



**Universidade de Brasília**

Márcio Gomes Viana

**Efeitos de viés de troca e treinamento em  
dispersões de nanopartículas bimagnéticas:  
características intrapartícula e interpartícula**

Brasília - DF

2022

**Márcio Gomes Viana**

**Efeitos de viés de troca e treinamento em dispersões de nanopartículas bimagnéticas: características intrapartícula e interpartícula**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade de Brasília - UnB, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Física Experimental da Universidade de Brasília.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Rafael Cabreira Gomes

Prof. Dr. Rodolpho Carvalho Leite

Prof. Dr. Geraldo José da Silva

Prof. Dr. Jérôme Depeyrot

Profa. Dra. Cynara Caroline Kern Barreto

MEMBRO - UFSC

MEMBRO - IFPI

MEMBRO - IF - UnB

PRESIDENTE - IF - UnB

SUPLENTE - FUP - UnB

Brasília - DF

*Para minha esposa Djane Santos*

# Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, a DEUS por estar sempre comigo. Obrigado, meu DEUS, por me dar sabedoria e discernimento durante este processo laborioso e desgastante. Meu coração exulta de alegria por essa graça alcançada, "pois minha força e vitória tem um nome e é JESUS!" (Eliana Ribeiro).

A minha esposa, Djane Santos, minha parceira de vida, amiga, pelo amor, pela alegria, pela dedicação, paciência e por ser meu esteio. Obrigado por tardar seus sonhos e se dedicar ao meu sonho. Por estar sempre ao meu lado, pondo-me para cima e fazendo acreditar que posso mais do que imagino. Gratidão por ter sido meu suporte nos momentos de angústias. Obrigado por ter feito do meu sonho o nosso sonho! "Assim, eles já não são dois, mas sim uma só carne. Portanto, o que Deus uniu, ninguém o separe." – Mateus 19:6. Que seja eterna a nossa família!

Ao meu pai, Manoel Viana, por todo suporte e sacrifício em me proporcionar uma educação de qualidade. A minha mãe, Maria do Socorro, por todo cuidado e empenho durante toda minha trajetória. Obrigado por todas suas orações. Gratidão!

Aos meus irmãos, Marcelo, Marcos e Kenya pelo apoio e torcida. Aos meus sobrinhos, Heitor Viana, Estela Viana, Ravi Viana e Murilo Viana por toda alegria que vocês trazem a minha vida!

Aos meus avós, tios e tias. Em especial ao tio Alfredo Viana (*in memoriam*) e a tia Maria de Lourdes, que vibraram comigo, desde a aprovação. Ao tio Antônio Viana e tia Deusimar pela acolhida durante a passagem por Brasília. Obrigado a todos pela força!

Ao meu orientador, professor Dr. Jérôme Depeyrot, por todo apoio científico. Agradeço pelas reuniões, discussões, ensinamentos, paciência, amizade e companheirismo. Sua assistência foi de fundamental importância para essa conquista.

Ao amigo Dr. Rafael Cabreira, por ter me acompanhado durante grande parte desse processo. Pelos ensinamentos, apoio, análise e discussão do trabalho.

Ao Dr. Guilherme Gomide, por toda amizade e companheirismo. Pela colaboração na análise dos dados e parceria na publicação do artigo.

À minha amiga Dra. Tatiane Quetly, por sua amizade e parceria. Agradeço pelas sugestões e colaborações prestadas nesse projeto.

Ao professor Dr. Rodolpho Carvalho pela amizade e parceria. Aos professores Dr. Geraldo José e Dra. Cynara Kern por terem aceitado o convite em participar da banca. Muito Obrigado.

Aos colegas do IFPI Dr. Paulo Henrique, Ma. Juliana Malta por terem me ajudado nas discussões à cerca do trabalho. Obrigado pela parceria.

Aos meus amig@s de laboratório e da UnB, Dr. Oscar, Dr. Arthur, Dr. Franciscarlos, Ma. Bárbara, Dr. Thiago, Me. Clauber, Ma. Rachel, Me. Emmanoel e Ma. Yessica pelas contribuições nos momentos solícitos. Aos professores Dr. Alex, Dra. Renata, Dra. Priscilla pelos ensinamentos. Obrigado a todos pela Amizade!

A coordenação do Programa de pós-graduação do instituto de física da UnB pela logística no desenvolvimento desse trabalho. Aos demais professores e funcionários, em especial ao amigo Edilson da metalúrgica.

Agradeço, também, a CAPES pelo apoio financeiro.

*“Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a beleza libertadora do intelecto para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer.”*

*- Albert Einstein*

# Resumo

---

## Efeitos de viés de troca e treinamento em dispersões de nanopartículas bimagnéticas: características intrapartícula e interpartícula

---

Nas últimas décadas, as nanopartículas magnéticas têm sido um grande objeto de pesquisas científicas, devido suas propriedades únicas não observadas em materiais *bulk*, que permitem sua utilização em aplicação biomédica, ambiental e do setor energético. Nesse contexto, objetiva-se nesta tese, investigar as características intrapartícula e interpartícula nos efeitos de viés de troca e treinamento em dispersões de nanopartículas bimagnéticas. Assim, foram sintetizados fluidos magnéticos baseado em nanopartículas de ferrita de cobalto com tamanhos de 3,5 nm, 4,2 nm, 4,7 nm e 6,0 nm, recobertas com uma camada de maguemita. Amostras com estados de interação entre partículas diferentes foram obtidas, variando a fração volumétrica das dispersões coloidais  $\phi$  entre 0,10 % e 2,65 % e na forma de pó. A caracterização estrutural das nanopartículas foi feita por meio de medidas de Difração de Raios X, indicando uma estrutura cúbica do tipo espinélio. Resultados de Microscopia Eletrônica de Transmissão confirmaram a formação de partículas aproximadamente esféricas com baixa polidispersão. Utilizando medidas de Espectroscopia de Absorção Atômica, foram extraídas a estequiometria e as características morfoquímicas das partículas, assim como a fração volumétrica de partículas nas dispersões. Medidas em alto campo de magnetização DC em função da temperatura, evidenciaram a existência de uma interface intrapartícula entre um núcleo ordenado ferrimagneticamente (FI) e uma superfície de *spins* desordenados do tipo *spin glass* (SGL). Desse tipo de estrutura bimagnética, surge o fenômeno de viés de troca ou *exchange bias*, quando realizadas medidas de magnetização após o resfriamento com campo aplicado (*field cooling* - FC). Em regime de fluido diluído, no qual o comportamento individual se sobressai, observou-se que as partículas de menor diâmetro e com maior fração de *spins* congelados na camada SGL apresentam um viés de troca mais intenso em detrimento das partículas de maior diâmetro e com menor proporção de *spins* desordenados. A análise de Thamm-Hesse mostrou em ambas as dispersões concentradas e, no pó, um estado global de interação desmagnetizante, em que predominaram as interações dipolares interpartículas, que vai se intensificando quando diminui a distância interpartícula. Em toda a faixa de campo de resfriamento investigada, o viés de troca é maior quando mais intensas as interações dipolares. A investigação do efeito de treinamento indica duas populações de *spins* desordenados. Os *spins* rodáveis sempre se reorganizam mais rapidamente que os congelados, o que é potencializado pelas interações dipolares. Entretanto, no regime de pó, as interações de troca interpartículas dificultam o rearranjo dos *spins* desordenados.

**Palavras-chave:** Nanopartículas magnéticas, Fluidos magnéticos, Interações interpartículas e intrapartículas, *Exchange bias*, Efeito de treinamento.

# Abstract

---

## Exchange bias and training effects in dispersions of bimagnetic nanoparticles: intraparticle and interparticle characteristics

---

In the last decades, magnetic nanoparticles have been the object of increasing scientific research, due to their unique properties, not observed in bulk materials, which allow their use in biomedical, environmental, and energy applications. In this context, the objective of this thesis is to investigate the intraparticle and interparticle characteristics in exchange bias and training effects observed in dispersions of bimagnetic nanoparticles. Thus, we synthesized magnetic fluids based on cobalt ferrite nanoparticles with sizes of 3.5 nm, 4.2 nm, 4.7 nm, and 6.0 nm, covered with a shell of maghemite. Samples with different states of interaction between particles were obtained, by varying the volumetric fraction of the colloidal dispersions  $\phi$  between 0.10% and 2.65% and also in powder. The structural characterization of the nanoparticles was performed using X-Ray Diffraction measurements and indicate a spinel-like cubic structure. Transmission Electron Microscopy results confirmed the formation of approximately spherical particles with low polydispersion. Using Atomic Absorption Spectroscopy measurements, the stoichiometry and morphochemical characteristics of the particles were extracted, as well as the volumetric fraction of particles in the dispersions. Measurements of high field DC magnetization as a function of temperature showed the existence of an intraparticle interface between a ferrimagnetically ordered core (FI) and a spin glass disordered shell (SGL). From this type of bimagnetic structure, the phenomenon of exchange bias arises, when magnetization measurements are performed after cooling with an applied field (field cooling - FC). In a dilute fluid regime, in which the individual behavior stands out, it was observed that the particles of smaller diameter and with a higher fraction of spins frozen in the SGL shell present a more intense exchange bias when compared to particles of larger diameter and with smaller proportion of disordered spins. Thamm-Hesse analysis showed, both in concentrated dispersions and powder sample, a demagnetizing contribution, in which interparticle dipolar interactions predominated, which intensifies when the interparticle distance decreases. Over the entire range of the investigated cooling field, the exchange bias is greater when the dipole interactions are more intense. The investigation of the training effect indicates two populations of disordered spins. Rotatable spins always reorganize faster than frozen ones and this is enhanced by dipole interactions. However, in powder regime, interparticle exchange interactions make more difficult to rearrange disordered surface spins.

**Keywords:** Magnetic nanoparticles, Magnetic fluids, Interparticle and intraparticle interaction, Exchange bias, Training effect.

# Lista de ilustrações

Figura 1 – Observação macroscópica do fenômeno de instabilidade de pico para um ferrofluido sob a ação de um forte campo magnético aplicado. Adaptado [1] . . . . .	20
Figura 2 – Diagrama de um FM do tipo EDL-MF. Adaptado [2]. . . . .	22
Figura 3 – Representação de nanopartícula por HRTEM (C), medida de STEM de uma ferrita de manganês (c1) e gráfico da quantidade de Fe, Mn e Zn encontrados na amostra (c2). Adaptado [3]. (g) Imagem representativa de HRTEM (10 nm) da mesma amostra, (h) imagem de HAADF de contraste-Z da mesma amostra na imagem (g) e (i) imagem colorida artificialmente modulada por (g). Adaptado [4]. . . . .	24
Figura 4 – Esquema da síntese de nanopartículas EDL-MF produzidas nessa tese.	26
Figura 5 – Perfil da temperatura para a amostra Co60. . . . .	27
Figura 6 – Estrutura do tipo espinélio, evidenciando a posição dos sítios A (amarelo) e B (verde) preenchidos e em vermelho os átomos de oxigênio. Adaptado [2]. . . . .	30
Figura 7 – Padrão de interferência construtiva para uma rede cristalina. Adaptado [5]. . . . .	31
Figura 8 – A figura mostra os difratogramas para as amostras Co35, Co42, Co47 e Co60. Os valores utilizados para o fator associado ao cristal e o comprimento de onda foram $k = 0,9$ e $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ , respectivamente. As linhas verticais representam uma ferrita de cobalto ideal e seus respectivos índices de Miller. . . . .	32
Figura 9 – Esquema dos sinais gerados da interação de um feixe de elétrons e uma amostra fina. Adaptado [6]. . . . .	34
Figura 10 – Imagens micrográficas para a amostra Co35, obtidas de TEM (à esquerda) e HRTEM (à direita). . . . .	34
Figura 11 – Imagens micrográficas para a amostra Co42, obtidas de TEM (à esquerda) e HRTEM (à direita). . . . .	35
Figura 12 – Imagens micrográficas para a amostra Co47, obtidas de TEM (à esquerda) e HRTEM (à direita). . . . .	35
Figura 13 – Imagens micrográficas para a amostra Co60, obtidas de TEM (à esquerda) e HRTEM (à direita). . . . .	35
Figura 14 – Histograma das amostras Co35, Co42, Co47 e Co60 obtidas através da contagem de diâmetros das amostras nas imagens de microscopia. O ajuste foi realizado utilizando a função log-normal(linhas vermelha). . .	36
Figura 15 – Figuras esquemáticas da interação <i>superexchange</i> . Adaptado [7]. . . . .	40

Figura 16 – Representação esquemática da estrutura espinélio com os sítios tetraédricos (A - vermelho) e octaédricos (B - azul). Adaptado [8] . . . . .	41
Figura 17 – Representação de um elipsoide prolato com as variáveis utilizadas no modelo de Stoner & Wohlfarth e suas orientações relativas. Adaptado.[7]	50
Figura 18 – A figura mostra a variação da energia em função do ângulo $\theta$ . Os símbolos $\square$ e $\circ$ representam o sentido da magnetização. Adaptado[9]. .	51
Figura 19 – Comportamento histerético $M \times h$ para $\alpha = 45^\circ$ . A curva demonstrada pelos círculos ( $\circ$ ) representa a solução obtida para $\theta$ entre 0 e $90^\circ$ . As linhas tracejadas demonstram a solução de $90^\circ$ à $180^\circ$ . Da mesma forma, a solução para $\theta$ entre $180^\circ$ e $270^\circ$ é representada pelos quadrados ( $\square$ ). Os pontos (a), (b), (c) e (d) são referentes a figura 18. Fonte:[9]. Adaptado [6]. . . . .	52
Figura 20 – A figura mostra a dependência térmica da coercividade para amostras $C_o3$ (azul), $C_o4$ (vermelho) e $C_o6$ (preto). As linhas representam os ajustes utilizando a lei de Kneller. Adaptado[10]. . . . .	56
Figura 21 – Curva ZFC-FC ( <i>inset</i> ) e distribuição da temperatura de bloqueio para uma amostra de $Co/SiO_2$ . Adaptado[11]. . . . .	57
Figura 22 – Ciclos de histeses medidos em instrumentos diferentes para duas ferritas: uma de cobalto $Co_3$ (3,1 nm) e uma de manganês $Mn_3$ (3,3 nm). Adaptado[12]. . . . .	58
Figura 23 – (a) Curva ZFC-FC de nanopartículas de ferrita de cobalto (3,1 nm) na forma de pó medido em diferentes campos $H_{medido}$ . (b) Perfil da energia de anisotropia obtido através da equação 2.35. Adaptado[12] . . . . .	59
Figura 24 – (a) ciclo histerese magnética FC com campo de congelamento $\mu_0 H_{cool} = 1T$ para uma ferrita de cobalto (3,1 nm). (b) e (c) apresentam um zoom dos ciclos de histerese e (d) apresenta a aproximação $H_{ex}$ com o aumento do máximo do campo aplicado. Adaptado[12] . . . . .	59
Figura 25 – O gráfico mostra o cálculo teórico usando o modelo proposto por Gomide <i>et al.</i> Os valores considerados foram: $K = 3 \times 10^5 J/m^3$ , $M = 3 \times 10^5 A/m$ , $d_0 = 3$ nm, $\sigma = 0,3$ e $n = 3$ . Evolução com temperatura de (a) o diâmetro crítico e (b) coercividade das nanopartículas no estado bloqueado $H_{cb}$ . As linhas tracejadas representam apenas o efeito de considerar a distribuição de tamanhos enquanto as linhas sólidas representam o efeito de considerar também a variação da magnetização de saturação e da constante de anisotropia. Adaptado[10] . . . . .	63
Figura 26 – Valores experimentais da coercividade para 3 amostras de ferrita de cobalto com tamanhos 3 nm ( $Co_3$ ), 4 nm ( $Co_4$ ) e 6 nm ( $Co_6$ ) em função da temperatura. As linhas indicam o melhor ajuste utilizando o modelo proposto por Gomide <i>et al.</i> Adaptado[10] . . . . .	64

Figura 27 – Dependência térmica da magnetização para uma ferrita de manganês (2,8 nm). A linha vermelha mostra o ajuste usando a Lei de Bloch, os ciclos fechados mostram o resultado experimental medido a 5 T. Adaptado <sup>[13]</sup> . . . . .	66
Figura 28 – Laços de histerese à $T = 77$ K de partículas de cobalto revestidas com óxido de cobalto. O ciclo de linha contínua resulta do resfriamento do material em um campo de 10 kOe. O ciclo de linha tracejada mostra o laço quando resfriado em campo zero. Adaptado <sup>[14]</sup> . . . . .	67
Figura 29 – Diagrama esquemático da configuração de spin pela bicamada FM-AFM, a diferentes etapas (i)-(v) pelo laço de histerese. Adaptado <sup>[15]</sup> . . . . .	68
Figura 30 – Esquema do fenômeno de <i>exchange bias</i> como um deslocamento do <i>loop</i> de histerese a uma temperatura baixa quando a amostra é resfriada na presença de um campo magnético. O efeito de EB foi reportado em diferentes tipos interfaces. Ferromagnética (FM), ferrimagnética (FI), antiferromagnética (AFM), <i>spin-glass</i> (SG), <i>spin-disorder</i> (SD) e paramagnético (PM). Adaptado <sup>[16]</sup> . . . . .	69
Figura 31 – Variação do viés de troca à 5 K com o campo de resfriamento para nanopartículas de $MnFe_2O_4@γ - Fe_2O_3$ (a) e $CoFe_2O_4@γ - Fe_2O_3$ (b), líquido e pó. Adaptado <sup>[17]</sup> . . . . .	69
Figura 32 – $δM(H)$ e Henkel-Plot ( <i>inset</i> ) para todas as amostras investigadas. Adaptado <sup>[18]</sup> . . . . .	73
Figura 33 – No gráfico, a linha sólida representa a curva inicial e o ciclo de histerese. A linha pontilhada representa uma curva típica de Henkel Plot. Adaptado <sup>[19]</sup> . . . . .	74
Figura 34 – Ciclo de Histerese calculado e normalizado de 2DD de 3.5” material disco Sony. Adaptado <sup>[19]</sup> . . . . .	74
Figura 35 – Tamm-Hesse Plot( $Δ\hat{m}$ ) calculado da figura 34. Adaptado <sup>[19]</sup> . . . . .	75
Figura 36 – Dependência térmica da magnetização para as amostras Co35 (linha verde), Co47 (linha preta) e Co60 (linha azul). A linha vermelha representa o melhor ajuste da Lei de Bloch. . . . .	77
Figura 37 – O gráfico apresenta os desvios da magnetização ( $M_s(0) - M_s(T)$ ) representada em uma escala do tipo log-log, para as amostras Co35, Co47 e Co60. . . . .	78
Figura 38 – Ilustração de uma nanopartícula bimagnética com interface Ferrimagnética/SGL. . . . .	79
Figura 39 – Curva mestre da variação da magnetização oriunda da camada de spins desordenados. . . . .	80

Figura 40 – (a)-Curvas MxT medidas por meio do protocolo ZFC-FC, em regime diluído, resfriadas com campo de 50 Oe para as amostras Co35, Co42, Co47 e Co60. (b)-Magnetização normalizada pelo máximo da magnetização ZFC. . . . .	82
Figura 41 – Perfil da derivada da diferença entre a magnetização FC e ZFC para as amostras Co35, Co42 e Co47. . . . .	83
Figura 42 – Curvas ZFC-FC das amostras Co35 e Co60, em regime diluído, para diferentes campos de resfriamento. . . . .	84
Figura 43 – Perfil da barreira de energia das amostras Co35 e Co60, em regime diluído, obtidas pela equação 2.35 . . . . .	85
Figura 44 – Ciclos de histerese magnética ZFC medidos à 5K, para as amostras Co35, Co42, Co47 e Co60. . . . .	86
Figura 45 – Dependência térmica da coercividade para as amostras Co35, Co42, Co47 e Co60. A linha vermelha representa o melhor ajuste utilizando o modelo descrito na subseção 2.2.2.1. . . . .	88
Figura 46 – $\delta M(H)$ plot para amostra Co35 na forma de dispersões coloidais com fração volumétrica $\phi$ variável e na forma pó. . . . .	90
Figura 47 – $\delta M(H)$ plot para as amostras Co35, Co42, Co47 e Co60, na forma de dispersão coloidal e pó. . . . .	91
Figura 48 – Curvas de magnetização DC em baixo campo (50 Oe) para a amostra Co35 na forma de dispersões coloidais com fração volumétrica $\phi$ variável e na forma pó. . . . .	91
Figura 49 – Gráfico da derivada da diferença entra as curvas de magnetização ZFC-FC	92
Figura 50 – Dependência térmica da coercividade para amostra Co35 em $\phi = 0, 10\%$ , $\phi = 2, 65\%$ e pó. . . . .	93
Figura 51 – Curvas MxT obtidas por meio do protocolo ZFC-FC resfriadas na presença de um campo estático de 50 Oe, em regime pó, para as amostras Co35, Co42, Co47 e Co60. . . . .	94
Figura 52 – A figura apresenta: (a) e (b) Ciclos FC com campo de resfriamento $H_{cool} = 1$ T à 5K em diferentes campos máximos $\pm\mu_0 H_{max}(T)$ para a amostra Co35 ( $\phi = 1, 24\%$ ). (c) $h_{shift}$ em função do campo máximo. . . . .	95
Figura 53 – Dependência do campo de resfriamento ( $H_{cool}$ ) em função do campo do viés de troca ( $H_{EB}$ ) para as amostras Co35, Co42, Co47 e Co60. . . . .	97
Figura 54 – A figura a esquerda apresenta a dependência do campo de resfriamento ( $H_{cool}$ ) em função do campo do viés de troca ( $H_{EB}$ ) para a amostra Co35 na forma de dispersões coloidais com fração volumétrica $\phi$ variável e na forma pó. A direita apresentamos a variação volumétrica $\phi$ em função do $H_{EB}$ resfriado a 1 T. . . . .	98

Figura 55 – O impacto do efeito de treinamento com o aumento do número de ciclos (n) para as amostras Co35, Co42 e Co60. A linha vermelha representa o melhor ajuste utilizando a equação 3.9. . . . . .	99
Figura 56 – O impacto do efeito de treinamento com o aumento do número de ciclos na forma de dispersões coloidais com fração volumétrica $\phi$ variável e na forma pó.. . . . .	101

# Lista de abreviaturas e siglas

FM	Fluido Magnético
FF	Ferrofluido
EDL-MF	<i>Electric Double Layered Magnetic Fluids</i>
SPM	Superparamagnetismo
<i>DRX</i>	Difração de Raios X
<i>D<sub>rx</sub></i>	Diâmetro de Raios X
EB	<i>Exchange Bias</i>
HRTEM	<i>High Resolution Transmission Electronic Microscopy</i>
STEM	<i>Scanning Transmission Electronic Microscopy</i>
GFC	Grupo de Fluidos Complexos
AAS	<i>Atomic Absorption Spectroscopy</i>
FM	Ferromagnético
FI	Ferrimegnético
AFM	Antiferromagnético
SGL	<i>Spin Glass Like</i>
ZFC	<i>Zero Field Cooling</i>
FC	<i>Field Cooling</i>
IRM	<i>Isothermal Remanent Magnetization</i>
DCD	<i>Direct Current Demagnetization</i>

# Lista de símbolos

$\phi$	Fração Volumétrica de Nanopartículas
$\Pi$	Pressão Osmótica
$\theta$	Ângulo de Incidência
$\lambda$	Comprimento de Onda
$\chi$	Fração Molar
$\sigma$	Polidispersão
$\mu_B$	Magneton de Bohr
$\tau$	Tempo de Relaxação
$\delta_M$	Desvio da Magnetização
$\beta$	Constante de Proporcionalidade

# Sumário

<b>Introdução Geral e Objetivos</b> . . . . .	<b>17</b>
<b>1 Produção e Propriedades Físico-Químicas dos Materiais Investigados</b> . . . . .	<b>20</b>
1.1 Síntese Química de Fluidos Magnéticos do Tipo EDL . . . . .	20
1.1.1 Aspectos Gerais da Síntese . . . . .	20
1.1.2 Obtenção de Nanopartículas de Ferrita via Coprecipitação . . . . .	21
1.1.3 Controle dos Parâmetros da Coprecipitação . . . . .	22
1.1.4 Tratamento Hidrotérmico de Superfície . . . . .	23
1.1.5 Peptização em Meio Ácido . . . . .	24
1.1.6 Sínteses da Tese . . . . .	25
1.1.7 Diálise e Compressão Osmótica . . . . .	27
1.2 Caracterização Físico-Química . . . . .	29
1.2.1 Estrutura Cristalina das Ferritas do Tipo Espinélio . . . . .	29
1.2.2 Investigação Estrutural Via Difração de Raios X . . . . .	31
1.2.3 Morfologia, Tamanho e Polidispersão . . . . .	33
1.2.4 Modelo <i>core@shell</i> . . . . .	37
1.2.5 Resumo das Características das Amostras Investigadas . . . . .	38
<b>2 Nanopartículas e suas Propriedades Magnéticas</b> . . . . .	<b>39</b>
2.1 Aspectos Gerais e Teoria Básica . . . . .	39
2.1.1 Magnetização Espontânea das Ferritas do Tipo Espinélio . . . . .	39
2.1.2 Anisotropia Magnetocristalina em Ferritas do Tipo Espinélio . . . . .	43
2.1.3 Anisotropia Magnética de Nanopartículas Monodomínio . . . . .	44
2.1.4 Modelo de Stoner & Wohlfarth . . . . .	49
2.1.5 Superparamagnetismo de Néel . . . . .	53
2.1.6 Dependência Térmica da Coercividade - Lei de Kneller . . . . .	54
2.2 Investigação da Anisotropia Magnética de Nanopartículas . . . . .	56
2.2.1 Dependência Térmica da Magnetização ZFC-FC . . . . .	56
2.2.1.1 Temperatura de Bloqueio . . . . .	56
2.2.1.2 Campo de Irreversibilidade . . . . .	57
2.2.2 Dependência Térmica da Coercividade . . . . .	60
2.2.2.1 Modelo Teórico . . . . .	60
2.2.2.2 Coercividade de Nanopartículas a Base de Ferrita de Cobalto . . . . .	61
2.3 Interações Magnéticas Intrapartículas e Interpartículas . . . . .	64
2.3.1 Desordem Magnética e interface FI/SGL . . . . .	64
2.3.2 Viés de troca . . . . .	67
2.3.2.1 Descrição do Efeito . . . . .	67
2.3.2.2 Viés de Troca de Nanopartículas com interface FI/SGL . . . . .	69

2.3.3	Interações Interpartículas . . . . .	71
2.3.3.1	Interação Dipolar Interpartícula . . . . .	71
2.3.3.2	Caracterização das interações via Thamm-Hesse Plot . . . . .	73
<b>3</b>	<b>Resultados e Discussões . . . . .</b>	<b>76</b>
3.1	Dependência Térmica da Magnetização e Interface FI/SGL . . . . .	76
3.2	Anisotropia Magnética . . . . .	81
3.2.1	Magnetização DC em baixo campo . . . . .	81
3.2.2	Irreversibilidade das Curvas de Magnetização DC ZFC-FC . . . . .	84
3.2.3	Dependência Térmica da Coercividade . . . . .	87
3.3	Interações Interpartículas . . . . .	89
3.3.1	Análise de Thamm-Hesse . . . . .	89
3.3.2	Efeito das Interações Interpartículas . . . . .	91
3.4	Viés de Troca e Efeito de Treinamento . . . . .	94
3.4.1	Critérios de Saturação e Ciclos Menores Forçados . . . . .	94
3.4.2	Comportamento do Viés de Troca em Função do Campo de Resfriamento . . . . .	96
3.4.3	Fenômeno de Treinamento: <i>Spins</i> congelados e rodáveis . . . . .	98
<b>4</b>	<b>Anexo . . . . .</b>	<b>105</b>
	<b>Referências . . . . .</b>	<b>106</b>

# Introdução

Nanopartículas bimagnéticas têm despertado, ao longo dos anos, grande interesse na comunidade científica. O avanço da tecnologia permitiu aplicações desses materiais em diversas áreas do conhecimento, com amplo espectro em geologia<sup>[20]</sup>, patrimônio cultural (arqueologia, pinturas)<sup>[21]</sup>, catálise<sup>[22]</sup>, química de superfície<sup>[23]</sup>, separação bimagnética<sup>[24]</sup>, medicina de tumores<sup>[25]</sup>, engenharia de tecidos<sup>[26]</sup>, gravação magnética<sup>[27]</sup>, ímãs permanentes<sup>[28]</sup>, sensores<sup>[29]</sup>, dispositivos baseados em fluidos<sup>[30]</sup> e dispositivos magnéticos-ópticos<sup>[31]</sup>. O motivo está relacionado às propriedades fundamentais e desafiadoras, intrínsecas e extrínsecas, observadas nesses nanomateriais, que apresentam comportamentos diferentes daqueles observados em materiais *bulk* devido às propriedades magnéticas, as quais surgem da redução à escala nanométrica.

Dentre as aplicações existentes, uma que tem se tornado bastante promissora é a magnetohipertermia, posto que tal procedimento terapêutico utiliza materiais magnéticos que produzem calor quando submetidos a campo magnético externo. Vale dizer que essa terapia visa o tratamento local de tumores sem danos ao tecido normal, na medida que eles são suscetíveis a altas temperaturas e podem levar à necrose as células malignas. Destarte, o comportamento coletivo em sistemas de nanopartículas magnéticas pode ser benéfico nessa aplicação, uma vez que as nanopartículas apresentam alta cristalinidade e capacidade de aquecimento, podendo ser usadas para converter energia magnética em calor quando submetidas a uma variação de campo magnético externo<sup>[32]</sup>.

Todas essas possibilidades de aplicações dos materiais nanométricos têm estreita relação com os efeitos de superfície que surgem da quebra de simetria da rede no limite da partícula. Essa quebra de simetria afeta as interações de troca, levando ao surgimento de uma camada de *spins* desordenados, verificada inicialmente, em 1971, por Coey<sup>[33]</sup>. Um dos efeitos provocados pela camada de *spins* desordenados é o viés de troca, também chamado de *exchange bias* (EB). Esse efeito surge da interação entre *spins* de um núcleo ordenado magneticamente e uma camada de *spins* desordenados, tratando-se de um fenômeno intrínseco.

Na literatura, são reportados alguns dos fatores que dominam o efeito do EB, como a natureza do núcleo (mole/duro)<sup>[17]</sup>, as interações interpartículas e a temperatura<sup>[34]</sup>. Nesse último, observou-se que a intensidade do campo EB está diretamente relacionada à fração volumétrica. Enquanto em sistemas pouco diluído é observado um comportamento individual, em regime de pó, as interações são governadas pelo comportamento coletivo. Essa investigação foi realizada para uma ferrita de núcleo mole (manganês), em regime diluído, por sua vez, foi observado que o campo de *exchange bias* ( $H_{EB}$ ) diminui com o

aumento da fração volumétrica. Nessa direção, tem-se como questão norteadora da presente pesquisa: qual seria o comportamento de  $H_{EB}$  para uma ferrita de núcleo magneticamente duro, como a ferrita de cobalto ( $CoFe_2O_4$ ), que apresenta uma ordem de grandeza a mais que a ferrita de manganês?

Assim, o objetivo central é o de investigar os efeitos de viés de troca e treinamento em dispersões de nanopartículas bimagnéticas: características intrapartícula e interpartícula. Entre os objetivos específicos estão:

(i) Elaborar fluidos à base de nanopartículas bimagnéticas de ferrita de cobalto  $CoFe_2O_4$  @  $\gamma - Fe_2O_3$ , via método de coprecipitação hidrotérmica;

(ii) Obter fluido com diferentes frações volumétricas, utilizando o processo de Diálise e Compressão Osmótica;

(iii) Caracterizar estruturalmente, quimicamente e morfologicamente, com o objetivo de investigar a cristalinidade, estequiometria e diâmetros das partículas;

(iv) Estudar os efeitos de interações interpartículas nos fenômenos de viés de troca e treinamento:

1 - Avaliar a anisotropia utilizando análise cruzadas de magnetometria DC;

2 - Caracterizar as interações interpartículas, via análise de Thamm-Hesse e plot de  $\delta M$ , nos diversos sistemas investigados: ferrofluido diluído, concentrado e no pó;

3 - Efetuar medidas sucessivas de ciclos de histereses FC.

Com fito de atingir os objetivos supracitados de forma coerente, foi elaborada uma sequência lógica, dividida em 3 capítulos, estruturada da seguinte maneira:

**Capítulo 1: Produção e Propriedades Físico-Químicas dos Materiais Investigados** - Nesse capítulo, explicitar-se-ão as etapas de elaboração das dispersões de nanopartículas bimagnéticas via coprecipitação hidrotérmica. Para isso, o controle dos efeitos produzidos por alguns parâmetros no processo de síntese será a chave para obtenção de nanopartículas ultrapequenas. Após a obtenção das nanopartículas bimagnéticas, será realizada a caracterização físico-química, utilizando-se técnicas de Difração de Raios X, Espectroscopia de Absorção Atômica e Microscopia Eletrônica de Transmissão, investigando a estrutura, morfologia, tamanho e polidispersão. Ao final, apresentar-se-á, de forma resumida, os resultados das características das amostras.

**Capítulo 2 - Nanopartículas e suas Propriedades Magnéticas** - O segundo capítulo será dedicado ao estudo das propriedades magnéticas das nanopartículas. Inicialmente será apresentada uma revisão teórica básica sobre a origem estrutural da magnetização espontânea e da anisotropia magnetocristalina em ferritas do tipo espinélio. Logo depois, far-se-á um breve resumo de um estudo da dependência térmica da coercividade, com o propósito de posteriormente se realizar uma análise comparativa com esse modelo.

Além disso, serão descritos os fenômenos magnéticos evidentes em nanopartículas bimagnéticas que surgiram do confinamento espacial como, por exemplo, a desordem magnética na interface, o *exchange bias* (viés de troca), o efeito de treinamento e as interações magnéticas. Nesse contexto, para alcançar o objetivo da tese, buscar-se-á investigar detalhadamente outros parâmetros que governam o estudo das interações interpartículas e intrapartículas, como são o caso do efeito de tamanho e da variação da distância interpartículas.

**Capítulo 3 - Resultados e Discussões** - O último capítulo será destinado à investigação das interações interpartículas e intrapartículas de fluidos magnéticos à base de nanopartículas do tipo *core@shell*. Primeiramente, apresentar-se-á as medidas de magnetização realizadas em alto e baixo campo com o objetivo de analisar o comportamento anisotrópico das partículas. Em seguida, as interações magnéticas serão discutidas à luz do modelo de Thamm-Hesse. Por fim, descrever-se-á como o viés de troca e o efeito de treinamento serão examinados, observando o critério de saturação e irreversibilidade magnética.

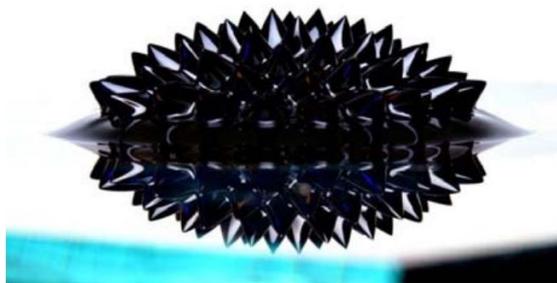
# 1 Produção e Propriedades Físico-Químicas dos Materiais Investigados

Este capítulo é destinado a descrição da elaboração de fluidos magnéticos do tipo *Electric Double Layered* - EDL. Nesse sentido, serão detalhadas todas as etapas da síntese utilizando o método de coprecipitação hidrotérmica, para obtenção de nanopartículas ultrapequenas. Logo após a obtenção das nanopartículas, elas serão caracterizadas com a finalidade de conhecer sua composição química e estrutural, com o uso das técnicas de Difração de Raios X, Microscopia Eletrônica de Transmissão e Espectroscopia de Absorção Atômica. Na verdade, essas ações permitirão que se obtenha informações sobre a morfologia, o tamanho, a polidispersão, a estrutura cristalina e as frações volumétricas de cada fase da partícula.

## 1.1 Síntese Química de Fluidos Magnéticos do Tipo EDL

### 1.1.1 Aspectos Gerais da Síntese

Fluidos magnéticos (FM), usualmente chamados de Ferrofluidos (FF), são dispersões coloidais compostos por nanopartículas ferromagnéticas ou ferrimagnéticas, com diâmetro médio de 10 nm, suspensas em um líquido carreador<sup>[35]</sup>. Devido às propriedades líquidas e magnéticas, esses nanomateriais respondem a um parâmetro externo importante, o campo magnético (ver figura 1)<sup>[1]</sup>.



**Figura 1** – Observação macroscópica do fenômeno de instabilidade de pico para um ferrofluido sob a ação de um forte campo magnético aplicado. Adaptado <sup>[1]</sup>

Em 1779, *Wilson*<sup>[36]</sup> elaborou a primeira síntese de FM, que consistia em obter partículas micrométricas de ferro adquiridas por meio da moagem de blocos de ferro, as quais eram dispersadas diretamente na água. A partir de 1930, utilizando o método de

moagem, *Bitter*<sup>[37]</sup> e *Elmore*<sup>[38]</sup> tentaram elaborar um FM aquoso à base de partículas de magnetita. Entretanto, esse material, até então, não era estável com o tempo devido ao tamanho ainda muito grande dos grãos. Na década de 1960, *Rosensweig*<sup>[39]</sup> desenvolveu, pela NASA, um método chamado de "top down", que consistia na moagem do material magnético maciço, em geral magnetita ( $Fe_3O_4$ ), por uma determinada quantidade de dias na presença de surfactantes e de um solvente compatível até dimensões nanométricas.

No início dos anos 1980, *Massart*<sup>[40]</sup>, propôs o método de síntese para fluidos magnéticos que visava um controle maior da estrutura química e do tamanho das nanopartículas conhecido como "bottom-up", no qual as nanopartículas são quimicamente sintetizadas via condensação química dos íons de  $Fe^{+3}$  e  $Fe^{+2}$ , dispersas em um meio aquoso. Neste caso, as superfícies das mesmas são ricas em sítios metálicos hidratados, capazes de trocar prótons com a dispersão e capazes de gerar uma densidade de carga negativa, que é contrabalanceada por contra-íons presentes no meio carreador. As cargas geradas introduzem forças de caráter repulsivo entre as partículas evitando a sua agregação, atingindo a estabilidade coloidal e permitindo a formação de uma dupla camada elétrica. Esta classe recebe o nome de *Electric Double Layered Magnetic Fluids* (EDL-MF)<sup>[35][41]</sup>.

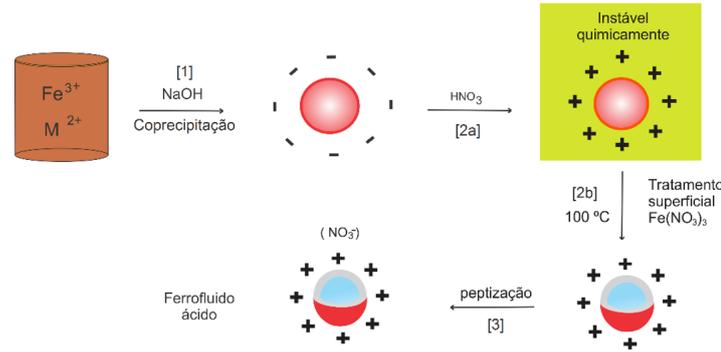
O método aplicado para elaboração das nanopartículas é considerado importante, posto que, por meio dele, é possível prever a sua estrutura cristalina, sua forma, seu diâmetro médio, sua polidispersão, seu estado químico de superfície e, conseqüentemente, suas propriedades magnéticas<sup>[42]</sup>. Dentre os métodos de síntese, para obtenção de nanopartículas magnéticas, vale destacar: a decomposição térmica<sup>[43]</sup>, o método sol-gel<sup>[44]</sup>, os métodos cerâmicos<sup>[44][45]</sup>, a deposição por *laser* pulsado (PLD)<sup>[46][47]</sup>, a decomposição térmica<sup>[48]</sup>, as micelas reversas<sup>[49]</sup>, o método do poliol<sup>[50]</sup> e a coprecipitação hidrotérmica<sup>[40]</sup>.

Vale dizer que, para elaboração das dispersões de nanopartículas bimagnéticas investigadas nesta tese, escolheu-se o método via coprecipitação hidrotérmica, por ser mais versátil, rápido e de baixo custo. Vale ressaltar que o grupo de fluidos complexos (GFC) possui *know-how* nesse tipo de preparação.

### 1.1.2 Obtenção de Nanopartículas de Ferrita via Coprecipitação

O processo de preparação de fluidos magnéticos do tipo EDL-MF, por coprecipitação hidrotérmica, é dividido em três etapas: obtenção das nanopartículas (etapa 1), acidificação (etapa 2a), tratamento superficial (etapa 2b) e peptização das nanopartículas em uma solução estável (etapa 3), (ver figura 2)<sup>[41]</sup>.

