

DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE ANISOTROPIA
MAGNÉTICA EM NANOPARTÍCULAS POR MEIO DE
MEDIDAS DE FORÇA EM UMA BALANÇA ANALÍTICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

MARÍA HELENA RAMÍREZ ACOSTA

Área de Concentração:
FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA



UnB

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA
BRASÍLIA, BRASIL

2017

DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE ANISOTROPIA
MAGNÉTICA EM NANOPARTÍCULAS POR MEIO DE
MEDIDAS DE FORÇA EM UMA BALANÇA ANALÍTICA

María Helena Ramírez Acosta

Professor Orientador:

Dr. Paulo Eduardo N. de Souza

Professor Co-orientador:

Dr. Paulo César de Moraes

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, do Instituto de Física da Universidade de Brasília, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Física.

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

INSTITUTO DE FÍSICA

BRASÍLIA, BRASIL

2017


**“DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE
ANISOTROPIA MAGNÉTICA EM
NANOPARTÍCULAS POR MEIO DE MEDIDAS DE
FORÇA EM UMA BALANÇA ANALÍTICA.”**

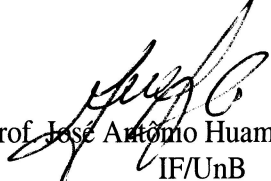
Por

Maria Helena Ramirez Acosta.

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

Aprovada por:


Prof. Paulo Eduardo Narcizo de Souza
IF/UnB


Prof. José Antônio Huamani Coaquira
IF/UnB


Profa. Leticia Nunes Coelho
IF/UnB

Prof. Dr. Fernando de Oliveira Albuquerque
Coordenador de Pós-Graduação
Instituto de Física

*A o meu pai, com quem espero ter a fortuna de coincidir em um novo espaço e tempo,
quando por uma feliz causalidade o universo dentre suas infinitas probabilidades
encontre uma maneira de fazer com que as nossas existências conscientes...
voltem a surgir.*

Agradecimentos

Os seres humanos somos por ventura ou desventura um produto da natureza, somos matéria consciente, somos natureza que se pensa a si mesma. Em procura de entender o porquê da nossa existência e do nosso propósito no mundo, se é que realmente existe, escolhemos diferentes caminhos, no entanto, embora que cada indivíduo esteja obrigado a transitar com seus próprios recursos, cada passo dado, cada êxito obtido e cada desacerto é o resultado de um acúmulo de decisões e experiências que envolvem pessoas, espaços e coisas.

Agradecer aos outros é reconhecer que apesar da nossa natureza de indivíduo, da nossa natureza singular, o mundo carece de sentido sem o outro, necessitar dos outros não é sinal de debilidade, se não pelo contrário, sinal de um grande valor, que se fundamenta na ausência do nosso ego, e na confiança depositada no outro que se reconhece como igual.

Sou consciente de que este novo passo no caminho que escolhi para transitar a vida não é somente o fruto dos meus esforços, se não fundamentalmente das pessoas, seres, espaços e momentos que ao se configurarem como um todo me permitiram estar aqui. Desta forma quero manifestar um infinito agradecimento a essa primeira escola ou círculo social chamado de família, aos meus pais Victoria e Israel pelos valiosos conselhos que permanecerão por sempre na minha memória, por sua compreensão, ajuda desinteressada e por ser uma fonte inesgotável de carinho, a eles por ser meu refúgio no mundo, o meu lugar preferido.

Aos meus irmãos; Iván, Diana e Carlos, meus mais valentes escudeiros, meus amigos, meus auxiliares permanentes nesta viagem. Ao meu companheiro de aventuras Edgar David, que ampliou a minha perspectiva do mundo e tem possibilitado o meu crescimento constante como ser humano, com quem empreendi um caminho comum, com quem a carga se faz menos pesada, as caídas mais leves e em síntese, a vida, muito mais feliz. Aos velhos e novos amigos, aos "chamos" Hailleen e Edu, pela sua amizade, confiança, imprudências e alegrias.

Ao meu orientador de mestrado o Dr. Paulo Souza, pelos ensinamentos, a pa-

ciência, os conselhos, a confiança e o apoio incondicional tanto em um nível acadêmico como pessoal, graças por fazer este processo mais brando, por confiar na gente e por impulsar o nosso espírito na busca de mais respostas ante os permanentes desafios da vida. Ao o meu coorientador Paulo César de Moraes por toda a ajuda dispensada. Ao professor Kalil Skeff Neto por ter proposto o nosso problema de pesquisa, tenho a esperança de que este trabalho se constitua em uma prova tangível de que uma das melhores formas de se perpetuarem os seres humanos no mundo é através das suas ideias e em síntese dos conhecimentos aportados aos outros.

Agradeço também ao Dr. Cleber Reis por ter fornecido o material de estudo desta pesquisa assim como por ter disponibilizado outras informações importantes em torno do mesmo, fico em dívida com você pela sua boa disponibilidade ante os diversos questionamentos. Aos professores do mestrado pelos conhecimentos compartilhados, em especial aos professores José Coaquira e Jhon Mantilla pela ajuda no desenvolvimento dos experimentos de magnetometria e à professora Leticia Coelho pelo espaço aberto no seu laboratório e pelas agradáveis conversas tanto do cotidiano como do acadêmico. Ao Instituto de Física e a Universidade de Brasília pela oportunidade que me deram de fazer parte desta grande família, à agência de fomento CAPES pelo apoio econômico e ao acolhedor Brasil, terra de encanto e de oportunidades.

Resumo

Este trabalho apresenta os resultados teóricos e experimentais do desenvolvimento de uma técnica simples e de baixo custo, que se constitui em uma alternativa para a caracterização magnética preliminar de sistemas físicos compostos por nanopartículas.

Dita técnica consiste de uma balança analítica à qual se adaptou um ímã esférico permanente e permite obter curvas de variação de massa aparente em função do tempo (m vs t), devido à força magnética que surge como consequência da interação entre a amostra e o campo magnético externo constante no tempo. As medidas de m vs t carregam implicitamente informação sobre os processos de relaxação dos momentos magnéticos do material, possibilitando a determinação de propriedades magnéticas como a constante de anisotropia magnética efetiva K_{ef} .

Para validar a técnica proposta no cálculo da K_{ef} , foi utilizado como técnica de referência um magnetômetro de SQUID, onde se fizeram medidas de magnetização em função do tempo (M vs t) análogas às da balança.

Quatro amostras de ferritas de cobalto ($CoFe_2O_4$) em pó foram empregadas. Sua caracterização estrutural foi feita pelo Dr. Cleber Reis Stein na sua dissertação de doutorado, portanto nesta pesquisa foram realizadas medidas de magnetização em função do campo como complemento.

Finalmente para determinar a K_{ef} de cada amostra, foram ajustadas as curvas simuladas por meio do modelo de superposição de momentos (MSM) às curvas experimentais, obtidas por ambos os métodos, sendo que o MSM foi modificado para se adaptar às medidas da balança.

Para determinar o melhor K_{ef} de ajuste nas duas técnicas foi utilizado o teste estatístico χ^2 , encontrando-se o mesmo valor de K_{ef} nos dois métodos, o qual é muito próximo ao reportado para nanopartículas de $CoFe_2O_4$ em um grande número de pesquisas, na faixa de $1,5 \times 10^5 - 3,0 \times 10^5$ J/m³.

Abstract

This work presents the theoretical and experimental results of the development of a simple and low cost technique, which is an alternative for the preliminary magnetic characterization of physical systems composed of nanoparticles.

This technique consists of a permanent spherical magnet attached to an analytical balance that allows to obtain curves of apparent mass variation as a function of time (m vs t), due to the magnetic force that arises of the interaction between the sample and the external magnetic field of the magnet constant in time. The measurements of m vs t implicitly carry information on the relaxation processes of the magnetic moments of the material, enabling the determination of magnetic properties as the effective magnetic anisotropy constant K_{ef} .

In order to validate the proposed technique for the calculation of K_{ef} , a SQUID magnetometer was used as reference technique, where measurements of magnetization as a function of time (M vs t), were made, similarly to those obtained with the balance.

Four cobalt ferrite ($CoFe_2O_4$) samples in powder were used to test the technique. Their structural characterization was made by Dr. Cleber Reis Stein in his doctoral thesis, for this reason complementary magnetic characterization with measurements of magnetization as a function of the field were made in this work.

Finally, to determine the K_{ef} of each sample, the curves obtained with the MSM were fitted to the experimental curves acquired with both techniques, being that the MSM was modified to adapt it to the balance measurements

The best K_{ef} fitted for the two techniques was chosen through the statistical χ^2 test. The same value was found for both methods and in good agreement to that reported for $CoFe_2O_4$ nanoparticles in several researches, in the range of $1,5 \times 10^5 - 3,0 \times 10^5 J/m^3$.

Sumário

Agradecimentos	ii
Resumo	iv
Abstract	v
Introdução	x
1 Magnetismo na Matéria	1
1.1 Entidades Físicas Básicas do Magnetismo	1
1.1.1 A Intensidade de Campo Magnético	1
1.1.2 Os Polos Magnéticos	3
1.1.3 O Momento Magnético	3
1.2 Origem do Magnetismo na Matéria	5
1.2.1 Considerações Mecânico-Quânticas do Momento Magnético Orbital e de Spin do Elétron	7
1.3 Magnetização	10
1.3.1 Classificações dos Materiais Segundo a sua Resposta Magnética	14
1.3.2 Curva de Histerese de um Material Ferromagnético	25
2 Nanomagnetismo e Amostras de Estudo	30
2.1 A Escala Nanométrica e o Nanomagnetismo	30
2.2 Superparamagnetismo	32
2.2.1 Mecanismos de Relaxação das Nanopartículas	35
2.3 Anisotropia nas Nanopartículas	38
2.4 Síntese de Nanopartículas	42
2.4.1 Não Homogeneidade nos Sistemas de Nanopartículas	44
2.4.2 Modelo de Superposição de Momentos	46
3 Materiais e Métodos	49
3.1 Estrutura Cristalina das Amostras de Estudo	49

3.2	Técnicas de Caracterização Magnética	52
3.2.1	Balanças Magnéticas	53
3.2.2	Histórico do Uso de Balanças na Caracterização Magnética de Materiais	54
3.2.3	Balança Magnética de Davis	57
3.2.4	Protótipo da Balança Utilizada	60
3.2.5	Procedimento Experimental com a Balança Magnética	61
3.3	Modificação do MSM Para as Medidas na Balança Magnética	63
3.4	O Magnetômetro de Tipo SQUID	67
3.4.1	Funcionamento do SQUID	68
4	Resultados e Análises	70
4.1	Protocolo de Validação da Técnica Proposta	70
4.2	Amostras de Estudo e Caracterização Estrutural e Magnética	71
4.3	Resultados da Balança Magnética	75
4.4	Resultados do SQUID	82
4.5	Comparação dos Resultados Balança-SQUID	85
4.6	Determinação da Constante de Anisotropia por Meio do SQUID	86
4.7	Determinação da Constante de Anisotropia por Meio da Balança	90
5	Conclusões	96
	Perspectivas	98
	Referências Bibliográficas	100

Lista de Figuras

1.1	Linhas de Campo	2
1.2	Momento Magnético	4
1.3	Dipolo Magnético	4
1.4	Momento magnético em uma Espira de Corrente e gerado pela Orbita do Elétron	5
1.5	Spin do elétron	9
1.6	Configuração dos Momentos Magnéticos nos Diferentes Materiais	11
1.7	Magnetismo nos Elementos Químicos	12
1.8	Comportamento Diamagnético	17
1.9	Momento Magnético de um Átomo Paramagnético	18
1.10	Comportamento Paramagnético	20
1.11	Interação de Troca	22
1.12	Comportamento Ferromagnético	24
1.13	Ciclo de Histerese	26
1.14	Comportamento Ferrimagnético	27
1.15	Comportamento Antiferromagnético	28
2.1	Escala nanométrica	31
2.2	Transição das Partículas Multidomínio a Monodomínio	33
2.3	Supermomento Magnético	34
2.4	Energia de uma Nanopartícula em um Campo Magnético Externo	34
2.5	Estado Bloqueado e Superparamagnético	36
2.6	Anisotropia de Superfície	40
2.7	Magnetização de Remanência Reduzida e Número de Eixos Fácies	41
2.8	Remanência Reduzida e Tipo de Domínio Magnético	42
2.9	Micrografias de MET	44
2.10	Distribuição Log-Normal	45
2.11	Relaxação Magnética com e sem Campo Magnético	48
3.1	Estrutura Cristalina da $CoFe_2O_4$	50

3.2	Configuração dos momentos magnéticos na $CoFe_2O_4$	52
3.3	Materiais em um Campo Magnético não Uniforme	54
3.4	Balança de Gouy	56
3.5	Balança de Faraday	57
3.6	Balança de Davis	58
3.7	Interação Ímã- Amostra	59
3.8	Balança Utilizada vs Balança de Davis	60
3.9	Balança Utilizada na Pesquisa	61
3.10	Entorno do Software Empregado	62
3.11	Relaxação Magnética com Campo Magnético	64
3.12	Densidade de Energia Magnética em Função do Ângulo θ	66
3.13	Magnetômetro de SQUID	69
4.1	Diâmetros Associados a uma Nanopartícula	72
4.2	Diâmetro de Nanopartículas e Tipo de Comportamento Magnético	73
4.3	Medidas de M vs H a 300K	74
4.4	Momento Magnético do Ímã	75
4.5	Comparação das Curvas de m vs t das 4 Amostras	77
4.6	Massa Aparente Negativa	81
4.7	Comparação Balança-SQUID AM100 e AM120	85
4.8	Comparação Balança-SQUID AM150 e AM200	86
4.9	Resultados de K_{ef} Obtidos por Ajuste	90
4.10	Campo Coercivo e Diminuição com o Tamanho das Nanopartículas	91

Introdução

A relevância da caracterização dos materiais magnéticos em escala nanométrica se dá pela sua ampla variedade de aplicações. Por exemplo, a biomedicina tem utilizado as nanopartículas magnéticas como recurso no tratamento de doenças [1–3], transporte de fármacos [4–6] e como agentes de contraste na técnica de ressonância magnética nuclear [7–9]. Tais aplicações se tornaram possíveis devido às características intrínsecas destes materiais como biocompatibilidade, diâmetro médio comparável com as estruturas biológicas e o controle da sua mobilidade na presença de um campo magnético externo.

Outras possibilidades de aplicação se encontram em áreas tão díspares quanto a descontaminação parcial de afluentes de água [10–12], o melhoramento de dispositivos de gravação magnética [13], sistemas de bio-imageamento e armazenamento de energia [14]. Adicionalmente às aplicações tecnológicas, o estudo das propriedades magnéticas de nanoestruturas apresenta importância do ponto de vista da Física fundamental, uma vez que possibilita o acesso aos fenômenos magnéticos em diferentes dimensionalidades, desde materiais volumétricos (três dimensões) até pontos quânticos (zero dimensionais) [15].

Usualmente o estudo das propriedades magnéticas dos materiais envolve a determinação dos parâmetros da equação constitutiva dos mesmos, por meio de medidas de magnetização, as quais permitem obter a sua resposta ou evolução, em relação com variáveis termodinâmicas como campo magnético aplicado, temperatura, etc. Dentre as propriedades dos materiais magnéticos se destacam a *Constante de Anisotropia Magnética Efetiva* (K_{ef}), a *Magnetização de Saturação* (M_S), a *Susceptibilidade Magnética* (χ_M), a *Magnetização Remanente* (M_R) e o *Campo Coercivo* (H_c).

Aqui K_{ef} representa uma magnitude que descreve a dependência da energia interna do sistema com relação à direção da magnetização espontânea ou direções de fácil magnetização [16], M_S representa o máximo valor de magnetização atingido por um material submetido à ação de um campo magnético externo, χ_M é uma

quantidade que indica o quão susceptível é uma amostra à ação desse campo, M_R é a magnetização que persiste no material quando este é magnetizado até a saturação e posteriormente o campo é suprimido e H_c é o campo magnético requerido para que a magnetização do material seja nula, após o mesmo ter atingido a magnetização de saturação.

Dentre estas propriedades a K_{ef} é de grande interesse, por estar ligada tanto ao comportamento microscópico intrínseco como as simetrias da rede cristalina e os eixos cristalográficos de fácil magnetização, como também ao comportamento macroscópico extrínseco dos materiais magnéticos como por exemplo o H_c e a M_R , observados na curva de magnetização em função do campo magnético externo M vs H [17], nas escalas macro, micro e nanoscópica.

Estas características outorgam à K_{ef} uma importância prática considerável, que é aproveitada no projeto e desenvolvimento de materiais magnéticos de interesse comercial, assim, dependendo do tipo de aplicação, será necessário um material com anisotropia magnética alta (ímãs permanentes), média (dispositivos de armazenamento de informação) ou baixa (núcleos magnéticos em transformadores e cabeças de gravação magnética) [18].

Do ponto de vista da Física fundamental, a literatura apresenta trabalhos cujo propósito principal é estudar a dependência de K_{ef} em relação às variações nas propriedades estruturais dos materiais utilizados, principalmente no que se refere as suas dimensões espaciais [19], ou sobre a modificação de parâmetros externos aos quais estes são submetidos, como por exemplo a temperatura [20,21], dopagem com elementos químicos [22,23], funcionalização [24,25], entre outros.

Devido à importância de K_{ef} na caracterização dos materiais magnéticos, existem uma grande variedade de métodos experimentais para a sua determinação, cuja escolha dependerá do material e de aspectos de interesse específicos. Em síntese, estas técnicas podem ser divididas em duas categorias: não perturbativas (curvas de torque, curvas de magnetização e medidas de susceptibilidade AC) e perturbativas (medidas de espalhamento de luz Brillouin-BLS e ressonância ferromagnética - FMR) [26].

Embora haja diferentes métodos para a determinação de K_{ef} , muitos deles requerem o uso de equipamentos sofisticados e de alto custo, como por exemplo os

magnetômetros de amostra vibrante ou sensores SQUID (*superconducting quantum interference device*), que nem sempre estão disponíveis nos laboratórios de pesquisa, especialmente nos laboratórios de síntese de materiais.

Ante o exposto, este projeto tem como objetivo principal o desenvolvimento e validação de um método de baixo custo para determinar K_{ef} em nanopartículas magnéticas, fornecendo desta forma um procedimento simples e eficaz para a caracterização magnética parcial desta classe de materiais. Para atingir este objetivo foram propostos 7 objetivos específicos o primeiro consiste em definir a técnica experimental proposta, o segundo se fundamenta em escolher as amostras de estudo sobre as quais vai ser determinada K_{ef} , o terceiro baseia-se em realizar as medidas na técnica proposta, o quarto tem a ver com encontrar um modelo apropriado que se ajuste tanto ao tipo de amostras escolhidas como ao tipo de medidas fornecidas pela técnica proposta, o quinto consiste em selecionar a técnica de referência ou de comparação o sexto em determinar K_{ef} por ajuste e o último em comparar os resultados obtidos por meio da técnica proposta e de comparação entre si, assim como com os resultados reportados na literatura sobre K_{ef} para mesmo tipo de amostras utilizadas na escala nanométrica.

Assim, a fim de atingir o propósito deste trabalho, foi construído um protótipo experimental a partir de uma balança analítica, que possibilitou obter os dados necessários para a determinação do parâmetro supracitado. A técnica de caracterização implementada faz parte dos métodos classificados como métodos de força ou de *Balança Magnética*, que se baseiam no deslocamento da amostra sob a influência de um campo magnético externo [27]. Estas técnicas foram empregadas muito antes do surgimento dos métodos indutivos, que utilizam a mudança na voltagem de uma bobina sensora quando uma amostra é submetida a um campo magnético externo, e se movimenta periodicamente em torno de um ponto fixo [27].

Especificamente o fundamento físico deste método consiste na medida de uma força de reação no prato de uma balança eletrônica, como consequência da força magnética de interação entre as nanopartículas e um ímã permanente, a qual se traduz na variação da medida da massa aparente resultante da atração entre o ímã e a amostra.

Embora que os métodos de força e particularmente o protótipo experimental em que se centra este projeto sejam bastante antigos, eles ainda oferecem bons re-

sultados na caracterização magnética parcial de diferentes materiais como corroborado por diferentes trabalhos [28–35].

A diferença significativa do presente trabalho com os já citados consiste em dois aspectos, o primeiro deles é que as amostras aqui utilizadas são ferromagnéticas (materiais que apresentam uma magnetização espontânea na ausência de um campo magnético externo) em lugar de diamagnéticas ou paramagnéticas, o segundo é que a grandeza que se quer determinar neste caso é K_{ef} e não χ_M , como é usual para este tipo de técnica.

Com relação ao primeiro aspecto, é importante mencionar que os métodos da força são geralmente utilizados para a caracterização de materiais diamagnéticos e paramagnéticos, porque sua magnetização tem uma relação de linearidade com o campo magnético aplicado. No entanto, é possível ampliar a faixa de aplicabilidade da balança a materiais ferromagnéticos, uma vez que estes mostram um comportamento aproximadamente linear na parte inicial da curva de magnetização em função do campo (M vs H) quando são expostos a baixos campos. Como χ_M é o fator de proporcionalidade entre M e H , os métodos de força magnética com ímãs permanentes se tornam apropriados para o seu cálculo.

Em outras palavras, o método da balança se faz essencialmente válido em amostras desmagnetizadas ou sempre que o campo ao qual estas são submetidas não ultrapasse o seu limite de reversibilidade magnética. Pois, uma vez que este limite tenha sido ultrapassado haverá efeitos de memória nos materiais, modificando suas propriedades magnéticas originais.

Para o segundo aspecto, que trata da determinação de K_{ef} , foi necessário implementar um modelo físico matemático diferente daqueles usualmente empregados para os métodos de força [31, 35]. O modelo aqui apresentado foi baseado no *Modelo de Superposição de Momentos* (MSM), desenvolvido por Roy Chantrell no ano de 1983 [36], o qual considera fundamentalmente a dinâmica de magnetização em sistemas ferromagnéticos de partículas finas ou nanopartículas, tratando o processo de relaxação (tempo médio para reverter o momento magnético das partículas de um estado de equilíbrio até o outro [37]) na aplicação ou na retirada de um campo magnético, e levando em conta a não homogeneidade da distribuição de tamanhos das nanopartículas, características que possibilitam a determinação de propriedades magnéticas como a M_S e a K_{ef} .

A validade do MSM se fundamenta nos diversos trabalhos que o tem implementado com sucesso, fundamentalmente à técnica da Magnetorrelaxometria (medida do decaimento do momento magnético total em função do tempo de nanopartículas magnéticas previamente magnetizadas) [38, 39]. Em diversas pesquisas o MSM tem sido aproveitado por suas qualidades na determinação de parâmetros como o diâmetro médio, o fator de dispersão de diâmetro, a magnetização de saturação e a constante de anisotropia magnética de materiais nanoparticulados [40–43], em estado sólido ou líquido.

Na execução deste trabalho foram empregadas amostras de Ferrita de Cobalto ($CoFe_2O_4$) em pó, as quais tinham sido estrutural e magneticamente caracterizadas, no trabalho de tese de doutorado do Dr. Cléver Reis Stein [37], e cujos resultados foram utilizados neste trabalho com a sua autorização.

O desenvolvimento deste trabalho consistiu em fazer as medidas na balança magnética (massa aparente normalizada em função do tempo), garantir que não foi ultrapassado o limite de reversibilidade magnética das amostras (fazendo medidas sucessivas sobre cada amostra), reproduzir medidas análogas às medidas feitas na balança em um magnetômetro tipo SQUID (magnetização em função do tempo) sob as mesmas condições experimentais (intervalo de tempo, temperatura e campo magnético) e visualizar a correspondência entre os resultados obtidos pelos dois métodos (superposição das curvas normalizadas de cada amostra obtidas pelas duas técnicas).

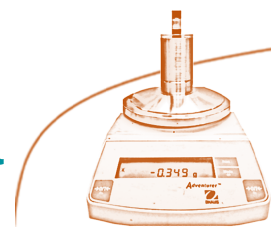
Em quanto à determinação de K_{ef} foi realizada uma modificação do MSM para poder aplicá-lo às medidas de força magnética, uma vez que o mesmo da conta da variação do momento magnético em função do tempo e não da massa em função do tempo. Assim, se determinou K_{ef} por meio do ajuste dos dados da balança (m vs t) usando o MSM modificado e por meio dos dados do SQUID (M vs t) utilizando o MSM original, onde m é a massa aparente, M é a magnetização e t é o tempo de aplicação do campo, por fim os resultados foram comparados com a literatura e foi calculado o parâmetro estatístico χ^2 para verificar a qualidade do ajuste do modelo original e do modelo modificado.

Para aprofundar nos diferentes tópicos mencionados com anterioridade, esta dissertação está organizada em 5 capítulos, no primeiro deles se faz uma revisão geral de aspectos teóricos do magnetismo na escala macroscópica, o segundo capí-

tulo esta focado nos fundamentos teóricos do magnetismo na escala nanoscópica, o terceiro capítulo apresenta as técnicas experimentais utilizadas e os pormenores do modelo de ajuste que permitiu a determinação de K_{ef} , no quarto capítulo são apresentados os resultados experimentais e suas análises e no quinto e último capítulo são expostas as conclusões e perspectivas futuras.

CAPÍTULO 1

Magnetismo na Matéria



"O desenvolvimento do mundo intelectual é, em certo sentido, a superação do sentimento de admiração, da fuga incessante do surpreendente, do milagre".

Albert Einstein

As primeiras perguntas que surgem no estudo das propriedades magnéticas dos materiais estão relacionadas com a sua origem e seu comportamento quando submetidos à ação de um campo magnético externo. Neste capítulo serão abordadas algumas considerações teóricas sobre as principais propriedades magnéticas da matéria na escala macroscópica, com o intuito de fornecer uma base conceitual para a análise dos sistemas conformados por nanopartículas magnéticas.

1.1 Entidades Físicas Básicas do Magnetismo

O estudo das propriedades magnéticas da matéria requer a definição de um conjunto de conceitos ou grandezas físicas. Geralmente estes entes físicos são mensuráveis e permitem a aproximação quantitativa dos problemas reais em magnetismo. Entre elas destacam-se as seguintes:

1.1.1 A Intensidade de Campo Magnético

Entre os conceitos físicos de maior relevância no magnetismo se encontra o campo magnético ou vetor de intensidade de campo magnético, (\vec{H}), cuja origem esta associada usualmente com correntes ou cargas elétricas em movimento.

A relação entre \vec{H} e as correntes que circulam em um condutor, foi descoberta pelo físico dinamarquês Hans Christian Oersted em 1819. Não obstante o campo \vec{H} também pode ser originado por um ímã permanente [44], onde aparentemente

não existem correntes elétricas, porém a corrente encontra-se presente em um nível atômico do material, como consequência do movimento das partículas carregadas como os elétrons, que orbitam os núcleos dos átomos no material.

Quando um campo magnético é gerado em um volume espacial, por meio de algum dos fenômenos anteriores, um gradiente de energia nesse volume é induzido, de forma que objetos perto da fonte de campo experimentam uma força, que pode ser detectada de diversas maneiras, como por exemplo: estimando a aceleração de uma carga elétrica movendo-se na região de ação do campo, medindo a força que atua sobre um condutor que transporta uma corrente, determinando o torque sobre um ímã com formato de barra (agulha imantada), ou ainda, estudando a reorientação dos spin dos elétrons em alguns materiais [44].

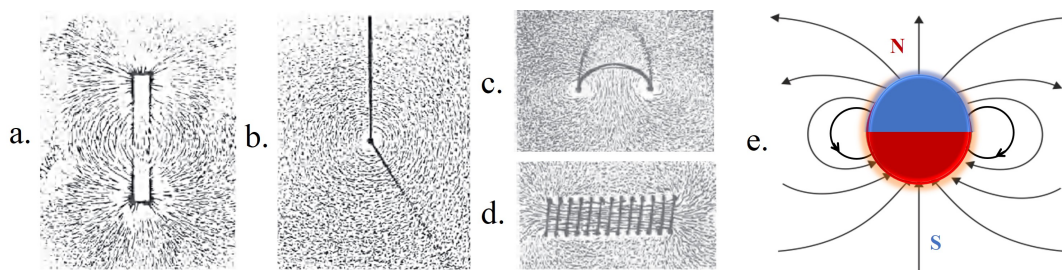


Figura 1.1: Linhas de campo obtidas para diferentes configurações de fontes de campo magnético, utilizando pequenas limalhas de ferro: a. Ímã com formato de barra, b. um condutor reto, c. um laço circular condutor e d. um solenoide com um núcleo de ar. Estes últimos transportam uma corrente elétrica; e. ilustração dos polos magnéticos em um ímã esférico. Por convenção se assume que as linhas de campo vão do polo norte ao polo sul do ímã. Imagens a, b, c e d [44].

A unidade do campo magnético (\vec{H}) no sistema internacional de unidades (SI) é o A/m (Ampère por metro).

Para representar a influência do campo magnético no espaço se utilizam as linhas de campo, as quais são uma construção matemática para representar a perturbação do espaço pela ação de \vec{H} . Para imaginar mais facilmente a configuração destas linhas, pode-se gerar um campo magnético através de um objeto de forma definida e colocar posteriormente limalhas de ferro ao seu redor, como ilustrado nas imagens da Figura 1.1 a, b, c e d.

Dependendo do formato do objeto usado, as linhas de campo podem se organizar de diferentes formas mostrando regiões de alta convergência, onde há uma maior densidade de linhas de campo e portanto uma maior intensidade de campo magnético. Estas regiões são nomeadas polos magnéticos e são de dois tipos chamados por convenção de polo norte e polo sul, com as linhas de campo se dirigindo

do polo norte para o polo sul (Figura 1.1, e).

1.1.2 Os Polos Magnéticos

Os polos magnéticos são dois pontos equidistantes e bem diferenciados, sempre presentes nos ímãs. A força entre eles foi estabelecida em 1785 pelo físico francês Charles-Augustin de Coulomb, que encontrou que esta é proporcional ao produto da intensidade dos polos individuais P_1 e P_2 e inversamente proporcional ao quadrado da distância que os separa (l^2) [45]:

$$F = k \frac{P_1 P_2}{l^2} \quad (1.1)$$

Nesta expressão k é uma constante de proporcionalidade. Uma particularidade dos polos magnéticos é a forma em que eles alteram o espaço que os circunda criando um campo magnético ao seu redor, que pode criar uma força sobre um segundo polo perto dele [45] e dada por:

$$F = kPH \quad (1.2)$$

Das expressões anteriores também se tem que a ação do campo diminui conforme aumenta a distância entre o objeto e o ímã [45], de acordo com a seguinte relação:

$$H = \frac{P}{l^2} \quad (1.3)$$

A ação deste campo faz com que um material perto de um ímã experimente um processo de magnetização, cujas características serão abordadas em seções posteriores.

1.1.3 O Momento Magnético

O momento magnético é a grandeza fundamental do magnetismo. Para explicar este conceito vamos supor um ímã com formato de barra, colocado em um ângulo θ sob a ação de um campo magnético \vec{H}_z que aponta na direção z (Figura 1.2, a.). Nesta configuração, a ação do campo gera um torque ou um momento de força sobre o ímã, que tende a alinhá-lo paralelamente ao campo [45] (Figura 1.2, b.).

Lembrando a definição do momento de uma força ($\vec{\mu}_F = \vec{l} \times \vec{F}$), temos que para esta situação o torque é:

$$\mu_F = PHl \sin \theta \quad (1.4)$$

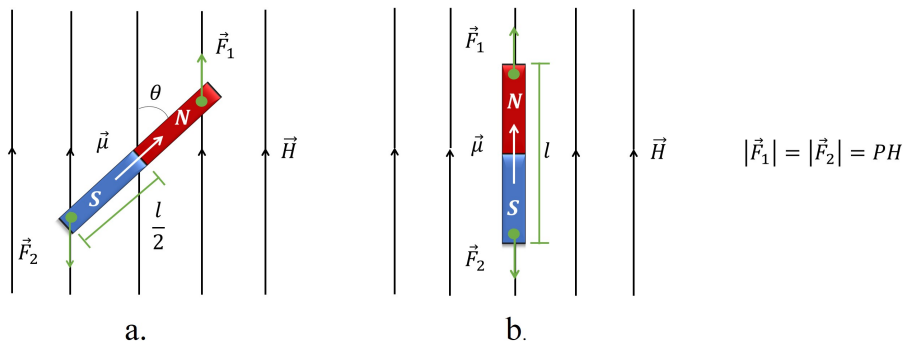


Figura 1.2: a. Ímã com formato de barra de longitude l interagindo com um campo magnético externo (\vec{H}) em um ângulo θ ; \vec{F}_1 e \vec{F}_2 são as forças exercidas sobre os polos do ímã pela ação de \vec{H} , b. depois de um tempo o ímã consegue se alinhar com \vec{H} , agora $\theta = 0$. $\vec{\mu}$ representa o momento magnético do ímã [45].

Considerando $H = 1 \text{ Oe}$, e $\theta = 90^\circ$ o torque ($\mu_F = \mu_M$) é dado por:

$$\mu_M = Pl \tag{1.5}$$

onde μ_M representa o *Momento Magnético* do ímã, ou seja, um vetor que dá conta do momento da força exercida sobre o ímã pelo campo magnético, quando entre ele e o campo há um ângulo de 90° . Se depois de um certo tempo o ímã consegue se alinhar totalmente com o campo, de modo que $\theta = 0^\circ$, o torque será nulo (Figura 1.2, b.). Outra forma de entender o momento magnético é como sendo uma grandeza vetorial que indica a intensidade magnética de um corpo.

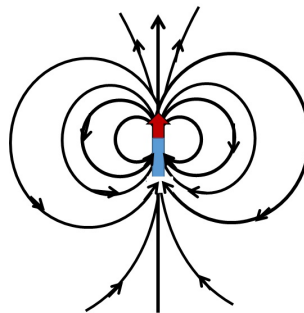


Figura 1.3: Representação esquemática das linhas de campo geradas por um dipolo magnético [45].

Consequentemente, o campo magnético gerado por um ímã em um ponto p do espaço depende essencialmente do seu momento magnético ($\vec{\mu}_M$), portanto se o comprimento do ímã é reduzido à metade e se a intensidade dos seus polos magnéticos é dobrada simultaneamente, o campo é diferente de zero. Se este processo é repetido reiteradamente, no final sempre será obtido um ímã com um momento magnético finito. Um ímã com estas características é chamado de *Dipolo Magnético* (Figura 1.3), em analogia com um *Dipolo Elétrico* (duas cargas elétricas de sinais

opostos separadas por uma pequena distância).

1.2 Origem do Magnetismo na Matéria

Como exemplo de um dipolo magnético pode se considerar uma espira de raio r a qual é percorrida por uma corrente I . Quando a espira é submetida à ação de um campo magnético externo, ela experimenta um torque, de modo que é possível associar um momento angular orbital (\vec{L}) junto com um momento magnético ($\vec{\mu}_M$), cuja magnitude é dada por:

$$\mu_M = IA \quad (1.6)$$

onde $A = \pi r^2$ representa a área da espira. Esta definição indica que o momento magnético possui unidades de Am^2 no SI. O momento angular orbital e o momento magnético é perpendicular ao plano da espira de corrente, sendo que o momento magnético depende também da direção da corrente ao redor da espira e do seu sinal segundo a regra da mão direita (Figura 1.4, a.).

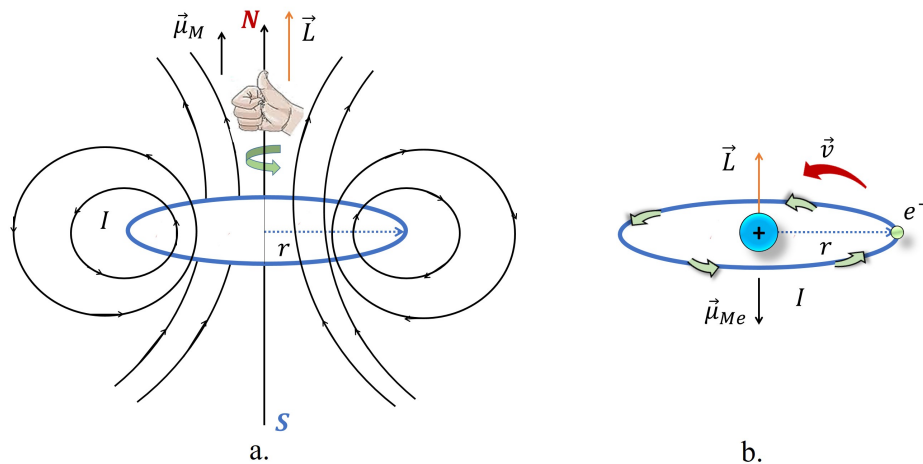


Figura 1.4: a. Espira pela qual circula uma corrente I no sentido anti-horário, as direções do momento angular orbital (\vec{L}) e o momento magnético ($\vec{\mu}$) vêm dadas pela regra da mão direita; b. um elétron em uma trajetória circular análogo à espira de corrente, com um momento angular orbital (\vec{L}) e um momento magnético ($\vec{\mu}_{Me}$) antiparalelos por causa da carga negativa do elétron.

