\Pi + nkT S_{T,0} \nabla T \quad (1)$$

If ζ is the viscous friction experienced by the NPs in the fluid medium, the flux of nanoparticles per unit volume in the solvent-fixed frame of reference, can be then written as :

$$\mathbf{j}_n = -\frac{\mathbf{F}}{\zeta} = -\frac{1}{\zeta} \left[\frac{\partial\Pi}{\partial n} \nabla n + \left(\frac{\partial\Pi}{\partial T} + nkT S_{T,0} \right) \nabla T \right] \quad (2)$$

Under the combined action of ∇n and ∇T , we can also write the flux \mathbf{j}_n as :

$$\mathbf{j}_n = -D_m \nabla n - n D_T \nabla T = -D_m (\nabla n + n S_T \nabla T) \quad (3)$$

where D_m is the mass diffusion coefficient of the NPs, D_T their thermophoretic mobility (also called thermal diffusion coefficient) and $S_T = D_T/D_m$ their Ludwig-Soret coefficient. Introducing the volume fraction of nanoparticles $\Phi = nV_{\text{NP}}$, V_{NP} being the NP volume and the osmotic compressibility of the NPs system :

$$\chi = \frac{k_B T}{(\partial\Pi V_{\text{NP}}/\partial\Phi)_T}, \quad (4)$$

we straightforwardly obtain D_m and D_T [12, 19], which become in the laboratory frame of reference :

$$D_m = \frac{(1-\Phi)}{\zeta} \frac{\partial\Pi V_{\text{NP}}}{\partial\Phi} = \frac{(1-\Phi)}{\zeta} \frac{kT}{\chi} \quad (5)$$

$$D_T = kT \frac{(1-\Phi)}{\zeta} \left[\frac{1}{\Phi kT} \frac{\partial\Pi V_{\text{NP}}}{\partial T} + S_{T,0} \right] \quad (6)$$

$$S_T = \chi \left[\frac{1}{\Phi kT} \frac{\partial\Pi V_{\text{NP}}}{\partial T} + S_{T,0} \right] \quad (7)$$

In [17, 23], there is a supplementary factor equivalent to $(1-\Phi)$ entering in the definition of S_T , coming from the formalism of [36]. We do not take it in account here.

III. OSMOTIC PRESSURE OF MODERATELY CONCENTRATED COLLOIDS

The osmotic pressure of Hard Sphere dispersions (HS) is frequently described in terms of the Carnahan-Starling formalism as [37] :

$$\Pi V_{\text{NP}} = kT \Phi Z_{\text{CS}}(\Phi) = \frac{1 + \Phi + \Phi^2 - \Phi^3}{(1-\Phi)^3} \quad (8)$$

where $Z_{\text{CS}}(\Phi)$ is the compressibility factor.

In the present work, the NP's bear a negative superficial charge which produces a strong and dominating electrostatic interparticle repulsion, associated to a screening length κ^{-1} . The osmotic pressure and the compressibility of the NP's system are then successfully described in the framework of an effective Carnahan-Starling formalism, where effective spheres are introduced in the term Z_{CS} correcting the Perfect Gas expression of the osmotic pressure [27, 29].

Introducing the screening length κ^{-1} of the NP's system, the diameter of these effective spheres is $d_{\text{NP}} + 2\kappa^{-1}$ instead of d_{NP} and the osmotic pressure then expresses as :

$$\Pi V_{\text{NP}} = kT \Phi Z_{\text{CS}}(\Phi_{\text{eff}})$$

with

$$Z_{\text{CS}}(\Phi_{\text{eff}}) \quad (9)$$

and

$$\Phi_{\text{eff}} = \Phi \left(1 + \frac{2\kappa^{-1}}{d_{\text{NP}}} \right)^3. \quad (10)$$

The osmotic compressibility, being given by :

$$\chi_{\text{CS}} = \frac{1}{Z_{\text{CS}} \left(1 + \frac{\Phi_{\text{eff}}}{Z_{\text{CS}}} \frac{\partial Z_{\text{CS}}}{\partial \Phi_{\text{eff}}} \right)} \quad (11)$$

can be written as a function of Φ_{eff} as :

$$\chi_{\text{CS}} = \frac{(1-\Phi_{\text{eff}})^4}{1 + 4\Phi_{\text{eff}} + 4\Phi_{\text{eff}}^2 - 4\Phi_{\text{eff}}^3 + \Phi_{\text{eff}}^4}. \quad (12)$$

This formalism has been successfully used in [29] to describe the experimental compressibility χ_{CS} of magnetic fluids stabilized by citrate ions.

TABLE I: Magnetic Fluids and their characteristics. NPs : name of the nanoparticles constituting the samples; Ferrite constituting these NPs; Surface ligands : nature of the species on the surface of the NPs, pH ; Free species : concentration of these species in the solvent, i.e. sodium citrate for samples at $pH \simeq 7$ and nitric acid for acidic samples; κ^{-1} : electrostatic screening length; NP diameter d_{XR} as determined by X-rays diffraction using the Debye-Scherrer formalism; m_s : magnetic magnetization of the NP material; characteristics of the magnetic size distribution d_{mag}^0 and σ (see text); magnetic dipolar parameters Ψ_{dd} and λ_{max} characterizing the particles and of the dispersions (see text for formula).

NPs	Core	Surface ligands	pH	Free species (mol/L)	κ^{-1} (nm)	d_{XR} (nm)	m_s (kA/m)	d_{mag}^0 (nm)	σ	Ψ_{dd}	λ_{max}
A	MnFe ₂ O ₄	Hydroxo	2.5	3.2 10 ⁻³	5.3	10.4	200	8	0.48	133	0.22
B	CoFe ₂ O ₄	Hydroxo	2.5	3.2 10 ⁻³	5.3	12.6	195			133	0.28
C	Mn _{0.7} Zn _{0.3} Fe ₂ O ₄	Hydroxo	2	10 ⁻²	3.2	10.8	237	9.6	0.38	28	0.03
D	γ -Fe ₂ O ₃	Hydroxo	2	10 ⁻²	3.2		290	10	0.28	44	0.11
E	γ -Fe ₂ O ₃	Citrate	7	3 10 ⁻²	1.2		310	9.8	0.25	34	0.30

In this framework, if Φ_{eff} is assumed to be constant with T , Eqs. 5, 6 and 7 rewrite as :

$$D_m = \frac{(1 - \Phi)}{\zeta} \frac{kT}{\chi_{CS}(\Phi_{eff})} \quad (13)$$

$$D_T = kT \frac{(1 - \Phi)}{\zeta} \left[\frac{Z_{CS}(\Phi_{eff})}{T} + S_{T,0} \right] \quad (14)$$

$$S_T = \chi_{CS}(\Phi_{eff}) \left[\frac{Z_{CS}(\Phi_{eff})}{T} + S_{T,0} \right] \quad (15)$$

IV. EXPERIMENTALS

A. Samples

The Magnetic Fluids studied here are aqueous dispersions of magnetic nanoparticles (NPs), typically 10 nm in diameter, prepared by coprecipitation in alkaline media of Fe³⁺ and M²⁺ salts, M being here either Fe, Co, Mn or a mixture of Mn and Zn. The dispersions are obtained either as described in [28, 38–41] for maghemite (γ -Fe₂O₃) NPs or as in [42–45] for core-shell NPs with a shell of maghemite and a core of either CoFe₂O₄, MnFe₂O₄ or Mn_{0.3}Zn_{0.7}Fe₂O₄.

The NPs are used either in their native form, thus surface coated with hydroxo ligands -OH and positively charged (and stabilized) at $pH \sim 2$ or 2.5 with NO₃⁻ counterions (structural charge $\sim 2 e/nm^2$, slightly smaller at $pH \sim 2.5$) [46–48], or coated with citrate molecules with Na⁺ counterions to ensure a negative surface charge at

$pH = 7$ (structural charge $\sim 2e^-/nm^2$) [49]. The interaction between NPs is composed of (i) van der Waals attraction, (ii) electrostatic repulsion, that can be screened by the presence of free ions in the solution, and (iii) anisotropic dipolar interaction between the magnetic moment $\vec{\mu}$ of the NPs which are magnetic monodomains. A chemical control of the dispersions by osmotic stress allows increasing the weight of electrostatic repulsion by fixing pH, concentration of free ions and osmotic pressure [41]. It leads to the colloidal stability of the Magnetic Fluid [27, 42, 43, 50], even under an external magnetic field and we do not observe here any demixing in two phases [27, 51, 52]. The NP's volume fraction Φ is determined by chemical titration of iron, its global range depends on the NPs and their mode of stabilization. The electrostatic screening length κ^{-1} is determined through the Debye-Hückel formalism for the acidic dispersions at $pH = 2$ and 2.5. For the citrate coated NPs at $pH = 7$, Debye-Hückel formalism does not properly apply and the screening length κ^{-1} has been experimentally determined through direct measurements of the osmotic compressibility χ_{CS} by Small Angle X-ray and Neutron Scattering and adjustment by Eq.12 in [29]. The NPs characteristics of the samples are given in Table 1 in particular the κ^{-1} values for each of the samples.

All samples probed are flowing samples, never reaching the colloidal glass transition [28, 29, 53, 54].

The magnetic NPs characteristics are given in Table 1 as obtained by magnetization measurements at room temperature. m_s is the NP material magnetization, d_{mag}^0 is the median NP diameter and σ is the polydispersity index of the log-normal distribution of NP magnetic diameters d_{NP} (for small σ , the standard deviation of d_{NP} distribution is close to σd_{mag}^0). m_s , d_{mag}^0 and σ are experimentally determined from the adjustment of MF mag-

netization at a low volume fraction Φ_{dil} by a Langevin function weighted by the log-normal distribution of diameters [55], the NP saturation magnetization m_s being given by $M_{\text{MF}}^{\text{sat}}/\Phi_{\text{dil}}$, with $M_{\text{MF}}^{\text{sat}}$ the saturation magnetization of the different MF samples at Φ_{dil} .

The dipolar interaction parameter Ψ_{dd} (characteristic of the NPs and defined as $\Psi_{\text{dd}} = \frac{\mu_0}{kT} m_s^2 \frac{\pi}{6} d_{\text{NP}}^3$) is experimentally determined in low field by the measurement of the initial magnetic susceptibility χ_{magn}^0 at the low volume fraction Φ_{dil} [41, 50, 56] through $\Psi_{\text{dd}} = 3\chi_{\text{magn}}^0/\Phi_{\text{dil}}$. Table 1 presents both the parameter Ψ_{dd} characteristic of the size distribution of the NPs and the more standard magnetic dipolar parameter of the dispersion calculated at the maximal volume fraction of the probed samples Φ_{max} , namely $\lambda_{\text{max}} = \frac{\mu_0}{4\pi kT} m_s^2 d_{\text{NP}}^3 \Phi_{\text{max}} = \Psi_{\text{dd}} \Phi_{\text{max}}/24$, which ranges here from 0.05 to 0.3, a zero-field chaining of the nanoparticles being thus impossible for these NPs.

B. Experimental setup

The experimental setup used here is extensively described in [32], it is similar to that of [57]. A Hg arc lamp, modulated at 100 Hz illuminates a camera lens which makes the image of a grid inside the thin optical cell containing the liquid sample. The spatial wavelength of the modulation is Λ , it ranges here from 50 to 100 μm . The illuminating intensity varies temporally as $I(t) = \frac{\pi}{2} I_0 |\sin(\omega t)|$, where I_0 is the mean value of $I(t)$. Thanks to the optical absorption of the nanoparticles, this produces inside the sample both a slight thermal grating and a concentration one, which are built up in very different ranges of characteristic times (of the order of 1 s for the concentration grating and of 10^{-2} s for the thermal one). They both contribute to the temporal modulation of the optical index n_{opt} , which can be written as :

$$\delta n_{\text{opt}}(t) = \frac{\partial n_{\text{opt}}}{\partial \Phi} \frac{\partial \Phi}{\partial T} \langle \delta T \rangle + \frac{\partial n_{\text{opt}}}{\partial T} \delta T(t) \quad (16)$$

with $\delta T(t) = \langle \delta T \rangle \frac{\pi}{2} |\sin(\omega t)|$.

A non absorbing laser beam illuminating the arrays allows to record at the first order of diffraction (i.e. at a given scattering vector $q = 2\pi/\Lambda$) the temporal variations of the diffracted optical intensity :

$$I_{\text{dif}}(t) \propto \left(S_{\text{T}} - \frac{\pi}{2\Phi} \frac{\partial n_{\text{opt}}/\partial T}{\partial n_{\text{opt}}/\partial \Phi} |\sin(\omega t)| \right)^2 \quad (17)$$

At $\omega t = 0 \pmod{k\pi}$, the recorded intensity I_{Φ} correspond to the diffraction by the concentration grating, while at $\omega t = \pi/2 \pmod{k\pi}$, the recorded intensity $I_{\Phi,T}$ correspond to the diffraction both by the concentration grating and by the thermal one. With a negative Ludwig-Soret coefficient, $I_{\Phi,T} < I_{\Phi}$ and the Ludwig-Soret coefficient can be deduced from the following expression :

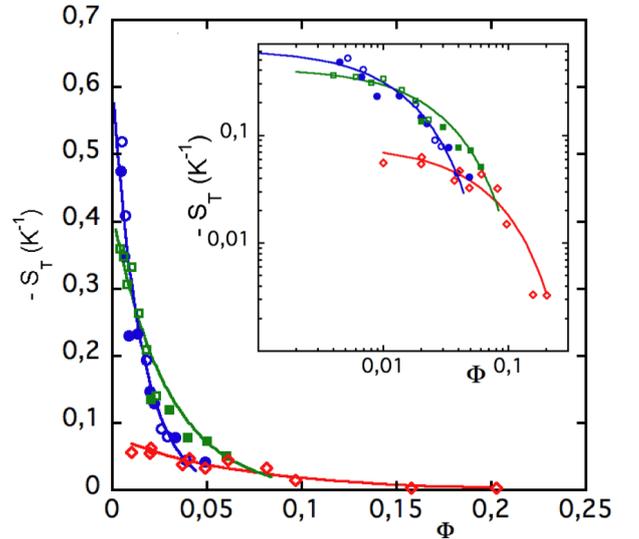


FIG. 1: Ludwig-Soret Coefficient as a function of volume fraction for all the samples of Table I (for symbols see Table II). Solid lines represent better adjustment by Eq.15 with the $S_{\text{T},0}$ and Φ_{eff} values of Table II; Main figure : lin-lin representation; Inset : log-log representation. Color on line.

$$S_{\text{T}} = \frac{\pi}{2\Phi} N_{\text{F}} \frac{\sqrt{I_{\Phi}}}{\sqrt{I_{\Phi}} - \sqrt{I_{\Phi,T}}} \quad (18)$$

where the coefficient N_{F} is given by :

$$N_{\text{F}} = \frac{\partial n_{\text{opt}}/\partial T}{\partial n_{\text{opt}}/\partial \Phi} \quad (19)$$

The diffusion coefficient D_{m} is obtained by the temporal analysis of the relaxation of $I_{\text{dif}}(t)$ at the cut-off of the pump beam of Hg arc lamp. The relaxation is exponential with a relaxation time τ .

It is checked that the experiment is performed at low pump beam power, in the linear response regime. The optical absorption of the NPs together with their optical index are given in Appendix I. The method of determination of the coefficient N_{F} is described in Appendix II.

V. EXPERIMENTAL RESULTS

A. Ludwig-Soret coefficient S_{T}

The volume fraction dependence of the Ludwig-Soret coefficient S_{T} is presented in Fig.1 for the five samples of Table I. The results regroup themselves in three families presenting different Φ 's dependences. They are associated to the kind of NPs surface ligand and to the pH of the dispersion (see Table I). Note that the only influence of the nature of the magnetic core of the NPs is

TABLE II: Various coefficients and characteristics deduced from the present measurements for all the samples of Table I. κ^{-1} : electrostatic screening length; Φ_{eff} is deduced from Eq.10 using κ^{-1} ; $S_{T,0}$ is introduced in Eq.1 and its experimental determination is presented in inset of Fig.2; $D_{m,0}$ is the extrapolation at $\Phi = 0$ of the experimentally determined D_m ; R_H : Hydrodynamic radius of the nanoparticles deduced from $D_m = kT/\zeta_0 = kT/(6\pi\eta R_H)$; $D_{T,0}$ deduced from ζ_0 using Eq.14 at $\Phi = 0$; κ_{Hyd}^{-1} : Hydrodynamic screening length deduced from [28] for sample E and adjusted here for the other samples in order to obtain the scaling of Figs.5 and 6; $\Phi_{\text{eff}}^{\text{Hyd}}$ is defined in Eq.20 and obtained using κ_{Hyd}^{-1} .

NPs	Symbol	pH	κ^{-1} (nm)	Φ_{eff}/Φ	$S_{T,0}$ (K ⁻¹)	$D_{m,0}$ x 10 ⁻¹¹ (m ² /s)	R_H (nm)	$D_{T,0}$ x 10 ⁻¹² (m ² s ⁻¹ K ⁻¹)	κ_{Hyd}^{-1} (nm)	$\Phi_{\text{eff}}^{\text{Hyd}}/\Phi$
A	●	2.5	5.3	8.7	- 0.62	2.04	10.4	- 12.6	7	14
B	○	2.5	5.3	8.7	- 0.62	2.02	10.5	- 12.4	7	14
C	□	2	3.2	4.5	- 0.42	1.97	10.7	- 8.2	4.1	6
D	■	2	3.2	4.5	- 0.42	2.06	10.3	- 8.6	4.1	6
E	◇	7	1.2	1.9	- 0.084	2.87	7.4	- 2.3	1.5	2.2

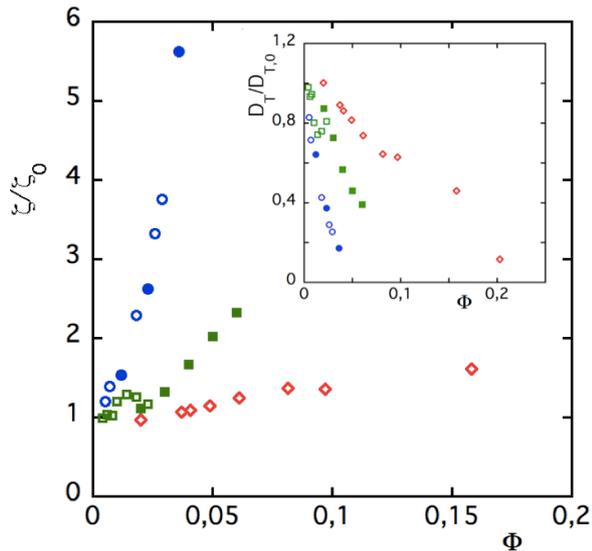


FIG. 4: Volume fraction dependence of the reduced friction coefficient ζ/ζ_0 (main figure) and of the reduced thermophoretic mobility $D_T/D_{T,0}$ (inset) as a function of the volume fraction Φ for all the samples of Table I (for symbols see Table II). Color on line.

tion Φ , it is possible to deduce D_T in an alternating way directly from the product $S_T D_m$. The results are then more noisy but fully comparable to those presented in the inset of Fig.4, which are obtained through ζ and $S_{T,0}$.

In figure 4, both ζ/ζ_0 and $D_T/D_{T,0}$ plotted as a function of Φ , regroup in three series of samples behaving quite differently. These families are the same as in Fig.1 for the Ludwig-Soret coefficient.

Plotting ζ/ζ_0 and $D_T/D_{T,0}$ as a function of Φ_{eff} makes

these curves closer but does not produce any master curve. This is not surprising as these both quantities are, albeit sensitive to thermodynamics, mainly hydrodynamical quantities.

VI. DISCUSSION

A. Hydrodynamical volume fraction

In [28], an effective screening length have been introduced to analyze the relaxation of magneto-optical birefringence measurements performed on a sample close to the present sample E at different volume fractions up to the glass transition. The found value for this effective "hydrodynamic" screening length κ_{Hyd}^{-1} was 1.5 nm, slightly larger than the "thermodynamic" screening length $\kappa^{-1} = 1.2$ nm found from the adjustment of χ measurements by Eq.11 on this same sample in [29]. We use here this κ_{Hyd}^{-1} for sample E and introduce an hydrodynamic volume fraction:

$$\Phi_{\text{eff}}^{\text{Hyd}} = \Phi \left(1 + \frac{2 \kappa_{\text{Hyd}}^{-1}}{d_{\text{NP}}} \right)^3. \quad (20)$$

We then search for samples A to D to determine $\Phi_{\text{eff}}^{\text{Hyd}}$ values leading to a master curve of ζ/ζ_0 as a function of $\Phi_{\text{eff}}^{\text{Hyd}}$ as in [?] for example. These effective values are given in Table II and the master curve ζ/ζ_0 obtained as a function $\Phi_{\text{eff}}^{\text{Hyd}}$ presented in Fig.5 .

At low $\Phi_{\text{eff}}^{\text{Hyd}}$'s, ζ/ζ_0 varies linearly with $\Phi_{\text{eff}}^{\text{Hyd}}$ and it can be approximated by the simple Einstein law for the

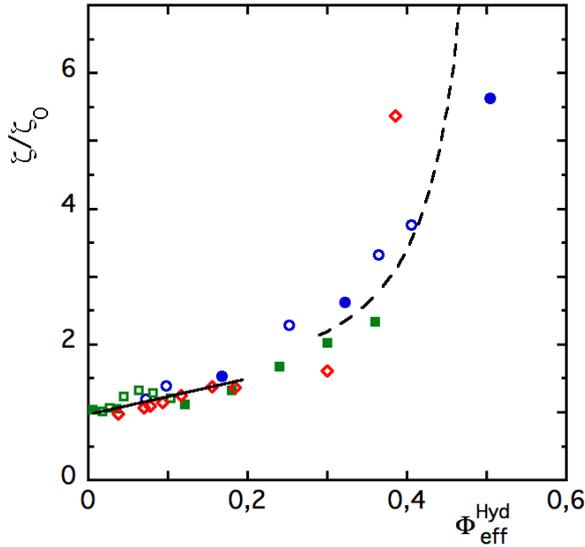


FIG. 5: Reduced friction coefficient ζ/ζ_0 as a function of $\Phi_{\text{eff}}^{\text{Hyd}}$, the initial behavior (full line) is given by Einstein law (Eq.21) and dashed line corresponds to the Vogel-Fulcher expression (Eq.22) - for symbols see Table II. Color on line.

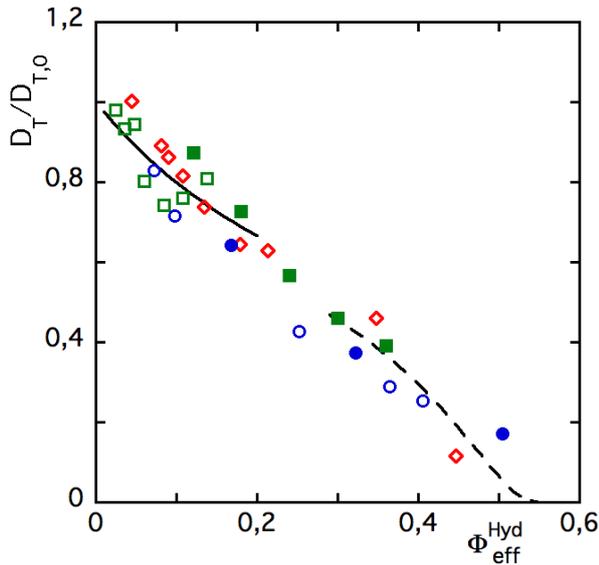


FIG. 6: Reduced thermophoretic mobility $D_T/D_{T,0}$ as a function of $\Phi_{\text{eff}}^{\text{Hyd}}$; full line at low $\Phi_{\text{eff}}^{\text{Hyd}}$ corresponds to the inverse of Einstein law (Eq.21) and dashed line at large $\Phi_{\text{eff}}^{\text{Hyd}}$ is the inverse of Vogel-Fulcher expression (Eq.22) - For symbols see Table II.

viscosity of non interacting Hard Spheres [59]:

$$\frac{\zeta}{\zeta_0} = 1 + 2.5 \Phi_{\text{eff}}^{\text{Hyd}} \quad (21)$$

It is clearly not compatible with Batchelor's hydrodynamic model of [60]. It would predict a coefficient 6.55 for sedimentation of Hard Spheres, mostly due to the back-

flow effect [61]. Note that $\Phi_{\text{eff}}^{\text{Hyd}}$ already takes in account thermodynamics and probably a large part of hydrodynamic interactions.

Very large values of $\Phi_{\text{eff}}^{\text{Hyd}}$ are reached here, approaching the maximum packing value for polydisperse systems and at large $\Phi_{\text{eff}}^{\text{Hyd}}$, the reduced friction ζ/ζ_0 can be approximated by the following Vogel-Fulcher law, classically characteristic of the divergence of viscosity at the approach of the glassy transition :

$$\frac{\zeta}{\zeta_0} = \exp\left(\frac{A}{B - \Phi_{\text{eff}}^{\text{Hyd}}}\right) \quad (22)$$

where the best adjustment of the data yields $A = 0.22$ and $B = 0.58$.

Fig.6 presents the reduced thermophoretic mobility $D_T/D_{T,0}$. For a comparison, the inverse of Einstein law (Eq.21) and the inverse of Vogel-Fulcher expression (Eq.22) are plotted in Fig.6. They are rather compatible with $D_T/D_{T,0}$. In these adjustments the volume fraction dependence of Z_{CS} is taken in account. However this factor brings here only corrections at the second order.