A coprecipitação hidrotérmica consiste na preparação de uma solução de reagentes precursores, na proporção direta de  $1M^{2+}$  para  $2Fe^{3+}$ , em um meio alcalino: amônia ( $NH_3$ ), hidróxido de sódio (NaOH) ou metilamina ( $CH_3NH_2$ ). Saliente-se que a escolha da base é importante para determinação do tamanho das nanopartículas. Ademais, com

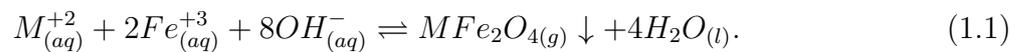


**Figura 2** – Diagrama de um FM do tipo EDL-MF. Adaptado<sup>[2]</sup>.

fito de evitar a hidrólise de  $FeCl_3$ , à medida que a mistura é aquecida, o pH inicial precisa ser ajustado. A coprecipitação de soluções de  $Fe^{3+}$ , para obtenção de nanopartículas de ferrita com ótima cristalinidade, deve acontecer próximo da ebulição<sup>[41][42]</sup>.

Dessa forma, a síntese química<sup>[51]</sup> de FM, via coprecipitação hidrotérmica, é obtida a partir da condensação química de uma mistura de sais de metais  $M^{+2}$  e  $Fe^{+3}$  em meio alcalino forte, a uma temperatura  $\sim 100^\circ C$  sob agitação constante e vigorosa (etapa 1 da figura 2).

Ao final desta etapa as nanopartículas e outros subprodutos da síntese são obtidos na forma de um precipitado magnético de fórmula  $MFe_2O_4$ , no qual M é um metal de transição *d-block* (Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn) e, em seguida, separadas magneticamente do sobrenadante. Nesse regime, as nanopartículas encontram-se carregadas negativamente e algumas lavagens do meio, com água, são necessárias para a redução da força iônica, por meio da remoção de co-íons e contra-íons do meio, na qual se retira ao máximo o sobrenadante. O balanço global da coprecipitação é dado por:



Nessa direção, essa equação expressa a reação pela conservação da massa e eletroneutralidade. Porém, a reação não descreve etapas intermediárias complexas, nas quais é possível obter controle da composição química do nanomaterial, da morfologia e do tamanho pelas condições do meio de síntese como o pH, a velocidade de adição da base, a velocidade de agitação da dispersão, a concentração dos reagentes e a temperatura de preparação.

### 1.1.3 Controle dos Parâmetros da Coprecipitação

Nas últimas décadas, várias rotas de sínteses utilizando o método via coprecipitação hidrotérmica surgiram com a finalidade de obter um controle do diâmetro das nanopartículas. É possível, via método tradicional da coprecipitação<sup>[51]</sup>, combinar alguns parâmetros de síntese e obter, assim, um controle mais satisfatório do diâmetro médio e da cristalinidade das nanopartículas. Além dos parâmetros tradicionais, nessa tese foi

investigado mais um parâmetro, a saber, o volume de síntese. Dentre os parâmetros que influenciam no processo de obtenção das nanopartículas pode-se delinear:

*Concentração e natureza da base* - Amônia ( $NH_3$ ), hidróxido de sódio (NaOH) e metilamina ( $CH_3NH_2$ ) são as bases mais utilizadas para obtenção de ferritas via coprecipitação hidrotérmica. Elas seguem uma sequência de diminuição do diâmetro na forma  $NaOH > CH_3NH_2 > NH_3$ <sup>[5]</sup>. Ademais, o aumento do diâmetro pode estar relacionado ao favorecimento da nucleação ou crescimento cristalino. O aumento da concentração da base favorece o crescimento cristalino. Do contrário, em baixas concentrações da base, a nucleação é favorecida<sup>[52]</sup>.

*Velocidade de adição da base* - A intensidade de como a base é adicionada é de grande importância para a determinação do diâmetro médio das nanopartículas. Ao adicionar, de forma rápida, a base junto a solução de metais, partículas menores são formadas devido à nucleação. Por outro lado, a adição lenta favorece o crescimento cristalino<sup>[53]</sup>.

*Velocidade de agitação dos reagentes* - O aumento desse parâmetro, até um valor crítico, permite o aumento do diâmetro das nanopartículas, fato que favorece o crescimento cristalino. Após esse valor crítico, há uma diminuição do tamanho, o que propicia, portanto, a nucleação<sup>[54]</sup>.

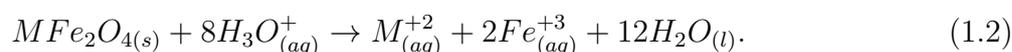
*Temperatura de coprecipitação* - Com fito de obter uma ótima cristalinidade sugere-se que a síntese seja elaborada com temperatura próxima de 100°C a fim de otimizar a produção de nanopartículas<sup>[42]</sup>.

*Volume de síntese* - O aumento desse parâmetro proporciona uma diminuição do diâmetro médio das nanopartículas, visto que tem mais espaço para nucleação.

#### 1.1.4 Tratamento Hidrotérmico de Superfície

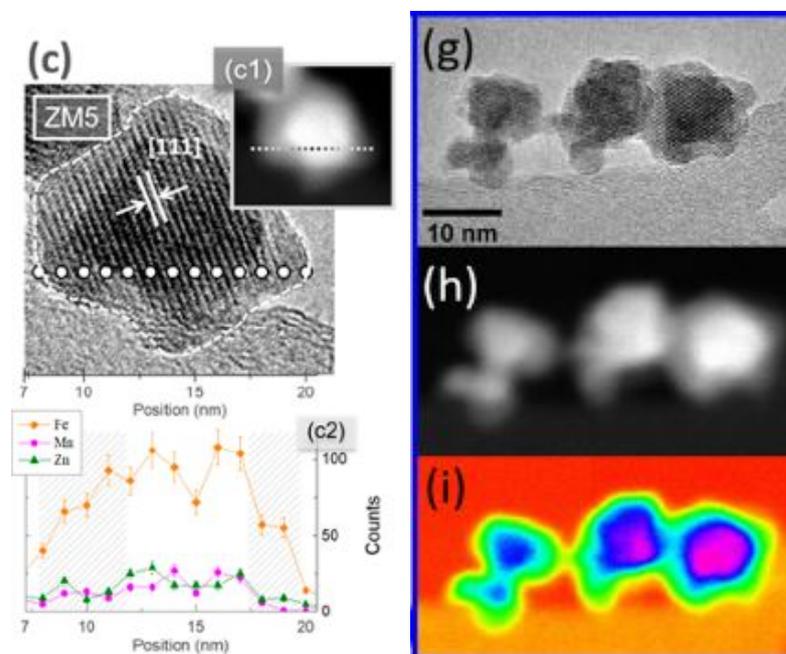
A segunda etapa é subdividida em acidificação (2a) e tratamento hidrotérmico de superfície (2b). Na etapa (2a) o precipitado é limpo e acidificado com o uso do ácido nítrico ( $HNO_3$ ), com vistas a inverter a carga superficial das nanopartículas e a dissolução de subprodutos indesejados menos solúveis formados na etapa 1. Nessa parte, a liberação dos cátions metálicos da superfície é mais significativa para os metais divalentes quando comparados ao  $Fe^{3+}$ , o que indica o início da formação da casca rica em ferro na superfície das nanopartículas<sup>[3][42]</sup>.

Ao final desta etapa, as nanopartículas estão carregadas positivamente, porém são quimicamente instáveis e se deterioram com o tempo em regime de baixo pH, que pode ser representado genericamente pela seguinte equação:



Com o propósito de evitar a degradação das nanopartículas e garantir a estabilidade

termodinâmica, o precipitado é tratado hidrotêrmicamente, etapa (2b)<sup>[42]</sup>. Assim, é retirado o excesso de ácido através do sobrenadante do sistema e iniciado o tratamento superficial com nitrato férrico ( $Fe(NO_3)_3$ ) a fim de produzir uma camada protetora enriquecida em ferro trivalente. Esse processo é realizado à 100 °C<sup>[55]</sup>.



**Figura 3** – Representação de nanopartícula por HRTEM (C), medida de STEM de uma ferrita de manganês (c1) e gráfico da quantidade de Fe, Mn e Zn encontrados na amostra (c2). Adaptado [3]. (g) Imagem representativa de HRTEM (10 nm) da mesma amostra, (h) imagem de HAADF de contraste-Z da mesma amostra na imagem (g) e (i) imagem colorida artificialmente modulada por (g). Adaptado<sup>[4]</sup>.

A figura 3 representa uma medida, após o tratamento de superfície, de *High Resolution Transmission Electronic Microscopy* (HRTEM) e outra de *Scanning Transmission Electronic Microscopy* (STEM) para uma amostra obtida via coprecipitação hidrotérmica. Pelo gráfico (figura 3 (c2)), é possível verificar que, após o tratamento de superfície, as concentrações de Fe são altas, enquanto são quase zero para os metais divalentes. Isto é uma consequência direta tanto da remoção de cátions metálicos divalentes da superfície das nanopartículas durante a limpeza ácida (2a,) quanto da incorporação de mais íons de ferro na camada superficial durante o tratamento de superfície com nitrato férrico. Tal efeito é mais evidente em partículas menores devido a sua relação superfície/volume ser maior (figura 3(i))<sup>[3][42]</sup>. Ao final desta etapa, obtém-se nanopartículas do tipo *core@shell* ou núcleo@casca, em que o núcleo é formado de ferrita e a casca é formada de maguemita<sup>[42]</sup>. Mais detalhes serão apresentados sobre o modelo núcleo@casca na subseção 1.2.4.

### 1.1.5 Peptização em Meio Ácido

A terceira etapa, a peptização, consiste da dispersão do precipitado no meio, momento em que são feitas algumas lavagens com uma mistura de água e acetona

( $CH_3(CO)CH_3$ ), que, em seguida, será decantada sobre uma placa magnética antes da aspiração do sobrenadante, a fim de obter um melhor controle da densidade de carga e a triagem de repulsão eletrostática, bem como obter uma solução coloidal estável, além de reduzir a alta força iônica. Após vários tratamentos desse tipo, a acetona evapora e as nanopartícula são dispersas em água com pH em torno de 2 (força iônica  $10^{-2}$ )<sup>[42]</sup>.

### 1.1.6 Sínteses da Tese

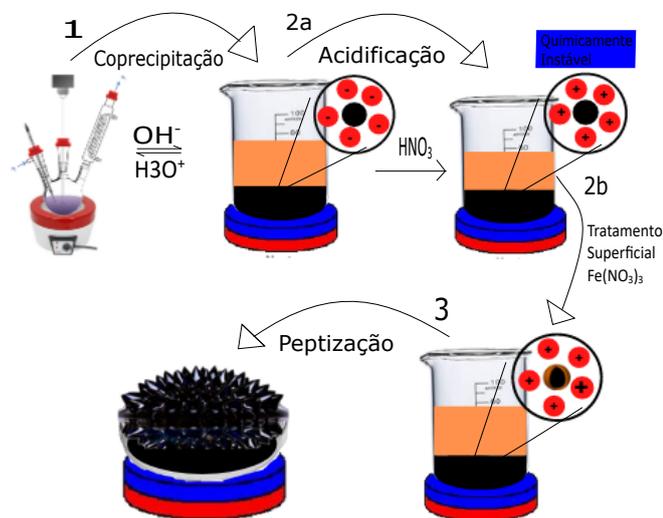
As nanopartículas de EDL-MF produzidas nesta tese são do tipo núcleo@casca (ver subseção 1.2.4), compostas por um núcleo de ferrita de cobalto e uma camada superficial de maguemita  $CoFe_2O_4@γ - Fe_2O_3$ . A ferrita de cobalto é um material magneticamente duro, com alta anisotropia magnética e magnetização de saturação em relação as outras ferritas<sup>[7]</sup>. Desse modo, para extrair bons resultados magnéticos com o uso desse material, é necessário que as nanopartículas sejam ultrapequenas. Destarte, para obter sucesso nas sínteses, o controle e a escolha de alguns parâmetros na etapa 1 (coprecipitação) foram peças-chave:

- A escolha da base;
- O volume da base;
- A concentração da base;
- A velocidade de agitação dos reagentes;
- O volume do balão de síntese.

As amostras aqui obtidas serão chamadas Co35, Co42, Co47 e Co60. A amostra Co42 foi elaborada pelo método tradicional<sup>[51]</sup>. A base fraca utilizada na produção das amostras foi amônia ( $NH_3$ ). O protocolo de síntese das amostras Co35, Co47 e Co60 foi o mesmo e será descrito abaixo.

Para obter um controle mais significativo de alguns parâmetros de síntese, foram feitos ajustes na estrutura da síntese tradicional (ver figura 2). Foi realizada a troca do béquer por um balão de 3 (três) bocas, 1 (um) agitador mecânico, 1 (um) porta termômetro, 1 (um) refluxo e 1 (um) manta térmica também foram usados (ver figura 4). Tourinho<sup>[53]</sup>, em 1988, mostrou que para obter sucesso na síntese com partículas pequenas é necessário, primeiramente, a escolha da base. Dessa forma, foi escolhida a amônia ( $NH_3$ ). Essa base possui um caráter volátil (ponto de ebulição 32 °C), o que impede que ela seja aquecida sob agitação, logo, inverte-se a estratégia de síntese. A figura 4 apresenta um esquema ilustrativo contendo as três etapas de síntese utilizadas na elaboração das dispersões coloidais desta tese. O perfil da temperatura para a amostra é apresentado na figura 5, a

qual evidencia uma queda acentuada na temperatura no momento da adição da base e uma taxa média de 2,1 ml/s.

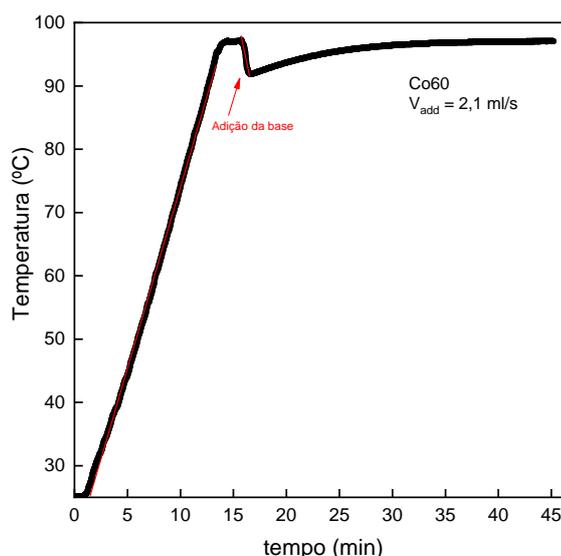


**Figura 4** – Esquema da síntese de nanopartículas EDL-MF produzidas nessa tese.

**Etapa 1 (coprecipitação)** - preparou-se uma solução de  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{CoCl}_2$  com a mesma concentração (0,5 M) na proporção direta de  $1\text{Co}^{2+}$  para  $2\text{Fe}^{3+}$ . Posteriormente, a solução foi aquecida por meio de uma agitação vigorosa até próximo da ebulição  $\approx 97^\circ\text{C}$ . Em seguida, uma solução de amônia ( $\text{NH}_3$ ) foi adicionada de forma rápida ao balão, o que causou uma leve diminuição da temperatura e, por fim, o sistema (solução, agitador e manta) foram mantidos por mais 30 (trinta) minutos. Ao final desta etapa, as nanopartículas e subprodutos foram postas a resfriar sobre a ação de um ímã permanente, a fim de que as nanopartículas decantassem.

**Etapa 2 (acidificação/tratamento hidrotermal)** - com as nanopartículas decantadas, foram feitas algumas lavagens para diminuir o pH. Após essas lavagens, o sistema foi acidificado (etapa 2a) com ácido nítrico  $\text{HNO}_3$  (2 M) e ficou em repouso por três horas. O sobrenadante foi, mais uma vez, sugado ao máximo. Após esse processo, foi adicionada uma solução de nitrato férrico  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (1 M) e a mistura aquecida até  $100^\circ\text{C}$  (etapa 2b). O sistema foi mantido nessa temperatura por 30 (trinta) minutos. Por fim, o sistema foi posto a resfriar e colocado sobre um ímã com a finalidade de decantar as nanopartículas. Logo após, retirou-se o excesso de nitrato férrico.

**Etapa 3 (peptização)** - o precipitado deixado pela etapa 2b foi adicionado a uma mistura de água e acetona ( $\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$ ), em seguida, decantada sobre uma placa metálica. Por fim, fez-se a aspiração do sobrenadante. Isso foi necessário a fim de ajustar o pH e se obter a estabilidade coloidal. Ao fim desta etapa, já havia nanopartículas do tipo



**Figura 5** – Perfil da temperatura para a amostra Co60.

*core@shell* com um núcleo de ferrita de cobalto e uma camada superficial de maguemita ( $CoFe_2O_4@γ - Fe_2O_3$ ).

A tabela 1 reúne, em resumo, os principais parâmetros de síntese variados na coprecipitação. Os resultados mostram que a capacidade do volume do balão foi importante para obter partículas menores.

Amostra	Velocidade de agitação (rpm)	Volume de $NH_3$ (ml)	Volume do balão (l)	Concentração da base (M)
Co35	122	120	3	1
Co47	160	60	2	2
Co60	122	120	2	1

**Tabela 1** – A tabela ilustra os parâmetros de síntese que foram ajustados para obtenção das nanopartículas.

Ao final de todas as etapas de síntese, as nanopartículas encontram-se na sua forma bruta. Assim, fez-se necessária uma preparação da amostra com a finalidade de aumentar sua estabilidade coloidal. Destarte, foi realizado um procedimento de diálise em todas as amostras. Porém, com o intuito de alcançar um dos objetivos desta tese, a amostra Co35 foi submetida, também, ao procedimento de compressão osmótica, a fim de obter variações da fração volumétrica.

### 1.1.7 Diálise e Compressão Osmótica

Diálise é um processo físico-químico no qual duas soluções, que possuem concentrações diferentes, são separadas por uma membrana semipermeável, também chamada de saco de diálise, a qual permite a passagem de pequenos íons e de solvente, mas não permite

a passagem de macromoléculas por seus poros. Após um determinado período de tempo, os íons e o solvente passam pelos poros da membrana igualando as concentrações<sup>[41]</sup>.

A dispersão coloidal foi colocada dentro da membrana de diálise, feita de celulose regenerada natural de algodão, fechada por um fio em uma das extremidades e na outra ponta utilizamos um tubo falcon de 25 ml para facilitar a medida do pH. A membrana que forma o saco de diálise consiste em uma rede entrelaçada de celulose. O limiar de permeabilidade da membrana está entre 12.000 e 14.000 g/mol, que corresponde a um diâmetro de poro de 2,5 nm. Dessa forma, a membrana é permeável ao solvente e aos íons pequenos.

O saco de diálise é colocado dentro de um reservatório, considerado infinito, o qual contém uma solução de força iônica desejada. Ele irá ter um fluxo de íons e de solvente através da membrana com a finalidade de que os potenciais químicos dos íons se igualem. Quando o equilíbrio é atingido, a força iônica dentro do saco de diálise é sensivelmente a mesma do reservatório, uma vez que em ambos se trabalha em um regime diluído.

Na prática, a membrana de diálise é lavada com água destilada durante alguns minutos antes da diálise para remover a glicerina e o polissulfeto que ela contém. Formalmente, a solução não está em equilíbrio no final da diálise, e as forças iônicas no reservatório e no saco de diálise não são equivalentes devido ao efeito Donnan<sup>[56]</sup>, pois a presença das nanopartículas da dispersão coloidal dentro do saco de diálise originaria uma condição de equilíbrio diferente, na qual a distribuição das espécies iônicas não seria equitativa. No entanto, para dispersões diluídas e forças iônicas muito baixas no reservatório, o sistema está próximo do equilíbrio. Assim, na pesquisa em tela foi utilizada a diálise a fim de impor uma força iônica às dispersões diluídas. Ademais, para trabalhar em equilíbrio, é preciso fixar o potencial químico da solução, por meio de um experimento de compressão osmótica<sup>[41]</sup>.

Essa técnica, originalmente proposta por Parsegian *et al*<sup>[57][58][59]</sup>, permite impor a uma dispersão coloidal o potencial químico da solução, ou seja, a pressão osmótica. O princípio é o mesmo utilizado na diálise. A aplicação de uma solução de alta pressão osmótica em um saco de diálise, contendo uma dispersão coloidal, produz um estresse osmótico na dispersão, que, por sua vez, induz o deslocamento de moléculas de água de dentro para fora do saco de diálise. Este deslocamento das moléculas de água ocorre naturalmente para contrabalançar a diferença na pressão osmótica que ocorre entre os dois compartimentos separados pela membrana de diálise. Usando este processo, espera-se que a dispersão aprisionada na bolsa de diálise seja concentrada até que um equilíbrio osmótico seja alcançado de ambos os lados da membrana de diálise<sup>[60]</sup>.

Para os experimentos, foram adicionados aos sacos de diálise um polímero compressor neutro de polietileno glicol (PEG 35000 da SIGMA) de massa molar 35000 g/mol, preparadas numa soluções com ácido nítrico 2 mol/l, cuja pressão osmótica  $\Pi_{polimero}$  é

independente do pH e da força iônica. O polímero tem a função de fixar a pressão osmótica da solução, que no equilíbrio tem-se  $\Pi_{polimero} = \Pi_{coloide}$ .

A pressão osmótica,  $\Pi$ , imposta pelo PEG no banho, pode ser modelizada por uma função polinomial da concentração de PEG,  $c$ , da seguinte forma:

$$\log \Pi = a + b \cdot (\phi_W)^c. \quad (1.3)$$

onde  $a = 0,49$ ,  $b = 2,5$ ,  $c = 0,29$  e  $\phi_W$  é a fração em massa de polímero em %.

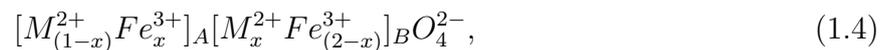
A técnica da compressão osmótica permite, assim preparar dispersões coloidais com pressão osmótica e força iônica controladas, ou seja, interações controladas. A consequência do balanço entre as interações determina o estado de dispersão coloidal<sup>[41]</sup>.

A amostra *Co35* foi submetida à compressão por meio de experimentos osmóticos. Foram coletadas várias alíquotas da amostra e, em seguida, colocadas em sacos de diálise com a finalidade de ajustar o pH e aumentar a estabilidade e, finalmente, introduzidas em banhos com PEG com valores controlados de concentração que variaram entre 0,10 % e 2,65 %. Vale dizer que esses banhos eram trocados semanalmente.

## 1.2 Caracterização Físico-Química

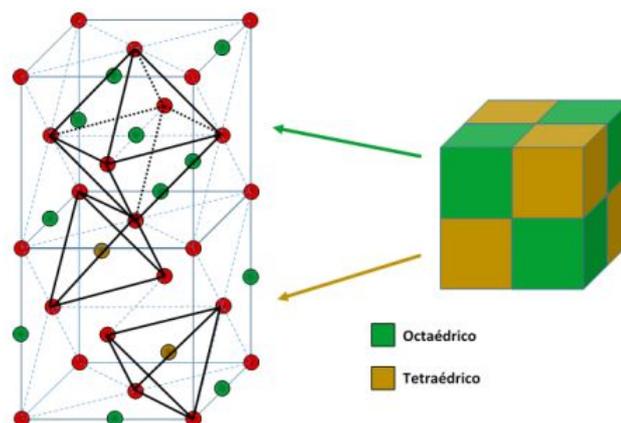
### 1.2.1 Estrutura Cristalina das Ferritas do Tipo Espinélio

As ferritas possuem uma estrutura do tipo espinélio, pois sua estrutura cristalina está relacionada a do material espinélio ( $Mg.Al_2O_4$ ). As ferritas espinélio cristalizam em uma rede cúbica de face centrada (grupo Oh7-F3dm) e formam um arranjo compacto que contém 32 (trinta e dois) átomos de oxigênio ocupando 12,5 % dos 64 (sessenta e quatro) sítios interstícios de simetria tetraédricos (sítios A) e 50 % dos 32 (trinta e dois) sítios interstícios simétricos octaédricos (sítios B)(Ver figura 6)<sup>[7]</sup>. Para descrever melhor a distribuição dos íons metálicos, usa-se a representação cristalográfica, descrita da seguinte forma:



onde  $x$  é o grau de inversão e definido como a fração ocupada pelos íons  $Fe^{3+}$  e  $M^{2+}$  nos sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B). Em materiais *bulk*, para uma configuração com  $x = 0$ , todos os íons divalentes  $M^{2+}$  estão localizados nos sítios tetraédricos (A) e todos os íons trivalentes  $Fe^{3+}$  estão localizados nos sítios octaédricos (B). Essa configuração é chamada de estrutura espinélio normal. Ferritas de zinco e cádmio(*bulk*) cristalizam-se em uma estrutura espinélio normal. Ambas não são magnéticas já que apresentam sua camada  $d^{10}$  completa. Nesse caso, as interações de supertroca entre as duas subredes de *spins* são nulas. Muitas ferritas, no entanto, têm uma estrutura espinélio inversa,

isto é,  $x = 1$ . Nessa estrutura, todos os íons divalentes  $M^{2+}$  estão localizados nos sítios octaédricos (B) e os íons trivalentes  $Fe^{3+}$  igualmente distribuídos nos sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B). Magnetita, ferrita de cobalto, cobre e níquel têm estrutura inversa e são todas ferrimagnéticas. No capítulo 2, apresentaremos o cálculo da magnetização espontânea de algumas ferritas a partir da distribuição catiônica.



**Figura 6** – Estrutura do tipo espinélio, evidenciando a posição dos sítios A (amarelo) e B (verde) preenchidos e em vermelho os átomos de oxigênio. Adaptado [2].

Essa distribuição catiônica entre os sítios A e B é uma questão chave para entender as propriedades físicas de nanopartículas de ferritas, mais particularmente, suas propriedades magnéticas e elétricas. Há várias razões responsáveis pelo grau de inversão observados em ferritas: pode depender da configuração eletrônica, dos procedimentos e métodos de síntese, do confinamento espacial em nanoescala assim como do tamanho e da valência dos cátions<sup>[48][61][62][63]</sup>. Nanocristais de ferritas sintetizados por métodos cerâmicos<sup>[44][45]</sup>, em altas temperaturas, ou por deposição por laser pulsado (PLD)<sup>[46][47]</sup>, tendem em apresentar graus de inversão próximo da estrutura ideal. Entretanto, nanopartículas sintetizadas em mais baixas temperaturas, como por coprecipitação hidrotérmica<sup>[61]</sup>, decomposição térmica<sup>[48]</sup>, método sol-gel<sup>[44]</sup>, poliol<sup>[64]</sup> e micelas reversas<sup>[49]</sup>, frequentemente cristalizam em estrutura fora do equilíbrio caracterizada pela redistribuição catiônica em ambos os sítios intersticiais. É exatamente o caso de espinélio parcialmente invertido ( $0 < x < 1$ ), em que os íons  $M^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  estão distribuídos aleatoriamente<sup>[8]</sup>. Como exemplo, é importante ressaltar o caso de nanopartículas de ferrita de zinco que apresentam magnetização não nula, devido a presença de íons de ferro em sítios A. Mais particularmente, as nanopartículas de ferrofluidos sintetizadas utilizando o esquema da figura 2, sempre cristalizam em estrutura espinélio misto (graus de inversão diferente de 0 e 1). Vários estudos experimentais com o uso de técnicas de absorção de Raios X, difração de Raios X e de nêutrons, espectroscopia Mössbauer, evidenciam redistribuição catiônica, independente do tamanho dos nanocristais<sup>[65][66][67]</sup>. Mostraram ainda que o grau de inversão do núcleo da partícula não é alterado pelo tratamento hidrotérmico de superfície. No caso de nanopartículas de ferritas de cobalto,

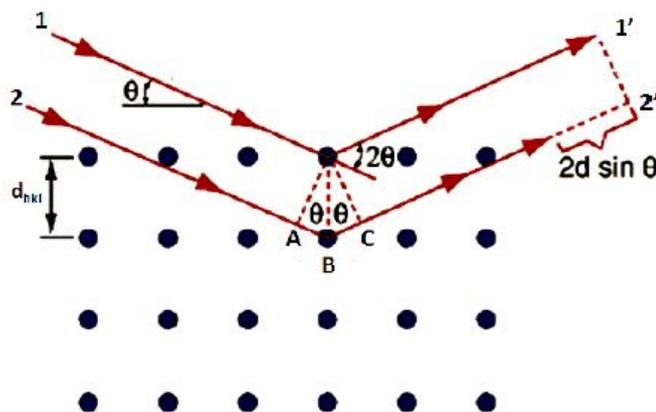
resultados recentemente publicados indicam um grau de inversão (x) aproximadamente igual a 0,85, em bom acordo com a literatura [61].

### 1.2.2 Investigação Estrutural Via Difração de Raios X

A Difração de Raios X (DRX) revela, pela interação da radiação com a matéria, as posições dos íons na estrutura cristalina. A DRX se deve essencialmente à existência de certas relações de fase entre duas ou mais ondas. Essas relações de fase são tais que a interferência construtiva ocorre na maioria das direções de espalhamento e feixes difratados são formados (ver figura 7). As interferências construtivas formam picos de difração, definidos pela Lei de Bragg, que pode ser escrita da seguinte forma:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta), \quad (1.5)$$

onde  $n$  é um número inteiro conhecido como ordem de difração,  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe,  $\theta$  é o ângulo de incidência do feixe, também chamado de ângulo de Bragg, e  $d_{hkl}$  é a distância interplanar relativa às famílias de planos  $[hkl]$  ( $h, k$  e  $l$  são os índices de Miller)<sup>[68]</sup>.



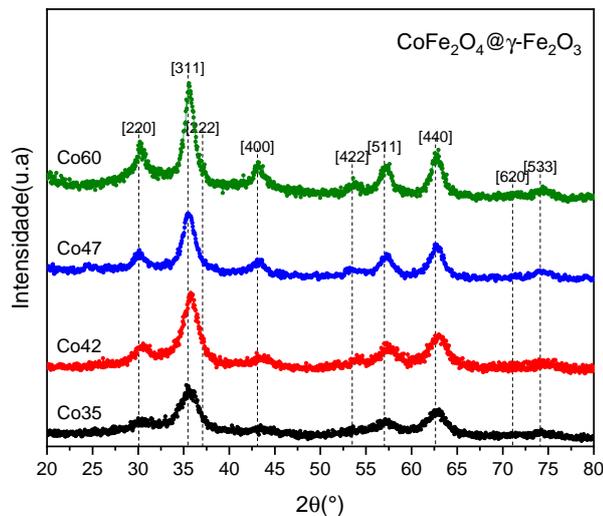
**Figura 7** – Padrão de interferência construtiva para uma rede cristalina. Adaptado [5].

A distância interplanar  $d_{hkl}$ , medida em ângulos retos com os planos, é uma função dos índices de Miller  $[hkl]$ . A relação exata depende do sistema cristalino envolvido e, para o sistema cúbico, assume a expressão:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad (1.6)$$

em que  $a$  é o parâmetro de malha.

A partir dos difratogramas (ver figura 8), é possível calcular o diâmetro médio das nanopartículas. Para sólidos cristalinos *bulk*, são observados picos de difração infinitamente finos. Porém, para nanopartículas, com a redução na extensão do tamanho da rede cristalina, os picos de difração sofrem um alargamento. Em 1918, P. Scherrer<sup>[69]</sup>, mostrou uma relação



**Figura 8** – A figura mostra os difratogramas para as amostras Co35, Co42, Co47 e Co60. Os valores utilizados para o fator associado ao cristal e o comprimento de onda foram  $k = 0,9$  e  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ , respectivamente. As linhas verticais representam uma ferrita de cobalto ideal e seus respectivos índices de Miller.

entre o diâmetro cristalino e a largura a meia altura do pico ( $\beta$ ), conhecida como Equação de Scherrer:

$$D_{rx} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (1.7)$$

onde  $D_{rx}$  é o diâmetro médio cristalino das partículas e  $k$  é um fator associado à forma do cristal (0,9 para cristais esféricos).

Todas as amostras estudadas nessa tese foram medidas na forma de pó e a temperatura ambiente, no Laboratório de Difração de Raios X, Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília. As medidas foram realizadas com um monocromador que possui um feixe de raios X com comprimento de onda e energia de  $\lambda = 0,15406 \text{ nm}$  e  $8 \text{ keV}$ , respectivamente. Os padrões de difração variam em um intervalo de  $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ , com um *step* de  $0,05^\circ$ .

A figura 8 mostra os difratogramas das amostras Co35, Co42, Co47 e Co60, todas com a mesma composição química ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), e obtidas através da síntese descrita na subsecção 1.1.2. O padrão dos picos indexados, através dos índices de Miller, indicam que a estrutura cristalina em todas as amostras é do tipo espinélio, como descrita na seção 1.2.1, o qual tem como pico mais intenso da estrutura cristalina o [311]. Além disso, não foram encontrados picos que indicassem outros tipos de estruturas cristalinas.

A tabela 2 reúne os valores do diâmetro médio cristalino e do parâmetro de rede para as amostras Co35, Co42, Co47 e Co60 deduzidos por meio da equações 1.7 e 1.6, respectivamente. Os valores obtidos para o diâmetro médio cristalino confirmam que as

Amostra	$D_{rx}$ (nm)	$\langle a \rangle$ (Å)
Co35	3,5	8,34
Co42	4,2	8,31
Co47	4,7	8,35
Co60	6,0	8,35

**Tabela 2** – A tabela apresenta os valores do diâmetro médio de Raios X, deduzidos por meio da equação 1.7 e os parâmetros de rede deduzidos pela equação 1.6.

amostras são ultrapequenas, com tamanhos variando entre 3,5 e 6 nm. Os resultados para o parâmetro de malha indicam uma variação  $8,31 \leq a \leq 8,35$  Å. Em ordem de comparação nos materiais *bulk* os parâmetros de malha da ferrita de cobalto e da maguemita são 8,394 e 8,33 Å, respectivamente<sup>[8]</sup>.

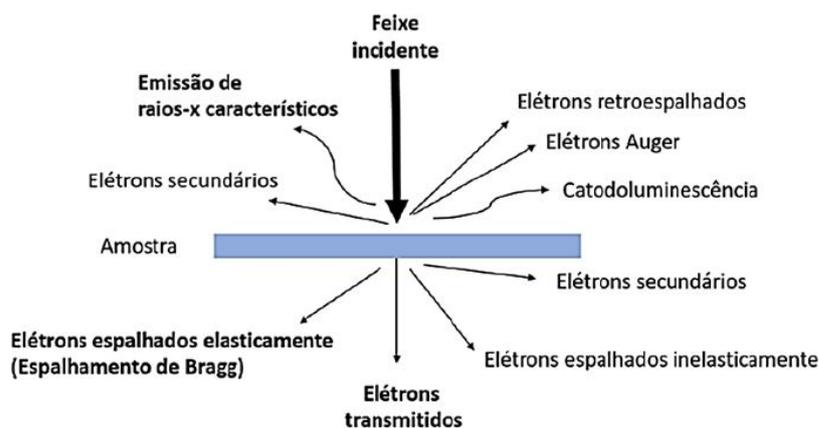
Isso mostrou que os valores encontrados foram intermediários aos tabelados da ferrita de cobalto e da maguemita. As razões para as divergências entre o valor padrão obtido para o material *bulk* e as nanopartículas obtidas podem estar associadas à desordem estrutural causada pelo processo de síntese, distribuição de cátions, redução à nanoescala e também pela redução do número de coordenação devido a efeitos de tamanho finito. Além disso, a incorporação da camada de maguemita também pode provocar a desordem estrutural, por apresentar um parâmetro de rede menor<sup>[67]</sup>. Vale salientar que a amostra Co35 possui um parâmetro de malha mais próximo do padrão da maguemita, o que pode levar a imaginar um camada superficial maior.

A análise dos espectros de Difração de Raios X, através do Método de Scherrer, permitiram vislumbrar um panorama geral do diâmetro médio das nanopartículas, mas não a população de como as nanopartículas estão distribuídas individualmente através do diâmetro. Nesse contexto, a microscopia eletrônica de transmissão, é uma técnica pioneira na escala nano utilizada para essa finalidade e, portanto, será discutida na seção a seguir.

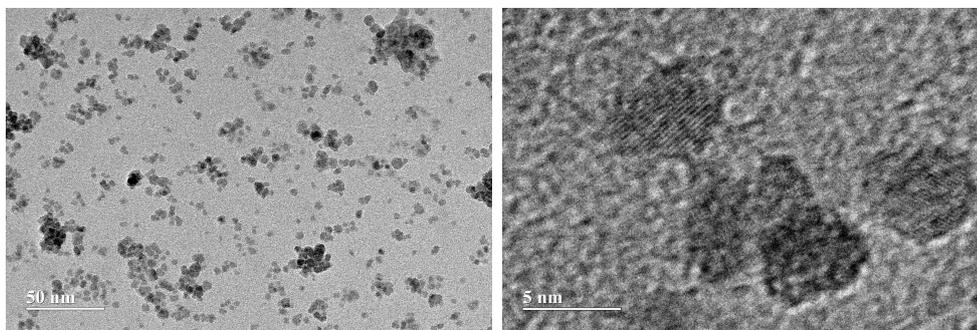
### 1.2.3 Morfologia, Tamanho e Polidispersão

A técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM - *Transmission Electronic Microscopy*) permite determinar, por meio de imagens, a morfologia, o diâmetro e a polidispersão de materiais nanoestruturados. Nas imagens de alta resolução (HRTEM - *High Resolution TEM*) é possível observar os planos cristalinos e verificar a morfologia (esfera, cilindro, disco, etc) das partículas de maneira detalhada<sup>[70]</sup>.

Essa técnica consiste na incidência de um feixe de elétrons acelerado de alta energia em uma amostra ultrafina (espessura inferior a 500 nm). Na interação dos elétrons com o espécime, vários sinais são emitidos. Dentre eles, os Raios X característicos responsáveis por fornecer informações sobre os elementos químicos presentes em diferentes regiões da amostra<sup>[5][71]</sup>.



**Figura 9** – Esquema dos sinais gerados da interação de um feixe de elétrons e uma amostra fina. Adaptado<sup>[6]</sup>.

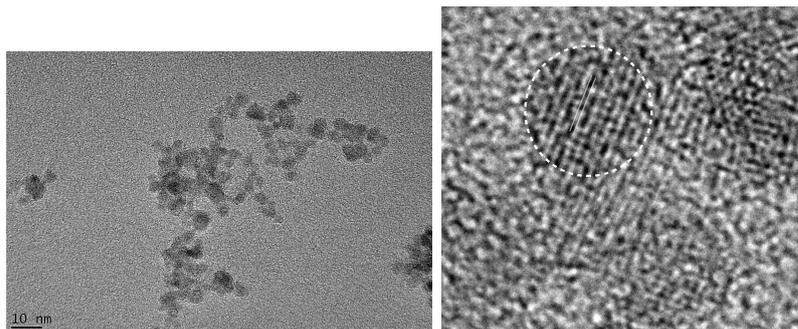


**Figura 10** – Imagens micrográficas para a amostra Co35, obtidas de TEM (à esquerda) e HRTEM (à direita).

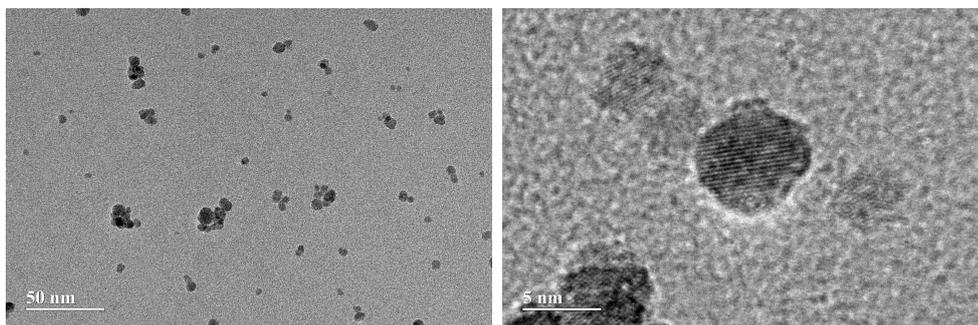
Os experimentos de Microscopia foram realizados num JEM2100<sup>®</sup> no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução - LabMIC, localizado na Universidade Federal do Goiás. As amostras foram medidas com uma tensão de aceleração de 200 keV e  $\lambda = 3,7 \times 10^{-3}$  nm.