Uma partícula com carga elétrica, como o elétron, orbitando ao redor do núcleo é equiparável com uma espira de corrente, nesse caso o mesmo possuirá um momento angular orbital e um momento magnético ($\vec{\mu}_{Me}$) associado a ele (Figura 1.4, b.). Assim, o momento magnético do elétron se alinha na direção do momento angular, mas em sentido contrário por causa da sua carga negativa.

Para calcular o momento magnético desta partícula considere um elétron des-

crevendo uma orbita circular de raio r ao redor de um núcleo, gerando uma corrente (I) dada por:

$$I = -\frac{e}{\tau} \quad (1.7)$$

com $-e$ sendo a carga do elétron e $\tau = 2\pi r/v$ como o seu período orbital, onde v representa a velocidade. De acordo com o modelo atômico clássico de Bohr, o elétron em um átomo descreve órbitas específicas aproximadamente circulares, onde o momento angular clássico pode ser expresso como:

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \quad (1.8)$$

onde $\vec{p} = m\vec{v}$ é o momento linear. Desta forma, segundo a teoria de Bohr, o momento angular orbital encontra-se quantizado, sendo que no estado fundamental é dado por:

$$\vec{L} = m_e \vec{v} r = \frac{nh}{2\pi} = \hbar \quad (1.9)$$

onde $n = 1$, sendo n o número quântico principal que indica o nível de energia ocupado pelo elétron, m_e é a massa do elétron, $h = 6,6256 \times 10^{-34} \text{ J s}$ é a constante de Planck e \hbar é a constante de Plack reduzida ($h/2\pi$).

De acordo com a equação (1.6) e utilizando as relações dadas pelas equações (1.7) e (1.9), o momento magnético do elétron é dado por:

$$\mu_{Me} = -\frac{e\hbar}{2m_e} \approx 9,274 \times 10^{-24} \text{ Am}^2 = -\mu_B \quad (1.10)$$

sendo μ_B uma quantidade definida como magnéton de Bohr [45]. É importante notar que existe tanto um momento magnético orbital do elétron, como um momento magnético nuclear (μ_{MN}) associado ao núcleo e responsável pelo fenômeno de paramagnetismo nuclear. Este último é dado por:

$$\mu_{MN} = \frac{e\hbar}{2m_p} \approx 5,051 \times 10^{-27} \text{ Am}^2 = \mu_N \quad (1.11)$$

onde m_p é a masa do próton e μ_N é chamado de magnéton nuclear. No entanto, este momento magnético é geralmente desprezado devido a sua magnitude ser menor do que o momento magnético orbital do elétron [45], na razão das massas ($m_p/m_e \approx 1836$).

1.2.1 Considerações Mecânico-Quânticas do Momento Magnético Orbital e de Spin do Elétron

A abordagem clássica do magnetismo tem uma faixa de validade limitada como é demonstrado pelo teorema de Bohr-Van Leeuwen, segundo o qual:

Não há interação entre um campo magnético aplicado e os elétrons de algum material, se esses elétrons obedecem às leis da Mecânica Clássica [46].

Uma demonstração formal [46, 47] deste teorema pode ser feita considerando um sistema clássico de N partículas de carga e e massa m . A magnetização média deste conjunto de partículas pode ser escrita como:

$$\langle \mu_M \rangle = \left\langle -\frac{\partial F}{\partial B} \right\rangle \quad (1.12)$$

com $F = -T \ln Z$ como a energia livre de Helmholtz e Z a função de partição, da forma:

$$Z = \int d\vec{p}_1 \cdots d\vec{p}_N \int d\vec{x}_1 \cdots d\vec{x}_N e^{-\beta \mathcal{H}} \quad (1.13)$$

onde \mathcal{H} é o Hamiltoniano clássico e $\beta = 1/k_B T$, com k_B a constante de Boltzmann.

Na presença de um campo magnético, temos que:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N (\vec{p}_i - e\vec{A}(r_i))^2 + eV(\vec{r}_1 \cdots \vec{r}_N) \quad (1.14)$$

aqui $\vec{p}_i - e\vec{A}(r_i)$ é chamado de momento canônico, e representa a modificação que experimenta uma partícula carregada no seu *momentum* na presença de um campo magnético [72] e \vec{A} é o vetor potencial definido como:

$$\vec{A}(r_i) = \frac{\vec{B} \times \vec{r}}{2} \quad (1.15)$$

Fazendo uma substituição da forma $\vec{p}_i = \vec{p}_i - e\vec{A}_i$ (\vec{p}_i vira como uma constante, *momentum* total do sistema) em cada integral sobre o momento, é possível eliminar a dependência de Z sobre \vec{A}_i e sobre o campo magnético $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$. Como F inde-

pende de B , se tem finalmente que:

$$\langle \mu_M \rangle = \left\langle -\frac{\partial F}{\partial B} \right\rangle = 0 \quad (1.16)$$

Isto quer dizer que do ponto de vista da Mecânica Clássica, não é possível ocorrer magnetização permanente na matéria porque as forças envolvidas não produzem variações na energia magnética dos sistemas. Assim a Mecânica Clássica somente fornece uma visão qualitativa de um problema muito mais complexo. Desta forma, a compreensão dos fenômenos magnéticos em escala atômica exige um marco conceitual que é provido pela Mecânica Quântica.

No formalismo da Mecânica Quântica, em um átomo real o momento angular orbital do elétron é quantizado e o seu estado eletrônico depende do número quântico azimutal, l e do número quântico magnético, m_l . O primeiro indica a forma dos orbitais e o subnível de energia onde encontra-se o elétron, o segundo determina a orientação espacial do subnível de energia [48]. Desta forma o quadrado do módulo do momento angular orbital (\hat{L}^2) e a componente z do momento angular orbital (\hat{L}_z) são dados por:

$$\hat{L}^2 = l(l+1)\hbar^2 \quad (1.17)$$

$$\hat{L}_z = m_l\hbar \quad (1.18)$$

Considerando a equação (1.7) e lembrando que $\tau = 2\pi r/v$, obtém-se que:

$$I = -\frac{em_e v r}{2\pi m_e r^2} \quad (1.19)$$

Usando a equação (1.19) e substituindo-a na equação (1.6), temos que:

$$\mu_M = -\frac{e}{2m_e} L \quad (1.20)$$

Tendo em conta as equações (1.18), (1.10) e (1.20), pode-se dizer que a componente do momento magnético ao longo do eixo z ($\hat{\mu}_{Mz}$) e seu quadrado ($\hat{\mu}_M^2$) são:

$$\hat{\mu}_{Mz} = -m_l\mu_B \quad (1.21)$$

$$\hat{\mu}_M^2 = l(l+1)\mu_B^2 \quad (1.22)$$

Além do momento magnético orbital, o elétron possui um momento angular intrínseco, como sugerido pelos experimentos dos físicos Otto Stern e Walter Gerlach. Esse momento intrínseco foi chamado de spin e é representado esquematicamente na Figura 1.5. O spin é uma propriedade fundamental que deve ser considerada estritamente como um conceito quântico sem análogo clássico.

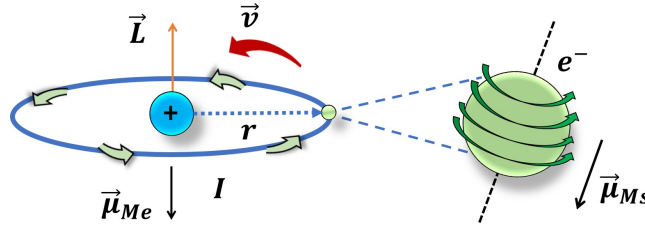


Figura 1.5: Representação esquemática do momento magnético de spin ($\vec{\mu}_{Ms}$) do elétron.

O spin do elétron pode tomar unicamente dois valores possíveis: $\pm 1/2$, conhecidos como spin *up* e spin *down*. Uma abordagem similar a aquela feita para o momento angular orbital, permite obter outro número quântico associado ao elétron, chamado de número quântico de spin (m_s).

Assim, o quadrado do momento angular de spin (\hat{S}^2) e sua componente em z (\hat{S}_z) são:

$$\hat{S}^2 = s(s+1)\hbar = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar \quad (1.23)$$

$$\hat{S}_z = m_s\hbar \quad (1.24)$$

Finalmente o momento angular de spin pode ser associado com um momento magnético de spin ($\hat{\mu}_{Ms}$), dado aproximadamente por:

$$\hat{\mu}_{Ms} = \pm m_s\mu_B \quad (1.25)$$

No entanto, experimentalmente, o valor médio do momento magnético de spin é o dobro do momento magnético dado pela equação (1.25), devendo ser introduzido um fator de proporcionalidade entre o momento magnético e o correspondente número quântico, o qual é representado pelo fator $g = 2.0023$, conhecido como fator g de Landé. É possível, utilizando correções relativísticas para a Mecânica Clássica obter $g = 2(1 + \alpha/2\pi + \dots) = 2.0023193043617(15)$, onde $\alpha = (1/4\pi\epsilon_0)(e/\hbar c)$ é a constante de estrutura fina.

Deste modo temos que a componente do momento magnético de spin ao longo do eixo z ($\hat{\mu}_{M_s}$) e seu quadrado ($\hat{\mu}_{M_s}^2$) vêm dadas por:

$$\hat{\mu}_{M_s} = -g\mu_B m_s \quad (1.26)$$

$$\hat{\mu}_{M_s}^2 = s(s+1)g\mu_B = \frac{\sqrt{3}}{2}g\mu_B \quad (1.27)$$

Na pratica se utiliza $g \approx 2$ e portanto, a componente em z do momento magnético de spin do elétron é aproximadamente $\pm\mu_B$. Quando $m_s = 1/2$ o momento é $-\mu_B$ e quando $m_s = -1/2$ o momento é $+\mu_B$, resultado obtido com considerações clássicas na seção anterior (1.10).

1.3 Magnetização

Agora que já foram esclarecidos alguns dos principais conceitos associados à teoria do fenômeno do magnetismo na matéria, é possível fazer uma abordagem conceitual sobre os efeitos magnéticos que são percebidos na escala macroscópica para entender melhor seu origem na escala microscópica.

Assim, quando um material interage com um campo magnético externo os elétrons sofrem efeitos de alinhamento dos seus spins e perturbações no seu movimento orbital, induzindo um momento magnético paralelo ou antiparalelo ao campo externo, neste caso é induzida uma magnetização \vec{M} , a qual indica o grau de alinhamento dos momentos magnéticos do material por unidade de volume (V). Deste modo, a magnetização se define como:

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^n \vec{\mu}_{M_i} \quad (1.28)$$

cuja unidade no SI é A/m . No caso dos materiais magnéticos homogêneos e isotrópicos a magnetização também pode ser expressa por meio da seguinte relação:

$$\vec{M} = \chi_M \vec{H} \quad (1.29)$$

sendo χ_M denominada *susceptibilidade magnética*, a qual indica o grau de magnetização que experimenta o objeto pela ação do campo externo \vec{H} , ou seja, mede quão susceptível é o material de ser magnetizado. χ_M em alguns casos pode ser uma fun-

ção de \vec{H} e em outros uma grandeza de tipo tensorial, mas, estes últimos casos não serão tratados nesta dissertação.

A resposta magnética da matéria na presença de um campo magnético, depende das suas características no nível atômico. Assim, por exemplo, é possível encontrar materiais que perdem sua magnetização quando o campo externo é retirado, enquanto que outros conservam certo grau de magnetização (magnetização remanente) ainda na ausência de campos externos. O primeiro caso corresponde aos materiais diamagnéticos e paramagnéticos, e no segundo caso se encontram os materiais ferro e ferri-magnéticos, ainda, também existem os materiais nomeados antiferromagnéticos que não apresentam magnetização efetiva, mas tem ordenamento dos seus momentos magnéticos.

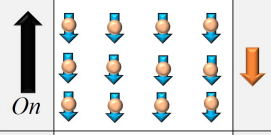
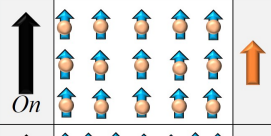

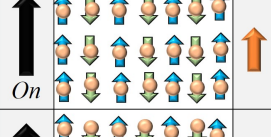

Magnetismo	Dia		MM induzido oposto ao CME. $\chi_M < 0$		MM orientados na direção do CME. $\chi_M > 0$		MM dos spins paralelos. $\chi_M \gg 0$		MM dos spins antiparalelos e de = magnitude. $\chi_M > 0$		MM dos spins antiparalelos e de \neq magnitude. $\chi_M > 0$
	Para										
	Ferro										
	Antiferro										
	Ferri										

Figura 1.6: Representação esquemática da configuração dos momentos magnéticos (setas azuis e verdes) nos distintos materiais na presença (setas pretas-*On*) e na ausência (setas brancas-*Off*) de um campo magnético, aplicado na direção z . As setas laranjas indicam o momento magnético total dos diferentes materiais com e sem campo.

Uma forma de ilustrar o comportamento magnético dos diferentes materiais é através da disposição dos seus momentos magnéticos na presença e na ausência de um campo magnético. Estes momentos magnéticos podem ser representados por vetores cujo tamanho dá conta da sua magnitude, como ilustrado na Figura 1.6. Na imagem, as setas azuis e verdes representam os momentos magnéticos, enquanto que as laranjas indicam a magnetização total do material quando existe um campo externo (setas pretas) ou na ausência dele (setas brancas).

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57-71	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89-103	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Figura 1.7: Comportamento magnético dos elementos químicos em temperatura ambiente [49].

Dos elementos químicos da tabela periódica, a maioria é paramagnética em temperatura ambiente, seguidos pelos elementos diamagnéticos, os ferromagnéticos e os antiferromagnéticos, vide Figura 1.7.

Na tabela 1.1 são apresentadas as grandezas básicas do magnetismo, que serão de uso frequente neste documento. No estudo do magnetismo é comum a confusão entre a indução magnética ou densidade de fluxo magnético \vec{B} com o campo magnético \vec{H} , no entanto estas grandezas, embora relacionadas, têm significados físicos distintos.

O campo \vec{H} como abordado na primeira seção deste capítulo, é produzido por cargas elétricas em movimento, cuja magnitude e distribuição determina a intensidade de \vec{H} . Este campo altera as propriedades do espaço e portanto as propriedades magnéticas dos materiais contidos nele. Deste modo o campo \vec{B} é um indicador ou uma medida da resposta do meio ao campo magnético \vec{H} . O campo \vec{B} depende tanto de \vec{H} como de \vec{M} , sendo sua relação usualmente linear com exceção de materiais magneticamente ordenados [44]. Esta relação pode estar mediada pela permeabilidade magnética do material (μ) ou do espaço livre (μ_0). Deste modo \vec{B} , \vec{H} e \vec{M} podem ser somadas vetorialmente, obtendo-se portanto a denominada equação

constitutiva dos materiais magnéticos, dada pela seguinte relação,:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (1.30)$$

ou,

$$\vec{B} = \mu\vec{H} \quad (1.31)$$

Nas próximas seções \vec{H} será eventualmente substituído por \vec{B} , esta escolha fará sentido toda vez que o comportamento dos materiais puder ser estudado macroscopicamente por meio das variações de \vec{M} e \vec{H} , na indução de efeitos magnéticos sobre os mesmos.

Tabela 1.1: Parâmetros magnéticos e fatores de conversão entre o sistema cgs e o SI.

Grandeza	Símbolo	cgs	Fator de Conversão	SI
Intensidade de Campo Magnético	\vec{H}	Oersted (Oe)	$10^3/4\pi$	A/m
Indução Magnética	\vec{B}	Gauss (G)	10^{-4}	Tesla (T)
Magnetização Volumétrica	\vec{M}_V	emu/cm ³	10^3	A/m
Magnetização Mássica	\vec{M}_m	emu/g	1	Am ² /kg
Susceptibilidade Volumétrica	χ_M	emu/cm ³ ·Oe	4π	Adimensional
Susceptibilidade Mássica	χ_ρ	emu/g·Oe	$4\pi \times 10^{-3}$	m ³ /kg
Susceptibilidade Molar	χ_{mol}	emu/mol·Oe	$4\pi \times 10^{-6}$	m ³ /mol
Permeabilidade Magnética do Vácuo	μ_0	Adimensional	$4\pi \times 10^{-7}$	H/m

Introduzindo a permeabilidade magnética relativa, dada por:

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (1.32)$$

entre μ_r e a susceptibilidade magnética pode se estabelecer a seguinte relação:

$$\mu_r = \chi_M + 1 \quad (1.33)$$

Assim, substituindo (1.33) em (1.32) se obtêm $\mu_0 = \mu(1 + \chi_M)^{-1}$ e lembrando

as equações (1.29) e (1.30), chegamos em uma expressão que relaciona a indução magnética com a susceptibilidade [44], do seguinte modo:

$$\chi_M = \frac{\mu M}{B} \quad (1.34)$$

onde μ pode ser substituído por μ_0 , segundo o caso. Esta expressão mostra a relação entre a magnetização e a indução magnética, que é linear para materiais diamagnéticos e paramagnéticos.

1.3.1 Classificações dos Materiais Segundo a sua Resposta Magnética

Toda a matéria interage com um campo magnético, no entanto a resposta da interação dependerá essencialmente da sua estrutura eletrônica. Se não existe interação entre os momentos, os materiais não têm ordenamento magnético, mas se existe dita interação então surge o ordenamento magnético de longo alcance, imperante abaixo de certa temperatura crítica.

No primeiro caso encontram-se os materiais *diamagnéticos* e *paramagnéticos*, enquanto que no segundo têm-se os materiais *ferromagnéticos*, *antiferromagnéticos* e *ferrimagnéticos*. Nesta seção serão apresentados alguns modelos simples que tentam dar uma explicação aos principais comportamentos magnéticos dos materiais.

É importante ressaltar que estes modelos são válidos somente no caso de materiais com elétrons localizados, portanto, não se aplicam a substâncias cujo magnetismo provem de elétrons itinerantes. Neste último caso se empregam outros modelos (diamagnetismo de Landau, paramagnetismo de Pauli e modelo de Stoner do ferromagnetismo) que não serão abordados aqui.

Magnetismo em Átomos Isolados

Nesta seção o diamagnetismo e o paramagnetismo, serão tratados considerando átomos com momentos magnéticos não interagentes submetidos a um campo magnético externo. Suponha um átomo que contém Z elétrons, cujo hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}_0$ na ausência de um campo magnético, é dado por [46, 48]:

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \sum_{i=1}^Z \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m_e} + V_i \right) \quad (1.35)$$

onde $\vec{p}_i^2/2m_e$ e V_i correspondem à energia cinética e potencial do elétron i , respectivamente. No entanto, se adicionarmos a interação com um campo magnético dado por:

$$\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A} \quad (1.36)$$

onde \vec{A} é o potencial vetor magnético, dado pela equação (1.15), a energia do sistema sofre uma perturbação e o hamiltoniano se converte em:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^z \left[\frac{(\vec{p}_i - e\vec{A}(r_i))^2}{2m_e} + V_i + g\mu_B \vec{B} \cdot \vec{S} \right] \quad (1.37)$$

O termo a mais na energia cinética da equação (1.37), obedece à mudança do momento magnético que experimenta uma partícula carregada em um campo magnético. Esta mudança vem dada pela expressão do momento canônico, segundo a qual $\vec{p} = m\vec{v} + q\vec{A}$ [48], com q representando a carga da partícula. O último termo do hamiltoniano corresponde à interação Zeeman do momento magnético de spin do elétron com o campo magnético \vec{B} . Expandindo o primeiro termo do lado direito da equação (1.37), temos que:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^z \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m_e} + V_i - \frac{e}{m_e} \vec{A}(r_i) \cdot \vec{p}_i + \frac{e^2}{2m_e} \vec{A}(r_i) \cdot \vec{A}(r_i) + g\mu_B \vec{B} \cdot \vec{S} \right) \quad (1.38)$$

Pela equação (1.15) o terceiro termo do lado direito da equação (1.38) pode ser reescrito como:

$$\begin{aligned} \vec{A}(r_i) \cdot \vec{p}_i &= \frac{(\vec{B} \times \vec{r}_i) \cdot \vec{p}_i}{2} \\ &= -\frac{(\vec{r}_i \times \vec{p}_i) \cdot \vec{B}}{2} \\ &= -\frac{\hbar \vec{L} \cdot \vec{B}}{2} \end{aligned}$$

Substituindo o resultado anterior na equação (1.38) e resolvendo o produto escalar do quarto termo, o Hamiltoniano pode ser expresso como:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^z \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m_e} + V_i + \frac{e}{2m_e} \hbar (\vec{L} \cdot \vec{B}) + \frac{e^2}{8m_e} (\vec{B} \times \vec{r}_i)^2 + g\mu_B \vec{B} \cdot \vec{S} \right) \quad (1.39)$$

Rearranjando os termos da equação, finalmente se tem:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \overbrace{\mu_B(\vec{L} + g\vec{S}) \cdot \vec{B}}^{\text{C.Paramagnética}} + \underbrace{\frac{e^2}{8m_e} \sum_{i=1}^z (\vec{B} \times \vec{r}_i)^2}_{\text{C.Diamagnética}} \quad (1.40)$$

Na equação (1.40) o primeiro termo representa o Hamiltoniano inicial sem perturbação, o segundo é a contribuição paramagnética e o terceiro a contribuição diamagnética [46, 48], as quais serão discutidas a seguir.

Diamagnetismo:

Os materiais diamagnéticos se caracterizam essencialmente por terem átomos com camadas eletrônicas totalmente preenchidas, nos quais os momentos magnéticos orbitais e de spin se compensam mutuamente gerando um momento magnético total nulo, $\vec{L} = \vec{S} = 0$, conseqüentemente o segundo termo da equação (1.40) pode ser desprezado.

No entanto quando estes materiais são submetidos à ação de um campo magnético, experimentam um momento magnético induzido que se opõe ao mesmo, por esta razão os materiais diamagnéticos possuem uma susceptibilidade magnética negativa da ordem de 10^{-4} [49].

Para explicar esse comportamento considere um átomo cujo Hamiltoniano possui apenas o terceiro termo da equação (1.40) e o fluxo magnético \vec{B} aplicado na direção z [46], então:

$$(\vec{B} \times \vec{r}_i)^2 = B^2 (x_i^2 + y_i^2) \quad (1.41)$$

Assim a variação de primeira ordem da energia do estado fundamental é:

$$\Delta E_0 = \frac{e^2 B^2}{8m_e} \sum_{i=1}^z \langle 0 | (x_i^2 + y_i^2) | 0 \rangle \quad (1.42)$$

Assumindo o átomo como tendo uma simetria esférica, se segue que: $\langle x_i^2 \rangle = \langle y_i^2 \rangle = 1/3 \langle r_i^2 \rangle$, portanto:

$$\Delta E_0 = \frac{e^2 B^2}{12m_e} \sum_{i=1}^z \langle 0 | r_i^2 | 0 \rangle \quad (1.43)$$

Considerando agora um sólido composto de N íons (com Z elétrons de massa m_e cada) em um volume V com todas as camadas eletrônicas preenchidas e derivando

a magnetização (em $T = 0$), se tem que:

$$M = -\frac{\partial F}{\partial B} = -\frac{N}{V} \frac{\partial \Delta E_0}{\partial B} = -\frac{e^2 B N}{6m_e V} \sum_{i=1}^z \langle r_i^2 \rangle \quad (1.44)$$

Onde F é a energia livre de Helmholtz que mede o trabalho feito por um sistema fechado sob condições de temperatura constante. Da equação (1.34) e (1.44) se segue que a susceptibilidade magnética de um material diamagnético é [46]:

$$\chi_M = \frac{M}{H} \approx \frac{\mu_0 M}{B} = -\frac{e^2 \mu_0 N}{6m_e V} \sum_{i=1}^z \langle r_i^2 \rangle \quad (1.45)$$

Com $\langle r_i^2 \rangle$ como o quadrado médio da distância entre o elétron e o eixo do campo

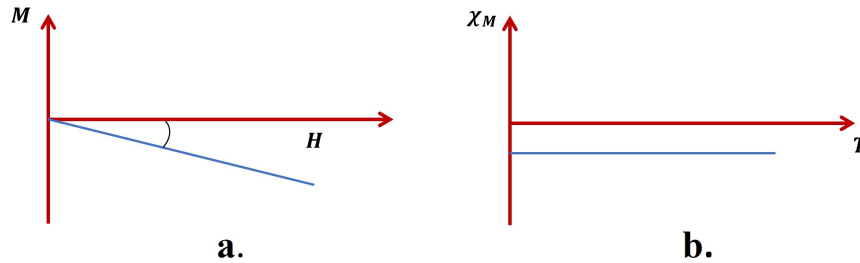


Figura 1.8: a. Variação da magnetização de um material diamagnético em função do campo magnético aplicado. Como mostrado na figura esta variação é linear, sendo que a inclinação negativa da curva corresponde à susceptibilidade magnética do material. b. Comportamento constante da susceptibilidade magnética com o aumento da temperatura.

que passa pelo núcleo. De acordo com a equação (1.45) a susceptibilidade deste tipo de materiais independe do campo magnético aplicado e da temperatura, portanto estas grandezas físicas manifestam um comportamento similar ao esquematizado nas Figuras 1.8 a. e b.

O diamagnetismo é um fenômeno presente em todos os materiais, no entanto a sua contribuição é geralmente mascarada por outros tipos de comportamento magnético.

Paramagnetismo:

Ao contrário dos materiais diamagnéticos, os paramagnéticos tem átomos com camadas eletrônicas incompletas, o que implica, que mesmo na ausência de campo magnético, os átomos individuais apresentam momento magnético não-nulo.

No entanto o momento magnético médio total de todo o material é zero, pois como os momentos magnéticos dos átomos individuais não interagem entre si, não

haverá ordenamento magnético de longo alcance e os momentos magnéticos individuais permanecerão orientados de forma aleatória, devido à ativação térmica.

Havendo um campo magnético atuando sobre um material paramagnético devido ao torque resultante sobre os momentos magnéticos haverá uma direção preferencial para a magnetização do material. Este é o motivo pelo qual os materiais paramagnéticos reforçam o campo aplicado, manifestando assim uma susceptibilidade magnética positiva da ordem de 10^{-4} ou 10^{-5} .

Como o momento magnético de um átomo está associado com o seu momento angular total dado por $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, onde \vec{S} é o momento de spin, a energia dos momentos magnéticos das partículas em um campo magnético aplicado é:

$$E = -\vec{\mu}_M \cdot \vec{B} = -\mu_M B \cos \theta \quad (1.46)$$

De acordo com essa expressão, a energia é mínima quando o momento magnético e o campo estão alinhados ($\theta = 0$) (Figura 1.9), mas a agitação térmica tende a evitar tal configuração.

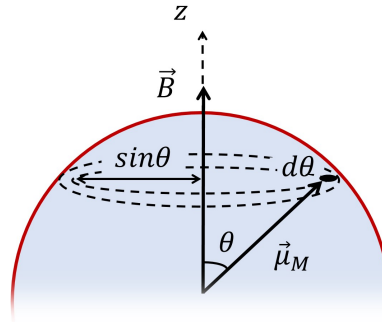


Figura 1.9: Momento magnético de um átomo paramagnético que pode mover-se livremente entre 0 e π [50].

Desta forma para determinar o ângulo mais provável para a orientação do momento magnético em relação com o campo magnético externo, se recorre à mecânica estatística [50], segundo a qual a probabilidade é proporcional ao fator $\exp(-E/k_B T)$ e portanto:

$$\exp\left(\frac{\mu_M B \cos \theta}{k_B T}\right) = \exp(m \cos \theta) \quad (1.47)$$

onde $m = \mu_M B / k_B T$. Como visto na Figura 1.9 o ângulo pode tomar qualquer valor entre 0 e π . Para um conjunto de partículas a média do cosseno do ângulo θ ($\langle \cos \theta \rangle$) se obtém integrando o fator:

$$\frac{\cos\theta \exp(m \cos\theta)}{\exp(m \cos\theta)}$$

de forma que:

$$\langle \cos\theta \rangle = \frac{\int_0^\pi \cos\theta \exp(m \cos\theta) d\theta}{\int_0^\pi \exp(m \cos\theta) d\theta} \quad (1.48)$$

Para resolver as integrais da equação (1.48) se faz a substituição $x = \cos\theta$, de tal forma que $dx = -\sin\theta d\theta$. Introduzindo estas expressões na equação (1.48), se tem que [50]:

$$\langle x \rangle = \frac{\int_0^\pi x \exp(mx) dx}{\int_0^\pi \exp(mx) dx} \quad (1.49)$$

Integrando por partes [50] se chega em:

$$\langle x \rangle = \frac{e^m + e^{-m}}{e^m - e^{-m}} - \frac{e^m - e^{-m}}{m e^m - e^{-m}} \quad (1.50)$$

$$\langle \cos\theta \rangle = \coth(m) - \frac{1}{m} \equiv L(m) \quad (1.51)$$

Desta forma o momento magnético médio ($\langle \mu_M \rangle$), ao longo da direção do campo é:

$$\langle \mu_M \rangle = \mu_M \langle \cos\theta \rangle = \mu_M L(m) \quad (1.52)$$

onde $L(m)$ é a função de Langevin. Para pequenos valores de m , ou seja, baixos valores de campo magnético ou altas temperaturas, a função $L(m)$ pode ser aproximada por series de Taylor [50], sendo dada por:

$$L(m) \approx \frac{m}{3} = \frac{\mu_M B}{3kT} \quad (1.53)$$

Assim, a susceptibilidade magnética de um material paramagnético de acordo com (1.34) vem dada por:

$$\chi = \frac{\mu_0 n \langle \mu_M \rangle}{B} \quad (1.54)$$

com $n \langle \mu_M \rangle = M$ (magnetização total).

Desta forma, substituindo as equações 1.52 e 1.53 na equação 1.54 se tem que:

$$\chi = \frac{n \mu_0 \mu_M^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (1.55)$$

onde C é a constante de Curie. A equação (1.55) é conhecida como a *Lei de Curie* e estabelece que a susceptibilidade de um material paramagnético torna-se infi-

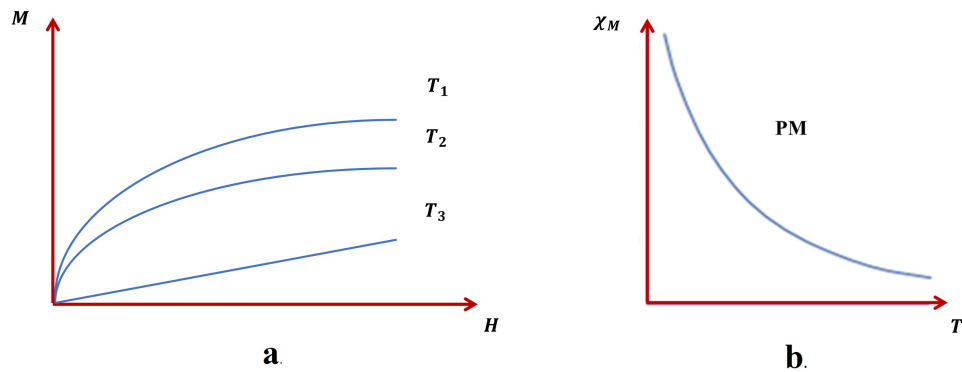


Figura 1.10: a. Magnetização como uma função do campo, $T_1 < T_2 < T_3$, a magnetização diminui conforme a temperatura aumenta e b. susceptibilidade magnética em função da temperatura, segundo a lei de Curie entre o recíproco da susceptibilidade e a temperatura se estabelece uma relação linear [49]. A susceptibilidade diminui conforme a temperatura aumenta.

nita para $T = 0K$ e diminui a medida que T aumenta (Figura 1.10, b.). Por outro lado, conforme a temperatura aumenta a magnetização se torna cada vez mais linear como mostrado na Figura 1.10, a.

Ordenamento Magnético de Longo Alcance:

Existem diferentes tipos de interações magnéticas que influenciam a relação entre os momentos magnéticos de spin em um sólido, originando um ordenamento magnético de longo alcance. Entre estes tipos de interações se encontram a interação dipolar magnética e a interação de troca, que por sua vez se subdivide em troca direta, supertroca, troca indireta, troca dupla e troca anisotrópica [48].

A interação de troca mesmo sendo de curto alcance é de alta magnitude em comparação com a interação dipolar magnética [50] que atua em longo alcance, sendo portanto a principal fonte dos comportamentos do ferro, antiferro e ferri-magnetismo.

A interação de troca é de natureza eletrostática, com sua origem na exigência de que a função de onda de um sistema de elétrons interagentes seja antissimétrica, obedecendo ao princípio de exclusão de Pauli [48, 50, 51], segundo o qual a probabilidade de se encontrar dois elétrons com o mesmo estado quântico é nula.

Para determinar a expressão que descreve a interação de troca será considerado um modelo simples de dois elétrons, com coordenadas espaciais \vec{r}_1 e \vec{r}_2 , respectivamente. A função de onda deste sistema pode ser escrita como $\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2)$, porém este produto de estados não cumpre a antissimetria de troca requerida, já que

ao intercambiar os dois elétrons se obtém $\psi_a(\vec{r}_2)\psi_b(\vec{r}_1)$, que não é um múltiplo do produto entre os estados estabelecido originalmente [48].

Para solucionar este problema podem ser feitas duas coisas: no caso de um estado espacial simétrico, a parte do spin da função de onda deve estar em um estado singleto antissimétrico ϕ_S ($S = 0$). Por outro lado, no caso de um estado espacial antissimétrico, o spin deve estar em um estado tripleto ¹ simétrico ϕ_T ($S = 1$) [48]. Sendo assim, as funções para o caso singleto Ψ_S e o tripleto Ψ_T podem-se escrever como:

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) + \psi_a(\vec{r}_2)\psi_b(\vec{r}_1)]\phi_S \quad (1.56)$$

$$\Psi_T = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) - \psi_a(\vec{r}_2)\psi_b(\vec{r}_1)]\phi_T \quad (1.57)$$

As equações (1.56) e (1.57) incluem as partes espacial e de spin da função de onda. As energias dos dois estados possíveis são:

$$E_S = \int \psi_S^* \hat{\mathcal{H}} \psi_S d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (1.58)$$

$$E_T = \int \psi_T^* \hat{\mathcal{H}} \psi_T d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (1.59)$$

Considerando que as partes de spin ϕ_S e ϕ_T da função de onda total estejam normalizadas [48]. A diferença de energia entre os dois estados é portanto:

$$E_S - E_T = 2 \int \psi_a^*(\vec{r}_1)\psi_b^*(\vec{r}_2)\hat{\mathcal{H}}\psi_a(\vec{r}_2)\psi_b(\vec{r}_1)d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (1.60)$$

A diferença entre o estado singleto e o estado tripleto pode ser calculada usando a relação $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$. Para um estado singleto $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = -3/4$, e para um estado tripleto $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = 1/4$ [48]. Sendo assim o Hamiltoniano pode ser escrito na forma de um Hamiltoniano efetivo, como:

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{4}(E_S + 3E_T) - (E_S - E_T)\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (1.61)$$

Essa última expressão esta composta por dois termos: o primeiro é constante e o

¹O estado singleto é uma combinação dos spins de um par de elétrons com spin total (S) zero, enquanto que o tripleto é a mesma combinação de spins mas com um estado de spin total diferente de zero. Assim, o valor da componente em z do spin é 0 para o estado singleto e -1, 0 ou 1, para o estado tripleto.

outro dependente do spin. Focando-nos neste último, podemos obter a seguinte relação [48]:

$$J = \frac{E_S - E_T}{2} = \int \psi_a^*(\vec{r}_1) \psi_b^*(\vec{r}_2) \hat{\mathcal{H}} \psi_a(\vec{r}_2) \psi_b(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (1.62)$$

onde J é a integral de troca, que representa a sobreposição das distribuições de carga dos elétrons 1 e 2, e a diferença de energia entre os alinhamentos paralelos e antiparalelos dos spins desses elétrons [51], ou em outras palavras, a diferença de energia entre estados com diferente momento magnético de spin. De acordo com a equação (1.62) a equação (1.61) denominada Hamiltoniano de Heisenberg, pode ser escrita como:

$$\hat{\mathcal{H}}^{spin} = -2J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (1.63)$$

Se $J > 0$ então $E_S > E_T$ e o estado tripleto $S = 1$ é favorecido, neste caso ocorre um alinhamento paralelo dos spins, fenômeno que dá lugar ao ferromagnetismo [48] (Figura 1.11-acima).