B. Origin of the Ludwig-Soret coefficient at zero volume fraction

In these sample, the Ludwig-Soret coefficient is always found negative and this thermophilic behaviour is directly connected to the sign of the coefficient $S_{T,0}$ introduced in the thermal force \mathbf{f}_{th} at the beginning of the theoretical background. Indeed with this formalism, the Ludwig-Soret coefficient at zero volume fraction writes as :

$$S_T(\Phi = 0) = \frac{1}{T} + S_{T,0}. \quad (23)$$

The term $1/T$ is positive and (in absolute values) is always smaller or much smaller than $S_{T,0}$. Several theories have been proposed to model $S_T(\Phi = 0)$ [3, 6, 12, 13, 22, 23]. They are associated with three physical mechanisms which can be interconnected, namely the entropy of ionic shielding (the capacitor model), the entropy of water hydration and the electrolyte Seebeck effect related to the Soret effect of all the ions in solution. Let us briefly recall these three mechanisms :

Capacitor model - In this model, the driving force of thermodiffusion is the variation of free energy while building up the double layer around the charged nanoparticles of radius R_{NP} . It is seen as a spherical capacitor of thickness κ^{-1} and radius R_{NP} with a stored energy W [6, 19]. The capacitor-model contribution $S_{T,0}^{\text{CM}}$ to $S_{T,0}$ writes as :

$$S_{T,0}^{\text{CM}} = \frac{1}{T} \frac{\partial W}{\partial T} \quad \text{with} \quad W = \frac{(eZ_{\text{eff}})^2}{8\pi\epsilon(T)R_{\text{NP}}(1 + \kappa R_{\text{NP}})} \quad (24)$$

eZ_{eff} is the charge of the nanoparticles and $\epsilon(T)$ the permittivity. $\partial W/\partial T$ is generally positive [6]. It is found here of the order of $+0.08 \text{ K}^{-1}$ assuming that Z_{eff} does not depend on T [3]. However a temperature dependence of Z_{eff} has been evidenced in [33] allowing this term to be negative.

Entropy of hydration – The NPs hydration entropy contribution to $S_{T,0}$ writes as [3] :

$$S_{T,0}^{\text{WH}} = -\frac{As_{\text{hydr}}}{kT}, \quad (25)$$

where A is the surface of the NPs and s_{hydr} its area specific hydration entropy, which may change sign with temperature and highly varies in water, depending on the chaotropic or kosmotropic nature of the co-ions and counter-ions.

Electrolyte Seebeck effect – All the ions experience thermophoresis and an internal electric field emerges in the temperature gradient due to their different Soret coefficients [6]. This effect depends on the nature of the electrolyte. The contribution $S_{T,0}^{\text{SE}}$ to $S_{T,0}$ due to the electrolyte Seebeck effect writes as :

$$S_{T,0}^{\text{SE}} = -\frac{kT\mu_{\text{ep}}}{eD_{\text{m}}} \frac{\sum_i z_i c_i S_{T,i}}{\sum_i z_i^2 c_i} \quad (26)$$

where μ_{ep} is the electrophoretic mobility of the NPs, the sum \sum_i is performed on all the free ions in the dispersion $S_{T,i}$ being their Soret coefficient, z_i their valence and c_i their concentration. Putting numbers Eq.26 leads to a negative contribution $S_{T,0}^{\text{SE}}$ of the same order of magnitude as $S_{T,0}$, which will be discussed in details in a forthcoming paper.

The difference in order of magnitude between the $S_{T,0}$ values of sample E with respect to that of samples A and B has to be ascribed to the different free ionic species in the dispersions thus to the water hydration and/or the electrolyte Seebeck effect. We have shown in a previous study with citrate coated NPs that the ionic strength has almost no effect on $S_T(\Phi = 0)$ [24], thus the $S_{T,0}$ difference between samples A and B on one side and samples C and D on the other side, has to be related to their pH difference and thus to the slight decrease of surface charge between pH 2 and 2.5, potentially in relation with the capacitor model.

VII. SUMMARY - PERSPECTIVES

The Ludwig-Soret coefficient and the massic diffusion coefficient of ferrite NPs, with a diameter $d_{\text{NP}} \sim 10 \text{ nm}$, is measured in aqueous dispersions as a function of the volume fraction Φ , thanks to a forced Rayleigh setup. Different pH and ionic strength conditions were probed with various screening lengths κ^{-1} and different surface ligands, namely ligand hydroxo and ligand citrate are used here. Whatever the sample and the volume fraction,

the Ludwig-Soret coefficient is always found here negative leading to a thermophilic behavior of the NPs.

The volume fraction dependence of the Ludwig-Soret coefficient is successfully described by a model proportional to the Carnahan-Starling compressibility of a system of effective Hard Spheres with a diameter $d_{\text{NP}} + 2\kappa^{-1}$ and scales as a function of their effective volume fraction Φ_{eff} .

If the diffusion coefficients of the various samples present a comparable linear variation with the volume fraction Φ , it is necessary to introduce an hydrodynamic volume fraction of effective hard spheres $\Phi_{\text{eff}}^{\text{Hyd}}$, larger than Φ_{eff} , to scale together the behavior of the viscous friction ζ of the various samples. At low $\Phi_{\text{eff}}^{\text{Hyd}}$, the Einstein law is recovered while at large $\Phi_{\text{eff}}^{\text{Hyd}}$ a Vogel-Fulcher law describes the approach of the glassy transition. At the first order the thermophoretic mobility D_T also scales with $\Phi_{\text{eff}}^{\text{Hyd}}$.

The sign of the Ludwig-Soret coefficient S_T is directly related to its value at $\Phi = 0$. The very different nature of free ionic species in the dispersions of NPs either coated with ligands hydroxo at $\text{pH} \sim 2$ or with citrate ligands at $\text{pH} \sim 7$ is responsible for the different orders of magnitude of their $S_T(\Phi = 0)$ values, through the Seebeck effect of the free ions and/or the associated water hydration entropy together with the entropy of ion screening.

An important point to investigate in future measurements will be the influence of the nature of the free ions on S_T and on $S_T(\Phi = 0)$ in particular.

Acknowledgments

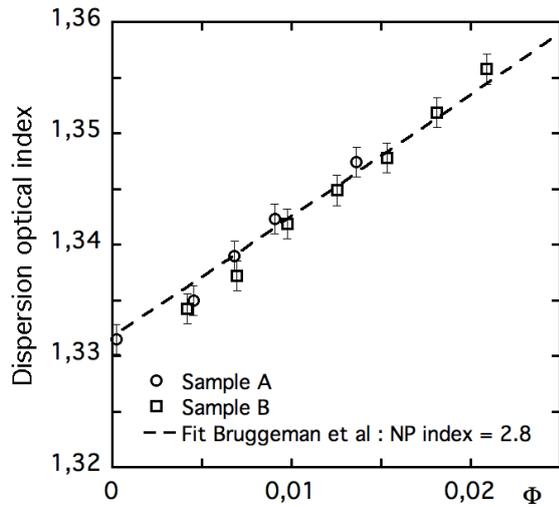
We deeply thank Carlos J. Domingos da Cruz and Vanessa Pilati respectively for the synthesis of samples B and C, Delphine Talbot for the synthesis of samples D and E and we acknowledge M. Bonetti, S. Nakamae and M. Roger for very fruitful discussions. We are grateful to ANR TE-FLIC, CAPES-COFECUB n°714/11 and PICS-CNRS n°5939 for their financial support.

Appendix I : Optical absorption and optical index of the ferrofluid dispersions

Table III presents the experimental values of the optical absorption coefficient and of the optical index of the nanoparticles of Tables I and II at $\lambda = 533 \text{ nm}$. Cobalt ferrite and manganese ferrites and even mixed Zn-Mn ferrites nanoparticles are much more absorbing than maghemite ones. They allow to perform Soret coefficient determination in dispersions of lower volume fractions (typically down to 0.4 %) than with maghemite nanoparticles (typically down to 1 %). NP index determination are given for samples A, B and C in figures 7

TABLE III: Optical characteristics of the nanoparticles.

NPs	Optical absorption	Optical index n_P
A	$2.0 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$	2.8
B	$2.1 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$	2.8
C	$1.0 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$	2.4
D	$3.3 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1}$	2.6
E	$3.2 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1}$	2.6

FIG. 7: Optical index n_{opt} as a function of the NP volume fraction for samples A and B. The dashed line is the Bruggeman model (see Eq.30) with $n_P = 2.8$ at $T = 25^\circ\text{C}$.

and 8. We use for maghemite NP the bulk value (see Table III), which is compatible with our measurements.

Appendix II : Determination of N_F coefficient

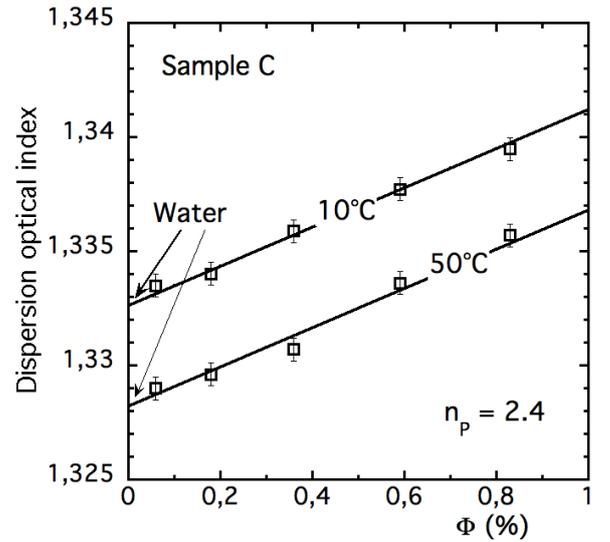
In order to determine experimentally the Ludwig-Soret coefficient S_T , it is necessary following Eq.18 to know the ratio :

$$N_F = \frac{\partial n_{\text{opt}}/\partial T}{\partial n_{\text{opt}}/\partial \Phi} = \frac{\partial \epsilon/\partial T}{\partial \epsilon/\partial \Phi} \quad (27)$$

as the dielectric constant ϵ of the dispersion is related to its optical index n_{opt} , through the relation :

$$\epsilon = n_{\text{opt}}^2. \quad (28)$$

In order to determine the coefficient N_F , let us begin with the Bruggeman equation from [62] relating ϵ to the

FIG. 8: Optical index n_{opt} as a function of volume fraction Φ at $T = 10^\circ\text{C}$ and 50°C for sample C. The full line corresponds to the Bruggeman model (see Eq.30).

solvent dielectric constant ϵ_S and the NP dielectric constant ϵ_P :

$$(1 - \Phi) \frac{\epsilon_S - \epsilon}{\epsilon_S + 2\epsilon} + \Phi \frac{\epsilon_P - \epsilon}{\epsilon_P + 2\epsilon} = 0 \quad (29)$$

We retain the positive solution of this equation :

$$\epsilon = \frac{1}{4} (2\epsilon_S + \epsilon_P) - \frac{3}{4} (\epsilon_S + \epsilon_P) + \frac{1}{4} \sqrt{(2\epsilon_S + \epsilon_P)^2 - 6\Phi(2\epsilon_S - \epsilon_P)(\epsilon_S - \epsilon_P) + 9\Phi^2(\epsilon_S - \epsilon_P)^2} \quad (30)$$

This equation is used to determine the NP optical index and ϵ_P in figures 7 and 8, the optical index of the dispersion given by Eq.28.

The two derivatives $\partial \epsilon/\partial T$ and $\partial \epsilon/\partial \Phi$ of Eq. 27 are straightforwardly deduced from Eq.30.

$\partial \epsilon/\partial \Phi$ depends on ϵ_S , ϵ_P and Φ .

For its part $\partial \epsilon/\partial T$ depends on ϵ_S , ϵ_P , Φ and their derivatives with respect to T : $\partial \epsilon_S/\partial T$, $\partial \epsilon_P/\partial T$, $\partial \Phi/\partial T$.

We neglect $\partial \epsilon_P/\partial T$ which is set here to 0.

The particle dielectric constant $\epsilon_P = n_P^2$ is estimated from the bulk refractive index of maghemite for samples D and E, and are deduced from refractive index measurements of the dispersions as a function of Φ for samples A, B and C (see Table III, Fig.7 and Fig.8).

The dielectric constant ϵ_S of the solvent and its derivative $\partial \epsilon_S/\partial T$ are linked to the solvent index n_S by :

$$\epsilon_S = n_S^2 \quad \text{and} \quad \partial \epsilon_S/\partial T = 2 n_S \partial n_S/\partial T \quad (31)$$

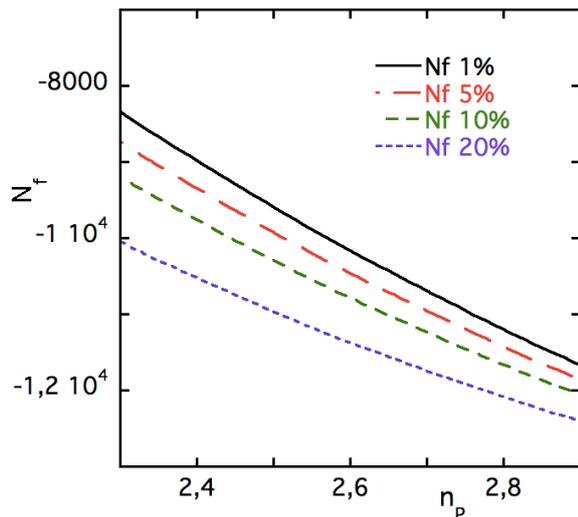


FIG. 9: Coefficient N_F as a function of the optical index of the nanoparticles n_p for various volume fractions Φ from 1% to 10 % as obtained from the formalism developed here.

The solvent is here water and we measure the temperature dependence of its refractive index at different pH 's. The data are well described by [63] leading to :

$$\frac{\partial n_S}{\partial T} = -2.62 \cdot 10^{-4} \left(1 - e^{-(T-2)/48.5}\right) \quad (32)$$

where temperature T is taken in $^{\circ}C$. Taking $n_S = 1.332$ at $23^{\circ}C$ and $\lambda = 632$ nm, leads to :

$$n_S = 1.3463 - 2.62 \cdot 10^{-4} \left(T + 48.5 e^{-(T-2)/48.5}\right) \quad (33)$$

The volume fraction of nanoparticles can be written as $\Phi = V_P/(V_P + V_S)$ where V_P and V_S are respectively the total volume of nanoparticles and the total volume of water. If the dilatation of the nanoparticles is neglected, the derivative $\partial\Phi/\partial T$ is linked to the coefficient of thermal expansion of water:

$$A = \frac{1}{V_S} \frac{\partial V_S}{\partial T} \quad (34)$$

by the following relation :

$$\frac{\partial\Phi}{\partial T} = A \Phi (1 - \Phi). \quad (35)$$

Equation (6) of reference [63] gives, by using the Lorentz model, the coefficient of thermal expansion of water A as a function of the water dielectric constant ϵ_S :

$$A = -\frac{3}{(\epsilon_S - 1)(\epsilon_S + 2)} \frac{\partial\epsilon_S}{\partial T}. \quad (36)$$

We thus obtain :

$$\frac{\partial\Phi}{\partial T} = \frac{3\Phi(1 - \Phi)}{(\epsilon_S - 1)(\epsilon_S + 2)} \frac{\partial\epsilon_S}{\partial T}. \quad (37)$$

Introducing ϵ_S , ϵ_P , Φ , $\partial\epsilon_P/\partial T = 0$, Eq.33 and Eq.37, in the derivatives $\partial\epsilon/\partial\Phi$ and $\partial\epsilon/\partial T$ of Eq.30, we deduce the value of N_F to be used to deduce the Soret coefficient S_T in Eq.18. Figure 9 illustrates the n_p and Φ dependences of the coefficient N_F obtained here.

-
- [1] C. Ludwig. Diffusion zwischen ungleich erwärmten Orten gleich zusammengesetzter Lösungen. *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Math.- Naturwiss.*, 20:539, 1856.
- [2] C. Soret. Sur l'état d'équilibre que prend, au point de vue de sa concentration, une dissolution saline primitivement homogène, dont deux parties sont portées à des températures différentes. *Arch. Sci. Phys. Nat. Genève*, 3:48, 1879.
- [3] S. Duhr and D. Braun. Why molecules move along a temperature gradient. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 103:19678–19682, 2006.
- [4] Y.T. Maeda, A. Buguin, and A. Libchaber. Thermal Separation: Interplay between the Soret Effect and Entropic Force Gradient. *Phys. Rev. Lett.*, 107:038301 pp.1–4, 2011.
- [5] D. Vigolo, R. Rusconi, H.A. Stone, and R. Piazza. Thermophoresis: microfluidics characterization and separation. *Soft Matter*, 6:3489–3493, 2010.
- [6] M. Reichl, M. Herzog, A. Gotz, and D. Braun. Why charged molecules move across a temperature gradient : the role of electric fields. *Phys. Rev. Lett.*, 112:198101 pp.1–5, 2014.
- [7] D. Braun and A. Libchaber. Thermal force approach to molecular evolution. *Phys. Biol.*, 1:1–8, 2004.
- [8] G. Dominguez, G. Wilkins, and M.H. Thiemens. The Soret effect and isotopic fractionation in high-temperature silicate melts. *Nature*, 473(7345):70–73, 2011.
- [9] C.J. Wienken, P. Baaske, U. Rothbauer, D. Braun, and S. Duhr. Protein-binding assays in biological liquids using microscale thermophoresis. *Nature communications*, 1:100, 2010.
- [10] M. Jerabek-Willemsen, C.J. Wienken, D. Braun, P. Baaske, and S. Duhr. Molecular interaction studies using microscale thermophoresis. *Assay Drug Dev. Technol.*, 9(4):342–353, 2011.
- [11] K. Zillner, M. Jerabek-Willemsen, S. Duhr, D. Braun, G. Längst, and P. Baaske. Microscale Thermophoresis as a Sensitive Method to Quantify Protein: Nucleic Acid Interactions in Solution. In Michael Kaufmann and Claudia Klinger, editors, *Functional Genomics: Methods and Protocols*, volume 815 of *Methods in Molecular Biology*, chapter 18, pages 241–252. Springer New York, New York, NY, 2012.

- [12] R. Piazza and A. Parola. Thermophoresis in colloidal suspensions. *J. Phys.: Condens. Matter*, 20:153102 pp. 1–18, 2008.
- [13] A. Würger. Thermal non-equilibrium transport in colloids. *Rep. Prog. Phys.*, 73:126601 pp.1–35, 2010.
- [14] K. Morozov. On the Theory of the Soret Effect in Colloids. In Werner Köhler and Simone Wiegand, editors, *Thermal Nonequilibrium Phenomena in Fluid Mixtures*, volume 584 of *Lecture Notes in Physics*, pages 38–60. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, May 2002.
- [15] E. Bringuier and A. Bourdon. Colloid transport in non uniform temperature. *Phys. Rev. E*, 67:011404 pp.1–6, 2003.
- [16] J.K.G. Dhont and W.J. Briels. Single-particle thermal diffusion of charged colloids: double-layer theory in a temperature gradient. *Eur. Phys. J. E*, 25:61–76, 2008.
- [17] G. Galliero and S. Volz. Thermodiffusion in model nanofluids by molecular dynamics simulations. *J. Chem. Phys.*, 128:064505 pp.1–8, 2008.
- [18] M. Yang and M. Ripoll. Thermophoretically induced flow field around a colloidal particle. *Soft Matter*, 9:4661–4671, 2013.
- [19] J.K.G. Dhont, S. Wiegand, S. Duhr, and D. Braun. Thermodiffusion of charged colloids: single-particle diffusion. *Langmuir*, 23:1674–1683, 2007.
- [20] H. Ning, J.K.G. Dhont, and S. Wiegand. Thermal-diffusive behavior of a dilute solution of charged colloids. *Langmuir*, 24:2426–2432, 2008.
- [21] A. Würger. Transport in Charged Colloids Driven by Thermoelectricity. *Phys. Rev. Lett.*, 101:108302, 2008.
- [22] A. Majee and A. Würger. Collective thermoelectrophoresis of charged colloids. *Phys. Rev. E*, 83:061403 pp. 1–6, 2011.
- [23] D. Lüsebrink and M. Ripoll. Collective thermodiffusion of colloidal suspensions. *J. Chem. Phys.*, 137(19):194904 pp.1–11, 2012.
- [24] G. Mériguet, G. Demouchy, E. Dubois, R. Perzynski, and A. Bourdon. Experimental determination of the soret coefficient of ionic ferrofluids : influence of the volume fraction and ionic strength. *J. Non-Equilib. Thermodyn.*, 32:271–279, 2007.
- [25] N. Ghofraniha, G. Ruocco, and C. Conti. Collective thermal diffusion of silica colloids studied by nonlinear optics. *Langmuir*, 25:12495–124500, 2009.
- [26] S.A. Putnam and D.G. Cahill. Transport of nanoscale latex spheres in a temperature gradient. *Langmuir*, 21:5317–5323, 2005.
- [27] F. Cousin, E. Dubois, and V. Cabuil. Tuning the interactions of a magnetic colloidal suspension. *Phys. Rev. E*, 68:021405 pp.1–9, 2003.
- [28] E. Wandersman, V Dupuis, E. Dubois, and R. Perzynski. Rotational dynamics and aging in a magnetic colloidal glass. *Phys. Rev. E*, 80:041504 pp.1–12, 2009.
- [29] E. Wandersman, A. Cēbers, E. Dubois, G. Mériguet, A. Robert, and R. Perzynski. The cage elasticity and under-field structure of concentrated magnetic colloids probed by small-angle x-ray scattering. *Soft Matter*, 9:11480–11489, 2013.
- [30] J.C. Bacri, A. Cēbers, A. Bourdon, G. Demouchy, B.M. Heegaard, and R. Perzynski. Forced rayleigh experiment in a magnetic fluid. *Phys. Rev. Lett.*, 74(5032-5035), 1995.
- [31] J. Lenglet, A. Bourdon, J.C. Bacri, and G. Demouchy. Thermodiffusion in magnetic colloids evidenced and studied by forced rayleigh scattering experiments. *Phys. Rev. E*, 65:031408 pp. 1–14, 2002.
- [32] G. Demouchy, A. Mezulis, A. Bée, D. Talbot, J.C. Bacri, and A. Bourdon. Diffusion and thermodiffusion studies in ferrofluids with a new two-dimensional forced rayleigh-scattering technique. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 37:1417–1428, 2004.
- [33] A.L. Sehnem, R. Aquino, A.F.C. Campos, F.A. Tourinho, J. Depeyrot, and A.M. Figueiredo Neto. Thermodiffusion in positively charged magnetic colloids: Influence of the particle diameter. *Phys. Rev. E*, 89:032308 pp.1–7, 2014.
- [34] S. Alves, G. Demouchy, A. Bée, D. Talbot, A. Bourdon, and A.M. Figueiredo Neto. Investigation of the sign of the soret coefficient in different ionic and surfacted magnetic colloids using forced rayleigh scattering and single-beam z-scan techniques. *Philosophical Mag.*, 83:2059–2066, 2003.
- [35] D. Vigolo, S. Buzzaccaro, and R. Piazza. Thermophoresis and thermoelectricity in surfactant solutions. *Langmuir*, 26:7792–7801, 2010.
- [36] S.R. de Groot and P. Mazur. *Non-Equilibrium Thermodynamics*. Dover, New York, 1984.
- [37] N.F. Carnahan and K.E. Starling. Thermodynamic properties of a rigid-sphere fluid. *J. Chem. Physics*, 53:600, 1970.
- [38] R. Massart. Préparation de ferrofluides aqueux en l’absence de surfactant; comportement en fonction du pH et de la nature des ions présents en solution. *C. R. Acad. Sci. Paris, Série C*, 291(1):1–3, 1980.
- [39] R. Massart. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. *I.E.E.E. Trans. Mag. Magn.*, 17:1247–1248, 1981.
- [40] R. Massart, E. Dubois, V. Cabuil, and E. Hasmonay. Preparation and properties of monodispersed magnetic fluids. *J. Magn. Magn. Mat.*, 149:1–5, 1995.
- [41] G. Mériguet, F. Cousin, E. Dubois, F. Boué, A. Cēbers, B. Farago, and R. Perzynski. What tunes the structural anisotropy of magnetic fluids under a magnetic field ? *J. Phys. Chem. B*, 110:4378–4386, 2006.
- [42] F.A. Tourinho, R. Franck, R. Massart, and R. Perzynski. *Trends in colloid and interface Science III*, volume 79 of *Progress in Colloid and Polymer Science*, chapter Synthesis and magnetic properties of manganese and cobalt ferrite ferrofluids, pages 128–134. Springer New York, 1989.
- [43] F.A. Tourinho, R. Franck, and R. Massart. aqueous ferrofluids based on manganese and cobalt ferrites. *J. of Materials Science*, 25:3249–3254, 1990.
- [44] J.A. Gomes, M.H. Sousa, F.A. Tourinho, R. Aquino, G.J. da Silva, J. Depeyrot, E. Dubois, and R. Perzynski. Synthesis of core-shell ferrite nanoparticles for ferrofluids : chemical and magnetic analysis. *J. Phys. Chem. C*, 112:6220–6227, 2008.
- [45] V. Pilati. Prudução de nanocoloides magneticos de ferritas mistas de Zn-Mn e propriedades magneticas de nanoparticulas isoladas. Master thesis, Univ. de Brasilia, 2013.
- [46] A.F.C. Campos, F.A. Tourinho, G.J. da Silva, M.C.F.L. Lara, and J. Depeyrot. Nanoparticles superficial density of charge in electric double layered magnetic fluids : a conductimetric and potentiometric approach. *Eur. Phys. J.*, 6:29–35, 2001.