As figuras 10, 11, 12 e 13 mostram imagens de TEM e HRTEM para as amostras Co35, Co42, Co47 e Co60, respectivamente. As imagens de TEM apresentam uma visão geral da amostra, enquanto nas imagens de HRTEM é possível observar, com mais detalhe e de forma individual, a esfericidade e a cristalinidade das partículas. As imagens confirmam que as partículas eram esféricas, com diâmetros variáveis dentro da mesma amostra, sem descontinuidade, sem formação de subprodutos e em conformidade com amostras encontradas na literatura e preparadas, também, pelo método da coprecipitação hidrotérmica<sup>[72][73][74]</sup>.

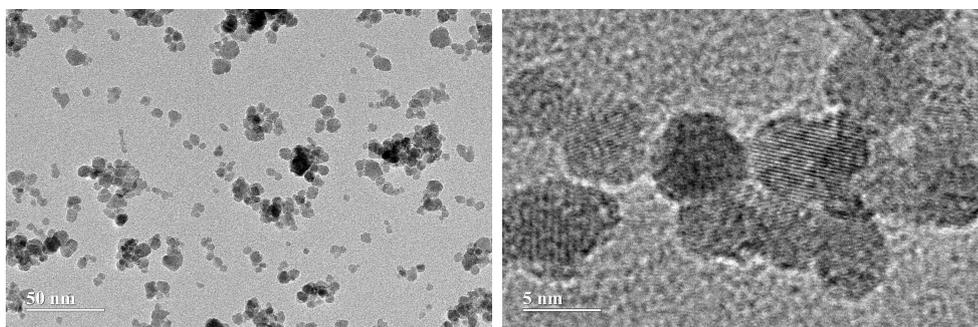
Além de obter uma análise visual das micrografias de TEM, foi possível obter um histograma de dispersão do tamanho das nanopartículas, por meio de uma contagem, utilizando o *software* livre ImageJ<sup>®</sup>. Destarte, realizou-se uma contagem das nanopartículas, observando sempre o contorno do grão e que esses grãos não estivessem aglomerados. Nesse contexto, foi possível determinar a população relativa de diâmetros.



**Figura 11** – Imagens micrográficas para a amostra Co42, obtidas de TEM (à esquerda) e HRTEM (à direita).



**Figura 12** – Imagens micrográficas para a amostra Co47, obtidas de TEM (à esquerda) e HRTEM (à direita).

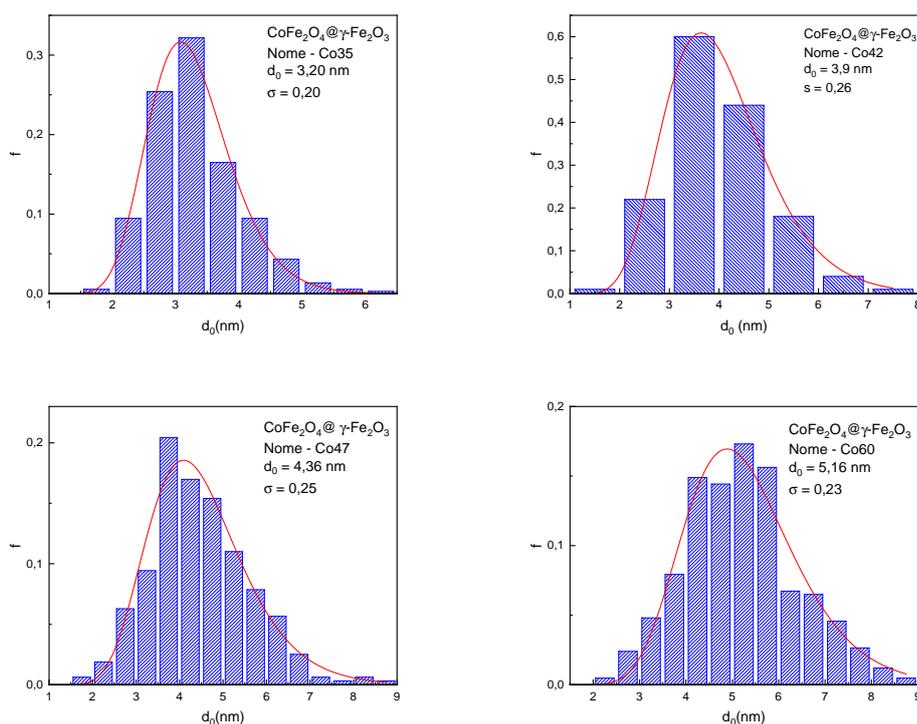


**Figura 13** – Imagens micrográficas para a amostra Co60, obtidas de TEM (à esquerda) e HRTEM (à direita).

A figura 14 apresenta os histogramas das amostras Co35, Co42, Co47 e Co60. Os histogramas de distribuição de tamanho foram obtidos contando aproximadamente 350 partículas e foram ajustados por uma distribuição log-normal, dada por:

$$P(D) = \frac{1}{D\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-\ln^2(D/D_0)}{2\sigma^2}\right), \quad (1.8)$$

onde  $D_0$  é o diâmetro mediano (definido por  $\ln D_0 = \langle \ln D \rangle$ ),  $\sigma$  é a polidispersão em torno de  $D_0$  e  $D$  é uma variável distribuída. Os momentos desta distribuição são determinados pela expressão:  $\langle D^n \rangle = \int D^n P(D) dD = D_0^n \exp(n^2 \sigma^2 / 2)$ , no qual o diâmetro médio é dado por  $\langle D \rangle = D_0 \exp(\sigma^2 / 2)$  e, por fim, o diâmetro mais provável expresso por  $D_{sp} = D_0 \exp(-\sigma^2)$ <sup>[5][6]</sup>.



**Figura 14** – Histograma das amostras Co35, Co42, Co47 e Co60 obtidas através da contagem de diâmetros das amostras nas imagens de microscopia. O ajuste foi realizado utilizando a função log-normal (linhas vermelha).

Amostra	$D_0$ (nm)	$\sigma$
Co35	3,20	0,20
Co42	3,90	0,26
Co47	4,36	0,25
Co60	5,16	0,23

**Tabela 3** – Resultados da análise do diâmetro mediano  $D_0$  e da polidispersão  $\sigma$  das amostras Co35, Co42, Co47 e Co60.

Os resultados de  $D_0$  e  $\sigma$  são reunidos na tabela 3. Os valores dos diâmetros medianos obtidos para as amostras estão em comum acordo com os obtidos pela técnica de difração de Raios X (ver tabela 2). Os resultados de polidispersão obtidos nessa tese estão abaixo dos encontrados na literatura, obtidos via coprecipitação hidrotérmica<sup>[6][41][52][75]</sup> indicando que a rota de síntese utilizada e o controle de parâmetros foram a chave para um bom resultado.

Até agora, foram apresentados os resultados morfológico, estrutural e de polidispersão das amostras. Dessa forma, foi possível determinar o diâmetro mediano e a forma visual das nanopartículas, o que foi possível graças às técnicas de DRX, TEM e HRTEM. Entretanto, esses resultados não são suficientes para provar o aumento da espessura da camada de superfície. Nesse sentido, foram realizadas medidas de análise química por meio

da técnica de Espectroscopia de Absorção Atômica, com o propósito de determinar de forma qualitativa, com o uso do modelo *core@shell*, o enriquecimento de ferro na camada superficial.

#### 1.2.4 Modelo *core@shell*

Nanopartículas do tipo *core@shell* ou núcleo@casca são formadas de materiais diferentes. Suas propriedades mistas mostram grandes mudanças nas propriedades químicas, físicas e magnéticas desses materiais formados por bicamadas, gerando capacidades multifuncionais.

Esse modelo considera a nanopartícula como sendo composta por um núcleo de ferrita estequiométrica ( $MF_e_2O_4$ ), onde  $M$  é um metal divalente, recoberta por uma camada superficial de maguemita ( $\gamma Fe_2O_3$ ) e permite calcular a concentração do coloide magnético.

No modelo *core@shell*, ocorre o enriquecimento em ferro que reduz a quantidade de metais divalentes contidos nas partículas. Esse balanço é calculado através da fração de metal divalente, dada por

$$\chi_M = \frac{[M^{2+}]}{[M^{2+}] + [Fe^{3+}]}, \quad (1.9)$$

onde  $[M^{2+}]$  e  $[Fe^{3+}]$  são as concentrações do metal divalente e do ferro, respectivamente. Espera-se que a fração de metal divalente apresente o valor de 1/3 para uma ferrita estequiométrica após a etapa de acidificação na síntese e que esse valor reduza com o aumento de maguemita após a peptização<sup>[70]</sup>.

A determinação das frações volumétricas do núcleo  $\phi_{core}$  e da casca  $\phi_{shell}$  em função da concentração de metais divalentes são expressas da seguinte forma:

$$\phi_{core} = [M^{2+}] \cdot V_M^{core}, \quad (1.10)$$

$$\phi_{shell} = \frac{[Fe^{3+}] - 2[M^{2+}]}{2} \cdot V_M^{shell}, \quad (1.11)$$

onde  $V_M^{core}$  e  $V_M^{shell}$  são os volumes molares do núcleo e da casca, respectivamente. A soma das duas contribuições resulta na fração volumétrica de partículas no fluido magnético, isto é:

$$\phi_p = \phi_{core} + \phi_{shell}. \quad (1.12)$$

A fim de analisar a concentração de metais contida nas amostras, foram realizadas medidas de espectroscopia de absorção atômica (*Atomic Absorption Spectroscopy* - AAS), no Laboratório do Grupo de Fluidos Complexos -GFC do Instituto de Física (UnB).

Amostra	$\chi_M$ (%)	$\phi_{core}/\phi_P$ (%)	$\phi_{shell}/\phi_P$ (%)	e (nm)
Co35	9	25	75	0,68
Co42	12	35	65	0,35
Co47	15	43	57	0,61
Co60	18	52	48	0,63

**Tabela 4** – Resultados das análises químicas:  $\chi_M$  é a fração molar de metal divalente (equação 1.9),  $\phi_{core}/\phi_P$  é a fração volumétrica do núcleo,  $\phi_{shell}/\phi_P$  é a fração volumétrica da casca e a espessura da camada de ferro ( $e$ ).

Os resultados obtidos nas dosagens, tabela 4, resultaram nos valores da fração molar de metal divalente ( $\chi_M$ ), a fração volumétrica de nanopartículas na amostra ( $\phi_p$ ), a fração volumétrica do núcleo ( $\phi_{core}$ ), a fração volumétrica da casca ( $\phi_{shell}$ ) e a espessura da camada de ferro ( $e$ ).

A partir da equação 1.9, foi possível determinar os valores da fração molar de metal divalente  $\chi_M$  contida nas amostras. Esse parâmetro, para uma ferrita estequiométrica, possui um valor de 33%, mas é observado na tabela 4 valores menores que esse, o que denota a efetividade do tratamento superficial, resultando em um enriquecimento de Fe na camada protetora. Conclui-se, também, que a medida que diminuimos o diâmetro mediano da nanopartícula, o valor de  $\chi_M$  também diminui. Ademais, observou-se que o valor de  $\phi_{core}/\phi_P$  diminui para partículas com diâmetros menores, ocasionando uma concentração maior de partículas na camada protetora (casca)  $\phi_{shell}/\phi_P$ . Essas conclusões estão diretamente ligadas a razão superfície/volume. Ao diminuir o tamanho das nanopartículas a razão superfície/volume aumenta e, portanto, é mais evidente o enriquecimento de Fe.

### 1.2.5 Resumo das Características das Amostras Investigadas

Nessa subseção, apresentamos a tabela 5 que traz, de forma resumida, todos os resultados das análises estrutural, morfológica e química, obtidos por meio das técnicas apresentadas nesse capítulo.

Amostra	$D_{rx}$ (nm)	$\langle a \rangle$ (Å)	$D_0$ (nm)	$\sigma$	$\chi_M$ (%)	$\phi_{core}/\phi_P$ (%)	$\phi_{shell}/\phi_P$ (%)	e (nm)
Co35	3,5	8,34	3,2	0,20	9	25	75	0,68
Co42	4,2	8,31	3,9	0,26	12	35	65	0,35
Co47	4,7	8,35	4,3	0,25	15	43	57	0,61
Co60	6,0	8,35	5,1	0,23	18	52	48	0,63

**Tabela 5** – A tabela apresenta de Espectroscopia de raios X e os resultados das dosagens químicas por Espectroscopia de Absorção Atômica.

## 2 Nanopartículas e suas Propriedades Magnéticas

A composição química, a estrutura cristalina, o tamanho e a forma das partículas, assim como as interações entre partículas magnéticas, têm efeitos primordiais nas propriedades magnéticas do material, como magnetização e anisotropia, permitindo um ajuste adequado delas para os diferentes tipos de aplicações. Nessa direção, este capítulo está organizado em três partes.

Na primeira sessão, apresentaremos inicialmente a origem estrutural da magnetização espontânea e da anisotropia magnetocristalina nas ferritas do tipo espinélio. Em seguida, a obtenção do ciclo de histerese será descrita pelo modelo de Stoner & Wohlfarth e a dependência térmica da coercividade será deduzida.

Na segunda sessão, apresentaremos resultados experimentais recentes a respeito da investigação experimental da anisotropia magnética de nanopartículas de ferrita de cobalto, discutindo mais particularmente os critérios de saturação, assim como as variações da coercividade em função da temperatura.

A terceira sessão, tratará das interações magnéticas intrapartículas e interpartículas. Após a mostra de evidências experimentais da existência da interface entre um núcleo ordenado (ferrimagnético - FI) e uma camada superficial de *spins* desordenados (Tipo *Spin Glass* - SGL), serão apresentados estudos do viés de troca na interface FI/SGL e das interações interpartículas.

### 2.1 Aspectos Gerais e Teoria Básica

#### 2.1.1 Magnetização Espontânea das Ferritas do Tipo Espinélio

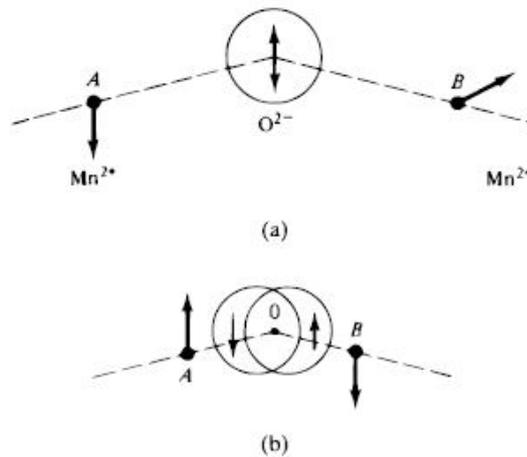
O início dos estudos mais aprofundados para materiais ferrimagnéticos foi proposto por L. Néel<sup>[76]</sup>, em 1948, que, por sua vez, forneceu a chave teórica para compreensão das ferritas. De modo mais geral, as propriedades magnéticas intrínsecas observadas em materiais magnéticos encontram explicações nas interações magnéticas entre os momentos magnéticos dos íons. Nesses materiais, a exemplo os sólidos metálicos, os momentos magnéticos dos íons adjacentes interagem entre eles, podendo gerar um ordenamento de *spins* paralelo (ferromagnético - FM) ou anti-paralelo (antiferromagnético - AFM). Essas interações possuem natureza quântica e podem ser explicadas considerando o Princípio da Exclusão de Pauli, que afirma que dois férmions não podem ocupar o mesmo estado quântico. Dependendo do modo de orientação, paralelo ou antiparalelo, dos *spins*, as

interações podem ocasionar um aumento ou diminuição na energia eletrostática do sistema. Esse efeito quântico é comumente chamado de interação de troca (ou *exchange*) e foi descrito por Werner Heisenberg<sup>[77]</sup> através da energia de interação de troca entre os íons vizinhos  $i$  e  $j$ , com *spins*  $S_i$  e  $S_j$ . Assim, pode ser escrito na forma:

$$E_{ex} = -2J_{ex}\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = -2J_{ex}|S_i||S_j|\cos\phi, \quad (2.1)$$

onde  $J_{ex}$  é uma integral particular, chamada de integral de troca e  $\phi$  o ângulo entre os spins. Se  $J_{ex}$  é positivo,  $E_{ex}$  é mínimo quando os *spins* são paralelos ( $\cos\phi = 1$ ) e máximo quando eles são antiparalelos ( $\cos\phi = -1$ ). Se  $J_{ex}$  é negativo, os resultados dos estados de energia mais baixa são proveniente dos *spins* antiparalelos<sup>[7]</sup>.

No caso das ferritas do tipo espinélio, as interações ocorrem entre os *spins* dos elétrons da camada 3d e são mediadas por orbitais eletrônicos dos íons de oxigênio. Esse mecanismo é chamado de supertroca (*superexchange*) e foi descoberto, em 1934, por Kramers<sup>[78]</sup>, através de um estudo sobre o magnetismo do óxido de manganês MnO.

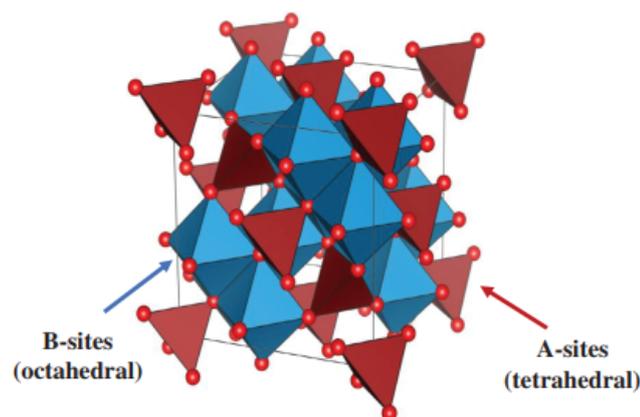


**Figura 15** – Figuras esquemáticas da interação *superexchange*. Adaptado <sup>[7]</sup>.

Uma forma de se imaginar o fenômeno de *superexchange* é considerar dois íons de  $Mn^{2+}$  localizados nos pontos A e B e um íon  $O^{2+}$  localizado entre os dois íons de  $Mn^{2+}$  a uma distância grande, como na figura 15a. As direções dos momentos, a princípio, nesses dois íons, não estão relacionadas. O íon de oxigênio não tem momento resultante, porque possui suas camadas de valência preenchidas. Os elétrons externos do íon de oxigênio criam duas órbitas sobrepostas, uma com *spin* para cima e a outra com *spin* para baixo, conforme ilustrado na figura 15b. Quando um íon de manganês com *spin* para cima é trazido para perto do íon de oxigênio, a órbita do *spin* para cima do íon de oxigênio será deslocada como na figura 15b, porque os *spin* paralelos se repelem. Se, agora, outro íon de manganês é trazido da direita, ele é forçado a ter um *spin* para baixo quando se aproxima do lado do *spin* para cima do íon de oxigênio "desequilibrado". A força do acoplamento antiparalelo

entre íons metálicos M depende do ângulo de ligação ( $A - O - B$ ) e é geralmente maior quando este ângulo é  $180^\circ$  (M - O - M colinear)<sup>[7]</sup>. Dessa forma, os íons metálicos, através dos seus momentos magnéticos, são capazes de interagir via os orbitais do oxigênio e de se alinhar assim produzindo um ordenamento magnético coletivo.

No caso das ferritas do tipo espinélio, as interações magnéticas são também mediadas por íons de oxigênio e ocorrem entre os *spins* de cátions metálicos localizados entre as sub-redes dos sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B). A magnitude dessas interações está diretamente ligada a valência de cada cátion e a distância entre os íons metálicos e o oxigênio. Elas são governadas por mecanismos de supertroca que se divide em três tipos:  $J_{AA}$ (A-O-A),  $J_{BB}$ (B-O-B) e  $J_{AB}$ (A-O-B), ver figura 16. No arranjo (A-O-A), os cátions dos sítios tetraédricos vizinhos não compartilham oxigênio entre si, o que torna a integral de super troca  $J_{AA}$  fraca. A interação B-O-B, com os cátions nos sítios octaédricos, é a mais fraca, já que entre os cátions vizinhos existem 2 oxigênios dispostos. Por fim, a interação A-O-B ocorre entre íons metálicos das duas sub-redes de sítios (A) e (B) com momentos paralelos e antiparalelos, respectivamente. Nesse caso, por compartilhar diretamente o íon oxigênio, a interação de super troca é bem mais forte. Então, é a interação inter sub-redes de supertroca  $J_{AB}$  negativa que predomina, induzindo uma ordem antiferromagnética descompensada, isto é, ferrimagnética, entre as sub-redes A e B<sup>[8]</sup>. Portanto, surge uma magnetização que não necessita de um campo magnético externo para se manifestar e esse fenômeno é mais conhecido como magnetização espontânea. Materiais ferrimagnéticos exibem uma magnetização espontânea à temperatura ambiente e também possuem fenômenos de saturação e histerese magnética, assim como os ferromagnéticos. Sua magnetização espontânea desaparece acima da temperatura de Curie, na qual o material se torna paramagnético.



**Figura 16** – Representação esquemática da estrutura espinélio com os sítios tetraédricos (A - vermelho) e octaédricos (B - azul). Adaptado <sup>[8]</sup>

Em uma estrutura de espinélio inverso, a contribuição dos cátions de ferro nos sítios B cancelam a contribuição dos cátions de ferro nos sítios A e o momento total é devido apenas aos momentos magnéticos dos cátions divalentes localizados nos sítios B.

Em um espinélio normal, os momentos magnéticos dos íons de ferro localizados nos sítios B estão em um alinhamento antiferromagnético. Por exemplo, a magnetização de  $ZnFe_2O_4$  é zero, pois os íons de  $Zn^{2+}$  localizados nos sítios A também não são magnéticos. A tabela 6 apresenta as contribuições magnéticas de vários íons do grupo do ferro.

Íons		Número de elétrons 3d	Momento de spin magnético dos íons em $\mu_B$
$Mn^{2+}$	$Fe^{3+}$	5	5
	$Fe^{2+}$	6	4
	$Co^{2+}$	7	3
	$Ni^{2+}$	8	2
	$Cu^{2+}$	9	1
	$Zu^{2+}$	10	0

**Tabela 6** – A tabela apresenta o número de elétrons na camada d e o momento de spin magnético de alguns íons. Adaptado<sup>[7]</sup>.

A magnetização da ferrita do tipo espinélio pode ser calculada pela diferença entre as contribuições das duas sub-redes. Então, a magnetização de saturação resultante ( $M_s$ ) da ferrita em  $T = 0$  pode ser escrita como<sup>[8]</sup>:

$$M_S = \frac{N \cdot d}{M_M} \left[ \sum_B n_{B,B} - \sum_A n_{B,A} \right] \mu_B = \frac{N \cdot d}{M_M} \mu_{eff}, \quad (2.2)$$

onde  $n_{B,i}$  é o número de magnetons de Böhr,  $\mu_B$ , associado aos sítios  $i$  (A e B) da célula elementar,  $M_M$  é a massa molar da ferrita,  $d$  sua densidade e  $N$  é o número de Avogadro.

A equação 2.2 mostra que a distribuição catiônica é um parâmetro chave para o cálculo da magnetização de saturação. Vários fatores são responsáveis por mudanças na distribuição e no grau de inversão entre eles, podemos destacar o procedimento de síntese, o tamanho dos cátions, o confinamento espacial em nanoescala e a valência<sup>[61]</sup>. Vale salientar que o momento magnético de *spin* está diretamente relacionado com a distribuição eletrônica respeitando o Princípio da Exclusão de Pauli. Ao analisar os elementos dispostos na tabela 6, é possível observar que  $Mn^{2+}$  possui maior momento de *spin* magnético e, por conseguinte, maior magnetização de saturação. Por sua vez, o íon  $Co^{2+}$  possui um momento magnético de  $3\mu_B$ , onde  $\mu_B$  é o *magneton de Bohr*. A tabela 7 apresenta os valores das principais características estruturais e magnéticas de ferritas *bulk*.

Ferrita	a (nm) <sup>a</sup>	x	d (g/cm <sup>3</sup> ) <sup>a</sup>	$\mu_{eff}$ ( $\mu_B/formula$ ) <sup>b</sup>	$M_S(0)$ K(kA/m)	K (10 <sup>4</sup> J/m <sup>3</sup> ) <sup>b</sup>
$MnFe_2O_4$	0,851	0,2	4,96	4,6	552	0,3
$CoFe_2O_4$	0,839	1 (0,8) <sup>c</sup>	5,27	3,7	464	20
$NiFe_2O_4$	0,833	1	5,37	2,3	294	0,62
$ZnFe_2O_4$	0,844	0	5,32	0	-	-

**Tabela 7** – Características estruturais e magnéticas de ferritas *bulk*: a é o parâmetro de rede, x é o grau de inversão, d é a densidade,  $\mu_{eff}$  é o momento magnético efetivo,  $M_S(0)$  é a magnetização de saturação e K é a constante de anisotropia magnetocristalina, ambas em 0 K. OBS: <sup>a</sup> Tabela extraída do ICDD. <sup>b</sup> Extraído da referência <sup>[7]</sup>. <sup>c</sup> Extraído da referência <sup>[61]</sup>.

No caso das nanopartículas de ferrita, como dito anteriormente na seção 1.2.1, é necessário investigar a estrutura cristalina dos nanocristais já que o confinamento espacial

facilita as redistribuições catiônicas<sup>[8]</sup>. Tomando como grau de inversão o valor de  $x = 0,85$  para as nanopartículas de ferrita de cobalto, obtivemos um valor de magnetização espontânea em  $T = 0$  K igual a 445 kA/m.

### 2.1.2 Anisotropia Magnetocristalina em Ferritas do Tipo Espinélio

A interação de troca é essencialmente isotrópica, o que leva a magnetização, na ausência de qualquer interação adicional, a apontar em qualquer direção sem mudar a energia interna. Entretanto, existe uma ou várias direções preferenciais onde a magnetização prefere estar orientada. Tais direções preferenciais são conhecidas como direções de fácil magnetização. Um material com esse perfil é dito anisotrópico. Com a aplicação de um campo magnético externo, é possível mudar a direção de magnetização de um eixo preferencial para outro. Esse fenômeno intrínseco de indução de uma orientação preferencial se chama Anisotropia Magnética e significa, em outras palavras, que as propriedades magnéticas dependem da direção em que são medidas<sup>[9]</sup>. Existem vários tipos de anisotropia, dentre as quais pode-se destacar: a anisotropia magnetocristalina, de forma e superfície.

A anisotropia magnetocristalina é uma propriedade que define a direção cristalográfica mais favorável energeticamente com a qual a magnetização espontânea de um material magnético tende a se alinhar. Essa anisotropia reflete a simetria da estrutura cristalina e isso surge da existência da magnetização de saturação, que tende a se alinhar na direção mais favorável energeticamente. Devido ao campo cristalino, existe uma anisotropia do momento angular orbital. Assim, a anisotropia magnetocristalina pode ser expressa por meio do acoplamento dos momentos angulares orbitais e momentos angulares de *spin* do elétron, conhecida como interação *spin*-órbita. No caso dos elétrons da camada 3d dos íons metálicos de ferrita, a energia de anisotropia surge do acoplamento *spin*-órbita e da extinção parcial do momento angular. Para a maioria das ferritas do tipo espinélio, cujo empacotamento compacto é de uma estrutura cúbica de face centrada, a direção de fácil magnetização é [111]. No caso da ferrita de cobalto, a direção de fácil magnetização é a [100]<sup>[7]</sup>. Um modelo simples baseado na ocupação relativa dos sítios tetraédricos e octaédricos por cátions  $M^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ , que permite extrair o valor da densidade de energia de anisotropia, é descrita da seguinte forma:

$$K = (1 - j)K_{M^{2+}}^A + jK_{Fe^{3+}}^A + jK_{M^{2+}}^B + (2 - j)K_{Fe^{3+}}^B, \quad (2.3)$$

onde  $K_{M^{2+}}^{A,B}$  ( $K_{Fe^{3+}}^{A,B}$ ) são as constantes de  $M^{2+}$  ( $Fe^{3+}$ ) localizados nos sítios A (B). O mérito desta equação é relacionar explicitamente a densidade de energia da anisotropia com a estrutura local do cristal de ferrita espinélio<sup>[8]</sup>. Ainda, como observado na tabela 7, é importante ressaltar a diferença de duas ordens de grandeza entre as constantes de anisotropia de ferritas moles ( $MnFe_2O_4$  e  $NiFe_2O_4$ ) e de ferrita dura ( $CoFe_2O_4$ ).

### 2.1.3 Anisotropia Magnética de Nanopartículas Monodomínio

Materiais *bulk* ferro(ferri)magnéticos contêm um número de pequenas regiões chamadas domínios, onde a magnetização local atinge seu valor de saturação com todos os *spins* alinhados na direção do eixo fácil. Isso explica, entre outras coisas, porque na ausência de campo a magnetização de uma substância ferromagnética pode ser zero<sup>[79]</sup>. Entre domínios vizinhos, ocorre uma transição coerente do vetor magnetização, partindo da direção de um domínio para a direção do outro. Cada domínio é separado de seus vizinhos por paredes de domínio (limite entre os domínios nos quais todos os *spins* estão alinhados na direção do eixo fácil). Essas regiões podem ser de dois tipos: paredes de Bloch e de Néel. Nas paredes de Bloch, o vetor se mantém paralelo ao plano da parede, enquanto, nas paredes de Néel, a magnetização se mantém perpendicular à mesma.

Em partículas magnéticas, quando as dimensões do material estudado são diminuídas o suficiente para tornarem-se da mesma ordem de grandeza que a parede de domínio, ocorre a formação de apenas um domínio, também chamado de monodomínio magnético. Portanto, essa configuração se torna energeticamente favorável abaixo de um diâmetro crítico, o qual depende das propriedades físicas do material e está entre 15 nm e 100 nm para nanopartículas de ferrita do tipo espinélio<sup>[8]</sup>. As nanopartículas magnéticas, consideradas como monodomínio magnético, apresentam duas características principais: (I) um único momento magnético gigante (*super spin*), com módulo compreendido entre  $10^3$  e  $10^5$  magneton de Bohr ( $\mu_B$ ) dependendo do volume da partícula, que é submetido às flutuações térmicas acima da transição superparamagnética (SPM), enquanto é bloqueado em mais baixas temperatura; e (II) um campo coercivo ( $H_C$ ), que deve atingir seu máximo ao entrar na região de monodomínio magnético, em que os processos de reversão das paredes de domínio não são mais possíveis<sup>[10]</sup>. A barreira de energia que separa dois mínimos pode ser vencida por ativação térmica, gerando oscilações (termicamente ativada) do momento magnético (superparamagnetismo de Néel). Detalhes desse fenômeno serão apresentados na seção 2.1.5.

A altura da barreira é a energia de anisotropia das nanopartículas monodomínio e é composta por várias contribuições. Inicialmente, a contribuição estrutural, ainda chamada de anisotropia magnetocristalina depende da anisotropia dos íons metálicos e da simetria dos sítios intersticiais como tratado na seção anterior e expresso na equação 2.3. Assim, a composição química da ferrita e a distribuição catiônica desempenham papel importante na anisotropia magnetocristalina. Por exemplo, a ferrita de cobalto ( $CoFe_2O_4$ ) *bulk* é caracterizada por uma forte anisotropia cúbica monocristalina, principalmente devido aos íons  $Co^{2+}$ , que possuem momento orbital diferente de zero. Íons  $Co^{2+}$  quando estão localizados nos sítios tetraédricos apresentam menor anisotropia ( $-79 \times 10^{-24}$  J/íon) que quando comparado aos íons  $Co^{2+}$  localizados nos sítios octaédricos ( $+850 \times 10^{-24}$  J/íon), mostrando maior anisotropia magnetocristalina devido a contribuição orbital. No entanto,

o confinamento espacial em nanoescala modifica essa situação com a possibilidade de outras contribuições como a anisotropia de forma, a anisotropia de superfície, que se torna cada vez mais importante com a diminuição do tamanho dos nanocristais, e a anisotropia de troca. As interações interpartículas também contribuem para a anisotropia magnética efetiva<sup>[8]</sup>. Em seguida, apresentar-se-á uma discussão qualitativa sucinta dessas contribuições.

A anisotropia magnetocristalina uniaxial e cúbica são as formas mais usadas em termos energéticos. A anisotropia uniaxial está relacionada com o vetor magnetização que prioriza uma direção, isso é, observado em materiais como o cobalto, que possui uma rede cristalina hexagonal. Em cristais de simetria cúbica, a magnetização ocorre em 3 direções preferenciais, como pode ser visto no caso do ferro e níquel. Dessa forma, para um sistema uniaxial com rede cristalina cúbica a energia de anisotropia pode ser expressa como:

$$E_a^{uni} = K_0 + K_1 V \sin^2 \theta + K_2 V \sin^4 \theta + \dots, \quad (2.4)$$

onde  $K_0$  e  $K_2$  são constantes de anisotropia,  $V$  é o volume da partícula e  $\theta$  o ângulo entre a magnetização e o eixo de simetria. A energia de anisotropia uniaxial, sendo uma contribuição de energia livre, torna a temperatura dependente das constantes<sup>[80]</sup>, mas em temperaturas muito mais baixas que a temperatura de Curie do material, elas podem ser consideradas constantes. Na equação 2.4, por convenção  $K_1 > 0$  implica um eixo fácil. Usualmente no caso de materiais ferromagnéticos,  $K_2$  e outros coeficientes são negligenciados em comparação com  $K_1$  e muitos experimentos podem ser analisados utilizando apenas o segundo termo. Portanto, para partículas de domínio único com anisotropia uniaxial, a maioria dos cálculos é realizado desprezando  $K_2$ . Dessa forma, a energia de anisotropia magnética pode ser escrita como:

$$E_a^{uni} = KV \sin^2 \theta \quad (2.5)$$

onde  $K$  é uma constante de anisotropia uniaxial efetiva. Esta expressão descreve dois mínimos de energia em cada polo ( $\theta = 0$  e  $\pi$ ) separada por uma barreira de energia  $KV$  ( $\theta = 90^\circ$ ).

Para cristais com simetria cúbica, a energia de anisotropia pode ser expressa em termos dos cossenos em direções  $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$  da magnetização interna em relação às três arestas do cubo<sup>[81]</sup>:

$$E_a^{cubica} = K_1 V (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 V \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \dots, \quad (2.6)$$

onde  $\alpha_1 = \sin \theta \cos \phi$ ,  $\alpha_2 = \sin \theta \sin \phi$  e  $\alpha_3 = \cos \theta$ ,  $\theta$  é o ângulo polar e  $\phi$  o azimutal.

Outra fonte de anisotropia que é proveniente do campo desmagnetizante, originado dos polos magnéticos livres presentes na superfície da nanopartícula magnética, é a anisotropia de forma ou magnetostática<sup>[82]</sup>. Desse modo, a forma do material contribui para

determinar a energia de anisotropia. Uma partícula esférica de domínio único uniformemente magnetizada, por exemplo, não possui anisotropia de forma, porque os fatores de desmagnetização são isotrópicos em todas as direções. No entanto, no caso de uma amostra não esférica, a maneira mais fácil de magnetizar é escolhendo o eixo mais longo. Isso se deve ao fato de o campo de desmagnetização ser menor na direção mais longa, pois os polos induzidos da superfície da amostra estão mais afastados. Os fatores de desmagnetização para um elipsoide geral foram calculados primeiramente por Osborn<sup>[83]</sup>. Por exemplo, a energia de anisotropia de forma para um elipsoide uniforme pode ser escrita como<sup>[80]</sup>:

$$E_a^{forma} = \frac{1}{2}\mu_0 V (N_x M_x^2 + N_y M_y^2 + N_z M_z^2), \quad (2.7)$$

onde  $M_x$ ,  $M_y$ ,  $M_z$  e  $N_x$ ,  $N_y$  e  $N_z$  são as componentes dos fatores de magnetização e desmagnetização relativos aos eixos x, y e z, respectivamente. A energia de forma, para um elipsoide de revolução em torno do eixo z, é igual a

$$E_a^{forma} = \frac{1}{2}\mu_0 V M_s^2 (N_z \cos^2 \theta + N_x \sin^2 \theta), \quad (2.8)$$

onde  $M_s$  é a magnetização de saturação,  $N_z$  e  $N_x=N_y$  são os fatores de desmagnetização ao longo dos eixos polar e equatorial, respectivamente.

Tanto a energia de anisotropia de forma para um elipsoide, equação 2.7, quanto a energia de anisotropia magnetocristalina, equação 2.5, podem ser unidas até a primeira ordem como:

$$E_a^{uni} = \frac{1}{2}\mu_0 V M_s^2 (N_x - N_z) \sin^2 \theta, \quad (2.9)$$

onde um termo de energia constante foi omitido, redefinindo assim a energia zero. A equação 2.9 pode ser escrita como:

$$E_a^{uni} = \Delta E_B \sin^2 \theta, \quad (2.10)$$

onde  $\Delta E_B \sin^2 \theta = KV$  é a barreira de energia de anisotropia efetiva, onde a constante de anisotropia  $K = \frac{1}{2}\mu_0 M_s^2 (N_x - N_z)$  no caso simplesmente da anisotropia de forma. Para um elipsoide prolato,  $K > 0$  e a anisotropia efetiva é o eixo do tipo fácil, pois existem dois mínimos da energia de anisotropia ao longo do eixo polar  $\pm z$ . Para um elipsoide oblate,  $K < 0$  e a energia de anisotropia tem seu mínimo no plano equatorial xy. Neste caso, a anisotropia é tipo plano fácil<sup>[84]</sup>.

Vários estudos realizados com nanopartículas magnéticas do tipo *core@shell*, apontam que a anisotropia magnética aumenta à medida que o volume é reduzido, devido a anisotropia de superfície. Essa contribuição advém da existência da interface e da consequente redução do número de coordenação de átomos de superfície, levando à quebra de ligações de troca magnética. Por exemplo: a anisotropia por unidade de volume aumenta em mais de uma ordem de magnitude para partículas de cobalto com diâmetro  $d \approx 1,8$

nm, sendo  $3 \times 10^7 \text{ J/m}^3$  comparado com o valor do *bulk* de  $2.7 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ <sup>[85]</sup>. Isso pode ser facilmente entendido, posto que com a diminuição do tamanho da partícula as contribuições magnéticas da superfície acabarão se tornando mais importantes do que as do volume da partícula e, portanto, a energia da anisotropia da superfície pode ser preponderante a anisotropia magnetocristalina e as energias magnetostáticas. Para interfaces que possuem um núcleo contendo *spins* ordenados e uma superfície contendo *spins* desordenados, a energia de anisotropia magnética de uma partícula pode ser escrita como a soma das contribuições do *core* e do *shell*<sup>[86]</sup>:

$$E_a = E_a^{core} + E_a^{shell}, \quad (2.11)$$

e cada termo é estimado assumindo que a partícula é esférica e possui diâmetro  $d$ . Isso leva a:

$$E_a^{core} = \frac{\pi K_v d^3}{6}, E_a^{shell} = \pi K_s d^2. \quad (2.12)$$

Substituindo as equações 2.12 em 2.11 e introduzindo uma constante de anisotropia do *core* efetivo, obtemos:

$$K_{eff} = K_v + \frac{6}{d} K_s, \quad (2.13)$$

onde  $K_v$  e  $K_s$  são as constantes de volume e superfície da anisotropia magnética, respectivamente. Em muitos casos, o efeito de superfície foi bem descrito pelo aumento linear do campo de anisotropia com o inverso do diâmetro das partículas esféricas<sup>[8]</sup>. Simulações de Monte Carlo reproduzem bem os dados experimentais para os efeitos de superfície<sup>[87]</sup>.

Ferrita	a (nm)	j	$M_s(5)$ (kA/m)	K ( $10^4 \text{ J/m}^3$ )
$MnFe_2O_4$	0,836-0,838	0,2-0,70	50-515	0,5-1
$CoFe_2O_4$	0,835-0,839	0,71-1,0	120-600	10-300
$NiFe_2O_4$	0,837-0,830	0,89-1,0	200-240	0,3-1,0
$ZnFe_2O_4$	0,841-0,844	0,15-0,43	263-404	0,04-1,0

**Tabela 8** – Características estrutural e magnética de nanopartículas de ferrita: a é o parâmetro de rede, j é o grau de inversão,  $M_s(5)$  é a magnetização à 5 K e K é a constante de anisotropia magnetocristalina <sup>[8][10][18][88]</sup>.

A tabela 8 apresenta os intervalos de valores encontrados para o parâmetro de rede (a), o grau de inversão (j), a magnetização em 5 K ( $M_s(5)$ ) e a constante de anisotropia magnetocristalina (K) em nanopartículas magnéticas de algumas ferritas sintetizadas por diferentes métodos. É evidente a variação dos valores, indicando que a rota de síntese é um ponto chave nas propriedades de nanopartículas magnéticas. Outra informação relevante que a tabela 8 nos traz é o valor da constante de anisotropia para nanopartículas de ferrita

de cobalto, como é possível notar, esse valor pode chegar a ser até 15 vezes maior em comparação com o material *bulk*.