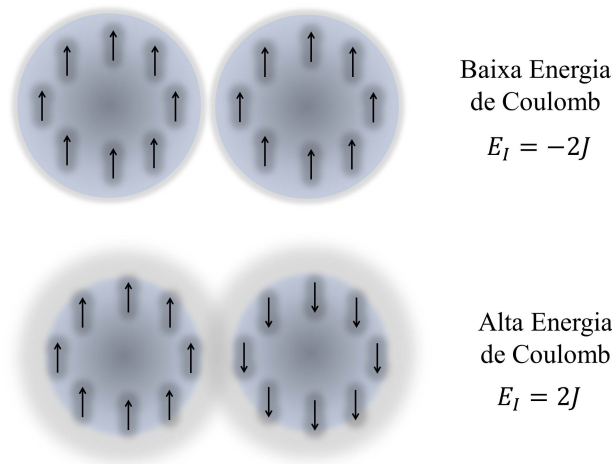


Figura 1.11: Representação esquemática da interação de troca. Um alinhamento paralelo dos spins diminui a energia de Coulomb e origina o ferromagnetismo (acima). Um alinhamento antiparalelo dos spins aumenta a energia de Coulomb e origina o antiferromagnetismo (abaixo) [50].

Por outro lado, se $J < 0$ então $E_S < E_T$ e o estado singleto $S = 0$ é favorecido, ou seja, o alinhamento dos spins é antiparalelo e acontece o comportamento antiferromagnético [48] (Figura 1.11-abaixo).

Ferromagnetismo:

Um material ferromagnético é aquele que exhibe uma magnetização espontânea ainda na ausência de um campo magnético, a qual se manifesta unicamente abaixo

de uma temperatura crítica conhecida como temperatura de Curie. Acima desta temperatura o material experimenta um comportamento de tipo paramagnético.

Neste tipo de material existe uma forte interação entre os momentos magnéticos dos spins dos átomos vizinhos, que faz com que eles se alinhem paralelamente. Este tipo de interação, recebe o nome de interação de troca positiva, cujo efeito sobre os momentos é semelhante ao provocado por um campo magnético aplicado chamado de campo molecular, embora não seja propriamente um campo [51].

A existência deste campo molecular foi proposta pelo físico francês Pierre Weiss em 1907. Desta maneira o momento magnético espontâneo dos materiais ferromagnéticos sugere que os spins eletrônicos e os momentos magnéticos estão dispostos de um modo ordenado.

Imaginemos então um material paramagnético com uma concentração volumétrica de N íons com spins S . Se no interior do material existe uma interação que propicia o alinhamento paralelo dos momentos magnéticos, então tem-se um material ferromagnético [51]. Esta interação recebe o nome de campo de troca, campo molecular ou campo de Weiss e será denotada como \vec{B}_M .

Nesta aproximação se admite que cada átomo esta sujeito a um campo proporcional à magnetização (\vec{M}), da forma [51]:

$$\vec{B}_M = \lambda \vec{M} \quad (1.64)$$

onde λ é uma constante de proporcionalidade. Segundo a equação (1.64) cada spin sofre a magnetização média devida a todos os spins, mas na verdade somente pode experimentar a influência dos vizinhos mais próximos, por meio da interação de troca.

Para encontrar uma expressão que represente a susceptibilidade de um material ferromagnético vamos supor que em um material paramagnético um campo \vec{B}_E origina uma magnetização finita, que por sua vez gera um campo molecular finito [51], desta forma temos a seguinte relação:

$$\vec{M} = \chi_M (\vec{B}_E + \vec{B}_M) \quad (1.65)$$

com χ_M como a susceptibilidade paramagnética, dada pela equação (1.55). Substi-

tuindo (1.55) em (1.65) temos que:

$$\vec{M} = \frac{C}{T} (\vec{B}_E + \vec{B}_M) \quad (1.66)$$

Rearranjando termos e utilizando a equação (1.64), se tem:

$$\begin{aligned} \vec{B}_E &= \frac{\vec{M}T}{C} - \lambda\vec{M} \\ &= \vec{M} \left(\frac{T - C\lambda}{C} \right) \end{aligned}$$

Utilizando o resultado anterior e lembrando a equação (1.34), temos que a expressão para a susceptibilidade magnética de um material ferromagnético, está dada por [51]:

$$\chi = \frac{C}{T - C\lambda} \quad (1.67)$$

Esta equação é conhecida como a *Lei de Curie-Weiss* e nela é possível ver uma singularidade quando $T = C\lambda$. Nesta temperatura e abaixo dela existe uma magnetização espontânea, já que segundo a expressão (1.34), se χ_M é infinita se pode ter \vec{M} finita para $\vec{B}_E = 0$ [51]. Essa temperatura é conhecida como a temperatura de Curie $T_C = C\lambda$.

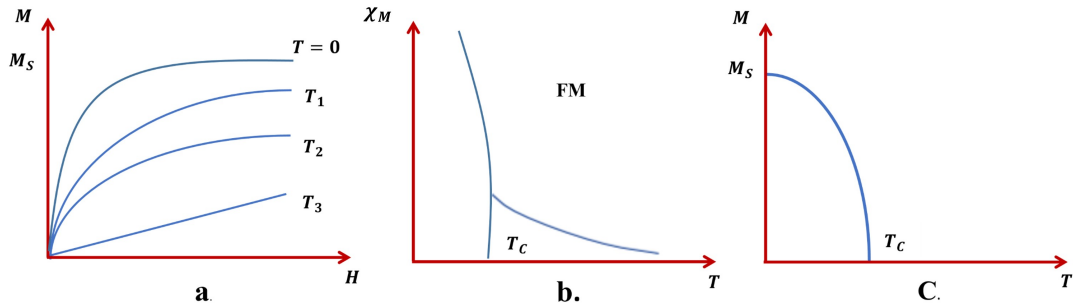


Figura 1.12: a. Magnetização como função do campo, $T_1 < T_C \leq T_2 < T_3$, b. dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura, sendo T_C a temperatura de Curie que separa a fase ferromagnética da paramagnética e c. Magnetização em função da temperatura, a magnetização diminui paulatinamente com o aumento da temperatura, até se fazer zero ao atingir a T_C [49].

Na Figura 1.12 a. se esquematiza a variação da magnetização como função do campo magnético, onde é possível apreciar que um aumento na temperatura faz com que o material ferromagnético se torne cada vez mais paramagnético. Na Figura 1.12 b. se mostra a relação entre a susceptibilidade magnética e a temperatura, tendo como ponto crítico a T_C e na Figura 1.12 c. se ilustra a dependência da magnetização com a temperatura, mostrando que existe uma magnetização espontânea

abaixo de T_C .

1.3.2 Curva de Histerese de um Material Ferromagnético

Pierre Weiss também explicou por que em alguns casos um material ferromagnético pode-se encontrar desmagnetizado. Segundo sua teoria, em um nível microscópico estes materiais estão compostos por regiões onde os momentos magnéticos estão alinhados em uma direção específica, estes volumes microscópicos do material ou domínios magnéticos podem gerar uma magnetização total ou uma magnetização nula dependendo da sua disposição global no material [46].

Assim, quando o material é exposto a um campo magnético intenso, os domínios tendem a alinhar-se na direção do campo magnético, mas quando o campo é retirado os domínios tendem a manter a orientação induzida pelo campo, manifestando uma magnetização de remanência, o que evidencia o comportamento irreversível dos materiais ferromagnéticos.

Se um material ferromagnético se encontra inicialmente desmagnetizado (orientação randômica dos seus domínios magnéticos), e for aplicado um campo magnético suficientemente fraco este experimentará um processo de magnetização reversível, representado pela linha tracejada da Figura 1.13 (curva virgem). Se o campo aumenta e varia continuamente entre dois valores extremos $\pm \vec{H}$, o processo de magnetização deixa de ser reversível, descrevendo uma curva de histerese cuja direcionalidade esta representada na Figura 1.13 pelas setas azuis.

Na Figura 1.13, no ponto a. em ausência de campo magnético os domínios se encontram orientados aleatoriamente, havendo portanto uma magnetização total nula. No ponto b. o material atinge seu máximo valor de magnetização, nomeado *magnetização de saturação* (M_S). No ponto c. o campo magnético é nulo mas o material permanece parcialmente magnetizado, apresentando uma *magnetização remanente* (M_R). Em d. é atingido o valor de campo requerido para que a magnetização volte a ser zero, este campo é chamado de *campo coercivo* (H_C). Em e. obtém-se novamente uma magnetização de saturação de sentido contrario à magnetização atingida em b. Finalmente o ciclo é fechado em b, onde o material retorna à magnetização de saturação positiva.

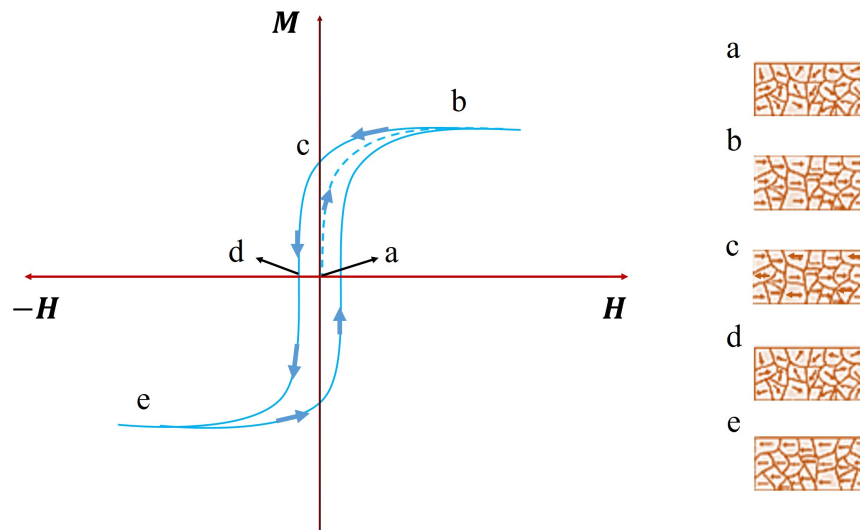


Figura 1.13: Representação esquemática do ciclo de histerese experimentalizado por um material ferromagnético durante o seu processo de magnetização.

Para explicar melhor este processo, na parte direita da Figura 1.13 se representa esquematicamente o que acontece com os domínios magnéticos do material durante o processo de magnetização.

Ferrimagnetismo:

Nos materiais ferrimagnéticos os spins de redes cristalinas diferentes mas acopladas se alinham antiparalelamente, porém o momento magnético é diferente de zero, já que as redes não se compensam magneticamente entre elas. Um estudo exaustivo deste tipo de ordenamento e as suas consequências foi feito pelo físico francês Louis Néel quem analisou um tipo de óxidos magnéticos conhecidos como Ferritas (Fe_3O_4) [51], daí o nome de ferrimagnetismo.

Para determinar a forma da susceptibilidade magnética deste tipo de materiais são definidas duas constantes de Curie separadamente, C_A e C_B , para as duas redes A e B que constituem o material considerado. Assumindo que as duas redes interagem por meio de um campo molecular de Weiss antiparalelo [51], temos que:

$$\begin{aligned}\vec{B}_A &= -\alpha \vec{M}_B \\ \vec{B}_B &= -\alpha \vec{M}_A\end{aligned}\tag{1.68}$$

onde \vec{B}_A e \vec{B}_B correspondem aos campos moleculares das redes A e B que atuam uma sobre a outra, α é uma constante positiva e \vec{M}_B e \vec{M}_A correspondem à magnetização das redes B e A respectivamente. Por analogia com o procedimento feito

para os materiais ferromagnéticos (equações (1.64) à (1.67)) e utilizando as relações dadas em (1.68), se tem por aproximação de campo molecular o seguinte:

$$\begin{aligned}\vec{M}_A T &= C_A(\vec{B}_E - \alpha\vec{M}_B) \\ \vec{M}_B T &= C_B(\vec{B}_E - \alpha\vec{M}_A)\end{aligned}\tag{1.69}$$

com \vec{B}_E representando o campo magnético. O sistema de equações anterior tem uma solução não nula para \vec{M}_A e \vec{M}_B em um campo aplicado nulo [51], desta forma:

$$\begin{vmatrix} T & \alpha C_A \\ \alpha C_B & T \end{vmatrix} = 0$$

resolvendo o determinante se tem que a temperatura de Curie é dada por: $T_C = \alpha\sqrt{C_A C_B}$. Resolvendo para \vec{M}_A e \vec{M}_B se obtêm a susceptibilidade magnética a $T > T_C$:

$$\chi_M = \frac{\vec{M}_A + \vec{M}_B}{\vec{B}_E} = \frac{(C_A + C_B)T - 2\alpha C_A C_B}{T^2 - T_C^2}\tag{1.70}$$

Na Figura 1.14 se representam a variação da magnetização em função do campo e da temperatura, assim como a variação da susceptibilidade recíproca em relação com a temperatura.

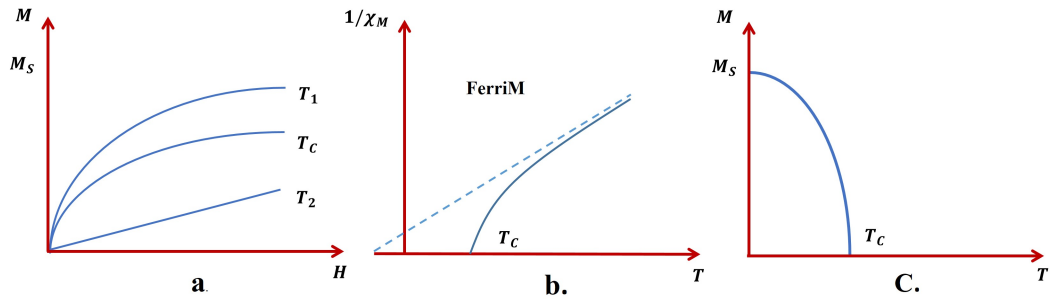


Figura 1.14: a. Variação da Magnetização com o campo magnético para diferentes temperaturas: $T_1 < T_C < T_2$, b. recíproco da susceptibilidade em função da temperatura e c. variação da magnetização em função da temperatura. Imagem modificada de [49].

Assim, se ve que se a temperatura aumenta, a curva de \vec{M} vs \vec{H} se torna cada vez mais linear (Figura 1.14a). A susceptibilidade recíproca também mostra um comportamento quase linear em altas temperaturas, que desaparece conforme se aproxima à T_C (Figura 1.14b). Abaixo da T_C um material ferrimagnético apresenta uma magnetização espontânea (Figura 1.14c).

Antiferromagnetismo:

No antiferromagnetismo como no paramagnetismo, na ausência de um campo magnético a magnetização é nula. No entanto, nos materiais antiferromagnéticos os momento magnético de átomos vizinhos se alinham antiparalelamente como resultado da interação de troca negativa. Diferentemente dos ferrimagnetos as sub-redes cristalinas acopladas em um antiferromagneto se compensam mutuamente, ocasionando um momento magnético total nulo.

Nestes materiais existe uma temperatura crítica conhecida como temperatura de Néel (T_N), que separa o comportamento antiferromagnético do paramagnético. Como em um material antiferromagnético as dois sub-redes A e B tem a mesma magnetização de saturação, então no sistema de equações (1.69) se tem que $C_A = C_B$, e portanto a temperatura de Néel na aproximação de campo molecular é: $T_N = \alpha C$, onde C representa uma única sub-rede [51].

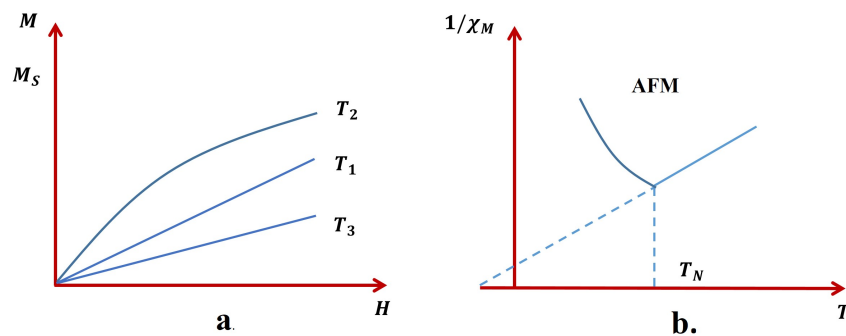


Figura 1.15: a. Magnetização em função do campo, $T_1 < T_2 < T_3$ e b. susceptibilidade magnética recíproca em função da temperatura [49].

Deste modo, a susceptibilidade na região paramagnética se obtém a partir da equação (1.70) e é dada por:

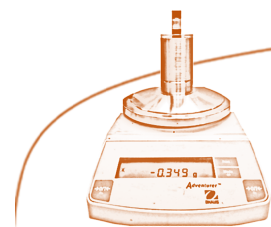
$$\chi_M = \frac{2CT - 2\alpha C^2}{T^2 - (\alpha C)^2} = \frac{2C}{T + \alpha C} = \frac{2C}{T + T_N} \quad (1.71)$$

As figuras 1.15 a. e b., ilustram o comportamento da magnetização como uma função do campo e a susceptibilidade recíproca como uma função da temperatura, respectivamente. Quando T é reduzida até valores menores que T_N , a susceptibilidade diminui por causa da supressão da agitação térmica. Em altas temperaturas as flutuações térmicas de orientação de momento magnético se sobrepõem aos efeitos da interação de troca e se observa novamente o comportamento da susceptibilidade

semelhante aos materiais paramagnéticos [49].

Concluimos o presente capítulo enfatizando a utilidade prática do modelo de campo molecular de Weiss, mas não se pode perder de vista que o mesmo não fornece uma representação física da realidade, uma vez que a verdadeira origem dos estados magnéticos ordenados reside na interação de troca.

Nanomagnetismo



"Há muito espaço lá abaixo".

Richard Feynman

O estudo dos materiais magnéticos na pequena escala (micro ou nanométrica) se tem convertido em um campo de marcado interesse desde os âmbitos técnico e científico. Isto pode se entender desde dois pontos de vista: o primeiro é que em materiais menores do que 100 nm se tem observado que as propriedades físicas fundamentais diferem das manifestadas pelo mesmo material no estado *bulk* (estado volumétrico do material); a outra é que essas propriedades mostram uma dependência acentuada com o tamanho do material, fato que difere do observado macroscopicamente, onde as propriedades físicas dos materiais se mantem invariantes ao mudar o seu tamanho. A seguir se aprofundará nas propriedades magnéticas de materiais com estas características e uma vez feita esta contextualização se culminará o capítulo com a apresentação do modelo matemático escolhido que permitiu o ajuste das curvas experimentais da técnica de comparação e da técnica proposta nesta pesquisa na determinação de K_{ef} .

2.1 A Escala Nanométrica e o Nanomagnetismo

Quando se fala da escala nanométrica no contexto da física, basicamente se faz alusão a entidades ou sistemas onde pelo menos uma das suas dimensões possui uma longitude da ordem dos nanômetros.

Como materiais nanoestruturados podem-se considerar as nanopartículas isoladas, os nanofios, os filmes finos e multicamadas e ainda as amostras magnéticas volumosas constituídas por partículas nanoscópicas [52].

Existem muitas áreas tecnológicas (biomedicina, eletrônica, ciência dos materiais etc) que aproveitam a baixa dimensionalidade das nanopartículas para gerar novas tecnologias ou melhorar as preexistentes.

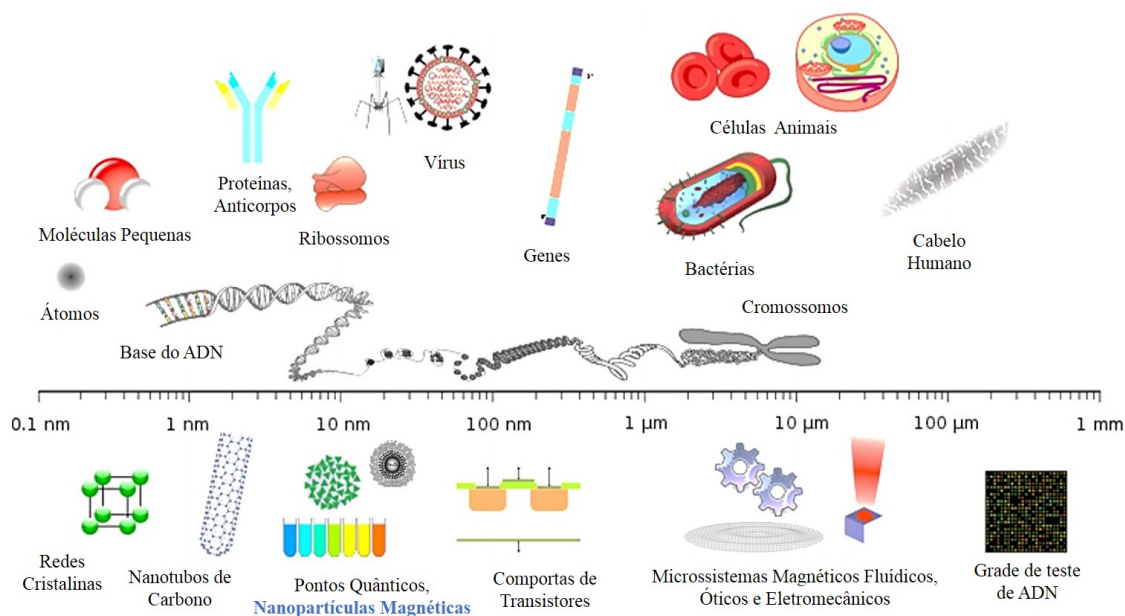


Figura 2.1: Comparação entre as escalas de diferentes organismos biológicos e dispositivos tecnológicos. Como mostrado na imagem, as nanopartículas tem dimensões próximas a entidades biológicas como as proteínas e os vírus.

Uma característica que potencializa a utilização das nanopartículas no campo da biomedicina, por exemplo, é precisamente a sua proximidade dimensional com algumas entidades biológicas tais como moléculas de algumas proteínas, organelas celulares e até vírus (Figura 2.1).

Neste sentido, a nanotecnologia se foca nas aplicações práticas das nanopartículas enquanto que campos como o nanomagnetismo se especializam na pesquisa das propriedades magnéticas dos objetos na escala nanoscópica ou mesoscópica, mesmo se possibilitam ou não certas aplicações.

As consideráveis diferenças entre os materiais magnéticos em estado *bulk* e seus equivalentes no estado nanométrico se deve a que estes últimos exibem principalmente dos características: 1) dimensões comparáveis aos comprimentos característicos, como por exemplo objetos magnéticos que têm uma ou mais dimensões próximas ao tamanho crítico de domínio magnético do material constituinte, à largura da parede de domínio ou ao alcance da interação de troca e 2) quebra de si-

metria de translação, que acontece nas fronteiras dos sólidos cristalinos e que no caso das nanopartículas resulta em sítios com número de coordenação reduzido (número de vizinhos mais próximos na estrutura cristalina) e maior proporção de átomos superficiais [15].

Além do anterior se encontra que o comportamento dinâmico dos objetos magnéticos na escala nanométrica também é diferente do associado a seus equivalentes macroscópicos, esta diferença se deve principalmente às flutuações térmicas que experimentam os momentos magnéticos destes materiais, as quais dependem muito das condições experimentais. Um exemplo disso se manifesta no fenômeno do Superparamagnetismo o qual é observado em partículas magnéticas nanoscópicas, onde a energia térmica $k_B T$ é comparável ou maior do que a energia de anisotropia das partículas [15].

2.2 Superparamagnetismo

Quando um material ferromagnético ou ferrimagnético atinge a escala dos nanômetros experimenta uma modificação na sua estrutura física, acontecendo uma transição de uma configuração de muitos domínios magnéticos (desfavorável energeticamente nesta escala), para uma de monodomínio ou de domínio singular, de modos que as nanopartículas monodomínio se convertem na unidade magnética do material.

Uma maneira de observar como a transição de um material multidomínio para um monodomínio afeta as propriedades físicas macroscópicas da estrutura original, pode se exemplificar através da variação com o diâmetro que experimenta uma propriedade magnética importante como a coercividade. Assim, quando um material começa a ser reduzido, mas ainda é multidomínio, a sua coercividade aumenta desde um diâmetro D_1 até um outro valor D_0 (Figura 2.2). Já quando o material adquire uma estrutura mono-domínio a coercividade cai rapidamente até chegar em um segundo valor crítico $D_{crí}^{spm}$ onde é nula.

Em nanopartículas é possível encontrar faixas de diâmetros ou dimensões que estão caracterizadas por diferentes mecanismos de reversão da magnetização. Assim, em nanopartículas com $D < D_{crí}^{spm}$ a reversão ocorre por ativação térmica e a magnetização é instável, se $D_{crí}^{spm} < D < D_0$ a reversão acontece por um processo de

rotação coerente, se $D_0 < D < D_1$ o processo de reversão por rotação não é coerente e a magnetização é estável, finalmente se $D_0 < D$ a reversão se dá pelo movimento das paredes de domínio [52].

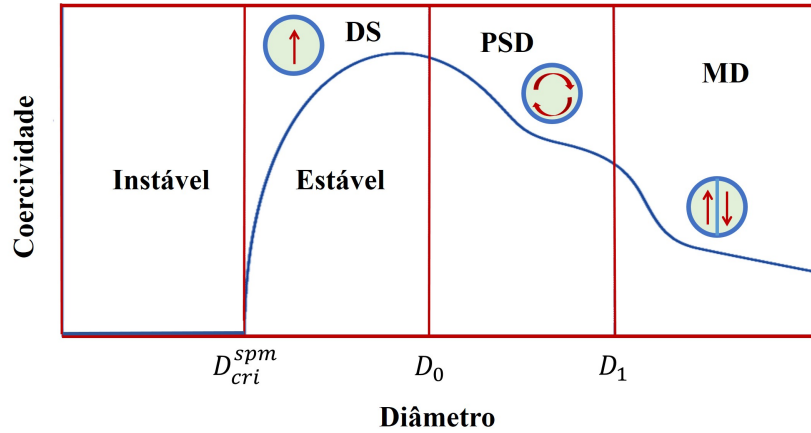


Figura 2.2: Representação esquemática da variação da coercividade em função do diâmetro da estrutura considerada. Como observado, o material passa de ter uma coercividade determinada quando tem uma estrutura multidomínio, a ter uma coercividade nula quando atinge uma estrutura de domínio singular [15]. Na figura, D_1 corresponde a partículas multidomínio (MD), D_0 corresponde a partículas pseudo domínio (PSD) que estão em transição da fase MD para a monodomínio e D_{cri}^{spm} corresponde a partículas monodomínio ou de domínio singular (DS) que apresentam uma magnetização instável.

Para outorgar uma explicação ao comportamento magnético manifestado macroscopicamente por este tipo de materiais, se parte da suposição de que todos os momentos magnéticos de uma nanopartícula rotam coerentemente por causa da interação de troca, de modo que o momento magnético total pode ser representado por um único vetor de momento magnético clássico ($\vec{\mu}_{Mclássico}$) [50], como ilustrado na Figura 2.3.

Neste sentido podem-se assumir os momentos magnéticos como um contínuo (Figura 2.3 a. e b.), tal que uma nanopartícula (na faixa de 1-100 nm, dependendo do material) tem um comportamento similar a um material paramagnético mas com um momento magnético muito maior, de aí que estes sistemas tenham adquirido o nome de materiais superparamagnéticos e a teoria que dá conta das suas características é conhecida como a teoria do Superparamagnetismo [53].

Dada a similaridade destes materiais com os paramagnéticos, a equação de Langevin (1.51) pode ser utilizada para descrever o seu processo de magnetização. Num nível global as nanopartículas exibem direções preferenciais segundo sua estrutura

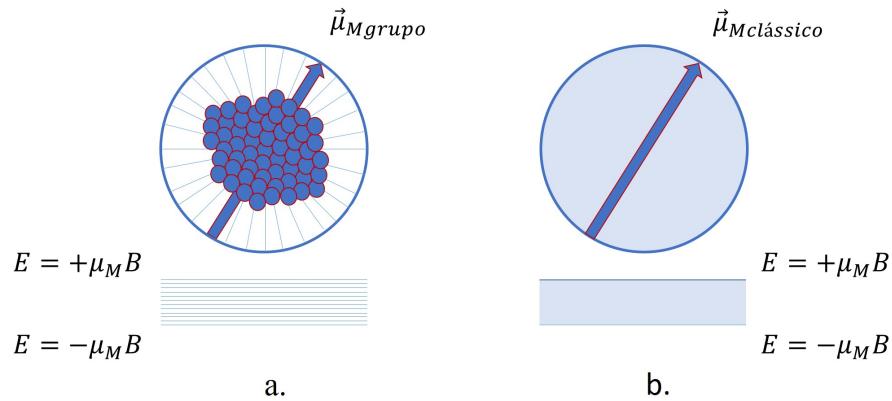


Figura 2.3: a. Os momentos em uma nanopartícula se encontram muito próximos entre eles por causa da interação de troca, formando um único momento gigante ($\vec{\mu}_{M\text{grupo}}$). b. Os estados de energia dos diferentes valores do momento magnético, quando conjugados, formam um quase-contínuo de modo que o momento total pode ser tratado como um vetor de momento clássico ($\vec{\mu}_{M\text{clássico}}$) [50].

crystalina, também conhecidas como eixos fáceis, ao longo dos quais os momentos magnéticos tendem a se alinhar. Esta característica é denominada *anisotropia magneto-cristalina* e pode ser de tipo uniaxial ou cúbica, sendo que uma anisotropia uniaxial corresponde a uma única direção de preferência.

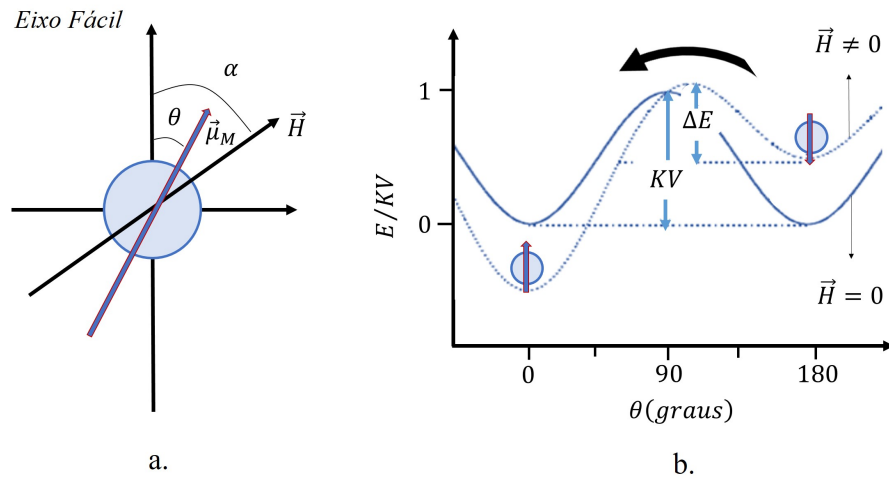


Figura 2.4: a. Representação do eixo de fácil magnetização de uma nanopartícula e a sua relação com os vetores de momento ($\vec{\mu}_M$) e de campo magnético (\vec{H}). b. Estado energético da nanopartícula em relação com o ângulo (θ), com campo magnético aplicado (linha contínua) e sem ele (linha pontilhada) [54].

A energia de uma nanopartícula magnética com anisotropia uniaxial K sob a ação de um campo magnético, é a soma da suas energias de anisotropia magneto-cristalina e de Zeeman (energia potencial de um corpo magnetizado em um campo

magnético) [54], de modos que:

$$E = \overbrace{KV \sin^2 \theta}^{\text{E. de Anisotropia}} - \underbrace{\mu_M \vec{H} \cos(\alpha - \theta)}_{\text{E. de Zeeman}} \quad (2.1)$$

com V como o volume da nanopartícula, θ o ângulo entre o eixo de fácil magnetização e a direção do momento magnético e α o ângulo entre o eixo fácil e o campo magnético, como ilustrado na Figura 2.4 a.

De acordo com o anterior na ausência de um campo magnético a nanopartícula pode ter duas posições de equilíbrio ou de mínima energia ($\theta = 0^\circ$ ou $\theta = 180^\circ$) por causa das flutuações térmicas que eventualmente lhe permitem sobrepassar a barreira energética que corresponde à energia de anisotropia magnética (KV), como ilustrado na Figura 2.4 b.

2.2.1 Mecanismos de Relaxação das Nanopartículas

O processo de relaxação (eventual disposição do momento magnético no tempo, ou tempo médio para reverter o momento magnético de um estado de equilíbrio até o outro, na presença ou ausência de um campo magnético) dos momentos magnéticos das nanopartículas obedece de um modo geral à seguinte expressão:

$$\vec{M}(t) = \vec{M}_0 \exp \frac{-t}{\tau_N} \quad (2.2)$$

onde \vec{M}_0 é a magnetização inicial e τ_N é denominado o tempo de relaxação de Néel na ausência de um campo magnético, que representa o tempo no qual a partícula inverte a sua direção de magnetização, e esta dado por:

$$\tau_N = \tau_0 \exp \frac{E}{k_B T} \quad (2.3)$$

com E dada pela equação (2.1), τ_0 representa uma quantidade que é inversamente proporcional à frequência das tentativas de salto da barreira de energia por parte do momento magnético da nanopartícula, sendo que seu valor experimental tem sido determinado na faixa de $10^{-9} - 10^{-10}$ s [54], k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

O fato de que uma nanopartícula se encontre em estado superparamagnético não depende somente de E e T , já que o tempo de medida (τ_m) ou janela de tempo

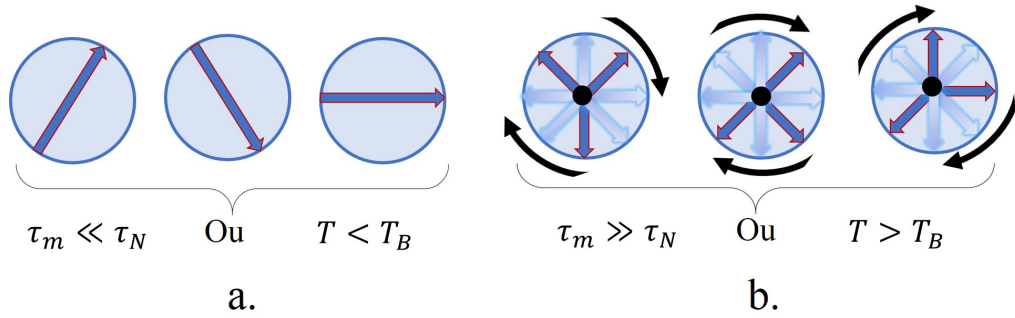


Figura 2.5: a. O tempo de medida é muito menor do que o tempo de relaxação, se observa portanto um estado definido ou bloqueado na nanopartícula e b. o tempo de medida é muito maior do que o tempo de relaxação, neste caso o estado não está definido no tempo, já que a nanopartícula flutua livremente, este é o denominado estado superparamagnético [55].

da técnica experimental empregada tem um papel preponderante.

Dependendo das características do τ_m , se podem apresentar duas situações:

- $\tau_m \ll \tau_N$. O tempo médio de saltos da nanopartícula é maior que o tempo que dura a medição, portanto é como se a nanopartícula tivesse um comportamento estável (fixo no tempo) ou um estado sempre definido. Neste caso se diz que a nanopartícula subsiste em um estado bloqueado [55], Figura 2.5 a.
- $\tau_m \gg \tau_N$. O tempo médio de inversão da nanopartícula acontece mais rápido do que o tempo no qual se efetua a medida, portanto a partícula manifesta um comportamento instável (flutua constantemente), sem um estado de magnetização definido [55]. Neste caso se diz que a nanopartícula está em um regime superparamagnético, Figura 2.5 b.