- [47] A.F.C. Campos, R. Aquino, F.A. Tourinho, F.L.O. Paula, and J. Depeyrot. Influence of the spatial confinement at nanoscale on the structural surface charging in magnetic nanocolloids. *Eur. Phys. J. E*, pages 42 pp.1–11, 2013.
- [48] I. Lucas. *Réactivité de nanoparticules aux interfaces chargées: - Phénomènes électrocinétiques à l'échelle nanométrique - Transfert électronique en milieu colloïdal*. PhD thesis, Univ. Paris 6, Paris - France, 2007.
- [49] E. Dubois, V. Cabuil, F. Boué, and R. Perzynski. Structural analogy between aqueous and oily magnetic fluids. *J. Chem. Phys.*, 111:7147–7160, 1999.
- [50] G. Mériguet, E. Wandersman, E. Dubois, A. Cēbers, G. Demouchy J.A. Gomes, J. Depeyrot, A. Robert, and R. Perzynski. Magnetic fluids with tunable interparticle interaction : monitoring the under-field local structure. *Magnetohydrodynamics*, 48:415–425, 2012.
- [51] D. Lacoste and T.C. Lubensky. Phase transitions in a ferrofluid at magneti-field-induced microphase separation. *Phys. Rev. E*, 64:041506 pp.1–8, 2001.
- [52] O. Mertelj, L. Cmok, and M. Copic. Anomalous diffusion in ferrofluids. *Phys. Rev. E*, 79:041402 pp. 1–8, 2009.
- [53] G. Mériguet, E. Dubois, V. Dupuis, and R. Perzynski. Rotational arrest in a repulsive glass. *J. Phys.: Cond. Matt.*, 18:10119–10132, 2006.
- [54] A. Robert, E. Wandersman, E. Dubois, V. Dupuis, and R. Perzynski. Glassy dynamics and aging in a dense ferrofluid. *EuroPhys. Lett.*, 75:764–770, 2006.
- [55] B. Berkovski, editor. *Magnetic Fluids and Applications Handbook*. Begell House Inc. Publ., N.Y., 1996.
- [56] F. Gazeau, F. Boué, E. Dubois, and R. Perzynski. Static and quasi-elastic small angle neutron scattering on bio-compatible ionic ferrofluids: magnetic and hydrodynamic interactions. *J. Phys.: Condens. Matter*, 15:S1305–S1334, 2003.
- [57] S. Wiegand and W. Köhler. Measurement of Transport Coefficients by an Optical Grating Technique. In Werner Köhler and Simone Wiegand, editors, *Thermal Nonequilibrium Phenomena in Fluid Mixtures*, volume 584 of *Lecture Notes in Physics*, chapter 10, pages 189–210. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2002.
- [58] S.J. Jeon, M.E. Shimpf, and A. Nyborg. *Anal. Chem.*, 69:3442–3450, 1997.
- [59] A. Einstein. Investigation of the theory of brownian movement (dover, new york, 1956), 1911.
- [60] G.K. Batchelor. Sedimentation in a dilute polydisperse system of interacting spheres. part 1. general theory. *J. Fluid Mech.*, 119:379–408, 1982.
- [61] D. M. E. Thies-Weesie, A.P. Philipse, G. Nagele, B. Mandl, and R. Klein. Nonanalytical concentration dependence of sedimentation of charged silica spheres in an organic solvent : experiments and calculations., 1995.
- [62] D.A.G. Bruggeman. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen. *Ann. Phys., ser. 5*, 24:636–679, 1935.
- [63] G. Abbate, U. Bernini, E. Ragozzino, and F. Somma. The temperature dependence of the refractive index of water. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 11:1167–1172, 1978.

Parte VII

Apêndices

Apêndice A

Unidades de medida em magnetismo

Quantidade	Símbolo	unidades MKS	Taxa de conversão		unidades CGS
			MKS CGS	CGS MKS	
Fluxo Magnético	ϕ	W	1×10^{-8}	1×10^8	Mx
Momento Magnético	μ	Wm	$1,257 \times 10^{-9}$	$7,96 \times 10^8$	-
Magnetização	M	T	$1,257 \times 10^{-3}$	$7,96 \times 10^2$	G
Densidade de Fluxo Magnético	B	T	1×10^{-4}	1×10^4	G
Campo Magnético	H	Am^{-1}	79,6	$1,257 \times 10^{-2}$	Oe
Potencial Magnético	Ψ_m	A	$7,96^{-1}$	1,257	gilbert
Susceptibilidade Magnética	χ	-			-
Permeabilidade	μ_m	Hm^{-1}	$1,257 \times 10^{-6}$	$7,96 \times 10^5$	
Anisotropia magnética	K	Jm^{-3}	1×10^{-1}	10	erg cm^{-3}
Densidade de Energia	E	Jm^{-3}	1×10^{-1}	10	erg cm^{-3}

Wb (weber), T (Tesla), A (Ampère), H (Henry), J (Joule), Mx (Maxwell), G (Gauss), Oe (Oersted)

Apêndice B

Modelo *core-shell* químico

Algumas propriedades físicas macroscópicas¹ dos ferrofluidos dependem da concentração de nanopartículas por unidade de volume. Essa concentração de nanopartículas geralmente é expressa em função da fração volumétrica Φ , dada por:

$$\Phi = \frac{V_{NP_s}}{V_{FF}}, \quad (\text{B.1})$$

onde V_{NP_s} é o volume das nanopartículas e V_{FF} é o volume total do coloide. O resultado da razão acima é um número que determina a quantidade de soluto na solução. Para o caso de nanopartículas homogêneas, a Φ pode ser determinada por métodos de dosagem química tradicionais como a dicromatometria e espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado (AES-ICP²) [196].

Retomando o processo de síntese, as etapas 1 e 1A rendem uma ferrita estequiométrica homogênea do tipo $M^{2+}Fe_2O_4$, onde M^{2+} é um metal divalente (Co, Ni, Mn, Zn, Cu, ...) e sua fração molar χ_M na nanopartícula é dada por:

$$\chi_M = \frac{[M^{2+}]}{[M^{2+}] + [Fe^{3+}]} = 0,33 \quad (\text{B.2})$$

onde esse resultado exprime que para cada malha elementar existe um terço de M^{2+} .

Sabe-se que para obter um coloide de boa qualidade (sem aglomerações e/ou floculação) com essas partículas, deve-se peptiza-las com soluções ricas em eletrolitos, para manterem a estabilidade coloidal (sec.1.2). Porém esses meios aquosos acabam por dissolver o soluto com o passar do tempo e por este motivo faz-se necessário preservar-las contra esse ataque. A estratégia encontrada para evitar essa degradação é cobrir a partícula com uma camada neutra e resistente a corrosão; assim adicionou-se a etapa 1B na síntese (sec.1.1).

Essa etapa de tratamento químico com solução aquosa de $Fe(NO_3)_3$ (nitrato férrico)

1. dentre essas propriedades duas importantes podem ser citadas como: a difusão de massa no líquido e as propriedades magnéticas das dispersões, que dependem das interações interpartículas.

2. do inglês *Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry*

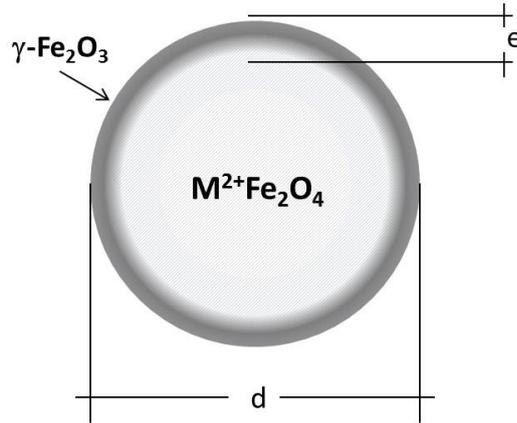


Figura B.1: Figura esquemática representando uma nanopartícula core-shell como as estudadas nesse trabalho. Ela é composta por um núcleo de ferrita homogênea do tipo $M^{2+}Fe_2O_4$ recoberta por uma fina camada e de maguemita ($\gamma-Fe_2O_4$).

leva a um enriquecimento em ferro da superfície da partícula, rendendo uma fina camada com a mesma estrutura cristalina do núcleo. Cabe salientar que esse recobrimento das NPs leva a uma não homogeneidade radial que consequentemente aumenta o denominador da eq.(B.1), levando a um valor menor que 0,33. Dessa forma, o modelo anterior não pode ser usado na determinação da concentração de NPs, pois leva a um resultado de fração volumétrica errado.

Neste contexto, foi proposto um modelo *core-shell* (núcleo-casca) de composição química das partículas para obtenção da fração volumétrica. Esse modelo considera a Φ composta pela soma das frações volumétricas do núcleo Φ_c e da casca Φ_s , eq.(B.3). A fração volumétrica do núcleo, eq.(B.4) é proporcional ao teor de metal divalente da ferrita estequiométrica ($M^{2+}Fe_2O_4$) e a Φ_s proporcional a concentração de ferro na superfície da partícula ($\gamma-Fe_2O_3$) eqB.5.

$$\Phi = \Phi_c + \Phi_s, \quad (B.3)$$

$$\Phi_c = [M^{2+}]V_m^c, \quad (B.4)$$

$$\Phi_s = \frac{1}{2} \left([Fe^{3+}] - 2[M^{2+}] \right) V_m^s; \quad (B.5)$$

onde V_m^c e V_m^s são os volumes molares do núcleo e da casca respectivamente³.

Através do modelo ainda é possível calcular a espessura e da camada de ferro através da equação B.6

$$e = \frac{d_{RX}}{2} \left\{ 1 - \left[\left(\frac{1}{\Phi_c/\Phi} - 1 \right) \frac{n_c}{n_s} + 1 \right]^{-\frac{1}{3}} \right\} \quad (B.6)$$

onde d_{RX} é o diâmetro médio cristalino das partículas extraída do difratograma de raios X através da equação de Sherrer [197], n_c e n_s são o número de íons por malha no núcleo e na superfície respectivamente.

3. as eqs.(B.4 e B.5) tem como forma geral $\Phi = [M]V_m^M = \frac{mol_{part.}}{L_{FF}} \frac{L_{part.}}{mol_{part.}}$ assim como a eq.(B.1)

Apêndice C

Índice de Refração da Água

As amostras de ferrofluido que foram envolvidas nessa pesquisa tem como solvente a água em pH ácido; como visto, uma estratégia crucial para manter a estabilidade coloidal. Diversas propriedades físicas dos coloides foram investigadas por meio de medidas óticas e por esse motivo tornou-se uma necessidade conhecer o índice de refração do meio carreador.

As propriedades óticas da água tem sido estudadas com o passar dos anos, mas ainda é um tema científico em aberto [198] [199] [200] [201] e que ainda gera muito debate. O índice de refração da água pode ser explicado em termos da polarizabilidade dos dipolos elementais, descrita pela equação de Lorentz-Lorenz [202]. Não cabe a esse trabalho modelar ou explicar as propriedades da água, apenas tem-se o objetivo de constatar os valores encontrados na literatura bem como avaliar o índice de refração da água em função do pH.

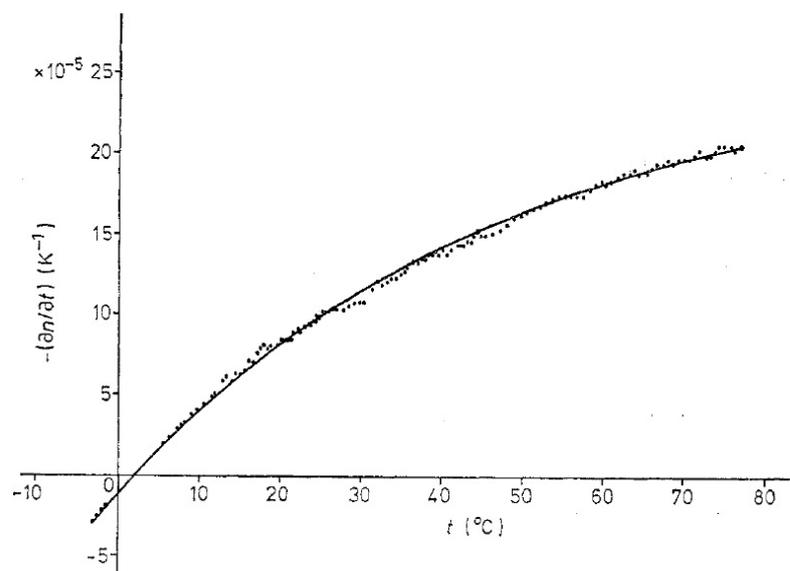


Figura C.1: A figura mostra o índice de refração da água em função da temperatura. O comportamento pode ser descrito através da eq.(C.1), demonstrada pela linha sólida junto aos pontos experimentais. Figura extraída da ref. [203].

G. Abbate e seus colaboradores desenvolveram um interferômetro especial, com a finalidade de medir amostras líquidas transparentes, inclusive a água duplamente destilada e deionizada. Esse aparelho utiliza um laser com comprimento de onda de $632,8nm$ para sondar a amostra em banho térmico com temperaturas que variam entre $-3^{\circ}C$ e $80^{\circ}C$ e pressão de 1 atm. O aparelho por eles desenvolvido tem grande precisão, chegando a ordens de grandeza melhor que os refratômetros convencionais, e mede a variação do índice de refração em função da temperatura ($\partial n/\partial T$)

A figura C.1 mostra o resultado da medida, consistindo na dependência diferencial térmica em função da temperatura ($-\partial n/\partial T \times T$), evidenciando a grande sensibilidade do instrumento. Abbate sugere em seu artigo [203] um ajuste empírico dos dados através da equação:

$$-\frac{\partial n}{\partial T} = B \left[1 - \exp\left(-\frac{T - T_0}{T_k}\right) \right] \quad (C.1)$$

onde as constantes $B = 26,2 \times 10^{-5} K^{-1}$, $T_0 = 2,0^{\circ}C$ e $T_k = 48,5^{\circ}C$ foram determinadas pelo melhor ajuste encontrado através do método dos mínimos quadrados, demonstrando boa concordância com os dados experimentais. Em contrapartida ao que foi exposto acima, o sistema experimental utilizado nessa tese mede diretamente o índice de refração, através da medida do ângulo crítico. Então para ajustar a equação (C.1) ao comportamento investigado $n(T)$, toma-se a integral primitiva da equação,

$$-\int \frac{\partial n}{\partial T} = \int B \left[1 - \exp\left(-\frac{T - T_0}{T_k}\right) \right] dT \quad (C.2)$$

chegando a um comportamento regrado por,

$$n(T) = -B \left(T + T_k \exp - \left[\frac{T + T_0}{T_k} \right] \right) + C \quad (C.3)$$

onde as variáveis B , T_k e T_0 são as mesmas apresentadas na eq.(C.1). A constante de integração C pode ser facilmente encontrada tomando em consideração o índice de refração da água (1,3321) á 20° .

Dessa forma, constatar a validade do modelo de Abbate para água pura e depois estender o estudo a água ácida é de grande valia, devido a simplicidade do modelo. Abaixo seram descritos o sistema experimental e os resultados.

Sistema experimental e resultados

Os experimentos de índice de refração foram realizados no Laboratoire Physicochimie des Électrolytes et Nanosystèmes InterfaciauX - PHENIX na Université Pierre et Marie Curie - UPMC (Paris/Fr) usando um refratômetro universal marca OPL mod. serieC[©]. O principio de funcionamento do instrumento está baseado na reflexão interna total da

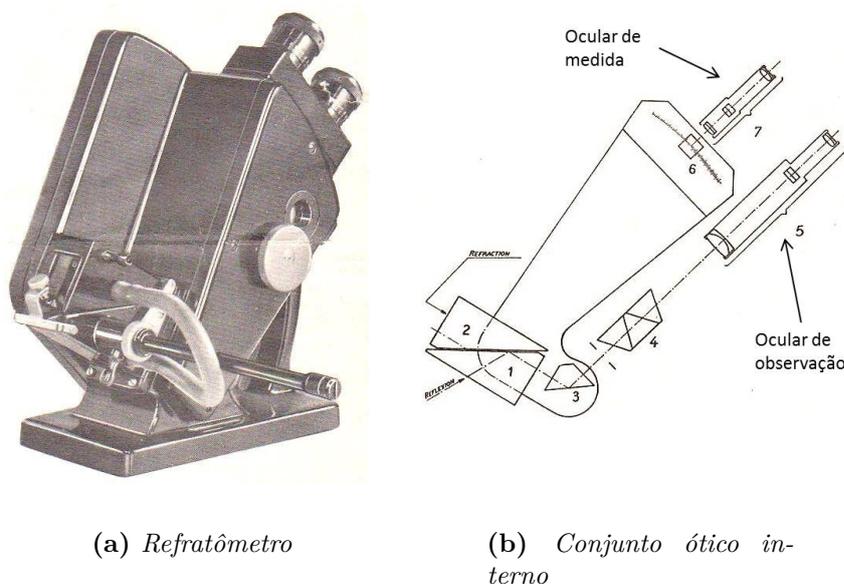


Figura C.2: Refratômetro utilizado para realizar as medidas de índice de refração. Na figura (b) há um esquema da disposição dos componentes óticos. Figura reproduzida do manual do equipamento [54]

luz em um prisma. Então, quando a amostra é depositada sobre esse prisma, consequentemente ele portará uma interface diferente (quartzo/ar para quartzo/água) e o ângulo de reflexão irá mudar, conforme a Lei de Snell.

Esse aparelho conduz a medidas diretas do índice de refração n no intervalo entre 1,3 - 1,7; além de medir a dispersão da luz (X) com precisão de $\pm 1,5 \times 10^{-4}$ [54]. O instrumento conta com um controle de temperatura no prisma de medida, feito através da circulação de água oriunda de um aquecedor/resfriador. A leitura da temperatura é feita em um termômetro acoplado ao aparelho.

A medida direta de n é relativa a raia “ D ” do sódio e a dispersão (variação do índice entre dois comprimentos de onda) calibrada pelas raias “ C ” e “ F ” do átomo de Hidrogênio¹ [54].

A equação do índice de refração que inclui a correção da dispersão cromática é escrita como:

$$n = \bar{n} + X \left[\frac{\lambda - \lambda_D}{\lambda_F - \lambda_C} \right] \quad (\text{C.4})$$

onde \bar{n} é o índice médio, X é a dispersão medida no aparelho, λ é o comprimento de correção, que no caso do modelo de Abbate é 632,8 nm, λ_D o comprimento de onda da raia “ D ” do Na (589,3 nm). As raias espectrais referentes ao Hidrogênio λ_F e λ_C tem valores de 656,3 nm e 486,1 nm respectivamente.

1. esses comprimentos de onda são conhecidas como as *linhas de Fraunhofer*. Esses consistem em linhas pretas no espectro de emissão contínuo do Sol, pois são os comprimentos de onda absorvidos pela atmosfera terrestre. Como a medida é feita usando a luminosidade natural do dia, esses comprimentos de onda com absorção mais intensa acabam afetando a medida.

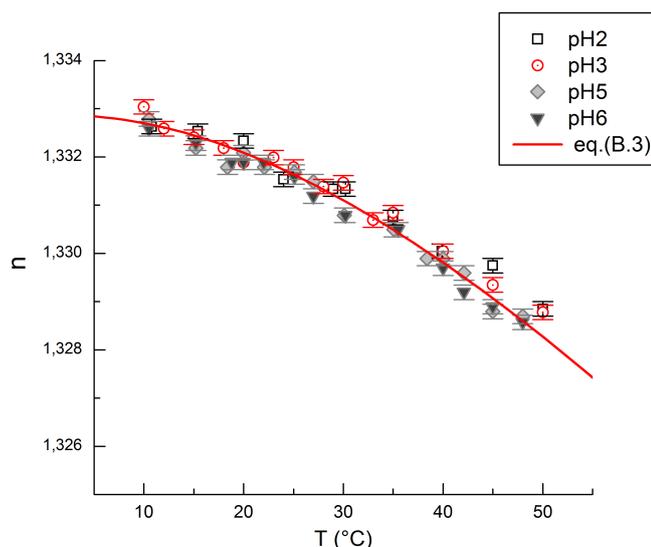


Figura C.3: A figura mostra o resultado de medidas do índice de refração da água em diferentes pH's, em função da temperatura. A linha sólida revela o modelo de Abbate descrito através da eq.(C.3).

Para essa investigação foram utilizadas amostras de água pura (tipo 1) cujo o pH foi “ajustado” pela adição de HNO_3 , cujos valores, variam no intervalo entre 2 - 6.

Os resultados das medidas de refração são mostrados na figura C.3. Observa-se que a adição de HNO_3 e a conseqüente variação do pH na amostra não leva a um comportamento diferente do modelo de Abbate, representado pela linha sólida no gráfico. As barras de erro no eixo do índice n estão ligadas a precisão do aparelho, porém pequenos erros de medida não são descartados visto que essa é feita pela observação em uma ocular e cada individuo possui uma percepção diferente de cor. Quanto ao erro na escala de temperatura, esse foi minimizado dando longo tempo para o equilíbrio térmico antes da medida. Todavia há um erro na leitura que pode ser quantificado como o tamanho dos pontos na escala.

As propriedades químicas do ácido nítrico diferem em tudo à água, a exemplo do momento dipolar ($2,17 \pm 0.02 \text{ D}$)² maior que a água ($1,85 \pm 0.02 \text{ D}$), assim como o índice de refração 1,397 (16,5 °C) e dessa forma esperava-se um comportamento diferente com a diminuição do pH. Em suma, a pequena concentração de ácido não influencia drasticamente no comportamento ótico da solução. Assim, o modelo descreve bem, em média, o índice de refração da solução de água e HNO_3 e pode ser usado como referência para os outros modelos que o levam em conta, como nos aparelhos de DLS, no modelo de *Bruggemann* (que determina o índice de refração das nanopartículas) e na determinação do Efeito *Soret*.

2. o Debye (D) é uma unidade de momento dipolar e equivale a $3,33 \times 10^{-30} \text{ Coulomb} \times \text{metro}$

Apêndice D

Conceitos de Magnetismo

D.1 Momento, Força e Torque

Em 1820, Oersted observou que uma corrente elétrica fluindo por um fio condutor produzia um efeito, mudando a orientação da agulha de uma bússola próxima a esse fio. Esse fenômeno foi explicado mais tarde por Ampère, que relacionou a densidade de corrente elétrica ao campo magnético \mathbf{B} (indução magnética ou densidade de fluxo) através da equação,

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{j}. \quad (\text{D.1})$$

Após a descoberta dos efeitos magnéticos das correntes, foi sugerido por Ampère que a magnetização dos materiais teria origem nas correntes microscópicas intrínsecas do material (correntes amperianas). Especificamente dentro da amostra, pode-se pensar que essas correntes elétricas internas circulam em espiras de corrente. A partir dessa definição, tem-se o que chamamos de momento magnético (μ). Assumindo que a corrente elétrica (i) percorre uma dessas espiras internas com área infinitesimal (dA), o momento magnético ($d\mu$) de uma espira pode ser quantificado como,

$$d\mu = i d\mathbf{A} \quad (\text{D.2})$$

onde o sentido do vetor área dA depende do sentido da corrente elétrica na espira. Imaginando a espira de corrente no plano da página, se o sentido da corrente for anti-horário o vetor $d\mu$ aponta para fora da página, ver fig.D.1a. Dessa forma, a soma dos momentos magnéticos infinitesimais $d\mu$ desses pequenos lacos de corrente, é o momento magnético μ , que para uma espira de tamanho finito, é dada pela expressão

$$\mu = i \int dA, \quad (\text{D.3})$$

que considera que as correntes que fluem pelas pequenas espiras de corrente no interior do material cancelam-se mutuamente, levando i a percorrer o perímetro externo da espira

de tamanho finito, que engloba todos os menores, ver fig.D.1b. A somatória de todos os momentos contidos no material, chama-se de magnetização (\mathbf{M}).

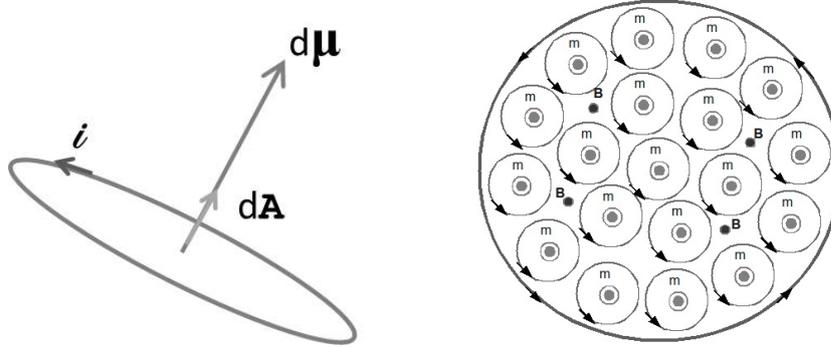


Figura D.1: A figura a esquerda define o momento magnético de uma espira de corrente, podendo ser estendida ao nível atômico através da analogia as orbitas eletrônicas e a precessão do próprio spin. A figura a direita exemplifica a ideia de Ampère para explicar o magnetismo interno dos materiais.

Considerando que esse laço é fechado e limitado por uma superfície dS , o fluxo (Φ) de \mathbf{B} que atravessa essa superfície é nulo e dado pela equação:

$$\int_S \mathbf{B} \hat{n} dS = 0 \quad (\text{D.4})$$

essa relação significa que todo o fluxo que entra na espira é igual ao que sai, não há sorvedouros de campo no material, e por esse motivo dizemos que o fluxo é conservativo. A eq.(D.4), geralmente é apresentada na forma diferencial como:

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (\text{D.5})$$

que traz a interpretação de que não existem monopolos magnéticos. A eq.(D.5) no entanto, deriva de um potencial vetor \mathcal{A} .