As abordagens padrões para análise da anisotropia magnética são feitas por meio de medidas de magnetização DC de baixo campo e medidas de magnetização em função do campo externo aplicado ( $M \times H$ ), por meio da análise da coercividade. Recentemente, Silva *et al*<sup>[13]</sup>, publicaram um artigo que utiliza medidas magnéticas quase estáticas junto à medidas de pulso de alta amplitude e são analisadas cruzando os dados em comparação com experimentos de ressonância magnética ferromagnética de 9 GHz. Essas medidas permitem distinguir três tipos de anisotropias magnéticas que afetam o momento magnético do núcleo de nanopartículas ferrimagnéticas bem ordenados, são elas: a anisotropia de eixo fácil (uniaxial), a anisotropia de *exchange bias*, unidirecional (mais detalhes na seção 2.3.2), e a anisotropia rodável. A anisotropia uniaxial origina-se da interface estrutural núcleo-casca. A anisotropia unidirecional, por sua vez, está associada ao acoplamento de *spins* na interface Ferrimagnética/SGL (*Spin Glass-Like*) e só é possível observação em baixas temperaturas após um resfriamento com campo externo aplicado. Por fim, a anisotropia rodável é causada por *spins* parcialmente fixados na superfície núcleo-casca. Ela se manifesta como um campo intrínseco sempre paralelo ao campo magnético externo aplicado.

A anisotropia rodável ( $R_A$ ) em nanopartículas do tipo núcleo-casca está associada a uma ampla dispersão de parâmetros de troca na camada SGL. Devido a isso, a fixação (*pinning*) da estrutura magnética no regime *field-cooling* (FC) nunca ocorre de forma completa. Além de uma fração bem fixada, restam algumas regiões mais fracamente ancoradas à parte principal da camada, regiões essas que interagem entre si, formando um arranjo semelhante ao da estrutura do domínio AFM<sup>[89]</sup>. Devido ao pequeno tamanho dos aglomerados, a energia de ativação para sua reorientação correlacionada é baixa, o que permite que essa estrutura de quase domínio se ajuste facilmente às mudanças de direção do campo externo. Portanto, em nanopartículas núcleo-casca, juntamente com a anisotropia de *exchange bias* habitual (extinta), cujo eixo é insensível a campos externos de força moderada, está presente outro componente da origem de troca cujo eixo é realmente rotativo. Em outras palavras, o campo de anisotropia rodável ( $H_{RA}$ ) atua sobre o momento magnético da partícula como se sua direção estivesse sempre alinhada com o campo aplicado<sup>[13]</sup>.

A análise global é baseada em um modelo teórico superparamagnético de nanopartículas únicas, descrevendo sua energia de anisotropia como a soma de três contribuições experimentadas pelo momento magnético do núcleo, uma uniaxial proporcional à superfície de nanopartículas, um *exchange bias* unidirecional, observado apenas após um processo de resfriamento de campo, e uma anisotropia rotativa uniaxial que está “descongelando” à medida que a temperatura aumenta. A partículas quimicamente homogêneas, um campo

de anisotropia é imposto ao momento magnético do núcleo por *spins* da superfície externa. No caso de nanoestruturados núcleo-casca, a estrutura de fronteira entre diferentes ferritas também pode afetar a simetria da anisotropia<sup>[17]</sup>. Nesse sentido, a chave para distinguir as anisotropias magnéticas interfaciais de nanopartículas do tipo núcleo-casca é através da dependência térmica dos campos de anisotropia unidirecional ( $H_{EB}$ ) e anisotropia rodável ( $H_{RA}$ ).

Stoner & Wohlfarth, foram os primeiros a propor um modelo, em forma de elipsoide, que descreve o magnetismo de partículas monodomínio e com anisotropia uniaxial. Esse modelo será detalhado na seção a seguir.

### 2.1.4 Modelo de Stoner & Wohlfarth

Considere uma partícula monodomínio com momento magnético ( $\mu$ ) e anisotropia do tipo uniaxial na ausência de um campo magnético externo. Nessa configuração, a partícula possui dois mínimos de energia: ( $0^\circ$  e  $180^\circ$ ). Para que o momento rotacione e possa ir de um mínimo para outro, é necessário vencer a barreira de energia ( $E_a = KV$ ). Assim, quando um campo magnético externo é aplicado, ele rotaciona o vetor magnetização ( $\vec{M}_s$ ) de domínio único, fora da direção de fácil magnetização, e essa rotação ocorre sob a influência de uma força restauradora, produzida por alguma anisotropia, geralmente forma, stress, anisotropia de cristal ou combinação destas. As curvas de magnetização para essa configuração com a presença de um campo magnético externo são mais bem descritas pelo modelo de Stoner & Wohlfarth<sup>[90]</sup>.

Com a intenção de simplificar, o problema será tratado como uma anisotropia uniaxial de forma, gerada pela geometria de um elipsoide de revolução (com um semi-eixo maior  $c$  e o eixo do semi-eixo menor  $a$ , ver figura 17), a energia de anisotropia é dada por:

$$E_a = K_u V \sin^2 \theta, \quad (2.14)$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre  $\vec{M}_s$  e  $c$ ,  $K_u$  a constante de anisotropia uniaxial e  $V$  o volume da partícula. A magnetização é fácil ao longo do eixo  $c$  e igualmente difícil ao longo de qualquer eixo normal  $c$ .

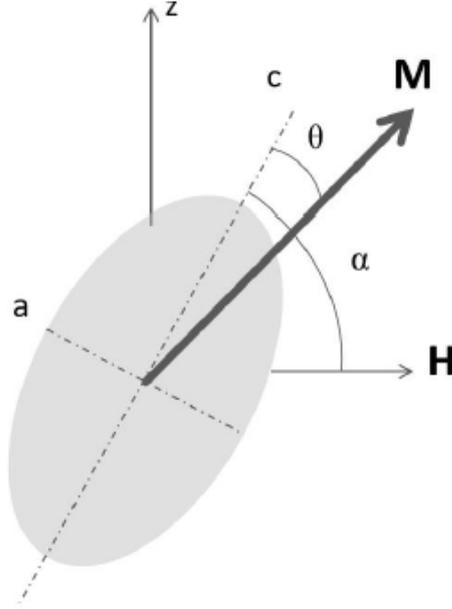
Aplicando um campo magnético externo  $\vec{H}$ , de tal forma que ele faça um ângulo  $\alpha$  com o eixo de fácil magnetização  $c$ , como ilustrado na figura 17, o sistema recebe uma energia potencial<sup>1</sup> escrita na forma:

$$E_p = -HM_s \cos(\alpha - \theta). \quad (2.15)$$

Para este sistema a energia livre magnética  $E$ , pode ser escrita como a soma da energia de anisotropia e a energia de Zeeman, resultando:

$$E = E_a + E_p = K_u \sin^2 \theta - HM_s \cos(\alpha - \theta). \quad (2.16)$$

<sup>1</sup> conhecida como **energia Zeeman**



**Figura 17** – Representação de um elipsoide prolato com as variáveis utilizadas no modelo de Stoner & Wohlfarth e suas orientações relativas. Adaptado.<sup>[7]</sup>

Normalizando a equação 2.16, temos:

$$\frac{E}{2K_u} = \frac{\sin^2 \theta}{2} - h \cdot \cos(\alpha - \theta), \quad (2.17)$$

onde  $h = \frac{H \cdot M_s}{2K_u}$ , chamado de campo normalizado.

A figura 18 mostra curvas calculadas numericamente pela equação 2.17. Observa-se que para  $h = 0$ , o termo de anisotropia é dominante e bem definido pela função  $\frac{\sin^2(\theta)}{2}$ , com dois mínimos ( $\theta = 0$  e  $\theta = 180^\circ$ ) e dois máximos ( $\theta = -90^\circ$  e  $\theta = 90^\circ$ ) (ver figura 18 (a)). No entanto, quando  $h$  é aplicado, observa-se que os máximos e mínimos de energia mudam de intensidade (ver figura 18(b) e 18(c)). Quando  $h$  aumenta, a configuração do sistema se torna crítica. Nessa configuração aparecem apenas um máximo e um mínimo (ver figura 18(d)).

A posição de equilíbrio de  $\vec{M}_s$ , é encontrado pela derivada da energia livre magnética em relação a coordenada  $\theta$ , assim:

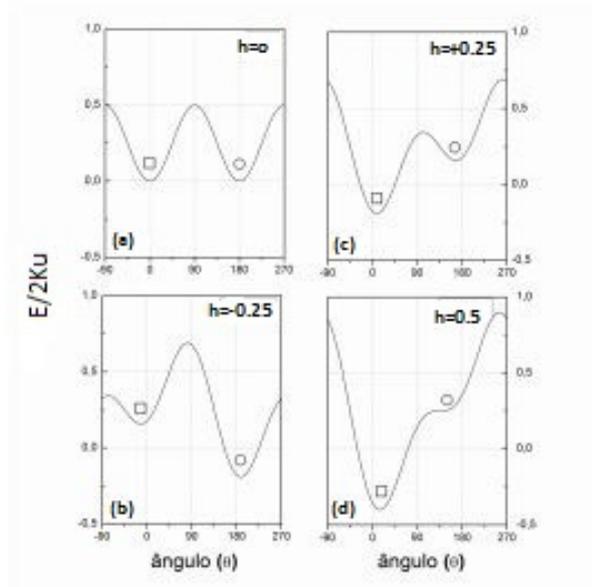
$$\frac{dE}{d\theta} = 2K_u \sin \theta \cos \theta - HM_s \sin(\alpha - \theta) = 0, \quad (2.18)$$

e a componente da magnetização na direção do campo é dada por:

$$M = M_s \cos(\alpha - \theta). \quad (2.19)$$

Da equação 2.16 observa-se que:

- i) Quando o campo externo  $\vec{H}$  é nulo, a contribuição de Zeeman é zero. Logo, o termo de anisotropia domina, de modo que  $\vec{M}$  tende a alinhar-se com o eixo de fácil magnetização  $c$ .
- ii) Quando  $\vec{H}$  é grande o suficiente, o termo de Zeeman domina a equação, tornando



**Figura 18** – A figura mostra a variação da energia em função do ângulo  $\theta$ . Os símbolos  $\square$  e  $\circ$  representam o sentido da magnetização. Adaptado<sup>[9]</sup>.

a energia de anisotropia insignificante. Logo, a magnetização  $\vec{M}_s$  tende a se alinhar na direção de  $\vec{H}$ .

A posição onde o valor da derivada segunda da equação 2.18 é positiva, será a direção na qual a magnetização é estável contra perturbações, ou seja, esta será a direção energeticamente favorável para a magnetização<sup>[9]</sup>. Entretanto, se a derivada segunda da equação 2.18 for negativa, o equilíbrio será estável. Por fim, se a derivada for zero, temos a transição de uma condição de estabilidade para uma de instabilidade.

Supondo que o campo é normal e o eixo de fácil magnetização é  $\alpha = 90^\circ$ , então temos que:

$$2K_u \sin \theta \cos \theta = HM_s \sin(90 - \theta),$$

desse modo,

$$2K_u \frac{M}{M_s} = HM_s.$$

No caso de  $\frac{M}{M_s} = m =$  magnetização normalizada. Assim,

$$m = H \frac{M_s}{2K_u}. \quad (2.20)$$

Isso mostra que a magnetização é uma função linear de  $H$ , sem histerese. A saturação é obtida quando  $H = H_k = 2\frac{K_u}{M_s} =$  campo de anisotropia. Portanto, quando  $\alpha$  é  $90^\circ$   $m = h$ . Para o caso geral, as equações 2.18 e 2.19 podem agora ser escritas

$$\sin \theta \cos \theta - h \sin(\alpha - \theta) = 0, \quad (2.21)$$

$$m = \cos(\alpha - \theta), \quad (2.22)$$

onde  $\alpha$  é o ângulo entre o campo  $\vec{H}$  e o eixo de fácil magnetização  $c$ . Assim, o campo crítico é encontrado configurando

$$\frac{d^2 E}{d\theta^2} = \cos^2 \theta - \sin^2 \theta - h \cos(\alpha - \theta) = 0. \quad (2.23)$$

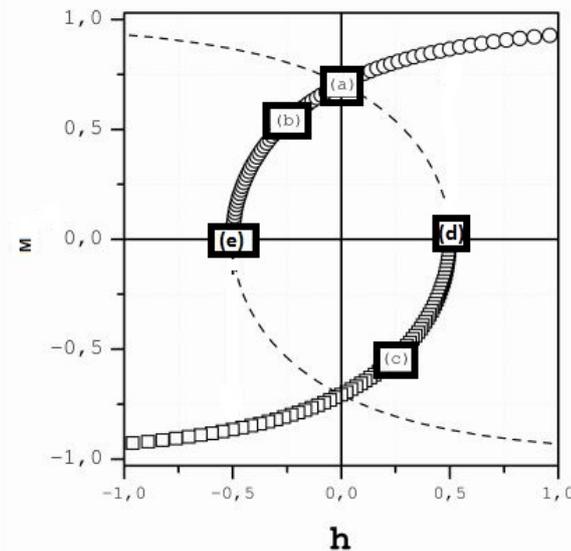
A solução simultânea das equações 2.22 e 2.23 leva às seguintes equações, das quais o campo crítico  $h_c$  e o ângulo crítico  $\theta_c$ , no qual a magnetização girará, podem ser calculados:

$$\tan^3 \theta_c = -\tan \alpha, \quad (2.24)$$

$$h_c^2 = 1 - \frac{3}{4} \sin^2 2\theta_c. \quad (2.25)$$

Fixando o campo magnético na direção do eixo de fácil magnetização ( $\alpha = 90^\circ$ ), pode-se expressar a magnetização (equação 2.19) da seguinte forma:

$$M = M_s \cdot \cos(\theta) \quad (2.26)$$



**Figura 19** – Comportamento histerético  $M \times h$  para  $\alpha = 45^\circ$ . A curva demonstrada pelos círculos (o) representa a solução obtida para  $\theta$  entre  $0$  e  $90^\circ$ . As linhas tracejadas demonstram a solução de  $90^\circ$  à  $180^\circ$ . Da mesma forma, a solução para  $\theta$  entre  $180^\circ$  e  $270^\circ$  é representada pelos quadrados ( $\square$ ). Os pontos (a), (b), (c) e (d) são referentes a figura 18. Fonte:<sup>[9]</sup>. Adaptado [6].

Existem duas curvas características: uma para  $\theta$  entre  $0$  e  $\pi$  e outra para  $\theta$  entre  $\pi$  e  $2\pi$ . A figura 19 apresenta esses resultados por meio de uma histerese magnética. É adequado que uma medida de histerese magnética inicie com o valor máximo positivo de  $h$ , região de saturação magnética, depois diminua linearmente até zero; logo em seguida aumente linearmente em valores negativos de  $h$ , até atingir a saturação no sentido contrário. Esse protocolo é demonstrado na figura 19, onde a magnetização parte da saturação em

$h = 1$  (curva  $\circ$ ) e diminuindo o campo, chega em  $h = 0,5$  (ponto (d)), onde ocorre a outra solução (curva  $\square$ ) como um caminho opcional. Apesar disso, esse não é o caminho de menor energia, pois o sistema avança por meio do caminho privilegiado pela direção do campo (curva  $\circ$ ) [9].

Ao passar pelo ponto onde  $h = 0$  (ponto (a)) até chegar a  $h = -0,25$  (ponto (b)), parte da magnetização está em um mínimo com energia metaestável, ou seja, parte da magnetização aponta em um sentido, mas o campo aponta em um sentido contrário. Há um caminho alternativo, no entanto a magnetização não pode simplesmente pular ou tunelar a barreira de energia para alinhar-se na direção do campo, pois ela não possui energia para tal. Contudo, ao atingir  $h = -0,5$  (ponto (e)), o chamado campo crítico (*switch*), a barreira de energia desaparece e a magnetização pode então chegar ao ponto energético, e assim alinhar-se completamente no sentido do campo.

### 2.1.5 Superparamagnetismo de Néel

Em altas temperaturas, a magnetização de nanopartículas magnéticas monodispersas isoladas pode oscilar aleatoriamente entre duas direções opostas, passando de um mínimo de energia a outro, superando uma barreira de energia anisotrópica  $E_a$ , por meio da influência de flutuações térmicas. Nessa direção, a energia de anisotropia é bem superior a energia Zeeman, ou seja,  $\mu_0\mu H \ll k_B T$ . Neste regime, chamado superparamagnético, o tempo típico associado à reversão da magnetização é dado pelo tempo de relaxamento de Néel<sup>[18]</sup>:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (2.27)$$

onde  $\tau_0$  é o tempo de rotação do spin atômico, seu valor está na faixa entre  $10^{-9}$  e  $10^{-11}$  segundos e é fracamente dependente da temperatura,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura absoluta.

Na ausência de campo magnético externo aplicado, ao medir o momento magnético de uma nanopartícula superparamagnética (SPM) ao longo de um tempo de medida ( $\tau_m$ ), é possível obter dois resultados: para  $\tau_m \gg \tau$ , o momento magnético da nanopartícula inverterá duas vezes ao longo da medida, o que resultará em um momento magnético médio nulo. Diante disso, a nanopartícula encontra-se no estado superparamagnético. Ao contrário, se  $\tau_m \ll \tau$ , seu momento magnético é bloqueado na direção de fácil magnetização, em razão do momento magnético não ser capaz de inverter durante a medida. A transição entre estados bloqueados e superparamagnéticos ocorre quando  $\tau = \tau_m$  e a temperatura na qual isso ocorre é chamada temperatura de bloqueio, dada por:

$$T_B = \frac{E_a}{\ln(\tau_m/\tau_0) k_B}. \quad (2.28)$$

A energia de barreira possui uma dependência com o volume da partícula ( $V$ ) e a constante de anisotropia ( $K$ ), por meio da equação ( $E_a = KV$ ). O valor de  $\tau$  dependente muito de  $V$  e  $T$ . Por exemplo, uma partícula esférica de cobalto o qual possui 6,8 nm de diâmetro tem um tempo de relaxação  $\tau$  de acordo com a equação 2.27 igual a 0,1 s. Desse modo, atinge o equilíbrio quase instantaneamente. Por outro lado, se o diâmetro da partícula fosse aumentado para 9 nm, o valor seria  $\tau = 3,2 \cdot 10^9$  s ou 100 anos. Assim, a partícula seria muito estável. Como  $\tau$  varia muito rapidamente com  $V$  torna-se necessário especificar um limite superior  $V_f$  para o comportamento superparamagnético, adotando  $\tau = 100$  s para definir a transição para o comportamento estável. O valor de 100 s é escolhido, pois é aproximadamente o tempo necessário para medir a remanência de uma amostra. Empregando esse valor na equação 2.28 ela se torna:

$$T_B = \frac{KV}{\ln(10^2/10^{-9})k_B}. \quad (2.29)$$

$\ln(10^2/10^{-9})$  é igual a 25. A transição para o comportamento estável ocorre quando a barreira de energia se torna igual a  $25k_B T$ . Para partículas uniaxiais o volume pode ser expresso da seguinte forma:

$$V_P = \frac{25k_B T_B}{K}. \quad (2.30)$$

Para partículas com o mesmo tamanho, haverá uma temperatura característica chamada de temperatura de bloqueio ( $T_B$ ), abaixo da qual a magnetização será estável. Para partículas uniaxiais e usando o mesmo critério de estabilidade,

$$T_B = \frac{KV}{25k_B}, \quad (2.31)$$

chamada de temperatura de bloqueio de Néel. Em medidas de magnetização DC a equação acima está correta, já para medidas de magnetização AC, a escala de tempo pode ser variada ao se variar a frequência de medida. Nesse sentido, a temperatura de bloqueio não é unicamente definida<sup>[91]</sup>, mas depende da escala de tempo da técnica experimental utilizada. As partículas estudadas nessa tese são polidispersas, dessa forma as equações descritas para calcular a temperatura de bloqueio precisarão de um ajuste que será descrito posteriormente. Para sistema de partículas nanométricas altamente anisotrópicas, a dependência térmica da coercividade é uma das técnicas mais adequada para investigar a anisotropia magnética.

### 2.1.6 Dependência Térmica da Coercividade - Lei de Kneller

De acordo com a equação 2.16 para  $\alpha = 0$ , no caso de ausência de campo, a energia apresenta dois mínimos, um em  $\theta = 0$  e outro em  $\theta = \pi$  e um máximo em  $\theta = \pi/2$  e, nesse caso, a altura da barreira é  $KV$ . Em campos intensos, maiores que o campo de anisotropia, a energia apresenta dois mínimos em  $\theta = 0$  e  $\theta = \pi$  e um máximo em  $\cos \theta = \frac{-HM_s}{2K}$ . Diante

disso, a altura da barreira está diretamente ligada ao sentido de rotação do momento. Ao descer da saturação magnética completa, a presença do campo externo reduz a altura da barreira de energia. Quando a rotação ocorre de  $\pi$  para 0, a altura da barreira é calculada fazendo a diferença entre as energias em  $\theta = \theta_{max}$  e  $\theta = \pi$ . Assim obtemos:

$$\Delta E_{MAG} = KV \left( 1 - \frac{HM_s}{2K} \right)^2 = 25k_B T. \quad (2.32)$$

A equação 2.32 mostra que quando o campo aplicado é maior do que o campo de anisotropia  $H_K = 2K/M_s$ , a barreira de anisotropia é vencida e ocorre a reversão da magnetização de  $\theta = 0$  para  $\theta = \pi$  ao longo do eixo de fácil magnetização.

Ao se investigar um conjunto de nanopartículas em temperaturas finitas deve-se considerar o efeito da agitação térmica na resposta magnética ao campo aplicado. Após a saturação magnética completa, a redução da barreira de energia possibilita a reversão da magnetização. Essa reversão acontece quando o campo coercitivo ( $H_c$ ) for igual ao campo aplicado. Isolando  $H_c$  da equação 2.32, temos que:

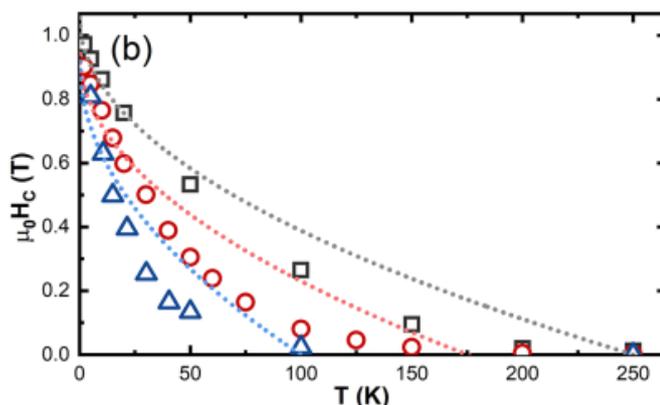
$$H_c(T)_{\alpha=0} = \frac{2K}{M_s} \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_B} \right)^{1/2} \right]. \quad (2.33)$$

Essa equação, chamada Lei de Kneller <sup>[92]</sup> pode ser generalizada no caso de uma distribuição aleatória de eixos de anisotropia ou direções de fácil magnetização:

$$H_c(T) = 0,48 \frac{2K}{M_s} \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_B} \right)^{1/2} \right], \quad (2.34)$$

A presença da  $M_s$  no denominador indica um aumento da coercividade em relação a quando o cálculo é realizado apenas com o valor de  $M_s(0)$ . Da mesma forma, a redução da  $M_s$  diminui a suscetibilidade superparamagnética, diminuindo a capacidade da fração SPM em reduzir a coercividade, fato que, isolado, também acaba gerando um aumento nos valores médios do campo coercivo  $\langle H_c \rangle_T$ .

A figura 20 apresenta curvas da dependência térmica da coercividade para as amostras Co3 (diâmetro 3,2 nm), Co4 (diâmetro 4,7 nm) e Co6 (diâmetro 7,2 nm), obtidas por meio de ciclos MxH. As amostras são de nanopartículas de ferritas de cobalto e foram obtidas utilizando o mesmo método de obtenção das amostras estudadas nesta tese (via coprecipitação hidrotérmica). A Lei de Kneller frequentemente concorda muito bem com os dados experimentais analisados em baixas temperaturas, mas muitas vezes falha em explicar a dependência térmica da coercividade em toda faixa onde o campo coercivo é detectável (ver figura 20). Além disso, a própria Lei de Kneller, na forma como foi construída, impede



**Figura 20** – A figura mostra a dependência térmica da coercividade para amostras  $C_{o3}$ (azul),  $C_{o4}$ (vermelho) e  $C_{o6}$ (preto). As linhas representam os ajustes utilizando a lei de Kneller. Adaptado<sup>[10]</sup>.

a análise da curva após a temperatura de bloqueio onde  $H_c$  tende a zero. Mesmo utilizando essa metodologia para determinar o valor da anisotropia magnética com precisão, os valores encontrados estão confinados a valores de K independente da temperatura e não conseguem determinar a natureza da simetria da anisotropia. A temperatura de bloqueio depende do volume, assim sistemas polidispersos são afetados. A Lei de Kneller tratada nessa seção é para uma única partícula, porém, para um conglomerado de partículas polidispersas a Lei de Kneller precisa ser modificada. Na próxima seção traremos um modelo que adiciona outros fatores a Lei de Kneller, para partículas polidispersas, com a finalidade de acessar a natureza da simetria da anisotropia magnética.

## 2.2 Investigação da Anisotropia Magnética de Nanopartículas

### 2.2.1 Dependência Térmica da Magnetização ZFC-FC

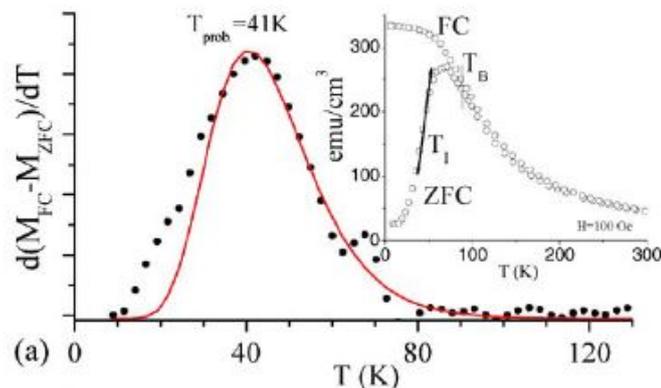
#### 2.2.1.1 Temperatura de Bloqueio

Em sistemas polidispersos de nanopartículas magnéticas esféricas e não interagentes, a distribuição de tamanho pode ser caracterizada por meio das curvas *zero field cooling-field cooling* (ZFC-FC). A temperatura de bloqueio  $T_B$  determinada pela ligação das curvas FC e ZFC está ligada ao raio da partícula máxima  $R_{max}$  e à constante de anisotropia magnética efetiva (equação 2.30). Acima da temperatura de bloqueio, as partículas são superparamagnéticas. Para  $T < T_B$ , um bloqueio progressivo das partículas menores é observado. A cada temperatura,  $T$  corresponde a um raio crítico  $R$  de acordo com a equação 2.30<sup>[11]</sup>.

A magnetização ZFC é dada pela projeção ao longo do momento magnético ( $H$ ) congelado aleatoriamente das partículas com raio maior que  $R$  e das polarizadas superparamagnéticas (raio menor que  $R$ ). Em contraste, a magnetização FC corresponde a

projeção dos momentos congelados polarizados (partículas maiores) e superparamagnéticas (partículas menores). Dessa forma, a distribuição das temperaturas de bloqueio podem ser deduzidas através da equação:

$$T_B = -\frac{d}{dT}(M_{FC} - M_{ZFC}). \quad (2.35)$$



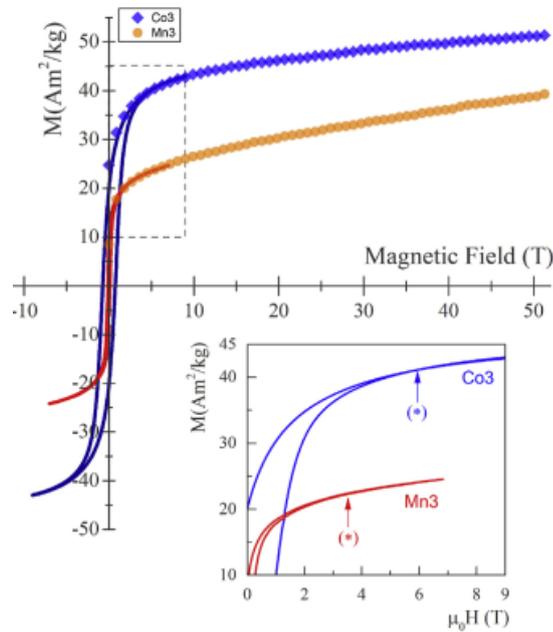
**Figura 21** – Curva ZFC-FC (*inset*) e distribuição da temperatura de bloqueio para uma amostra de  $Co/SiO_2$ . Adaptado<sup>[11]</sup>.

A figura 21 apresenta a distribuição da temperatura de bloqueio para uma amostra  $Co/SiO_2$  ajustada por uma distribuição log-normal (linha vermelha). O *inset* mostra a curva ZFC-FC. Para sistemas polidispersos, o máximo da curva de magnetização é afetado tanto pelo tamanho médio quanto pela polidispersão. A curva de magnetização ZFC reflete uma distribuição da temperatura de bloqueio. Neste caso, a cada temperatura é associada uma magnetização que está relacionada a uma contribuição proveniente de partículas superparamagnéticas e outra associada as partículas bloqueadas. A temperatura de bloqueio encontrada nesse caso foi de 41 K.

### 2.2.1.2 Campo de Irreversibilidade

As nanopartículas magnéticas ultra-pequenas são notórias por exibir um aumento considerável na magnetização, quando submetidas a campos magnéticos externos bastante intensos (ver figura 22), esse comportamento pode ser interpretado como a não saturação da camada superficial devido a sua desordem magnética. A figura 22 mostra dois ciclos de histereses medidos a baixa temperatura (5 K) em equipamentos diferentes. Os resultados experimentais em alto campo permitem registrar o crescimento da magnetização combinando as regiões sobrepostas das curvas de alto campo e aquelas medidas usando a configuração VSM para duas ferritas: uma de cobalto  $Co_3$  (3,1 nm) e uma de manganês  $Mn_3$  (3,3 nm). Gomes *et al.*<sup>[12]</sup>, propuseram um procedimento adicional ao proposto por Harres *et al.*<sup>[93]</sup> com o intuito de confirmar o campo de anisotropia uniaxial do sistema ( $H_k$ ). O campo  $H_{medido}$ , no qual as curvas ZFC-FC coincidem define  $H_k$ . Essas curvas

nos fornecem informações sobre a distribuição da barreira de energia da anisotropia e a dependência térmica do campo de anisotropia efetivo.

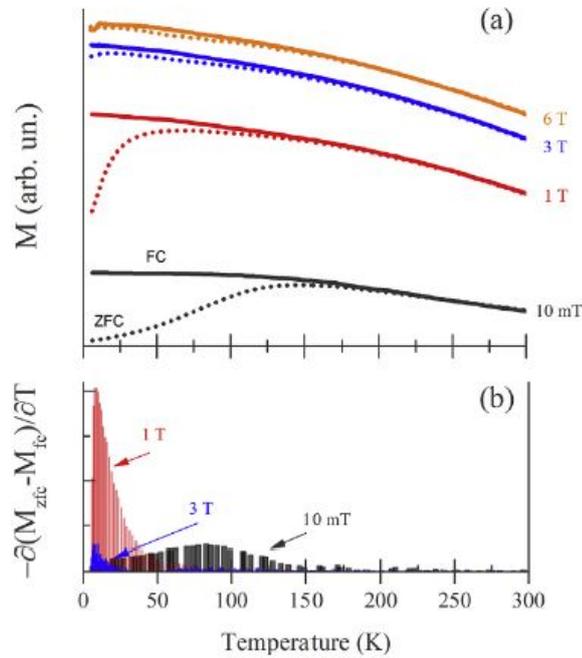


**Figura 22** – Ciclos de histereses medidos em instrumentos diferentes para duas ferritas: uma de cobalto Co3 (3,1 nm) e uma de manganês Mn3 (3,3 nm). Adaptado<sup>[12]</sup>.

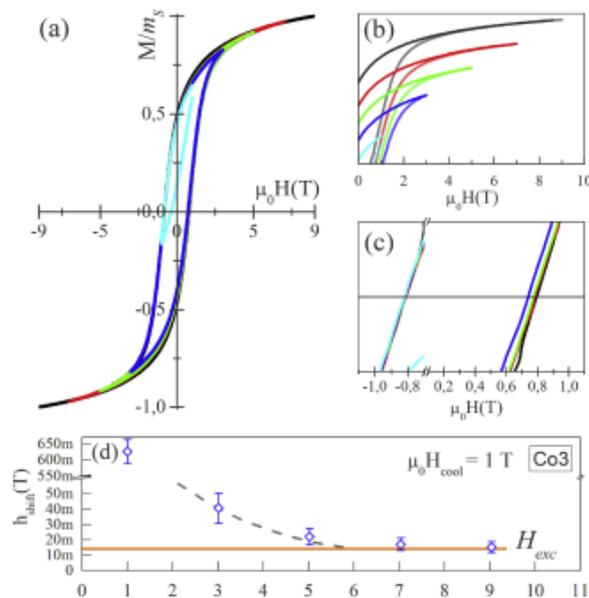
O procedimento consiste, primeiramente, avaliar cuidadosamente o campo de fechamento para o *loop* de histerese, interpretado como o campo de anisotropia efetivo ou de irreversibilidade correspondente a duas contribuições: uma referente ao núcleo das nanopartículas, que está associado à coercividade e outra associada aos *spins* fixadas na superfície das nanopartículas. No segundo momento, realizar medidas de magnetização ZFC-FC tomadas em diferentes campos aplicados com a finalidade de obter informações sobre a distribuição da barreira de energia da anisotropia e a dependência térmica do campo de anisotropia efetivo. No terceiro momento, realizar, também, medidas de ciclos menores (*minor loops*) forçados, para verificar a anisotropia magnética efetiva em baixa temperatura.

A figura 23 (a) apresenta as curvas ZFC-FC para uma ferrita de cobalto (3,1 nm) na forma de pó: Observa-se o deslocamento do pico da curva ZFC para baixas temperaturas quando  $H_{medido}$  aumenta<sup>[12]</sup>. Esse aumento foi observado até  $\sim 3T$  e, posteriormente, um aumento do campo de congelamento reflete uma tendência de sobreposição das curvas ZFC-FC na região de baixas temperaturas, indicando uma saturação magnética<sup>[12]</sup>.

A figura 23 (b) mostra o perfil das barreiras de energia anisotrópicas  $E_a$  para campos abaixo de 6 T, utilizando a equação 2.35. Para essa configuração, é esperado um perfil log-normal, porém o resultado mostrou formas diferentes, o que sugere uma dependência de  $E_a$  ligada a outros fatores como temperatura e não homogeneidade química<sup>[94]</sup>.



**Figura 23** – (a) Curva ZFC-FC de nanopartículas de ferrita de cobalto (3,1 nm) na forma de pó medido em diferentes campos  $H_{medido}$ . (b) Perfil da energia de anisotropia obtido através da equação 2.35. Adaptado<sup>[12]</sup>



**Figura 24** – (a) ciclo histerese magnética FC com campo de congelamento  $\mu_0 H_{cool} = 1T$  para uma ferrita de cobalto (3,1 nm). (b) e (c) apresentam um zoom dos ciclos de histerese e (d) apresenta a aproximação  $H_{ex}$  com o aumento do máximo do campo aplicado. Adaptado<sup>[12]</sup>

Validando os critérios de saturação magnética para os ciclos de histerese ZFC, é importante investigar, também, a saturação magnética a partir do comportamento FC. A figura 24 apresenta os dados de *minor loops* (ciclos forçados) para uma ferrita de cobalto (3,1 nm). É possível evidenciar pela figura 24 (a) duas características importantes: o aumento progressivo do campo máximo ( $H_{max}$ ) modificando levemente a quadratura do ciclo, desde que  $H_{max} < H_{irr}$  seja obtido de ciclo de histerese aberto. O aumento de  $H_{max}$  induz uma redução de  $H_{shift}$  para um valor assintótico que corresponde ao valor real do campo de *exchange bias*, o que será detalhado na próxima seção. Como as curvas são obtidas após um procedimento FC, espera-se que o deslocamento horizontal se torne o valor real do campo de *exchange bias* (EB) quando a amostra atingir a saturação magnética. De fato, a saturação magnética é observada nos ciclos MxH quando  $\pm\mu_0 H_{max} \geq \pm 6,0T$  para a amostra analisada<sup>[12]</sup>.

## 2.2.2 Dependência Térmica da Coercividade

Como visto na subseção 2.1.6 a Lei de Kneller, que trata da dependência térmica da coercividade, foi construída levando em conta a evolução da barreira de energia com o campo magnético externo e explica apenas o comportamento para partículas bloqueadas. Após a passagem do estado bloqueado para o estado SPM, a equação 2.34 deixa de ter sentido físico. Na realidade, ao apresentar o modelo de Stoner e Wohlfarth (SW), verificamos a ausência da agitação térmica e a coercividade não depende do diâmetro das partículas. Ao se introduzir a polidispersão, por meio da temperatura de bloqueio, o valor do campo coercivo na equação 2.34 muda o formato da curva consideravelmente.

Gomide *et al.*<sup>[10]</sup>, em 2022, publicaram um artigo que acrescenta as abordagens atuais a combinação da dependência térmica de  $K$  e  $M_s$ , ao mesmo tempo em que leva em conta a distribuição de tamanho que determina a transição térmica para o estado superparamagnético (SPM). Nas próximas seções iremos apresentar essa nova abordagem.

### 2.2.2.1 Modelo Teórico

A abordagem proposta por Gomide *et al.* leva em conta um sistema polidisperso com duas populações: uma superparamagnética e outra bloqueada, ambas dependentes da temperatura. Em seguida, analisa-se os efeitos relacionados com a constante de anisotropia e a dependência térmica da magnetização. O diâmetro crítico  $d_c(T)$  abaixo do qual nanopartículas com anisotropia uniaxial estarão no estado SPM pode ser escrito na forma:

$$d_c(T) = \sqrt[3]{\frac{150k_B T}{\pi K}}. \quad (2.36)$$

Ao considerar um sistema nanoestruturado polidisperso, a equação 2.36 traduz o fato de que, quando houver agitação térmica, se uma fração da população de nanopartículas tiver  $d < d_c$ , ela estará no regime SPM, enquanto aquelas com  $d > d_c$  serão bloqueadas.

Outra característica movida pela presença de nanopartículas polidispersas é uma mudança na simetria geral da anisotropia, que pode ser explorada analisando o formato da curva em baixa temperatura. Para simplificar e proporcionar uma melhor comparação entre as várias amostras, consideramos nos cálculos que as amostras podem ser descritas com uma única barreira de energia de anisotropia - assim com simetria de anisotropia uniaxial efetiva e constante de anisotropia  $K$  -, mas com uma dependência térmica impulsionada pelo parâmetro  $n$  que indica a simetria real do sistema de nanopartículas<sup>[10]</sup>.

Para uma amostra com eixos de anisotropia das nanopartículas distribuídos aleatoriamente, a susceptibilidade magnética é extraída por  $\chi_{SPM} = \frac{\mu_0 M_s^2 V}{3k_B T}$ . Podemos assim calcular a contribuição total das partículas SPM a uma dada temperatura ponderando SPM com a distribuição de tamanho  $P(d)$  até o diâmetro crítico. Para as nanopartículas com diâmetro acima de  $d_c(T)$ , assumimos uma contribuição do tipo Kneller com coercividade  $H_{cb}$  (coercividade das nanopartículas bloqueadas), mas considerando a temperatura média de bloqueio apenas das nanopartículas no estado bloqueado

$$\langle T_B \rangle_T = \frac{\pi K \int_{d_c(T)}^{\infty} d^3 P(d) dd}{150k_B \int_{d_c(T)}^{\infty} P(d) dd}. \quad (2.37)$$

Escrevendo a magnetização como uma soma da contribuição SPM e da contribuição linear dos estados bloqueados e resolvendo para  $M = 0$ , foi obtida a expressão para o campo coercitivo da amostra polidispersa em qualquer temperatura  $\langle H_c \rangle_T$ . É importante destacar que, para possibilitar a extração da constante de anisotropia, calculou-se a distribuição das temperaturas de bloqueio ao invés de obtê-la experimentalmente a partir de curvas ZFC-FC. Também foi levado em conta a redução da magnetização e da constante de anisotropia com o aumento da temperatura, ambas induzindo mudanças no comportamento de  $\langle H_c \rangle_T$ , o que pode ser inferido analisando as equações 2.36 e 2.37.