Se na equação 2.3 considerarmos $\tau_N = \tau_m$, então é possível obter uma expressão que relacione a temperatura com o tempo de relaxação, esta é chamada de temperatura de bloqueio T_B , dada por:

$$T_B = \frac{KV}{k_B \ln(\tau_m / \tau_0)} \quad (2.4)$$

O valor experimental de τ_m varia dependendo da técnica experimental, para a técnica de dispersão inelástica de nêutrons o valor é de aproximadamente $10^{-12} - 10^{-10}$ s, na espectroscopia Mössbauer vai de $10^{-10} - 10^{-7}$ s (cercana ao tempo de decaimento da transição nuclear Mössbauer), e para medidas de susceptibilidade AC resulta ainda muito maior com valores de entre 10^{-5} a 10^{-1} s [56]. O anterior

indica que dependendo da técnica experimental a partícula pode ou não manifestar um comportamento superparamagnético [54].

A importância de T_B tem a ver com que o seu valor separa o estado bloqueado do superparamagnético na nanopartícula, desta forma, como mostrado na Figura 2.5 a. o regime bloqueado acontece para $\tau_m \ll \tau_N$ ou $T < T_B$ e o superparamagnético para $\tau_m \gg \tau_N$ ou $T > T_B$.

A relaxação de tipo Néel acontece usualmente em materiais que se encontram em estado sólido, como por exemplo amostras em pó, é basicamente um mecanismo onde são os momentos magnéticos os que apresentam uma rotação ou inversão.

No entanto existe um outro mecanismo ou processo de relaxação que tem lugar quando as nanopartículas se encontram suspensas em um meio líquido que possui uma certa viscosidade, neste tipo de relaxação é a partícula em si mesma que experimenta uma rotação por causa das forças viscosas, este mecanismo recebe o nome de relaxação de tipo Brown [57].

A constante que caracteriza este tipo de movimento se denota como τ_B , e como na relaxação tipo Néel depende diretamente do volume da partícula, no entanto, a uma taxa mais lenta, segundo a seguinte equação:

$$\tau_B = \frac{3V\eta}{k_B T} \quad (2.5)$$

Onde η representa a viscosidade do líquido contendo as partículas. Num ferrofluido (nanopartículas suspensas em um líquido carreador) é comum que ambos tipos de relaxação aconteçam simultaneamente, nestes casos se define um tempo total ou efetivo (τ_{ef}) de relaxação magnética, dado por:

$$\frac{1}{\tau_{ef}} = \frac{1}{\tau_N} + \frac{1}{\tau_B} \quad (2.6)$$

Pode se ver que se $\tau_B < \tau_N$, por exemplo, para nanopartículas com um diâmetro meio superior aos 15 nm, o fator relativo à viscosidade é o que domina o processo de relaxação magnética [57].

2.3 Anisotropia nas Nanopartículas

Quando um material apresenta anisotropia quer dizer que a magnitude das propriedades físicas que o caracterizam dependem da direção na que são medidas, esta característica é mais notória nos sólidos cristalinos por causa da sua estrutura atômica regular.

Desta maneira a anisotropia magnética representa a dependência da energia interna sobre a direção da magnetização espontânea, gerando eixos definidos, de fácil e difícil magnetização no material.

Existem diferentes tipos de anisotropia e no caso das nanopartículas magnéticas as mais relevantes são a magnetocristalina, de forma e de superfície.

Anisotropia Magnetocristalina: Este tipo de anisotropia é intrínseca ao material, pois obedece a sua estrutura cristalina e a sua origem está relacionada ao forte acoplamento spin-orbita, sendo que o spin do elétron se encontra enlaçado ao estado da órbita eletrônica que por sua vez está acoplada à estrutura cristalina do material.

Existem duas formas de anisotropia magnetocristalina, que são a uniaxial e a cúbica, associadas a estruturas cristalinas de tipo hexagonal e cúbico, respectivamente. A energia de anisotropia definida para um material com anisotropia uniaxial é da forma [56]:

$$E_{uni} = K_1 V \sin^2 \theta + K_2 V \sin^4 \theta, \dots + \quad (2.7)$$

onde K_1 e K_2 são as constantes de anisotropia, V é o volume das partículas e θ é o ângulo entre o eixo fácil e a direção da magnetização. Geralmente no caso de materiais ferromagnéticos K_2 e outros termos de ordem superior são desprezados, por serem muito menores do que K_1 . Desta forma, para partículas monodomínio com anisotropia uniaxial a energia magnetocristalina vem dada por:

$$E_{uni} = KV \sin^2 \theta \quad (2.8)$$

com K como a constante de anisotropia. Já para um cristal com simetria cúbica a energia de anisotropia pode ser expressada em termos dos cossenos diretores α_1 , α_2 e α_3 da magnetização interna com respeito aos três eixos do cubo, sendo da forma

[56]:

$$E_{cub} = K_1 V (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 \quad (2.9)$$

Onde se tem definido $\alpha_1 = \sin \theta \cos \phi$, $\alpha_2 = \sin \theta \sin \phi$ e $\alpha_3 = \cos \theta$. Com θ como o ângulo polar e ϕ o azimutal.

Anisotropia de Forma: Esta anisotropia, como o indica o nome, está associada à forma do material, assim por exemplo uma nanopartícula esférica que se encontra uniformemente magnetizada não tem anisotropia de forma, já que os fatores desmagnetizantes são iguais em todas as direções, no entanto para uma amostra que não seja esférica a magnetização vai ser mais fácil no eixo mais longo que no curto, devido a que o campo de desmagnetização é menor na direção mais longa, pois os polos induzidos na superfície da amostra estão mais separados [56].

Para uma nanopartícula uniformemente magnetizada com formato elipsoidal em revolução ao redor do eixo z , este tipo de anisotropia é da forma:

$$E_{for} = \frac{1}{2} \mu_0 V M_s^2 (N_z \cos^2 \theta + N_x \sin^2 \theta) \quad (2.10)$$

onde M_s é a magnetização de saturação e N_z e $N_x = N_y$, são os fatores de desmagnetização ao longo dos eixos polar e equatorial, respectivamente, e θ é o ângulo entre o vetor de magnetização e a direção x . Tanto a equação (2.8) como a equação (2.10) podem se unificar, desta forma:

$$E_{uni} = \frac{1}{2} \mu_0 V M_s^2 (N_x - N_z) \sin^2 \theta \quad (2.11)$$

N_x e N_z dependem dos raios indicados pelos eixos polar e equatorial, sendo que $N_x - N_z$ pode assumir valores entre 0 e 1, no caso de partículas esféricas $N_x = N_z$ e portanto não há anisotropia de forma nesse caso [58]. A equação (2.11) pode se re-escrever como:

$$E_{uni} = \Delta E_B \sin^2 \theta \quad (2.12)$$

onde $\Delta E_B = KV$ é a barreira de energia da anisotropia, com $K = 1/2 \mu_0 M_s^2 (N_x - N_z)$ [56].

Anisotropia de Superfície: Este tipo de anisotropia é causada pela quebra na simetria de traslação que acontece nas fronteiras da estrutura cristalina dos sólidos, e no caso das nanopartículas implica uma redução no número de coordenação (nú-

mero de vizinhos próximos) nos átomos da superfície. Nas nanopartículas, a anisotropia superficial é geralmente a principal causante do aumento da anisotropia total do sistema [56].

Isto acontece porque com o tamanho decrescente das partículas as contribuições magnéticas na superfície chegam a ser mais significativas que no caso do material no estado *bulk*, pelo anterior, usualmente se tem que a energia de anisotropia superficial domina sobre a energia de anisotropia magnetocristalina e de forma [56]. O anterior é utilizado como argumento em alguns trabalhos [58], para explicar a diminuição da constante de anisotropia efetiva de sistemas compostos por nanopartículas por causa de uma diminuição no seu tamanho, como mostrado na Figura 2.6. Para partículas esféricas pequenas com diâmetro d , a constante de

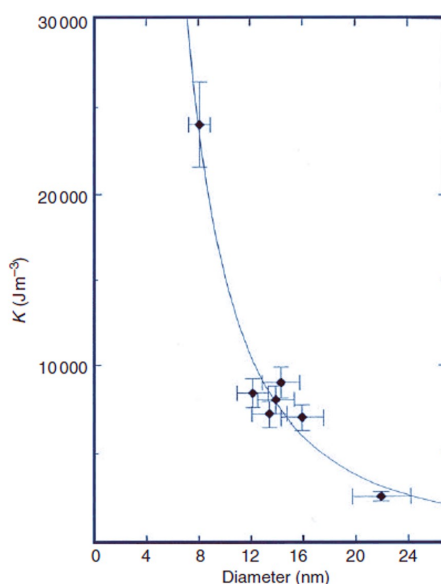


Figura 2.6: Constante de anisotropia magnética de nanopartículas de óxido de ferro ($\alpha - Fe_2O_3$) como uma função do diâmetro das partículas [58].

anisotropia magnética pode se escrever como:

$$K = K_V + \frac{S}{V} K_S = K_V + \frac{6}{d} K_S \quad (2.13)$$

Com $S = \pi d^2$ e $V = \pi d^3/6$, como a superfície e o volume de uma nanopartícula respectivamente.

Anisotropia Efetiva: Quando se trabalha com sistemas físicos compostos por nanopartículas a anisotropia magnética é um parâmetro importante na sua caracterização, já que os processos de relaxação que determinam a dinâmica e o com-

portamento magnético do sistema dependem de maneira direta desta propriedade.

Nestas situações é comum considerar em uma primeira aproximação uma anisotropia magnética efetiva de tipo uniaxial, embora não sempre seja a melhor escolha, devido a que nem sempre estes sistemas possuem uma única direção preferencial, um critério para se determinar se a anisotropia uniaxial é válida para o sistema de nanopartículas considerado é através da remanência reduzida M_R/M_S , onde M_R é a magnetização de remanência e M_S a magnetização de saturação.

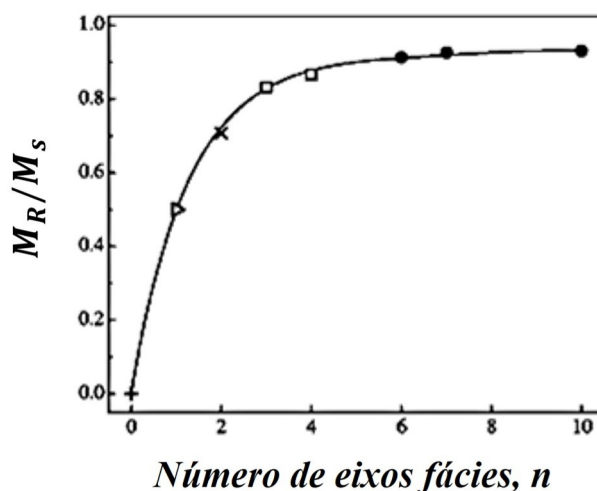


Figura 2.7: Magnetização de remanência reduzida (M_R/M_S) normalizada vs n , número de eixos fácies distribuídos espacialmente [59].

Se esta razão está na faixa de 0,2 a 0,5 se diz que o material apresenta uma anisotropia de tipo uniaxial entanto que se a faixa se encontra entre 0,5 e 0,8 o material tem uma anisotropia de tipo cúbica (Figura 2.7). No primeiro caso acontece que suprimir o campo magnético os momentos magnéticos voltam para uma direção preferencial pelo que M_R diminui, no segundo caso, ao existir mais eixos de fácil magnetização coincidentes com a direção da magnetização, um grande número de momentos magnéticos ficam alinhados na direção de aplicação do campo magnético e conseqüentemente M_R aumenta.

A remanência reduzida também é utilizada em alguns casos para inferir o tipo de estrutura de domínio magnético (MD-multidomínio, PSD-pseudodomínio e SD-domínio singular ou monodomínio) do sistema de nanopartículas considerado, como mostrado na Figura 2.8.

Finalmente, a anisotropia magnética efetiva está ponderada por uma constante

de anisotropia efetiva K_{ef} , que contem a contribuição de todas as anisotropias presentes no sistema (magnetocristalina, de forma, de superfície entre outras) [37]. Desta forma, a energia de anisotropia total ou efetiva pode ser representada como:

$$E = K_{ef} V \sin^2 \theta \quad (2.14)$$

com θ como o ângulo entre a direção de magnetização e o eixo fácil.

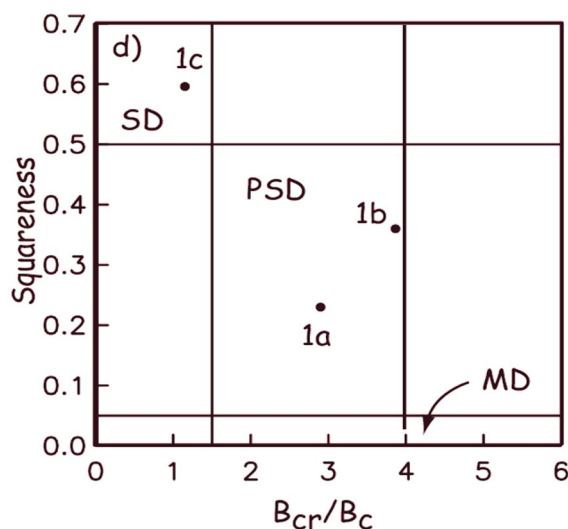


Figura 2.8: Relação entre a remanência reduzida e o tipo de domínio magnético do sistema de nanopartículas; MD-multidomínio, PSD-pseudodomínio e SD-domínio singular ou monodomínio. B_{cri}/B_c é o campo coercivo reduzido ou campo coercivo da remanência reduzida, com B_{cri} como o campo requerido para reduzir uma remanência magnética desde a saturação até o estado desmagnetizado. Este tipo de diagrama é usualmente conhecido como diagrama de Day [60].

Em síntese, a importância de se determinar um parâmetro como a constante de anisotropia efetiva se deve a que em sistemas compostos por nanopartículas todas as propriedades magnéticas estão de alguma maneira relacionadas com o tempo de relaxação dos momentos magnéticos, o qual pela sua vez está regido pela barreira de energia, que como visto depende explicitamente de K_{ef} , assim, conhecer todas as possíveis fontes de anisotropias e a sua contribuição para a barreira energética global, fornece informação relevante sobre o comportamento magnético manifestado pelo material na escala macroscópica.

2.4 Síntese de Nanopartículas

A síntese de nanopartículas é uma área de estudo muito importante que possibilita a obtenção de materiais específicos segundo as necessidades particulares

das pesquisas, entre tais necessidades e/ou requerimentos que deve proporcionar dita síntese, se encontram: controle no tamanho, distribuição de tamanho, forma, estrutura cristalina, composição, redução das impurezas, controle da agregação, estabilização das propriedades físicas, maior reprodutibilidade, maior produção em massa e menor custo de produção [61]. Os métodos de síntese de nanopartículas podem se dividir em duas categorias, a primeira é conhecida como a aproximação de esquema descendente ou de acima para abaixo (*breakdown*) e a segunda como a aproximação de esquema ascendente ou de abaixo para acima (*buildup*). A primeira categoria consiste na divisão de sólidos volumosos em pedaços cada vez menores, estes procedimentos envolvem principalmente processos de moenda ou de desgaste dos materiais e procedimentos químicos como a volatilização (transição direta da fase sólida à gasosa) de sólidos seguido pela condensação dos componentes volatilizados. A segunda categoria se foca na fabricação de nanopartículas através da condensação de átomos ou entidades moleculares em uma fase gasosa ou em uma solução. A praticidade e a consecução de melhores resultados por meio desta segunda categoria a tem feito mais popular no processo de síntese de nanopartículas. Para esta pesquisa foram empregadas 4 amostras de ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$) em pó, cujas rotas de síntese foram elaboradas pela professora Dra. Emília Celma de Oliveira Lima da Universidade Federal de Goiás UFG (Instituto de Química IQ) e sintetizadas pela sua orientanda Taynara Rodrigues Covas através do método de co-precipitação química. Estas amostras foram inicialmente estudadas no trabalho de doutorado do Dr. Clever Reis Stein [37]. A co-precipitação química consiste basicamente na precipitação de um sal de Fe^{3+} e um sal de metal com valência 2^+ , que pode ser Cd^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} entre outras, em meio alcalino aquoso, utilizando diferentes bases, como por exemplo $NaOH$ (hidróxido de sódio) [37]. Entre as vantagens fornecidas por este método de síntese se encontram: homogeneidade na distribuição de tamanho das nanopartículas, relativamente baixa sensibilidade à temperatura, obtenção de um tamanho muito pequeno e uniforme das nanopartículas com baixa aglomeração e baixo custo de produção. Maiores informações sobre o processo de síntese das amostras utilizadas neste trabalho, podem ser encontradas na referência [37].

2.4.1 Não Homogeneidade nos Sistemas de Nanopartículas

A pesar dos contínuos esforços nos processos de síntese de nanopartículas para gerar amostras homogêneas e monodispersas é usual que estes sistemas apresentem sempre uma distribuição no seu tamanho assim como um fator de dispersão associado a essa distribuição, nesse sentido, a determinação destes parâmetros se converte em uma necessidade que faz parte da caracterização estrutural das amostras estudadas [37].

Para este propósito existem diferentes técnicas experimentais assim como modelos matemáticos que tentam ajustar-se as características da distribuição obtida por meio dos dados coletados.

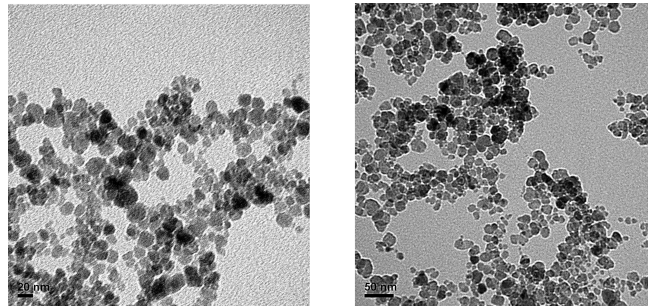


Figura 2.9: Micrografias de nanopartículas de ferrita dopadas com ítrio, obtidas com um microscópio eletrônico de transmissão, nelas se pode observar certo grau de aglomeração nas nanopartículas, assim como a não homogeneidade nos seus tamanhos.

Dentre estes recursos matemáticos se encontra a função de distribuição log-normal [54], a qual, permite ajustar os histogramas de distribuição de tamanhos de nanopartículas, adquiridos por técnicas de caracterização estrutural como a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

Como a distribuição log-normal é aquela na que o logaritmo da variável está distribuído normalmente (tende a uma função de distribuição normal), é possível obter a função de densidade de probabilidade desta distribuição a partir de uma distribuição normal. Para isso vamos supor uma variável aleatória x dada por:

$$x = e^u \quad (2.15)$$

sobre a qual será feita a seguinte transformação:

$$u = \ln x \quad (2.16)$$

Por outro lado, temos que a função de densidade de probabilidade bem dada por:

$$f(\tau) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{u-u_0}{\sigma}\right)^2\right] \quad (2.17)$$

Onde u_0 corresponde à média, assim $u_0 = u_m$. Na transformação de qualquer distribuição estatística se segue a seguinte condição: $f(x)dx = f(u)du$.

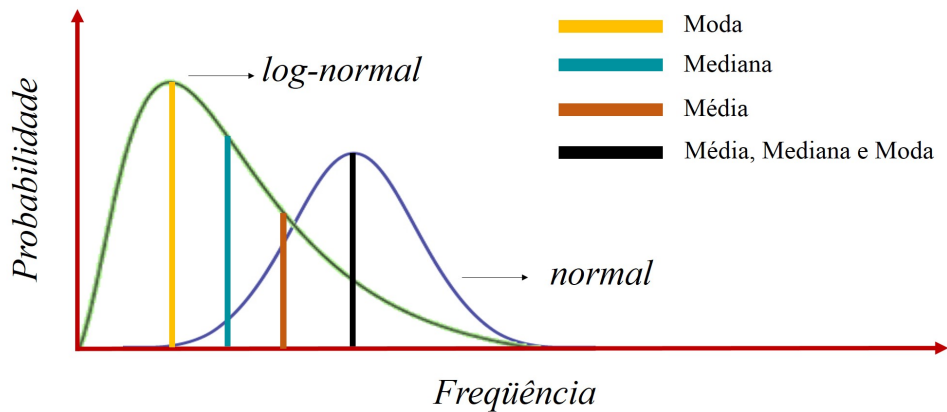


Figura 2.10: Representação esquemática das funções de distribuição normal (linha azul) e log-normal (linha verde). O formato de estas distribuições é diferente, a distribuição normal tem forma de sino simétrico, e nela, a média, a mediana e a moda coincidem, entanto que a distribuição log-normal tem forma de sino assimétrico com corrimto à direita, ja que sempre assume valores positivos, nesta distribuição a moda, a mediana e a média não são iguais.

Pelo tanto

$$f(x) = f(u) \frac{du}{dx} \quad (2.18)$$

Com a transformação da equação (2.16) se tem que:

$$\frac{du}{dx} = \frac{1}{x} \quad (2.19)$$

Substituindo as igualdades (2.17), e (2.19) na equação (2.18), é possível obter a distribuição log-normal, a qual esta dada por:

$$f(t) = \frac{1}{\sigma t\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln x - \ln x_m}{\sigma}\right)^2\right] \quad (2.20)$$

Com σ como o desvio padrão e x_m a média.

Na Figura 2.10 se faz uma representação esquemática das funções de distribuição normal e log-normal.

2.4.2 Modelo de Superposição de Momentos

Para a determinação de K_{ef} foi escolhido o Modelo de Superposição de Momentos (MSM). O MSM está principalmente vinculado com medidas de relaxação magnética ou magnetorelaxometria em sistemas de nanopartículas não interagentes que exibem propriedades superparamagnéticas com uma constante de anisotropia de tipo uniaxial e efetiva, neste tipo de medidas os momentos magnéticos de uma amostra de material nanoparticulado bem seja em pó ou em estado líquido se alinham na direção dum campo magnético que se mantém constante no tempo.

A amostra é sometida a este processo de magnetização por um certo período de tempo, depois do qual o campo é suprimido abruptamente, e o decaimento do momento magnético total do material é medido.

Para a realização destas medidas se requiere de sensores de campo magnético de alta sensibilidade, sendo que entre os mais utilizados se encontram os magnetômetros de tipo SQUID e de comporta de fluxo.

Este tipo de medidas tem despertado o interesse de muitos pesquisadores ja que proveem informação sobre os tempos de relaxação ou em outras palavras da dinâmica da magnetização de nanopartículas magnéticas suspensas em meios carreadores ou em meios que permitem sua imobilização como os pós nanométricos, permitindo portanto a determinação de algumas propriedades magnéticas como a M_S ou a K_{ef} .

O MSM desconsidera a interação dipolar magnética entre as nanopartículas e tem em consideração para o caso de nanopartículas imobilizadas um tempo de relaxação de Néel com e sem campo magnético.

Para partículas monodispersas ou sim distribuição de tamanhos a curva de magnetização está dada pela função de Langevin (equação 1.51), agora bem, considerando um sistema não ideal conformado por nanopartículas de diferente tamanho, o momento magnético de equilíbrio (μ_{eq}) do sistema está dado por [62]:

$$\mu_{eq}(H) = \int_0^{\infty} \mu f(\mu) L(\mu, H, T) d\mu \quad (2.21)$$

Com μ o momento magnético de uma nanopartícula, $f(\mu)$ a função de distribuição e $L(\mu, H, T)$ a função de Langevin. Lembrando que $\mu = M_s V$, onde M_s é a magnetização de saturação, V o volume do núcleo da nanopartícula e assumindo que M_s é igual para todas as nanopartículas, a equação (2.21), pode se escrever como:

$$\mu_{eq}(H) = M_s \int_0^\infty V f(V) L(V, H, T) dV \quad (2.22)$$

Evolução Temporal da Magnetização duma Amostra: Quando um conjunto de nanopartículas (amostra) é exposto a um campo magnético, durante um tempo t_{mag} adquire um momento magnético de magnetização ($\vec{\mu}_M$) dado por [62]:

$$\vec{\mu}_M(\vec{H}_{mag}, t_{mag}) = \vec{\mu}_{eq}(\vec{H}_{mag}) [1 - \exp(-t_{mag}/\tau_{NH})] \quad (2.23)$$

Onde τ_{NH} representa o tempo de relaxação de Néel que experimentam as nanopartículas em um campo magnético. Quando o campo magnético é desligado em um tempo posterior t , o momento magnético de desmagnetização ($\vec{\mu}_{DM}$) decai, segundo a seguinte expressão [62]:

$$\vec{\mu}_{DM}(t) = \vec{\mu}_M(\vec{H}_{mag}, t_{mag}) \exp(-t/\tau_N) \quad (2.24)$$

Aqui τ_N representa o tempo de relaxação de Néel das nanopartículas na ausência de campo magnético. Tendo presente as equações (2.22), (2.23) e (2.24), o momento magnético resultante do sistema de nanopartículas em um tempo t vem dado por [62]:

$$\begin{aligned} \mu(t, t_{mag}, H_{mag}) = M_s \int_0^\infty f(V, \mu_V, \sigma_V) V L(V, H_{mag}) \\ \times \overbrace{\left\{ 1 - \exp \left[- \frac{t_{mag}}{\tau_{NH}(K, V, H_{mag})} \right] \right\}}^{\text{Relaxação com Campo}} \\ \times \underbrace{\exp \left[- \frac{t}{\tau_N(K, V)} \right]}_{\text{Relaxação sem Campo}} dV \end{aligned} \quad (2.25)$$

Na Figura 2.11 se esquematiza o processo da medida de relaxação com e sem campo magnético. Em a. se esquematizam as características do campo magnético

aplicado à amostra, sendo zero de 0 a t_0 , constante de t_0 a t_{mag} e zero novamente de t_{mag} a t , em b. se mostra o processo de magnetização da amostra como sendo zero na ausência de campo magnético, aumentando progressivamente de t_0 a t_{mag} e decaindo paulatinamente de t_{mag} a t .

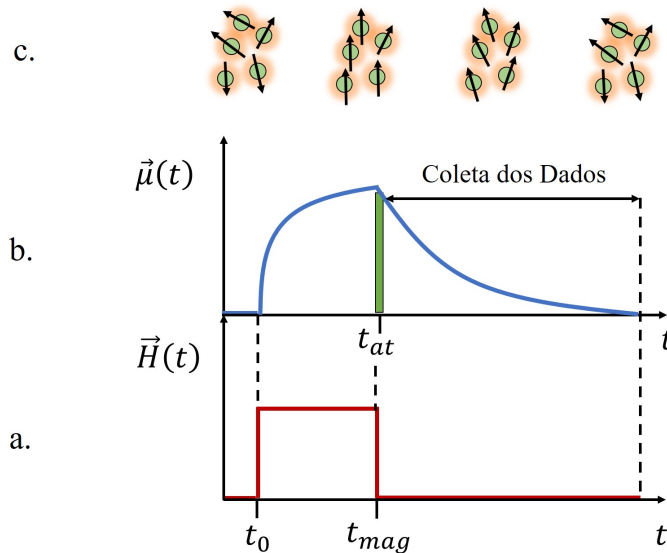
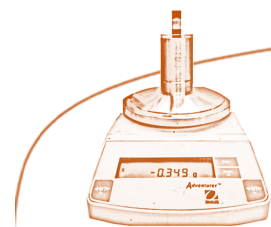


Figura 2.11: a. características do campo magnético aplicado à amostra, b. processo de magnetização da amostra, aumentando progressivamente na presença do campo e decaindo paulatinamente na sua ausência e c. processo de relaxação dos momentos magnéticos em cada estágio da medida.

Finalmente, em c. se ilustra o processo de relaxação dos momentos magnéticos em cada estágio da medida, em ausência de campo magnético os momentos magnéticos se distribuem aleatoriamente, na presença de um campo magnético os momentos magnéticos tendem a se alinhar na sua direção até um certo valor crítico que pode ou não corresponder à magnetização de saturação do material, finalmente, quando o campo magnético é suprimido os momentos magnéticos voltam progressivamente a uma disposição randômica. O t_{at} em b. corresponde a um tempo de atraso ou tempo morto na medida, onde por causa das limitações na eletrônica dos magnetômetros não é possível coletar informação sobre o processo de relaxação da amostra sem campo magnético.

Materiais e Métodos



"A linguagem da experiência tem mais autoridade do que qualquer raciocínio: fatos podem destruir o nosso raciocínio, o contrário não."

Alessandro Volta

O conhecimento e posterior aplicação das diversas técnicas experimentais na caracterização (magnética, elétrica etc.) dos materiais na escala macrométrica e particularmente na escala nanométrica, leva à consolidação na compreensão dos fenômenos que eles manifestam e portanto das suas propriedades físicas, permitindo estabelecer correspondências entre estas e os modelos teóricos empregados, o que propicia um maior entendimento sobre os seus limites de validade e o que precisa ser levado em conta nos processos experimentais para obter melhores resultados. A seguir serão apresentadas as características da estrutura cristalina das amostras em estudo assim como as diferentes técnicas experimentais empregadas nesta pesquisa, alusivas a sua caracterização magnética.

3.1 Estrutura Cristalina das Amostras de Estudo

Como mencionado no capítulo anterior as amostras escolhidas para a determinação de K_{ef} foram nanopartículas de ferrita de cobalto. Com o nome de ferritas se designam alguns materiais cerâmicos compostos de óxido de ferro (Fe_2O_3) e combinados quimicamente com um ou mais elementos metálicos adicionais, que segundo a sua disposição na rede cristalina lhe conferem algumas propriedades elétricas (isolantes elétricos) e magnéticas especiais (moderada magnetização de saturação, constante de anisotropia elevada, entre outras).

As ferritas são classificadas cristalograficamente em quatro grupos: espinélio, perovskita, granada e magnetoplumbita e de acordo com a sua estrutura cristalina

podem ser de tipo hexagonal ou cúbico [45], estas últimas tem uma estrutura de tipo espinélio, nome que recebe devido à semelhança na sua estrutura cristalina com o mineral espinélio ($MgAl_2O_4$) [45]. Uma ferrita espinélio pode ser descrita como uma disposição cristalina cúbica de fase centrada (FCC) e de empacotamento compacto de íons de oxigênio (ânions) que se encontram muito próximos entre si, sendo que os espaços entre eles são ocupados por íons metálicos (cátions).

Tais espaços podem ser de dois tipos, o primeiro é conhecido como sítio tetraédrico ou sítio *A* (Figura 3.1 b.), devido a que se encontra no centro de um tetraedro cujas quinas estão ocupadas por íons de oxigênio, o outro é o sítio octaédrico ou sítio *B* (Figura 3.1 c.), já que os íons de oxigênio ao seu redor ocupam as quinas de um octaedro [45]. Há 96 possíveis posições para os íons (Me^{2+} , Fe^{3+} e O) na célula unitária, distribuídas entre os sítios octaédricos e tetraédricos. 16 posições tetraédricas (sítios *A*) e 48 octaédricas (sítios *B*) são ocupadas pelos cátions divalentes ou trivalentes [57], sendo que 32 posições entre os sítios *A* e *B* são ocupadas pelos íons de O . Desta forma, os sítios *A* e *B* apresentam marcadas diferenças em relação a sua simetria.

A estrutura geral das ferritas espinélio pode-se escrever como $(Me^{2+})[Fe^{3+}]O_4$. Onde Me^{2+} representa íons metálicos tais como: Fe^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Mg^{2+} . Aqui Fe^{3+} e Me^{2+} , são os cátions trivalentes e divalentes, respectivamente.

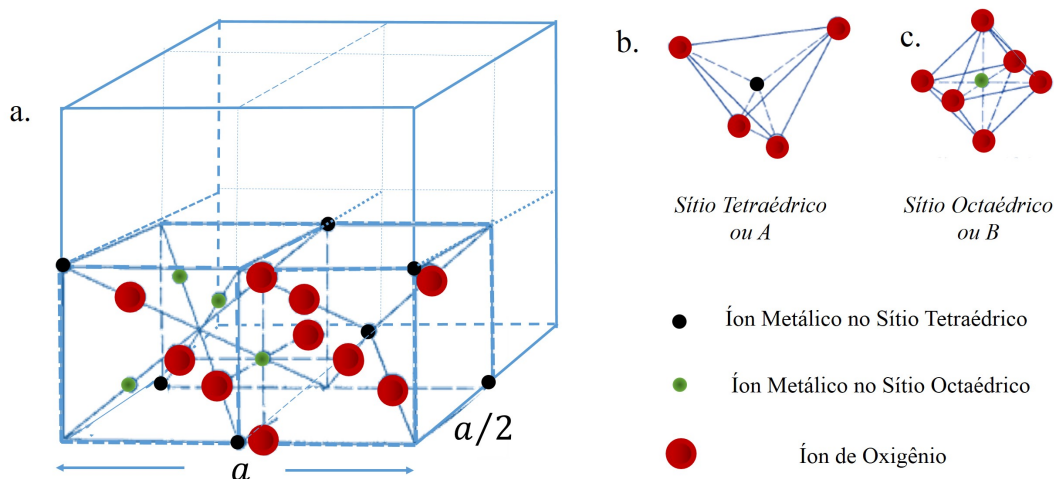


Figura 3.1: Esquema da estrutura cristalina de uma ferrita espinélio. Em a. se mostra a célula unitária dividida em oito cubos, para melhorar a visualização somente se mostra a estrutura de dois cubos na parte frontal inferior. O cubo da direita tem um sítio tetraédrico e o cubo da esquerda tem quatro sítios octaédricos, sendo que o mais visível se encontra no meio dos dois cubos, em b. e c. estão representados os sítios *A* e *B*, respectivamente [45].

Na Figura 3.1 se representa uma célula unitária da ferrita espinélio, de constante

de rede a , com a finalidade de se observar melhor as características da célula unitária esta tem sido dividida em oito cubos menores de lado $a/2$, 4 cubos tem sítios tetraédricos e os 4 restantes sítios octaédricos.

Nesta representação esquemática se apresenta simplesmente a estrutura de dois cubos (parte inferior da Figura 3.1 a.), no da direita se encontra um sítio tetraédrico, outros sítios deste tipo estão em algumas, mas não em todas as quinas da célula unitária. Quatro sítios octaédricos existem no cubo esquerdo, um no meio dos dois cubos, tendo por sua vez átomos de oxigênio que fazem parte de cubos adjacentes detrás e abaixo [45]. As estruturas nas que o cátion divalente está no sítio A e o cátion trivalente no sítio B são denominadas de espinélio normais tendo a forma convencional mostrada anteriormente $((Me^{2+})[Fe_{2+}^{3+}]O_4)$. Existem outro tipo de estruturas nas que os íons divalentes estão nos sítios B e os trivalentes estão igualmente divididos entre os sítios A e B , estas recebem o nome de espinélio invertidas da forma $(Fe^{3+})[Me^{2+}Fe^{3+}]O_4$ [57].

Os íons divalentes e trivalentes normalmente ocupam os sítios B aleatoriamente, ou seja, estão desordenados, desta forma as estruturas normais e inversas são casos extremos, fato que tem sido demonstrado por diferentes técnicas experimentais de caracterização morfológica, como os raios X e a difração de nêutrons, as quais mostram que geralmente se apresentam estruturas intermediárias ou mistas [45], daí que a fórmula da ferrita espinélio fica melhor especificada como $(Me_{1-x}^{2+}Fe_x^{3+})[Me_x^{2+}Fe_{2-x}^{3+}]O_4$, onde a variável x é o grau de inversão, que representa a proporção de Fe^{3+} ocupando os sítios tetraédricos. Quando $x = 0$, obtemos a estrutura espinélio normal $((Me^{2+})[Fe_{2+}^{3+}]O_4)$ e quando $x = 1$, obtemos a estrutura espinélio inversa $((Fe^{3+})[Me^{2+}Fe^{3+}]O_4)$ [57].

Deste o ponto de vista magnético, as ferritas espinélio como a $(Fe^{3+})[Me^{2+}Fe^{3+}]O_4$, exibem um comportamento ferrimagnético, ou seja, que tem um momento magnético total em ausência de campo magnético. Estas propriedades como visto no capítulo 1 foram objeto de estudo de Louis Néel, quem postulou que os momentos magnéticos das ferritas são a soma dos momentos das sub-redes (sítios A e B) individuais, sendo assim, os momentos magnéticos dos cátions nos sítios A e B se alinham paralelamente um respeito dos outros, por causa da interação de troca, no entanto entre os sítios A e B a disposição é antiparalela, e como há dois vezes mais sítios B do que sítios A , há um momento total ou não nulo de spins que produzem o ordenamento ferrimagnético do cristal.