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathcal{A} \quad (\text{D.6})$$

onde o potencial vetor (\mathcal{A}), determinado através da eq.(D.1), levando a $\nabla \times (\nabla \times \mathcal{A}) = \mu_0 \mathbf{j}$, é dado por:

$$\mathcal{A} = \frac{\mu_0}{4\pi} \int_V \frac{\mathbf{j}}{r} dV = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mathbf{m} \times \mathbf{r}}{r^3} \quad (\text{D.7})$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo, \mathbf{j} é a densidade de corrente e \mathbf{r} a distância do referencial. Com a ajuda do potencial vetor (\mathcal{A}), eq.(D.7), é possível calcular a indução magnética (\mathbf{B}) a grandes distâncias através da eq.(D.6), que fornece

$$\mathbf{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[3 \frac{(\mathbf{m} \cdot \mathbf{r}) \mathbf{r}}{r^5} - \frac{\mathbf{m}}{r^3} \right]. \quad (\text{D.8})$$

Sabe-se que quando aplicado um campo magnético \mathbf{H} sobre um momento, surge uma força (fruto da interação) e conseqüentemente um torque (τ). Essas grandezas podem ser expressas matematicamente pelas respectivas expressões:

$$\mathbf{F} = \nabla(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}) \quad (\text{D.9})$$

$$\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{H} \quad (\text{D.10})$$

e trazem a interpretação de que a força surge quando o campo é não homogêneo, além de que o momento magnético tende a se orientar na direção do \mathbf{H} por efeito do torque exercido.

A energia de um momento magnético sob efeito de indução é por definição o trabalho (W) fornecido pelo sistema exterior para que se alinhe no sentido do campo. Logo, considerando o limite de uma pequena área com momento finito, similar a de um dipolo magnético rígido, a energia é dada por:

$$W = - \int_V \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} dv = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}, \quad (\text{D.11})$$

onde $\boldsymbol{\mu}$ é o momento magnético e \mathbf{H} o campo magnético. A essa interação com a indução \mathbf{B} ou o campo externo \mathbf{H} define-se como a energia Zeeman. Cabe salientar que em escala microscópica os efeitos de anisotropias levam a dependência das propriedades magnéticas com a direção ao qual o campo magnético é aplicado.

D.2 Anisotropias

O principal mecanismo que dá origem a magnetização espontânea em materiais ferro- e ferrimagnéticos é a interação de exchange entre spins. Essa interação é essencialmente isotrópica, o que leva a magnetização, na ausência de qualquer interação adicional, à apontar em qualquer direção sem mudar a energia interna. Em contrapartida, existe uma ou várias direções preferenciais as quais a magnetização prefere estar orientada, onde com a aplicação de um campo magnético externo é possível mudar a posição da magnetização desse eixo para outro qualquer. A esse fenômeno intrínseco de indução de uma orientação preferencial chama-se Anisotropia Magnética, que em outras palavras significa que as propriedades magnéticas dependem da direção em que são medidas.

Em materiais magnéticos é muito frequente lidar com efeitos de anisotropia, devido a forma dos materiais, estrutura da rede cristalina ou simetrias particulares que surgem em certos cristais. Essas direções preferenciais formadas pelas anisotropias, são referidas na literatura como *eixos de fácil magnetização* ou dependendo do sistema, um conjunto de eixos podem formar um *plano de fácil magnetização*.

A competição entre anisotropias, leva a formação de estruturas magnéticas complexas

e a fenômenos magnéticos que ainda são muito estudados na atualidade. Muitos cientistas contribuíram para o entendimento desse fenômeno, mas somente após os importantes trabalhos de Weiss¹ e Heisenberg², que Landau e Lifshitz conseguiram justificar o magnetismo espontâneo e a formação de domínios magnéticos por meio de forças atômicas. Eles propuseram a existência de uma energia livre magnética (f_w) composta de vários termos relevantes para um sistema magnético, dada por:

$$f_w = \int_v dv \{f_{ex} + f_z + f_{ms} + f_{mc} + \dots\}, \quad (D.12)$$

onde v é o volume do material e os termos energéticos são as interações de exchange (f_{ex}), efeito Zeeman (f_z), energia magnetostática (f_{ms}), magnetocristalina (f_{mc}) entre outras, todas em unidades de densidade de energia (J/m^3). O conhecimento do efeito dessas energias traz informações acerca dos processos de magnetização do material. As interações de troca (*exchange*) são a contribuição mais importantes na densidade de energia, porém já foram abordadas na seção E.1. Dessa forma, será feito nesse apêndice apenas comentários simples sobre as outras energias envolvidas.

D.2.1 Energia Zeeman

Essa energia está associada à interação do campo magnético externo, \mathbf{H} com a magnetização do material, \mathbf{M} e assim definida como energia Zeeman. Logo, a densidade de energia Zeeman, f_z , é dada por:

$$f_z = -\mu_0 \mathbf{H} \cdot \mathbf{M}, \quad (D.13)$$

onde observam-se valores típicos de f_z da ordem de $10^{-8} J/m^3$. Essa energia representa grande importância nos sistemas magnéticos, visto que a maneira com a qual material ferromagnético se comporta sobre a influência de um campo magnético é intensamente afetado por esta. Isto significa que as propriedades magnéticas são dependentes da direção em que o campo magnético está sendo aplicado em relação à amostra.

D.2.2 Anisotropia de forma ou magnetostática

A origem da anisotropia de forma reside na energia magnetostática. Amostras que não possuem cristalinidade definida, nem forma esférica, tem nesse tipo de energia sua maior

1. Weiss foi capaz de interpretar alguns problemas do ferromagnetismo considerando as hipóteses da existência de um campo molecular e da formação de uma estrutura de domínios magnéticos; essa em especial, conseguiu explicar a existência de materiais ferromagnéticos desmagnetizados em temperatura ambiente

2. Heisenberg mostrou que a natureza do campo molecular é de origem quântica e conseguiu explicá-lo em termos da interação de troca

contribuição, pois possuem um ou mais eixos de fácil magnetização oriundos unicamente de sua forma.

No limite de um sistema magnético finito, não se pode mais fazer uso da relação de indução magnética, $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$. Esses sistemas reais exibem polos magnéticos que levam a campos magnéticos perdidos, que geram descontinuidades na divergência da magnetização ($\nabla \cdot \mathbf{M}$). A ocorrência dessas descontinuidades acabam gerando um campo magnético efetivo, chamado de campo desmagnetizante, \mathbf{H}_d , com sentido contrário ao da magnetização.

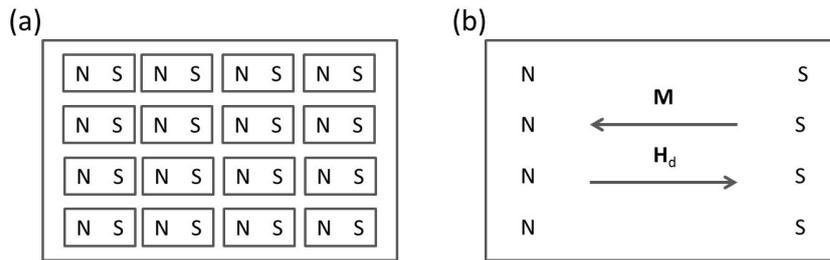


Figura D.2: A figura mostra a origem do campo desmagnetizante. (a) Os momentos magnéticos elementares são representados por pequenos ímãs. Como eles tem um ordenamento, acabam se compensando pelos momentos adjacentes. (b) Nas pontas do material, não há compensação dos pólos e assim há o surgimento de “cargas magnéticas”. As setas indicam o sentido da magnetização e do \mathbf{H}_d .

Convencionou-se dizer que o campo desmagnetizante é gerado por uma densidade de cargas magnéticas³ no próprio material. A figura D.2(a) apresenta um material magnético onde os momentos magnéticos intrínsecos são representados por pequenos ímãs. Nessa figura vê-se que cada polo magnético é contrabalanceado por um polo oposto, porém nas extremidades não há compensação formando polos livres.

Calcular essas energias para diferentes formas é um problema complicado, sendo assim uma forma intuitiva será apresentada. Observando a fig. D.2 é fácil relacionar em primeira aproximação que o campo desmagnetizante é proporcional a magnetização pela relação:

$$\mathbf{H}_d = -\mathcal{N}_d \mathbf{M} \quad (\text{D.14})$$

onde \mathcal{N}_d é o tensor desmagnetização, que no SI varia de 0 a 1 e no cgs, de 0 a 4π e depende diretamente da forma da amostra. A energia magnetostática de um o elipsóide de revolução uniformemente magnetizado, com volume v é dada por:

$$f_{ms} = -\frac{1}{2} \int_v \mu_0 \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_d dV \quad (\text{D.15})$$

logo, substituindo eq.(D.14) temos que a densidade de energia magnetostática, associada à

3. é importante notar que as cargas magnéticas não são cargas físicas, mas consistem de uma ferramenta matemática que facilita a determinação do valor do \mathbf{H}_d e da energia magnetostática dos corpos magnetizados

magnetização da amostra e o seu próprio campo desmagnetizante, pode ser, simplesmente, escrita como

$$f_{ms} = \frac{1}{2}V\mu_0\mathcal{N}_d\mathbf{M} \cdot \mathbf{M} = \frac{1}{2}V\mu_0\mathcal{N}_dM^2 \quad (\text{D.16})$$

Este termo de energia, embora não descreva nenhum mecanismo físico novo, é o principal responsável pelo aparecimento da estrutura de domínios nos materiais ferromagnéticos.

D.2.3 Energia magnetocristalina

O tipo mais importante de anisotropia é a magnetocristalina (f_{mc}), que é oriunda da interação spin orbita dos elétrons, ligados a estrutura cristalográfica do material. Embora a energia f_{mc} seja geralmente menor quando comparada com a energia de exchange, a magnetização tende a apontar sempre em sua direção [204]. Nesse sentido, é observado que a magnetização em materiais ferromagnéticos cristalinos, geralmente, está orientada em direções preferenciais, que correspondem a um eixo cristalográfico do material. Assim, existem eixos cristalográficos de fácil ou difícil magnetização, onde a diferença de energia para magnetiza-los respectivamente, é a chamada densidade de energia magnetocristalina (f_{mc}).

Anisotropia Cúbica

A abordagem teórica desses problemas é complicada e por esse motivo são obtidos somente valores experimentais da energia magnetocristalina. Todavia, um modelo usado didaticamente é o da rede cúbica, infinita e magnetizada homogeneamente, onde a densidade de energia de anisotropia (anisotropia cúbica) pode ser escrita como:

$$f_{mc} = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) \quad (\text{D.17})$$

onde K_1 e K_2 são constantes de anisotropia de primeira e segunda ordem e α_1 , α_2 e α_3 são os cossenos diretores da magnetização em relação aos eixos cristalinos. Os cossenos diretores são dados pelas projeções:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \sin \theta \cos \beta \\ \alpha_2 &= \sin \theta \sin \beta \\ \alpha_3 &= \cos \theta \end{aligned}$$

que podem ser vistas na fig.D.3. Os valores e os sinais de K_1 e K_2 determinam as direções de fácil magnetização. Em geral os termos de ordem superior são desprezados devido a pequena contribuição. Como exemplo de materiais magnéticos que apresentam estrutura cristalina cúbica, tem-se o Fe ($K_1; K_2 > 0$) e o Ni ($K_1 < 0; K_2 > 0$). Esses coeficientes de anisotropia cristalina dependem do material e da temperatura em que são sondadas.

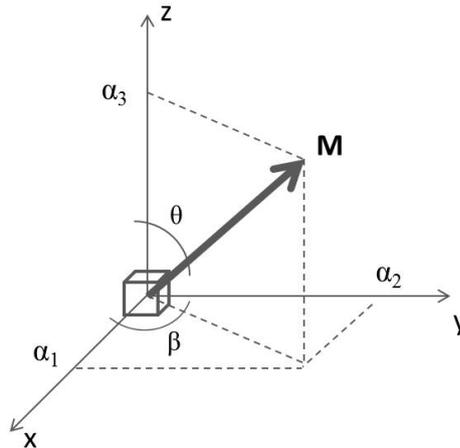


Figura D.3: A figura esquemática mostra a definição dos cossenos diretores (α_i).

Ainda existe, um caso especial da f_{mc} que acontece por exemplo com o Co. Esse elemento possui estrutura cristalina no tipo hexagonal e por esse motivo sua anisotropia é uniaxial, no sentido da forma do cristal. Esse tipo especial de anisotropia será abordada no próximo item.

Anisotropia Uniaxial

Esse é o caso mais simples de anisotropia e pode ser alcançado pela energia magneto cristalina ou pela forma. Ele está conectado a existência de uma única direção de fácil magnetização que na literatura é referida como anisotropia uniaxial. Então, a densidade de energia livre de anisotropia f_u será rotacionalmente simétrica com respeito ao eixo fácil e irá depender unicamente da orientação relativa de \mathbf{M} com respeito ao eixo.

Considerando um elipsoide de revolução, com os eixos a e b menores que um c (como uma agulha de bússola) fixo no espaço e com o eixo maior direcionado no sentido de z . Quando aplicado um \mathbf{H} que varia em θ sob esse elipsoide, a magnetização girará em torno do eixo e a energia de anisotropia inicialmente aumentará com θ e o máximo de energia será alcançado em $\theta = 90^\circ$, logo após diminuirá até 180° , alcançando o valor original. Em outras palavras, a energia de anisotropia é mínima quando a magnetização aponta em + ou - ao longo da direção de c . Baseado nesse efeito é possível expandir a energia em termos de uma série de potências de $\sin^2 \theta$:

$$f_u = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^6 \theta + \dots \quad (\text{D.18})$$

onde K_1, K_2, K_3, \dots , são as constantes de anisotropia tendo a dimensão de energia por unidade de volume (J/m^3). Como os termos de mais alta ordem tem intensidade muito pequena, usa-se geralmente os dois primeiros termos.

O comportamento da anisotropia depende das constantes; se elas são positivas a mag-

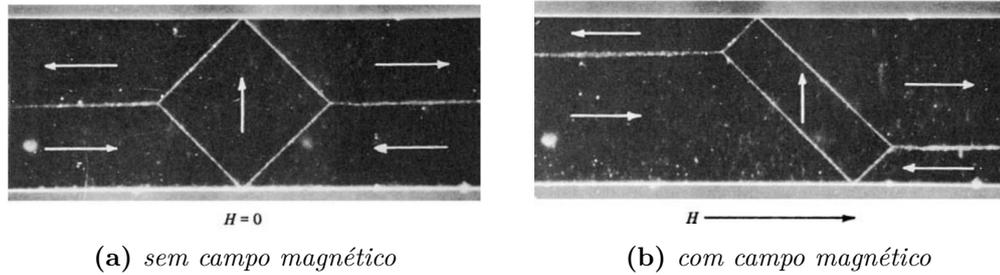


Figura D.4: Imagem microscópica obtida por efeito Kerr de uma barra de ferro. Na fig.D.4a o material está desmagnetizado e em ausência de campo externo, onde é possível ver os domínios magnéticos orientados de maneira que não há magnetização líquida. Na figura D.4b o mesmo material está sob ação do campo \mathbf{H} , onde é possível ver a o crescimento do domínio que tem mesma direção do campo, acontecendo a magnetização do sistema. Figura extraída da ref. [36].

netização espontânea será estável quando estiver paralela ao eixo c . Por outro lado, se as constantes forem negativas, a anisotropia será máxima no sentido do eixo c e isso torna a magnetização instável, caracterizando o eixo c como “duro magneticamente”.

D.3 Partículas como monodomínios magnéticos

Em temperaturas abaixo de T_c , a interação de troca alinha os momentos magnéticos, gerando uma magnetização espontânea (mesmo em ausência de aplicação de campo magnético), porém existem materiais ferromagnéticos na natureza que são totalmente desmagnetizados. P.Weiss explicou este fenômeno considerando que os materiais ferromagnéticos apresentam uma distribuição da magnetização, ou seja, o material é dividido em pequenas regiões, chamadas de domínios magnéticos, regiões em que a magnetização é igual a M_s . Dessa forma, ele explicou o estado desmagnetizado como uma configuração energética ao qual a magnetização líquida do material é nula.

A figura D.4 mostra uma imagem obtida por efeito Kerr de uma barra de ferro, nos dois casos citados acima. Na figura da esquerda é possível ver o material totalmente desmagnetizado e após a aplicação de \mathbf{H} , ocorre a magnetização⁴ do material, fig.D.4b.

Ainda nessa figura, vê-se que os domínios magnéticos são separados por regiões de transição, chamadas de paredes de domínio. Nessa região, a mudança da magnetização entre domínios com diferentes direções não ocorre de maneira abrupta, sobre um único plano atômico. Pelo contrário, os momentos magnéticos atômicos fazem uma transição gradual, sobre muitos planos atômicos, a partir da orientação de um domínio até a próxima região, caracterizando uma largura (δ_w). A largura da parede de domínio depende da competição energética entre as densidades de energia de troca e a anisotropia efetiva do

4. os processos de magnetização de materiais *bulk* acontecem pela rotação da magnetização e consequente deslocamento das paredes de domínio. Como esse tema não faz parte desse trabalho ele não será aprofundado.

sistema. Essa densidade de energia resultante (f_w), contida na parede é expressa como:

$$f_w = 4\sqrt{JK} \quad (\text{D.19})$$

onde J é a contante de troca e K é a constante de anisotropia. A definição mais conhecida de δ_w foi dada por B.A.Lilley [205], que fazendo uso de artifícios geométricos leva a equação,

$$\delta_w = \pi\sqrt{\frac{J}{K}} \quad (\text{D.20})$$

Embora simples, a eq.(D.20) traz um entendimento muito interessante. O termo de troca expressa a interação entre os momentos magnéticos no interior da parede e tende a mantê-los paralelos uns aos outros enquanto o termo de anisotropia efetiva tende a direcioná-los em uma direção do espaço. Então, paredes largas possuem uma pequena densidade de energia de troca, uma vez que o ângulo entre os momentos é pequeno, entretanto, nesses sistemas há altos valores de f_k , pois no interior da parede a magnetização está perpendicular ao eixo de anisotropia. Por outro lado, paredes muito finas, onde ocorrem mudanças abruptas na direção da magnetização, apresentam baixa f_k e alta f_{ex} . Ou seja, enquanto a f_{ex} atua no sentido de tornar a largura da parede a maior possível, a f_k atua com intuito de torna-lá o menor.

Larguras de parede do tipo Bloch para os óxidos de Fe, Ni e Co bulks, tem ordem valores em torno de 40, 100 e 15 nm, respectivamente [36]. Observando esses valores é fácil verificar que as nanopartículas estudadas nesse trabalho, tem diâmetro muito menor que esses valores. Dessa forma, diz-se que essas nanoestruturas são monodomínios magnéticos, i.e, são homogêneas magnéticamente, possuem todos os seus momentos orientados no mesmo sentido e com movimento coerente dos spins.

As energias de anisotropias apresentadas anteriormente tem seus mesmos efeitos, porém a anisotropia efetiva é considerada geralmente como **uniaxial**.

D.4 Processos de Magnetização

Existem basicamente dois tipos de processos de magnetização de um material magnético: o deslocamento de paredes de domínio e a rotação dos momentos magnéticos. Como a amostras estudadas constam de nanopartículas magnéticas monodomínio, tem-se apenas o processo de magnetização por rotação dos momentos. Então, quando um campo magnético é aplicado, ele gira o vetor \mathbf{M} para fora da direção de fácil magnetização, tornando a anisotropia efetiva do sistema uma força restauradora. É dessa forma que a magnetização acontece nesses sistemas.

D.4.1 O modelo estático de magnetização. A Teoria de Stoner & Wohlfart

Para a aplicação do modelo de Stoner & Wohlfart, algumas considerações devem ser tomadas. Como o processo é puramente rotacional, as nanopartículas devem ser monodomínios, ter a magnetização uniforme e coerente. A forma escolhida para o material é a de um esferoide prolato (elipsoide de revolução), que tem um semi-eixo maior (c), e dois semi-eixos menores (a e b), que nesse caso $a = b$. A forma do material induz uma anisotropia na direção do semi-eixo c do elipsoide, que será o eixo de fácil magnetização, caracterizando uma anisotropia uniaxial. Logo, a energia de anisotropia (f_k) pode ser descrita como:

$$f_k = -K_1 \sin^2 \theta, \quad (\text{D.21})$$

onde θ é o ângulo entre M_s e o semi-eixo c , K_1 é uma constante de anisotropia uniaxial. Como a anisotropia de forma tem sua fonte na energia f_{ms} , a constante de anisotropia K_1 pode ser escrita em termos dos fatores desmagnetizantes ao longo de a e c por meio da equação abaixo:

$$K_1 = \frac{1}{2}(\mathcal{N}_{d,a} - \mathcal{N}_{d,c})M^2. \quad (\text{D.22})$$

Quando um campo magnético externo \mathbf{H} é aplicado à um ângulo α do eixo de fácil magnetização c , ele leva o \mathbf{M} para fora da direção de fácil magnetização (fig.D.5) e assim o sistema recebe uma energia potencial⁵ (f_z) que pode ser escrita da forma:

$$f_z = -M_s H \cos(\alpha - \theta), \quad (\text{D.23})$$

Para esse sistema, a energia livre magnética f_w pode ser considerada como a soma das energias de anisotropias e a energia Zeeman e tem a forma abaixo:

$$f_w = f_k + f_z = K_1 \sin^2 \theta - M_s H \cos(\alpha - \theta), \quad (\text{D.24})$$

Custa menos energia ao sistema manter a direção da magnetização em uma posição de equilíbrio entre M_s e H . Essa posição pode ser encontrada através da derivada da energia total (f_w) em função da coordenada θ ,

$$\frac{\partial f_w}{\partial \theta} = 2K_1 \sin(\theta) \cos(\theta) - M_s H \sin(\alpha - \theta) = 0, \quad (\text{D.25})$$

Na equação acima, é possível ver facilmente que quando o campo é desligado $H=0$, o termo de energia *Zeeman* tende a zero e \mathbf{M} tende a alinhar-se com o eixo de fácil magnetização. Da mesma forma, quando o campo magnético é grande o suficiente ($H \neq 0$), o termo Zeeman será dominante na equação e a magnetização irá apontar na direção de \mathbf{H} .

5. essa energia potencial é a chamada energia *Zeeman*

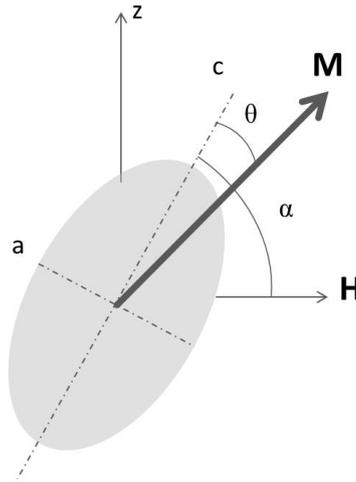


Figura D.5: A figura mostra as variáveis usadas no modelo de Stoner-Wohlfart. A linha (- · -) no centro do esferoide prolato indica o eixo de rotação do sólido.

A posição onde o valor da derivada segunda da eq.(D.24) é positiva, será a direção ao qual a magnetização é estável contra perturbações, isto é, está será a direção energeticamente favorável para a magnetização.

A figura D.6 mostra curvas calculadas numericamente pela equação (D.24). A equação de energia foi normalizada pela constante de anisotropia, sendo necessária uma troca de variáveis, surgindo um termo ($h = HM_s/2K_1$) proporcional ao campo magnético.

Observando os resultados, vê-se que quando $h = 0$, o termo dominante é o de anisotropia, bem definido pelo $\sin^2(\theta)$ com dois mínimos e dois máximos, ver fig.D.6(a). Por outro lado, quando \mathbf{H} é aplicado, observa-se que os máximos e mínimos de energia, referentes as posições características da direção da anisotropia mudam de intensidade. Ainda, uma posição de menor energia é privilegiada levando consigo a direção do vetor magnetização, ver fig. D.6(b) e D.6(c).

Quando o h é intensificado, o sistema chega a uma configuração energética crítica. Nessa configuração, um máximo e um mínimo energéticos desaparecem, mas ainda permanecem dois bem definidos onde a magnetização tenderá ao mínimo em um processo irreversível. Esse $h_{critico}$ é comumente chamado na literatura de campo de *switch*(h_{sw}), fig.D.6(d).

Nesse contexto de entender como o elipsoide se comporta sob a ação de um campo magnético, será feita a análise do comportamento histerético ($m \times h$) desse sistema. Tomando a equação D.25 e dividindo os termos por $2K_1$, tem-se a mesma transformação de variáveis feita anteriormente. Dessa maneira, chega-se a equação abaixo,

$$\sin(\theta) \cos(\theta) - h \sin(\alpha - \theta) = 0, \quad (D.26)$$

onde os ângulos θ e α são os ângulos de \mathbf{M} e \mathbf{H} respectivamente, em relação ao eixo fácil.

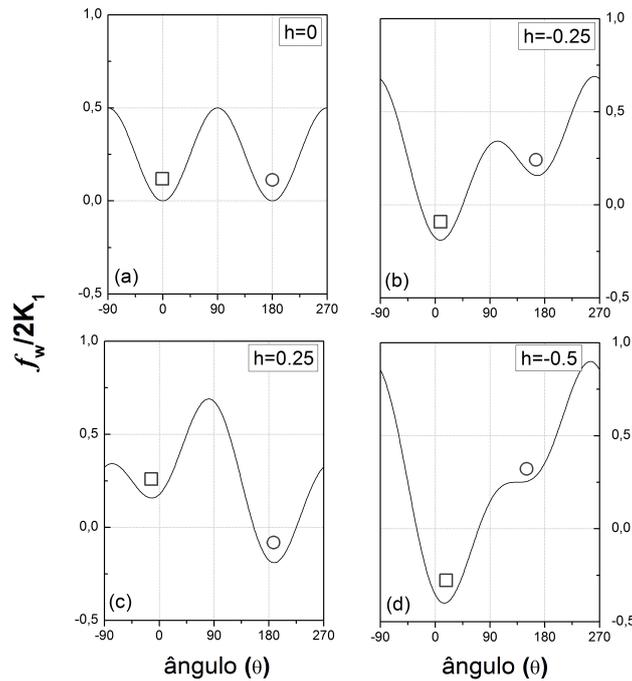


Figura D.6: A figura mostra a variação da energia livre em função do ângulo θ . Na situação (a) sem campo magnético ($h = 0$), a magnetização orienta-se na direção da anisotropia. Para esse caso há dois mínimos (em $\theta = 0$ e π) e dois máximos (em $\theta = \pm\pi/2$). Os símbolos \square e \circ representam o sentido da magnetização. Nos casos (b) e (c) é aplicado um pequeno campo magnético h e assim ainda existem dois máximos e dois mínimos bem definidos. No caso (d) o campo magnético aplicado tende a um valor crítico $h \propto h_{\text{critico}}$ e há apenas um ponto de máximo e um de mínimo.