### 2.2.2.2 Coercividade de Nanopartículas a Base de Ferrita de Cobalto

As abordagens tradicionais usadas para investigar nanopartículas magnéticas são: curvas de magnetização DC resfriadas com campo e sem campo magnético (ZFC-FC) ou mediante a coercividade em baixas temperaturas. No entanto, essas abordagens não são suficientes para obter informações sobre a dependência da temperatura e da simetria. Nesse contexto, analisar a dependência térmica da coercividade surge com uma abordagem experimental mais abrangente para avaliar as propriedades anisotrópicas.<sup>[10]</sup>

De fato, o regime no qual uma nanopartícula particular se torna SPM é definido por seu volume e densidade de energia de anisotropia, isto é, constante de anisotropia  $K$ . A anisotropia magnética, que normalmente é quantificada por esta constante de anisotropia  $K$  - energia de anisotropia por unidade de volume-, tem sua origem no acoplamento *spin*-órbita com uma simetria devido à estrutura cristalina do material. À medida que

o tamanho das partículas é reduzido, os efeitos da superfície tornam-se dominantes e os *spins* da superfície desempenham um papel importante<sup>[13]</sup> nas propriedades magnéticas, criando um componente extra de anisotropia nas nanopartículas pequenas<sup>[7]</sup>.

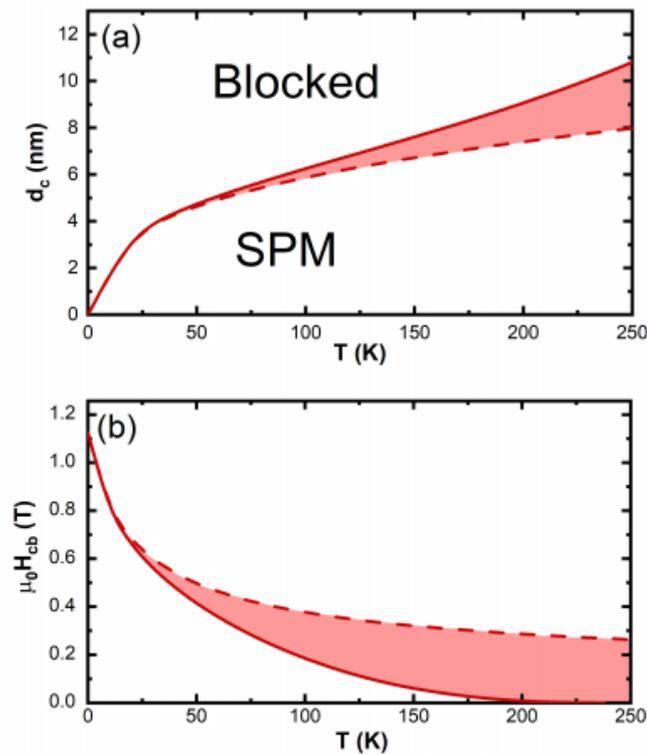
Existem duas abordagens principais para considerar o problema da dependência térmica da coercividade. A primeira consiste em introduzir a relaxação de Néel em um panorama da energia tipo SW, permitindo o cálculo de todo o *loop* de histerese. Usando este método, Franco e Conde<sup>[95]</sup> calcularam a dependência térmica dos laços de histerese para uma amostra monodispersa. Outro artigo<sup>[96]</sup> descreve uma metodologia semelhante para montagens polidispersas com diferentes simetrias de anisotropia. Recentemente, Richy *et al.*<sup>[97]</sup>, utilizaram essa abordagem para simular a dependência da temperatura de curvas de magnetização para montagens de nanopartículas de tamanho distribuído com anisotropia uniaxial, biaxial, e também incluindo constantes de anisotropia unidirecional fornecendo informações perspicazes sobre o mecanismo de acoplamento de troca. A segunda abordagem é mais direta no que diz respeito à computação, e se baseia na expressão obtida por Kneller (equação 2.34), que é então ponderada pela distribuição de tamanhos e combinada com o comportamento da fração superparamagnética. Essa abordagem foi introduzida por Nunes *et al.*<sup>[98]</sup>, que investigaram o efeito da distribuição de tamanhos na coercividade considerando, em cada temperatura, o efeito das nanopartículas de SPM. Outros autores<sup>[99]</sup> consideraram a dependência térmica da anisotropia magnética, modificando o comportamento geral da Lei de Kneller.

Callen<sup>[94]</sup> define a densidade de energia de anisotropia  $K(T)$ , até  $\sim 65\%$  da temperatura de Curie do material em função da magnetização de saturação como:

$$\frac{K(T)}{K(0)} = \left( \frac{M_s(T)}{M_s(0)} \right)^n, \quad (2.38)$$

onde  $M_s$  segue a lei de Bloch ( $T^\alpha$ ). O expoente  $n$  surge de uma expansão da direção da magnetização em termos dos harmônicos esféricos. O valor de  $n$  varia com a natureza e a simetria da energia de anisotropia. Para  $n = 3$  uma anisotropia de volume uniaxial,  $n = 10$  para cúbica, enquanto que para  $n = 2$  indica a presença de anisotropia de forma/superfície (uniaxial)<sup>[100]</sup>.

As variações térmicas de  $K$ ,  $M_s$  e seus efeitos na coercividade só podem ser entendidas considerando ambas as grandezas simultaneamente. Os diferentes comportamentos para  $d_c(T)$  (ver equação 2.36), o diâmetro crítico acima do qual as nanopartículas estão no estado SPM, mostrado na figura 25, são indicadores claros do impacto de tais dependências térmicas. Pode-se inferir que uma fração considerável das partículas deve ser contabilizada como SPM ao invés de bloqueada, se forem consideradas as dependências térmicas de  $K$  e  $M_s$ . Como exemplo, no caso de  $n = 3$  (anisotropia de volume uniaxial) na equação 2.38, ignorar a dependência térmica de  $K$  cria uma determinação incorreta de  $d_c(T)$  em aproximadamente 50% a temperatura de 270 K. Isso, por si só, ilustra a relevância de

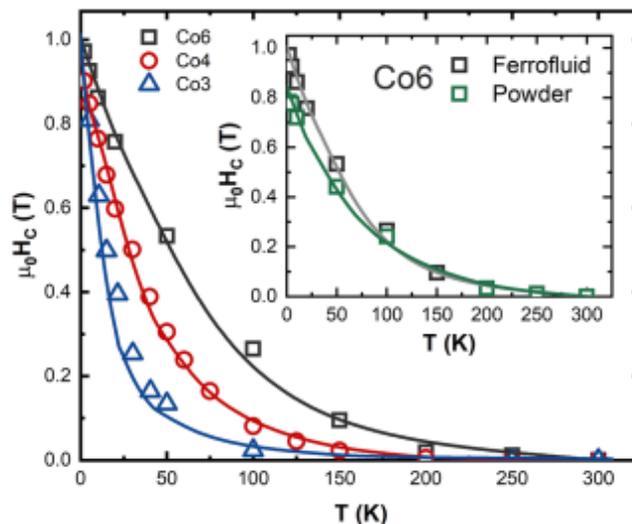


**Figura 25** – O gráfico mostra o cálculo teórico usando o modelo proposto por Gomide *et al.* Os valores considerados foram:  $K = 3 \times 10^5 J/m^3$ ,  $M = 3 \times 10^5 A/m$ ,  $d_0 = 3$  nm,  $\sigma = 0,3$  e  $n = 3$ . Evolução com temperatura de (a) o diâmetro crítico e (b) coercividade das nanopartículas no estado bloqueado  $H_{cb}$ . As linhas tracejadas representam apenas o efeito de considerar a distribuição de tamanhos enquanto as linhas sólidas representam o efeito de considerar também a variação da magnetização de saturação e da constante de anisotropia. Adaptado<sup>[10]</sup>

contabilizar essas mudanças térmicas. Além disso, pode-se inspecionar a coercividade das nanopartículas bloqueadas  $H_{cb}$ , conforme mostrado na Figura 25(b). O aumento de  $d_c(T)$  gera uma redução substancial de  $H_{cb}$ , com impacto considerável para temperaturas acima de 25 K, no exemplo escolhido na figura 25.

A figura 26 apresenta a coercividade determinada experimentalmente para as amostras Co3, Co4 e Co6, todas ferritas de cobalto obtidas pelo mesmo método utilizado nesta tese, a coprecipitação hidrotérmica. Vale salientar que a amostra Co4 corresponde a amostra Co47 utilizada nesta tese. As linhas indicam o melhor ajuste utilizando o modelo proposto por Gomide *et al.* Todas as amostras têm valores de coercividade semelhantes a 2 K. No entanto, o comportamento se torna diferente com o aumento da temperatura. Esse evento está ligado ao início da transição SPM nas amostras com nanopartículas de diâmetro menor, o que se traduz em uma redução do  $H_c$  em temperaturas mais baixas do que observado nas amostra de diâmetro maior (Co6).

A tabela 9 apresenta os dados experimentais obtidos por meio do melhor ajuste utilizando o modelo. As amostras analisadas foram descritas com única barreira de energia de anisotropia (com anisotropia uniaxial efetiva e constante de anisotropia  $K$ ), mas com



**Figura 26** – Valores experimentais da coerçividade para 3 amostras de ferrita de cobalto com tamanhos 3 nm (Co3), 4 nm (Co4) e 6 nm (Co6) em função da temperatura. As linhas indicam o melhor ajuste utilizando o modelo proposto por Gomide et al. Adaptado<sup>[10]</sup>

Amostras	$D_0^{FIT}$ (nm)	$\sigma^{FIT}$	$K_0$ $J/m^3$	n
Co3	5,8	0,33	$2,30 \times 10^5$	2
Co4	7,2	0,33	$3,05 \times 10^5$	3
Co6	8,1	0,28	$3,40 \times 10^5$	3

**Tabela 9** – A tabela apresenta os resultados experimentais obtidos por Gomide *et al.*:  $D_0^{FIT}$  é o diâmetro médio,  $\sigma^{FIT}$  o índice de polidispersidade da distribuição log-normal dos diâmetros,  $K_0$  é a constante de anisotropia a 0 K e n é a potência usada no modelo<sup>[10]</sup>.

uma dependência térmica impulsionada pelo parâmetro n que indica a simetria real do sistema de nanopartículas<sup>[10]</sup>. O uso de  $n = 2$  para amostra Co3 indica uma presença significativa de anisotropia uniaxial (forma/superfície) nesta amostra, o que está de acordo devido ao seu tamanho médio ( $D_{rx} = 3$  nm) e sua estrutura *core@shell*. O aumento nos valores obtidos em  $D_0^{FIT}$  em comparação com os obtidos em raios X pode estar relacionado a existência de alguma contribuição extra para anisotropia magnética.

## 2.3 Interações Magnéticas Intrapartículas e Interpartículas

### 2.3.1 Desordem Magnética e interface FI/SGL

Coey<sup>[33]</sup> mostrou, em 1971, através de medidas de Mössbauer, utilizando partículas de maguemita ( $\gamma - Fe_2O_3$ ) ultrapequenas (6 nm), uma discrepância no arranjo dos *spins* sob grandes campos aplicados. Ou seja, as linhas 2 e 5 do espectro de Mössbauer não desapareciam quando a partícula era submetida a um campo magnético externo de

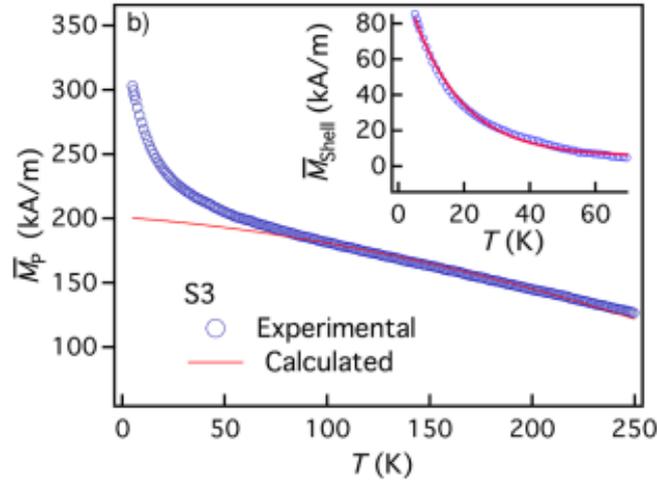
intensidade 5 T à 5 K. Entendeu-se que as partículas analisadas possuíam um núcleo com arranjo de *spins* ordenado, e uma superfície em que os spins dos íons não são orientados aleatoriamente, mas estão inclinados em algum ângulo em relação a direção normal, que depende dos seus vizinhos magnéticos mais próximos. Vale salientar que Coey não descartou a possibilidade de inclinação dos íons no núcleo. Esse resultado foi interpretado como a existência de um *spin canted* ou desordem magnética dos íons  $Fe^{3+}$  na superfície. Isso explica porque a magnetização dessas nanopartículas de maghemita é menor que o valor do *bulk*.

Ciclos de histerese com temperatura  $\sim 5K$  exibem irreversibilidade e não saturam, mesmo em campos muito altos da ordem de 12 T. A existência desses campos de fechamentos alto implica que algum spins tem campos de comutação maiores que 12 T, o que indica que as energias de anisotropia não podem ser a única fonte de bloqueio nessas partículas<sup>[101]</sup>. Verificou-se esse comportamento em diversas nanoestruturas ferrimagnéticas tais como: ferritas de cobalto ( $CoFe_2O_4$ )<sup>[102]</sup>, níquel ( $NiFe_2O_4$ )<sup>[103]</sup>, cobre ( $CuFe_2O_4$ )<sup>[104]</sup> e da maguemita ( $\gamma - Fe_2O_3$ )<sup>[101]</sup>, todos apresentaram *spins canted*.

O Laboratório de Fluidos Complexos (LFC/UnB) vem desenvolvendo vários estudos com diferentes óxidos (Co, Mn, Cu e Ni), com interface Ferrimagnética/*Spin Glass Like* (FI/SGL), objetivando elucidar os efeitos de desordem de superfície, modificando suas propriedades físico-químicas<sup>[12][65][105]</sup>. Um dos estudos investigou a desordem magnética, via técnica de espectroscopia Mössbauer, em partículas de ferrita de níquel de diâmetro médio 5,9 nm com campo magnético de 4 - 12 T à 4,2 K. Nesse trabalho<sup>[65]</sup>, três contribuições distintas dos espectros são encontradas: duas correspondendo a íons de  $Fe^{3+}$  nos sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura espinélio do núcleo ferrimagnético com *spins* alinhados colinearmente ao campo e uma terceira originada de *spins* de superfície desalinhados. Além disso, os experimentos revelam que um campo externo tem um efeito duplo na camada de *spin* desordenada das nanopartículas ferrimagnéticas: os ângulos de inclinação e a espessura diminuem lentamente. Nesse sentido, foram realizadas medidas usando pulsos de 150 ms de campos magnético externo ( $H > 52$  T) em nanopartículas de ferritas de cobalto ( $D_{rx} = 3,1$ nm) e manganês ( $D_{rx} = 3,3$ nm) e, assim, confirmada a não saturação dessa camada de *spins* desordenados (ver figura 22) <sup>[12]</sup>.

Para uma interface FI/SGL, estudos mostraram<sup>[105]</sup> que, em baixas temperaturas, a estrutura das nanopartículas pode ser vista como sendo feita de um núcleo ordenado (monodomínio) e uma camada superficial do tipo SGL, que podem flutuar livremente a altas temperaturas, isto é, as nanopartículas possuem uma dependência com a temperatura de magnetização. Como prova, foi realizado um estudo<sup>[13]</sup> utilizando ferritas de manganês ( $MnFe_2O_4$ ) e de cobre ( $CuFe_2O_4$ ), na faixa de tamanho de 3,3 - 10,4 nm, em regime diluído, onde as propriedades magnéticas podem ser atribuídas a partículas individuais.

Foi observado, em baixas temperaturas ( $< 70$  K), um aumento acentuado da



**Figura 27** – Dependência térmica da magnetização para uma ferrita de manganês (2,8 nm). A linha vermelha mostra o ajuste usando a Lei de Bloch, os ciclos fechados mostram o resultado experimental medido a 5 T. Adaptado<sup>[13]</sup>

magnetização de saturação ( $M_s$ ) à medida que o tamanho diminui. Isso está relacionado ao congelamento de *spins* de superfície desordenados. Em altas temperaturas ( $> 70$  K), a magnetização de saturação ( $M_s$ ) diminui e isso é atribuído a flutuações de *spins* de superfície em estrutura SGL<sup>[105]</sup>. Nesse sentido, temos duas regiões a serem analisadas: altas temperaturas, onde a magnetização é bem descrita pela Lei de Bloch e a região de baixas temperaturas, onde ocorre um aumento acentuado da magnetização saturada, mais pronunciada com a diminuição do tamanho. Dessa forma, é possível descrever uma equação que contenha essa contribuição adicional à Lei de Bloch<sup>[65][105]</sup>:

$$M_s = M_s(0)(1 - BT^\alpha) + \Delta M_s(T), \quad (2.39)$$

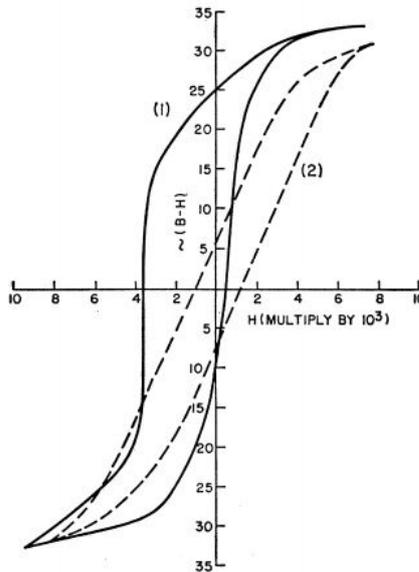
onde o primeiro termo (Lei de Bloch) representa o núcleo ordenado da nanopartícula e o segundo termo representa a camada de superfície desordenada. O expoente  $\alpha$  depende do tamanho e independe da estrutura, em materiais *bulk* vale  $3/2$ , enquanto a constante de Bloch ( $B$ ) depende principalmente da estrutura do núcleo da nanopartícula<sup>[105]</sup>.

A figura 27 apresenta uma curva ZFC-FC, obtida com campo de congelamento de 5 T, para uma ferrita de manganês (2,8 nm). A linha vermelha apresenta o ajuste utilizando a Lei de Bloch (primeiro termo da equação 2.39), enquanto o *inset* apresenta o ajuste da contribuição adicional a Lei de Bloch, utilizando o segundo termo da equação 2.39. Os resultados apontam para um núcleo ordenado e uma superfície desordenada.

## 2.3.2 Viés de troca

### 2.3.2.1 Descrição do Efeito

Em 1956, Meiklejohn e Bean <sup>[14]</sup>, descobriram um novo tipo de anisotropia magnética, esta anisotropia foi resultado de uma interação magnética entre um material antiferromagnético (AFM) e outro ferromagnético (FM). Esse efeito é conhecido na literatura como viés de troca (*exchange bias - EB*).

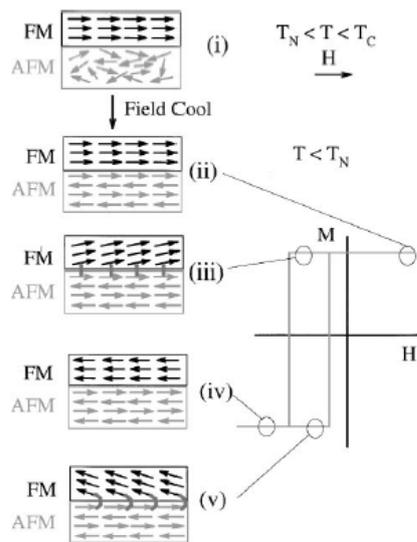


**Figura 28** – Laços de histerese à  $T = 77$  K de partículas de cobalto revestidas com óxido de cobalto. O ciclo de linha contínua resulta do resfriamento do material em um campo de 10 kOe. O ciclo de linha tracejada mostra o laço quando resfriado em campo zero. Adaptado <sup>[14]</sup>

A principal indicação da existência do viés de troca é o deslocamento do centro do ciclo de histerese,  $H_{EB}$ , ao longo do eixo de campo, geralmente na direção oposta ('negativo')<sup>[15]</sup>. A figura 28 mostra um ciclo de histerese à  $T = 77$  K, a linha contínua resulta do resfriamento do material por um campo magnético aplicado. Observa-se que o ciclo não é simétrico sobre a origem, mas deslocado à esquerda. Se o material não é resfriado em um campo magnético, o ciclo é simétrico e inteiramente normal (linha tracejada). Acompanhando o deslocamento do centro do ciclo de histerese, estão outras propriedades relacionadas, a propósito, a mais comum em nanoestruturas é o aumento do campo coercivo,  $H_c$ .

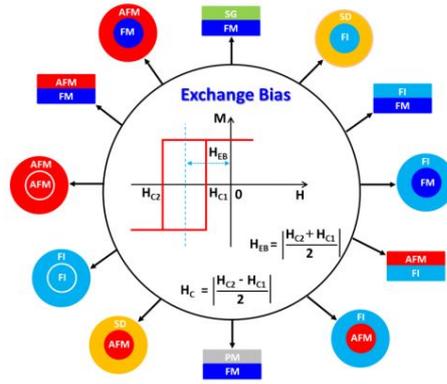
A figura 29(i) mostra que quando o campo é aplicado na faixa de temperatura  $T_N < T < T_C$ , os *spins* do FM alinham-se com o campo, enquanto os *spins* do AFM permanecem aleatórios. Ao ser resfriado na presença do campo, na faixa  $T < T_N$ , uma camada de *spins* do AFM, próximos do FM, alinham-se ferromagneticamente, devido à interação na interface. As outras camadas de *spin* no AFM "seguem" a ordem AFM de modo a produzir magnetização nula (figura 29(ii)). Quando o campo é invertido, os *spins*

do FM começam a girar, no entanto, para anisotropias do AFM suficientemente grandes, os *spins* do AFM permanecem inalterados (figura 29(iii)). A interação interfacial entre os *spins* FM-AFM na interface, tenta alinhar ferromagneticamente os *spins* FM com os *spins* na interface AFM. Em outras palavras, os *spins* AFM, na interface, exercem um torque microscópico nos *spins* FM, para mantê-los em sua posição original (ferromagneticamente alinhados na interface)(figura 29(iii)). Portanto, os *spins* FM têm uma única configuração estável, ou seja, a anisotropia é unidirecional. Assim, o campo necessário para reverter completamente uma camada FM será maior se estiver em contato com um AFM, porque um campo extra é necessário para superar o torque microscópico. Entretanto, se o campo for rotacionado de uma volta para a direção original, os *spins* FM começaram a girar em um campo menor, devido à interação com os *spins* AFM, que agora exerce um torque na mesma direção do campo) (Figura 29(V) e 29(b)), o material se comporta como se houvesse um campo de polarização extra (interno), portanto, o *loop* de histerese FM é deslocado no eixo do campo, ou seja, o viés de troca acontece<sup>[14][15]</sup>.



**Figura 29** – Diagrama esquemático da configuração de spin pela bicamada FM-AFM, a diferentes etapas (i)-(v) pelo laço de histerese. Adaptado <sup>[15]</sup>

Observações experimentais de EB em vários tipos de interfaces tais como ferromagnético/ferrimagnético (FM/FI)<sup>[106]</sup>, ferromagnético mole/ferromagnético duro (*soft FM/hard FM*)<sup>[107]</sup>, ferrimagnético/antiferromagnético (FI/AFM)<sup>[108]</sup>, ferrimagnético/ferrimagnético (FI/FI)<sup>[109]</sup>, antiferromagnético/semicondutor ferromagnético diluído (AFM/DMS)<sup>[110]</sup>, refletiram sua origem diversa (ver figura 30). O EB também foi relatado em pequenas partículas de ferrita com *spin* de superfície desordenado, como  $NiFe_2O_4$ <sup>[111]</sup>,  $\gamma - Fe_2O_3$ <sup>[112]</sup>,  $CoFe_2O_4$ <sup>[113]</sup> e  $MnFe_2O_4$ <sup>[34]</sup>.



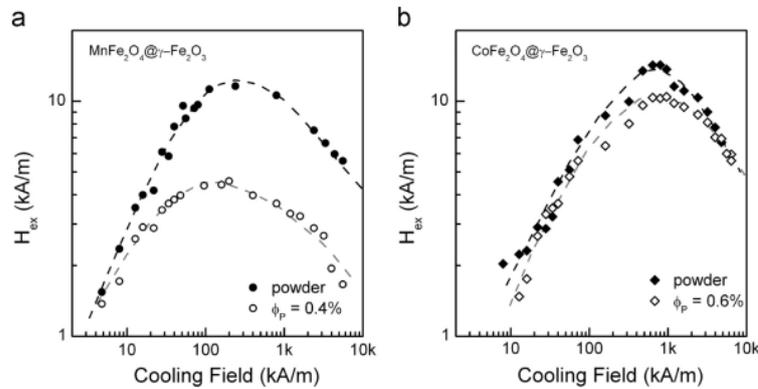
**Figura 30** – Esquema do fenômeno de *exchange bias* como um deslocamento do *loop* de histerese a uma temperatura baixa quando a amostra é resfriada na presença de um campo magnético. O efeito de EB foi reportado em diferentes tipos interfaces. Ferromagnética (FM), ferrimagnética (FI), antiferromagnética (AFM), *spin-glass* (SG), *spin-disorder* (SD) e paramagnético (PM). Adaptado [16]

### 2.3.2.2 Viés de Troca de Nanopartículas com interface FI/SGL

Para as nanopartículas estudadas nesta tese, o grupo de fluidos complexos (GFC) desenvolveu uma metodologia (ver seção 2.2.1.2) para encontrar o EB de forma correta. O EB para essas nanopartículas tem sua origem na interface interpartículas FI/SGL, do qual após várias medidas da magnetização em função da temperatura pode-se extrair a dependência térmica do núcleo ordenado e da camada desordenada SGL. O EB é quantificado por meio da relação:

$$H_{EB} = \frac{H_c^+ + H_c^-}{2}, \quad (2.40)$$

onde  $H_c^+$  e  $H_c^-$  são os pontos onde o ciclos intercepta o eixo do campo magnético.



**Figura 31** – Variação do viés de troca à 5 K com o campo de resfriamento para nanopartículas de  $MnFe_2O_4@ \gamma - Fe_2O_3$  (a) e  $CoFe_2O_4@ \gamma - Fe_2O_3$  (b), líquido e pó. Adaptado [17]

Uma vez verificado os critérios de saturação magnética da partícula é possível estudar o comportamento do campo de EB ( $H_{EB}$ ) em função do campo de resfriamento

( $H_{COOL}$ ) utilizando o procedimento *field cooling*. O comportamento da curva  $H_{COOL} \times H_{EB}$  é similar para amostras que tenham EB. O valor de  $H_{EB}$  vai crescendo até atingir um máximo que está associado a um  $H_{COOL}^{MAX}$  e depois decresce. Na região de baixo campo de resfriamento - região que reflete o alinhamento do núcleo ferrimagnético-, à medida que o valor de  $H_{COOL}$  vai aumentando os *spins* do núcleo vão se alinhando progressivamente ao longo da direção do campo de resfriamento e se acoplando com os *spins* da superfície desordenada, até atingir o máximo do  $H_{EB}$ . Ao passar pelo máximo  $H_{COOL}^{MAX}$ , considerado o limiar de desprendimento, o comportamento é governado pelos *spins* da superfície, que agora, acoplam-se ao campo de resfriamento por meio da energia Zeeman, aumentando a magnetização e conseqüentemente diminuindo  $H_{EB}$ <sup>[5]</sup>. Gomes *et al.*<sup>[17]</sup> mostraram por meio de um estudo realizado com dois tipos de nanopartículas magnéticas, baseados com núcleo de ferrita de manganês  $MnFe_2O_4$  (figura 31 a) e cobalto  $CoFe_2O_4$  (figura 31 b) com uma superfície de maghemita  $\gamma - Fe_2O_3$ , em função do campo de resfriamento  $H_{COOL}$ , tanto em pó quanto em dispersões diluídas que a fonte do EB é o acoplamento entre um núcleo ferrimagnético ordenado e uma superfície desordenada SGL.

As duas séries para determinar o campo de EB mostram formas semelhantes. É evidenciado na figura 31 um máximo do campo de EB para um determinado valor de  $H_{COOL}^{MAX}$  tanto para amostra diluída quanto para amostra pó para ferrita de manganês e cobalto. Para as amostras no regime de pó, as nanopartículas estão em contato direto levando a uma troca interpartículas que não está presente nas soluções diluídas, onde as propriedades do viés de troca são apenas devido a uma troca intrapartícula entre o núcleo e a superfície. Os resultados obtidos da figura 31 também ilustram como a natureza do núcleo da ferrita é capaz de modificar os *spins* de rotação da interface entre o núcleo e a superfície. Para cada tipo de nanopartícula,  $H_{EB}$  apresenta um máximo no mesmo valor de  $H_{COOL}^{MAX}$  de  $H_{COOL}$  tanto para amostra diluída quanto para o pó. No entanto, esse valor particular de  $H_{EB}^{MAX}$  é diferente para os dois tipos de amostras, ou seja,  $H_{COOL}^{MAX} \approx 200$  kA/m de ferrita de manganês e  $H_{COOL}^{MAX} \approx 600$  kA/m de ferrita de cobalto<sup>[17]</sup>.

Observando o máximo do  $H_{EB}$ , é evidenciado que para dispersão diluída o máximo para a ferrita de cobalto é duas vezes maior do que para a ferrita de manganês. Esse resultado indica que os *spins* da superfície SGL giram com mais facilidade quando o núcleo da nanopartícula é feito de ferrita de cobalto. A fixação dos *spins* de superfície na interface FI/SGL depende, portanto, da dureza do núcleo da ferrita. Tal comportamento pode ser atribuído ao contraste da anisotropia núcleo/superfície e a rugosidade interfacial FI/SGL. Para uma mesmo núcleo de ferrita, a rugosidade interfacial FI/SGL é a mesma na dispersão diluída e no pó. No entanto, podemos notar uma diferença maior no intervalo do  $H_{EB}^{MAX}$  da dispersão diluída para o pó da ferrita de cobalto do que para ferrita de manganês. Outra influência da dureza do núcleo da ferrita é que ela torna o  $H_{EB}$  menos sensível à interação de troca interpartículas, sendo a superfície um pouco menos desordenada<sup>[17]</sup>.

### 2.3.3 Interações Interpartículas

Em todos os sistemas de partículas finas, existem diferentes tipos de interações magnéticas interpartículas e a intensidade da interação varia com sua fração volumétrica  $\phi$ .

Em ferrofluidos concentrados, existem interações dipolares (de longo alcance) e as propriedades individuais das partículas serão modificadas pela interação de campo produzida pelas outras partículas. Se as partículas são impedidas de ficar em contato, então a interação é puramente dipolar com mesma origem magnetostática que o campo desmagnetizante e a anisotropia de forma. Em sistemas mais concentrados, por exemplo pó, pode haver EB (de curto alcance) entre os *spins* pertencentes a superfície de partículas diferentes<sup>[75]</sup>.

Em amostras de nanopartículas ferromagnéticas ou ferrimagnéticas as interações dipolares de longo alcance devem ser levadas em consideração. Em amostras de nanopartículas antiferromagnéticas, as interações dipolares são desprezadas<sup>[114]</sup>, mas as propriedades magnéticas das nanopartículas nas proximidades podem ser influenciadas por uma forte interação de troca entre os átomos de superfície das partículas vizinhas.

Os diferentes tipos de interações magnéticas, que podem ser importantes para permitir que os momentos magnéticos em um sólido interajam entre si e podem levar a uma ordem de longo alcance, são explicados a seguir.

#### 2.3.3.1 Interação Dipolar Interpartícula

A energia de interação devido à interação dipolar magnética entre dois dipolos magnéticos com momentos magnéticos  $\vec{\mu}_i$  e  $\vec{\mu}_j$ , é dado por<sup>[114]</sup>

$$E_d = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[ \frac{\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right], \quad (2.41)$$

onde  $\vec{r}_{ij}$  é o vetor que conecta os dois centros dos dipolos e  $\mu_0$  é a permeabilidade no vácuo. Esta interação é de longo alcance e de natureza anisotrópica. A partir da equação 2.41, vê-se que a força de interação depende de sua separação e seu grau de alinhamento mútuo. Em uma amostra com nanopartículas com momento magnético médio  $\mu$  e distância média  $d$ , a energia de interação dipolar de uma partícula é da ordem de

$$E_d \approx \frac{\mu_0 \mu^2}{4\pi d^3}. \quad (2.42)$$

Para dois átomos magnéticos em uma rede cristalina com momentos magnéticos da ordem de alguns magnetons de Bohr e separados por alguns décimos de nanômetro, a energia de interação está bem abaixo de  $10^{-23}$  J, correspondendo a temperaturas abaixo de 1 K. Portanto, a interação dipolar magnética é muito fraca para explicar o ordenamento da maioria dos materiais magnéticos, uma vez que a maioria dos materiais

magnéticos se ordena a temperaturas muito mais altas. No entanto, se considerarmos duas nanopartículas de magnetita com magnetização em torno de 500 kA/m e diâmetros de 8 nm ( $\mu \sim 11500\mu_B$ ) e distantes  $\sim 10$  nm, verifica-se que a energia de interação magnética é da ordem de  $1,5 \times 10^{-21}$  J, correspondendo a uma temperatura em torno de 100 K. Nesse contexto, as interações dipolares entre nanopartículas magnéticas podem, portanto, resultar no ordenamento magnético dos momentos das partículas em temperaturas finitas, e tal ordenamento foi observado em vários estudos de amostras de nanopartículas ferro e ferrimagnéticas<sup>[114][115]</sup>.

Técnicas de magnetização DC com baixo campo, susceptibilidade AC, *isothermal remanent magnetization* (IRM) e *Direct Current Demagnetization* (DCD) são empregadas para investigar o papel das interações magnéticas interpartículas. Medida de susceptibilidade AC permite extrair informações a cerca das interações dipolar e de troca. Estudo recente<sup>[18]</sup>, utilizando a técnica de susceptibilidade AC, em amostras com alta concentração de fração volumétrica ( $\phi$ ), apresentou um máximo da susceptibilidade em  $T_{max}$ , que é deslocado para temperaturas mais altas à medida que a frequência ( $\tau_0$ ) aumenta.

Ao investigar a redução da distância interpartículas a valores extremamente pequenos é natural considerar que pode ser estabelecido interações de troca de *spins* de superfície de partículas diferentes. Entretanto, à medida que a distância interpartículas é extremamente grande a interação dipolar magnética é preponderante. Dessa forma, parece primordial combinar o estudo dessas propriedades em sistemas diluídos (ferrofluido) e altamente concentrado (pó).

Para entender melhor o comportamento magnético das partículas de domínio único, Stoner & Wohlfarth<sup>[90]</sup>, em 1948, publicaram um artigo que descreve bem o comportamento para partículas não interativas com anisotropia uniaxial e reversão de magnetização por rotação coerente. Nesse sentido, para investigar com profundidade as interações interpartículas, é profícuo utilizar medidas magnéticas IRM e DCD. As duas curvas de remanência são relacionadas via equação de Wohlfarth:

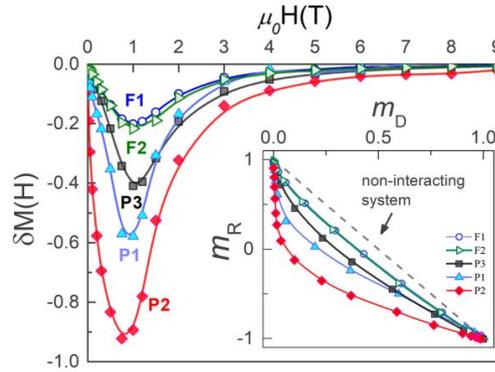
$$m_d(H) - (1 - 2m_r(H)) = 0, \quad (2.43)$$

onde  $m_d(H)$  e  $m_r(H)$  representam a remanência desmagnetizante DC e remanência isotérmica, respectivamente.

Henkel<sup>[116]</sup>, em 1964, baseado na teoria de Stoner & Wohlfarth, apresentou um método chamado Henkel-Plot, obtido de curvas de remanência, a fim de verificar a veracidade da relação entre a remanência desmagnetizante DC e a remanência isotérmica que pode ser escrita na forma:

$$\Delta m_H(H) = m_d(H) - (1 - 2m_r(H)). \quad (2.44)$$

A relação 2.44 é conhecida como Henkel-Plot. O desvio de Henkel ( $\Delta m_H(H)$ ) produzido pela equação 2.44 é, geralmente, interpretado como um forte indicativo da existência de interações interpartículas. Um desvio positivo, devido a um comportamento coletivo magnetizante, geralmente é atribuído a interações de troca. No entretanto, um desvio negativo (desmagnetizante) geralmente é atribuído a interações dipolar.



**Figura 32** –  $\delta M(H)$  e Henkel-Plot (*inset*) para todas as amostras investigadas. Adaptado [18]

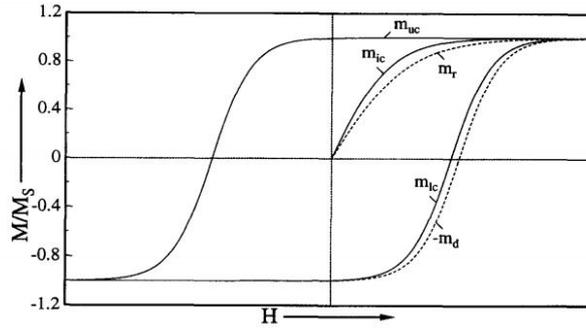
A figura 32 mostra um sistema de nanopartículas do tipo *core@shell*, com núcleo de ferrita de cobalto e casca de maguemita, em diferentes níveis de concentração. Nesse caso, é observado um desvio ( $\delta M$ ) no sentido negativo, indicando o efeito desmagnetizante. Além disso, um pico menos acentuado para a amostra menos concentrada (menos interagente - F1), enquanto para amostra pó prensado manualmente (P2), um pico mais acentuado é observado. Isso significa que: quanto mais a curva se aproxima da abscissa (curva menos acentuada), menos interagente é o sistema e, conseqüentemente, mais o sistema se aproxima do modelo proposto por Stoner & Wohlfarth.

### 2.3.3.2 Caracterização das interações via Thamm-Hesse Plot

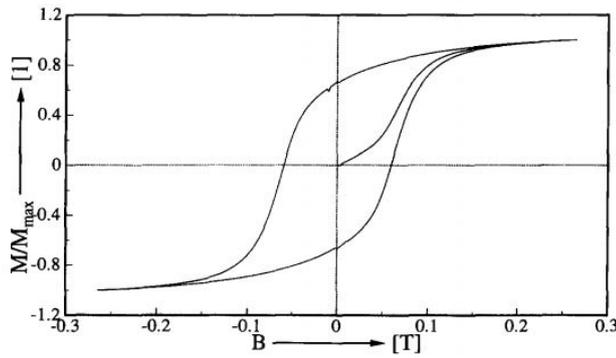
Thamm & Hesse<sup>[19][117]</sup>, em 1996, propuseram um modelo alternativo ao Henkel-Plot. Eles utilizaram, também, o sistema de partículas proposto no modelo de partículas de Stoner & Wohlfarth ideal. Com isso, foi possível estabelecer uma relação entre o desvio de Thamm-Hesse ( $\Delta \hat{m}$ ) e o desvio de Henkel ( $\Delta m_H$ ) para um caso especial.

Uma partícula com anisotropia uniaxial nunca exhibe uma curva inicial separada. Sua magnetização sempre segue o ciclo de histerese (ver figura 34). Como o eixo de fácil magnetização permite duas direções fáceis opostas, a curva inicial pode inicialmente seguir o ramo superior ( $m_{uc}$ ) ou ramo inferior ( $m_{lc}$ ), ver figura 33.

O ciclo de histerese resultante representa o valor médio causado pela soma da magnetização de cada partícula. Agora, uma curva inicial separa  $m_{ic}$  do ciclo de histerese resultante aparecerá, causada pelo valor médio do ramo superior e inferior no intervalo



**Figura 33** – No gráfico, a linha sólida representa a curva inicial e o ciclo de histerese. A linha pontilhada representa uma curva típica de Henkel Plot. Adaptado [19].