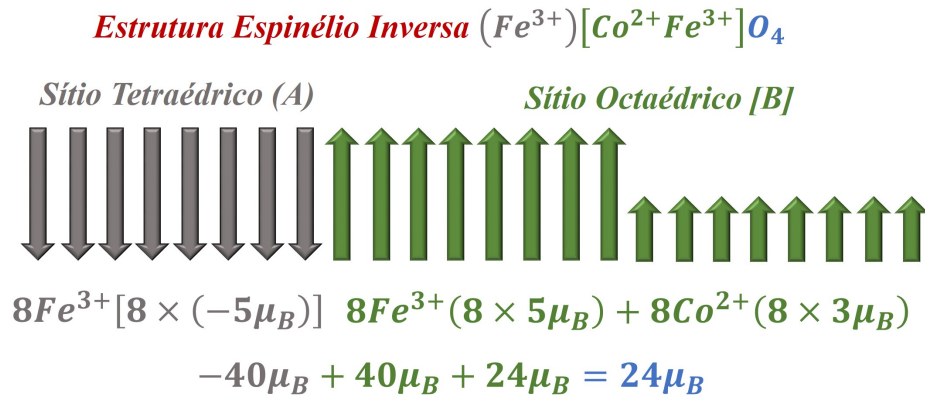


Figura 3.2: Esquema da configuração dos momentos magnéticos na $CoFe_2O_4$, como visto é o desequilíbrio dos íons divalentes e trivalentes que lhe confere o comportamento ferrimagnético. Aqui por cada elétron desemparelhado é computado um magnetón de Bohr [37].

Dentre as ferritas, existe um crescente interesse na ferrita de cobalto, a qual possui uma estrutura espinélio parcialmente invertida com fórmula $(Fe^{3+})[Co^{2+}Fe^{3+}]O_4$, dito interesse radica nas suas particulares propriedades tanto químicas quanto físicas como por exemplo a sua estabilidade química, facilidade no seu processo de síntese, alta constante de anisotropia ($2,65-5,10 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$), moderada magnetização de saturação (80 emu/g), alta coercividade ($4,3 \text{ kOe}$), alta temperatura de Curie ($500 \text{ }^\circ\text{C}$), alta magnetostricção (-225×10^{-6}) [63] entre outras, sendo portanto considerado um material magneticamente duro, com alto potencial para aplicações tecnológicas como separação magnética, transporte de fármacos, dispositivos de micro-ondas, dispositivos de armazenamento de informação, bio-sensores [63] etc.

A configuração dos momentos magnéticos na ferrita de cobalto, que lhe conferem seu comportamento ferrimagnético, se esboça no diagrama da Figura 3.2. Como resultado do anterior é possível deduzir que a eleição do cátion metálico no processo de síntese do material e a distribuição dos íons entre os sítios A e B, pode fornecer em alguns casos, um ajuste do sistema magnético desejado.

3.2 Técnicas de Caraterização Magnética

Atualmente existem diversas técnicas experimentais para a medida da magnetização, e em termos gerais das propriedades magnéticas associadas aos materiais. Estes métodos podem ser classificados em dois categorias:

1. Métodos de Força: Consistem na medida da força que atua sobre um material que é magnetizado em um campo magnético não uniforme.

2. Métodos de Indução: Neste tipo de métodos se mede a voltagem produzida em uma bobina de detecção por indução eletromagnética, causada por uma mudança na posição ou no estado magnético do material magnetizado.

Assim, as diferentes técnicas experimentais para a determinação das propriedades magnéticas dos materiais, se podem dividir em essas duas categorias. No primeiro caso se tem por exemplo o Pêndulo de Torção e as Balanças Magnéticas e no segundo caso se encontram métodos como a Ressonância Ferromagnética (RFM), o Espalhamento Luz Brillouin (BLS), a Susceptibilidade AC e as Curvas de Magnetização, sendo que estas últimas requerem geralmente o uso de magnetômetros de alta sensibilidade e se constituem no procedimento maiormente utilizado na determinação de parâmetros como K_{ef} .

A pesar das grandes vantagens em termos de sensibilidade e precisão que oferecem equipamentos como os magnetômetros na determinação de diversos parâmetros magnéticos, estes equipamentos não sempre estão presentes nos laboratórios de caracterização magnética de amostras, por causa do seu alto custo tanto de fabricação (~ 1 milhão USD\$), quanto de manutenção (uso de Helio como refrigerante, elemento escasso e portanto de alto preço).

Não obstante, como uma alternativa a esse problema se encontram as balanças magnéticas, as quais se constituem em técnicas experimentais simples, de baixo custo (~ 2 mil USD\$) e muito versáteis, em termos da facilidade de modificação da sua estrutura em função de medidas específicas. Pelo anterior, esta pesquisa propõe o uso de uma balança magnética como uma técnica experimental para a determinação de K_{ef} em sistemas compostos por nanopartículas. A seguir, se apresentam as características gerais deste tipo de equipamentos assim como o protótipo particular utilizado neste trabalho.

3.2.1 Balanças Magnéticas

As balanças magnéticas ou balanças de susceptibilidade são catalogadas como métodos de força, o seu funcionamento se baseia no fato de que um material independentemente do seu comportamento magnético na presença de um campo magnético se comporta como um ímã, experimentando uma força de atração ou repulsão com respeito ao campo.

A direção da magnetização da amostra é fornecida pela balança, se o material

tem comportamento paramagnético ou ferromagnético haverá uma força de atração e a balança registrará uma massa aparente negativa, no entanto, se o material é diamagnético haverá uma força de repulsão e a balança registrará uma massa aparente positiva.

3.2.2 Histórico do Uso de Balanças na Caraterização Magnética de Materiais

O uso de balanças como um método alternativo no cálculo de propriedades magnéticas não é recente, encontrando-se unicamente pequenas diferenças nos protótipos experimentais utilizados, as quais obedecem aos interesses da medição e em particular à grandeza a ser determinada.

Entre os principais tipos de balanças magnéticas se encontram a Balança de Gouy e a Balança de Faraday. Estas aproveitam o fato de que quando um corpo é colocado na região de um campo magnético não uniforme, experimenta uma força sobre seus polos, que será maior ou menor dependendo da intensidade do campo magnético nesses pontos.

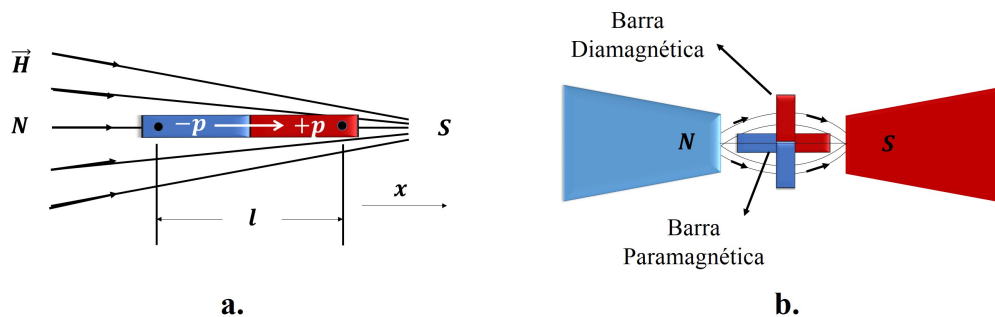


Figura 3.3: a. Barra magnetizada em um campo magnético não uniforme e b. orientações de uma barra de material paramagnético e diamagnético, com relação ao campo magnético gerado entre as peças polares de um eletroímã [45].

Considerando um ímã com formato de barra, paralelo à direção x , e supondo que a intensidade do campo magnético é maior no seu polo norte que no sul (Figura 3.3 a.), a força magnética que age sobre ele é dada por [45]:

$$\begin{aligned}
 F_x &= -pH + P \left(H + l \frac{dH}{dx} \right) \\
 &= \frac{\chi_M V}{2} \frac{dH^2}{dx}
 \end{aligned}
 \tag{3.1}$$

onde $pl = \mu_M = MV$ e $M = \chi_M H$, com χ_M como a susceptibilidade magnética do corpo e V o seu volume. Desta forma se χ_M é positivo (material paramagnético ou ferromagnético) o corpo tenderá a se deslocar para a direita, e se χ_M for negativo (material diamagnético) o corpo se deslocará no sentido oposto. De qualquer forma a orientação da barra vai depender da forma do campo magnético.

Num campo uniforme uma barra de material diamagnético ou paramagnético se alinhará com o campo, por outro lado, se o campo tem uma simetria axial, com as suas linhas de campo côncavas ao seu eixo principal, a barra de material paramagnético ficará paralela com a direção do campo, e a diamagnética se posicionará em ângulo reto com ele (Figura 3.3 b.). Para originar um campo com estas características é possível utilizar eletroímãs empregando peças polares cônicas ou planas.

Considerando as componentes do campo magnético em todo o espaço: H_x, H_y, H_z , se tem que $H^2 = H_x^2 + H_y^2 + H_z^2$, e a força sobre a barra na direção x será [45]:

$$\begin{aligned} F_x &= \frac{\chi_M V}{2} \left(\frac{\partial H_x^2}{\partial x} + \frac{\partial H_y^2}{\partial y} + \frac{\partial H_z^2}{\partial z} \right) \\ &= \chi_M V \left(H_x \frac{\partial H_x}{\partial x} + H_y \frac{\partial H_y}{\partial y} + H_z \frac{\partial H_z}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad (3.2)$$

Tendo em conta a susceptibilidade magnética do meio (χ_{M0}) a anterior equação fica como:

$$F_x = (\chi_M - \chi_{M0}) V \left(H_x \frac{\partial H_x}{\partial x} + H_y \frac{\partial H_y}{\partial y} + H_z \frac{\partial H_z}{\partial z} \right) \quad (3.3)$$

A Balança de Gouy: Na balança de Gouy a amostra é cuidadosamente depositada e lacrada em um tubo de vidro longo e estreito e colocada nas proximidades de um campo magnético não uniforme gerado pelos polos magnéticos de um eletroímã, com peças polares planas.

A parte inferior da amostra fica na região onde o campo é constante e mais intenso, e a parte superior no espaço onde a ação do campo pode ser considerada como sendo zero [27, 45] (Figura 3.4).

Neste caso a força sobre um pequeno comprimento dx do tubo de volume dV e

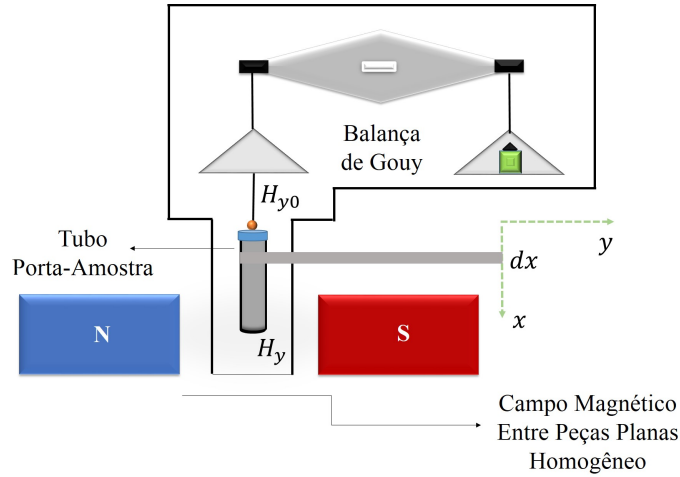


Figura 3.4: Esquema simplificado de uma balança de Gouy, como visto a geometria do eletroímã permite que o campo magnético não seja uniforme, mas, constante em todo o espaço pois não varia no tempo.

de área de seção transversal a , é [27, 45]:

$$\begin{aligned} dF_x &= \frac{(\chi_M - \chi_{M0})}{2} dV \frac{dH_y^2}{dx} \\ &= \frac{(\chi_M - \chi_{M0})}{2} a dx \frac{dH_y^2}{dx} \end{aligned} \quad (3.4)$$

onde $dV = a dx$. Integrando sobre toda a amostra de H_{y0} a H_y , se tem finalmente que:

$$F_x = \frac{(\chi_M - \chi_{M0})}{2} a H_y^2 \quad (3.5)$$

aqui H_{y0} tem sido desconsiderado, pois o valor do campo nesse ponto é muito menor em comparação com o valor de campo em H_y

A Balança de Faraday: Neste caso a amostra é colocada em uma região onde o gradiente de campo magnético é constante, sendo produzido com a ajuda de peças polares irregulares.

Para realizar a medida se emprega pouca quantidade de amostra, a qual se suspende de um fio longo de material não magnético e em um porta amostra adequado muito pequeno. O campo magnético é maior na direção y e na parte onde está localizada a amostra, pelo tanto, H_x e H_z , assim como seus gradientes em x são muito pequenos, conseqüentemente se tem que [27, 45]:

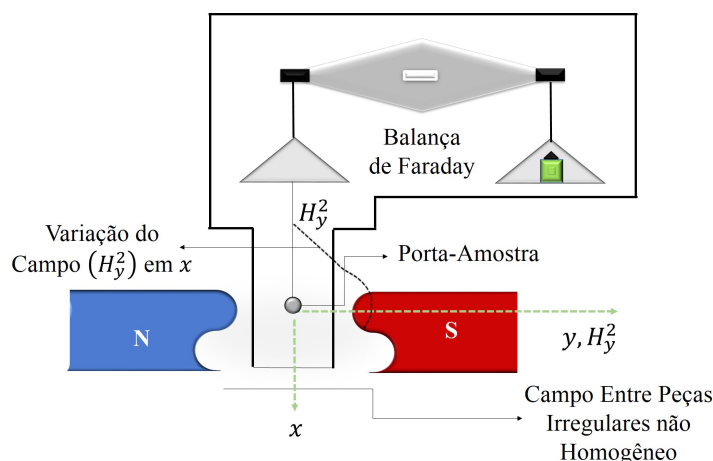


Figura 3.5: Esquema simplificado da balança de Faraday, neste caso o campo magnético não é homogêneo.

$$\frac{H_y^2}{dx} = 2H_y \frac{dH_y}{dx} \quad (3.6)$$

Pelo anterior, a equação (3.3) se reduz a:

$$F_x = (\chi_M - \chi_{M0}) V H_y \frac{dH_y}{dx} \quad (3.7)$$

Tanto na Balança de Gouy como na de Faraday a força é medida ao suspender a amostra de um dos braços da balança ($F_x = mg$). Esta força é registrada na balança por meio da variação da massa aparente do material suspenso.

3.2.3 Balança Magnética de Davis

As características gerais da balança utilizada nesta pesquisa estão relacionadas com o modelo da balança proposta por Davis no ano de 1992 [31], a qual por sua vez é uma modificação da balança com a que Rankine demonstrou o comportamento paramagnético e diamagnético de substâncias imersas em campos magnéticos de baixa intensidade [29].

O método de Davis consiste basicamente em medir a susceptibilidade de materiais diamagnéticos e paramagnéticos com a ajuda de um ímã permanente cilíndrico, o qual é adaptado em uma balança mecânica analítica, um esquema deste protótipo experimental é apresentado na Figura 3.6. Este método, como todos os métodos de força, está baseado no fato de que a medida de massa registrada pela balança quando um determinado material é colocado perto do campo gerado pelo

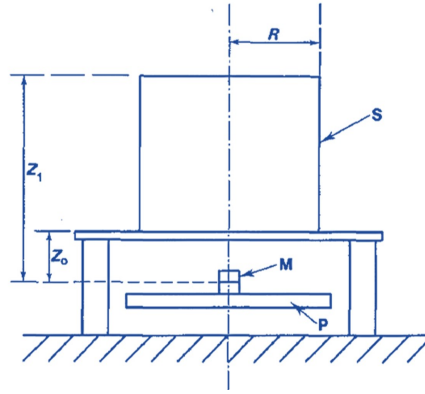


Figura 3.6: Esquema da balança de Davis, S representa a amostra, M o ímã, P o prato da balança, z_1 a distância do centro do ímã à parte superior da amostra, z_0 a distância do centro do ímã à parte inferior da amostra e R o raio do recipiente que contém a amostra [31].

ímã, é proporcional à força magnética experimentada pela amostra, o que permite, depois de alguns procedimentos matemáticos, obter uma expressão que leva ao cálculo da susceptibilidade magnética do material considerado.

Força Magnética Entre o Ímã e a Amostra: A força magnética entre dois dipolos magnéticos se define como:

$$\vec{F} = \nabla (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{B}_2) \quad (3.8)$$

Onde $\vec{\mu}_1$ corresponde ao dipolo magnético 1 e \vec{B}_2 corresponde ao campo magnético gerado pelo dipolo 2, o qual em um ponto P do espaço tem a seguinte forma:

$$\vec{B}_2 = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} [3(\vec{\mu}_2 \cdot \hat{r})\hat{r} - \vec{\mu}_2] \quad (3.9)$$

com μ_0 como a permeabilidade magnética do vácuo e \hat{r} o vetor unitário ao longo da direção do \vec{r} que vai desde o centro do dipolo ao ponto P . Se $\vec{\mu}_2$ e \vec{r} estão ao longo da direção z , então $\vec{\mu}_2 \cdot \hat{r} = \mu_2 = \mu_z$, desta forma a equação (3.9) ($\vec{B}_2 = B_z$) se reduz a:

$$B_z = \frac{\mu_0 \mu_z}{2\pi z^3} \quad (3.10)$$

No caso da balança para determinar a força de interação entre o ímã e a amostra se faz uma aproximação de dipolo, além de aplicar o método das imagens proposto por Davis [31] com o intuito de determinar o momento magnético induzido pelo ímã na amostra, para utilizar este método se poder fazer duas aproximações a primeira consiste em considerar a amostra como sendo um plano infinito, a segunda consiste em considerar a amostra como um meio finito (porta-amostra cilíndrico),

de qualquer forma o sistema fica como sendo composto pelo dipolo original (ímã) com um momento dipolar magnético $\vec{\mu}_i$ e um dipolo equivalente (amostra) com um momento dipolar magnético $\vec{\mu}_e$, como esquematizado na Figura 3.7.

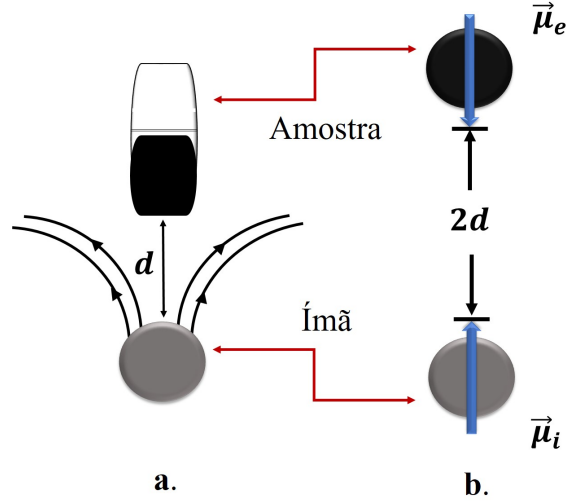


Figura 3.7: a. Representação esquemática do ímã interagindo com a amostra, entre eles existe uma pequena distância denotada como d e b. representação esquemática da aproximação de dipolo e aplicação do método das imagens, com $\vec{\mu}_e$ como o momento magnético do dipolo equivalente (amostra) e $\vec{\mu}_i$ o momento magnético do ímã, agora a distância é o dobro da original ($2d$), medida desde o dipolo original até o dipolo imagem.

Assim, substituindo a equação (3.10) na equação (3.8), e considerando a variação do campo somente na direção z , se tem para a situação considerada que:

$$F_z = \mu_e \left[\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\mu_0 \mu_i}{2\pi z^3} \right) \right] \quad (3.11)$$

que quando avaliada em $z = 2d$ se transforma em:

$$F_z = \mu_e \mu_i \frac{3\mu_0}{32\pi d^4} \quad (3.12)$$

No caso não ideal, em que a amostra é considerada como um meio finito (porta amostra cilíndrico) em interação com um dipolo magnético (ímã esférico), a força que descreve a interação magnética foi deduzida por Davis [31] e vem dada por:

$$F = \mu_e \mu_i \frac{3\mu_0}{32\pi} \left[\frac{1}{z_0^4} - \frac{1}{z_1^4} - \frac{z_0^2 + R^{2/3}}{(z_0^2 + R^2)^3} \right] \quad (3.13)$$

onde z_0 é a distância do centro do ímã à face inferior do cilindro, z_1 a distância do centro do ímã à parte superior da amostra e R é o raio do cilindro, segundo o

esquema da Figura 3.6. No caso de uma amostra semi-infinita, ou seja, para $R^4 \gg z_0^4/3$ e $z_1^4 \gg z_0^4$, a equação (3.13) se reduz à equação (3.12).

3.2.4 Protótipo da Balança Utilizada

O equipamento utilizado na medição da variação da massa em função do tempo foi uma balança analítica Ohaus Adventurer modelo AR3130, com uma capacidade máxima de 310 g e uma resolução de $0,0010 \text{ g} \pm 0,0002 \text{ g}$.

Este protótipo apresenta algumas pequenas variações do que foi desenvolvido por Davis, como por exemplo o uso de um ímã esférico e não cilíndrico, com o intuito de que a aproximação de dipolo corresponda melhor à geometria do ímã, o tipo de balança analítica é um pouco diferente como mostrado na Figura 3.8 (esquerda - balança utilizada, direita - balança de Davis), se tem um suporte que permite suspender o tubo com as amostras de forma que fique suficientemente perto do ímã, mas sem estar em contato com o prato da balança e, além disso, na técnica proposta se conta com um sistema de coleta de dados automático.



Figura 3.8: Na esquerda balança analítica sem modificar utilizada nesta pesquisa e na direita balança analítica sem modificar utilizada por Davis, na determinação da susceptibilidade magnética de materiais diamagnéticos e paramagnéticos. Na balança de Davis o prato está suspenso da parte superior, enquanto que na balança utilizada nesta pesquisa o prato repousa sobre a parte inferior do equipamento.

Na tabela 3.1 estão relacionados os diferentes elementos que compõem o protótipo utilizado, assim como as suas características gerais. Nesta balança o ímã é disposto de tal forma que é alinhado com o eixo da balança, o suporte do porta amostras é móvel e não há contato entre ele e o prato da balança, nem com o ímã e o seu suporte, além disso permite gerar uma pequena separação entre a parte superior do ímã e a parte inferior do tubo porta amostra.

3.2. TÉCNICAS DE CARATERIZAÇÃO MAGNÉTICA

Tabela 3.1: Descrição de cada parte da balança.

Parte	Descrição	Parte	Descrição
	Vista frontal da balança magnética, marca: Ohaus, modelo: AR3130 e precisão: $\pm 0,001g$.		Vista interna da balança magnética, aqui se pode observar o suporte interno do ímã e a sua base.
	Suporte externo da amostra, o tubo cilíndrico no qual foram depositadas as amostras é feito de polipropileno e é desenhado pela Quantum Design.		Vista superior do suporte externo da amostra.
	Vista superior do suporte do ímã e do ímã		Vista lateral do suporte do ímã e do ímã.

Uma fotografia externa e interna da montagem experimental é mostrada na Figura 3.9.



Figura 3.9: Na esquerda se mostra a aparência externa da balança empregada e na direita a sua estrutura interna.

Todos as peças do sistema são não magnéticos (manifestação de propriedades magnéticas desprezível), alumínio no caso do suporte externo do porta-amostra e do suporte interno do ímã e polímero ou acrílico no caso dos suportes circulares da amostra e do ímã, com a finalidade de que não interfiram na medida. Antes de fazer qualquer medição a balança é zerada, sem amostra.

3.2.5 Procedimento Experimental com a Balança Magnética

O procedimento experimental com a balança consta basicamente de 3 passos: 1) preparação da amostra, 2) coleta e sistematização dos dados e 3) análise dos da-

dos obtidos.

1. **Preparação da Amostra:** A amostra (em pó ou líquida) é embalada em tubos de polipropileno cilíndricos, logo é submetida a um banho de ultra som à temperatura ambiente (no caso de amostras líquidas), posteriormente a balança é zerada (tendo o ímã sobre ela) e a amostra é colocada no suporte, imediatamente o sistema começa a coleta e sistematização dos dados registrados pela balança, os quais são salvados automaticamente e por fim quando acaba a medição, a amostra é retirada e se substitui por uma nova, repetindo o processo novamente.

2. **Coleta e Sistematização dos Dados:** Para a sistematização dos dados se conta com um software, o qual foi desenvolvido pelo professor Dr. Paulo Eduardo Narciso de Sousa junto com o professor Dr. Kalil Skeff Neto, da Universidade de Brasília (UnB). O ambiente de manipulação deste software se mostra na Figura 3.10.

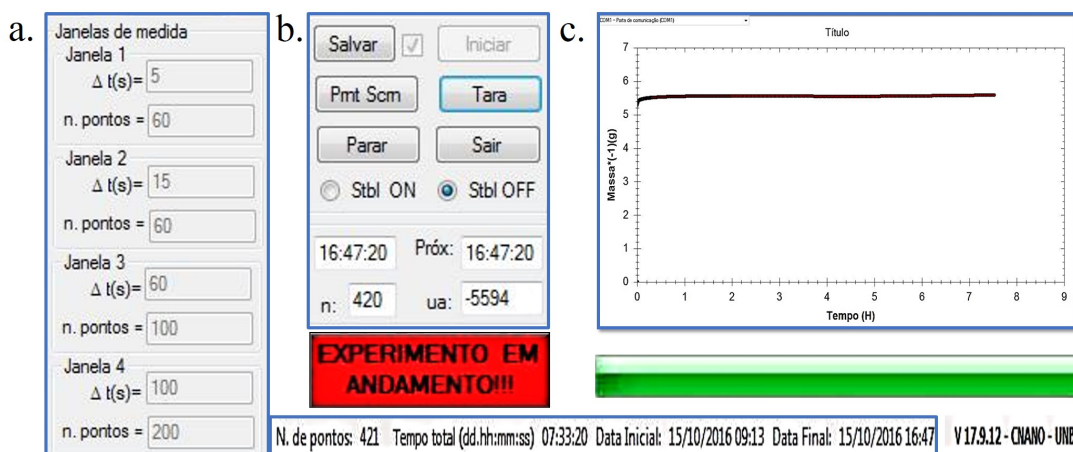


Figura 3.10: a. Janelas que controlam o número de pontos a serem coletados e o intervalo de tempo entre a coleta de um dado e o seguinte, b. opções para salvar a medida, parar a medida ou sair do entorno da medição e c. gráfico gerado pela medição (massa em gramas em função do tempo em horas).

A vantagem do software é que permite o controle de todas as funções da balança através de um computador, salvando automaticamente os dados e gerando um gráfico com a variação da massa no tempo (Figura 2.9 b).

Neste sentido o software permite coletar uma grande quantidade de dados mais eficientemente do que implicaria fazer a medida manualmente.

3. **Análise dos Dados Obtidos** A parte final no processo de experimentação com a balança implica a análise dos dados coletados, esta foi feita a partir do modelo de Superposição de Momentos (MSM) estudado no capítulo 2, a escolha deste modelo

obedece ao fato da sua correspondência com o tipo de medida efetuado com a balança, assim como com o sistema físico em estudo, focado na utilização de material nanoparticulado.

3.3 Modificação do MSM Para as Medidas na Balança Magnética

Como no caso da balança é possível fazer unicamente a medida de relaxação dos momentos magnéticos das amostras na presença dum campo magnético constante, a parte do MSM que corresponde a este processo e que será posteriormente utilizada para a determinação de K_{ef} , vem dada pela equação (2.25) suprimindo o último fator exponencial, ou seja:

$$\begin{aligned} \mu(t, t_{mag}, H_{mag}) = M_S \int_0^\infty f(V, \mu_V, \sigma_V) VL(V, H_{mag}) \\ \times \left\{ 1 - \exp \left[- \frac{t_{mag}}{\tau_{NH}(K, V, H_{mag})} \right] \right\} dV \end{aligned} \quad (3.14)$$

O tipo de gráfico obtido com esta equação está esquematizado na Figura 3.11. A equação (3.14) mostra a variação dos momentos magnéticos em função do tempo, portanto este modelo precisa ser modificado para se ajustar ao tipo de medidas obtidas na balança magnética de variação da massa em função do tempo, e desta forma poder determinar a constante de anisotropia pelo método proposto.

Para isto foi empregado o modelo de força magnética, que aplicado à balança vem descrito pela equação (3.13).

A vantagem dessa expressão é que permite relacionar diretamente o momento magnético da amostra ($\vec{\mu}_e$) com a variação de massa aparente (m). Reescrevendo a equação (3.13) fazendo a substituição de $F = mg$, com g como a aceleração da gravidade, e deixando a massa explicitamente, tem se que:

$$m = \mu_e \overbrace{\frac{3}{32} \frac{\mu_0 \mu_i}{\pi g} \left\{ \frac{1}{z_0^4} - \frac{1}{z_1^4} - \frac{z_0^2 + R^{2/3}}{(z_0^2 + R^2)^3} \right\}}^A \quad (3.15)$$

onde z_0 é a distância do centro do ímã até a parte inferior da amostra (igual para todas as amostras), z_1 é a distância desde o centro do ímã até a parte superior da

3.3. MODIFICAÇÃO DO MSM PARA AS MEDIDAS NA BALANÇA MAGNÉTICA

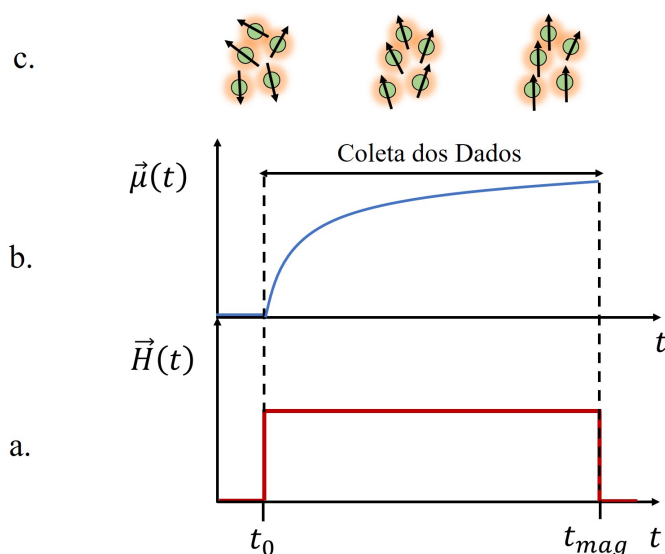
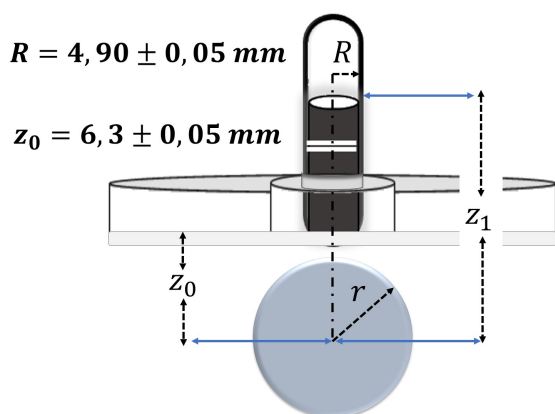


Figura 3.11: Nesta figura se representa o processo de magnetização (de t_0 a t_{mag}) da amostra (b.), como uma função do tempo para um campo magnético (a.) e uma temperatura constantes. Em c. se ilustra o processo de relaxação dos momentos magnéticos durante a medida, experimentando uma disposição randômica na ausência de campo magnético e um crescente alinhamento na direção do campo magnético quando este é aplicado.

amostra e R é o raio do porta amostras, estes dados estão consignados na tabela 3.2 para cada amostra.

Tabela 3.2: Na esquerda: esquema geral das distâncias consideradas no modelo de força magnética para a medida na balança. Na direita: valor associado de z_1 para cada amostra.

Amostra	$z_1 (\pm 0,05) \text{ mm}$
AM100	11,60
AM120	11,20
AM150	8,70
AM200	9,30



Logo, multiplicando a equação (3.14) pelo fator A especificado na expressão (3.14), se obtêm um modelo que representa a variação da massa como uma função

do tempo, o qual está dado pela seguinte expressão:

$$m(t, t_{mag}, H_{mag}) = AM_S \int_0^\infty f(V, \mu_V, \sigma_V) VL(V, H_{mag}) \times \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{t_{mag}}{\tau_{NH}(K, V, H_{mag})} \right] \right\} dV \quad (3.16)$$

Nesta pesquisa a função de distribuição empregada foi uma log-normal modificada da forma:

$$f(d) = \frac{\exp(2\sigma^2)}{d_m \sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left[\frac{-\ln^2(d/d_m)}{2\sigma^2} \right] \quad (3.17)$$

Onde o fator $\exp(2\sigma^2)$ corresponde à constante de normalização da função de distribuição. Esta função log-normal modificada foi utilizada nesta pesquisa já que com ela foram determinados os parâmetros estruturais apresentados na tese de doutorado do Dr. Reis [37], empregados também neste trabalho.

Para a função de Langevin se empregou a equação (1.51) e para o tempo de relaxação das nanopartículas em presença do campo magnético foi utilizada a seguinte expressão [62]:

$$\frac{1}{\tau_{NH}} = \frac{1}{t_0} (1 - h^2) \left[(1 - h) e^{-\beta(r)(1-h)^2} + (1 + h) e^{-\beta(r)(1+h)^2} \right] \quad (3.18)$$

com $h = H_{mag}/H_K$, sendo $H_K = 2K/\mu_0 M_s$ o campo de anisotropia, e β um fator que representa a energia de anisotropia de acordo com $\beta = E/K_B T = KV/K_B T$, e portanto dependente do tamanho das nanopartículas.

A equação (3.18) foi deduzida por Brawm [58, 64], e está associada a sistemas de nanopartículas com anisotropia uniaxial ($H_{mag}/H_K \leq 1$).

Lembrando a expressão para a energia de uma nanopartícula com este tipo de anisotropia na presença de um campo magnético (equação 2.1, seção 2.2), e considerando a sua normalização da seguinte forma [58]:

$$\tilde{u} \equiv \frac{E}{\mu_0 M_s V H_A} = \frac{1}{2} \sin^2 \theta - \frac{H}{H_A} \cos(\alpha - \theta) \quad (3.19)$$

Se observa que quando o campo magnético é aplicado na direção do eixo de fácil magnetização ($\alpha=0^\circ$) existem dois mínimos de energia ($\theta = 0^\circ$ e $\theta = 180^\circ$) para

$h < 1$, que definem o estado magnético da nanopartícula, portanto, dependendo do campo magnético aplicado (H) esses mínimos serão diferentes (Figura 3.12) e o tempo de relaxação associado pode ser descrito em termos de dois tempos de relaxação [58] ($\tau_{\pm NH}$):

$$\tau_{\pm NH} = t_0(1 - h^2)^{-1}(1 \pm h)^{-1} \exp \left[\frac{KV}{k_B T}(1 \pm h^2) \right] \quad (3.20)$$

onde τ_+ e τ_- , são os tempos de relaxação associados aos processos de relaxação com estado inicial no primeiro e segundo mínimo de energia, respectivamente.

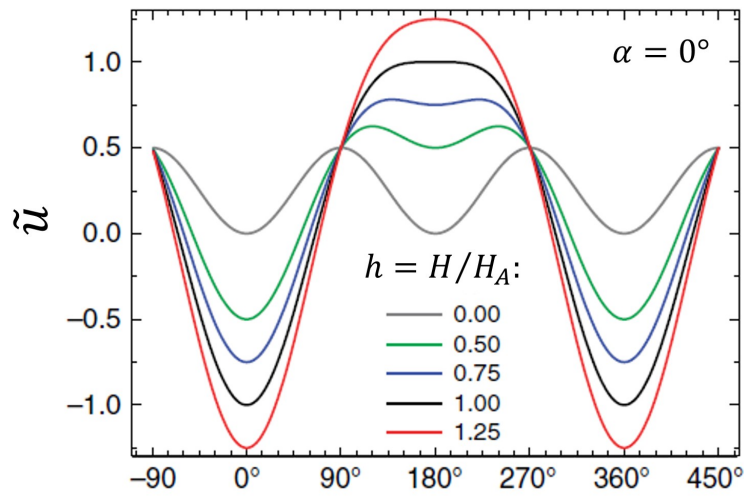


Figura 3.12: Densidade de energia magnética de uma nanopartícula em função do ângulo entre o vetor de magnetização e o eixo fácil (θ). Para diferentes valores de campo magnético aplicado (H) paralelamente ao eixo fácil ($\alpha = 0^\circ$), a energia que define o estado da magnetização também é diferente [58].

Segundo o apresentado, para utilizar o MSM é preciso conhecer previamente alguns parâmetros relativos tanto ao caráter estrutural (associado à função de distribuição) quanto ao caráter magnético (associado à função de Langevin e ao tempo de relaxação de Néel com campo) das amostras em estudo.