Sabendo que a magnetização m_h é a componente da M_s na direção do campo, é possível expressar a magnetização da seguinte forma:

$$m_h = M_s \cos(\theta) \quad (\text{D.27})$$

Então, para cada ângulo entre o campo magnético e o eixo fácil, a equação (D.26) tem solução que consiste basicamente em duas curvas.

Há então uma curva para θ entre 0 e π e outra curva para θ entre π e 2π . A fig.D.7 mostra esses resultados, configurando uma histerese magnética. É convencional que em uma medida de histerese magnética, geralmente h parte de um valor alto positivo, região de saturação magnética e depois decrescido linearmente a zero; logo depois crescendo linearmente em valores negativos⁶ de campo, até saturar no sentido contrário. Dessa forma pode ser explicada a fig.D.7, onde a magnetização parte da saturação em $h=1$ (curva \circ) e decrescendo o campo, chega em $h = 0.5$ onde surge a outra solução (curva \square) como um caminho alternativo. Porém essa não é o caminho de menor energia, pois o

6. Esse valor negativo apenas refere-se ao sentido da aplicação de campo. Então, parte-se de um sentido positivo (por exemplo, sentido norte) e depois evolui-se até um valor negativo (sentido sul)

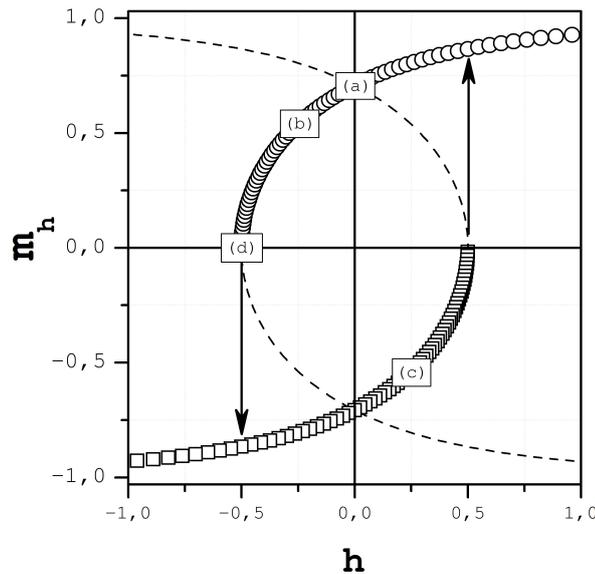


Figura D.7: A figura mostra o comportamento histerético do sistema, pela teoria de Stoner & Wohlfart para um $\alpha = 45^\circ$. A curva demonstrada pelos círculos (o) é referente a solução para θ entre 0 e $\pi/2$, o restante da solução para θ entre π e $\pi/2$ está representado pela linha tracejada. Da mesma forma a segunda solução para θ entre π e $3\pi/2$ é representada pela curva com quadrados (\square). Os pontos indicados na figura como (a),(b),(c) e (d) são referentes a figura D.6, onde cada um desses pontos indica um respectivo comportamento energético já abordado anteriormente. As flechas representam a irreversibilidade na magnetização.

sistema evolui através do caminho privilegiado pela direção do campo (curva o).

Quando o campo ultrapassa o ponto zero e chega a $h = -0.25$, fig.D.6(b), parte da magnetização está em um mínimo com energia metaestável, i.e. parte da magnetização aponta em um sentido mas o campo aponta em sentido contrário. De certa forma existe um caminho alternativo, porém a magnetização não pode simplesmente pular ou tunelar a barreira de energia em questão, para ficar na direção do campo, pois ela não possui energia suficiente para tal. Entretanto quando o sistema chega em $h = -0.5$, o chamado campo crítico (switch), a barreira de energia desaparece e a magnetização pode então chegar ao ponto energético, antes inacessível, e assim estar totalmente direcionada no sentido do campo.

Em sistemas reais, essa barreira de energia é superada com ajuda da energia térmica, configurando o que se chama de superparamagnetismo, onde as nanopartículas são magnéticas mas comportam-se globalmente como um material paramagnético (gás de partículas), sem qualquer interação ou ordenamento magnético.

Apêndice E

Interações e fenômenos magnéticos

E.1 Energia de troca (*exchange*)

A energia de troca em um material, tem origem quântica e governa a interação entre os momentos angulares de *spin* dos elétrons de um átomo. Do ponto de vista magnético, esse é o termo mais importante na contribuição energética, sendo responsável pelo ordenamento magnético do material.

Para melhor entender isso, é considerado um particular par de átomos i e j situados em um sítio cristalino, distantes entre si por uma distância d . Os componentes dos átomos obedecem a lei de Coulomb, i.e, possuem força eletrostática atrativa entre elétrons-prótons, mas também repulsivas devido as interações entre elétron-elétron e próton-próton. Como eles são partículas indistinguíveis, podem mover-se nas suas respectivas nuvens eletrônicas ou trocar de lugar no espaço, sem alterar a estatística. Assim, quando os elétrons aproximam-se uns dos outros, surge uma força que depende da orientação dos seus *spins*, a chamada interação de *exchange*. Esta interação pode ser explicada pelo princípio de exclusão de Pauli, que diz que dois elétrons com os mesmos números quânticos não podem ocupar o mesmo estado. Esse princípio é comumente expresso por uma função de onda de dois elétrons $\Psi_{(e,s)}$ que conduz a relação [66],

$$\Psi_{(e,s)} = -\Psi_{(s,e)} \quad (\text{E.1})$$

onde e e s designam o conjunto de coordenadas de espaço e de *spin* dos elétrons, respectivamente. Em suma, os elétrons podem ocupar as mesmas coordenadas espaciais, porém as coordenadas de *spin* devem ser diferentes. Isso pode ser expresso matematicamente através da simetria das funções de onda espacial (ϕ) e de *spin* (χ).

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{I}(e,s)} &= \phi_{\mathcal{S}} \cdot \chi_{\mathcal{A}} \\ \Psi_{\text{II}(e,s)} &= \phi_{\mathcal{A}} \cdot \chi_{\mathcal{S}} \end{aligned} \quad (\text{E.2})$$

onde os subíndices \mathcal{S} e \mathcal{A} na equação, indicam que as funções de onda totais (Ψ) devem ter necessariamente uma componente simétricas (\mathcal{S}) e uma antissimétricas (\mathcal{A}), para manter a simetria do sistema. Logo se a função de onda de *spin* for antissimétrica ($\chi_{\mathcal{A}}$) o estado *singlete* é obtido e em consequência disso, os elétrons tendem a se atrair. Por outro lado, se tivermos dois *spins* paralelos, que envolve a parte simétrica de *spin* ($\chi_{\mathcal{S}}$), os elétrons tendem a se afastar caracterizando um estado *triplete*.

Se os átomos i e j têm associados momentos de *spin* totais $\mathbf{S}_i\hbar/2$ e $\mathbf{S}_j\hbar/2$, respectivamente, a densidade de energia de troca (f_{ex}) associada à esta interação é dada por:

$$f_{ex} = - \sum_{i,j} J_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (\text{E.3})$$

onde $J_{i,j}$ é chamada de integral de troca e indica a magnitude da interação entre os momentos \mathbf{S}_i e \mathbf{S}_j . Se $J_{i,j}$ é positiva, a ordem é ferromagnética e a densidade de energia f_{ex} é mínima quando os *spins* estão paralelos.

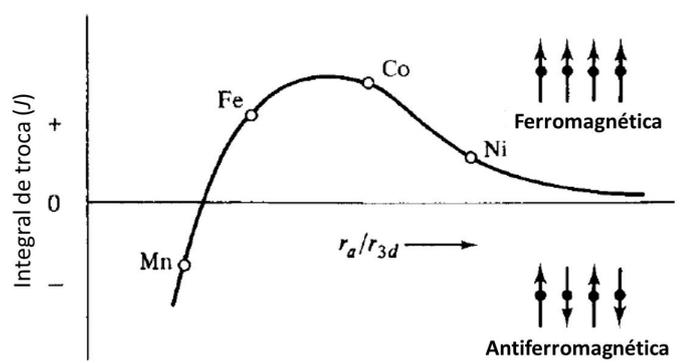


Figura E.1: A curva de Bethe-Slater, mostra que o sinal da integral J muda com o raio dos átomos e assim mudando o tipo de acoplamento. Figura extraída e adaptada da ref. [36].

Se a integral de troca for negativa, o caráter é antiferromagnético e a f_{ex} será mínima quando os *spins* tiverem configuração antiparalela. Dessa maneira, a energia de troca tende a induzir um alinhamento paralelo ou antiparalelo dos *spins* afim de minimizar a energia livre magnética. A figura E.1 elucidada esse comportamento, mostrando que o sinal da integral de troca dos elementos magneticamente intrínsecos, muda com a razão r_a/r_{3d} , onde r_a é o raio atômico e r_{3d} é o raio da camada 3d de elétrons [36].

Logo, tomando a equação (E.3) no limite de aproximação de primeiros vizinhos, uma vez que a interação de troca é de curto-alcance, e considerando que o ângulo θ entre

momentos angulares de *spin* vizinhos é pequeno, ela pode ser escrita como:

$$f_{ex} = - \sum_{i,j} J_{i,j} S^2 \cos \theta_{ij} \approx -JS^2 \sum_{i,j} \cos \theta_{ij}^2 \quad (\text{E.4})$$

onde S é o *spin*. Por outro lado, através da remoção de todos os detalhes de pequenas escalas, a equação (E.4) pode ser aproximada ao limite contínuo, ou seja, neste caso, o conjunto de *spins* pode ser substituído pela variável contínua magnetização (M). Deste modo, a densidade de energia de troca pode ser escrita como [66]:

$$f_{ex} = A \sum_{i=1}^3 (\nabla M_i)^2 \quad (\text{E.5})$$

onde A é a constante de troca¹ em J/m, que é proporcional a JS^2/a , sendo a é o parâmetro de rede.

E.2 Energia de supertroca (*superexchange*)

A interação de *exchange* em compostos magnéticos como as ferritas ocorre através de um mecanismo indireto chamado, *superexchange*. Como os íons metálicos nessas estruturas são separados por um átomo de oxigênio, isso acarretará em um espaço maior que a distância possível para o acoplamento direto entre *spins* e assim o acoplamento ocorre através do átomo não-magnético [204].

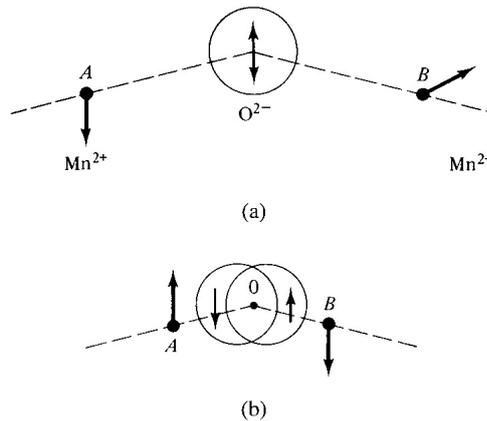


Figura E.2: As figuras mostram esquematicamente como acontece o acoplamento através da interação de *exchange* indireta ou *superexchange*. A fig.(a) Mostra dois spins de Mn com direções relativas e a banda p do oxigênio. A fig.(b) Mostra o acoplamento dos átomos de Mn através do orbital p deformado do oxigênio. Figura extraída da ref. [36].

Considerando o exemplo mais simples do MnO (Óxido de Manganês), composto por dois átomos de Mn separados por um átomo de Oxigênio. Cada íon Mn^{2+} exibe 5 elétrons

1. observam-se na literatura valores típicos de A da ordem de 10^{-11} J/m.

na camada d , com todos os *spins* paralelos, seguindo as regras de Hund. Os íons O^{2-} possuem elétrons no orbital p , totalmente ocupados com seus *spins* alinhados antiparalelamente. As direções dos momentos destes dois íons de Manganês, são a primeira vista não-relacionados e o Oxigênio não possui momento magnético líquido, pois suas camadas estão completas. Todavia, esses elétrons exteriores do Oxigênio constituem duas orbitas superpostas com *spins up* e *down*, ver fig.E.2(a)

Quando um íon de Manganês com *spin down* aproxima-se do íon de Oxigênio, a parte com *spin up* do Oxigênio irá deslocar, porque *spins* antiparalelos se atraem, como visto na seção E.1. Agora se outro íon de Mn é adicionado ao lado direito, será forçado a esse átomo ter um *spin down* quando for aproximado ao átomo de Oxigênio, ver fig.E.2(b).

Quanto ao caráter magnético desse acoplamento, assim como no acoplamento de *exchange*, existem duas possibilidades distintas ao alinhamento relativo dos *spins* dos átomos de Mn. Um alinhamento paralelo, que leva a um arranjo ferromagnético e um alinhamento antiparalelo, que resulta em um acoplamento antiferromagnético.

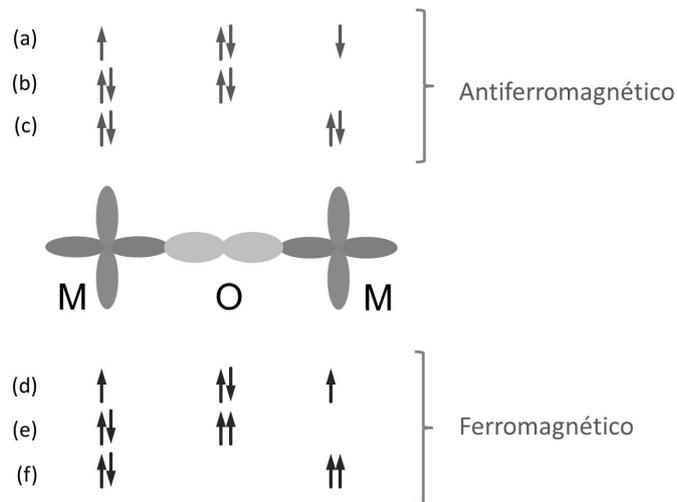


Figura E.3: A figura mostra esquematicamente a ocorrência da interação de superexchange em um óxido magnético. As setas representam os spins dos elétrons que estão envolvidos na interação entre os átomos do metal (M) e do oxigênio (O). As partes (a), (b) e (c) da figura, representam o acoplamento antiferromagnético, energeticamente favorável. A parte (d) representa o acoplamento ferromagnético e as partes (e) e (f) são proibidas energeticamente.

A configuração antiferromagnética é energeticamente favorecida. Nesse caso, os elétrons em seu estado fundamental, fig.E.3(a), podem ser “trocados” via estados excitados levando a delocalização, fig.E.3(b) e (c). O arranjo ferromagnético tem seu estado fundamental apresentado na fig.E.3(d). Os arranjos (e) e (f) são proibidos devido ao princípio de exclusão de Pauli, com isso a delocalização não ocorre [204].

Assim como na interação de *exchange*, a distância de acoplamento entre os íons metálicos tem forte influência nas propriedades magnéticas. Na interação de *superexchange* essa distância é contabilizada na forma do ângulo de acoplamento ($A0B$, fig.E.2) entre os

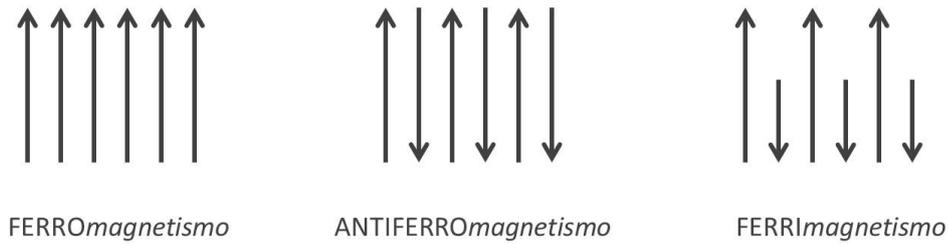


Figura E.4: Comparação entre os tipos de ordenamento magnético, observados segundo o acoplamento entre spins. As setas representam os spins por sítios.

íons. Em materiais como os estudados nesse trabalho, compostos de ferritas ($M^{+2}Fe_2O_4$), quando o ângulo entre os íons ($M^{+2} - O - Fe$) é 180° , o acoplamento é antiferromagnético, porém, como eles têm momentos magnéticos por sítios (μ) diferentes, o ordenamento magnético é dito *Ferrimagnético*.

A figura E.4 mostra uma comparação entre os ordenamentos magnéticos possíveis segundo o acoplamento de *spins* em 180° . Essa interação Ferrimagnética colinear pode levar a temperaturas de *Curie*², perto de 900 K em ferritas de Ni [36].

Cabe salientar que outras configurações de acoplamento são possíveis, onde no limite de pequenos ângulos os momentos tendem a formar estruturas ferromagnéticas. Há casos ainda em que não há correlação alguma entre *spins* e o alinhamento não é paralelo, tão pouco antiparalelo, mas sim alinhado fracamente a algum ângulo arbitrário. A esses chama-se *sistemas frustrados* que acabam formando estruturas magnéticas enviesadas (*canted*).

E.3 Frustração e vidros de *spin* (*spin glasses*)

No interior de um material magnético real, há uma distribuição aleatória de interações de troca ($J_{i,j}$) de caráter ferromagnética (positiva) ou antiferromagnética (negativa), que acabam gerando uma competição energética entre essas. Dessa forma, há possibilidade de que as interações de troca não sejam satisfeitas simultaneamente, e a esse fenômeno chamamos de *frustração*.

Considerando como exemplo um conjunto de quatro *spins* isolados, dispostos na forma de uma rede quadrada e com interações $\pm J_{i,j}$ entre eles, ver fig.E.5(a), é possível analisar a frustração nesse por meio da equação:

$$\mathcal{F} = \prod_c J_{i,j}, \quad (\text{E.6})$$

onde c é o caminho fechado percorrido pelo produto e $J_{i,j}$ é a integral de troca; se o resultado da função for $\mathcal{F} < 0$, existe frustração em qualquer sentido percorrido do

2. temperatura a qual a desordem térmica vence o ordenamento magnético

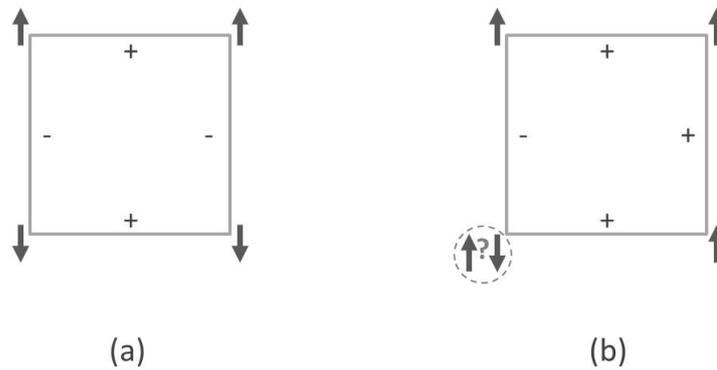


Figura E.5: As figuras (a) e (b) são exemplos de redes não-frustrada e frustrada respectivamente. Nessas redes existem um spin distinto em cada canto ligados uns aos outros por uma interação de troca do tipo ferromagnética ($+J_{i,j}$) ou anti-ferromagnética ($-J_{i,j}$).

caminho.

Escolhendo qualquer *spin* da rede, fig.E.5(a), e percorrendo o caminho fechado (sentido horário ou anti-horário) fazendo uso da eq.(E.6), temos que o resultado é sempre positivo. Ainda, é possível prever qual o sinal do acoplamento dos vizinhos, afim de que não haja conflito entre interações, isto é, uma rede com número par de interações positivas ($\mathcal{F} > 0$) tem uma configuração energética entre *spins* que satisfaz todas as interações impostas e logo, diz-se que essa rede é não-frustrada.

Por outro lado, na figura E.5(b) tem-se um exemplo onde há um número ímpar de interações positivas, que rende $\mathcal{F} < 0$. Ao percorrer essa rede, sempre encontra-se um *spin* que não satisfaz os vínculos, caracterizando uma rede frustrada.

A frustração e a conseqüente desordem em ligações de curto alcance são a principal causa de um comportamento com evidência exclusivamente magnética, chamada de *spin glass* (vidro de *spin*). Esse fenômeno surge quando há um congelamento desordenado dos momentos magnéticos elementares abaixo de uma temperatura crítica, chamada de temperatura de *freezing* (T_f) [206]. Em outras palavras, ao passo que o congelamento vai acontecendo, ocorre uma competição entre interações e conseqüentemente uma frustração dessas. Com isso, os ordenamentos triviais tal como ferro e antiferromagnético não são favorecidos, gerando um estado magnético misto, não-trivial, altamente meta-estável e irreversível [206]. A característica marcante do fenômeno é o surgimento de um pico de susceptibilidade (χ) em T_f [207]. Essa temperatura característica define o ponto em que ocorre a troca entre regimes, isto é, o sistema passa de uma configuração onde os *spins* têm energia térmica para trocar de estados, para um regime em que os *spins* podem ser “congelados” em estados de baixa energia.

Essa troca de regimes quase sempre é metaestável e leva também a uma orientação dos momentos que nem sempre é a mais estável, formando assim o vidro de *spin*. As figuras E.6 exemplificam esse comportamento descrito anteriormente, onde observa-se o pico de

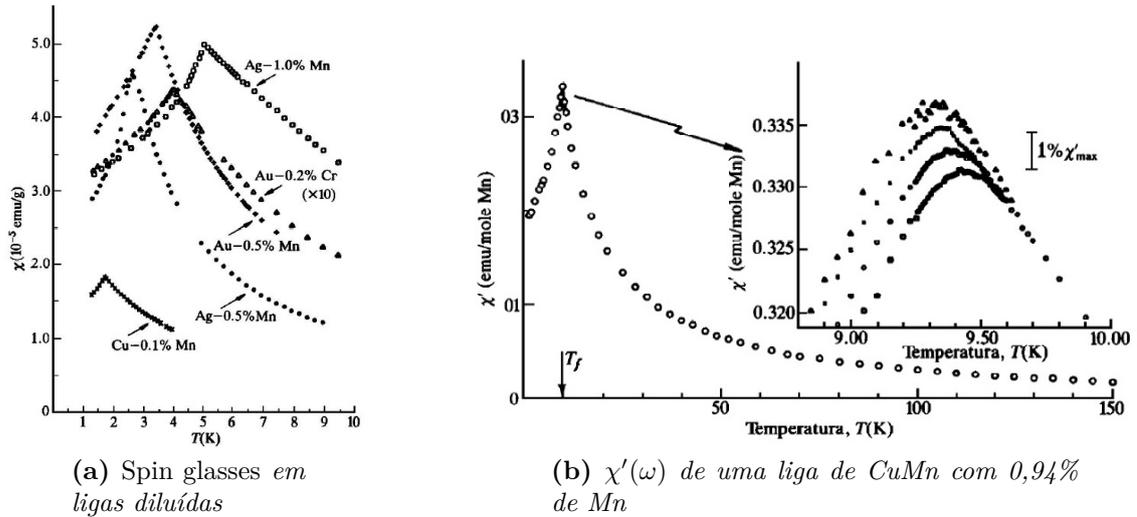


Figura E.6: A figura E.6a mostra o comportamento spin glass de diversos tipos de ligas diluídos [208]. A figura E.6b mostra a parte real da susceptibilidade magnética de ligas compostas de CuMn com 0,94% Mn. O inset na fig.E.6b, mostra a investigação da susceptibilidade magnética em função da frequência, na região de T_f onde os símbolos são: 1,33 kHz (\square), 234 Hz (\circ), 10,4 Hz (\times) e 2,6 Hz (Δ). Figura extraída da ref. [209]

susceptibilidade, característica peculiar de sistemas diluídos constituídos de ligas obtidas a partir de *annealing* (cozimento) e *quenching* (têmpera).

Fenômeno parecido surge nas nanopartículas magnéticas, como as estudadas nessa tese, porém menos expressivo. Por esse motivo, esse efeito é geralmente chamado de *spin-glass-like* (como vidros de *spin*).

E.4 Estrutura tipo vidros de *spin* (*spin-glass-like*)

As singularidades comportamentais abordadas anteriormente, que envolvem momentos magnéticos macroscópicos em uma matriz não magnética, estendem-se também a sistemas nanoestruturados. O nome *spin-glass-like* (SGL) surgiu com o intuito de evitar confusão com os vidros de *spin*, visto que a natureza é a mesma, baseada na frustração e desordem, porém os efeitos são diferentes. A frustração nas interações de troca desses sistemas, surgem da quebra das ligações na superfície das partículas e defeitos e/ou vacâncias na rede cristalina que acabam propagando uma desordem estrutural.

Medidas pioneiras de Espectroscopia Mössbauer [107] em nanopartículas de magnetita ($\gamma - Fe_2O_3$) preparadas por precipitação, detectaram uma região superficial desordenada que recobre a partícula totalmente. A figura E.7a, mostra a distribuição de tamanhos das partículas evidenciando um diâmetro médio de 5,9 nm. Na figura E.7b observa-se os espectros Mössbauer da amostra $\gamma - Fe_2O_3$ à temperatura de 5K, na ausência (a) e sob (b) campo magnético externo aplicado.