**Figura 34** – Ciclo de Histerese calculado e normalizado de 2DD de 3.5'' material disco Sony. Adaptado [19].

( $0 - H_{max}$ ), descrita da seguinte forma:

$$m_{ic} = \frac{1}{2}(m_{uc} + m_{lc}). \quad (2.45)$$

Dessa forma, é possível escrever um desvio da equação 2.45, similar ao desvio de Henkel (equação 2.44):

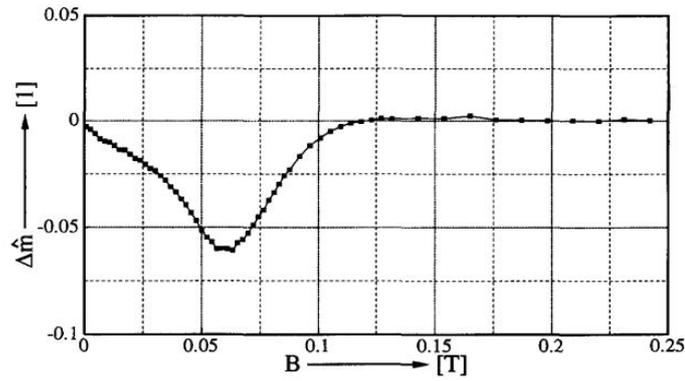
$$\Delta\hat{m} = m_{ic} - \frac{1}{2}(m_{uc} + m_{lc}). \quad (2.46)$$

$\Delta\hat{m}$  é zero para partículas de Stoner & Wohlfarth ideais e não interativas. O gráfico 35 exhibe o desvio  $\Delta\hat{m}$  obtido da figura 34 e calculado por meio da equação 2.46. O deslocamento negativo indica a influência da interação dipolo-dipolo entre as partículas.

Após a normalização pelo valor máximo de  $M$ , o ramo superior do ciclo de histerese  $m_{uc}$  tem um valor constante, a curva inicial  $m_{ic}$  é idêntica a  $m_r$  (este valor é o caso para partículas com eixo fácil paralelo ao campo externo). Além disso, o ramo inferior  $m_{lc}$  e  $-m_d$  deve ter a mesma dependência de campo (ver figura 33). Essas suposições levam a:

$$m_{ic}(H) = m_r(H), \quad (2.47)$$

$$m_{uc}(H) = 1, \quad (2.48)$$



**Figura 35** – Tamm-Hesse Plot( $\Delta\hat{m}$ ) calculado da figura 34. Adaptado [19].

$$m_{lc}(H) = -m_d(H). \quad (2.49)$$

É possível extrair a magnetização média pela diferença das equações 2.47 e 2.49, que segue:

$$m_{medio} = \frac{1}{2}(m_{uc} + m_{lc}) = \frac{1}{2}(1 - m_d). \quad (2.50)$$

E, finalmente, encontramos a relação entre  $\Delta\hat{m}$  e  $\Delta m_H$  que, por sua vez, unifica as abordagens de Tamm-Hesse Plot e Henkel Plot.

$$\Delta\hat{m} = \underbrace{m_{ic} - \frac{1}{2}(m_{uc} + m_{lc})}_{\text{Tamm-HessePlot}} = \underbrace{m_r - \frac{1}{2}(1 - m_d)}_{\text{HenkelPlot}} = \frac{1}{2}\Delta m_H. \quad (2.51)$$

## 3 Resultados e Discussões

Essa seção tratará dos comportamentos magnéticos das amostras de nanopartículas de ferrita de cobalto com tamanho variável investigados, utilizando os métodos experimentais e as análises apresentados na seção anterior. Inicialmente, será mostrado que a dependência térmica da magnetização em alto campo evidencia a estrutura magnética do tipo "núcleo ordenado/casca desordenada" dos nanocristais de ferrita de cobalto sintetizados. Em seguida, a anisotropia magnética dessas nanopartículas é cuidadosamente caracterizada por medidas de magnetização DC em baixo campo, combinadas com análise da irreversibilidade e da variação térmica da coercividade. A análise de Thamm-Hesse é também aplicada para determinar o efeito das interações. Finalmente, apresentamos os resultados dos efeitos de viés de troca e de treinamento considerando influências do tamanho das nanopartículas, de sua fração de maguemita e das interações.

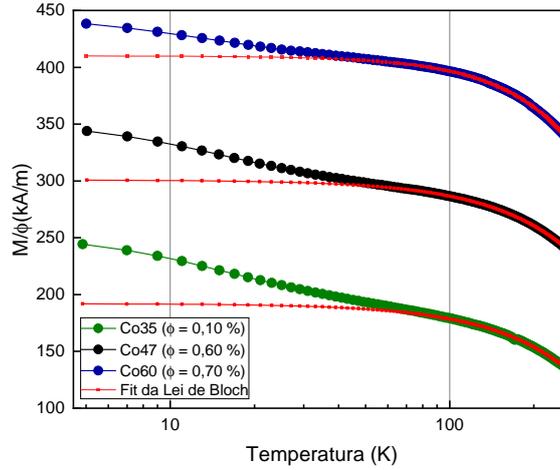
Nesta tese, as medidas em nanopartículas de ferrita de cobalto foram realizadas em um magnetômetro SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*), da marca *Criogenics*, instalado no Laboratório de Fluidos Complexos (LFC) do Instituto de Física da UnB, operando até 1,8 K e com campo máximo de 7 T.

### 3.1 Dependência Térmica da Magnetização e Interface FI/SGL

Magneticamente, os efeitos de superfície agem dificultando a saturação magnética. Como visto na subseção 2.2.1.2, pulsos de campo intenso ( $H > 52$  T) foram aplicados em nanopartículas *core/shell* ultrapequenas e os resultados mostraram que a magnetização das partículas não satura em alto campo (ver figura 22). Para estimar a influência dos efeitos de desordem superficial em nossas amostras, estudou-se inicialmente as variações da magnetização em alto campo (7 T) com a temperatura. As amostras investigadas estão em regime diluído, com baixa fração volumétrica de partículas ( $\phi_P$ ), as quais apresentam propriedades semelhantes às de partículas individuais.

Nesse sentido, a amostra superparamagnética é resfriada em presença de campo magnético (no valor máximo de 7 T) e  $M_{FC}$  é medido durante o resfriamento. A figura 36 apresenta em escala monolog as variações térmicas da magnetização das nanopartículas ( $M/\phi$ ) obtidas com campo máximo aplicado de 7 T para as amostras Co35, Co47 e Co60. As curvas exibem um aumento acentuado de ( $M/\phi$ ) à medida que a temperatura diminui, o qual é muito pronunciado para amostra com diâmetro menor (Co35). Nesse sentido, o gráfico indica claramente dois regimes diferentes entre 5 e 270 K.

Na região de altas temperaturas, até aproximadamente 70 K, o comportamento



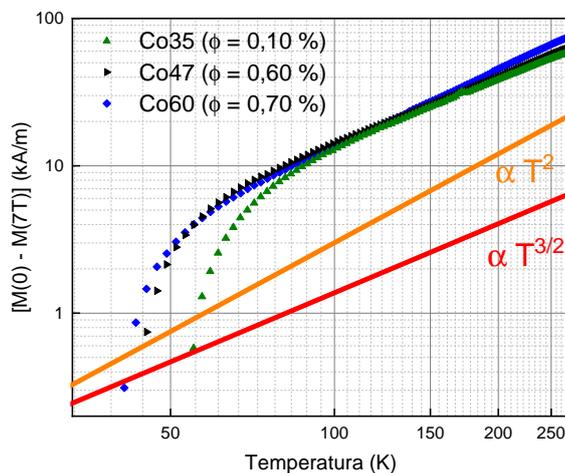
**Figura 36** – Dependência térmica da magnetização para as amostras Co35 (linha verde), Co47 (linha preta) e Co60 (linha azul). A linha vermelha representa o melhor ajuste da Lei de Bloch.

observado segue o formato esperado no caso de materiais ferro/ferrimagnéticos. Nessa região, a excitação térmica do espectro de ondas de spins provoca a diminuição da magnetização em função da temperatura. Esse espectro é quantizado e cada *magnon* (*quantum* de vibração de onda de *spins*) excitado termicamente reduz a magnetização espontânea seguindo a Lei de Bloch:

$$M_s(T) = M_s(0)[1 - BT^{3/2}], \quad (3.1)$$

onde  $M_s(0)$  é a magnetização de saturação quando  $T$  tende a zero e  $B$  é a constante de Bloch. Entretanto, umas modificações da lei de potência em  $T^{3/2}$  foram observadas por vários autores em nanopartículas menores sugerindo uma modificação do expoente. Nesses casos as variações térmicas da magnetização seguem uma lei de Bloch efetiva em  $T^\alpha$ , com  $\alpha \approx 2$  [118]. Para explicar essa diferença, foi proposto que o confinamento em nanoescala resulta em um gap no espectro de ondas de spins que, conseqüentemente, pode modificar o expoente da lei de potência [119]. Estudos anteriores efetuados com nanopartículas de ferritas de manganês, cobre [105] e níquel [120], sintetizados pelo mesmo método, mostraram que nanopartículas ultrapequenas (tipicamente abaixo de 5 nm) seguem essa Lei de Bloch efetiva enquanto nanopartículas de tamanhos maiores se comportam de forma análoga aos materiais maciços, com uma lei em  $T^{3/2}$ . A forma mais comum de validar a Lei de Bloch é por meio de um gráfico log-log da diferença entre a magnetização do núcleo em 0 K, que foi tomada igual ao valor experimental medido em 5 K, e a magnetização na temperatura  $T$  ( $M_s(0) - M_s(T)$ ), em função da temperatura. Esse gráfico deve fornecer uma linha reta na região entre 100 e 270 K, de modo que a inclinação fornece o valor de  $\alpha$ . A figura 37 apresenta em representação log-log a deflexão magnética em função da temperatura para as amostras Co35, Co47 e Co60. A característica principal apresentada nos gráficos da

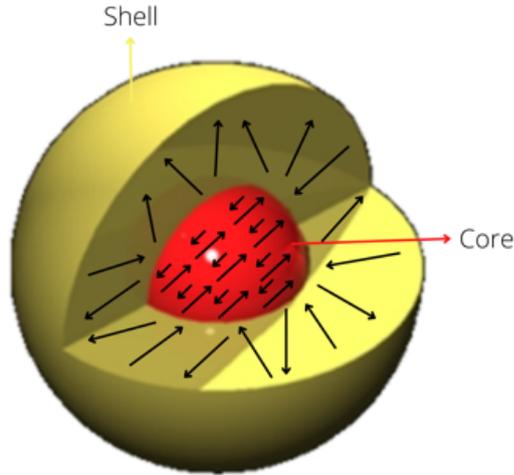
figura 37 é a linearidade observada na região de temperaturas acima de 100 K. Isto indica uma variação na forma de uma lei de potência e o coeficiente linear dessa reta corresponde ao expoente  $\alpha$  da equação 3.1. Para uma melhor visualização e comparação incluímos na figura 37 as retas de inclinação  $3/2$  e  $2$ .



**Figura 37** – O gráfico apresenta os desvios da magnetização ( $M_s(0) - M_s(T)$ ) representada em uma escala do tipo log-log, para as amostras Co35, Co47 e Co60.

No entanto, na região de baixas temperaturas é observado um desvio na Lei de Bloch. A figura 36 evidencia, tipicamente abaixo de 70 K, um brusco aumento da magnetização das nanopartículas. Ainda esse desvio do comportamento monótono é mais pronunciado para a amostra contendo nanopartículas de menor tamanho médio e vai ficando menos intenso com o aumento do tamanho das partículas. Essa contribuição extra é atribuída ao congelamento progressivo dos *spins* de superfície em uma estrutura desordenada do tipo vidro de *spins* ("SGL", *Spin Glass Like*) e foi observada por vários autores da literatura [102] [105] [120] [121]. Esse fenômeno de desordem superficial é claramente dependente do tamanho na medida que nanopartículas maiores apresentam camada superficial mais fina e com *spins* menos desalinhados quando comparado com nanopartículas menores que apresentam cascas mais volumosas e com *spins* mais desordenados. Nesse contexto, em campos magnéticos externos intensos, a estrutura magnética das nanopartículas é composta por um núcleo ferrimagnético (FI) ordenado (*spins* alinhados na direção do campo aplicado) recoberto de uma casca superficial de *spins* desordenados, congelados numa estrutura do tipo vidro de *spins* (SGL). Esse resultado evidencia de forma contundente a existência de uma interface FI/SGL intrapartícula. Apresentar-se-á, mais adiante, resultados que indicam efeito de acoplamento de troca nessa interface entre *spins* ordenados e *spins* desordenados.

Experimentalmente  $M_s(0)$  deve ser extrapolado, eliminando a contribuição de superfície adicional em baixas temperaturas. O expoente  $\alpha$  é dependente do tamanho e independente da estrutura, enquanto a constante de Bloch ( $B$ ) depende da estrutura



**Figura 38** – Ilustração de uma nanopartícula bímagnética com interface Ferrimagnética/SGL.

crystalina do núcleo ordenado da nanopartícula. A figura 36 apresenta os ajustes utilizando a equação 3.1. Os resultados mostram um bom ajuste (linha vermelha), para as amostras Co35, Co47 e Co60 em altas temperaturas (acima de 100 K), indicando que o núcleo das partículas se comporta como um ferromagneto.

Aquino *et al.*<sup>[105]</sup> propuseram um modelo aditivo que descreve bem o comportamento térmico da magnetização espontânea das partículas em todo o intervalo de temperatura investigado<sup>[105][120]</sup>:

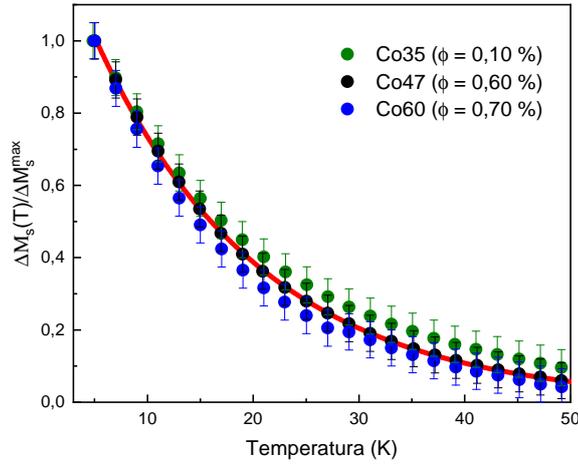
$$M_s(T) = M_s(0)(1 - BT^\alpha) + \Delta M_s(T), \quad (3.2)$$

$\Delta M_s(T)$  sendo o termo adicional associado ao congelamento dos *spins* de superfície em estrutura SGL. Por sua vez, essa contribuição segue uma lei exponencial que pode ser escrita na forma:

$$\frac{\Delta M_s(T)}{\Delta M_s^{max}} = \exp(-T/T_{freezing}), \quad (3.3)$$

onde  $\Delta M_s^{max} = M_s(5K) - M_s(0)$  e  $T_{freezing}$  é a temperatura de congelamento dos spins superficiais em estrutura SGL. Se  $\Delta M_s^{max}$  dependente do tamanho, ao contrário a temperatura de congelamento é independente deste, sendo mais uma característica do tipo de estrutura que recobre o núcleo ordenado. O comportamento da magnetização espontânea das nanopartículas descrito pelas equações 3.2 e 3.3 é a assinatura da existência dos *spins* de superfície desordenados que flutuam em altas temperaturas e congelam progressivamente em baixas temperaturas em uma estrutura desordenada SGL<sup>[120]</sup>.

A figura 39 apresenta as variações da contribuição superficial renormalizada em função da temperatura para as três amostras. As representações colapsam em uma curva



**Figura 39** – Curva mestre da variação da magnetização oriunda da camada de spins desordenados.

mestre, mostrando poucas diferenças com a distribuição de tamanhos. O comportamento é bem ajustado por meio da equação 3.3. A temperatura de congelamento extraído do ajuste da curva mestre é  $T_{freezing} = 15,6 \pm 2,5$  K.

Amostra	$D_{rx}$ nm	$\phi_s/\phi_p$ %	$M_s(0)$ kA/m	$M_s^{calc}$ kA/m	B ( $\times 10^{-5} K^{-3/2}$ )	$\Delta M_s^{max}$ kA/m
Co35	3,5	75	193	373,7	6,9	66
Co47	4,7	57	301	390,8	4,8	60
Co60	6,0	52	414	395,6	4,2	40

**Tabela 10** – A tabela apresenta os valores obtidos por meio dos ajustes das equações 3.2 e 3.3, onde  $D_{rx}$  é o diâmetro de Raios X,  $\phi_s/\phi_p$  fração volumétrica da casca,  $M_s(0)$  é a magnetização de saturação extrapolada pela lei de Bloch,  $M_s^{calc}$  é a magnetização calculada, B é a constante de Bloch e  $\Delta M_s^{max}$  diferença entre a magnetização à 5 K e a magnetização extrapolada em 0 K.

A tabela 10 apresenta, em resumo, os valores dos parâmetros experimentais ajustados por meio das equações 3.2 e 3.3 para as amostras Co35, Co47 e Co60. O valor de  $\alpha$  foi obtido através da linearização do duplo *plot* logaritimico de  $M_s(0) - M_s(T)$  em função da temperatura e, conforme o comportamento observado na figura 37, fixamos o valor de  $\alpha$  em 1,5. O valor obtido da magnetização da amostra Co60 (extrapolado em  $T = 0$  K) se compara bem com o valor da magnetização calculada utilizando uma média ponderada de contribuições associadas ao núcleo de ferrita de cobalto, com magnetização de 445 kA/m e à casca de maguemita, com magnetização de 350 kA/m. Já para as amostras Co47 e Co35, contendo nanopartículas de menores tamanhos, a discrepância entre os dois valores vai aumentando com a diminuição do tamanho em razão de efeitos de tamanho finito e superfície. A redução observada no valor de  $M_s(0)$  extrapolado pela Lei de Bloch, à medida que o valor do diâmetro diminui, também é consequência do

confinamento espacial em nanoescala<sup>[102]</sup>. Os valores encontrados para a constante de Bloch são característicos da estrutura espinélio e são parecidos com aqueles encontrados para outras nanopartículas bimagnéticas de ferrita, por exemplo com núcleo de ferrita de manganês e cobre<sup>[105]</sup>. Ainda, a constante de Bloch aumenta levemente à medida que o valor do diâmetro diminui. Assumindo que a distribuição catiônica é similar para todas as amostras, a dependência observada em função do tamanho pode ser relacionada com os *spins* desordenados presentes na superfície das nanopartículas e mal correlacionados com o núcleo monodomínio. Na interface, a redução da coordenação atômica implica que os *spins* da superfície são mais sensíveis às flutuações térmicas, assim favorecendo um aumento de  $B$ <sup>[105]</sup>. A constante  $\Delta M_g^{max}$  aumenta com a diminuição do tamanho já que a contribuição superficial adicional é maior e que a magnetização espontânea do núcleo das partículas é menor para nanopartículas de menor tamanho.

## 3.2 Anisotropia Magnética

Uma vez caracterizado o comportamento da magnetização em função da temperatura e comparado seu valor de saturação com cálculos que levam em conta uma distribuição de cátions diferente da estrutura espinélio ideal, essa seção será voltada para investigação experimental da anisotropia magnética das nanopartículas. Isto se torna necessário para poder determinar se os critérios de saturação são satisfeitos nessas nanopartículas ultrapequenas que apresentam efeitos exacerbados de desordem superficial.

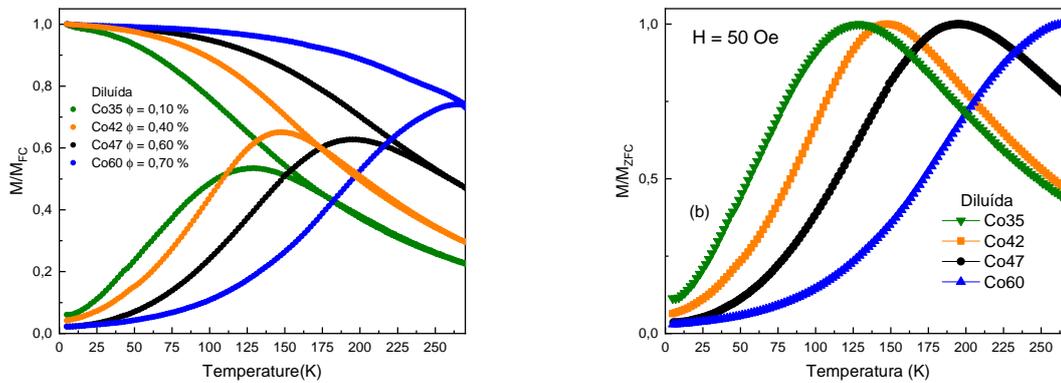
### 3.2.1 Magnetização DC em baixo campo

Uma ferramenta importante para entender a dependência térmica nos processos de magnetização é o protocolo de resfriamento com campo zero, do inglês (*Zero Field Cooling* - ZFC), e resfriamento com campo, do inglês (*Field Cooling* - FC). O protocolo permite acessar informações dos processos magnéticos termicamente ativados<sup>[122]</sup>.

Nesse procedimento, uma amostra superparamagnética é resfriada com campo magnético zero (ZFC), da temperatura ambiente até 5 K, garantindo assim que os momentos magnéticos estejam congelados em direções aleatórias. Após o resfriamento é aplicado um pequeno campo magnético estático, aqui de 50 Oe, e  $M_{ZFC}$  é medido durante o aquecimento de 5 à 270 K. Finalmente a amostra é resfriada até 5K em presença do mesmo campo magnético e  $M_{FC}$  é medido durante o resfriamento.

A magnetização DC das amostras elaboradas foi investigada em baixo campo em dispersões coloidais diluídas (abaixo de 0,8 %) para poder minimizar os efeitos de interação interpartículas e ter acesso às propriedades de partículas individuais. A figura 40 (a) exhibe os dados experimentais da dependência térmica da magnetização para amostras Co35, Co42, Co47 e Co60, obtido utilizando o protocolo ZFC-FC descrito acima. A figura

40 (b) exibe a dependência térmica da magnetização ZFC renormalizada pelo seu valor máximo. O perfil das curvas obtidas é idêntico para todas as nanopartículas investigadas. A curva ZFC apresenta duas regiões de comportamentos distintos. Inicialmente em 5 K, os momentos magnéticos das partículas estão presos em suas direções de fácil magnetização (momento paralelo ao campo de anisotropia). Entretanto, após a aplicação de um pequeno campo magnético, é observado um aumento gradual na magnetização manifestado pelo alinhamento progressivo do momento magnético na direção do campo aplicado a medida que a temperatura aumenta. Isso é reflexo do balanço energético entre a energia térmica e a barreira energética de anisotropia. Esse comportamento da magnetização é percebido até uma certa temperatura ( $T_{max}$ ), onde a magnetização atinge seu maior valor. A presença de um  $T_{max}$  nessas curvas está associada com a transição de um comportamento bloqueado ( $< T_{max}$ ) para um comportamento superparamagnético ( $> T_{max}$ ).



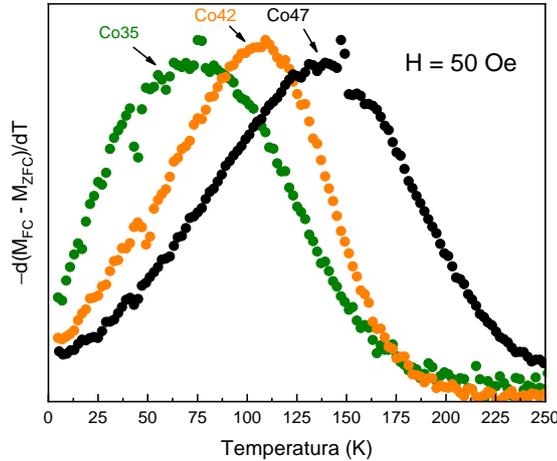
**Figura 40** – (a)-Curvas  $M \times T$  medidas por meio do protocolo ZFC-FC, em regime diluído, resfriadas com campo de 50 Oe para as amostras Co35, Co42, Co47 e Co60. (b)-Magnetização normalizada pelo máximo da magnetização ZFC.

A temperatura  $T_{max}$ , que corresponde ao máximo da magnetização e é extraída das variações térmicas da magnetização ZFC, é diferente para as quatro amostras. Esse comportamento indica uma diferença de anisotropia magnética entre elas, provavelmente relacionada com os tamanhos das nanopartículas, diferentes em cada amostra e também com a constante efetiva, que pode mudar com a composição e proporção das fases compondo o núcleo e a camada superficial. Exceto na amostra Co60, para qual o intervalo de temperatura investigado não permite observar o desbloqueio completo das nanopartículas, é possível identificar uma temperatura chamada temperatura de irreversibilidade,  $T_{irr}$ . Tal temperatura foi definida como a temperatura, a partir da qual, um ciclo de histerese medido com o campo aplicado, deixa de ser um ciclo menor<sup>[93]</sup>. Essa temperatura é extraída no encontro das curvas ZFC-FC e é relacionada com o bloqueio/desbloqueio das partículas maiores da distribuição<sup>[123]</sup>.

Em um conjunto monodisperso  $T_{max}$  é igual à temperatura de bloqueio  $T_B$ . No entanto, o cenário difere significativamente e vem dificultando a análise, no caso de um

conjunto de partículas com distribuição de tamanhos, visto que a temperatura de bloqueio é afetada pelo tamanho das partículas. Nesse sentido, em sistemas polidispersos, há uma distribuição de tamanhos de partículas que dá origem a distribuição de temperaturas de bloqueio. Em cada temperatura, a magnetização corresponde à contribuições provenientes de proporções de partículas bloqueadas e superparamagnéticas<sup>[5][70]</sup>. Assim, para levar em conta as duas populações de partículas dependentes da temperatura, foi proposto que a temperatura de bloqueio  $T_B$  seja determinada a partir da posição do pico da derivada da diferença  $\frac{-d(M_{FC}-M_{ZFC})}{dT}$  entre as curvas ZFC e FC<sup>[124]</sup>.

A figura 41 exibe a representação da derivada  $\frac{-d(M_{FC}-M_{ZFC})}{dT}$  em função da temperatura para as amostras Co35, Co42, Co47. Já no caso da amostra Co60 não foi possível essa análise devido a curva incompleta ZFC-FC. A figura 41 mostra o perfil de barreiras de energia de anisotropia envolvidas no processo de magnetização. Um perfil de energia de anisotropia lognormal é esperado no caso de anisotropia de volume. Entretanto, observamos perfis com diferentes formatos, que podem ser associados com outros fatores como a dependência em função da temperatura e/ou possíveis inhomogeneidades químicas<sup>[12]</sup>.



**Figura 41** – Perfil da derivada da diferença entre a magnetização FC e ZFC para as amostras Co35, Co42 e Co47.

A tabela 11 reúne os valores da temperatura no pico da curva ZFC  $T_{max}$ , da temperatura de bloqueio  $T_B$  (equação 2.35), da constante de proporcionalidade  $\beta$  entre as duas, da constante de anisotropia efetiva  $K_{eff}$  (calculado utilizando a equação 2.31) e da temperatura de irreversibilidade  $T_{irr}$ . A temperatura  $T_{max}$  é proporcional a temperatura de bloqueio  $T_B$  ( $T_{max} = \beta T_B$ ), onde  $\beta$  é a constante de proporcionalidade e depende do tipo de distribuição de tamanho. Essa relação é característica da dispersão de tamanho das nanopartículas. Para uma distribuição log-normal, o valor de  $\beta$  varia de 1,5 a 2,5.

Como esperado, ambos os valores da temperatura do pico e da temperatura de bloqueio foram elevados com o aumento do tamanho das nanopartículas. O coeficiente de

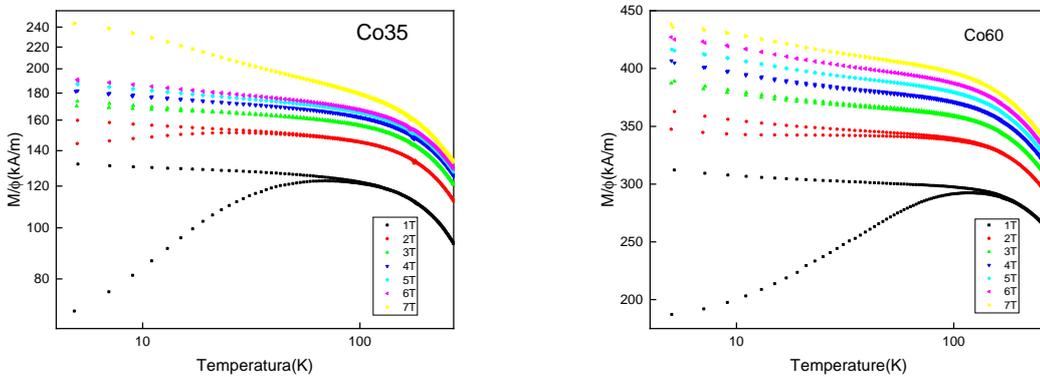
Amostra (Diluída)	$D_{rx}$ (nm)	$\phi_s/\phi_p$	$T_{max}$ (K)	$T_B$ (K)	$\beta$	$K_{eff}$ ( $\times 10^5 J/m^3$ )	$T_{irr}$ (K)
Co35	3,5	0,75	129,19	77,31	1,6	11,7	164,57
Co42	4,2	0,65	147,22	97,70	1,5	8,7	166,34
Co47	4,7	0,57	195,00	129,62	1,5	8,2	240,8
Co60	6,0	0,48	*	*	*	*	*

**Tabela 11** – A tabela contém os principais dados das medidas da dependência térmica, regime diluído, protocolo ZFC-FC. Diâmetro de Raios X ( $D_{rx}$ ), fração volumétrica da casca ( $\phi_s/\phi_p$ ), temperatura no pico da curva ZFC ( $T_{max}$ ), temperatura de bloqueio ( $T_B$ ), constante de proporcionalidade ( $\beta$ ), constante de anisotropia efetiva ( $K_{eff}$ ) e temperatura de irreversibilidade ( $T_{irr}$ ).

proporcionalidade encontrado é superior ou igual a 1,5, apontando para uma distribuição de tamanho do tipo lognormal. Os valores da constante de anisotropia efetiva, deduzidos da temperatura de bloqueio, apresentam números superiores ao valor da constante de anisotropia magnetocristalina da ferrita de cobalto  $bulk K_{CoFe_2O_4}^{bulk} = 2 \times 10^5 J/m^3$ . Ainda, a constante de anisotropia efetiva aumenta com a diminuição do diâmetro de Raios X. Esses resultados sugerem uma contribuição superficial, provavelmente relacionado com a redução da coordenação dos átomos da camada superficial e a existência de altos campos locais de anisotropia em nanopartículas ultrapequenas.

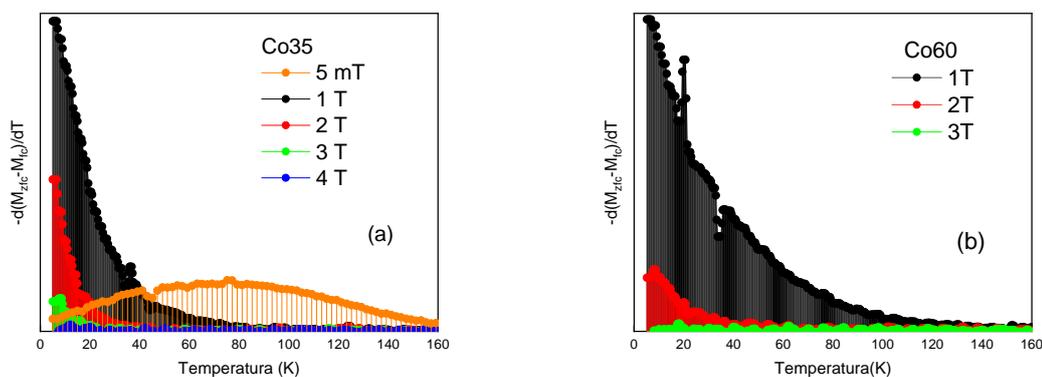
### 3.2.2 Irreversibilidade das Curvas de Magnetização DC ZFC-FC

Nessa subseção, apresentar-se-á uma análise da irreversibilidade das curvas de magnetização ZFC-FC obtidas para vários valores de campo de resfriamento. Esses resultados são comparados com as características dos ciclos de histerese como o campo de fechamento do ciclo e o campo coercivo. A figura 42 apresenta as curvas típicas de magnetização DC ZFC-FC obtidas com diferentes intensidades de campos magnéticos de resfriamento, para as amostras Co35 e Co60, em regime diluído.



**Figura 42** – Curvas ZFC-FC das amostras Co35 e Co60, em regime diluído, para diferentes campos de resfriamento.

O comportamento típico é caracterizado pelo deslocamento do pico da curva ZFC para temperaturas mais baixas assim como pela diminuição da diferença entre as magnetizações ZFC e FC a medida que o campo magnético de resfriamento aumenta. Acima de um certo valor, há uma tendência de sobreposição das curvas ZFC-FC na região de baixas temperaturas, indicando uma saturação magnética. Neste caso, o campo de resfriamento aplicado é superior ao campo de anisotropia e os ramos ZFC-FC coincidem. As figuras 43 (a) e (b) mostram que o campo de irreversibilidade é da ordem de 4 T, sendo levemente superior no caso da amostra Co35. As curvas para campos a partir de 4T se sobrepõem garantindo reversibilidade magnética. Nesse caso, os *spins* do núcleo estão alinhados paralelamente ao campo aplicado e a amostra é dita saturada. Entretanto, em baixas temperaturas foi observada uma contribuição adicional característica da desordem magnética superficial (ver seção 3.1).



**Figura 43** – Perfil da barreira de energia das amostras Co35 e Co60, em regime diluído, obtidas pela equação 2.35

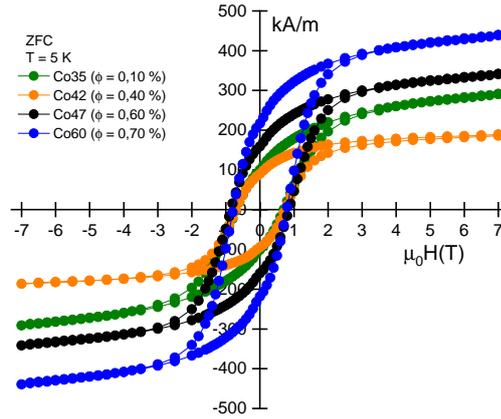
A figura 43 apresenta o perfil da barreira de energia de anisotropia ( $E_a$ ) das amostras Co35 e Co60 para campos de resfriamento abaixo de 4T. Como procedimento, para obter esse perfil, foi utilizada a equação 2.35. É esperado um perfil de distribuição log-normal para  $E_a$ . No entanto, observou-se um perfil de distribuição de  $E_a$  com formas diferentes, isso sugere uma dependência de  $E_a$  com outros fatores como temperatura ou inhomogeneidades químicas<sup>[12][94]</sup>.

Uma vez avaliado o campo de irreversibilidade a partir da evolução com o campo externo das curvas de magnetização DC ZFC-FC, se torna necessário uma análise cruzada com as propriedades de histerese magnética. Em particular, nessas nanopartículas com tamanho médio abaixo de 6 nm, deve-se verificar os critérios de saturação. Nesse contexto, serão extraídos os campos coercivo e de fechamento (irreversibilidade). O campo de irreversibilidade ou de fechamento é interpretado como o ponto onde todas as barreiras de energia de anisotropias são superadas pela energia Zeeman e, acima desse ponto, a magnetização torna-se reversível. Esse campo pode ser considerado com um campo de

anisotropia efetiva  $\mu_0 H_k$  e, utilizando o modelo de Stoner e Wohlfarth, esse campo pode ser obtido pela expressão<sup>[7]</sup>:

$$\mu_0 H_k = \mu_0 H_{irr} = \frac{2E_a^{eff}}{M_s V}, \quad (3.4)$$

onde  $\mu_0 H_{irr}$  é vinculado portanto à anisotropia efetiva  $E_a^{eff}$  da nanopartícula.



**Figura 44** – Ciclos de histerese magnética ZFC medidos à 5K, para as amostras Co35, Co42, Co47 e Co60.

Além disso, é possível estimar a anisotropia do núcleo  $E_a^{core}$  utilizando o campo coercivo através da expressão<sup>[12]</sup>:

$$\mu_0 H_c = \zeta \mu_0 H_a = \zeta \frac{2E_a^{core}}{M_s V}, \quad (3.5)$$

onde  $H_a$  é o campo de anisotropia do núcleo sentido pelo momento magnético  $m_s V$  em campos baixos e  $\zeta$  é um coeficiente que depende tanto da simetria da anisotropia quanto da distribuição da orientação dos eixos de anisotropia da amostra. No caso de nanopartículas uniaxiais de domínio único, não interagentes e orientadas aleatoriamente o coeficiente  $\zeta$  vale 0,48<sup>[7][90]</sup>.

A diferença entre os valores de  $H_{irr}$  e  $H_a$  aponta para uma contribuição anisotrópica adicional em campos mais altos, que é atribuída a uma contribuição de superfície. Em outras palavras:  $E_a^{eff}$  é uma composição de anisotropias magnética do núcleo e da superfície. Supondo-se que elas sejam aditivas, a energia de anisotropia efetiva pode ser expressa na forma:

$$E_a^{eff} = E_a^{core} + E_a^{shell} = K_v V + K_s S, \quad (3.6)$$

e a constante de anisotropia magnética efetiva é:

$$K_{eff} = K_v + \frac{6}{D} K_s, \quad (3.7)$$

onde  $K_v$  e  $K_s$  são as constantes de anisotropia magnética, de volume e de superfície, respectivamente.

Nesse contexto, foram realizadas medidas de ciclo de histerese ou seja, da magnetização em função do campo magnético aplicado  $M_x H$  após um resfriamento em campo zero (ZFC). As medidas foram realizadas em 5 K, em amostras diluídas. A figura 44 apresenta os resultados obtidos para as amostras Co35, Co42, Co47 e Co60.

Amostra	$D_{rx}$ (nm)	$\phi_s/\phi_p$	$\mu_0 H_{irr}$ (T)	$\mu_0 H_c$ (T)	$M_s(5K)$ (kA/m)	$K_{eff}$ ( $\times 10^5 J/m^3$ )	$K_v$ ( $\times 10^5 J/m^3$ )	$K_s$ ( $\times 10^{-5} J/m^2$ )
Co35	3,5	0,75	4,7	0,69	244	5,5	1,7	22
Co42	4,2	0,65	4,3	0,70	175	3,7	1,3	17
Co47	4,7	0,57	3,9	0,84	312	6,1	2,8	26
Co60	6,0	0,48	4,0	0,78	408	8,1	3,3	48

**Tabela 12** – A tabela contém o resumo dos principais dados da magnetização. A coluna representa o diâmetro de Raios X ( $D_{rx}$ ), a fração volumétrica de maguemita na superfície  $\phi_s/\phi_p$ , o campo de irreversibilidade  $\mu_0 H_{irr}$ , o campo coercivo  $\mu_0 H_c$  e a magnetização de saturação  $M_s(5K)$ , extraídos da histerese a 5 K.  $K_{eff}$  é a constante de anisotropia efetiva deduzida de  $k_{eff} = \mu_0 H_{irr} M_s / 2$ ,  $K_v$  a constante de anisotropia do núcleo deduzida de  $K_v = \mu_0 H_c M_s / (2\zeta)$  e  $K_s$  a anisotropia de superfície da superfície, calculada da equação 3.7.

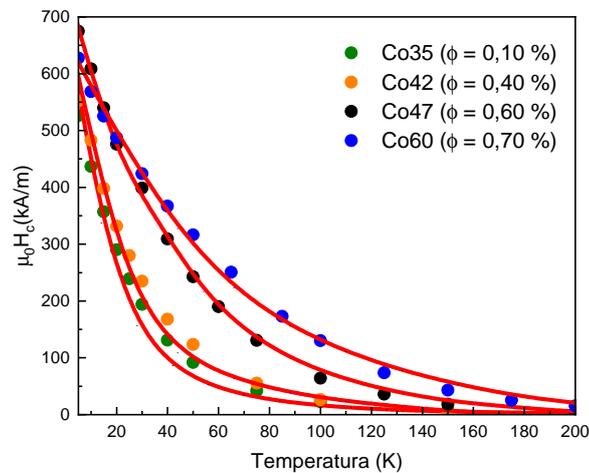
A Tabela 12 reúne as principais características extraídas dos ciclos de histerese obtidos. Observou-se que o campo coercivo diminui com a diminuição do tamanho como esperado nesse intervalo de tamanhos para nanopartículas monodomínios<sup>[7]</sup>. Já o campo de irreversibilidade tem comportamento típico contrário e o seu aumento, observado a medida que o tamanho diminui, pode estar relacionado com uma contribuição de superfície na anisotropia efetiva. Os valores encontrados para o campo coercivo se comparam muito bem com o valor deduzido do campo de anisotropia extraído da curva virgem de magnetização, igual a 0,72 T, para nanopartículas bimagnéticas de tamanho e composição semelhantes<sup>[125]</sup>. Os valores da constante de anisotropia efetiva são deduzidos do campo de irreversibilidade utilizando as equações 3.6 e 3.7. Os valores de  $K_v$ , constante de anisotropia do núcleo, calculados a partir do campo coercivo de acordo com a equação 3.5, estão em bom acordo com a constante de anisotropia magnetocristalina da ferrita de cobalto  $K_{CoFe_2O_4}^{bulk} = 2 \times 10^5 J/m^3$ . Os valores da constante de anisotropia de superfície ( $K_s$ ) estão quase uma ordem de grandeza superior ao valor obtido para nanopartículas com núcleo de ferrita de manganês<sup>[13]</sup>, apontando para uma origem da anisotropia de superfície na interface núcleo/casca.