Dentre os parâmetros estruturais a serem determinados para as amostras escolhidas neste trabalho, se encontram o diâmetro médio (D_m) e o fator de dispersão (σ), e dentre os parâmetros magnéticos se encontram a M_{sv} e a K_{ef} , sendo que este último foi escolhido para ser determinado por meio do ajuste com o MSM. Os parâmetros morfológicos e a determinação da M_{sv} serão apresentados no seguinte capítulo.

3.4 O Magnetômetro de Tipo SQUID

Posto que o objetivo geral desta pesquisa consiste em validar a técnica da balança magnética como um método para se obter a K_{ef} , os resultados obtidos por meio dela precisam ser comparados com alguma outra técnica convencional e o suficientemente fiável, dentre essas técnicas se encontram os magnetômetros.

Estes, como seu nome o indica, são dispositivos experimentais que medem a magnetização de um material, seu funcionamento os classifica como métodos de indução e na atualidade existe uma grande variedade de eles, como por exemplo: magnetômetros de comporta de fluxo, magnetômetros de magneto resistividade e de efeito Hall, magnetômetros magneto-óticos, magnetômetros de bombeamento óptico e magnetômetros de SQUID, sendo que estes últimos são reconhecidos como os mais sensíveis detectores de fluxo magnético [65].

Pela disponibilidade do equipamento na UnB e por suas notórias vantagens o SQUID foi a técnica empregada nesta pesquisa para validar as medidas feitas na balança. Assim, todas as medidas apresentadas neste trabalho em relação ao SQUID, foram realizadas no Laboratório de Caracterização Magnética, do Núcleo de Física Aplicada do Instituto de Física da UnB, com um magnetômetro MPMS3 (*Magnetic Property Measurement System*, ver imagem na Figura 3.13) da empresa Quantum Design Inc.

O equipamento utilizado oferece a sensibilidade de um sensor de SQUID com a versatilidade de um magnetômetro de amostra vibrante (VSM-*Vibrating Sample Magnetometer*), já que no MPMS3 a amostra oscila dentro do campo magnético como se estiver em um VSM, permitindo obter medidas mais rápidas que no SQUID convencional, mas com a mesma sensibilidade, a qual pode ser de até 10^{-8} emu.

O magnetômetro de SQUID (ou *Superconductor Quantum Interference Device*, pelas suas siglas em inglês), recebe seu nome pelo sensor de fluxo magnético (chamado de sensor SQUID) que tem no seu equipamento. Este tipo de magnetômetro pode se definir como um transdutor, que transforma fluxo magnético em tensão, empregando para isso o método de indução, ou seja, mede a voltagem induzida pela variação do fluxo magnético gerado por uma amostra de um material dado, em um sistema de bobinas receptoras [66, 67].

O sensor SQUID serve para medir o momento magnético de amostras em di-

ferentes condições experimentais de temperatura, campo magnético, frequência, tempo entre outros, o que conseqüentemente permite obter informação sobre grandezas importantes na caracterização de materiais magnéticos, como são a magnetização, a susceptibilidade magnética, a temperatura de bloqueio, o campo coercitivo, entre muitas outras.

Seu surgimento e funcionamento está baseado em aspectos importantes de alguns materiais quando resfriados a uma dada temperatura crítica, entre eles: a supercondutividade (perda da resistência elétrica abaixo de uma certa temperatura crítica), o efeito Meissner (desaparição total do fluxo de campo magnético no interior de um material supercondutor), o efeito Josephson (aparência de uma corrente elétrica por efeito de tunelamento de um par de elétrons, entre dois supercondutores separados) e a quantização do fluxo magnético através de uma espira supercondutora.

3.4.1 Funcionamento do SQUID

O SQUID está composto de um anel supercondutor fechado ao longo do qual circula uma corrente elétrica, dependendo do tipo de SQUID o anel pode ter uma ou duas uniões de Josephson, que permitem detectar campos magnéticos muito pequenos, no primeiro caso o SQUID se chama rf no segundo caso dc. As uniões servem como um padrão primário de calibração de uma voltagem cujo origem está na quantização do fluxo magnético no interior do anel supercondutor. Portanto é possível calcular campos da ordem de $10^{-15} T$, sobre valores absolutos de campos magnéticos de $7 T$ [66, 67].

O SQUID convencional possui além do anterior um motor de passo que faz que a amostra de estudo se movimente ao longo de um eixo vertical em uma bobina, o qual excita o campo magnético alterno que é produzido por uma bobina primária (bobina de excitação) alimentada por uma corrente alterna, a indução da voltagem produzida é captada por uma bobina secundária (bobina de captação) a qual está acoplada com o sensor SQUID ao qual é transmitida a sinal, finalmente uma outra bobina registra a sinal de raio-frequência de saída do sensor e a transmite em um amplificador de frequência para transforma-la em uma voltagem analógica, ajustada de maneira estritamente proporcional à corrente circulante na bobina de entrada do SQUID [66].

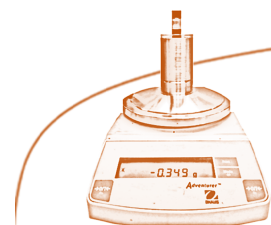


Figura 3.13: Fotografia do SQUID utilizado nesta pesquisa, modelo MPMS®3, desenhado pela Quantum Design.

A magnetização de uma amostra dada se mede normalmente fazendo um movimento repetitivo da amostra ao longo de certa distância e posteriormente lendo a voltagem de saída do sensor SQUID. Se a voltagem do SQUID apresenta um número suficiente de dados pontuais, então a voltagem pode ser representada graficamente como sendo uma função da posição da amostra [67]. O fluxo magnético que é detectado pelo SQUID pode ser devido a um momento magnético permanente ou à magnetização induzida na amostra que se encontra dentro do anel de corrente.

Finalmente para o modelo matemático no qual se baseia a medida da K_{ef} , é importante conhecer o diâmetro médio e o fator de dispersão das nanopartículas que compõem as amostras empregadas, já que estes parâmetros condicionam seu comportamento. Geralmente para estes propósitos utilizam-se técnicas convencionais tais como Espalhamento de Nêutrons, Difração de Raios-X e a Microscopia Eletrônica de Transmissão, sendo essas duas últimas as técnicas empregadas para a caracterização estrutural das amostras deste trabalho, a qual foi completamente feita pelo Dr. Cleber Reis Stein, e esta consignada na sua tese de doutorado [37].

Resultados e Análises



"Fatos isolados e experimentos não tem nenhum valor em si mesmos, não importa quão grande seja o seu número, somente se tornam valiosos desde o ponto de vista teórico ou prático, quando eles fazem-nos conhecer as leis de uma série de fenômenos recorrentes uniformemente..."

Hermann von Helmholtz

A validação de uma técnica experimental para quantificar uma grandeza física, exige a comparação dos resultados obtidos por meio da mesma com aqueles obtidos por uma técnica bem estabelecida. Portanto, serão apresentados neste capítulo os resultados de massa em função do tempo (m vs t) fornecidos pela balança analítica e a sua comparação com os resultados de magnetização em função do tempo (M vs t) obtidos por meio de um magnetômetro de tipo SQUID, usado como técnica de referência. Esta comparação se faz com o intuito de mostrar a equivalência entre os dois procedimentos experimentais, já que neles, independentemente da variável (massa ou magnetização) que dá conta da interação campo magnético-amostra, subjaze o mesmo fenômeno físico, a saber, um processo de magnetização em função do tempo em um campo externo DC em temperatura constante, a diferença consiste em que a amostra na balança permanece estática sob a ação de um campo magnético e no SQUID fica sob vibração.

4.1 Protocolo de Validação da Técnica Proposta

Para a validação da balança magnética como uma técnica para se determinar a constante de anisotropia magnética efetiva em sistemas compostos por nanopartículas, foi seguido um protocolo que consta dos seguintes pontos:

- *Foram escolhidas as amostras de estudo e obtida informação relevante sobre a sua caracterização estrutural e magnética, requerida pelo MSM.*

- *Foram feitas três medidas sucessivas na balança magnética sobre uma mesma amostra, baixo as mesmas condições físicas de temperatura, campo magnético aplicado e intervalo de tempo de exposição ao campo, para testar se o seu comportamento magnético era reversível ou não.*
- *Se realizaram medidas de M vs t análogas às de m vs t na técnica de referência (SQUID), para determinar se existia ou não uma equivalência entre este tipo de medidas.*
- *Foi feita uma comparação entre as medidas de m vs t com as medidas de M vs t , para corroborar a hipótese de equivalência entre as duas medidas.*
- *Se utilizou o software Mapple para determinar K_{ef} por ajuste, por meio do MSM e das curvas experimentais obtidas com a técnica de referencia e a técnica proposta.*
- *Os resultados de K_{ef} obtidos por ajuste através das duas técnicas experimentais foram comparados entre si e com os resultados reportados na literatura para o mesmo tipo de material em estudo (nanopartículas de $CoFe_2O_4$).*

4.2 Amostras de Estudo e Caraterização Estrutural e Magnética

De acordo com o exposto nos capítulos 2 e 3, as amostras escolhidas para este trabalho foram 4 ferritas de cobalto em pó, a estequiometria destas amostras é a mesma e só se diferenciam na temperatura do tratamento pós-síntese ao que foram submetidas. Estas amostras foram nomeadas AM100, AM120, AM150 e AM200, o prefixo AM significa "Amostra" e os números 100, 120, 150 e 200 fazem referência à temperatura (°C) do tratamento pós-síntese ao que foram submetidas.

Como sinalado no capítulo 3, o MSM precisa do conhecimento prévio de alguns parâmetros estruturais (diâmetro médio- D_m - e fator de dispersão em tamanho- σ) e magnéticos (como a magnetização de saturação volumétrica- M_{sv}) do material em estudo, para ser utilizados na determinação de grandezas específicas como a K_{ef} .

Um dos motivos para escolher as 4 amostras de $CoFe_2O_4$ estudadas nesta pesquisa está relacionado com o fato de que sobre elas já tinha sido feita uma cara-

terização estrutural, além disso, na literatura se encontra muita informação sobre as propriedades estruturais e magnéticas deste tipo de material na escala nanométrica, o que facilita as análises dos resultados obtidos. Desta forma, a tabela 4.1 apresenta os resultados da caracterização estrutural por meio de medidas de MET e de difração de raios X obtidos no trabalho de doutorado do Dr. Clever Reis Stein [37].

Tabela 4.1: Parâmetros estruturais de diâmetro médio (D_m) e fator de dispersão em tamanho (σ) obtidos por MET e de diâmetro do cristalito (D_c) e densidade obtidos por difração de raios X. O erro na medida da densidade não foi reportado na fonte [37].

Amostra	D_m (nm)	σ	D_c (nm)	Densidade (kg/m^3)
AM100	$12,6 \pm 0,2$	$0,16 \pm 0,04$	$12,2 \pm 0,5$	5979
AM120	$13,6 \pm 0,2$	$0,11 \pm 0,02$	$12,9 \pm 0,6$	5970
AM150	$15,1 \pm 0,2$	$0,12 \pm 0,03$	$13,4 \pm 0,4$	5965
AM200	$17,6 \pm 0,1$	$0,13 \pm 0,02$	$14,4 \pm 0,2$	5961

Na tabela 4.1 se observa que os diâmetros obtidos por meio da técnica de difração de raios X (diâmetro do cristalito D_c) são menores em comparação aos obtidos pela técnica de MET (diâmetro médio D_m).

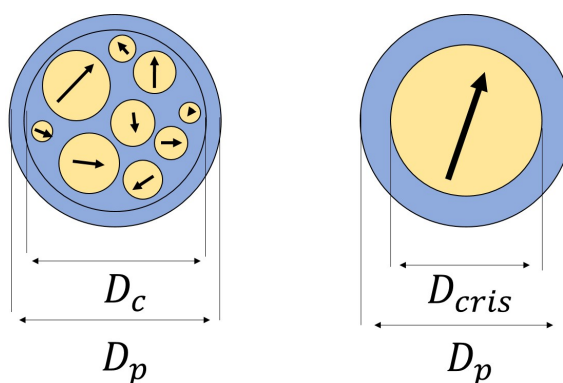


Figura 4.1: Representação esquemática de partículas magnéticas com muitos caroços (esquerda) e com um caroço magnético (direita). Dependendo do tipo de nanopartícula se podem distinguir diferentes tipos de diâmetros, como o diâmetro do caroço D_c , o diâmetro do cristalito D_{cris} que corresponde unicamente ao núcleo magnético e o diâmetro da partícula D_p que considera o recobrimento ou camada amorfa.

Esse comportamento não é inesperado, considerando a presença da camada amorfa na superfície das nanopartículas [37], que é visível na MET, mas não nas medidas de difração. Na Figura 4.1 se esquematizam os diferentes diâmetros que podem se apresentar em uma nanopartícula. Na determinação da magnetização volumétrica se empregaram os dados de magnetização de saturação mássica obtidos por meio de medidas de M vs H (Figuras 4.3) em temperatura ambiente, com

valores de campo entre -70kOe e 70kOe, junto com o valor da densidade de raios X, apresentada na tabela 4.1.

Uma outra motivação na escolha destas amostras, se relaciona com o fato de que para o tamanho das nanopartículas que as constituem comumente se manifesta um comportamento de tipo superparamagnético como indicado na Figura 4.2 [69], que permitiria garantir a reversibilidade no seu processo de magnetização, o qual é um requisito para se utilizar o MSM.

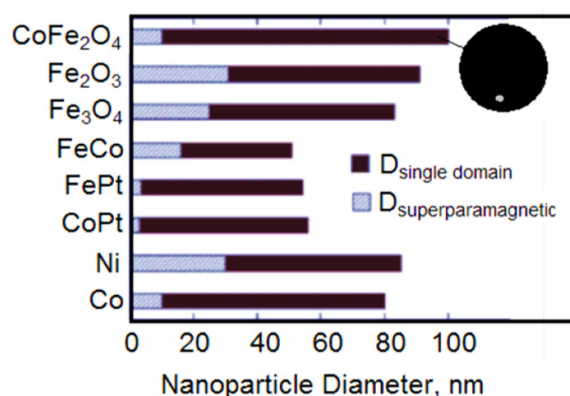


Figura 4.2: Nanopartículas de diferentes composições e relação entre os seus diâmetros e os seus comportamentos superparamagnético e de monodomínio [69]. Para as amostras utilizadas nesta pesquisa ($CoFe_2O_4$), a faixa dos seus diâmetros médios (tabela 4.1) sugere um comportamento superparamagnético.

Contudo, os resultados apresentados nos gráficos de M vs H , indicam que todas as amostras apresentam histerese na temperatura ambiente, evidenciando dessa maneira um comportamento ferromagnético e portanto magneticamente não reversível a altos campos, o que significa que a temperatura utilizada não foi suficiente para vencer o ordenamento magnético presente nas amostras, por causa do grande número de nanopartículas que se encontram em um regime bloqueado, possivelmente como consequência de uma aglomeração das nanopartículas. Isto em princípio parece ser um problema, posto que o MSM como notado no capítulo 2, se aplica a nanopartículas desmagnetizadas ou com propriedades superparamagnéticas, ou seja, com magnetização reversível, sem embargo o MSM ainda pode ser utilizado para a caracterização das amostras utilizadas aqui, sendo que o argumento desta afirmação será discutido na seguinte seção.

Na tabela 4.2, são apresentadas as informações relevantes sobre alguns parâmetros magnéticos de interesse extraídos das curvas de M vs H . Como o MSM considera materiais com anisotropia uniaxial efetiva, é possível determinar se este tipo

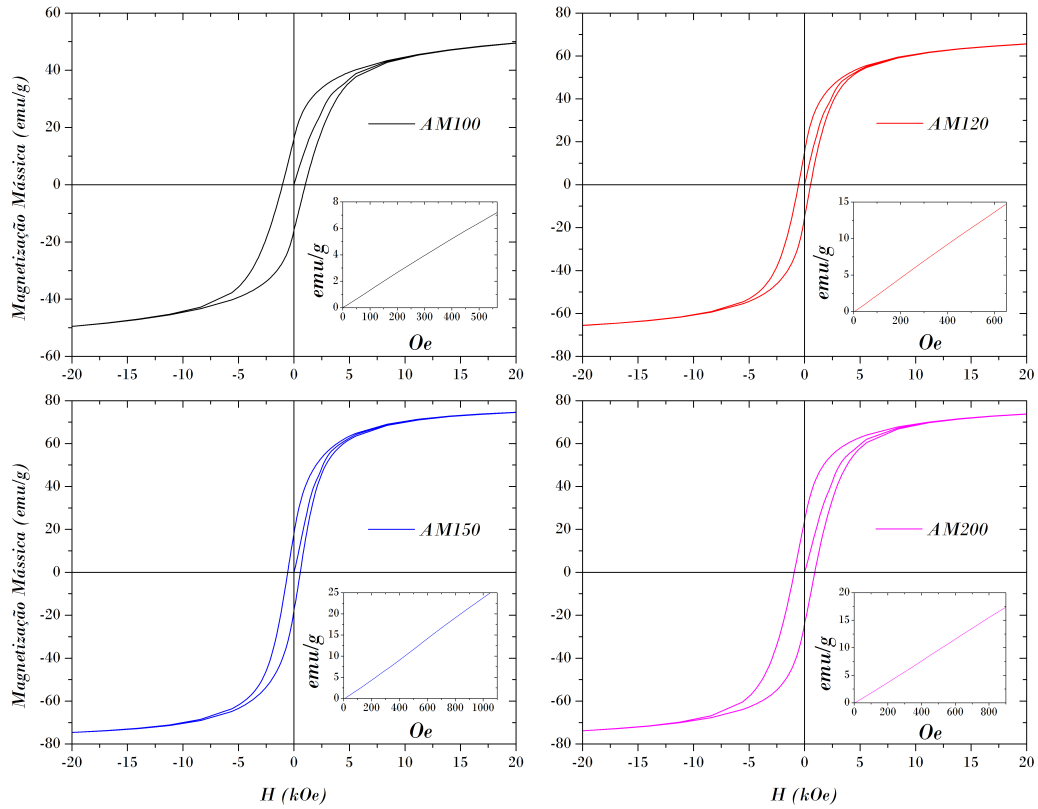


Figura 4.3: Medidas de magnetização em função do campo magnético na temperatura ambiente, para todas as amostras. Na parte inferior direita é mostrada a curva virgem da medida de M vs H até o valor do campo magnético ao que foram submetidas as amostras, nas medidas de m vs t e M vs t na balança e no SQUID, respectivamente.

de anisotropia é uma boa aproximação para o material estudado, através da razão entre a magnetização de remanência (M_R) e a magnetização de saturação (M_{sm}), parâmetros facilmente obtidos por meio das curvas de M vs H . Assim, quando dita razão tende a zero, como no presente caso ($M_R/M_{sm} \approx 0,3$), é assumida geralmente uma anisotropia de tipo uniaxial [70], como foi explicado brevemente na seção 2.3.

Tabela 4.2: Parâmetros magnéticos obtidos através de medidas de M vs H na temperatura ambiente. Magnetização de saturação mássica (M_{sm}), magnetização de remanência (M_R), magnetização reduzida (M_R/M_{sm}), magnetização de saturação volumétrica (M_{sv}) e campo coercitivo (H_c) para as 4 amostras.

Amostra	M_{sm} (emu/g)	M_R (emu/g)	M_R/M_{sm}	M_{sv} (emu/cm ³)	H_c (Oe-A/m)
AM100	57	16	0,3	340	968
AM120	72	15	0,2	428	512
AM150	79	18	0,2	470	578
AM200	80	24	0,3	471	968

Este valor também indica que as nanopartículas possuem pseudodomínios magnéticos (Figura 2.8, seção 2.3) o que se corresponde com o comportamento histerético de todas as amostras.

4.3 Resultados da Balança Magnética

Na balança, as 4 amostras de $CoFe_2O_4$, foram submetidas à ação de um campo magnético constante (H), em temperatura ambiente, durante certo intervalo de tempo ($\approx 7,5$ h). Assim, o campo magnético usado corresponde ao campo gerado pelo ímã a uma distância z , equivalente à altura do centro da amostra em relação com o centro do ímã, como esquematizado na Figura 4.4 à esquerda.

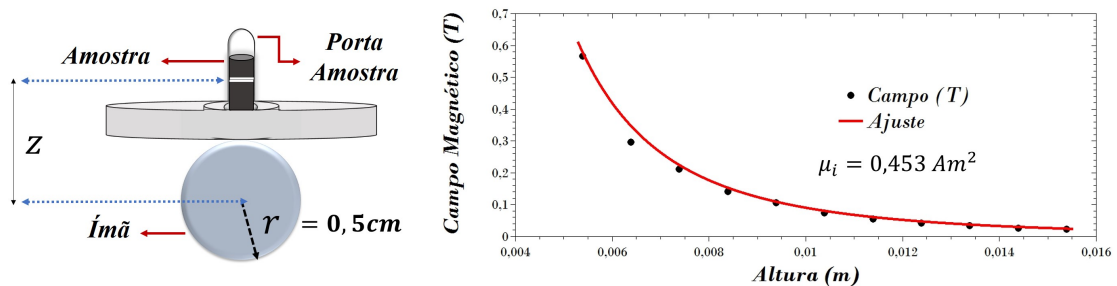


Figura 4.4: Na esquerda se mostra o ponto correspondente à altura z , considerado para a determinação do campo magnético ao que foram submetidas às amostra. Na direita é apresentada a curva correspondente à medida do campo magnético do ímã em função da altura z , assim como a determinação do seu momento magnético por meio de ajuste.

O equipamento utilizado para a medida do campo magnético foi um teslâmetro Phywe modelo 13610.93, com uma precisão de $\pm 0,1$ mT, e para as medidas de distância foi empregado um micrômetro, com uma precisão de $\pm 0,001$ mm.

Para determinar o momento magnético do ímã (μ_i) requerido para utilizar o MSM modificado na determinação de K_{ef} por meio da balança, foi necessário estabelecer desde o começo a posição de um dos polos magnéticos do ímã, de forma que esse ponto fica-se como a referência na medida do campo magnético. Para isso a sonda do teslâmetro foi colocada em diferentes pontos da superfície do ímã, aproximadamente à mesma distância, este mapeamento permitiu localizar o lugar onde a intensidade do fluxo magnético era mais intensa, correspondendo portanto a um dos polos.

O ponto de referência foi marcado, permitindo fixar o ímã a um suporte com a marca da localização do polo no meio, o que permitiu o seu alinhamento com o

eixo vertical do porta-amostra. Posteriormente para a quantificação do μ_i foi considerada a expressão da densidade de fluxo magnético de um ímã com geometria esférica, dada por [71]:

$$\Phi(z) = \frac{Mr^3}{3} \frac{1}{z^2} \quad (4.1)$$

onde r corresponde ao raio do ímã. De acordo com a equação (4.1) é possível determinar a densidade de fluxo magnético ($B(z)$) do ímã da seguinte forma:

$$\frac{d\Phi(z)}{dz} = \frac{2Mr^3}{3z^3} \quad (4.2)$$

com $M = \mu_i/V$ e $V = 4\pi r^3/3$ como a magnetização e o volume do ímã respectivamente. Sendo assim, μ_i foi ajustado a partir da curva experimental do seu campo magnético em função da distancia no eixo z (Figura 4.4, direita), por meio da equação (4.3), a qual corresponde à expressão que descreve o campo magnético gerado por um dipolo magnético pontual [71]:

$$B(z) = \frac{\mu_0\mu_i}{2\pi z^3} \quad (4.3)$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo. Neste sentido, o momento magnético do ímã encontrado foi de $0,453 \pm 0,008 \text{ Am}^2$ e o campo magnético aplicado a cada amostra é apresentado na tabela 4.3, segundo a altura z considerada.

Tabela 4.3: Campo magnético aplicado às amostras em unidades do SI e do cgs. O campo magnético é diferente para todas as amostras já que as quantidades utilizadas para cada uma foram diferentes e conseqüentemente a sua altura nos porta-amostras também.

<i>Amostra</i>	$z (\pm 0,05) \text{ mm}$	$H (\pm 80) \text{ A/m} \approx \text{Oe}$
AM100	5,10	45041 \approx 566
AM120	4,90	48781 \approx 613
AM150	3,70	80294 \approx 1009
AM200	4,00	70824 \approx 890

A informação apresentada na tabela 4.3 permite ver que o campo máximo utilizado para magnetizar as amostras nas medidas de m vs t e de M vs t , corresponde a um ponto da curva virgem nos ciclos de histerese das medidas de M vs H (gráficos no canto inferior direito das Figuras 4.3), encontrando-se dentro do limite de reversibilidade da magnetização de todas as amostras. O anteriormente exposto é o argumento de porque se considera que o MSM pode ser utilizado sem problema no presente estudo.

Em outras palavras, podemos considerar que as amostras têm um comportamento reversível para o campo empregado, e portanto o uso do MSM se torna ainda válido e sem perda de generalidade. Essa afirmação é verdadeira sempre que a magnetização da amostra não tenha ultrapassado o seu limite de reversibilidade, porque depois disso, ela passaria a ter uma magnetização residual na ausência de campo magnético, como indicam as curvas de histerese.

O intervalo de tempo de exposição de todas as amostras ao campo magnético foi de: 27105,03 s \approx 7,5 h, o que permitiu obter um total de 421 pontos. Para assegurar a reversibilidade do comportamento magnético das amostras, foram feitas um total de 3 medidas para cada uma na balança magnética, sob as mesmas condições físicas de: quantidade de massa, intensidade de campo magnético, intervalo de tempo de exposição ao campo e temperatura.

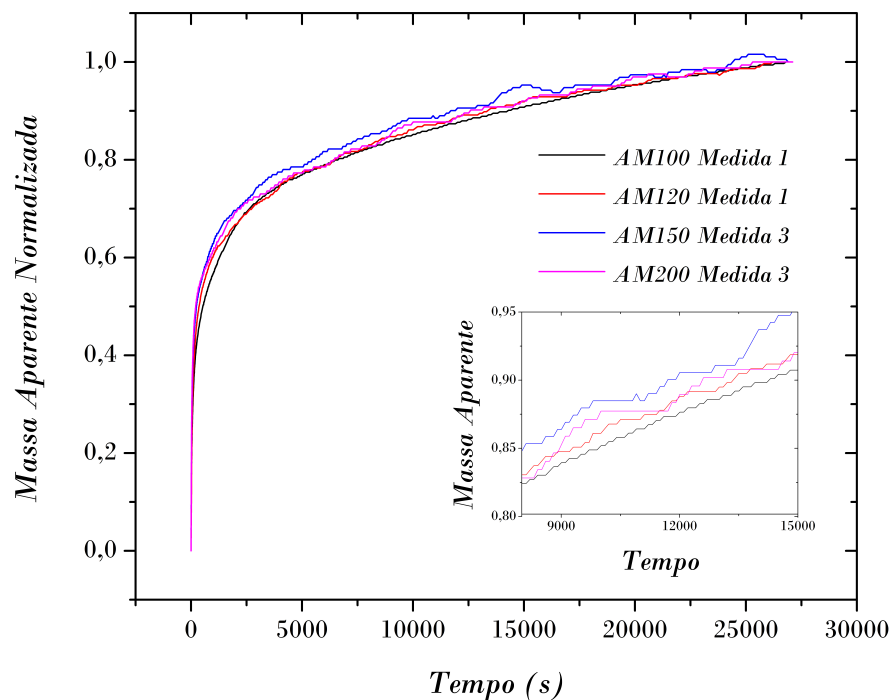


Figura 4.5: Comparação das curvas de m vs t das 4 Amostras. Como se observa a variação da massa aparente se faz cada vez maior conforme aumenta o tamanho da amostra, com exceção da amostra AM200.

As 3 curvas obtidas para cada amostra foram normalizadas por meio da seguinte equação:

$$N(0 - 1) = \frac{f(x) - f(x_0)}{f(x_{m\acute{a}x}) - f(x_0)} \quad (4.4)$$

onde $N(0 - 1)$ representa a função de normalização, que permite fazer a normalização de 0 até 1 de um determinado conjunto de dados, $f(x)$ é o conjunto de todos os

dados, $f(x_0)$ é o primeiro dado e $f(x_{máx})$ é o último dado. O numerador da equação (4.4) garante que a curva normalizada inicie em zero e o denominador estabelece a variação da medida como o ponto de referência da normalização.

Na Figura 4.5 se mostra a comparação da variação da massa aparente em função do tempo das 4 amostras, para isso foi escolhida uma das 3 curvas obtidas para cada uma de elas. Esta comparação sugere que o aumento no tamanho das nanopartículas gera uma maior variação da massa aparente, o que pode ser explicado considerando que esse tipo de medida carrega implicitamente informação sobre os processos de relaxação dos momentos magnéticos das amostras, e portanto do seu vetor de momento magnético total. Dessa forma, partículas maiores terão um momento magnético maior em comparação com partículas de menor tamanho, o que consequentemente se traduz em uma maior variação na massa aparente.

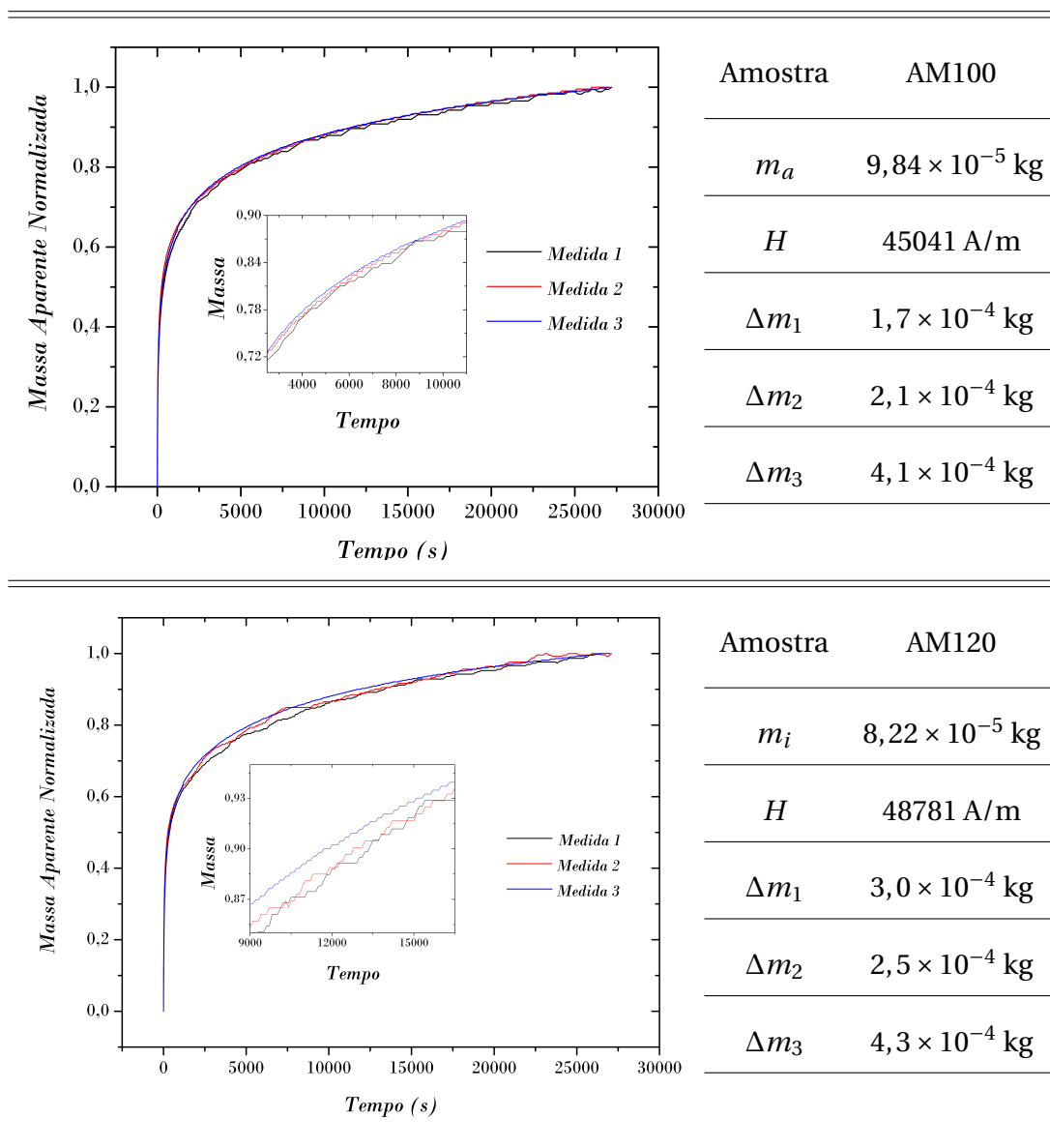
Sem embargo, a amostra AM200 apresenta uma discrepância com esse argumento, que pode ser devido ao fato de que em ela a magnetização é mais estável, posto que o processo de inversão ou rotação dos momentos magnéticos pode não ser coerente por causa do grande tamanho das partículas, retardando o processo de magnetização e diminuindo um pouco a variação da massa aparente para essa amostra em comparação com a amostra AM150, cujas nanopartículas possuem um tamanho um pouco menor do que as nanopartículas da amostra AM200 (vide tabela 4.1).

Depois de normalizadas, as curvas foram comparadas, com a intenção de identificar efeitos de memória nas amostras, que poderiam inviabilizar comparações posteriores com medidas análogas obtidas por meio da técnica de referência. Os resultados gráficos deste procedimento são apresentados nas tabelas 4.4 e 4.5, para as amostras AM100-AM120 e AM150-AM200, respectivamente, junto com algumas informações complementares.

Nas medidas de m vs t , foi registrada uma variação de massa aparente negativa sobre todas as amostras, mas, nos gráficos se mostra o valor absoluto, ou seja, todos os dados foram multiplicados por -1, esta variação da massa, em termos do valor absoluto aumentou gradualmente, até atingir um certo valor máximo ($m_{máx}$) no limite de tempo de exposição ao campo magnético constante.

4.3. RESULTADOS DA BALANÇA MAGNÉTICA

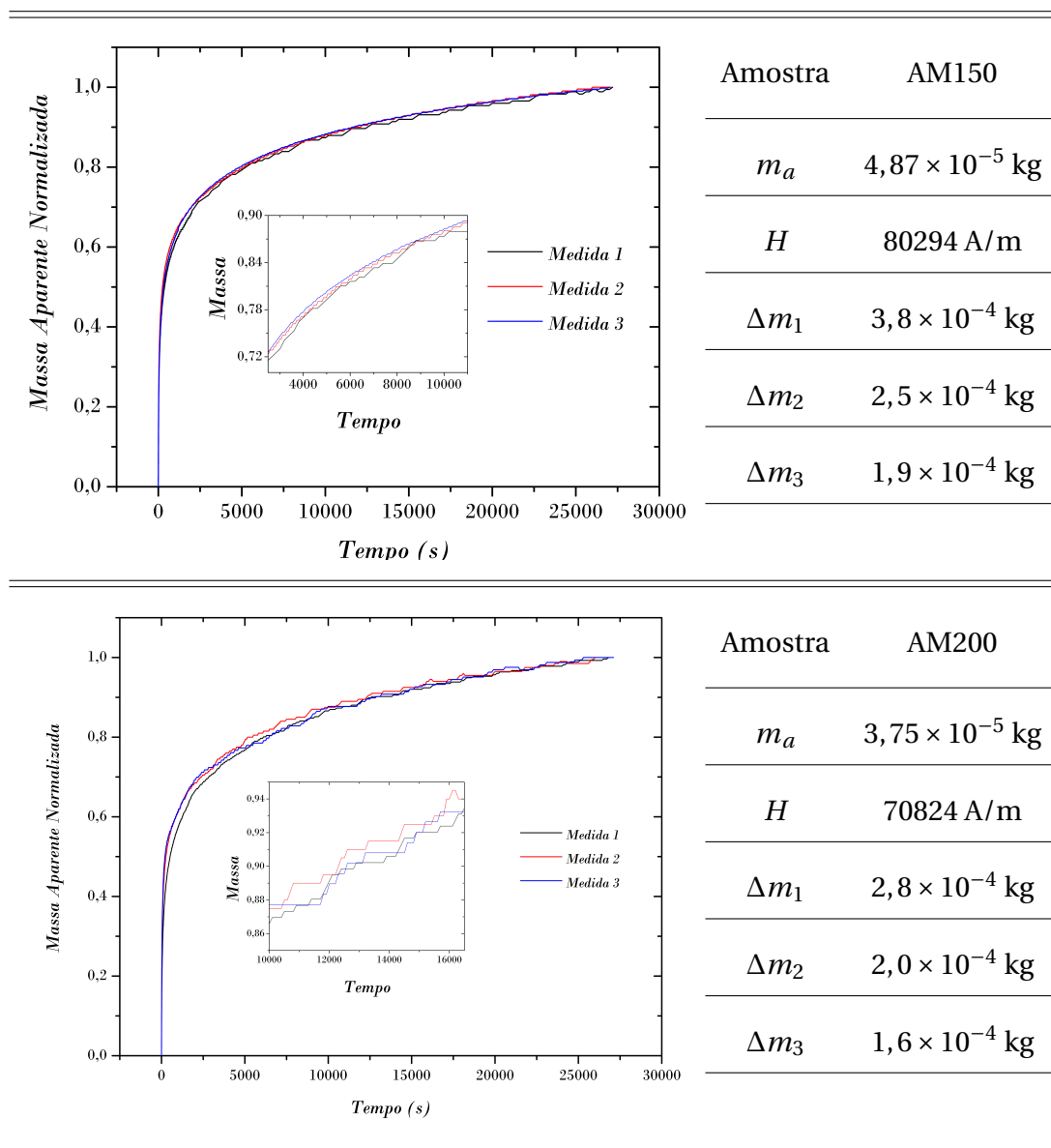
Tabela 4.4: Comparação dos gráficos normalizados de massa aparente em função do tempo das 3 medidas feitas na balança sobre as amostras AM100 (acima) e AM120 (abaixo), junto com informações referentes à massa da amostra (m_a), intensidade do campo magnético (H) e variação da massa aparente em cada medida: *Medida 1* (Δm_1), *Medida 2* (Δm_2) e *Medida 3* (Δm_3).