Segundo Coey, a figura E.7b difere do espectro *bulk* por uma largura de linha maior

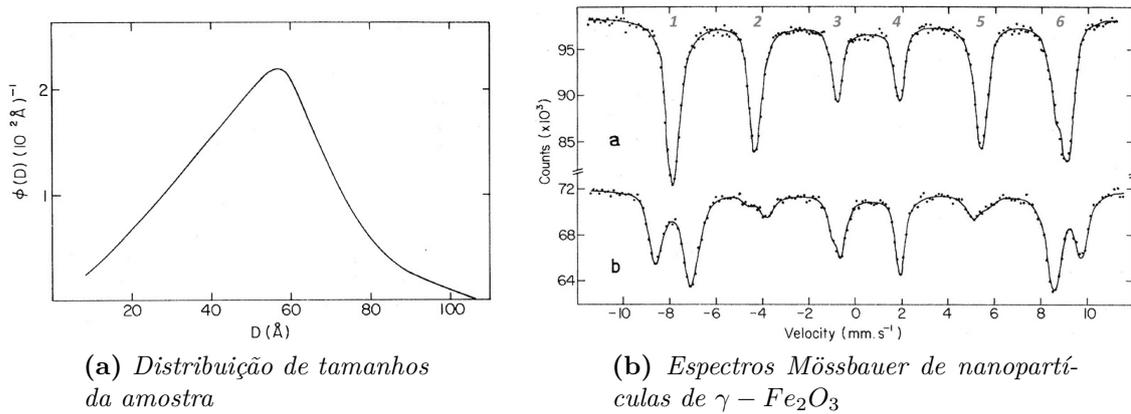


Figura E.7: A figura E.7a apresenta a distribuição de tamanhos das partículas utilizadas no trabalho de Coey. A figura E.7b mostra os espectros Mössbauer sem campo aplicado fig.E.7b(a) e com campo de 5T fig.E.7b(b), ambas a temperatura de 5K. Figuras extraídas e modificadas da ref. [107]

≈ 0.2 mm/s e não há qualquer indicio de regiões antiferromagnéticas ou paramagnéticas; indicando que as nanopartículas são magneticamente uniformes. Porém, comparando as figuras E.7b(a) e E.7b(b), nota-se uma diferença quando é aplicado o campo \mathbf{H} . Diferente dos materiais *bulk*, a aplicação do campo não extingue as linhas 2 e 5, que são referentes a transições $\Delta m = 0$, além de surgir uma divisão das linhas 1 e 6.

A interpretação feita sobre esse efeito, é de que existe um núcleo com arranjo coerente de *spins* na direção normal e uma superfície com *spins* orientados não-aleatoriamente mas inclinados a algum ângulo da direção normal, chamado de ângulo de *canting*, que dependem do seu vizinho magnético. Assim como nos *spin glasses*, existem comportamentos magnéticos que evidenciam esse fenômeno, a exemplo do desvio da lei de Bloch e a não-saturação das amostras, mesmo em campos muito intensos.

O núcleo e a casca superficial são regiões distintas e possuem perfis superficiais de energia de interação diferentes. Pode-se atrelar a elas um perfil energético do tipo multivale, com muitas regiões metaestáveis. Logo, o núcleo magneticamente ordenado pode acoplar, via interação de *exchange*, com a casca composta de *canted spins*, ocasionando um comportamento singular nas curvas de histerese magnética, chamada de *exchange bias effect*.

E.5 Interações Dipolares

O momento magnético intrínseco (μ) das partículas tem origem no momento angular orbital e de *spin* dos elétrons. Contudo, existe uma interação entre os momentos das partículas através de seus campos magnéticos dipolares.

A figura E.8 mostra esquematicamente duas partículas monodomínios representadas como dipolos magnéticos rígidos, com momentos μ_1 e μ_2 nas posições r_1 e r_2 , respectiva-

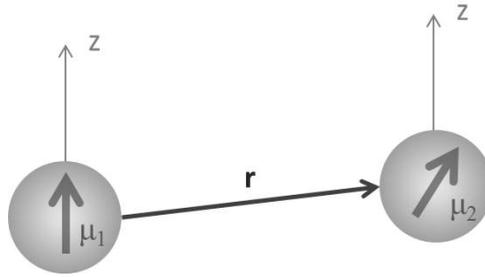


Figura E.8: O esquema mostra geometricamente dois momentos magnéticos μ distantes entre si de uma distância r , porém próximos o suficiente para interagirem através da interação dipolar.

mente. Essas interagem entre si através da energia dipolar e realizam trabalho, caracterizando um efeito mútuo, que pode ser expresso pela equação abaixo:

$$E_D = -\mu_1 \mathbf{B}_{1,2} = -\mu_2 \mathbf{B}_{2,1} = -\frac{(\mu_1 \mathbf{B}_{1,2} + \mu_2 \mathbf{B}_{2,1})}{2}. \quad (\text{E.7})$$

onde $\mathbf{B}_{1,2}$ e $\mathbf{B}_{2,1}$ são as induções criadas em r_1 para μ_2 e r_2 para μ_1 , respectivamente. Tomando a primeira equação das equivalências acima, que é a mesma definição da eq.(D.11), pag. 206, e substituindo a definição de indução magnética, eq.(D.8) pag. 205, temos,

$$E_D = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left(\mu_1 \cdot \mu_2 - \frac{3}{r^2} (\mu_1 \cdot \mathbf{r})(\mu_2 \cdot \mathbf{r}) \right), \quad (\text{E.8})$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo, μ o momento magnético e \mathbf{r} a distância entre partículas.

A equação E.8, embora simples, traz uma constatação importante. Mesmo sem a existência de \mathbf{H} e a conseqüente orientação por efeito Zeeman, a energia dipolar tem grande dependência da orientação relativa dos momentos ao vetor \mathbf{r} . Essa dependência à posição dos momentos, leva a interações de caráter repulsivo ou atrativo.

Como exemplo, pode-se tomar ao lugar dos momentos fictícios da figura E.8, duas nanopartículas magnéticas idênticas ($d = 3$ nm), rígidas, uniformes e magneticamente coerentes. Nessas, há estimativa de existência de aproximadamente 10^4 magnetons de Bohr (μ_B) e assim, é possível aplicar a equação (E.8) variando a distância entre as duas partículas isoladas.

A figura E.9(a) mostra o resultado dessa aproximação. É possível notar que o valor da energia cai rapidamente com a distância ($1/r^3$), caracterizando uma força fraca, porém de longo alcance. A influência das orientações relativas dos momentos é notada pela magnitude e pelo sinal da energia. A configuração de menor energia e portanto preferencial do sistema, é aquela a qual os momentos estão paralelos ao vetor \mathbf{r} , onde fica claro que essa configuração está ligada a união das linhas de campo.

A fig.E.9(b) apresenta o comportamento energético em função do ângulo de μ_2 . Para,

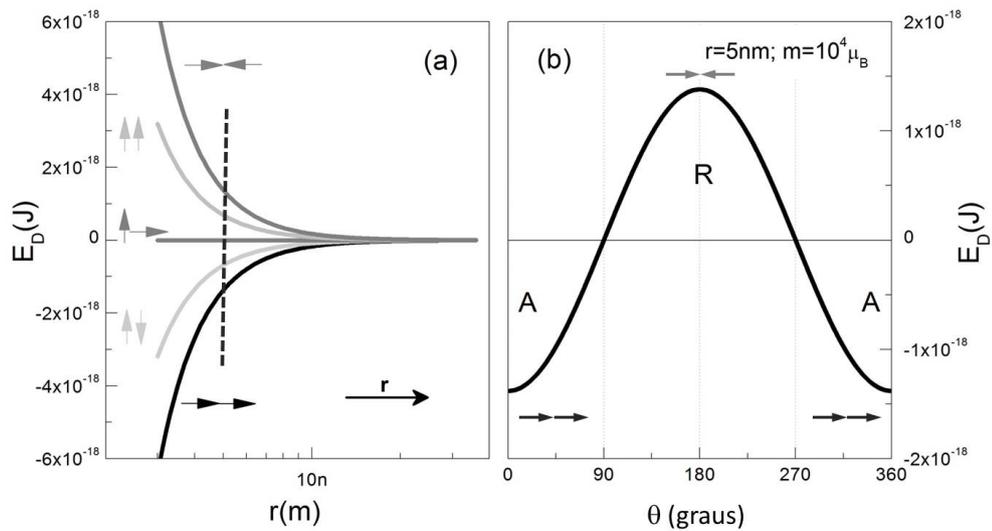


Figura E.9: A figura (a) apresenta a energia dipolar para duas nanopartículas com momentos magnéticos de aproximadamente $10^4 \mu_B$, dispostos em diversas configurações de posição em relação a \mathbf{r} , representados pelas setas. A fig. (b) apresenta a energia dipolar em função do ângulo de um dos momentos. Esse perfil de energia é representado pela linha tracejada, presente na figura (a).

isso fixou-se o \mathbf{r} entre partículas em 5 nm e a posição do momento μ_1 na direção paralela ao \mathbf{r} . Ao passo que o ângulo do segundo momento varia, pode-se analisar claramente o caráter da interação, composta por duas regiões bem definidas com apenas um máximo e um mínimo. O intervalo de energia entre $90^\circ - 270^\circ$, representa um caráter repulsivo entre os momentos e o intervalo restante, caracteriza-se por ser atrativo.

Muitas outras propriedades físicas como a forma, o tamanho, o módulo do momento acabam por distorcer esse comportamento. Porém, esse exemplo mesmo que ideal, mostra que existe apenas uma configuração mínima de energia, e é nesse ponto que os efeitos da energia dipolar são potencializados. Quando os momentos ocupam qualquer outra configuração que não essa citada, os efeitos sobre o sistema são desmagnetizantes.

Apêndice F

Sistema experimental de medidas magnéticas

O magnetometro de amostra vibrante (VSM¹) foi o sistema experimental escolhido para realizar as medidas magnéticas desse trabalho. O aparelho utilizado é montado sobre uma estação multitarefas chamada PPMS² e seu princípio de funcionamento está baseado na variação do fluxo magnético (Lei de Faraday-Lens) quando uma amostra magnética vibra próximo a uma espira [210].

A figura F.1 traz uma visão geral do PPMS e mostra como o aparelho está montado e para melhor explicar seu funcionamento é conveniente dividi-lo em duas partes: uma parte responsável pelo controle das grandezas extrínsecas, como o campo magnético e a temperatura, e a outra parte dedicada ao sensoriamento da magnetização.

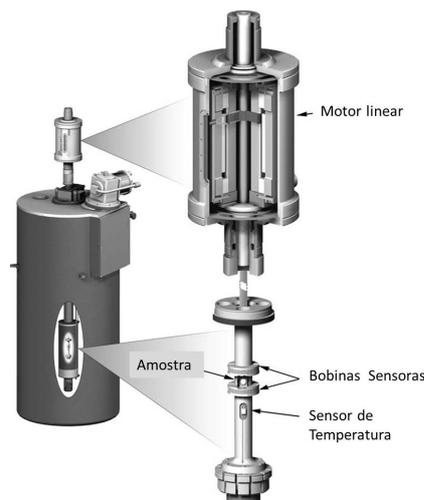


Figura F.1: A Figura apresenta a parte operacional do aparelho PPMS, montado com o instrumento VSM. Em detalhe aparecem o movimentador da amostra e o conjunto de bobinas sensoras. Figura extraída e adaptada da ref. [36].

1. da sigla em inglês *Vibrating Sample Magnetometer*
2. da sigla em inglês *Physical Properties Measurements System*

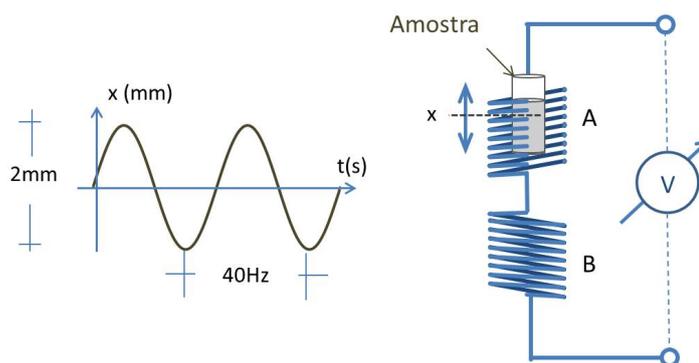


Figura F.2: A figura exemplifica o princípio de funcionamento do VSM. A amostra é vibrada mecanicamente no interior de um conjunto de bobinas sensoras e isso induz uma *f.e.m* proporcional a magnetização do sistema sondado.

A respeito do controle das grandezas externas à amostra, o aparelho conta com uma bobina supercondutora imersa em He líquido, que gera campos magnéticos de até ± 9 T. Esse campo magnético é abastecido por uma fonte de corrente bipolar, que consegue controlá-lo com grande resolução (0,2 mT).

O controle da temperatura da amostra é feita indiretamente através do controle da temperatura na câmara a qual ela está contida, que fica situada no interior da bobina supercondutora. Como essa pequena câmara está em contato térmico com o He líquido, a temperatura desejada é alcançada por meio da ação de um pequeno aquecedor instalado em seu interior, que tem seu controle de temperatura é feito por PID³, que garante temperaturas no intervalo de 2 - 350 K com estabilidade de até 0,02 % [211].

Para que a amostra seja medida, ela deve ser inserida na referida câmara, onde também estão instaladas as bobinas sensoras. Em vista disso, ela é atachada em uma vareta não magnética e introduzida por um canal localizado no centro do motor linear, ver fig. F.1. A fixação dessa vareta no motor, faz o posicionamento exato da amostra no interior da bobina sensora e uma vez que ela é inserida no aparelho, o *software* controlará o motor, que por sua vez fará o posicionamento fino entre as bobinas e a vibração vertical da amostra.

A figura F.2 exemplifica a parte responsável pelo sensoriamento da magnetização. Ela é formada por um conjunto de bobinas sensoras, ligadas em série e oposição de fase⁴, onde a oscilação mecânica forçada à amostra irá induzir uma variação de fluxo magnético ($-d\phi/dt$) e conseqüentemente uma *f.e.m* nos pólos das bobinas. Dessa forma, a lei de

3. algoritmo que controla um atuador através de cálculo Proporcional, Integral e Derivativo (sigla PID) baseado nos dados de um sensor.

4. essa geometria elimina efeitos de ruído de fundo devido a instabilidades do campo magnético ou efeitos provenientes de vibrações mecânicas das bobinas sensoras ou eletroimã. [210]

Faraday pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\begin{aligned}
 f.e.m &= -\frac{d\phi_A}{dt} + \frac{d\phi_B}{dt} \\
 &= -n\mu_0 A_A \left(\frac{dH}{dt} + \frac{dM}{dt} \right) + n\mu_0 A_B \left(\frac{dH}{dt} \right) \\
 &= -n\mu_0 A_A \left(\frac{dM}{dt} \right) + n\mu_0 (A_A - A_B) \left(\frac{dH}{dt} \right).
 \end{aligned} \tag{F.1}$$

onde n é o número de espiras, A_A e A_B são as secções transversais das bobinas sensoras, M é a magnetização da amostra e H o campo magnético externo. Considerando que as bobinas sensoras são idênticas, o segundo termo da equação (F.1) se anula e a força eletromotriz induzida ($f.e.m$) gerada nos pólos das bobinas, tem magnitude proporcional a magnetização do material sondado. Isso só é possível pois o campo magnético permanece constante durante o tempo de medida (aumento *quasi*-estático do H), contribuindo unicamente para a magnetização do material.

O pequeno sinal elétrico proveniente das bobinas é captado por um *lock-in*, que consiste em um amplificador de sinais sensível a uma frequência desejada, que nesse caso é a frequência de oscilação mecânica da amostra (40 Hz). Para as medidas desse trabalho, foi determinada uma amplitude de vibração de 2 mm [211], que rende uma sensibilidade em torno de 10^{-6} emu ou 0,5 %, com uma estimativa de ruído de 3×10^{-7} (emu/T)/ $\sqrt{\text{Hz}}$ ou 0,5 %/ $\sqrt{\text{Hz}}$.

Em suma, o instrumento permite o desenvolvimento de diversas técnicas de medida, que envolvem a combinação entre campo magnético e temperatura. A seguir serão descritos alguns dos protocolos de medida utilizados.

F.1 Protocolos das medidas magnéticas

Para esse trabalho foram utilizados basicamente dois protocolos de medida, largamente empregados na comunidade científica, com a finalidade de explorar fenômenos magnéticos tanto no âmbito qualitativo quanto quantitativo. Esses procedimentos são conhecidos como, *zero field cooling* (ZFC) e *field cooling* (FC)⁵ e estão baseados principalmente em técnicas de medidas de magnetização em função da temperatura.

O procedimento ZFC começa com o congelamento da amostra a partir da temperatura ambiente (T_{amb}) até uma temperatura menor, escolhida conforme o objetivo da pesquisa. Esse primeiro passo deve acontecer na ausência de campo magnético externo, isso assegura que os momentos magnéticos da amostra sejam congelados em suas direções iniciais, mantendo o arranjo espacial aleatório, i.e, não é criado qualquer tipo de textura magnética na amostra.

5. em tradução livre para o português, os nomes das técnicas significam respectivamente, *congelamento em campo nulo* e *congelamento sob campo magnético*

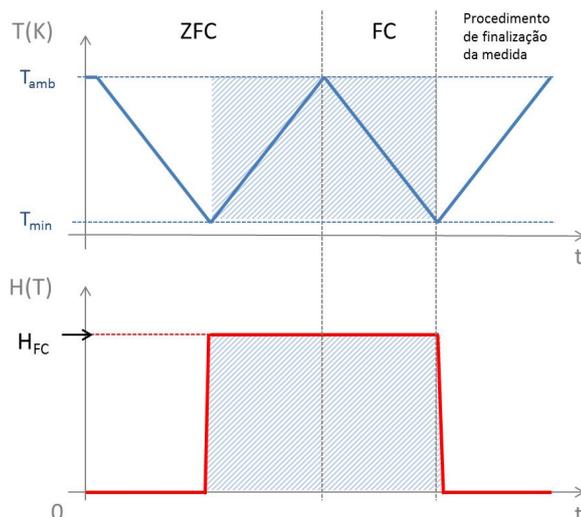


Figura F.3: O diagrama representa esquematicamente o protocolo de medida ZFC/FC. Os gráficos mostram as grandezas extrínsecas à amostra traçadas em função do tempo, onde é possível observar a ordem dos eventos. A área hachurrada representa o intervalo de tempo em que ocorre a medida.

Chegando a temperatura escolhida (T_{min}), um campo magnético é aplicado (H_{FC}) e a medida é iniciada, sendo realizada em aquecimento ($T_{min} \rightarrow T_{amb}$). Como a amostra tem seus momentos congelados aleatoriamente, ao passo que a temperatura aumenta sob campo magnético, os momentos que se desprendem vão redirecionando-se no sentido do campo H . Quando a temperatura chega ao seu máximo, a amostra é novamente resfriada, mas dessa vez sob campo magnético, tornando-se um *field cooling*. Esse procedimento irá congelar os momentos numa direção particular, acessado pela aplicação do H .

Embora explicados detalhadamente, os protocolos ZFC/FC configuram uma técnica complicada ao entendimento. Dessa forma, a figura F.3 apresenta um diagrama que representa os dois protocolos sendo utilizados em conjunto. Nessa, as duas grandezas extrínsecas à amostra (T e H) são traçadas em função do tempo; artifício que dá a exata noção da prioridade em que os eventos acontecem.

Esses dois protocolos básicos podem incorporar outras técnicas de medidas, a exemplo de medidas de histereses em baixas temperaturas. Essa técnica consiste em resfriar a amostra sob algum protocolo (ZFC ou FC) e logo após realizar a medida em baixa temperatura. Contudo, duas particularidades ao estudo realizado demandaram algumas adaptações ao protocolo geral: a primeira, é o fato de que as amostras são compostas por dispersões de nanopartículas, logo um congelamento em campo a partir de T_{amb} pode induzir uma texturização magnética da amostra; o segundo ponto é a utilização sucessiva das técnicas, que pode criar uma remanência magnética nos sistemas estudados, já que elas não podem ser descongeladas. A figura F.4 apresenta esquematicamente as duas rotinas de medidas utilizadas no estudo das propriedades magnéticas. Em (a) tem-se o procedimento de medida de histerese ZFC e (b) apresenta as adaptações propostas ao pro-

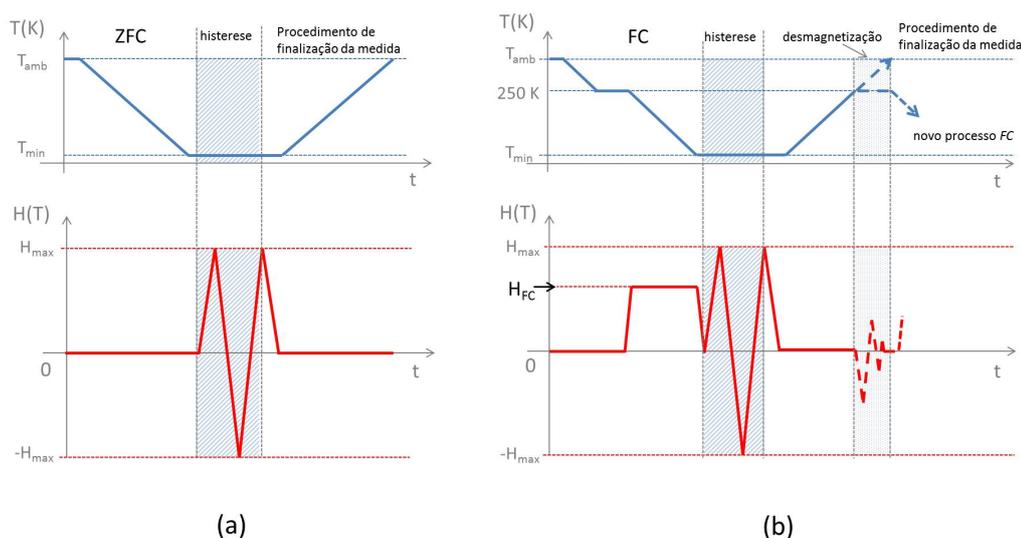


Figura F.4: As figuras (a) e (b) determinam os passos a serem seguidos para realização de histerese magnética em baixa temperatura, seguindo os protocolos ZFC/FC para ferrofluidos. A área hachurrada corresponde ao evento de medida.

protocolo FC, que consiste no congelamento inicial do ferrofluido na ausência de H externo até a temperatura de 250 K (temperatura muito abaixo do congelamento do solvente e longe da temperatura de bloqueio dos sistemas magnéticos), passo que assegura a organização espacial aleatória dos eixos de fácil magnetização, além da introdução de um processo de desmagnetização entre medidas de histerese á 250 K.

Cabe ressaltar que o mesmo procedimento descrito acima foi definido também para as amostras em pó. Ainda, qualquer uma das técnicas referidas acima, pode ser realizada no intervalo de temperatura de 2 - 350 K usando campo magnético estático entre $\pm 9\text{T}$, caracterizando uma infinidade de possibilidades.

F.2 Preparo das amostras

As amostras foram estudadas em dois regimes: pó comprimido e ferrofluido diluído. As amostras em pó foram obtidas a partir da secagem⁶ dos ferrofluidos, caracterizando amostras provenientes do processo de síntese, incluindo o processo de tratamento térmico como nitrato ferrico.

Logo após esse procedimento, o pó é depositado, compactado e selado no interior de um pequeno cilindro de acrílico⁷. Essa geometria privilegia a forma e o volume do padrão de Paladium, usado para calibração do sistema, além dos efeitos desmagnetizantes serem menores nesse tipo de forma.

6. o procedimento tomado é colocar uma aliquota de ferrofluido em um vidro de relógio e inserí-los em uma estufa com temperatura acima de 100°C . Depois de seco, o pó é raspado do vidro e preparado em um porta amostra para medidas magnéticas.

7. o porta amostras tem 12 mm de altura, 5 mm de diâmetro externo e 3 mm de diâmetro interno

As amostras de líquidos magnéticos são preparadas similarmente. Uma pequena alíquota ($30 \mu\text{L}$) é colocada no interior do pequeno cilindro de acrílico e encerrada com uma tampa composta do mesmo material. Devido a vibração intensa, a tampa do porta amostras necessita ser colada e para isso, desenvolveu-se uma cola baseada em Tetrahidrofurano (THF) e acrílico, que faz uma fusão dos elementos (tampa e cilindro). Como o solvente orgânico THF é volátil, a amalgama será formada apenas pelo acrílico.

A seguir, serão mostrados resultados magnéticos alcançados usando as técnicas citadas acima. E para isso, eles foram separados em tópicos que englobam resultados por temperatura, técnicas ou ainda por fenômeno.

Referências Bibliográficas

- [1] L. Asín, G. F. Goya, A. Tres, and R. Ibarra. Induced cell toxicity originates dendritic cell death following magnetic hyperthermia treatment. *Cell Death & Disease*, 4(4):e596, 2013.
- [2] Michael Lévy, Claire Wilhelm, Jean-Michel Siaugue, Olivier Horner, Jean-Claude Bacri, and Florence Gazeau. Magnetically induced hyperthermia: size-dependent heating power of γ -Fe₂O₃ nanoparticles. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(20):204133, 2008.
- [3] Nhiem Tran and Thomas J. Webster. Magnetic nanoparticles: biomedical applications and challenges. *J. Mater. Chem.*, 20:8760–8767, 2010.
- [4] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, and J. Dobson. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36(13):R167, 2003.
- [5] Q. A. Pankhurst, N. T. K. Thanh, S. K. Jones, and J. Dobson. Progress in applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(22):224001, 2009.
- [6] S. S. Papell. Low viscosity magnetic fluid obtained by the colloidal suspension of magnetic particles, 11 1965.
- [7] R. Massart. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. *IEEE Transactions on Magnetics*, 17(2):1247–1248, 1981.
- [8] G. Platz. M. P. Pileni (Ed.): Structure and Reactivity in Reverse Micelles, Elsevier, Amsterdam 1989. 379 Seiten, Preis: DM 285. *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, 95(1):103–104, 1991.
- [9] J. R. Thomas. Preparation and Magnetic Properties of Colloidal Cobalt Particles. *Journal of Applied Physics*, 37(7):2914–2915, 1966.
- [10] I. Nakatani and T. Furubayashi. Preparation and Properties of Colloidal Ferromagnetic Metals. *IEEE Translation Journal on Magnetics in Japan*, 1(6):769–771, 1985.