### 3.2.3 Dependência Térmica da Coercividade

Na literatura, dois métodos são utilizados para calcular a constante de anisotropia K de nanopartículas. Um é baseado nas curvas de magnetização DC ZFC-FC e o outro utiliza a variação térmica do campo coercivo em baixas temperaturas. Em geral, valores médios da constante de anisotropia são extraídos, sem sondar sua dependência térmica e/ou simetria. Entretanto, em nanopartículas com alta anisotropia magnética, como o caso de

nanopartículas de ferrita de cobalto, as curvas de magnetização ZFC-FC não permitem uma análise correta pois a temperatura máxima é maior que as temperaturas investigadas. É o caso da amostra Co60 do presente trabalho. Por isso, investigar a variação térmica do campo coercivo se torna uma ferramenta útil para estudar a anisotropia magnética e as variações da constante de anisotropia com a temperatura. Recentemente<sup>[10]</sup>, utilizou-se medidas de coercividade em função da temperatura para caracterizar as propriedades de anisotropia em nanopartículas a base de ferrita de cobalto, sintetizadas por métodos diferentes, num amplo intervalo de tamanhos médios, resultando em amostras com diferentes estruturas internas, rugosidade de interface e distribuição de tamanhos.

Serão apresentados, nessa subseção, os resultados dos ajustes das variações térmicas da coercividade para as amostras Co35, Co42, Co47 e Co60. O valor do  $H_c$  foi determinado através da análise do ciclo de histerese ZFC obtido em regime diluído e em diferentes temperaturas. O valor do campo coercivo é extraído de  $H_c = (H_c^+ - H_c^-)/2$ , onde  $H_c^+$  e  $H_c^-$  representam os campos necessários para anular a magnetização nos ramos ascendente e descendente, respectivamente. A figura 45 apresenta os dados obtidos do campo coercivo  $H_c(T)$  ajustados pelo modelo descrito na subseção 2.2.2.1.



**Figura 45** – Dependência térmica da coercividade para as amostras Co35, Co42, Co47 e Co60. A linha vermelha representa o melhor ajuste utilizando o modelo descrito na subseção 2.2.2.1.

Vale lembrar que essa análise surge como uma abordagem mais abrangente para avaliar as propriedades anisotrópicas, pois leva em conta a dependência térmica tanto da magnetização quanto da constante de anisotropia, considerando o quantitativo de populações SPM e bloqueadas do sistema. Do ponto de vista qualitativo, é possível observar que a coercividade das partículas menores (Co35 e Co42) tende a zero mais rapidamente indicando uma transição superparamagnética ocorrendo em mais baixa temperatura. Do ponto de vista quantitativo, vale realçar a boa qualidade dos ajustes obtidos. Os parâmetros de ajuste estão resumidos na tabela 13.

Amostra	$D_0^{FIT}$ (nm)	$\sigma^{FIT}$	$K_0$ ( $\times 10^5 \text{ J/m}^3$ )	n	$M_r/M_s$
Co35	6,6	0,35	2,0	2	0,35
Co42	7,0	0,33	1,6	2	0,47
Co47	7,5	0,33	3,0	3	0,47
Co60	8,3	0,38	3,5	3	0,49

**Tabela 13** – A tabela reúne os principais dados das medidas da dependência térmica, regime diluído, protocolo ZFC.  $D_0^{FIT}$  diâmetro médio e  $\sigma^{FIT}$  índice de polidispersão obtidos por meio do ajuste utilizando o modelo (ver subseção 2.2.2.1),  $K_0$  constante de anisotropia a 0 K e n é a potência utilizada no modelo K(T), equação 2.38.  $M_r/M_s$  são obtidos do ciclo de histerese à 5 K.

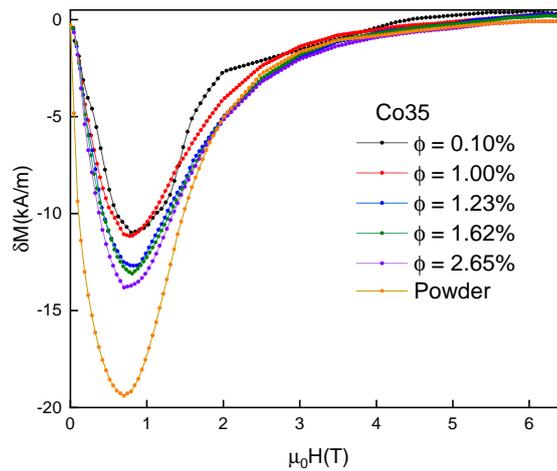
Os parâmetros obtidos fornecem informações sobre a anisotropia magnética das amostras. Os diâmetros encontrados para as amostras Co35, Co42, Co47 e Co60 são maiores que os obtidos utilizando Raios X. Embora cada técnica utilize seu viés no que tange a medida do diâmetro, o aumento constatado pode está relacionado a contribuições extras para a anisotropia magnética como, por exemplo, as interações dipolares, que se tornam mais evidentes em baixas temperaturas. Os valores obtidos para a constante de anisotropia à temperatura de 0 K estão de acordo com os encontrados na literatura em nanopartículas de ferrita de cobalto (ver tabela 8)<sup>[10][18][88]</sup>. Valores diferentes do expoente apontam para naturezas diferentes de anisotropia. O valor de  $n = 2$  para as amostras Co35 e Co42, indicam uma contribuição mais significativa da anisotropia de forma/superfície nessas amostras, o que esta em conformidade com seus tamanhos médios menores e sua estrutura núcleo/superfície (ver tabela 12). Essa redução do expoente para partículas menores juntamente com a diferença de diâmetro mais pronunciada entre o valor extraído da distribuição de tamanho e o ajuste do campo coercivo, apontam para uma razão relacionada ao tamanho. Na verdade, uma contribuição da superfície para a anisotropia magnética é a possibilidade mais provável<sup>[126]</sup>. Os valores de  $M_r/M_s$  corroboram com a simetria uniaxial da anisotropia magnética das nanopartículas investigadas<sup>[7]</sup>.

### 3.3 Interações Interpartículas

#### 3.3.1 Análise de Thamm-Hesse

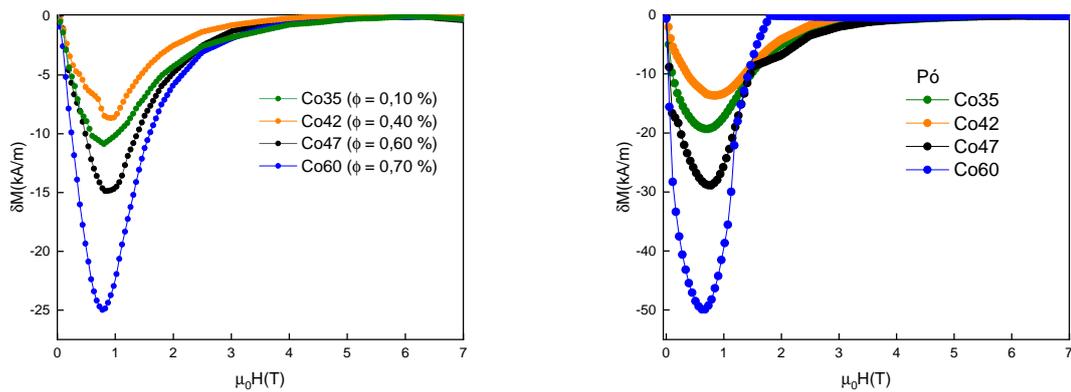
Nessa seção, será utilizada a abordagem de *Thamm e Hesse*<sup>[19][117]</sup> para investigar o balanço das interações interpartículas presentes nas amostras investigadas. A figura 46 apresenta as curvas de  $\delta M$  obtidas por meio de ciclos de histerese ZFC à 5 K e extraídas através da equação 2.46, para dispersões coloidais com fração volumétrica de partícula variável e pó. Para amostras de ferrofluidos, pode haver certa contribuição decorrente da interação dipolar, que faz  $\delta M$  se deslocar para baixo, enquanto em sistemas de regime de pó compactado, as interações de troca podem se tornar mais significativas e deslocar

$\delta M$  para cima<sup>[18]</sup>. No entanto, mesmo em amostras suficientemente diluídas, pode haver uma alta contribuição decorrente da desordem dos spins de superfície que faz  $\delta M$  se deslocar para baixo<sup>[89]</sup>. Na figura 46 o comportamento observado é o mesmo nas dispersões coloidais e no pó. Um mergulho no sentido negativo de  $\delta M$  é evidenciado indicando um efeito desmagnetizante atribuído principalmente a interação dipolar. Além disso, é possível inferir que os resultados apontam para um aumento de  $\delta M$  à medida que a distância interpartícula diminui. Isso é atribuído principalmente ao aumento das interações dipolares.



**Figura 46** –  $\delta M(H)$  plot para amostra Co35 na forma de dispersões coloidais com fração volumétrica  $\phi$  variável e na forma pó.

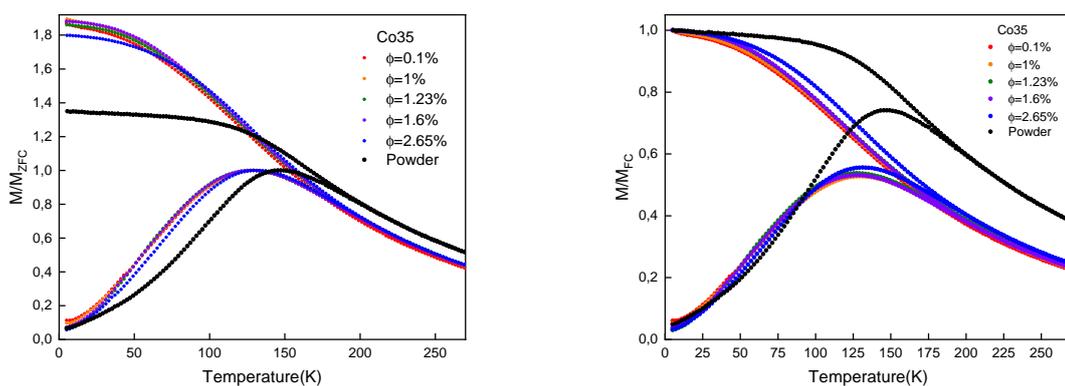
A figura 47 apresenta curvas de  $\delta M$  para as amostras Co35, Co42, Co47 e Co60 no regime de dispersão diluída e pó. Os resultados seguem o mesmo perfil de curvas da figura 46. Na forma de pó, o mergulho aumenta no sentido negativo de  $\delta M$  à medida que o diâmetro médio das partículas aumenta, indicando um efeito desmagnetizante. O mesmo comportamento foi observado nas dispersões coloidais, mesmo apresentando valores de fração volumétrica ( $\phi$ ) diferentes. O mergulho no sentido negativo aponta para uma característica global de interação dipolar. O pico de reversão médio ( $\mu_0 H_{rev}$ ), extraído da posição de campo do pico negativo, apresenta valores Co35 = 0,72 T, Co42 = 0,80 T, Co47 = 0,82 T e Co60 = 0,77 T, nas dispersões coloidais. Além disso, a amplitude do pico ( $I_{\delta M}$ ), proporcional à magnitude da interação mostra valores Co35 = -11 kA/m, Co42 = -8,6 kA/m, Co47 = -15 kA/m e Co60 = -25 kA/m, conforme esperado considerando a energia de interação dipolar (equação 2.42). Os dados apresentam um perfil semelhante ao estudo realizado pelo grupo GFC investigando amostra de ferrita de cobalto de 3 nm utilizando o método de *Henkel Plot*<sup>[18]</sup>.



**Figura 47** –  $\delta M(H)$  plot para as amostras Co35, Co42, Co47 e Co60, na forma de dispersão coloidal e pó.

### 3.3.2 Efeito das Interações Interpartículas

Investigado o balanço das interações interpartículas por meio da análise de Thamm-Hesse, surge outra forma de complementar essa investigação utilizando medidas de magnetização DC em baixo campo. Nessa direção, a amostra com menor diâmetro cristalino, Co35, foi submetida ao protocolo ZFC-FC em dispersões coloidais com fração volumétrica variável e no pó. A figura 48 apresenta curvas de magnetização obtidas por meio da aplicação de um pequeno campo magnético estático de 50 Oe. O processo de bloqueio observado é típico de um conjunto de partículas superparamagnéticas, de domínio único, cujos momentos magnéticos bloqueiam progressivamente com a diminuição da temperatura, de acordo com a distribuição de suas temperaturas de bloqueios<sup>[88]</sup>.



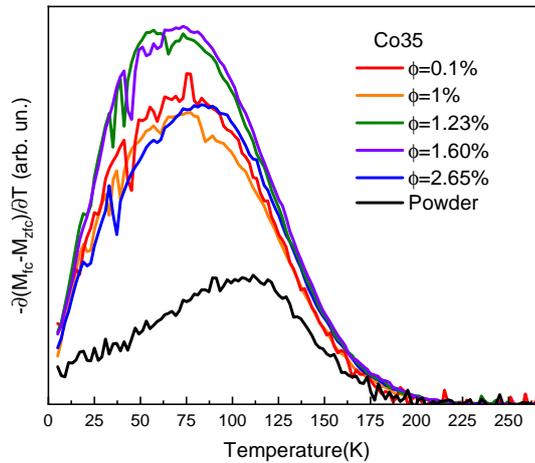
**Figura 48** – Curvas de magnetização DC em baixo campo (50 Oe) para a amostra Co35 na forma de dispersões coloidais com fração volumétrica  $\phi$  variável e na forma pó.

O comportamento observado na figura 48 é tipicamente caracterizado pelo deslocamento do pico da curva ZFC para temperaturas maiores à medida que a distância interpartícula diminui. No regime diluído, as curvas exibem perfis qualitativos semelhantes e observa-se uma diminuição da magnetização a medida que a distância interpartículas

diminui, caracterizando um efeito desmagnetizante proveniente do aumento das interações dipolares. Essa análise corrobora com os resultados mostrados na subseção anterior (ver figura 46). Além disso, para alta concentração (pó), a curva FC apresenta um platô abaixo de  $T_{max}$ , indicando um estado *spin glass like* (SGL) devido às fortes interações interpartículas<sup>[18]</sup>.

Também foi observado o ponto de temperatura onde as curvas ZFC-FC colapsam, chamado de temperatura irreversível ( $T_{irr}$ ). Os resultados mostram um comportamento parecido com o observado nas dispersões diluídas, com um pequeno deslocamento para  $\phi = 2,65\%$ . Além disso, observa-se um aumento de  $T_{irr}$  a medida que a distância interpartícula diminui.

A figura 49 mostra a representação da derivada  $\frac{-d(M_{FC}-M_{ZFC})}{dT}$  em função da temperatura para dispersões coloidais com fração volumétrica variável e no pó. A figura 49 apresenta o perfil de barreiras de energia de anisotropia envolvidas no processo de magnetização. Observou-se um perfil muito similar na região de baixa fração volumétrica, entretanto no pó o perfil sofre um alargamento em comparação ao regime diluído.



**Figura 49** – Gráfico da derivada da diferença entre as curvas de magnetização ZFC-FC

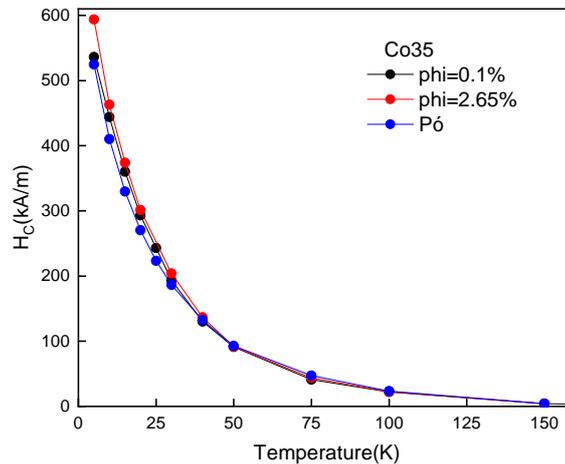
A tabela 14 reúne os valores da temperatura de bloqueio  $T_B$  (equação 2.35), da temperatura no pico da curva ZFC  $T_{max}$ , da constante de proporcionalidade  $\beta$  entre as duas, da constante de anisotropia  $K_{eff}$  (equação 2.13) e da temperatura de irreversibilidade  $T_{irr}$ . Como esperado, os valores de  $T_B$ ,  $T_{max}$  e  $T_{irr}$  aumenta à medida que a distância média entre as partículas diminui. Vale destacar que a variação de  $T_B$  e  $T_{max}$  para dispersão coloidal e a amostra mais concentrada é muito pequena. A constante de proporcionalidade encontrada tem valor 1,6, apontando para uma distribuição lognormal. Os valores da constante de anisotropia, deduzidos da temperatura de bloqueio, apresentam números bem maiores que o valor da constante de anisotropia da ferrita de cobalto *bulk*. A constante de

Co35	$T_B$ (K)	$T_{max}$ (K)	$\beta$	$K_{eff}$ ( $\times 10^5 J/m^3$ )	$T_{irr}$ (K)
$\phi = 0, 10\%$	77,31	129,2	1,6	11,7	164,57
$\phi = 1, 00\%$	78,30	129,2	1,6	11,8	173,96
$\phi = 1, 23\%$	78,11	129,2	1,6	11,9	176,38
$\phi = 1, 60\%$	78,30	129,2	1,6	12,0	178,8
$\phi = 2, 65\%$	82,42	131,2	1,6	12,6	180,00
Pó	95,66	145,67	1,6	14,7	180,67

**Tabela 14** – A tabela reúne os principais dados das medidas da dependência térmica, protocolo ZFC-FC. Temperatura de bloqueio  $T_B$ , temperatura no pico da curva ZFC  $T_{max}$ , constante de proporcionalidade  $\beta$ , constante de anisotropia efetiva  $K_{eff}$  e temperatura de irreversibilidade  $T_{irr}$ .

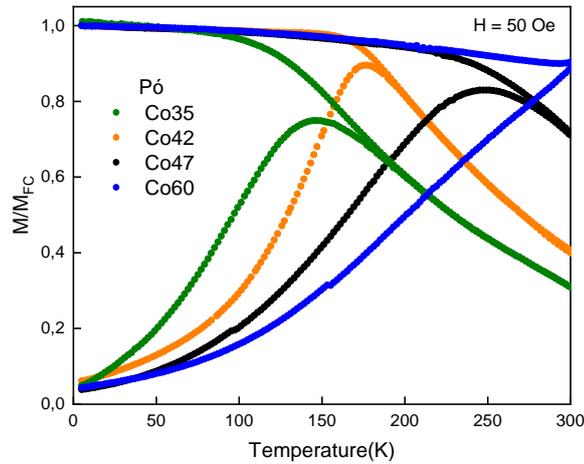
anisotropia efetiva aumenta com a diminuição da distância entre as nanopartículas. Este comportamento pode estar diretamente relacionado com as interações interpartículas.

A figura 50 apresenta os dados obtidos da variação térmica da coercividade para a mostra Co35, em dispersões coloidais e no pó. O valor do campo coercivo é extraído de  $H_c = (H_c^+ - H_c^-)/2$ . Do prisma qualitativo, a figura 50 mostra que a coercividade tende a zero na mesma proporção, indicando uma transição superparamagnética ocorrendo em baixas temperaturas. Também foi observada uma variação nos valores da coercividade em baixas temperaturas.



**Figura 50** – Dependência térmica da coercividade para amostra Co35 em  $\phi = 0, 10\%$ ,  $\phi = 2, 65\%$  e pó.

A figura 51 apresenta a dependência térmica da magnetização para as amostras Co35, Co42, Co47 e Co60 todas em regime pó na presença de um campo estático de 50 Oe. As curvas apresentam um platô abaixo de  $T_{max}$ , esse comportamento é típico de resfriamentos SGL. Além disso, foi observado um deslocamento da temperatura de bloqueio para temperaturas maiores à medida que o diâmetro de Raios X das partículas aumenta.



**Figura 51** – Curvas MxT obtidas por meio do protocolo ZFC-FC resfriadas na presença de um campo estático de 50 Oe, em regime pó, para as amostras Co35, Co42, Co47 e Co60.

A tabela 15 resume os valores da temperatura de bloqueio  $T_B$  (equação 2.35), temperatura no pico da curva ZFC  $T_{max}$ , da constante de proporcionalidade  $\beta$  entre as duas, da temperatura de irreversibilidade  $T_{irr}$  e da constante de anisotropia efetiva  $K_{eff}$  para as amostras na forma de pó. Como esperado, os valores de  $T_B$ ,  $T_{max}$ ,  $T_{irr}$  aumentam a medida que o diâmetro médio das partículas aumenta. O valor obtido para  $\beta$  foi o mesmo para todas as amostras, indicando uma distribuição log-normal. Vale destacar uma leve diminuição de K a medida que o diâmetro de Raios X aumenta.

Amostra (Pó)	$D_{rx}$ (nm)	$T_B$	$T_{max}$ (K)	$T_{irr}$ (K)	$\beta$	$K_{eff}$ ( $\times 10^5 J/m^3$ )
Co35	3,5	95,66	145,67	184,95	1,5	14,7
Co42	4,2	120,5	176,53	189,54	1,5	10,7
Co47	4,7	161,32	247	*	1,5	10,2
Co60	6,0	*	*	*	*	*

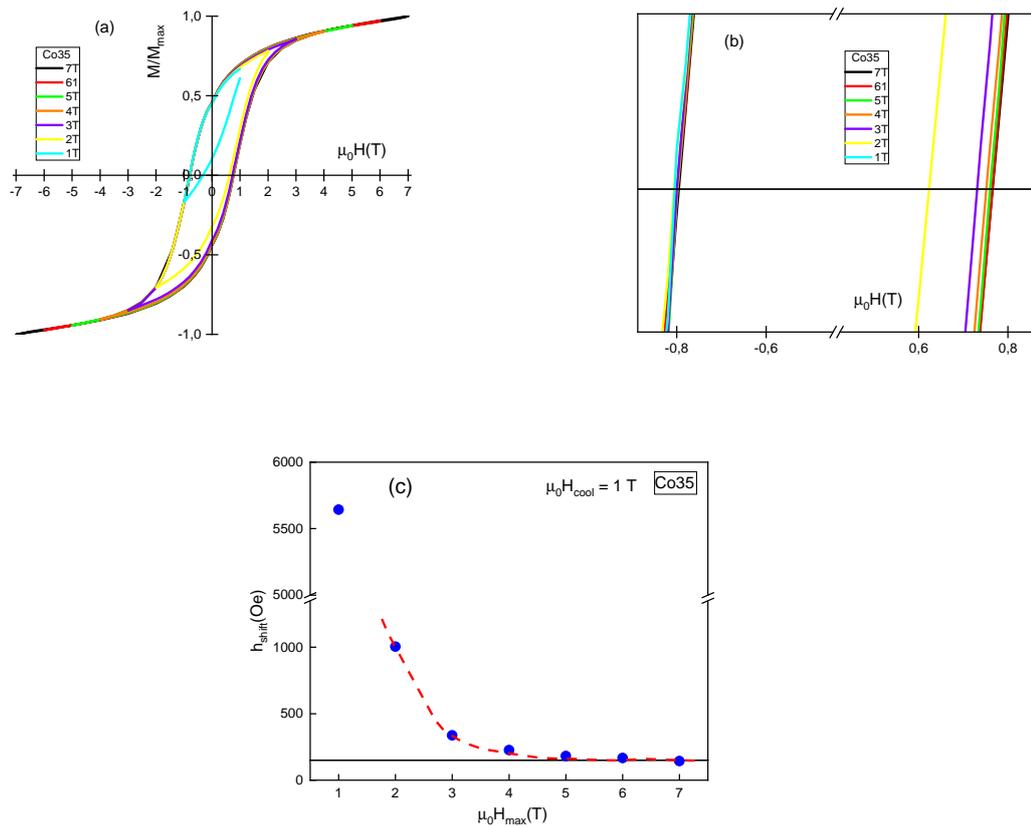
**Tabela 15** – A tabela apresenta os principais dados das medidas da dependência térmica, regime de pó, protocolo ZFC-FC. Diâmetro de Raios X ( $D_{rx}$ ), temperatura de bloqueio  $T_B$ , temperatura no pico da curva ZFC  $T_{max}$ , temperatura de irreversibilidade  $T_{irr}$ , constante de proporcionalidade  $\beta$  e constante de anisotropia efetiva  $K_{eff}$ .

## 3.4 Viés de Troca e Efeito de Treinamento

### 3.4.1 Critérios de Saturação e Ciclos Menores Forçados

Conforme a subseção 2.2.1.2, a não saturação magnética é um problema em partículas ultra-pequenas. Ao estudar o deslocamento do ciclo de histerese nesses sistemas

é necessário garantir que a barreira de energia anisotrópica efetiva seja superada. Somente, dessa forma, é garantida uma interpretação correta dos parâmetros magnéticos analisados. Em materiais *bulk*, a saturação da magnetização é evidenciada por um platô na região de altos campos nos ciclos  $M \times H$ . Para nanopartículas ultra-pequenas do tipo *core@shell* com núcleo ferrimagnético ordenado e uma superfície desordenada foi observado um aumento da magnetização mesmo em campos intensos. Todavia, na região de campos intensos, acima do campo de irreversibilidade, o comportamento da magnetização somente refletiu a reorientação reversível dos *spins* da superfície<sup>[12]</sup>. Portanto, ao serem efetuadas medidas de viés de troca (*exchange bias* - EB) nas amostras investigadas nessa tese, todos os ciclos são realizados com  $\mu_0 H_{max} > \mu_0 H_{irr}$  de forma a garantir a saturação magnética do núcleo ordenado. Do contrário, quando a amostra não é magneticamente saturada, mesmo na ausência de acoplamento EB, o procedimento FC induz um falso EB, sendo esse efeito chamado de ciclo menor forçado (*minor loop*)<sup>[12]</sup>.



**Figura 52** – A figura apresenta: (a) e (b) Ciclos FC com campo de resfriamento  $H_{cool} = 1$  T à 5K em diferentes campos máximos  $\pm \mu_0 H_{max}$  (T) para a amostra Co35 ( $\phi = 1, 24$  %). (c)  $h_{shift}$  em função do campo máximo.

Utilizando a mesma metodologia adotada na seção 2.2.1.2 foram realizados experimentos de ciclos menores forçados somente com a amostra Co35. Ressalte-se que nessa amostra, as partículas são menores e apresentam o maior campo de irreversibilidade. A figura 52 apresenta medidas FC à 5 K obtidas após resfriamento da amostra com um

campo ( $H_{cool} = 1$  T). Os ciclos foram obtidos com valores absolutos de  $\pm\mu_0 H_{max}(T)$  variáveis entre 7 T e 1 T com incremento de 1 T. Isso significa que registramos ciclos obtidos com varredura de campo de +1 T a -1 T, de +2 T a -2 T, ... , até de +7 T a -7 T. Analisando as curvas da figura 52 (a), permitiu evidenciar duas características importantes: (i) o aumento progressivo de  $H_{max}$  modificou levemente a forma do ciclo para valores  $H_{max} < H_{irr}$ ; (ii) o aumento do  $H_{max}$  evidenciou uma redução do deslocamento do ciclo  $h_{shift}$ , que tendeu para um valor assintótico correspondente ao valor real do campo de EB. A ampliação da figura na região da coercividade (figura 52 b) mostra que o maior deslocamento ocorreu no ramo ascendente. O resultado de  $h_{shift}$  foi apresentado na figura 52 (c). A amostra atingiu a saturação magnética, quando  $\pm\mu_0 H_{max} \geq \pm 5T$ . Nesse caso, o valor assintótico foi aproximadamente igual a 150 Oe.

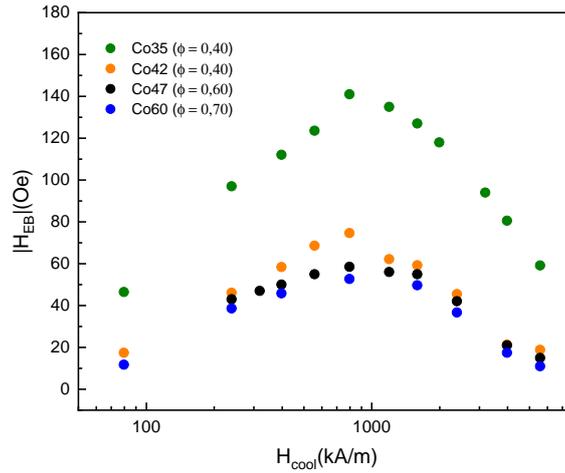
### 3.4.2 Comportamento do Viés de Troca em Função do Campo de Resfriamento

Mostrou-se, na seção anterior, que os critérios de saturação foram satisfeitos no caso da amostra Co35, contendo as nanopartículas de menor tamanho. Pode-se, então, assumir que esses critérios também foram verificados no caso das outras amostras, com tamanhos maiores. Em consequência, o deslocamento dos ciclos de histerese observados após resfriamento na presença de campo correspondeu a um viés de troca e não é proveniente de ciclos menores. A figura 53 apresenta as variações de  $(H_{EB})$  obtidas à 5 K com o campo de resfriamento ( $H_{COOL}$ ) para amostras Co35, Co42, Co47 e Co60 em frações volumétricas similares (em torno de 0,5 %). Os comportamentos observados são semelhantes para as quatro amostras. O campo  $H_{EB}$  aumentou até um valor máximo  $H_{EB}^{MAX}$ , depois decresceu. Na região de baixo campo de resfriamento, o aumento de  $H_{EB}$  refletiu o alinhamento gradual dos *spins* do núcleo da nanopartícula na direção do campo aplicado. Para as quatro amostras, o campo  $H_{COOL}^{MAX}$ , onde o viés de troca tomou seu valor máximo,  $H_{EB}^{MAX}$ , foi o mesmo. Isso sugere que  $H_{COOL}^{MAX}$  seja uma característica intrínseca associada ao núcleo de ferrita de cobalto das nanopartículas. O valor encontrado,  $\approx 796$  kA/m = 1 T, é próximo à metade do campo de anisotropia do núcleo<sup>[17][125]</sup>.

Resultados recentes<sup>[125]</sup> de simulação numérica mostraram que  $H_{COOL}^{MAX}$  está localizado na região de campos onde a energia do acoplamento Zeeman vence a energia de anisotropia dos spins da superfície SGL. Isto corresponde ao limiar de despreendimento (*depinning threshold*) acima do qual os *spins* desordenados da superfície tendem a se alinhar na direção do campo magnético, assim resultando na diminuição do  $H_{EB}$ . Como também apontado pelas simulações, o *spin pinning* da casca através da interface núcleo/casca depende da dureza magnética da ferrita compondo o núcleo. O fato de encontrar um campo  $H_{COOL}^{MAX}$  constante em todas as amostras investigadas sugere que não há efeito relacionado com as variações de tamanho médio das nanopartículas e de proporção núcleo/casca.

As amostras apresentam valores de  $H_{EB}^{MAX}$ : Co35 = 141,1 Oe, Co42 = 74,65 Oe,

Co47 = 58,5 Oe e Co60 = 52,7 Oe. A amostra Co35 apresenta um valor 2,8 vezes maior que o encontrado para amostra Co60. Esses resultados evidenciaram as influências do tamanho médio e da composição química das nanopartículas. Resultados recentes<sup>[5]</sup> mostram que em nanopartículas de tamanhos médios iguais, o maior viés de troca é obtido quando  $\phi_s/\phi_p$  é maior. Em nanopartículas com tamanhos médios diferentes e fração  $\phi_s/\phi_p$  similares, o maior valor de  $H_{EB}^{MAX}$  é atingido para nanopartículas de menor tamanho médio.

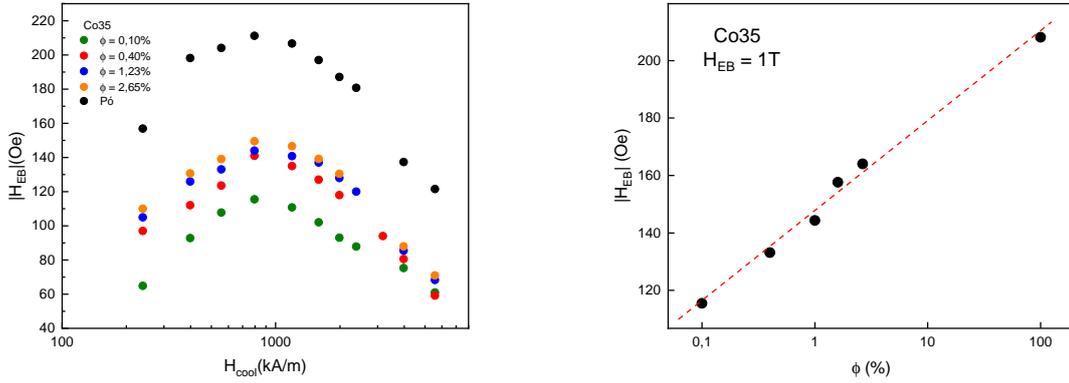


**Figura 53** – Dependência do campo de resfriamento ( $H_{cool}$ ) em função do campo do viés de troca ( $H_{EB}$ ) para as amostras Co35, Co42, Co47 e Co60.

A figura 54 mostra as variações de  $H_{EB}$  obtidas à 5 K com o campo de resfriamento ( $H_{COOL}$ ) para a amostra Co35 na forma de dispersões com fração volumétrica de partícula ( $\phi$ ) variando entre 0,10 % e 2,65 % e na forma de pó. Os resultados mostraram o mesmo comportamento nas dispersões diluídas e mais concentradas, onde as partículas estavam distantes uma das outras, e no pó, onde as nanopartículas estão em contato direto. As variações observadas são similares às da figura 53, evidenciando crescimento e diminuição do  $H_{EB}$  depois de ter passado pelo limiar de despreendimento, cujo valor não muda com o estado de interação interpartícula.

No caso de nanopartículas bimagnéticas ultrapequenas com núcleo de ferrita de cobalto, resultados recentes de simulações de Monte Carlo<sup>[125]</sup> indicam que o viés de troca é principalmente proveniente da interface intrapartícula (núcleo/casca) e da competição entre superfícies de partículas vizinhas através das interações de troca interpartículas. Entretanto, as interações dipolares não modificam de forma significativa a intensidade do campo  $H_{EB}$ .

A figura 54 ilustra essas previsões obtidas por meio da equação 4.2. Foi possível inferir que os valores obtidos de  $H_{EB}$  são maiores no pó do que nas dispersões diluídas em toda faixa de concentração analisada (ver figura 54). Os valores máximos encontrados são:  $H_{EB}^{MAX}(\phi = 0, 10\%) = 115,5$  Oe,  $H_{EB}^{MAX}(\phi = 0, 40\%) = 141,1$  Oe,  $H_{EB}^{MAX}(\phi = 1, 23\%)$



**Figura 54** – A figura a esquerda apresenta a dependência do campo de resfriamento ( $H_{cool}$ ) em função do campo do viés de troca ( $H_{EB}$ ) para a amostra Co35 na forma de dispersões coloidais com fração volumétrica  $\phi$  variável e na forma pó. A direita apresentamos a variação volumétrica  $\phi$  em função do  $H_{EB}$  resfriado a 1 T.

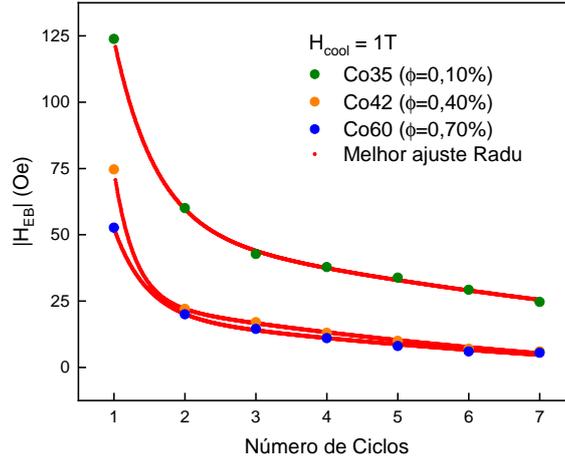
= 144,2 Oe,  $H_{EB}^{MAX}(\phi = 2,65\%) = 149,5$  Oe e  $H_{EB}^{MAX}(\text{pó}) = 211,15$  Oe. A amostra pó apresenta um  $H_{EB}^{MAX}$  1,83 vezes maior que a fração volumétrica  $\phi = 0,10\%$ . Isso é atribuído ao efeito coletivo de interações de troca interpartículas através de superfícies multiconectadas, que, no pó, estavam em contato direto e que se comportam como uma matriz SGL na qual os núcleos estão imersos. Como previsto, nas dispersões diluídas (valores de  $\phi$  acima de 0,40%), o efeito da interação dipolar não é muito significativo para a intensidade do viés de troca. Entretanto, para  $\phi = 0,10\%$  foi observada uma nítida redução de  $H_{EB}$  mais pronunciada para campos de resfriamento abaixo 5T.

### 3.4.3 Fenômeno de Treinamento: *Spins* congelados e rodáveis

A seção anterior mostrou a influência do efeito do viés de troca para as interações magnéticas. Paccard *et al.*<sup>[127]</sup> observaram uma degradação gradual dos campos  $H_{EB}$  e  $H_C$  durante a medida de consecutivos ciclos de histerese FC, esse fenômeno é conhecido como o efeito de treinamento. Esse efeito induz mudanças diretamente ligadas aos *spins* da camada SGL, que se manifestam na forma de reorientação magnética do estado de *spin* desordenado após o resfriamento FC. Experimentalmente, são observados dois tipos de efeitos de treinamento: um, entre o primeiro e o segundo ciclo, associado ao alinhamento de grande parte dos *spins* com o campo de resfriamento e é chamado de treinamento atômico<sup>[128]</sup> e, outro, a partir do segundo ciclo, envolvendo um  $H_{EB}$  continuamente decrescente com o aumento do número de ciclos<sup>[129]</sup>.

A dinâmica da estrutura de *spins* na interface foi investigada para as amostras Co35, Co42 e Co60. Como procedimento, para obter o perfil do efeito de treinamento, foram medidos ciclos de histerese magnética FC em 5 K com um campo de resfriamento  $H_{cool} = 1$  T. Esse valor foi definido após análise da figura 53, que apresenta o máximo do

$H_{EB}$ , para as amostras investigadas, em  $\approx 1$  T. Para estimar a influência do  $H_{EB}$ , foram realizados sete ciclos sucessivos MxH sem intervalos de tempo de um ciclo para outro. A amostra superparamagnética foi resfriada até 5 K na presença de um campo magnético  $H_{cool} = 1$  T, após a temperatura de 5 K ser atingida aplicou-se um campo magnético de 7 T e um ciclo completo (7 T/-7 T/7 T) foi medido.



**Figura 55** – O impacto do efeito de treinamento com o aumento do número de ciclos (n) para as amostras Co35, Co42 e Co60. A linha vermelha representa o melhor ajuste utilizando a equação 3.9.