Para um campo magnético maior o valor máximo de variação de massa aparente também vai aumentar, até chegar em um campo onde essa variação não vai ser mais significativa, nesse caso o campo utilizado corresponderia a um valor para o qual a amostra atinge a magnetização de saturação, ou seja, um campo que faz com que todos os momentos magnéticos da amostra se alinhem na mesma direção do campo magnético aplicado.

4.3. RESULTADOS DA BALANÇA MAGNÉTICA

Tabela 4.5: Comparação dos gráficos normalizados de massa aparente em função do tempo das 3 medidas feitas na balança sobre as amostras AM150 (acima) e AM200 (abaixo), respectivamente, junto com informações referentes à massa da amostra (m_a), intensidade do campo magnético (H) e variação da massa aparente em cada medida: *Medida 1* (Δm_1), *Medida 2* (Δm_2) e *Medida 3* (Δm_3).



Como apresentado no capítulo 3, uma massa negativa neste tipo de medidas, indica que o comportamento magnético da amostra é tal que atrai o ímã da balança, reforçando o campo magnético, neste caso orientado na direção z^+ . Isto gera um progressivo e quase imperceptível deslocamento do prato da balança, e consequentemente, o equipamento mede uma diminuição na massa aparente (nas gráficas e ilustrações se apresenta o valor absoluto dos dados) do ímã, como ilustrado na Fi-

gura 4.6.

Os materiais magnéticos que geram este comportamento podem ser de tipo paramagnético, superparamagnético ou ferromagnético, sendo que um comportamento superparamagnético ou ferromagnético em baixos valores de campo, explicaria melhor o formato das curvas obtidas, assim como o caráter magneticamente reversível das amostras, constatado pela superposição das curvas normalizadas de m vs t para as 4 amostras.

A reversibilidade na magnetização de um material superparamagnético ou ferromagnético desmagnetizado obedece como indicado no capítulo 2, aos processos de relaxação dos momentos magnéticos na aplicação e na retirada de um campo magnético.

No primeiro caso acontece um alinhamento progressivo dos momentos magnéticos na direção de ação do campo, enquanto que no segundo caso os momentos magnéticos retornam a sua condição inicial de disposição aleatória. Uma ilustração deste fenômeno associado à medida da balança é mostrada na Figura 4.6 à direita.

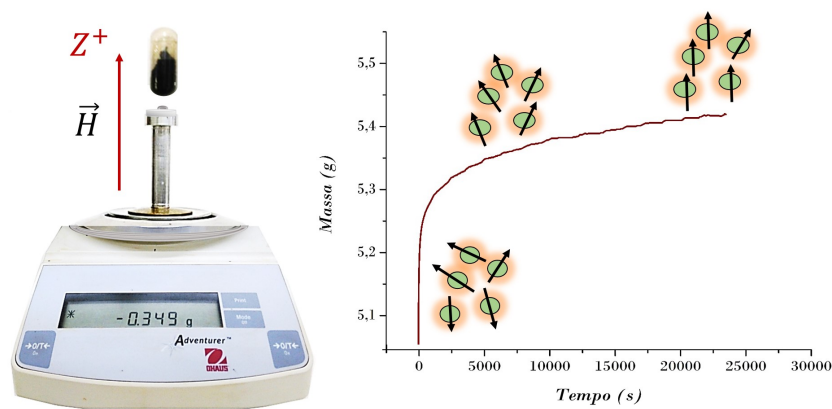


Figura 4.6: Uma massa aparente negativa é registrada, indicando que os momentos magnéticos do material são alinhados progressivamente na direção do campo magnético, ocasionando um deslocamento no prato da balança nessa direção.

É importante indicar que estes processos não são instantâneos, existindo portanto um tempo de relaxação associado, mesmo para nanopartículas sujeitas a um campo magnético constante no tempo, o qual é verificado nas medidas apresentadas aqui, onde as amostras ainda para um intervalo de tempo de $\approx 7,5$ h, não atingem o seu máximo de variação de massa aparente para o campo aplicado (mais tempo de exposição das amostras ao campo permitiria atingir esse valor, que não necessariamente coincide com a magnetização de saturação do material).

Como as amostras empregadas neste trabalho encontram-se em pó, os seus momentos magnéticos tem associado um tempo de relaxação de tipo Néel (τ_N), porém para as medidas de m vs t feitas na balança, o τ_N não é o dado pela equação (2.3), já que este se aplica para a relaxação dos momentos quando o campo é retirado. Assim, no presente caso τ_N deve ser substituído pelo dado na equação (3.18) (τ_{NH}), que considera a relaxação dos momentos das nanopartículas sob a ação de um campo magnético constante no tempo.

Considerando a distribuição de tamanho das nanopartículas (histogramas mostrados em [37]), o processo de magnetização pode ser influenciado tanto pelas partículas em estado superparamagnético como em estado bloqueado, ferromagnéticas. Neste sentido, o processo de magnetização experimentado pelas amostras não é homogêneo, pois todas as medidas apresentam pequenas oscilações de massa, por causa das flutuações térmicas do ambiente que influenciam os processos de relaxação das nanopartículas, principalmente de aquelas que se encontram no regime superparamagnético. Num começo (de 0 s até 2500 s) a variação de massa é rápida, o que pode ser atribuído às partículas que se encontram no estado superparamagnético, já que ao ter uma magnetização instável podem vencer com facilidade a barreira de energia imposta pela anisotropia magnética intrínseca ao material, orientando-se na direção do campo, e contribuindo de maneira significativa no aumento da magnetização.

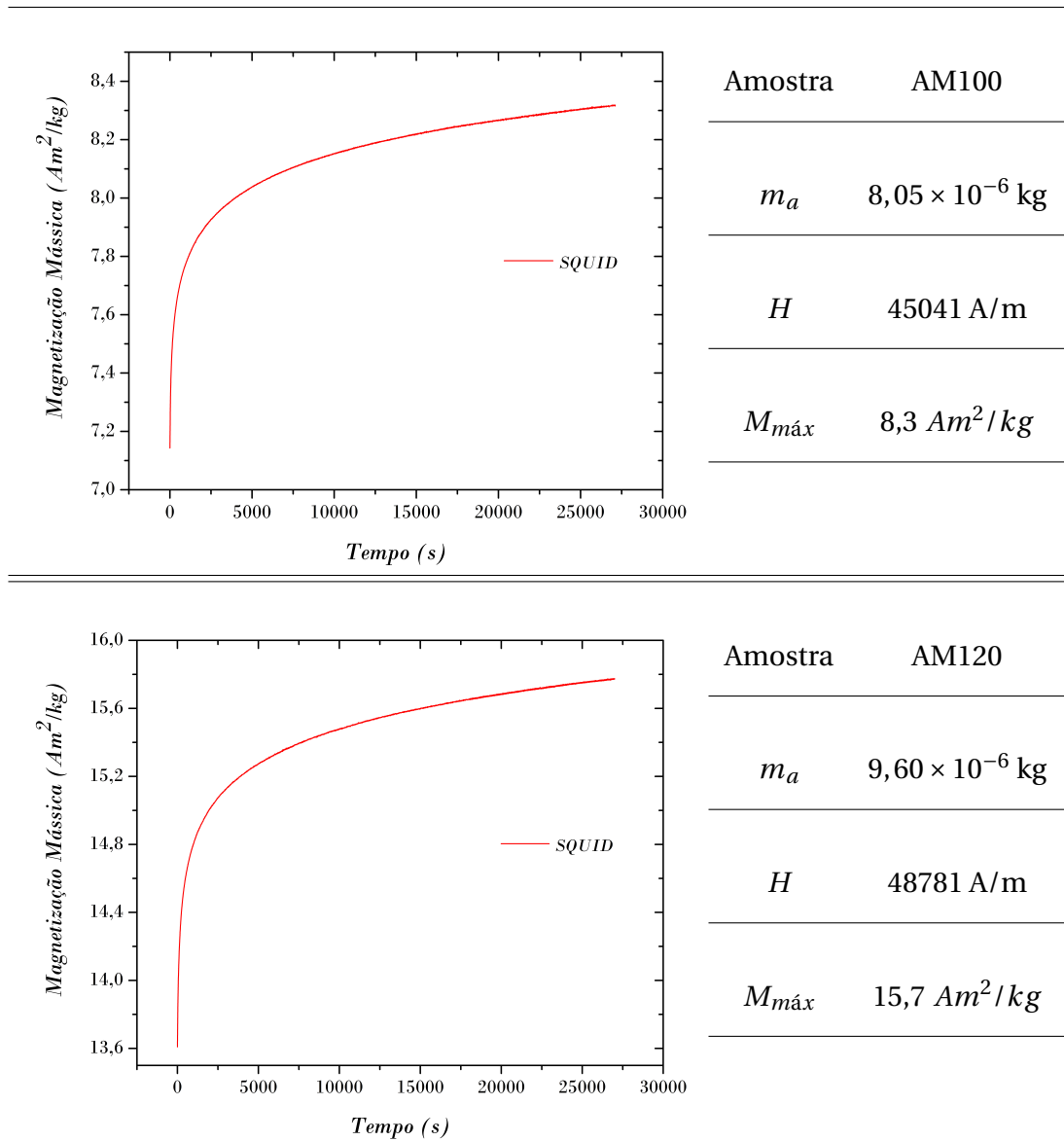
Posteriormente a variação de massa se vai tornando mais lenta por causa das nanopartículas em estado bloqueado, que orientam seu momento magnético na direção do campo de modos reversível. As considerações anteriores permitem-nos arguir que, embora os resultados da balança forneçam explicitamente uma medida de massa aparente, implicitamente carregam informação importante sobre o processo de relaxação dos momentos magnéticos das nanopartículas em um campo magnético fixo, o qual pode ser aproveitado para estudar algumas propriedades magnéticas deste tipo de materiais como a susceptibilidade magnética, a magnetização de saturação, a constante de anisotropia magnética efetiva entre outras.

4.4 Resultados do SQUID

O SQUID foi escolhido como a técnica de referência para avaliar o método proposto, sendo necessário reproduzir nele medidas análogas (M vs t) às realizadas na

balança, sob as mesmas condições físicas de temperatura, intervalo de tempo e intensidade de campo magnético, sendo que o único dado alterado correspondeu à quantidade de massa empregada das amostras.

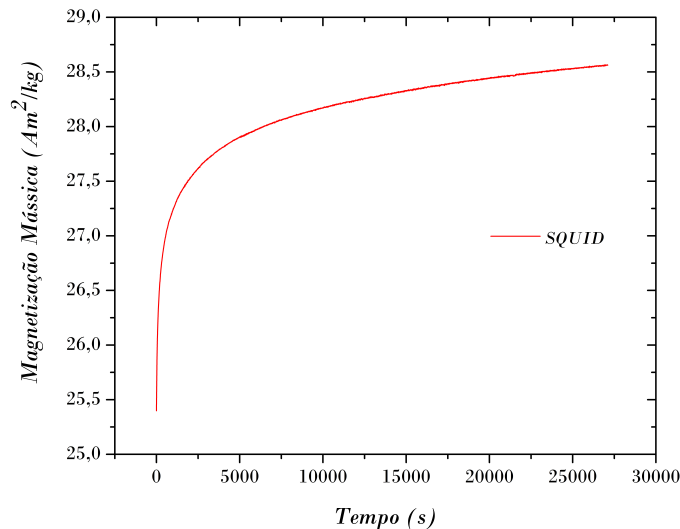
Tabela 4.6: Curvas de magnetização mássica em função do tempo obtidas no SQUID para as amostras AM100 (acima) e AM120 (abaixo), junto com informações complementares de massa de amostra empregada na medida (m_a), campo magnético aplicado (H) e magnetização mássica máxima ($M_{m\acute{a}x}$) atingida no intervalo de tempo fixado.



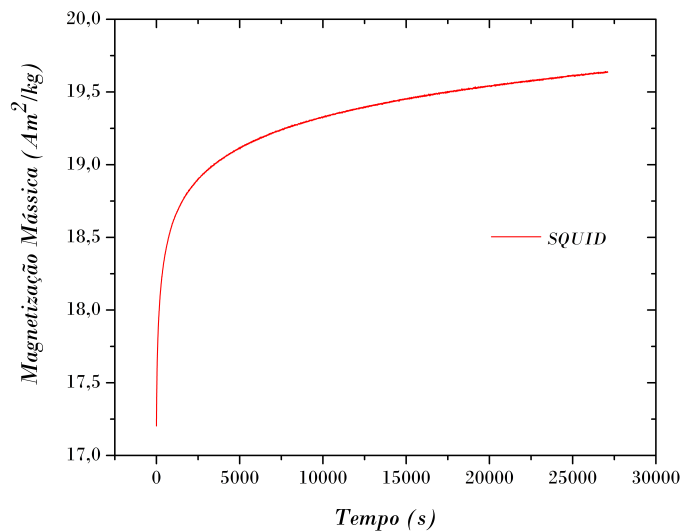
Como o SQUID fornece medidas de variação do momento magnético em função do tempo, esses valores de momento foram divididos entre a massa de amostra empregada, e desta forma obteve-se uma curva de magnetização mássica em função

do tempo, como se mostra nas tabelas 4.6 e 4.7, para as amostras AM100- AM120 e AM150-AM200, respectivamente.

Tabela 4.7: Curvas de magnetização mássica em função do tempo obtidas no SQUID para as amostras AM150 (acima) e AM200 (abaixo), junto com informações complementares de massa de amostra empregada na medida (m_a), campo magnético aplicado (H) e magnetização mássica máxima ($M_{máx}$) atingida no intervalo de tempo fixado..



Amostra	AM150
m_a	$9,71 \times 10^{-6}$ kg
H	80294 A/m
$M_{máx}$	28,5 Am^2/kg



Amostra	AM200
m_a	$9,83 \times 10^{-6}$ kg
H	70824 A/m
$M_{máx}$	19,6 Am^2/kg

Fazendo uma comparação qualitativa das medidas de M vs t do SQUID com as curvas de m vs t da balança, é possível apreciar que o formato delas é muito similar, porquanto as duas são a manifestação do mesmo processo físico, embora as variáveis que o evidenciam sejam diferentes.

4.5 Comparação dos Resultados Balança-SQUID

Para determinar se as medidas da balança e do SQUID são verdadeiramente equivalentes, é necessário verificar primeiro se a taxa de variação das grandezas reportadas por cada técnica é coincidente ou não.

Por tanto, foi efetuada a comparação dos resultados da balança com os resultados do SQUID, pegando uma das 3 curvas de m vs t para cada amostra e sobrepondo-a posteriormente na curva normalizada de M vs t para a amostra respectiva.

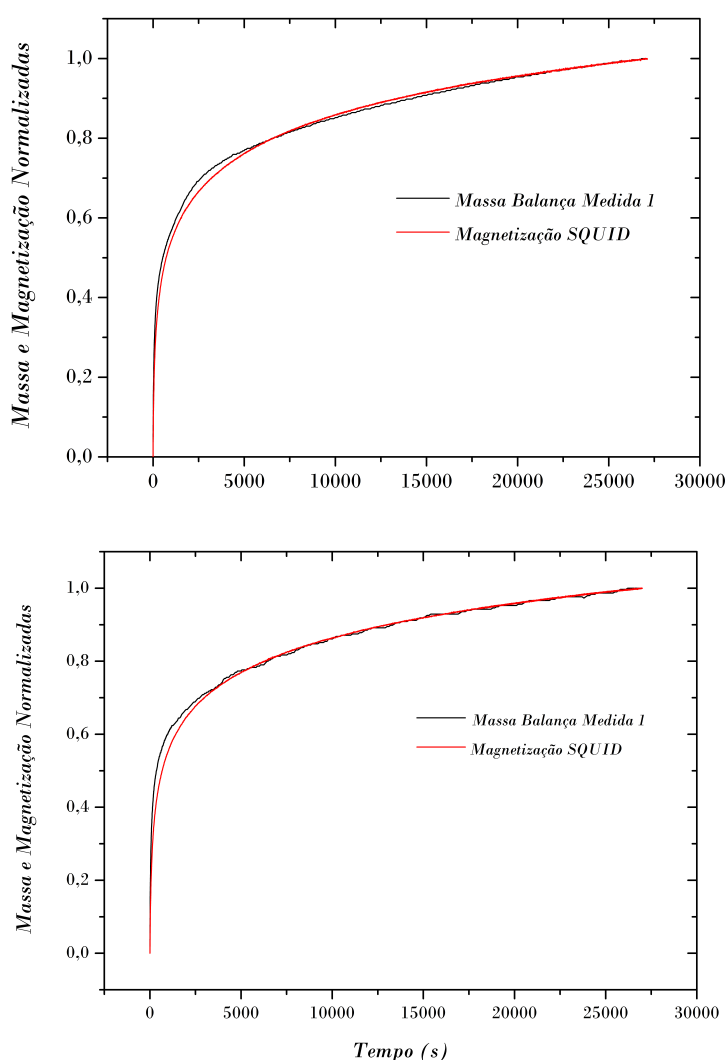


Figura 4.7: Comparação da *Medida 1* de m vs t obtida na balança e a curva de M vs t obtida no SQUID, para as amostras AM100 (superior) e AM120 (inferior).

Os resultados observados nas Figuras 4.7 e 4.8, demonstram de maneira qualitativa a equivalência entre ambas as técnicas. Para a comparação quantitativa, é

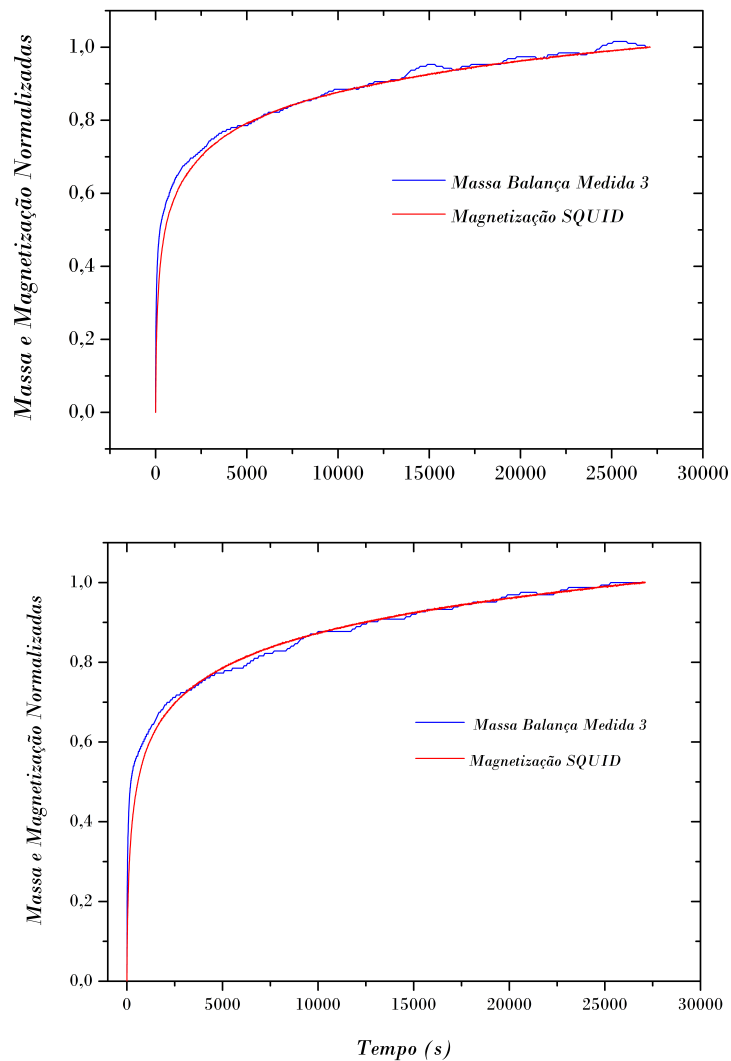


Figura 4.8: Comparação da *Medida 3* de m vs t obtida na balança e a curva de M vs t obtida no SQUID, para as amostras AM150 (superior) e AM200 (inferior).

necessário determinar um mesmo parâmetro físico das duas curvas e comparar os valores obtidos.

4.6 Determinação da Constante de Anisotropia por Meio do SQUID

O modelo utilizado para a determinação da constante de anisotropia por meio do SQUID foi o Modelo de Superposição de Momentos (MSM), cujas características mais relevantes foram abordadas no capítulo 3. A forma geral do modelo é dada

pela equação (3.14), que dividida pelo volume do material se transforma em:

$$M(t, t_{mag}, H_{mag}) = M_S \int_0^\infty f(V, \mu_V, \sigma_V) L(V, H_{mag}) \times \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{t_{mag}}{\tau_{NH}(K, V, H_{mag})} \right] \right\} dV \quad (4.5)$$

Assim a equação de momento em função do tempo se converte em uma de magnetização em função do tempo, que pode ser empregada para determinar parâmetros magnéticos das amostras, como a constante de anisotropia magnética efetiva (K_{ef}) ou a magnetização de saturação volumétrica (M_{sv}), a partir do seu ajuste com as curvas 4.6 e 4.7 obtidas por meio do SQUID.

Desta forma, utilizando os parâmetros estruturais e magnéticos requeridos pelo modelo (equação 4.5) e apresentados na primeira seção deste capítulo, e com ajuda do software Maple, foram geradas 5 curvas de M vs t com 5 valores distintos de K_{ef} .

As curvas assim obtidas foram normalizadas por meio da equação (4.4) e comparadas com as curvas correspondentes às medidas experimentais de M vs t geradas pelo SQUID. Nesta pesquisa a determinação de K_{ef} é feita pelo ajuste de um modelo não linear, este tipo de modelos podem ser expressados de forma geral por meio da seguinte expressão:

$$Y = f(x, \theta) + \varepsilon \quad (4.6)$$

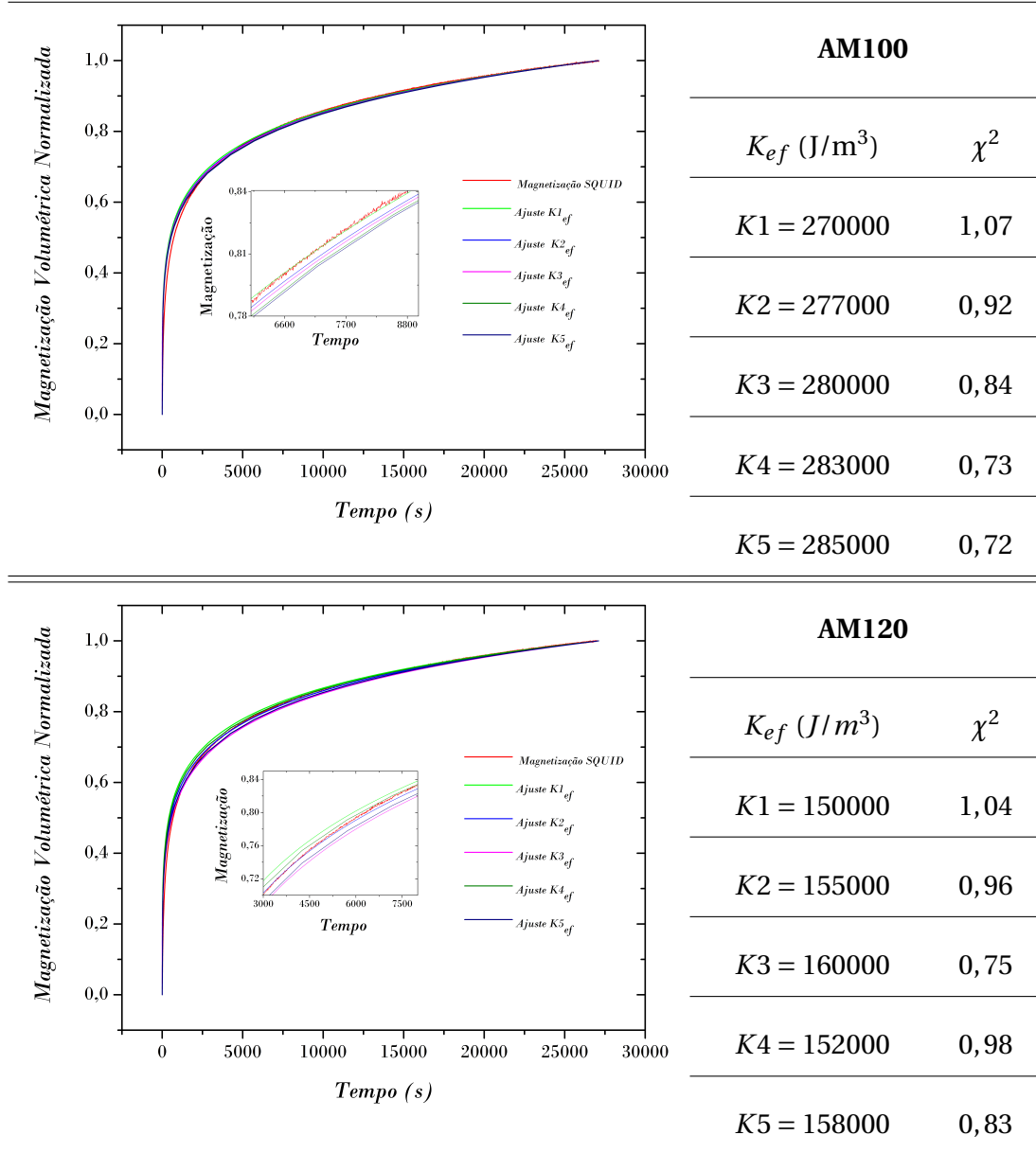
com $(x = x_1, x_2, \dots, x_k)$ como as variáveis independentes e $(\theta = \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_k)$ os parâmetros. O objetivo do ajuste não linear consiste em determinar os valores dos parâmetros que melhor descrevem os dados experimentais. Assim, para encontrar o melhor ajuste é necessário eleger os parâmetros que minimizam os desvios das curvas teóricas dos pontos experimentais. Desta forma, para determinar o melhor K_{ef} foi utilizado nesta pesquisa o teste chi quadrado (χ^2), definido como [72]:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \left[\frac{Y_i - f(x_i, \theta)}{\varphi_i} \right]^2 \quad (4.7)$$

onde x_i é o vetor fila da i 'ésima ($i = 1, 2, \dots, n$) observação e φ_i representa o erro associado à medida.

4.6. DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE ANISOTROPIA POR MEIO DO SQUID

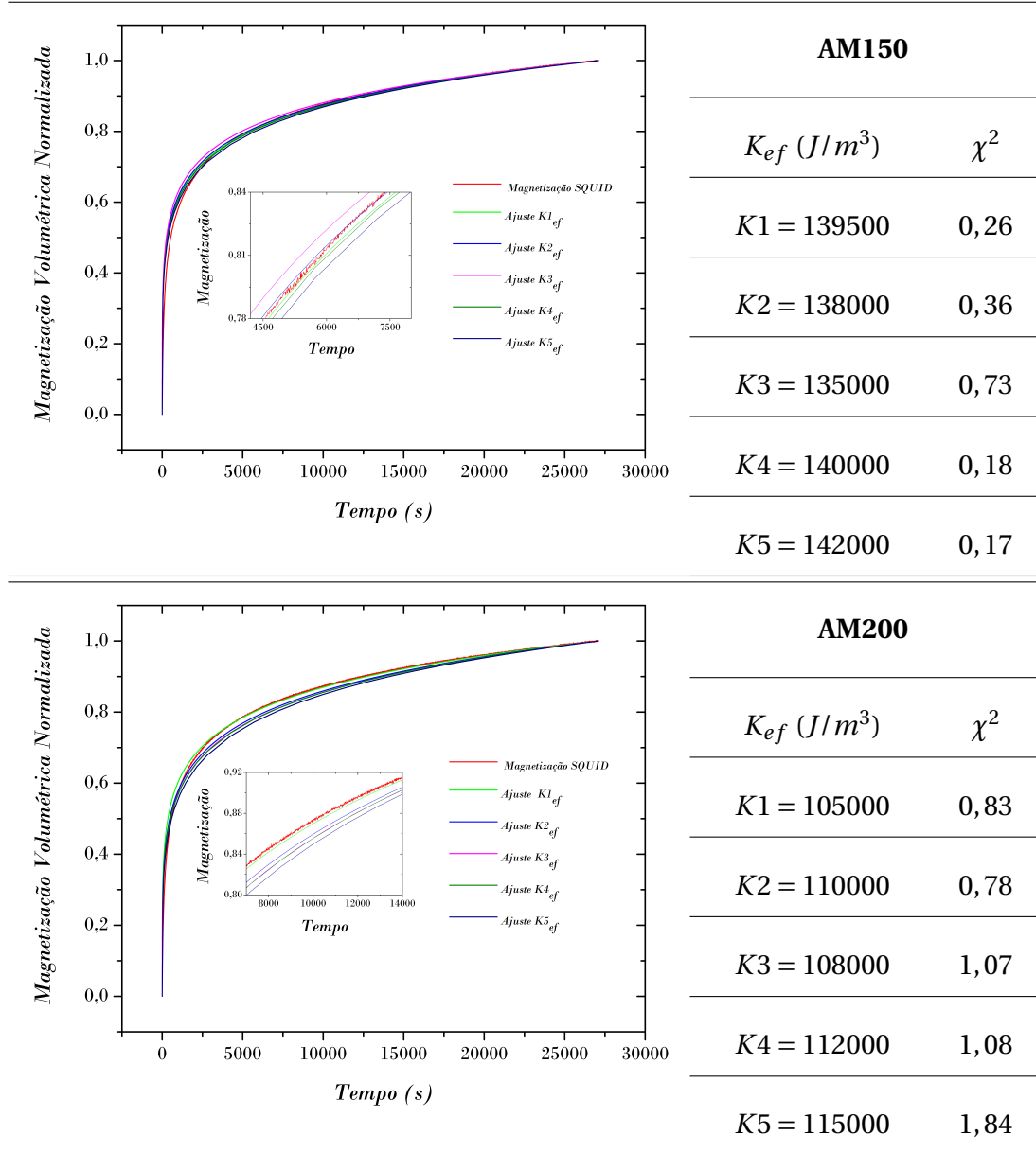
Tabela 4.8: Ajuste das curvas teóricas de \vec{M} vs t da amostra AM100 (acima) e AM120 (abaixo), respectivamente, para 5 valores de K_{ef} , junto com o χ^2 calculado.



Se os erros experimentais são conhecidos, é possível tratar esses erros como pesos estatísticos e usar o ajuste ponderado onde o numerador da equação (4.7) é multiplicado por um fator que leva em conta o erro associado a cada ponto, ou seja, atribui maior peso para pontos com um erro baixo e menor peso para os pontos onde o erro é sabidamente maior. Por outro lado, se os erros da medição são desconhecidos como é o presente caso, φ se estabelece como 1 para todo i , e o ajuste da curva se realiza sem ponderação. Neste caso o χ^2 se pode escrever como [72]:

4.6. DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE ANISOTROPIA POR MEIO DO SQUID

Tabela 4.9: Ajuste das curvas teóricas de \vec{M} vs t da amostra AM150 (acima) e AM200 (abaixo), respectivamente, para 5 valores de K_{ef} , junto com o χ^2 calculado.



$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n [Y_i - f(x_i, \theta)]^2 \quad (4.8)$$

χ^2 sempre assume valores positivos, assim os melhores parâmetros de ajustes são aqueles que o minimizam, ou seja, aqueles que fazem com que tenda a zero.

Por fim os resultados do ajuste desta trabalho são apresentados nas tabelas 4.8 e

4.9, junto com os valores de K_{ef} testados e do χ^2 correspondentes. Desta maneira, se encontrou que os melhores K_{ef} de ajuste para as medidas de M vs t correspondem a 285000, 155000, 142000 e 110000 (J/m^3) para as amostras AM100, AM120, AM150 e AM200, respectivamente. De acordo com esses resultados se observa que as constantes estão na faixa do valor de K_{ef} para a ferrita de cobalto em estado *bulk* ($1,5-3,0 \times 10^5 J/m^3$) [45, 73, 74], com exceção da amostra AM200.

4.7 Determinação da Constante de Anisotropia por Meio da Balança

De forma análoga ao procedimento feito na determinação de K_{ef} por meio das medidas do SQUID, a determinação de K_{ef} através das medidas da balança foi feita utilizando a equação (3.16) assim como os parâmetros estruturais e magnéticos indicados no começo deste capítulo.

Amostra	K_{ef} (J/m^3)	SQUID χ^2	Balança χ^2	Amostra	K_{ef} (J/m^3)	SQUID χ^2	Balança χ^2		
AM100	$K1_{ef}$	270000	1,07	10,94	AM120	$K1_{ef}$	150000	1,04	9,55
	$K2_{ef}$	277000	0,92	10,49		$K4_{ef}$	152000	0,98	9,06
	$K3_{ef}$	280000	0,84	10,02		$K2_{ef}$	155000	0,75	7,54
	$K4_{ef}$	283000	0,73	10,08		$K5_{ef}$	158000	0,83	7,86
	$K5_{ef}$	285000	0,72	9,96		$K3_{ef}$	160000	0,96	8,49
AM150	$K3_{ef}$	135000	0,73	8,73	AM200	$K1_{ef}$	105000	0,83	7,66
	$K2_{ef}$	138000	0,36	8,03		$K3_{ef}$	108000	1,07	6,91
	$K1_{ef}$	139500	0,26	7,70		$K2_{ef}$	110000	0,78	6,45
	$K4_{ef}$	140000	0,18	7,55		$K4_{ef}$	112000	1,08	6,86
	$K5_{ef}$	142000	0,17	7,13		$K5_{ef}$	115000	1,84	7,02

Figura 4.9: Comparação dos diferentes valores de K_{ef} utilizados nos ajustes, o melhor K_{ef} corresponde ao menor valor de χ^2 . Para ambas as técnicas foi encontrado o mesmo valor de K_{ef} , destacado em cor azul para cada amostra.

Desta forma, foi possível obter 5 curvas de m vs t para os mesmos 5 valores de K_{ef} utilizados no modelo de M vs t . Estes resultados são apresentados nas tabelas 4.11 e 4.12, para as amostras AM100-AM120 e AM150-AM200, respectivamente. Assim, no caso da balança os melhores K_{ef} de ajuste correspondem, como indica o valor do χ^2 calculado, aos mesmos valores de K_{ef} reportados para as medidas no

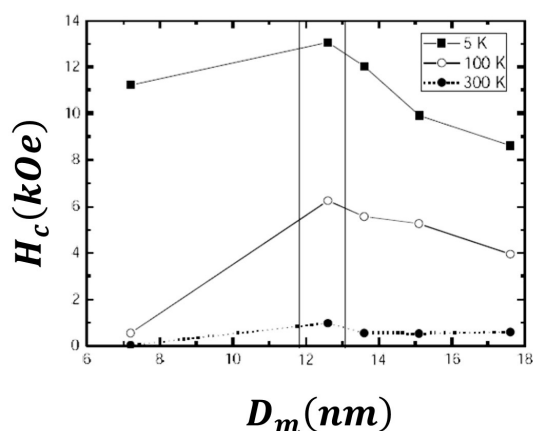


Figura 4.10: Variação do campo coercivo das amostras estudadas conforme aumenta o seu tamanho, para diferentes temperaturas. Em todas as amostras se observa uma diminuição de H_c assim que D_m aumenta [37].