- [11] F. A. Tourinho, R. Franck, R. Massart, and R. Perzynski. Synthesis and Magnetic Properties of Manganese and Cobalt Ferrite Ferrofluids. *Progr. Colloid Polym Sci*, 79:128–134, 1989.
- [12] F. A. Tourinho, R. Franck, and R. Massart. Aqueous Ferrofluids Based on Manganese and Cobalt ferrites. *Journal of Materials Science*, 25(7):3249–3254, 1990.
- [13] M. H. Sousa, F. A. Tourinho, J. Depeyrot, G. J. da Silva, and M. C. F. L. Lara. New Electric Double-Layered Magnetic Fluids Based on Copper, Nickel, and Zinc Ferrite Nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(6):1168–1175, 2001.
- [14] J. A. Gomes, M. H. Sousa, F. A. Tourinho, R. Aquino, G. J. da Silva, J. Depeyrot, E. Dubois, and R. Perzynski. Synthesis of Core-Shell Ferrite Nanoparticles for Ferrofluids: Chemical and Magnetic Analysis. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(16):6220–6227, 2008.
- [15] J. N. Israelachvili. *Intermolecular and Surfaces Forces*. Academic Press:Elsevier, third edition, January 2011.
- [16] C. W. Stuart. The Preparation of Magnetic Fluids. In S. Odenbach, editor, *Ferrofluids*, volume 594 of *Lecture Notes in Physics*, pages 3–18. Springer Berlin Heidelberg, 2002.
- [17] Renata Aquino. *Synthèse et caractérisation de ferrofluides basé en ferrites de manganèses et maghemites dopé avec des atomes de samarium et Yttrium: Études magnétiques et magnéto-optiques*. PhD thesis, Université Paris 6 - Pierre et Marie Curie/Fr, Jul 2003.
- [18] Vanessa Pilati. Produção de nanocolóides magnéticos de ferritas mistas de zn-mn e propriedades magnéticas de nanopartículas isoladas. Master's thesis, Universidade de Brasília, Mar 2013.
- [19] A. F. C. Campos, F. A. Tourinho, G. J. da Silva, M. C. F. L. Lara, and J. Depeyrot. Nanoparticles Superficial Density of Charge in Electric Double-Layered Magnetic Fluid: a Conductimetric and Potentiometric approach. *J. Eur. Phys.*, 1(6):29–35, 2001.
- [20] S. Odenbach. *Magnetoviscous effects in ferrofluids*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, first edition, January 2002.
- [21] O. Z Stern. *Electrochemistry*, 30:508, 01 1924.

- [22] B. Joensson, H. Wennerstroem, and B. Halle. Ion distributions in lamellar liquid crystals. A comparison between results from Monte-Carlo simulations and solutions of the Poisson-Boltzmann equation. *The Journal of Physical Chemistry*, 84(17):2179–2185, 1980.
- [23] A. F. C. Campos, E. P. Marinho, M. de A. Ferreira, F. A. Tourinho, F. L. de O. Paula, and J. Depeyrot. X - DLVO Interactions between nanocolloidal magnetic particles: the quantitative interpretation of the pH - dependent phase diagram of EDL - MF. *Brazilian Journal of Physics*, 39:230 – 235, 04 2009.
- [24] G. Meriguet, E. Wandersman, E. Dubois, A. Cebers, J. A. Gomes, G. Demouchy, J. Depeyrot, A. Robert, and R. Perzynski. Magnetic fluids with tunable interparticle interaction: monitoring the underfield local structure. *Magnetohydrodynamics*, 48:415, Oct 2012.
- [25] V. A. Parsegian, N. Fuller, and R. P. Rand. Measured work of deformation and repulsion of lecithin bilayers. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 76:2750–2754, 1979.
- [26] F. Cousin, E. Dubois, V. Cabuil, F. Boué, and R. Perzynski. Overview of the phase diagram of ionic magnetic colloidal dispersions. *Brazilian Journal of Physics - BJP*, 31(3):350–355, 2001.
- [27] Franciscarlos Gomes da Silva. *Propriedades magnéticas, desordem de superfície e polarização por intercâmbio de nanopartículas magnéticas*. PhD thesis, Universidade de Brasília/Br e Université Pierre et Marie Curie/Fr, Nov. 2013.
- [28] E. Dubois, R. Perzynski, F. Boué, and V. Cabuil. Liquid-Gas transitions in charged colloidal dispersions: Small-Angle Neutron Scattering coupled with phase diagrams of magnetic fluids. *Langmuir*, 16(13):5617–5625, 2000.
- [29] G. Mériguet, E. Dubois, M. Jardat, A. Bourdon, G. Demouchy, V. Dupuis, B. Fargago, R. Perzynski, and P. Turq. Understanding the structure and the dynamics of magnetic fluids: coupling of experiment and simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18(38):S2685, 2006.
- [30] F. Cousin, E. Dubois, and V. Cabuil. Tuning the interactions of a magnetic colloidal suspension. *Phys. Rev. E*, 68:021405, Aug. 2003.
- [31] F. Cousin, E. Dubois, and V. Cabuil. Approach of the critical point of gas-liquid transitions in an electrostatically stabilized colloidal suspension. *The Journal of Chemical Physics*, 115(13):6051–6057, 2001.
- [32] J. Als Nielsen. *Elements of Modern X-Ray Physics*. John Wiley and Sons Ltd, first edition, January 2001.

- [33] C. Hammond. *The Basics of Crystallography and Diffraction*. Oxford University Press Inc., New York, third edition, Jan 2009.
- [34] S. Krupicka and P. Novák. Oxide spinels. In E. P. Wohlfarth, editor, *Handbook of Magnetic Materials*, volume 3 of *Ferromagnetic Materials*, pages 191–298. North-Holland Publishing Company, 1982.
- [35] D. F. Shriver, P. W. Atkins, and C. H. Langford. *Inorganic Chemistry*. Oxford University Press Inc., London, second edition, Jan 1995.
- [36] B. D. Cullity and C. D. Graham. *Introduction to Magnetic Materials*. John Wiley and Sons Ltd, New Jersey, second edition, Jun 2009.
- [37] J. A. Gomes, G. M. Azevedo, J. Depeyrot, J. Mestnik-Filho, F. L. O. Paula, F. A. Tourinho, and R. Perzynski. Structural, Chemical, and Magnetic Investigations of Core-Shell Zinc Ferrite Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(45):24281–24291, 2012.
- [38] E. Blums, M. M. Maiorov, and G. Kronkalns. Thermomagnetic properties of ferrofluids containing chemically coprecipitated Mn-Zn ferrite particles. *Magnetics, IEEE Transactions on*, 29(6):3267–3269, Nov 1993.
- [39] E. Auzans, D. Zins, E. Blums, and R. Massart. Synthesis and properties of Mn-Zn ferrite ferrofluids. *Journal of Materials Science*, 34(6):1253–1260, 1999.
- [40] J. Wang, C. Zeng, Z. Peng, and Q. Chen. Synthesis and Magnetic Properties of $Zn_{(1-x)}Mn_xFe_2O_4$ nanoparticles. *Physica B : Condensed Matter*, 349(1-4):124–128, 2004.
- [41] L. Nalbandian, A. Delimitis, V. T. Zaspalis, E. A. Deliyanni, D. N. Bakoyannakis, and E. N. Peleka. Hydrothermally prepared nanocrystalline Mn-Zn ferrites : Synthesis and Characterization. *Microporous and Mesoporous Materials*, 114(1-3):465–473, 2008.
- [42] C. Rath and S. Anand and R. P. Das and K. K. Sahu and S. D. Kulkarni and S. K. Date and N. C. Mishra. Dependence on cation distribution of particle size, lattice parameter, and magnetic properties in nanosize Mn - Zn ferrite. *Journal of Applied Physics*, 91(4):2211–2215, 2002.
- [43] M. A. Amer. Mössbauer, infrared, and X - Ray studies of the Mn - Zn ferrites. *Physica Status Solidi (a)*, 151(1):205–214, 1995.
- [44] Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Cobalt Iron Oxide - JCPDS, No. 00-022-1086. notas técnicas, International Centre for Diffraction Data, 2011.

- [45] Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Manganese Iron Oxide (Jacob-site) - JCPDS, No. 01-073-1964. notas técnicas, International Centre for Diffraction Data, 2011.
- [46] Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Zinc Iron Oxide - JCPDS, No. 22-1012. notas técnicas, International Centre for Diffraction Data, 2008.
- [47] J. W. Cooley and J. W. Turkey. An Algorithm for the Machine Calculation of Complex Fourier Series. *Mathematics of Computation*, 19:230 – 235, 04 1965.
- [48] J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. Wiley, New York, second edition, 1975.
- [49] J. C. Maxwell Garnett. Colours in Metal Glasses and in Metallic Films. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A*, 203(359-371):385–420, 1904.
- [50] T. G. Mackay and A. Lakhtakia. Bruggeman formalism versus Bruggeman formalism : particulate composite materials comprising oriented ellipsoidal particles. *Journal of Nanophotonics*, 6(1):069501–069501, 2012.
- [51] A. H. Sihvola. How strict are theoretical bounds for dielectric properties of mixtures? *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 40(4):880–886, Apr 2002.
- [52] K. K. Karkkainen, A. H. Sihvola, and K. Nikoskinen. Effective permittivity of mixtures: numerical validation by the FDTD method. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 38:1303 – 1308, 2000.
- [53] K. Karkkainen, A. Sihvola, and K. Nikoskinen. Analysis of a three - dimensional dielectric mixture with finite difference method. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 39:1013–1018, may 2001.
- [54] Optique et Precision de Levallois OPL. Manual de Operação Refratômetro Universal. Manual de Operação do Aparelho, OPL.
- [55] D. Polder and J.H. van Santeen. The effective permeability of mixtures of solids. *Physica*, 12(5):257 – 271, 1946.
- [56] Joëlle Lenglet. *Generation de second harmonique et diffusion rayleigh forcee dans les colloïdes magnetiques*. PhD thesis, Université Paris 7 Denis Diderot/Fr, Dez 1996.
- [57] Anailde Ferreira da Silva. *Estrutura Local e Propriedades Termodifusivas de Nanocolóides Magnéticos*. PhD thesis, Universidade de Brasília/Br e Université Pierre et Marie Curie/Fr, Dez 2013.

- [58] Vasudevanpillai Biju. Chemical modifications and bioconjugate reactions of nanomaterials for sensing, imaging, drug delivery and therapy. *Chem. Soc. Rev.*, 43:744–764, 2014.
- [59] Ryan McCaffrey, Hai Long, Yinghua Jin, Aric Sanders, Wounjhang Park, and Wei Zhang. Template synthesis of gold nanoparticles with an organic molecular cage. *Journal of the American Chemical Society*, 136(5):1782–1785, 2014.
- [60] Nathaniel L. Rosi and Chad A. Mirkin. Nanostructures in biodiagnostics. *Chemical Reviews*, 105(4):1547–1562, 2005.
- [61] J. H. Seinfeld and S. N. Pandis. *Atmospheric Chemistry and Physics*. John Wiley and Sons, New Jersey, second edition, January 2006.
- [62] A. J. Cox, Alan J. DeWeerd, and Jennifer Linden. An experiment to measure mie and rayleigh total scattering cross sections. *American Journal of Physics*, 70(6):620–625, 2002.
- [63] B. Frka-Petesic, E. Dubois, L. Almasy, V. Dupuis, F. Cousin, and R. Perzynski. Structural probing of clusters and gels of self-aggregated magnetic nanoparticles. *Magneto hydrodynamics*, 49(3/4):328 – 338, 2013.
- [64] C.P. Bean and J. D. Livingston. Superparamagnetism. *Journal of Applied Physics*, 30(4):S120–S129, 1959.
- [65] E. Hasmonay, E. Dubois, J.-C. Bacri, R. Perzynski, Y.L. Raikher, and V.I. Stepanov. Static magneto-optical birefringence of size-sorted γ -Fe₂O₃ nanoparticles. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, 5(4-6):859–867, 1998.
- [66] S. Chikazumi. *Physics of Ferromagnetism*. Oxford Science Publications, New York, second edition, 1997.
- [67] P. C. Scholten. The origin of magnetic birefringence and dichroism in magnetic fluids. *Magnetics, IEEE Transactions on*, 16(2):221–225, Mar 1980.
- [68] A. M. Hofmeister, R. B. Schaal, K. R. Campbell, S. L. Berry, and T. J. Fagan. Prevalence and origin of birefringence in 48 garnets from the pyrope-almandine-grossularite-spessartine quaternary. *American Mineralogist*, 83(2):1293–1998, Mar 1998.
- [69] T.M. Todoruk, ID. Hartley, and M.E. Reid. Origin of birefringence in wood at terahertz frequencies. *Terahertz Science and Technology, IEEE Transactions on*, 2(1):123–130, Jan 2012.

- [70] J. Depeyrot, G.J. da Silva, C.R. Alves, E.C. Sousa, M. Magalhães, A.M. Figueiredo Neto, M.H. Sousa, and F.A. Tourinho. Static Magneto-Optical Birefringence of New Electric Double Layered Magnetic Fluids. *Brazilian Journal of Physics - BJP*, 31(3):390–397, 2001.
- [71] Bruno Frka-Petescic. *Agrégats de nanoparticules magnétiques auto-assemblées*. PhD thesis, Université Paris 6 Pierre et Marie Curie/Fr, Jul 2010.
- [72] J. L. Dormann, D. Fiorani, and E. Tronc. *Magnetic Relaxation in Fine-Particle Systems*, pages 283 – 494. John Wiley and Sons, Inc., 2007.
- [73] H. Pfeiffer and R.W. Chantrell. Zero-field-cooled magnetization and initial susceptibility of magnetic particle systems. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 120(1-3):203 – 205, 1993.
- [74] J. C. Denardin, A. L. Brandl, M. Knobel, P. Panissod, A. B. Pakhomov, H. Liu, and X. X. Zhang. Thermoremanence and zero-field - cooled/field - cooled magnetization study of $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{(1-x)}$ granular films. *Phys. Rev. B*, 65:064422, Jan 2002.
- [75] M.F. Hansen and S. Mørup. Estimation of blocking temperatures from ZFC/FC curves. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 203(1-3):214–216, 1999.
- [76] Clauber Alex de Melo Vieira. Efeitos das interações magnéticas entre partículas nas propriedades de bloqueio e nanocristais de ferrita de cobalto. Master's thesis, Universidade de Brasília, Mar 2013.
- [77] S. Mørup, F. Bødker, P. V. Hendriksen, and S. Linderøth. Spin-glass-like ordering of the magnetic moments of interacting nanosized maghemite particles. *Phys. Rev. B*, 52:287–294, Jul 1995.
- [78] C. Cannas, A. Musinu, D. Peddis, and G. Piccaluga. Synthesis and Characterization of CoFe_2O_4 Nanoparticles Dispersed in a Silica Matrix by a Sol - Gel Autocombustion Method. *Chemistry of Materials*, 18(16):3835–3842, 2006.
- [79] D. Peddis, M. V. Mansilla, S. Mørup, C. Cannas, A. Musinu, G. Piccaluga, F. D'Orazio, F. Lucari, and D. Fiorani. Spin - Canting and Magnetic Anisotropy in Ultrasmall CoFe_2O_4 Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(29):8507–8513, 2008.
- [80] A. T. Ngo, P. Bonville, and M. P. Pileni. Nanoparticles of : Synthesis and superparamagnetic properties. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, 9(4):583–592, 1999.

- [81] A. T. Ngo, P. Bonville, and M. P. Pileni. Spin canting and size effects in nanoparticles of nonstoichiometric cobalt ferrite. *Journal of Applied Physics*, 89(6):3370–3376, 2001.
- [82] A. J. Rondinone, C. Liu, and J. Z. Zhang. Determination of Magnetic Anisotropy Distribution and Anisotropy Constant of Manganese Spinel Ferrite Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(33):7967–7971, 2001.
- [83] F. C. Fonseca, G. F. Goya, R. F. Jardim, R. Muccillo, N. L. Carneiro, E. Longo, and E. R. Leite. Superparamagnetism and Magnetic Properties of Ni nanoparticles embedded in SiO₂. *Phys. Rev. B*, 66:104406, Sep 2002.
- [84] K. Maaz, M. Usman, S. Karim, A. Mumtaz, S. K. Hasanain, and M. F. Bertino. Magnetic response of core-shell cobalt ferrite nanoparticles at low temperature. *Journal of Applied Physics*, 105(11), 2009.
- [85] R. D. Zysler, D. De Biasi, C. A. Ramos, D. Fiorani, and H. Romero. *Surface and Interparticle effects in amorphous magnetic nanoparticles*, pages 239–261. Springer, 2005.
- [86] J. I. Gittleman, B. Abeles, and S. Bozowski. Superparamagnetism and relaxation effects in granular NiSiO₂ and NiAl₂O₃ films. *Phys. Rev. B*, 9:3891 – 3897, May 1974.
- [87] F. Gazeau, J. C. Bacri, F. Gendron, R. Perzynski, Yu. L. Raikher, V.I. Stepanov, and E. Dubois. Magnetic resonance of ferrite nanoparticles : evidence of surface effects. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 186(1-2):175 – 187, 1998.
- [88] F. Gazeau, V. Shilov, J. C. Bacri, E. Dubois, F. Gendron, R. Perzynski, Yu. L. Raikher, and V. I. Stepanov. Magnetic resonance of nanoparticles in a ferrofluid: evidence of thermofluctuational effects. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 202(2-3):535–546, 1999.
- [89] E.C. Sousa, C.R. Alves, R. Aquino, M.H. Sousa, G.F. Goya, H.R. Rechenberg, F.A. Tourinho, and J. Depeyrot. Experimental evidence of surface effects in the magnetic dynamics behavior of ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 289(0):118 – 121, 2005. Proceedings of the 10th International Conference on Magnetic Fluids.
- [90] Eduardo Carvalho Sousa. *Desordem de spins, anisotropia magnética e magneto-ótica de nanopartículas de ferrita*. PhD thesis, Universidade de Brasília/Br e Université Pierre et Marie Curie/Fr, Dez 2007.

- [91] D. Peddis, C. Cannas, G. Piccaluga, E. Agostinelli, and D. Fiorani. Spin-glass-like freezing and enhanced magnetization in ultra-small CoFe_2O_4 nanoparticles. *Nanotechnology*, 21(12):125705, 2010.
- [92] Carlos Martinez-Boubeta, Konstantinos Simeonidis, Antonios Makridis, Makis Angelakeris, Oscar Iglesias, Pablo Guardia, Andreu Cabot, Lluís Yedra, Sonia Estrade, Francesca Peiro, Zineb Saghi, Paul A. Midgley, Ivan Conde-Leboran, David Serantes, and Daniel Baldomir. Learning from nature to improve the heat generation of iron-oxide nanoparticles for magnetic hyperthermia applications. *Nature Sci. Rep.*, 3(1652):1–8, 2013.
- [93] J.L. López, H.-D. Pfannes, R. Paniago, J.P. Sinnecker, and M.A. Novak. Investigation of the static and dynamic magnetic properties of CoFe_2O_4 nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320(14):e327 – e330, 2008. VIII Latin American Workshop on Magnetism, Magnetic Materials and their Applications.
- [94] William Fuller Brown. Theory of the approach to magnetic saturation. *Phys. Rev.*, 58:736–743, Oct 1940.
- [95] C. Vázquez-Vázquez, M.A. López-Quintela, M.C. Buján-Núñez, and J. Rivas. Finite size and surface effects on the magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 13(4):1663–1676, 2011.
- [96] M Patra, M Thakur, K De, S Majumdar, and S Giri. Reply to comment on 'Particle size dependent exchange bias and cluster-glass states in $\text{LaMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ '. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(7):078002, 2009.
- [97] S.V. Andreev, M.I. Bartashevich, V.I. Pushkarsky, V.N. Maltsev, L.A. Pamyatnykh, E.N. Tarasov, N.V. Kudrevatykh, and T. Goto. Law of approach to saturation in highly anisotropic ferromagnets Application to Nd-Fe-B melt-spun ribbons. *Journal of Alloys and Compounds*, 260(1-2):196 – 200, 1997.
- [98] Z. X. Tang, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, and G. C. Hadjipanayis. Size-dependent Curie temperature in nanoscale MnFe_2O_4 particles. *Phys. Rev. Lett.*, 67:3602 – 3605, Dec 1991.
- [99] M. Zheng, X. C. Wu, B. S. Zou, and Y. J. Wang. Magnetic properties of nanosized MnFe_2O_4 particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 183(1-2):152–156, 1998.
- [100] J. P. Chen, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, G. C. Hadjipanayis, E. Devlin, and A. Kostikas. Size-dependent magnetic properties of MnFe_2O_4 fine particles synthesized by coprecipitation. *Phys. Rev. B*, 54:9288–9296, Oct 1996.

- [101] B. Jeyadevan, K. Tohji, and K. Nakatsuka. Structure analysis of coprecipitated ZnFe_2O_4 by extended X-Ray absorption fine structure. *Journal of Applied Physics*, 76(10), 1994.
- [102] B. Jeyadevan, K. Tohji, K. Nakatsuka, and A. Narayanasamy. Irregular distribution of metal ions in ferrites prepared by co-precipitation technique structure analysis of Mn-Zn ferrite using extended X-Ray absorption fine structure. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 217(1-3):99–105, 2000.
- [103] E. Delahaye, V. Escax, N. El Hassan, A. Davidson, R. Aquino, V. Dupuis, R. Perzynski, and Yu. L. Raikher. Nanocasting: Using SBA-15 Silicas as Hard Templates to Obtain Ultrasmall Monodispersed γ - Fe_2O_3 Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(51):26001–26011, 2006.
- [104] R.H. Kodama and A.E. Berkowitz. *Surface-Driven effects on the magnetic behavior of oxide nanoparticles*, pages 189–216. Springer, 2005.
- [105] X. Batlle and A. Labarta. Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 35(6):R15, 2002.
- [106] R. Perzynski and Yu. L. Raykher. *Effect of surface anisotropy on the magnetic resonance properties of nanosize ferroparticles*, pages 141–187. Springer, 2005.
- [107] J. M. D. Coey. Noncollinear Spin Arrangement in Ultrafine Ferrimagnetic Crystallites. *Physical Review Letters*, 27(17):1140–1142, 1971.
- [108] C. Cannas, A. Musinu, G. Piccaluga, D. Fiorani, D. Peddis, H. K. Rasmussen, and S. Mørup. Magnetic properties of cobalt ferrite-silica nanocomposites prepared by a sol-gel autocombustion technique. *The Journal of Chemical Physics*, 125(16), 2006.
- [109] R. Kodama. Magnetic nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200(1-3):359 – 372, 1999.
- [110] F. Bødker, S. Mørup, and S. Linderøth. Surface effects in metallic iron nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, 72:282–285, Jan 1994.
- [111] C. Vázquez-Vázquez, M. Lovelle, C. Mateo, M. A. López-Quintela, M. C. Buján-Núñez, D. Serantes, D. Baldomir, and J. Rivas. Magnetocaloric effect and size-dependent study of the magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles prepared by solvothermal synthesis. *Physica Status Solidi (a)*, 205(6):1358 – 1362, 2008.
- [112] A. Demortiere, P. Panissod, B. P. Pichon, G. Pourroy, D. Guillon, B. Donnio, and S. Begin-Colin. Size-dependent properties of magnetic iron oxide nanocrystals. *Nanoscale*, 3:225–232, 2011.

- [113] R. Aquino, J. Depeyrot, M. H. Sousa, F. A. Tourinho, E. Dubois, and R. Perzynski. Magnetization temperature dependence and freezing of surface spins in magnetic fluids based on ferrite nanoparticles. *Phys. Rev. B*, 72:184435, Nov 2005.
- [114] C. R. Alves, R. Aquino, J. Depeyrot, T. P. Cotta, M. H. Sousa, F. A. Tourinho, H. R. Rechenberg, and G. F. Goya. Surface spin freezing of ferrite nanoparticles evidenced by magnetization measurements. *Journal of Applied Physics*, 99(8), 2006.
- [115] E. C. Sousa, H. R. Rechenberg, J. Depeyrot, J. A. Gomes, R. Aquino, F. A. Tourinho, V. Dupuis, and R. Perzynski. In-field Mossbauer study of disordered surface spins in core/shell ferrite nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 106(9), 2009.
- [116] T. N. Shendruk, R. D. Desautels, B. W. Southern, and J. van Lierop. The effect of surface spin disorder on the magnetism of γ -Fe₂O₃ nanoparticle dispersions. *Nanotechnology*, 18(45):455704, 2007.
- [117] J. P. Chen, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, G. C. Hadjipanayis, E. Devlin, and A. Kostikas. Size-dependent magnetic properties of MnFe₂O₄ fine particles synthesized by coprecipitation. *Phys. Rev. B*, 54:9288–9296, 1996.
- [118] W. H. Meiklejohn and C. P. Bean. texto. *Phys. Rev.*, 102(xx):1413, 1956.
- [119] J. Nogués and I. Schuller. Exchange Bias. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 203(xx):192, 1999.
- [120] Sang-Suk Lee, Do-Guwn Hwang, C. M. Park, K. A. Lee, and J. R. Rhee. Effects of crystal texture on exchange anisotropy in NiO spin valves. *Journal of Applied Physics*, 81(8):5298–5300, 1997.
- [121] H. Uyama, Y. Otani, K. Fukamichi, O. Kitakami, Y. Shimada, and J. Echigoya. Relation between the Exchange-Coupling Field and the Grain Size in Cr₇₀Al₃₀/Fe₁₉Ni₈₁ Bilayers. *Journal of the Magnetism Society of Japan*, 21(5):911–914, 1997.
- [122] J. Nogués, D. Lederman, T. J. Moran, Ivan K. Schuller, and K. V. Rao. Large exchange bias and its connection to interface structure in FeF₂-Fe bilayers. *Applied Physics Letters*, 68(22):3186–3188, 1996.
- [123] F. G. Silva, R. Aquino, F. A. Tourinho, V. I. Stepanov, Yu. L. Raikher, R. Perzynski, and J. Depeyrot. The role of magnetic interactions in exchange bias properties of MnFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃ core/shell nanoparticles. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46(28):285003, 2013.
- [124] S.M. Zhou, D. Imhoff, K. Yu-Zhang, and Y. Leprince-Wang. texto. *Applied Physics A*, 81(1):115–118, 2005.