SQUID. Nas tabelas da Figura 4.9, são mostrados finalmente os melhores valores de K_{ef} para todas as amostras, destacados em cor azul.

Tabela 4.10: Relação entre a temperatura do processo pós-síntese, o tamanho e a constante de anisotropia magnética das amostras AM100, AM120, AM150 e AM200.

Amostra	T (°C)	D_m (nm) MET	K_{ef} (J/m ³)
AM100	100	12,6 ± 0,2	285000
AM120	120	13,6 ± 0,2	155000
AM150	150	15,1 ± 0,2	142000
AM200	200	17,6 ± 0,1	110000

O objetivo deste trabalho não consiste em fazer uma caracterização magnética das amostras em estudo, mas em relação aos resultados obtidos consideramos importante fazer uma comparação entre eles e os apresentados na tese de doutorado do Dr. Reis. Nesse trabalho o objetivo principal consistiu em determinar como as propriedades tanto estruturais como magnéticas das amostras estudadas era modificado por causa do tratamento térmico pós-síntese ao que tinham sido submetidas.

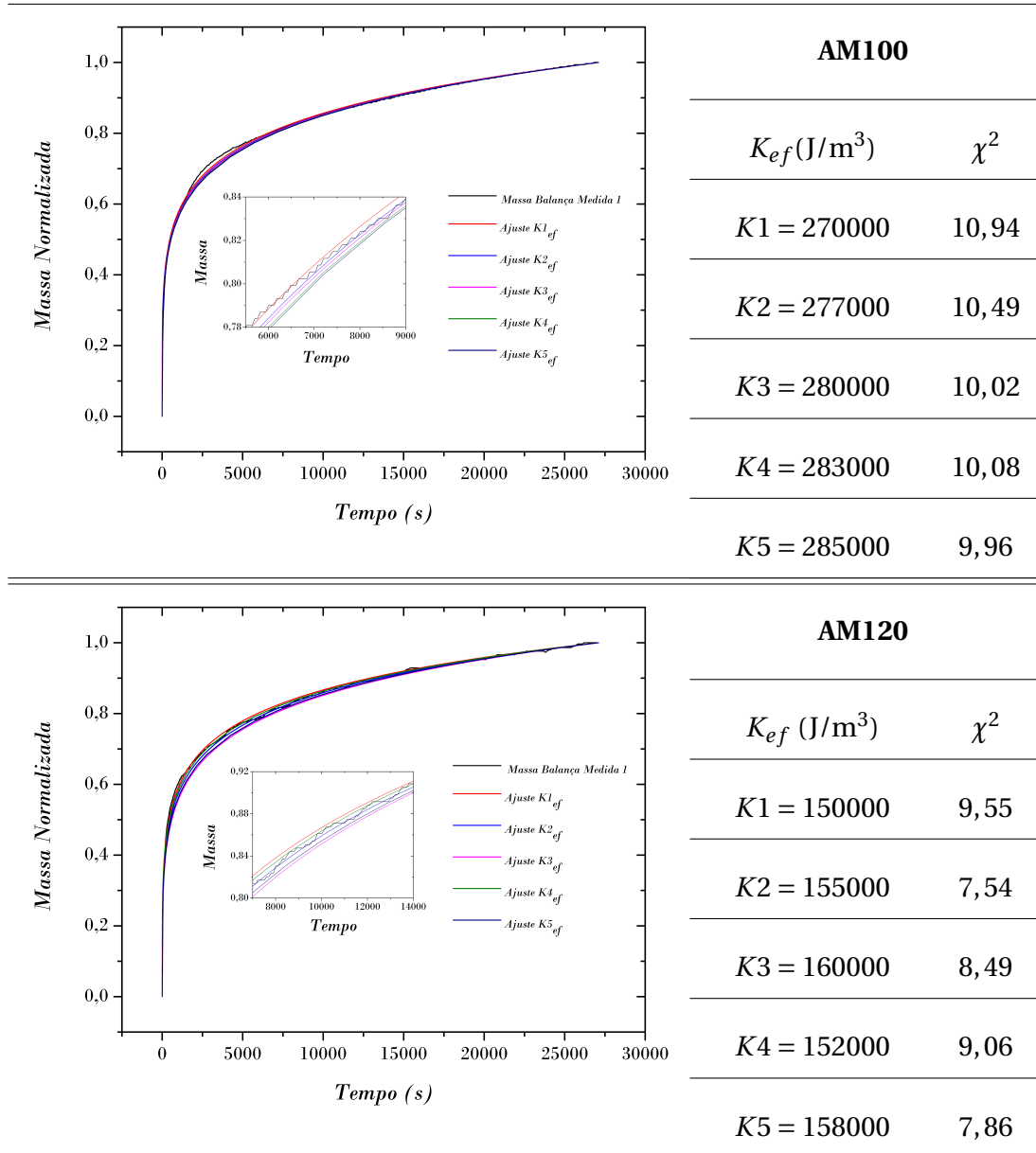
Os resultados desse trabalho mostraram que um aumento na temperatura do tratamento térmico pós-síntese das amostras gera um aumento do tamanho das nanopartículas (vide tabela 4.10) e uma diminuição no seu H_c (Figura 4.10).

Sendo assim, como complemento desses resultados, nesta pesquisa se encontrou que existe uma relação de proporcionalidade inversa entre os valores obtidos de K_{ef} para cada amostra com a sua temperatura (T) de tratamento térmico pós-

4.7. DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE ANISOTROPIA POR MEIO DA BALANÇA

síntese e conseqüentemente com o tamanho das nanopartículas que as compõem (D_m), como apresentado na tabela 4.10.

Tabela 4.11: Ajuste das curvas teóricas de m vs t das amostras AM100 (acima) e AM120 (abaixo), para 5 valores de K_{ef} , junto com o valor do χ^2 calculado.

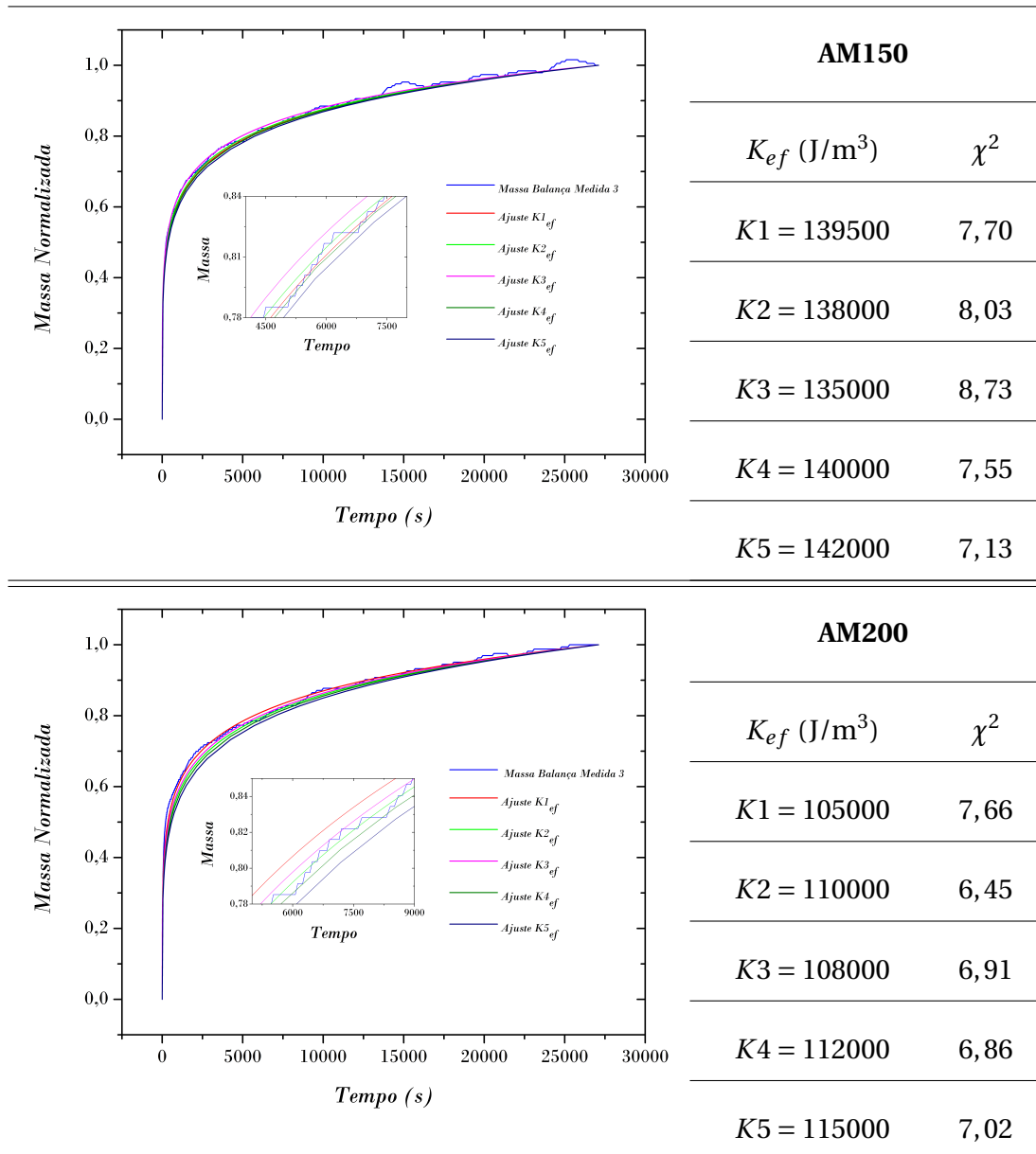


Na literatura há trabalhos que relacionam as alterações nas propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas de ferrita de cobalto, com a temperatura de síntese e dos processos pós-síntese, porém, são poucos os que têm estudado a dependência entre a temperatura utilizada nestes tratamentos e a constante de ani-

4.7. DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE ANISOTROPIA POR MEIO DA BALANÇA

sotropia magnética das amostras consideradas.

Tabela 4.12: Ajuste das curvas teóricas de m vs t das amostras AM150 (acima) e AM200 (abaixo), para 5 valores de K_{ef} , junto com o valor do χ^2 calculado.



Como exposto no capítulo 2, as ferritas de cobalto possuem geralmente uma estrutura espinélio inversa, onde os oito íons de Co^{+2} encontram-se no sítio octaédrico ou sítio B, disposição responsável da alta constante de anisotropia magnética encontrada nestes materiais, cuja origem esta relacionada com a impossibilidade do campo cristalino de eliminar a degenerescência orbital dos íons de Co^{+2} nos

sítios octaédricos. Deste modo o momento magnético não é diminuído, havendo portanto um forte acoplamento spin-orbita que origina uma grande energia de anisotropia magneto-cristalina [75].

No entanto, a $CoFe_2O_4$ nem sempre apresenta uma estrutura espinélio totalmente inversa, tendo em algumas ocasiões diferentes graus de inversão que dependem da distribuição dos cátions nos sítios A e B da rede cristalina. Experimentalmente tem-se encontrado que as mudanças na ocupação ou proporção de cátions nos sítios A e B podem acontecer por uma substituição do cation divalente [75], ou por causa do tratamento térmico ao que é submetido o material no seu processo de síntese [76].

Assim, se em um começo todos os íons de Co^{+2} se encontram no sítio B (inversão completa) qualquer tratamento térmico ou substituição catiônica ocasiona a migração de alguns deles do sítio B para o sítio A, o que conseqüentemente reduz a constante de anisotropia por causa da redução no acoplamento spin-orbita dos íons de Co^{+2} . Por outro lado, se no início alguns íons de Co^{+2} estão no sítio A (inversão parcial), o tratamento térmico ou a substituição do cátion pode levar a que alguns destes íons migrem ao sítio B, aumentando a constante de anisotropia [76].

Como consequência, diferentes graus de inversão das ferritas espinélio fazem com que algumas propriedades magnéticas mudem sem que elas apresentem uma mudança evidente na sua estrutura cristalina ou na sua composição química.

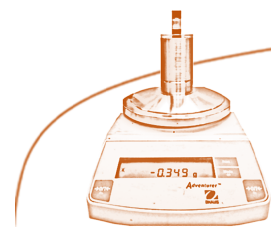
Este efeito pode explicar os diferentes resultados reportados na literatura onde em alguns casos a K_{ef} aumenta com o tamanho das nanopartículas [77–79] e em outras diminui [76, 80, 81], como nas amostras aqui analisadas. No entanto, nenhuma afirmação pode ser feita sobre os anteriores argumentos em relação aos resultados obtidos, já que os trabalhos prévios sobre as amostras utilizadas nesta pesquisa (referência [37]) não oferecem informação sobre a ocupação catiônica, e a sua determinação está fora do alcance e dos propósitos da presente investigação.

Uma outra possível explicação da diminuição de K_{ef} com o aumento de tamanho das nanopartículas pode estar relacionada com uma maior contribuição da anisotropia de superfície à anisotropia global da amostra, que em sistemas compostos por nanopartículas pode superar a anisotropia magnetocristalina e a anisotropia de forma, como explicado na seção 2.3. Assim, um aumento do tamanho das nanopartículas diminui os efeitos de superfície que ocasionam uma maior comple-

xidade na distribuição dos spins dos elétrons e que geram uma maior anisotropia.

Finalmente é possível concluir este capítulo afirmando que a balança e o MSM associado a suas medidas, se constituem efetivamente em uma técnica simples e válida na determinação de algumas propriedades magnéticas de sistemas compostos por nanopartículas, contribuindo desta maneira na sua caracterização preliminar, ao mesmo tempo que permite vislumbrar possíveis dependências entre propriedades estruturais e magnéticas que podem guiar futuros processos de síntese dos materiais de estudo.

Conclusões



Com o intuito de determinar a constante de anisotropia magnética efetiva (K_{ef}) em nanopartículas, por meio de uma técnica experimental simples, econômica e confiável, foi desenvolvido um dispositivo que consiste em uma balança analítica, modificada pela adição de um ímã permanente com geometria esférica.

O dispositivo assim constituído permitiu a medida da força magnética experimentada por pequenas quantidades de amostra (10^{-2} g) de material nanoparticulado na sua interação com um campo magnético. Estas medidas foram feitas em condições de temperatura e campo magnético quase constantes e visualizadas por meio de gráficos que representam a variação da massa aparente das amostras como uma função do tempo (m vs t).

Para avaliar a técnica proposta na determinação de K_{ef} em nanopartículas, foram utilizadas 4 amostras desmagnetizadas a base de ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$) em pó. Essas amostras possuíam um caráter magneticamente reversível, como indicado pela superposição das três curvas de m vs t medidas pela balança para cada amostra nas mesmas condições experimentais.

Com base nisto, as medidas oferecidas pela balança para cada amostra, foram comparadas posteriormente com medidas análogas de magnetização em função do tempo (M vs t), obtidas em um magnetômetro de SQUID, o qual foi escolhido como a técnica de referência.

Os resultados das comparações mostram que as duas medidas são equivalentes, mesmo sendo representações da evolução temporal de duas grandezas aparentemente distintas. Efetivamente a propriedade física que se modifica no tempo é a orientação dos momentos magnéticos em relação ao campo magnético, o que de-

fere entre as duas técnicas é o método de detecção.

Para demonstrar quantitativamente a correspondência entre as duas técnicas, foi empregado o Modelo de Superposição de Momentos (MSM), o qual permite simular curvas de M vs t considerando parâmetros como a magnetização de saturação, a distribuição em tamanho das nanopartículas, a constante de anisotropia, entre outros.

Desta forma, curvas de M vs t para 5 diferentes valores de K_{ef} , foram construídas e comparadas com as curvas geradas pelo SQUID, até obter o melhor K_{ef} de ajuste dentre os valores comparados.

Dada a equivalência entre as medidas da balança e do SQUID e tendo presente o modelo de força magnética aplicado à balança, foi possível reescrever o MSM em termos da variação de m vs t . Com esta nova expressão e procedendo analogamente à determinação de K_{ef} por meio do SQUID para os mesmos 5 valores deste parâmetro, foi possível obter K_{ef} por meio das medidas de m vs t da balança, achando-se o mesmo valor de K_{ef} obtido através dos ajustes sobre as medidas da técnica de referência.

O teste χ^2 foi utilizado para obter quantitativamente a melhor K_{ef} dos ajustes desenvolvidos para cada amostra. Para as medidas do SQUID o valor do χ^2 -quadrado calculado é da ordem de $\sim 1,0$, indicando uma boa correspondência entre os dados experimentais e o modelo utilizado. Para a balança o χ^2 quadrado é ~ 10 , no entanto, este também é um bom resultado, considerado a flutuação estatística dos dados coletados por essa técnica.

As melhores estimativas de K_{ef} para cada amostra nanoparticulada, são menores mas da mesma ordem de grandeza dos valores de K_{ef} reportados na literatura para ferritas de cobalto (volumétricas e nanométricas). Estes resultados permitem verificar que tanto a técnica desenvolvida como o modelo associado às medidas feitas em ela, possibilitam o estudo qualitativo e quantitativo de propriedades magnéticas como a K_{ef} em amostras compostas por nanopartículas, outorgando desta forma uma caracterização magnética preliminar deste tipo de materiais.

Perspectivas

Como perspectivas futuras deste trabalho consideramos que as condições experimentais na balança poderiam ser melhoradas de diferentes formas: as flutuações térmicas podem ser controladas com ajuda de uma caixa protetora e isolante, as vibrações do entorno podem ser diminuídas colocando o equipamento sobre uma estrutura mais estável e resistente, entre outras.

De acordo com o encontrado na literatura este tipo de balanças também podem ser melhoradas adicionando sistemas automatizados que permitam por exemplo, trabalhar sobre intervalos mais amplos de temperatura e campo, o que possibilitaria uma melhor análise dos resultados obtidos de m vs t quando comparados com a variação desses parâmetros.

É possível também utilizar o MSM com o sensor SQUID para determinar outras grandezas, relacionados com a morfologia das amostras e muito importantes na caracterização das mesmas. Tais grandezas podem ser o diâmetro médio e o fator de dispersão em tamanho. A determinação de parâmetros magnéticos como a constante de anisotropia pode ser melhorada, introduzindo algumas mudanças no modelo que permitam considerar a interação entre as nanopartículas que conformam as amostras.

A técnica da balança também poderia ser aplicada ao estudo de fluídos magnéticos. Neste caso o MSM deve ser modificado considerando um tempo de relaxação efetivo de tipo Néel e Brown.

Num futuro seria altamente recomendável encontrar um mecanismo para que o ajuste das curvas experimental e teórica possa ser feito automaticamente, já que um ajuste paramétrico requer muito tempo e não oferece informação sobre o grau de correspondência entre o modelo teórico e os dados experimentais, tendo portanto que restringir a escolha do melhor parâmetro de ajuste a uma análise qualitativa.

Embora a caracterização magnética das nanopartículas de $CoFe_2O_4$ não tenha

vido o objetivo principal deste trabalho, seria interessante em relação aos resultados encontrados, fazer um estudo sobre a influencia da temperatura utilizada nos processo de síntese, sobre a distribuição catiônica ou o grau de inversão destes materiais, para determinar como esse parâmetro afeta não somente as suas propriedades estruturais, mas também as suas propriedades magnéticas.

Referências Bibliográficas

- [1] H. J. Hathaway, K. S. Butler, N. L. Adolphi, D. M. Lovato, R. Belfon, D. Fegan, T. C. Monson, J. E. Trujillo, T. E. Tessier, H. C. Bryant, *et al.*, “Detection of breast cancer cells using targeted magnetic nanoparticles and ultra-sensitive magnetic field sensors,” *Breast Cancer Research*, vol. 13, no. 5, p. 1, 2011.
- [2] S. G. Jimeno, *Nanopartículas magnéticas para aplicaciones biomédicas*. PhD thesis, Universitat de Barcelona, 2013.
- [3] J. P. B. Falleiros, A. L. Brandl, and A. R. A. da Fonseca, “Aplicações da nanotecnologia no diagnóstico e tratamento de câncer,” *Nucleus*, vol. 8, no. 1, pp. 1–20, 2011.
- [4] C. Roney, P. Kulkarni, V. Arora, P. Antich, F. Bonte, A. Wu, N. Mallikarjuana, S. Manohar, H.-F. Liang, A. R. Kulkarni, *et al.*, “Targeted nanoparticles for drug delivery through the blood–brain barrier for alzheimer’s disease,” *Journal of controlled release*, vol. 108, no. 2, pp. 193–214, 2005.
- [5] R. Gabathuler, “Approaches to transport therapeutic drugs across the blood–brain barrier to treat brain diseases,” *Neurobiology of disease*, vol. 37, no. 1, pp. 48–57, 2010.
- [6] P. Couvreur, L. Roblot-Treupel, M. Poupon, F. Brasseur, and F. Puisieux, “Nanoparticles as microcarriers for anticancer drugs,” *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 5, no. 3, pp. 209–230, 1990.
- [7] M. A. Hahn, A. K. Singh, P. Sharma, S. C. Brown, and B. M. Moudgil, “Nanoparticles as contrast agents for in-vivo bioimaging: current status and future perspectives,” *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 399, no. 1, pp. 3–27, 2011.
- [8] J. Estelrich, M. J. Sánchez-Martín, and M. A. Busquets, “Nanoparticles in magnetic resonance imaging: from simple to dual contrast agents,” *International journal of nanomedicine*, vol. 10, p. 1727, 2015.

- [9] S. J. Sigg, F. Santini, A. Najer, P. U. Richard, W. P. Meier, and C. G. Pali-
van, “Nanoparticle-based highly sensitive mri contrast agents with en-
hanced relaxivity in reductive milieu,” *Chemical Communications*, vol. 52, no. 64,
pp. 9937–9940, 2016.
- [10] Y. Xu, C. Li, X. Zhu, W. E. Huang, and D. Zhang, “Application of magnetic nano-
particles in drinking water purification,” *Environmental Engineering and Ma-
nagement Journal*, vol. 13, no. 8, pp. 2023–2029, 2014.
- [11] I. Gehrke, A. Geiser, and A. Somborn-Schulz, “Innovations in nanotechnology
for water treatment,” *Nanotechnology, science and applications*, vol. 8, p. 1,
2015.
- [12] T. Pradeep *et al.*, “Noble metal nanoparticles for water purification: a critical
review,” *Thin solid films*, vol. 517, no. 24, pp. 6441–6478, 2009.
- [13] N. A. Frey and S. Sun, “Magnetic nanoparticle for information storage applica-
tions,” *Inorganic Nanoparticles: Synthesis, Application, and Perspective*, pp. 33–
68, 2010.
- [14] N. A. Frey, S. Peng, K. Cheng, and S. Sun, “Magnetic nanoparticles: synthesis,
functionalization, and applications in bioimaging and magnetic energy sto-
rage,” *Chemical Society Reviews*, vol. 38, no. 9, pp. 2532–2542, 2009.
- [15] A. Guimarães, “Introdução ao nanomagnetismo,” *Centro Brasileiro de Pesqui-
sas Físicas*, vol. 15, 2006.
- [16] S. Bedanta and W. Kleemann, “Supermagnetism,” *Journal of Physics D: Applied
Physics*, vol. 42, no. 1, p. 013001, 2008.
- [17] M. SOLZI, “Magnetic anisotropy in nanostructured materials,” *Fundamental
Properties of Nanostructured Materials*, p. 212, 1994.
- [18] M. Johnson, P. Bloemen, F. Den Broeder, and J. De Vries, “Magnetic anisotropy
in metallic multilayers,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 59, no. 11, p. 1409,
1996.
- [19] A.-F. Lehlooh, S. H. Mahmood, and J. M. Williams, “On the particle size de-
pendence of the magnetic anisotropy energy constant,” *Physica B: Condensed
Matter*, vol. 321, no. 1, pp. 159–162, 2002.

- [20] S. Yoon, "Temperature dependence of magnetic anisotropy constant in CoFe_2O_4 nanoparticles examined by Mössbauer spectroscopy," *Hyperfine Interactions*, vol. 231, no. 1-3, pp. 21–28, 2015.
- [21] A. Franco and V. Zapf, "Temperature dependence of magnetic anisotropy in nanoparticles of $\text{CoFe}_{(3-x)}\text{O}_4$," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 320, no. 5, pp. 709–713, 2008.
- [22] W. Peng, S. Qu, G. Cong, X. Zhang, and Z. Wang, "Optical and magnetic properties of ZnS nanoparticles doped with Mn^{2+} ," *Journal of Crystal Growth*, vol. 282, no. 1, pp. 179–185, 2005.
- [23] H. Kavas, A. Baykal, M. S. Toprak, Y. Köseoğlu, M. Sertkol, and B. Aktaş, "Cation distribution and magnetic properties of Zn doped NiFe_2O_4 nanoparticles synthesized by PEG-assisted hydrothermal route," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 479, no. 1, pp. 49–55, 2009.
- [24] C. C. Berry, "Progress in functionalization of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, no. 22, p. 224003, 2009.
- [25] S. Cheong, P. Ferguson, K. W. Feindel, I. F. Hermans, P. T. Callaghan, C. Meyer, A. Slocombe, C.-H. Su, F.-Y. Cheng, C.-S. Yeh, *et al.*, "Simple synthesis and functionalization of iron nanoparticles for magnetic resonance imaging," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, no. 18, pp. 4206–4209, 2011.
- [26] J. P. Geshev, "Anisotropia magnética," *Universidade Federal do Rio Grande do Sul*.
- [27] C. J. O'Connor, "Magnetochemistry—advances in theory and experimentation," *Progress in Inorganic Chemistry, Volume 29*, pp. 203–283, 2007.
- [28] D. Jin and H. Kim, "Magnetization of magnetite ferrofluid studied by using a magnetic balance," *Bulletin of the Korean Chemical Society*, vol. 34, no. 6, pp. 1715–1721, 2013.
- [29] A. Rankine, "A simple method of demonstrating the paramagnetism and diamagnetism of substances in magnetic fields of low intensity," *Proceedings of the Physical Society*, vol. 46, no. 3, p. 391, 1934.

- [30] F. BEDÊ, “Medidas de suscetibilidade magnética molar de compostos paramagnéticos, em solução, com o sistema de gouy otimizado,” *Revista Brasileira de Física*, vol. 5, no. 3, 1975.
- [31] R. Davis, “Using small, rare-earth magnets to study the susceptibility of feebly magnetic metals,” *American journal of physics*, vol. 60, no. 4, pp. 365–370, 1992.
- [32] R. Davis, “New method to measure magnetic susceptibility,” *Measurement Science and Technology*, vol. 4, no. 2, p. 141, 1993.
- [33] A. A. O. Carneiro, A. T. Touso, and O. Baffa, “Avaliação da suscetibilidade magnética usando uma balança analítica,” *Química Nova*, vol. 26, no. 6, pp. 952–956, 2003.
- [34] M. Sosa, T. Córdova, J. Bernal, G. Caldera, M. Cano, G. Carrillo, F. Córdoba, E. Delgado, M. Espinosa, P. Garcia, *et al.*, “Medición de la susceptibilidad magnética de sustancias líquidas en el laboratorio de física,” *Revista Mexicana de Física E*, vol. 52, no. 2, pp. 111–115, 2006.
- [35] M. Cano, T. Cordova-Fraga, M. Sosa, J. Bernal-Alvarado, and O. Baffa, “Understanding the magnetic susceptibility measurements by using an analytical scale,” *European Journal of Physics*, vol. 29, no. 2, p. 345, 2008.
- [36] R. Chantrell, S. Hoon, and B. Tanner, “Time-dependent magnetization in fine-particle ferromagnetic systems,” *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 38, no. 2, pp. 133–141, 1983.
- [37] C. Reis, *Tratamento hidrotermal de nanopartículas de ferrita de cobalto: propriedades morfológicas, estruturais e magnéticas*. Tese de Doutorado, Instituto de Física Universidade de Brasília, 2016.
- [38] F. Wiekhorst, U. Steinhoff, D. Eberbeck, and L. Trahms, “Magnetorelaxometry assisting biomedical applications of magnetic nanoparticles,” *Pharmaceutical research*, vol. 29, no. 5, pp. 1189–1202, 2012.
- [39] J. Lange, R. Kötz, A. Haller, L. Trahms, W. Semmler, and W. Weitschies, “Magnetorelaxometry—a new binding specific detection method based on magnetic nanoparticles,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 252, pp. 381–383, 2002.

- [40] N. L. Adolphi, D. L. Huber, J. E. Jaetao, H. C. Bryant, D. M. Lovato, D. L. Fegan, E. L. Venturini, T. C. Monson, T. E. Tessier, H. J. Hathaway, *et al.*, “Characterization of magnetite nanoparticles for squid-relaxometry and magnetic needle biopsy,” *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 321, no. 10, pp. 1459–1464, 2009.
- [41] N. L. Adolphi, D. L. Huber, H. C. Bryant, T. C. Monson, D. L. Fegan, J. Lim, J. E. Trujillo, T. E. Tessier, D. M. Lovato, K. S. Butler, *et al.*, “Characterization of single-core magnetite nanoparticles for magnetic imaging by squid relaxometry,” *Physics in medicine and biology*, vol. 55, no. 19, p. 5985, 2010.
- [42] F. Ludwig, E. Heim, and M. Schilling, “Characterization of superparamagnetic nanoparticles by analyzing the magnetization and relaxation dynamics using fluxgate magnetometers,” *Journal of applied physics*, vol. 101, no. 11, p. 113909, 2007.
- [43] F. Ludwig, E. Heim, M. Schilling, and K. Enpuku, “Characterization of superparamagnetic fe₃o₄ nanoparticles by fluxgate magnetorelaxometry for use in biomedical applications,” *Journal of Applied Physics*, vol. 103, no. 7, p. 07A314, 2008.
- [44] D. Jiles, *Introduction to magnetism and magnetic materials*. CRC press, 2015.
- [45] B. D. Cullity and C. D. Graham, *Introduction to magnetic materials*. John Wiley & Sons, 2011.
- [46] A. Aharoni, *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*, vol. 109. Clarendon Press, 2000.
- [47] W. Nolting and A. Ramakanth, *Quantum theory of magnetism*. Springer Science & Business Media, 2009.
- [48] S. Blundell and D. Thouless, *Magnetism in condensed matter*, vol. 18. Oxford university press New York, 2001.
- [49] D. GIGNOUX and M. S. CHLENKER, “M agnetism i–fundamentals edited by étienne du trémolet de l acheisserie,” *earth*, vol. 10, p. 14.
- [50] C. Binns, *Nanomagnetism: fundamentals and applications*, vol. 6. Newnes, 2014.

- [51] C. Kittel, *Introduction to solid state*. John Wiley & Sons, 1966.
- [52] A. Guimarães, “Propriedades magnéticas de sistemas granulares,” *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 22, no. 3, pp. 382–386, 2000.
- [53] C. Bean and J. Livingston, “Superparamagnetism,” *Journal of Applied Physics*, vol. 30, no. 4, pp. S120–S129, 1959.
- [54] M. Knobel, W. Nunes, L. Socolovsky, E. De Biasi, J. Vargas, and J. C. Denardin, “Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: a review on ideal and real systems,” *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 8, no. 6, pp. 2836–2857, 2008.
- [55] M. Benz, “Superparamagnetism: theory and applications,” *Discussion*, 2012.
- [56] S. Bedanta and W. Kleemann, “Supermagnetism,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, no. 1, p. 013001, 2008.
- [57] B. Issa, I. M. Obaidat, B. A. Albiss, and Y. Haik, “Magnetic nanoparticles: surface effects and properties related to biomedicine applications,” *International journal of molecular sciences*, vol. 14, no. 11, pp. 21266–21305, 2013.
- [58] S. Mørup, M. F. Hansen, and C. Frandsen, “Magnetic nanoparticles,” 2011.
- [59] J. Geshev, L. G. Pereira, J. E. Schmidt, and M. Mikhov, “Dependence of the magnetization and remanence of single-domain particles on the second cubic anisotropy constant,” *Journal of Applied Physics*, vol. 90, no. 12, pp. 6243–6250, 2001.
- [60] L. Tauxe, H. N. Bertram, and C. Seberino, “Physical interpretation of hysteresis loops: micromagnetic modeling of fine particle magnetite,” *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, vol. 3, no. 10, pp. 1–22, 2002.
- [61] S. Horikoshi and N. Serpone, “Introduction to nanoparticles,” *Microwaves in Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Applications*, pp. 1–24, 2013.
- [62] V. Dolgovskiy, V. Lebedev, S. Colombo, A. Weis, B. Michen, L. Ackermann-Hirschi, and A. Petri-Fink, “A quantitative study of particle size effects in the magnetorelaxometry of magnetic nanoparticles using atomic magnetometry,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 379, pp. 137–150, 2015.

- [63] S. Amiri and H. Shokrollahi, "The role of cobalt ferrite magnetic nanoparticles in medical science," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 33, no. 1, pp. 1–8, 2013.
- [64] W. F. Brown Jr, "Thermal fluctuations of a single-domain particle," *Physical Review*, vol. 130, no. 5, p. 1677, 1963.
- [65] R. Fagaly, "Superconducting quantum interference device instruments and applications," *Review of scientific instruments*, vol. 77, no. 10, p. 101101, 2006.
- [66] J. Clarke and A. Braginski, *The SQUID Handbook: Fundamentals and Technology of SQUIDs and SQUID Systems*. Wiley, 2006.
- [67] R. Fagaly, *Superconducting quantum interference device instruments and applications*, vol. 77. AIP Publishing, 2006.
- [68] P. A. Tipler and R. A. Llewellyn, *Modern physics*. Freeman, 2008.
- [69] A. G. Kolhatkar, A. C. Jamison, D. Litvinov, R. C. Willson, and T. R. Lee, "Tuning the magnetic properties of nanoparticles," *International journal of molecular sciences*, vol. 14, no. 8, pp. 15977–16009, 2013.
- [70] E. C. Stoner and E. Wohlfarth, "A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 240, no. 826, pp. 599–642, 1948.
- [71] J. Camacho and V. Sosa, "Alternative method to calculate the magnetic field of permanent magnets with azimuthal symmetry," *Revista mexicana de física E*, vol. 59, no. 1, pp. 8–17, 2013.
- [72] C. A. Peters, "Statistics for analysis of experimental data," *Environmental Engineering Processes Laboratory Manual*, pp. 1–25, 2001.
- [73] C. S. Kumar and F. Mohammad, "Magnetic nanomaterials for hyperthermia-based therapy and controlled drug delivery," *Advanced drug delivery reviews*, vol. 63, no. 9, pp. 789–808, 2011.
- [74] A. Goldman, *Modern ferrite technology*. Springer Science & Business Media, 2006.

- [75] L. Kumar and M. Kar, "Influence of Al^{3+} ion concentration on the crystal structure and magnetic anisotropy of nanocrystalline spinel cobalt ferrite," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 323, no. 15, pp. 2042–2048, 2011.
- [76] I. Nlebedim, N. Ranvah, P. Williams, Y. Melikhov, J. Snyder, A. Moses, and D. Jiles, "Effect of heat treatment on the magnetic and magnetoelastic properties of cobalt ferrite," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 322, no. 14, pp. 1929–1933, 2010.
- [77] L. Kumar and M. Kar, "Effect of annealing temperature and preparation condition on magnetic anisotropy in nanocrystalline cobalt ferrite," *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 47, no. 10, pp. 3645–3648, 2011.
- [78] Y. Zhang, Z. Yang, D. Yin, Y. Liu, C. Fei, R. Xiong, J. Shi, and G. Yan, "Composition and magnetic properties of cobalt ferrite nano-particles prepared by the co-precipitation method," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 322, no. 21, pp. 3470–3475, 2010.
- [79] D. Peddis, F. Orru, A. Ardu, C. Cannas, A. Musinu, and G. Piccaluga, "Interparticle interactions and magnetic anisotropy in cobalt ferrite nanoparticles: influence of molecular coating," *Chemistry of Materials*, vol. 24, no. 6, pp. 1062–1071, 2012.
- [80] 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*, vol. 125, no. 16, p. 164714, 2006.
- [81] L. Suber and D. Peddis, "Approaches to synthesis and characterization of spherical and anisometric metal oxide magnetic nanomaterials," *Nanotechnologies for the Life Sciences*, 2011.