- [125] V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord, and J. Nogués. texto. *Nature*, 423(x):850–853, 2002.
- [126] L. Del Bianco, D. Fiorani, A.M. Testa, E. Bonetti, and L. Signorini. Field-cooling dependence of exchange bias in a granular system of Fe nanoparticles embedded in an Fe oxide matrix. *Phys. Rev. B*, 70(052401):1–4, 2004.
- [127] R. K. Zheng, G. H. Wen, K. K. Fung, and X. X. Zhang. texto. *Phys. Rev. B*, 69(214431):1–4, 2004.
- [128] J. Nogués, J. Sort, V. Langlais, V. Skumryev, S. Suriñach, J.S. Muñoz, and M.D. Baró. Exchange bias in nanostructures. *Physics Reports*, 422(3):65 – 117, 2005.
- [129] Oscar Iglesias, Amílcar Labarta, and Xavier Batlle. Exchange bias phenomenology and models of core/shell nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8(6):2761 – 2780, 2008.
- [130] E.C. Passamani, C. Larica, C. Marques, J.R. Proveti, A.Y. Takeuchi, and F.H. Sanchez. Exchange bias and anomalous vertical shift of the hysteresis loops in milled Fe/MnO₂ material. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 299(1):11 – 20, 2006.
- [131] Zhongquan Mao, Xiaozhi Zhan, and Xi Chen. Defect-tuning exchange bias of ferromagnet/antiferromagnet core/shell nanoparticles by numerical study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24(27):276002, 2012.
- [132] Joseph B. Tracy and Mounji G. Bawendi. Defects in coo in oxidized cobalt nanoparticles dominate exchange biasing and exhibit anomalous magnetic properties. *Phys. Rev. B*, 74:184434, Nov 2006.
- [133] Alberto López-Ortega, Dina Tobia, Elin Winkler, Igor V. Golosovsky, German Salazar-Alvarez, Sònia Estradé, Marta Estrader, Jordi Sort, Miguel Angel González, Santiago Suriñach, Jordi Arbiol, Francesca Peiró, Roberto D. Zysler, Maria Dolors Baró, and Josep Nogués. Size-dependent passivation shell and magnetic properties in antiferromagnetic/ferrimagnetic core/shell mno nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 132(27):9398–9407, 2010.
- [134] X.H. Liu, W.B. Cui, W. Liu, X.G. Zhao, D. Li, and Z.D. Zhang. Exchange bias and phase transformation in γ -Fe₂O₃/Fe₃O₄ nanocomposites. *Journal of Alloys and Compounds*, 475(1-2):42 – 45, 2009.
- [135] X.S. Liu, B.X. Gu, W. Zhong, H.Y. Jiang, and Y.W. Du. Ferromagnetic/antiferromagnetic exchange coupling in SrFe₁₂O₁₉/CoO composites. *Applied Physics A*, 77(5):673–676, 2003.

- [136] X H Liu, W B Cui, X K Lv, W Liu, X G Zhao, D Li, and Z D Zhang. Exchange bias in antiferromagnetic coupled $\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{Cr}_2\text{O}_3$ nanocomposites. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(10):105005, 2008.
- [137] A. Lopez-Ortega, M. Estrader, G. Salazar-Alvarez, S. Estrade, I. V. Golosovsky, R. K. Dumas, D. J. Keavney, M. Vasilakaki, K. N. Trohidou, J. Sort, F. Peiro, S. Surinach, M. D. Baro, and J. Nogues. Strongly exchange coupled inverse ferromagnetic soft/hard, $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4/\text{Fe}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$, core/shell heterostructured nanoparticles. *Nanoscale*, 4:5138–5147, 2012.
- [138] J. Geshev. Comment on: Exchange bias and vertical shift in nanoparticles [J. Magn. Mater. 313 (2007) 266]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320(3- 4):600 – 602, 2008.
- [139] J. Geshev. Comment on: Exchange bias in the layered cobaltite $\text{Sr}_{1.5}\text{Pr}_{0.5}\text{CoO}_4$ [J. Appl. Phys.104, 023914 (2008)]. *Journal of Applied Physics*, 105(6):–, 2009.
- [140] J Geshev. Comment on 'Particle size dependent exchange bias and cluster-glass states in $\text{LaMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ '. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(7):078001, 2009.
- [141] R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. McNiff, and S. Foner. Surface spin disorder in ferrite nanoparticles (invited). *Journal of Applied Physics*, 81(8):5552–5557, 1997.
- [142] R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. McNiff, and S. Foner. Surface Spin Disorder in NiFe_2O_4 Nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, 77:394–397, Jul 1996.
- [143] R. J. Prosen, J. O. Holmen, and B. E. Gran. Rotatable Anisotropy in Thin Permalloy Films. *Journal of Applied Physics*, 32(3):S91–S92, 1961.
- [144] R. D. McMichael, M. D. Stiles, P. J. Chen, and W. F. Egelhoff. Ferromagnetic resonance studies of NiO-coupled thin films of $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$. *Phys. Rev. B*, 58:8605–8612, Oct 1998.
- [145] J. Geshev, L. G. Pereira, and J. E. Schmidt. Rotatable anisotropy and coercivity in exchange-bias bilayers. *Phys. Rev. B*, 66:134432, Oct 2002.
- [146] M. Muroi, R. Street, P. G. McCormick, and J. Amighian. Magnetic properties of ultrafine MnFe_2O_4 powders prepared by mechanochemical processing. *Phys. Rev. B*, 63:184414, Apr 2001.
- [147] J. Sort, J. Nogués, S. Suriñach, J. S. Muñoz, M. D. Baró, E. Chappel, F. Dupont, and G. Chouteau. Coercivity and squareness enhancement in ball-milled hard magnetic-antiferromagnetic composites. *Applied Physics Letters*, 79(8):1142–1144, 2001.

- [148] C. Ludwig. Diffusion zwischen ungleich erwarmten orten gleich zusammengesetzter losungen. *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Math.-Naturwiss.*, 20(539), 1856.
- [149] C. Soret. Sur l'état d'équilibre que prend, au point de vue de concentration, une dissolution saline primitivement homogène, dont deux parties sont portées à des températures différentes. *Arch. Sci. Phys. Nat. Genève*, 3(2):48, 1879.
- [150] D. Espinosa, L. B. Carlsson, A. M. Figueiredo Neto, and S. Alves. Influence of nanoparticle size on the nonlinear optical properties of magnetite ferrofluids. *Phys. Rev. E*, 88:032302, Sep 2013.
- [151] Elmars Blums, Ansis Mezulis, Michail Maiorov, and Gunars Kronkalns. Thermal diffusion of magnetic nanoparticles in ferrocolloids: Experiments on particle separation in vertical columns. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 169(1-2):220 – 228, 1997.
- [152] J. C. Bacri, A. Cebers, A. Bourdon, G. Demouchy, B. M. Heegaard, and R. Perzynski. Forced rayleigh experiment in a magnetic fluid. *Phys. Rev. Lett.*, 74:5032–5035, Jun 1995.
- [153] G. Demouchy, A. Mezulis, A. Bee, D. Talbot, J. C. Bacri, and A. Bourdon. Diffusion and thermodiffusion studies in ferrofluids with a new two-dimensional forced rayleigh-scattering technique. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37(10):1417, 2004.
- [154] Simone Wiegand. Thermal diffusion in liquid mixtures and polymer solutions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(10):R357, 2004.
- [155] Eli Ruckenstein. Can phoretic motions be treated as interfacial tension gradient driven phenomena? . *Journal of Colloid and Interface Science*, 83(1):77 – 81, 1981.
- [156] B.V. Derjaguin, N.V. Churaev, and V.M. Muller. Forces near interfaces. In *Surface Forces*, pages 1–23. Springer US, 1987.
- [157] J. Morthomas and A. Würger. Thermoelectric effect on charged colloids in the Hückel limit. *The European Physical Journal E*, 27(10):425 – 434, 2008.
- [158] Roberto Piazza and Andrea Guarino. Soret effect in interacting micellar solutions. *Phys. Rev. Lett.*, 88:208302, May 2002.
- [159] R Piazza and A Parola. Thermophoresis in colloidal suspensions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(15):153102, 2008.
- [160] Stefan Duhr and Dieter Braun. Why molecules move along a temperature gradient. *103(52):19678–19682*, 2006.

- [161] Jan K. G. Dhont, S. Wiegand, S. Duhr, and D. Braun. Thermodiffusion of charged colloids: Single-particle diffusion. *Langmuir*, 23(4):1674–1683, 2007.
- [162] Hui Ning, Jan K. G. Dhont, and Simone Wiegand. Thermal-diffusive behavior of a dilute solution of charged colloids. *Langmuir*, 24(6):2426–2432, 2008. PMID: 18254649.
- [163] Alois Würger. Transport in charged colloids driven by thermoelectricity. *Phys. Rev. Lett.*, 101:108302, Sep 2008.
- [164] Arghya Majee and Alois Würger. Collective thermoelectrophoresis of charged colloids. *Phys. Rev. E*, 83:061403, Jun 2011.
- [165] Alois Würger. Thermal non-equilibrium transport in colloids. *Reports on Progress in Physics*, 73(12):126601, 2010.
- [166] Neda Ghofraniha, Giancarlo Ruocco, and Claudio Conti. Collective thermal diffusion of silica colloids studied by nonlinear optics. *Langmuir*, 25(21):12495–12500, 2009.
- [167] Shawn A. Putnam and David G. Cahill. Transport of nanoscale latex spheres in a temperature gradient. *Langmuir*, 21(12):5317–5323, 2005. PMID: 15924455.
- [168] S. Alves, G. Demouchy, A. Bee, D. Talbot, A. Bourdon, and A. M. Figueiredo Neto. Investigation of the sign of the Soret coefficient in different ionic and surfacted magnetic colloids using forced Rayleigh scattering and single-beam Z -scan techniques. *Philosophical Magazine*, 83(17-18):2059–2066, 2003.
- [169] G. Mériguet, G. Demouchy, E. Dubois, R. Perzynski, and A. Bourdon. Experimental determination of the soret coefficient of ionic ferrofluids: influence of the volume fraction and ionic strength. *J. Non-Equilib. Thermodyn.*, 32(3):271 – 279, 2007.
- [170] A. L. Sehnem, R. Aquino, A. F. C. Campos, F. A. Tourinho, J. Depeyrot, and A. M. Figueiredo Neto. Thermodiffusion in positively charged magnetic colloids: Influence of the particle diameter. *Phys. Rev. E*, 89:032308, Mar 2014.
- [171] Norman F. Carnahan and Kenneth E. Starling. Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres. *The Journal of Chemical Physics*, 51(2):635–636, 1969.
- [172] E. Wandersman, A. Cebers, E. Dubois, G. Meriguet, A. Robert, and R. Perzynski. The cage elasticity and under-field structure of concentrated magnetic colloids probed by small angle X-ray scattering. *Soft Matter*, 9:11480–11489, 2013.

- [173] W. Schärtl. Forced rayleigh scattering - principles and application (self diffusion of spherical nanoparticles and copolymer micelles). In Redouane Borsali and Robert Pecora, editors, *Soft Matter Characterization*, pages 677–703. Springer Netherlands, 2008.
- [174] Guillaume Mériguet. *Structure et dynamique des colloïdes magnétiques: détermination expérimentale et modélisation brownienne*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie/Fr, Out 2005.
- [175] E. Wandersman, V. Dupuis, E. Dubois, and R. Perzynski. Rotational dynamics and aging in a magnetic colloidal glass. *Phys. Rev. E*, 80:041504, Oct 2009.
- [176] Sun J. Jeon, Martin E. Schimpf, and Andrew Nyborg. Compositional effects in the retention of colloids by thermal field-flow fractionation. *Analytical Chemistry*, 69(17):3442–3450, 1997. PMID: 21639266.
- [177] G. K. Batchelor. Sedimentation in a dilute polydisperse system of interacting spheres. part 1. general theory. *Journal of Fluid Mechanics*, 119:379–408, 6 1982.
- [178] Maren Reichl, Mario Herzog, Alexandra Götz, and Dieter Braun. Why charged molecules move across a temperature gradient: The role of electric fields. *Phys. Rev. Lett.*, 112:198101, May 2014.
- [179] Ting-Yu Liu, Shang-Hsiu Hu, Dean-Mo Liu, San-Yuan Chen, and I-Wei Chen. Bio-medical nanoparticle carriers with combined thermal and magnetic responses. *Nano Today*, 4(1):52 – 65, 2009.
- [180] Heng Huang, Savas Delikanli, Hao Zeng, Denise M. Ferkey, and Arnd Pralle. Remote control of ion channels and neurons through magnetic-field heating of nanoparticles. *Nature Nanotechnology*, 5(8):602 – 606, 2010.
- [181] Arie Levy, Abraham Dayan, Moshe Ben-David, and Israel Gannot. A new thermography-based approach to early detection of cancer utilizing magnetic nanoparticles theory simulation and in vitro validation. *Nanomedicine-Nanotechnology Biology and Medicine*, 6(6):786–796, Dec 2010.
- [182] Burghard Thiesen and Andreas Jordan. Clinical applications of magnetic nanoparticles for hyperthermia. *International Journal of Hyperthermia*, 24(6):467–474, 2008.
- [183] Jae-Hyun Lee, Jung-tak Jang, Jin-sil Choi, Seung Ho Moon, Seung-hyun Noh, Jiwook Kim, Jin-Gyu Kim, Il-Sun Kim, Kook In Park, and Jinwoo Cheon. Exchange-coupled magnetic nanoparticles for efficient heat induction. *Nature Nanotechnology*, 6(7):418 – 422, 2011.

- [184] Andreas Jordan, Regina Scholz, Klaus Maier-Hauff, Manfred Johannsen, Peter Wust, Jacek Nadobny, Hermann Schirra, Helmut Schmidt, Serdar Deger, Stefan Loening, Wolfgang Lanksch, and Roland Felix. Presentation of a new magnetic field therapy system for the treatment of human solid tumors with magnetic fluid hyperthermia. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 225(1-2):118 – 126, 2001. Proceedings of the Third International Conference on Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers.
- [185] Hiroaki Mamiya and Balachandran Jeyadevan. Hyperthermic effects of dissipative structures of magnetic nanoparticles in large alternating magnetic fields. *Nature Sci. Rep.*, 1(10.1038):1–7, 2011.
- [186] G. F. Goya, V. Grazu, and M. R. Ibarra. Magnetic nanoparticles for cancer therapy. *Current Nanoscience*, 4(1):1–16, 2008.
- [187] J. Carrey, B. Mehdaoui, and M. Respaud. Simple models for dynamic hysteresis loop calculations of magnetic single-domain nanoparticles: Application to magnetic hyperthermia optimization. *Journal of Applied Physics*, 109(8):–, 2011.
- [188] Boubker Mehdaoui, Anca Meffre, Julian Carrey, Sébastien Lachaize, Lise-Marie Lacroix, Michel Gougeon, Bruno Chaudret, and Marc Respaud. Optimal size of nanoparticles for magnetic hyperthermia: A combined theoretical and experimental study. *Advanced Functional Materials*, 21(23):4573–4581, 2011.
- [189] G.F. Goya, E. Lima, AD. Arelaro, T. Torres, H.R. Rechenberg, L. Rossi, C. Marquina, and M.R. Ibarra. Magnetic Hyperthermia with Fe_3O_4 Nanoparticles: The Influence of Particle Size on Energy Absorption. *Magnetics, IEEE Transactions on*, 44(11):4444–4447, Nov 2008.
- [190] Jean-Paul Fortin, Claire Wilhelm, Jacques Servais, Christine Ménager, Jean-Claude Bacri, and Florence Gazeau. Size-sorted anionic iron oxide nanomagnets as colloidal mediators for magnetic hyperthermia. *Journal of the American Chemical Society*, 129(9):2628–2635, 2007.
- [191] Luis C. Branquinho, Marcus S. Carrião, Anderson S. Costa, Nicholas Zufelato, Marcelo H. Sousa, Ronei Miotto, Robert Ivkov, and Andris F. Bakuzis. Effect of magnetic dipolar interactions on nanoparticle heating efficiency: Implications for cancer hyperthermia. *Nature Sci. Rep.*, 3(10.1038):1–10, 2013.
- [192] Dong-Hyun Kim, David E. Nikles, Duane T. Johnson, and Christopher S. Brazel. Heat generation of aqueously dispersed CoFe_2O_4 nanoparticles as heating agents for magnetically activated drug delivery and hyperthermia. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320(19):2390 – 2396, 2008.

- [193] R. Arulmurugan, G. Vaidyanathan, S. Sendhilnathan, and B. Jeyadevan. Thermo-magnetic properties of $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.1 - 0.5$) nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 303(1):131 – 137, 2006.
- [194] E. Blums. Heat and mass transfer phenomena. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 252(0):189 – 193, 2002. Proceedings of the 9th International Conference on Magnetic Fluids.
- [195] R. E. Rosensweig. *Ferrohydrodynamics*. Cambridge University Press, third edition, January 1985.
- [196] D. A. Skoog, F. Holler, and T. A. Nieman. *Principles of Instrumental Analysis*. Brooks Cole, fifth edition, Sep 1997.
- [197] B. D. Cullity. *Elements of X - Ray Diffraction*. Addison - Wesley, first edition, Jan 1978.
- [198] G. Abbate, A. Attanasio, U. Bernini, E. Ragozzino, and F. Somma. The direct determination of the temperature dependence of the refractive index of liquids and solids. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 9(14):1945, 1976.
- [199] I. Thormahlen, J. Straub, and U. Grigull. Refractive Index of Water and Its Dependence on Wavelength, Temperature, and Density. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 14(4):933 – 945, 1985.
- [200] P. Schiebener, J. Straub, J. M. H. Levelt Sengers, and J. S. Gallagher. Refractive index of water and steam as function of wavelength, temperature and density. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 19(3):677 – 717, 1990.
- [201] L. Weiss, A. Tazibt, A. Tidu, and M. Aillerie. Water density and polarizability deduced from the refractive index determined by interferometric measurements up to 250 MPa. *The Journal of Chemical Physics*, 136(12), 2012.
- [202] H. Eisenberg. Equation for the Refractive Index of Water. *The Journal of Chemical Physics*, 43(11):3887 – 3892, 1965.
- [203] G. Abbate, U. Bernini, E. Ragozzino, and F. Somma. The temperature dependence of the refractive index of water. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 11(8):1167, 1978.
- [204] Mathias Getzlaff. *Fundamentals of magnetism*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, first edition, 2008.
- [205] B. A. Lilley. texto. *Phil. Mag.*, 41(5):792, 1950.

-
- [206] K. Binder and A. P. Young. Spin glasses: Experimental facts, theoretical concepts and open questions. *Reviews of Modern Physics*, 58(4):802–925, 1986.
- [207] J. A. Mydosh. Disordered magnetism and spin glasses. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 157(158):606–610, 1996.
- [208] J. A. Hertz K. H. Fischer. *Spin Glasses*. Cambridge University Press, first edition, Jan 1993.
- [209] C. A. M. Mulder, A. J. van Duynveldt, and J. A. Mydosh. *Phys. Rev.*, 8(23):1384, 1981.
- [210] S. Foner. Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer. *Rev. Sci. Instrum.*, 30(7):548–557, 1959.
- [211] Quantum Design. Ppms - product brochure. Technical report, Quantum Design - San Diego/California (USA), 2008.

Índice remissivo

A

absorbância, 66
amostras preparo, 231
anisotropia cúbica, 209
anisotropia de forma, 207
anisotropia magnetocristalina, 209
anisotropia uniaxial, 210
anisotropias magnéticas, 206
artigos, 178

B

birrefringência, 89

C

caracterização estrut. e morf., 38
co-precipitação, 21
compressão osmótica, 32
core-shell modelo, 198

D

diagrama de fases, 34
difração de RX, 44
difração eletrônica, 51
DLVO, Teoria, 29
dupla camada elétrica, 27

E

espalhamento de luz, 71
espinélio, 46
estabilidade coloidal, 25
exchange bias effect, 119

F

Forced Rayleigh Scattering, 140

H

hipertermia, 160

I

índice de refração da água, 200
índice de refração nanopartículas, 60
interação de exchange, 217
interação de superexchange, 219
interações dipolares, 224

L

Langevin modelo, 82

M

magnetização em função da temperatura,
96
microscopia, 41
momento magnético, 204
monodominios magnéticos, 211

N

nanopartículas caracterização, 41, 60

P

parâmetros da síntese coloidal, 23
propriedades termodifusivas, 135
protocolos de medidas magnéticas, 229

S

síntese, 19
sistema experimental, 227
spin glasses, 221
spin-glass-like, 223
Stoner-Wohlfart modelo, 213
superfície efeitos, 115

T

tabela de amostras, 79

U

unidades SI e CGS, 197

Z

Zeeman energia, 207

Resumé: Nos objectifs sont ici de comprendre comment les propriétés magnétiques de nanoparticules (NPs) sont affectées par la diminution de leur taille et par leur composition chimique, et comprendre ce qui régit leur mouvement thermophorétique et l'effet magnéto-calorique. Des ferrofluides composés de NPs de structure coeur-couronne sont synthétisés ici avec un coeur de ferrite de Mn de Co ou de ferrite mixte Zn-Mn, recouvert d'une couronne de maghémite. Les mesures magnétiques révèlent une composition magnétique mixte conduisant à l'observation d'un exchange bias qui se manifeste par des cycles d'hystérésis décalés à basses températures. Nous comparons ce phénomène dans le cas de NPs à coeur magnétiquement dur (CoFe_2O_4) et à coeur magnétiquement mou (MnFe_2O_4). Indépendamment de la nature du coeur, ce champ d'échange augmente jusqu'à un maximum, obtenu quand le champ de refroidissement est de l'ordre de la moitié du champ d'anisotropie. Les propriétés thermophorétiques des dispersions, sondées par diffusion Rayleigh forcée, sont gouvernées par la physico-chimie du colloïde (ligand de surface, contre-ions, interactions entre NPs) indépendamment de la composition chimique et des propriétés magnétiques en champ nul. Le coefficient Soret est ici négatif (NPs thermophiles) et est relié à la compressibilité osmotique donnée par un formalisme de Carnahan-Starling effectif. On modélise la friction en régime dilué par la loi d'Einstein et en régime concentré, à l'approche de la transition vitreuse, par un modèle de Vogel-Fulcher. Les mesures de l'effet magnéto-calorique démontrent une similarité avec les matériaux commerciaux, avec une forte influence de la composition chimique du coeur.

Mots-clés: Nanoparticules magnetiques, Ferrites coeur-coquille, Propriétés Magnétiques et Thermophorétiques, Exchange bias, Coefficient Ludwig-Soret, L'effet magnéto-calorique.

Abstract: Our objective is to understand how the magnetic properties of nanoparticles (NPs) can be affected by their size reduction and their chemical composition, and also to determine their role on their thermophoretic motion and on the magneto-caloric effect. For this purpose, aqueous ferrofluids are synthesized with core-shell NPs based on a core of Mn-ferrite, Co-ferrite and mixed Zn-Mn ferrites, coated with a maghemite shell. The magnetic measurements evidence a ferrimagnetic core, covered with disordered frozen spins (SGL), driving an exchange bias phenomenon shifting the hysteresis loops, when the system is cooled under a field H_{fc} . This exchange bias is measured as a function of H_{fc} , in samples with NPs having either a hard (CoFe_2O_4) or a soft (MnFe_2O_4) magnetic core. Whatever the nature of the magnetic core, the exchange bias field grows up to reach a maximum, always found at H_{fc} of the order of half of the anisotropy field. The thermophoretic properties of the dispersions, probed by Forced Rayleigh Scattering, are ruled by colloidal physico-chemical features (surface ligand, counter ions, interparticle interactions) whatever the chemical composition and the magnetic properties in zero magnetic field. The Soret coefficient is found here negative (thermophilic NPs) and is related to the osmotic compressibility, modeled by an effective Carnahan-Starling formalism. In the dilute regime, the friction follows an Einstein law, while a Vogel-Fulcher formalism describes the concentrated regime, at the approach of the glass transition. The magneto-caloric measurements demonstrate a similarity with commercial materials. They are strongly influenced by the core composition.

Keywords: Magnetic nanoparticles, core-shell ferrites, magnetic and thermophoretic properties, exchange bias, Ludwig-Soret coefficient, Magneto-caloric effect.