A figura 55 apresenta o perfil da dependência do  $H_{EB}$  em função do número de ciclos a 5 K para as amostras Co35, Co42 e Co60. Os valores de  $H_{EB}$  foram extraídos dos sete ciclos por meio da equação 2.40. Os resultados mostraram um comportamento similar para as amostras investigadas, evidenciando um decréscimo do campo  $H_{EB}$  entre o primeiro e o segundo ciclo, além de uma tendência de estabilidade após alguns ciclos. Para obter o melhor ajuste, a análise foi dividida em duas etapas, a saber: *i*) primeiro foi realizado um ajuste a partir do segundo ciclo utilizando o modelo de Paccard<sup>[127]</sup>; *ii*) foi realizado o ajuste contemplando todos os ciclos por meio do modelo de Radu<sup>[130]</sup>. Na primeira etapa foi utilizada a expressão proposta por Paccard, que pode ser escrita na forma:

$$H_{EB} - H_{EB}^{\infty} = \frac{k}{\sqrt{n}}, \quad (3.8)$$

onde n é o número de ciclos,  $H_{EB}^{\infty}$  é o campo de *exchange bias*, quando o número de ciclos tende ao infinito (equilíbrio), e k uma constante que depende do sistema. Os dados experimentais encontrados para k e  $H_{EB}^{\infty}$  foram apresentados na tabela 16. Como dito anteriormente, a equação 3.8 não explica o relaxamento abrupto no efeito de treinamento entre o primeiro e o segundo ciclos. Nesse contexto, Radu *et al.*<sup>[130]</sup> descrevem o relaxamento de  $H_{EB}$  em função do número de ciclos n, como duas contribuições importantes para a formação do EB, as duas diferentes taxas de relaxamento para componentes de *spins* congelados (f) e rodáveis (r) na interface. A equação que descreve o modelo de Radu é:

$$H_{EB} = H_{EB}^{\infty} + A_f \exp(-n/P_f) + A_r \exp(-n/P_r), \quad (3.9)$$

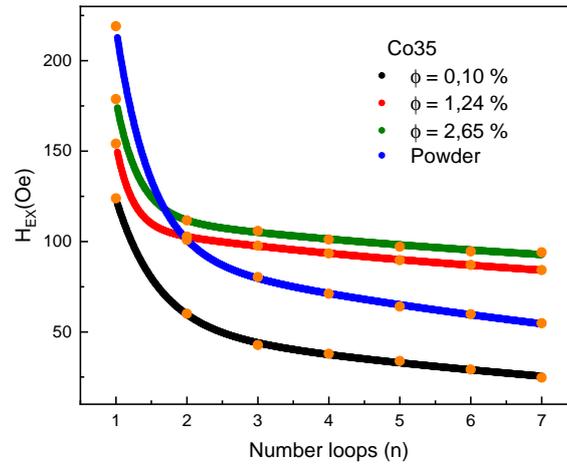
onde  $A_f$  e  $P_f$  são parâmetros relacionados aos *spins* congelados,  $A_r$  e  $P_r$  são os parâmetros relacionados com os *spins* rodáveis. Os parâmetros  $A$  têm dimensão de campo magnético, aqui em oersted (Oe), enquanto os parâmetros  $P$  são adimensionais e semelhantes a um tempo de relaxação. Os valores dos parâmetros extraídos do melhor ajuste das curvas experimentais obtidos por meio da equação 3.9 estão dispostos na tabela 16.

Amostra	$D_{rx}$ (nm)	$\phi_s/\phi_p$ (%)	$P_f$	$P_r$	$P_r/P_f$	k	$H_{EB}^{\infty}$
Co35	3,5	75	0,59	11,40	19,32	101,29	-12,89
Co42	4,2	65	0,28	8,17	29,18	49,99	-12,64
Co60	6,0	52	0,40	9,18	23,20	45,73	-12,16

**Tabela 16** – A tabela contém os parâmetros associado ao efeito de treinamento para as amostras Co35, Co42 e Co60.

A tabela 16 traz os parâmetros associados ao efeito de treinamento. Quanto menor a razão  $\phi_s/\phi_p$  e/ou maior o tamanho, menor é o valor de k. As três amostras apresentam um valor negativo de  $H_{EB}^{\infty}$  que pouco varia com o tamanho médio. Nesse sentido, esse valor assintótico parece estar mais relacionado com o tipo de interface, que é de natureza similar nas três amostras. O sinal encontrado, negativo, foi associado a um acoplamento entre spins na interface do tipo Antiferromagnético. Portanto, natural de se esperar um número finito de ciclos para transitar de um acoplamento ferrromagnético ( $H_{EB}^{\infty} > 0$ ) para antiferromagnético ( $H_{EB}^{\infty} < 0$ ) na interface FI/SGL. A razão  $P_r/P_f$  reflete a rapidez com a qual os *spins* rodáveis se reorganizam em relação aos *spins* presos (congelados)<sup>[131]</sup>. Dessa forma, ao analisar os resultados foi observado que, para todas as amostras, os *spins* rodáveis se reorganizam mais rapidamente que os *spins* congelados. Isto indica que os campos locais de anisotropia são mais intensos no caso dos cátions superficiais mais externos quando comparado com os campos de anisotropia dos cátions superficiais mais internos e mais próximos da interface FI/SGL. Ainda, quando comparados os valores de  $P_r/P_f$  das amostras Co35 e Co60, observou-se um aumento que provavelmente foi devido à variação de tamanho. Entretanto vale ressaltar que a amostra Co42 apresentou um  $P_r/P_f$  maior que Co35 e Co60, isso pode ser relacionado ao fato da amostra Co42 possuir mais *spins* congelados. Lembre-se aqui que o estado da superfície das partículas (defeitos, redução de coordenação, rugosidade, ...) pode ser modificado durante a produção das partículas nas etapas de síntese (ver subseção 1.1.2) e que a amostra Co42 apresenta a maior redução de magnetização em 7 T e o ciclo mais deformado (inclinado, ver figura 44).

A figura 56 apresenta os valores de  $H_{EB}$  para a amostra Co35, na forma de dispersões coloidais com fração volumétrica de partícula variável e na forma de pó. O comportamento observado segue o mesmo perfil das curvas obtidas na figura 55 com decréscimo maior entre o primeiro e o segundo ciclo.



**Figura 56** – O impacto do efeito de treinamento com o aumento do número de ciclos na forma de dispersões coloidais com fração volumétrica  $\phi$  variável e na forma pó..

A tabela 17 reúne os parâmetros associados ao efeito de treinamento, deduzidos pelo ajuste das variações experimentais utilizando a equação 3.9. Os parâmetros envolvidos forneceram informações a respeito do efeito das interações interpartículas sobre os *spins* congelados e rodáveis. Nas amostras na forma de dispersões coloidais, com  $\phi$  entre 0,10 % e 2,65 %, foi notado um aumento contínuo da razão  $P_r/P_f$ . Esse resultado indicou que os *spins* rodáveis se reorganizaram mais rapidamente que os *spins* congelados a medida que a distância entre as partículas diminui e que as interações dipolares entre partículas se intensificaram. Já na amostra na forma de pó, onde a análise de Thamm Hesse mostrou que as interações dipolares são as mais intensas (ver figura 46), o valor de  $P_r/P_f$  foi menor que nas amostras na forma de dispersões concentradas. Portanto foi possível evidenciar aqui o papel das interações de troca entre partículas em contato que reduz a razão  $P_r/P_f$  em relação às dispersões coloidais concentradas. Pode-se inferir desse estudo que as interações de troca interpartículas dificultam o reordenamento dos *spins* da camada SGL.

Co35	$A_f$ (Oe)	$A_r$ (Oe)	$P_f$	$P_r$	$P_r/P_f$	$H_{EB}^\infty$ (Oe)
$\phi = 0,10\%$	393,57	70,84	0,59	11,40	19,32	-12,89
$\phi = 1,24\%$	3451,36	48,69	0,23	7,73	33,60	64,42
$\phi = 2,65\%$	1512,93	46,38	0,25	8,57	34,20	72,22
Pó	983,78	98,55	0,48	10,8	22,50	2,89

**Tabela 17** – A tabela contém os parâmetros associado ao efeito de treinamento na forma de dispersões coloidais com fração volumétrica  $\phi$  variável e na forma pó.

Na amostra diluída, o valor de  $H_{EB}^\infty$  foi negativo e o deslocamento do ciclo ocorre a direita, no sentido contrário do campo aplicado, caracterizando um acoplamento anti-ferromagnético na interface FI/SGL. Tanto nas amostras mais concentradas quanto na amostra na forma de pó, o valor de  $H_{EB}^\infty$  se tornou positivo, indicando um acoplamento

ferromagnético na interface. O valor menor observado no caso da amostra na forma de pó, pôde ser atribuída à influência das interações de troca interpartículas, que contrabalanceou o papel das interações dipolares. Esse resultado mostrou que deveria existir uma fração volumétrica de partículas a partir da qual o acoplamento na interface FI/SGL após uma sequência finita de ciclos transita de antiferromagnético para ferromagnético. No futuro, mais resultados experimentais, em concentrações mais baixas e mais altas, permitirão esclarecer melhor esse último ponto.

## Considerações Finais e Perspectivas Futuras

Este trabalho foi dedicado a investigar as características intrapartículas e interpartículas nos efeitos de viés de troca e treinamento em dispersões de nanopartículas bimagnéticas. Para o estudo decidiu-se elaborar nanopartículas de ferrita de cobalto, recobertas com uma camada de maguemita, com tamanhos diferentes (3,5 - 6,0 nm), frações volumétricas  $\phi$  variáveis na faixa entre 0,10 % e 2,65 % e na forma de pó. Essas amostras foram sintetizadas via coprecipitação hidrotérmica devido ao seu baixo custo e boa replicação. As propriedades químicas, estruturais e morfológicas foram estudadas por meio das técnicas de Espectroscopia de Absorção Atômica, Difração de Raios X e Microscopia Eletrônica de Transmissão. As análises dessas técnicas comprovaram que as partículas apresentam composição química desejada com baixa polidispersão e boa cristalinidade sem formação de fases cristalinas, em adição àquelas almejadas.

Além da caracterização físico-química básica, as partículas foram submetidas aos protocolos *Zero Field Cooling - Field Cooling* (ZFC-FC) com o intuito de sondar as interações e propriedades magnéticas. Os resultados de medidas em alto campo de magnetização DC, em função da temperatura, revelaram a existência de uma interface intrapartícula entre um núcleo ordenado ferrimagneticamente (FI) (*spins* alinhados na direção do campo aplicado) e uma superfície desordenada do tipo *Spin Glass* (SGL). O comportamento dessa superfície de *spins* desordenados foi estudado pelo modelo aditivo a Lei de Bloch, em que as representações colapsam em uma curva mestre para todas as amostras. A investigação da anisotropia magnética realizou-se por meio de medidas de magnetização DC em baixo campo. Tais medidas trouxeram informações importantes do comportamento da temperatura de bloqueio, da temperatura de irreversibilidade e da barreira de anisotropia. No caso das amostras investigadas, notou-se um perfil de curvas idênticas. Os resultados demonstraram que as temperaturas de bloqueio e irreversibilidade aumentam à medida que o diâmetro da partícula aumenta. Vale salientar que os valores encontrados para anisotropia magnética são maiores que os observados na ferrita *bulk*.

Da estrutura FI/SGL, surge o fenômeno de viés de troca ou *exchange bias*, quando realizadas medidas de magnetização após o resfriamento com campo aplicado (*field cooling-FC*). Em regime diluído, observamos que as partículas com diâmetro menor (maior fração de *spins* congelados na camada SGL), apresentaram um viés de troca mais intenso em detrimento das partículas de diâmetro maior (menor fração de *spins* congelados na camada SGL). Uma abordagem teórica, com a finalidade de investigar o balanço das interações interpartículas, foi realizada por meio de curvas  $\delta M$  utilizando o modelo de Thamm-Hesse. A análise mostrou, em ambas as dispersões concentradas e no pó, um estado global de interações desmagnetizante, as quais predominaram as interações dipolares interpartículas,

que vai se intensificando quando diminui a distância interpartículas. Vale destacar que, em toda faixa de campo de resfriamento analisada, o viés de troca foi maior com o aumento das interações dipolares.

Dentre os interesses dessa tese, um deles foi o efeito de treinamento, que consiste na degradação gradual do acoplamento de troca entre os *spins* da interface, representado pelo campo  $H_{EB}$ . Medidas de resfriamento FC possibilitaram, por meio da taxa de relaxamento, observar que os *spins* rodáveis se reorganizaram mais rapidamente que os *spins* congelados. Isso indicou que os campos locais de anisotropia são mais intensos no caso dos cátions superficiais mais externos quando comparado aos mais internos. Esse reordenamento foi potencializado pelas interações dipolares. Entretanto, no regime pó, as interações de troca interpartículas dificultaram o rearranjo dos *spins* desordenados. Além disso, quando observado a variação do tamanho,  $H_{EB}^{\infty}$  apresentou um valor assintótico, negativo, que parece estar associado com o tipo de interface. O sinal negativo e o deslocamento do ciclo ocorrendo para direita, no sentido contrário ao campo aplicado, caracterizaram um acoplamento antiferromagnético na interface FI/SGL. Tanto nas amostras concentradas quanto na amostra pó, o valor de  $H_{EB}^{\infty}$  é positivo, indicando um acoplamento ferromagnético na interface FI/SGL. Os resultados aqui obtidos trouxeram diversas perspectivas, dentre as quais podemos citar:

*i)* Analisar medidas FC em baixa fração volumétrica com o intuito de descobrir a transição entre um acoplamento ferromagnético e antiferromagnético, decorrente da mudança de sinal no  $H_{EB}^{\infty}$ ;

*ii)* Estudar a coercividade em função do campo de resfriamento em fluidos magnéticos com diferentes frações volumétricas;

*iii)* Investigar o efeito de treinamento e viés de troca em dispersões coloidais com fração volumétrica variável e na forma de pó em ferrita de núcleo mole, por exemplo, manganês;

*iv)* Caracterizar, com medidas FC, o balanço das interações interpartículas em ferrita de núcleo mole por meio da abordagem de Thamm-Hesse;

*v)* Sondar o efeito de memória em função do tamanho variável e com diferentes frações volumétricas por meio das amostras estudadas nesta tese.

## 4 Anexo

Para obter resultados de EB, é preciso medir alguns ciclos de histerese magnética. Vale ressaltar que para obter um EB confiável é necessário que a amostra esteja saturada, caso contrário o resultado obtido pode ser um *minor loop* (ver seção 2.2.1.2). Após à medida dos ciclos, é necessária a subtração das contribuições diamagnéticas lineares da água e da célula da amostra.<sup>[34]</sup> O campo coercivo  $H_C$  é quantificado através da relação

$$H_C = \frac{1}{2} (H_C^+ - H_C^-), \quad (4.1)$$

onde  $H_C^+$  e  $H_C^-$  são os pontos onde o ciclo intercepta o eixo do campo magnético quando a magnetização é zero. O valor do deslocamento é considerado como uma estimativa do campo do *exchange bias* ( $H_{EB}$ ) e determinado como:

$$H_{EB} = \frac{1}{2} (H_C^+ + H_C^-). \quad (4.2)$$

A magnetização remanente de referência  $M_R$  é também quantificada de acordo com a equação

$$M_R = \frac{1}{2} (M_R^+ - M_R^-), \quad (4.3)$$

onde  $M_R^+$  é a magnetização remanente positiva e  $M_R^-$  é a magnetização remanente negativa conforme a fig.28. O deslocamento vertical  $\delta M$  é definido a partir das magnetizações remanentes, dada pela equação:

$$\delta M = (M_{up} + M_{down}). \quad (4.4)$$

O deslocamento vertical da magnetização  $\delta M$  pode ser obtido de duas maneiras diferentes a partir dos *loops* de histerese, seja da magnetização remanescente<sup>[132]</sup>, ou da magnetização no campo máximo  $M(\pm H_{max})$ . Desse modo, na equação (4.4),  $M_{up}$  e  $M_{down}$  são ambos  $M_R^+$  e  $M_R^-$  ou  $M(+H_{max})$  e  $M(-H_{max})$ <sup>[34]</sup>.

## Referências

- 1 GOMES, J. de A. *"Estudo das propriedades estruturais locais de fluidos magnéticos: da nanopartícula à dispersão/ Étude des propriétés structurelles locales de liquides magnétiques: de la nanoparticule à la solution."* Tese (Doutorado) — Universidade de Brasília, Brasília, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 20.
- 2 GOMIDE, G. S. *Propriedades Magnéticas Intrínsecas e Coletivas de Nanopartículas de Ferritas Mistas de Zn-Mn.* Dissertação (Mestrado) — Universidade de Brasília, Brasília, 2013. Citado 3 vezes nas páginas 8, 22 e 30.
- 3 PILATI, V. et al. Core/shell nanoparticles of non-stoichiometric zn–mn and zn–co ferrites as thermosensitive heat sources for magnetic fluid hyperthermia. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 122, n. 5, p. 3028–3038, 2018. Citado 3 vezes nas páginas 8, 23 e 24.
- 4 PILATI, V. et al. Colloidal stability and concentration effects on nanoparticle heat delivery for magnetic fluid hyperthermia. *Langmuir*, ACS Publications, v. 37, n. 3, p. 1129–1140, 2021. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 24.
- 5 SILVA, T. Q. M. d. O. d. *Crerios de saturação e acoplamento de troca em nanopartículas bimagnéticas ultrapequenas.* Tese (Doutorado) — Universidade de Brasília, Brasília, 2020. Citado 8 vezes nas páginas 8, 23, 31, 33, 35, 70, 83 e 97.
- 6 JUCÁ, V. P. P. *Estudo experimental sobre a eficiência de nanopartículas de ferritas de Zn-Mn para magnetohipertermia: de características intrínsecas ao comportamento coletivo.* Tese (Doutorado) — Universidade de Brasília, Brasília, 2017. Citado 6 vezes nas páginas 8, 9, 34, 35, 36 e 52.
- 7 CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. *Introduction to magnetic materials.* [S.l.]: John Wiley & Sons, 2011. Citado 13 vezes nas páginas 8, 9, 25, 29, 40, 41, 42, 43, 50, 62, 86, 87 e 89.
- 8 SILVA, F. D. et al. Structural and magnetic properties of spinel ferrite nanoparticles. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, American Scientific Publishers, v. 19, n. 8, p. 4888–4902, 2019. Citado 9 vezes nas páginas 9, 30, 33, 41, 42, 43, 44, 45 e 47.
- 9 GOMES, R. C. *Dispersões de nanopartículas magnéticas do tipo core-shell: propriedades magnéticas e termodifusivas.* Tese (Doutorado) — Universidade de Brasília, Brasília, 2014. Citado 5 vezes nas páginas 9, 43, 51, 52 e 53.
- 10 GOMIDE, G. et al. Nanoparticle size distribution and surface effects on the thermal dependence of magnetic anisotropy. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, 2022. Citado 10 vezes nas páginas 9, 44, 47, 56, 60, 61, 63, 64, 88 e 89.
- 11 MICHA, J. et al. Estimation of the co nanoparticles size by magnetic measurements in co/sio2 discontinuous multilayers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 272, p. E967–E968, 2004. Citado 3 vezes nas páginas 9, 56 e 57.

- 12 GOMES, R. C. et al. Magnetic irreversibility and saturation criteria in ultrasmall bi-magnetic nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 824, p. 153646, 2020. Citado 10 vezes nas páginas 9, 57, 58, 59, 60, 65, 83, 85, 86 e 95.
- 13 SILVA, F. G. d. et al. Exchange-bias and magnetic anisotropy fields in core-shell ferrite nanoparticles. *Scientific Reports*, Nature Publishing Group, v. 11, n. 1, p. 1–10, 2021. Citado 6 vezes nas páginas 10, 48, 62, 65, 66 e 87.
- 14 MEIKLEJOHN, W. H.; BEAN, C. P. New magnetic anisotropy. *Physical review*, APS, v. 102, n. 5, p. 1413, 1956. Citado 3 vezes nas páginas 10, 67 e 68.
- 15 NOGUÉS, J.; SCHULLER, I. K. Exchange bias. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 192, n. 2, p. 203–232, 1999. Citado 3 vezes nas páginas 10, 67 e 68.
- 16 PHAN, M.-H. et al. Exchange bias effects in iron oxide-based nanoparticle systems. *Nanomaterials*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 6, n. 11, p. 221, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 69.
- 17 CABREIRA-GOMES, R. et al. Exchange bias of  $\text{mnfe}_2\text{o}_4@ \gamma\text{fe}_2\text{o}_3$  and  $\text{cofe}_2\text{o}_4@ \gamma\text{fe}_2\text{o}_3$  core/shell nanoparticles. *Journal of magnetism and magnetic materials*, Elsevier, v. 368, p. 409–414, 2014. Citado 6 vezes nas páginas 10, 17, 49, 69, 70 e 96.
- 18 VIEIRA, C. A. M. et al. Blocking and remanence properties of weakly and highly interactive cobalt ferrite based nanoparticles. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 31, n. 17, p. 175801, mar 2019. Citado 8 vezes nas páginas 10, 47, 53, 72, 73, 89, 90 e 92.
- 19 THAMM, S.; HESSE, J. A simple plot indicating interactions between single-domain particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 154, n. 2, p. 254 – 262, 1996. ISSN 0304-8853. Citado 5 vezes nas páginas 10, 73, 74, 75 e 89.
- 20 JU, Y. et al. Nanogeosciences: Research history, current status, and development trends. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, American Scientific Publishers, v. 17, n. 9, p. 5930–5965, 2017. Citado na página 17.
- 21 ARIZZI, A. et al. Lime mortar consolidation with nanostructured calcium hydroxide dispersions: the efficacy of different consolidating products for heritage conservation. *European Journal of Mineralogy*, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung Science Publishers, v. 27, n. 3, p. 311–323, 2015. Citado na página 17.
- 22 SKLIRI, E. et al. Assembly and photochemical properties of mesoporous networks of spinel ferrite nanoparticles for environmental photocatalytic remediation. *Applied Catalysis B: Environmental*, Elsevier, v. 227, p. 330–339, 2018. Citado na página 17.
- 23 LYKAKI, M. et al. Ceria nanoparticles shape effects on the structural defects and surface chemistry: Implications in co oxidation by cu/ceo<sub>2</sub> catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, Elsevier, v. 230, p. 18–28, 2018. Citado na página 17.
- 24 HOFMAN, J. et al. Biomagnetic monitoring of atmospheric pollution: a review of magnetic signatures from biological sensors. *Environmental Science & Technology*, ACS Publications, v. 51, n. 12, p. 6648–6664, 2017. Citado na página 17.
- 25 GAZEAU, F.; LÉVY, M.; WILHELM, C. Optimizing magnetic nanoparticle design for nanothermotherapy. *Future Medicine*, 2008. Citado na página 17.

- 26 CAGIL, E. M.; OZCAN, F.; ERTUL, S. Fabrication of calixarene based protein scaffold by electrospin coating for tissue engineering. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, American Scientific Publishers, v. 18, n. 8, p. 5292–5298, 2018. Citado na página 17.
- 27 MALEK, T. J. et al. Nonisothermal decomposition kinetics of pure and mn-doped fe<sub>3</sub>o<sub>4</sub> nanoparticles. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Springer, v. 132, n. 2, p. 895–905, 2018. Citado na página 17.
- 28 LU, H.; ZHENG, W.; JIANG, Q. Saturation magnetization of ferromagnetic and ferrimagnetic nanocrystals at room temperature. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 40, n. 2, p. 320, 2007. Citado na página 17.
- 29 CAO, F. et al. A high-performance electrochemical sensor for biologically meaningful l-cysteine based on a new nanostructured l-cysteine electrocatalyst. *Analytica chimica acta*, Elsevier, v. 1019, p. 103–110, 2018. Citado na página 17.
- 30 KUZHIR, P. et al. Magnetic filtration of phase separating ferrofluids: From basic concepts to microfluidic device. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 431, p. 84–90, 2017. Citado na página 17.
- 31 SHIRATSU, T.; YAO, H. Size dependence of magneto-optical activity in silver nanoparticles with dimensions between 10 and 60 nm studied by mcd spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 20, n. 6, p. 4269–4276, 2018. Citado na página 17.
- 32 HAYASHI, K. et al. Superparamagnetic nanoparticle clusters for cancer theranostics combining magnetic resonance imaging and hyperthermia treatment. *Theranostics*, v. 3, n. 6, p. 366–376, 2013. Citado na página 17.
- 33 COEY, J. M. D. Noncollinear spin arrangement in ultrafine ferrimagnetic crystallites. *Physical Review Letters*, APS, v. 27, n. 17, p. 1140, 1971. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 64.
- 34 SILVA, F. G. et al. The role of magnetic interactions in exchange bias properties of mnfe<sub>2</sub>o<sub>4</sub>@ $\gamma$ -fe<sub>2</sub>o<sub>3</sub> core/shell nanoparticles. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 46, n. 28, p. 285003, 2013. Citado 3 vezes nas páginas 17, 68 e 105.
- 35 TOURINHO, F. et al. Electric Double Layered Magnetic Fluids (EDL-MF) based on spinel ferrite nanostructures (M<sub>1-x</sub>+2Fe<sub>x</sub>+3) A (Fe<sub>2-x</sub>+3 M<sub>x</sub>+2) BO<sub>4</sub>-2. *Brazilian Journal of Physics*, scielo, v. 28, 12 1998. ISSN 0103-9733. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 21.
- 36 WOLFARTH, E. P. *Ferromagnetic Materials*. [S.l.]: North-Holland Publishing Company: Amsterdam, 1982. vol III. Citado na página 20.
- 37 BITTER, F. Experiments on the nature of ferromagnetism. *Physical Review*, APS, v. 41, n. 4, p. 507, 1932. Citado na página 21.
- 38 ELMORE, W. Ferromagnetic colloid for studying magnetic structures. *Physical Review*, APS, v. 54, n. 4, p. 309, 1938. Citado na página 21.
- 39 ROSENSWEIG, R. Directions in ferrohydrodynamics. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 57, n. 8, p. 4259–4264, 1985. Citado na página 21.

- 40 Massart, R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. *IEEE Transactions on Magnetism*, v. 17, n. 2, p. 1247–1248, 1981. Citado na página 21.
- 41 RODRIGUES, P. C. de S. *Elaboração e caracterização de nanocoloides magnéticos em elevadas frações volumétricas*. Dissertação (Mestrado) — Universidade de Brasília, Brasília, 2010. Citado 5 vezes nas páginas 21, 22, 28, 29 e 36.
- 42 GOMES, J. d. A. et al. Synthesis of core-shell ferrite nanoparticles for ferrofluids: Chemical and magnetic analysis. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 112, n. 16, p. 6220–6227, 2008. Citado 5 vezes nas páginas 21, 22, 23, 24 e 25.
- 43 HERRERA, A. P. et al. Influence of aging time of oleate precursor on the magnetic relaxation of cobalt ferrite nanoparticles synthesized by the thermal decomposition method. *Journal of magnetism and magnetic materials*, Elsevier, v. 328, p. 41–52, 2013. Citado na página 21.
- 44 CARTA, D. et al. Formation and cation distribution in supported manganese ferrite nanoparticles: an x-ray absorption study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 10, n. 21, p. 3108–3117, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 30.
- 45 TANGCHAROEN, T. et al. Synchrotron x-ray absorption spectroscopy and magnetic characteristics studies of metal ferrites (metal= ni, mn, cu) synthesized by sol-gel auto-combustion method. *physica status solidi (a)*, Wiley Online Library, v. 211, n. 8, p. 1903–1911, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 30.
- 46 KRAVTSOV, E. et al. Site-specific local structure of mn in artificial manganese ferrite films. *Physical Review B*, APS, v. 74, n. 10, p. 104114, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 30.
- 47 YANG, A. et al. Element-and site-specific oxidation state and cation distribution in manganese ferrite films by diffraction anomalous fine structure. *Applied Physics Letters*, American Institute of Physics, v. 93, n. 5, p. 052504, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 30.
- 48 CARTA, D. et al. Synthesis and microstructure of manganese ferrite colloidal nanocrystals. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 12, n. 19, p. 5074–5083, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 30.
- 49 CARPENTER, E. E.; O’CONNOR, C. J.; HARRIS, V. G. Atomic structure and magnetic properties of mnfe 2 o 4 nanoparticles produced by reverse micelle synthesis. *Journal of applied physics*, American Institute of Physics, v. 85, n. 8, p. 5175–5177, 1999. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 30.
- 50 AMMAR, S. et al. Magnetic properties of ultrafine cobalt ferrite particles synthesized by hydrolysis in a polyol medium basis of a presentation given at materials discussion no. 3, 26–29 september, 2000, university of cambridge, uk. *Journal of Materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 11, n. 1, p. 186–192, 2001. Citado na página 21.
- 51 TOURINHO, F. A.; FRANCK, R.; MASSART, R. Aqueous ferrofluids based on manganese and cobalt ferrites. *Journal of Materials Science*, Springer, v. 25, n. 7, p. 3249–3254, 1990. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 25.

- 52 AQUINO, R. et al. Size control of  $\text{mfe}_2\text{o}_4$  nanoparticles in electric double layered magnetic fluid synthesis. *Journal of magnetism and magnetic materials*, Elsevier, v. 252, p. 23–25, 2002. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 36.
- 53 TOURINHO, F. A. *Ferrofluides a base de ferrite de cobalt et de ferrite de manganese: elaboration, comportement physicochimique et magnetique*. Tese (Doutorado) — Université Pierre et Marie Curie, 1988. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 25.
- 54 KARAAGAC, O.; KOCKAR, H. Effect of synthesis parameters on the properties of superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *Journal of superconductivity and novel magnetism*, Springer, v. 25, n. 8, p. 2777–2781, 2012. Citado na página 23.
- 55 SOUSA, M. H. et al. New electric double-layered magnetic fluids based on copper, nickel, and zinc ferrite nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 105, n. 6, p. 1168–1175, 2001. Citado na página 24.
- 56 DUBOIS, M. et al. Osmotic pressure and salt exclusion in electrostatically swollen lamellar phases. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 96, n. 3, p. 2278–2286, 1992. Citado na página 28.
- 57 LENEVEU, D.; RAND, R. P.; PARSESIAN, V. A. Measurement of forces between lecithin bilayers. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 259, n. 5544, p. 601–603, 1976. Citado na página 28.
- 58 LENEVEU, D.-M.; RAND, R. Measurement and modification of forces between lecithin bilayers. *Biophysical Journal*, Elsevier, v. 18, n. 2, p. 209–230, 1977. Citado na página 28.
- 59 PARSESIAN, V. A.; FULLER, N.; RAND, R. P. Measured work of deformation and repulsion of lecithin bilayers. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Acad Sciences, v. 76, n. 6, p. 2750–2754, 1979. Citado na página 28.
- 60 RAMI, M.-L. et al. Colloidal stability for concentrated zirconia aqueous suspensions. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 92, p. S50–S56, 2009. Citado na página 28.
- 61 CARTA, D. et al. A structural and magnetic investigation of the inversion degree in ferrite nanocrystals  $\text{mfe}_2\text{o}_4$  (m= mn, co, ni). *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 113, n. 20, p. 8606–8615, 2009. Citado 3 vezes nas páginas 30, 31 e 42.
- 62 CANNAS, C. et al. Magnetic properties of cobalt ferrite–silica nanocomposites prepared by a sol-gel autocombustion technique. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 125, n. 16, p. 164714, 2006. Citado na página 30.
- 63 LINDEROTH, S. et al. On spin-canting in maghemite particles. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 75, n. 10, p. 6583–6585, 1994. Citado na página 30.
- 64 PARK, B. K. et al. Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method. *Journal of colloid and interface science*, Elsevier, v. 311, n. 2, p. 417–424, 2007. Citado na página 30.

- 65 SOUSA, E. et al. In-field mössbauer study of the disordered surface contribution in nickel ferrite nanomagnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 310, n. 2, p. e1020–e1022, 2007. Citado 3 vezes nas páginas 30, 65 e 66.
- 66 MARTINS, F. H. et al. Local structure of core–shell  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$   $\delta$ -based nanocrystals: cation distribution and valence states of manganese ions. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 121, n. 16, p. 8982–8991, 2017. Citado na página 30.
- 67 MARTINS, F. et al. Local structure investigation of core-shell  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles. *Brazilian Journal of Physics*, Springer, p. 1–13, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 33.
- 68 ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. et al. *Solid state physics [by] Neil W. Ashcroft [and] N. David Mermin*. [S.l.]: New York: Holt, Rinehart and Winston, 1976. Citado na página 31.
- 69 PATTERSON, A. The scherrer formula for x-ray particle size determination. *Physical review*, APS, v. 56, n. 10, p. 978, 1939. Citado na página 31.
- 70 GOMIDE, G. S. *Uma contribuição ao nanomagnetismo: dependência térmica da coercividade e da anisotropia magnética em sistemas polidispersos de partículas ferrimagnéticas*. Tese (Doutorado) — Universidade de Brasília, Brasília, 2018. Citado 3 vezes nas páginas 33, 37 e 83.
- 71 CARTER, B. A. et al. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science. Diffraction. II*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 1996. v. 2. Citado na página 33.
- 72 COPPOLA, P. et al. Hydrothermal synthesis of mixed zinc–cobalt ferrite nanoparticles: structural and magnetic properties. *Journal of Nanoparticle Research*, Springer, v. 18, n. 5, p. 138, 2016. Citado na página 34.
- 73 QU, Y. et al. The effect of reaction temperature on the particle size, structure and magnetic properties of coprecipitated  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles. *Materials Letters*, Elsevier, v. 60, n. 29-30, p. 3548–3552, 2006. Citado na página 34.
- 74 KIM, Y. I.; KIM, D.; LEE, C. S. Synthesis and characterization of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  magnetic nanoparticles prepared by temperature-controlled coprecipitation method. *Physica B: Condensed Matter*, Elsevier, v. 337, n. 1-4, p. 42–51, 2003. Citado na página 34.
- 75 SILVA, F. G. *"Propriedades magnéticas, desordem de superfície e polarização por intercâmbio de nanopartículas magnéticas"*. Tese (Doutorado) — Universidade de Brasília, Brasília, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 36 e 71.
- 76 NÉEL, L. Influence des fluctuations thermiques sur l'aimantation de grains ferromagnétiques très fins. *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences*, v. 228, n. 8, p. 664–666, 1949. Citado na página 39.
- 77 HEISENBERG, W. Zur theorie des ferromagnetismus. In: *Original Scientific Papers Wissenschaftliche Originalarbeiten*. [S.l.]: Springer, 1985. p. 580–597. Citado na página 40.
- 78 KRAMERS, H. L'interaction entre les atomes magnétogènes dans un cristal paramagnétique. *Physica*, Elsevier, v. 1, n. 1-6, p. 182–192, 1934. Citado na página 40.

- 79 BLUNDELL, S. *Magnetism in Condensed Matter*. [S.l.]: Oxford University Press, 2001. Citado na página 44.
- 80 FARLE, M. Ferromagnetic resonance of ultrathin metallic layers. *Reports on progress in physics*, IOP Publishing, v. 61, n. 7, p. 755, 1998. Citado 2 vezes nas páginas 45 e 46.
- 81 CHIKAZUMI, S. *Characteristics of Physics of Magnetism.-Malabar, FL: Krieger*, 1964. Citado na página 45.
- 82 MONDAL, M. et al. Enhanced frequency upconversion in  $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Li}^{+}$ :  $\text{Y}_2\text{O}_3$  nanophosphors for photonic and security ink applications. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing LLC, v. 120, n. 23, p. 233101, 2016. Citado na página 45.
- 83 OSBORN, J. Demagnetizing factors of the general ellipsoid. *Physical review*, APS, v. 67, n. 11-12, p. 351, 1945. Citado na página 46.
- 84 BEDANTA, S.; KLEEMANN, W. Supermagnetism. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 42, n. 1, p. 013001, 2008. Citado na página 46.
- 85 CHEN, J. et al. Magnetic properties of nanophase cobalt particles synthesized in inverted micelles. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 76, n. 10, p. 6316–6318, 1994. Citado na página 47.
- 86 PERZYNSKI, R.; RAIKHER, Y. L. Effect of surface anisotropy on the magnetic resonance properties of nanosize ferroparticles. In: *Surface effects in magnetic nanoparticles*. [S.l.]: Springer, 2005. p. 141–187. Citado na página 47.
- 87 EFTAXIAS, E.; TROHIDOU, K. Numerical study of the exchange bias effects in magnetic nanoparticles with core/shell morphology. *Physical Review B*, APS, v. 71, n. 13, p. 134406, 2005. Citado na página 47.
- 88 PEDDIS, D. et al. Spin-canting and magnetic anisotropy in ultrasmall  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 112, n. 29, p. 8507–8513, 2008. Citado 3 vezes nas páginas 47, 89 e 91.
- 89 GESHEV, J.; PEREIRA, L. G.; SCHMIDT, J. E. Rotatable anisotropy and coercivity in exchange-bias bilayers. *Physical Review B*, APS, v. 66, n. 13, p. 134432, 2002. Citado 2 vezes nas páginas 48 e 90.
- 90 STONER, E. C.; WOHLFARTH, E. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, The Royal Society London, v. 240, n. 826, p. 599–642, 1948. Citado 3 vezes nas páginas 49, 72 e 86.
- 91 TRONC, E. et al. Magnetic behaviour of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles by Mössbauer spectroscopy and magnetic measurements. *Hyperfine Interactions*, Springer, v. 95, n. 1, p. 129–148, 1995. Citado na página 54.
- 92 KNELLER, E.; LUBORSKY, F. Particle size dependence of coercivity and remanence of single-domain particles. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 34, n. 3, p. 656–658, 1963. Citado na página 55.

- 93 HARRES, A. et al. Criteria for saturated magnetization loop. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 402, p. 76–82, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 57 e 82.
- 94 CALLEN, H. B.; CALLEN, E. The present status of the temperature dependence of magnetocrystalline anisotropy, and the  $1/(1 + T)^2$  power law. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Elsevier, v. 27, n. 8, p. 1271–1285, 1966. Citado 3 vezes nas páginas 58, 62 e 85.
- 95 FRANCO, V.; CONDE, A. Thermal effects in a stoner–wohlfarth model and their influence on magnetic anisotropy determination. *Journal of magnetism and magnetic materials*, Elsevier, v. 278, n. 1-2, p. 28–38, 2004. Citado na página 62.
- 96 TAMION, A. et al. Efficient hysteresis loop simulations of nanoparticle assemblies beyond the uniaxial anisotropy. *Physical Review B*, APS, v. 85, n. 13, p. 134430, 2012. Citado na página 62.
- 97 RICHY, J. et al. Thermal simulation of magnetization reversals for size-distributed assemblies of core-shell exchange biased nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing LLC, v. 120, n. 8, p. 083905, 2016. Citado na página 62.
- 98 NUNES, W. et al. Temperature dependence of the coercive field in single-domain particle systems. *Physical Review B*, APS, v. 70, n. 1, p. 014419, 2004. Citado na página 62.
- 99 TORRES, T. et al. Validity of the néel-arrhenius model for highly anisotropic  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing LLC, v. 118, n. 18, p. 183902, 2015. Citado na página 62.
- 100 HE, L.; CHEN, C. Effect of temperature-dependent shape anisotropy on coercivity for aligned stoner-wohlfarth soft ferromagnets. *Physical Review B*, APS, v. 75, n. 18, p. 184424, 2007. Citado na página 62.
- 101 BATLLE, X.; LABARTA, A. I. Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties. *Journal of Physics-London-D Applied Physics*, IOP PUBLISHING LTD, v. 35, n. 6, p. R15–R42, 2002. Citado na página 65.
- 102 VÁZQUEZ-VÁZQUEZ, C. et al. Finite size and surface effects on the magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, Springer, v. 13, n. 4, p. 1663–1676, 2011. Citado 3 vezes nas páginas 65, 78 e 81.
- 103 SOUSA, E. et al. Enhanced surface anisotropy evidenced by mössbauer spectroscopy in nickel ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 272, p. E1215–E1217, 2004. Citado na página 65.
- 104 MORRISH, A.; HANEDA, K. Surface magnetic properties of fine particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 35, n. 1-3, p. 105–113, 1983. Citado na página 65.
- 105 AQUINO, R. et al. Magnetization temperature dependence and freezing of surface spins in magnetic fluids based on ferrite nanoparticles. *Physical Review B*, APS, v. 72, n. 18, p. 184435, 2005. Citado 6 vezes nas páginas 65, 66, 77, 78, 79 e 81.

- 106 CAIN, W. C.; KRYDER, M. H. Investigation of the exchange mechanism in nife-tbco bilayers. *Journal of applied physics*, American Institute of Physics, v. 67, n. 9, p. 5722–5724, 1990. Citado na página 68.
- 107 BINEK, C. et al. Exchange bias training effect in coupled all ferromagnetic bilayer structures. *Physical review letters*, APS, v. 96, n. 6, p. 067201, 2006. Citado na página 68.
- 108 ZAAG, P. Van der et al. A study of the magnitude of exchange biasing in [111] fe<sub>3</sub>o<sub>4</sub>/coo bilayers. *Journal of magnetism and magnetic materials*, Elsevier, v. 148, n. 1-2, p. 346–348, 1995. Citado na página 68.
- 109 KISHIMOTO, M. et al. Coercivity of  $\gamma$ -fe<sub>2</sub>o<sub>3</sub> particles growing iron-cobalt ferrite. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 50, n. 1, p. 450–452, 1979. Citado na página 68.
- 110 ZHENG, R. et al. Exchange bias and the origin of magnetism in mn-doped zno tetrapods. *Applied physics letters*, American Institute of Physics, v. 85, n. 13, p. 2589–2591, 2004. Citado na página 68.
- 111 KODAMA, R. H. et al. Surface spin disorder in nife 2 o 4 nanoparticles. *Physical review letters*, APS, v. 77, n. 2, p. 394, 1996. Citado na página 68.
- 112 MARTINEZ, B. et al. Low temperature surface spin-glass transition in  $\gamma$ -fe 2 o 3 nanoparticles. *Physical Review Letters*, APS, v. 80, n. 1, p. 181, 1998. Citado na página 68.
- 113 PEDDIS, D. et al. Spin-glass-like freezing and enhanced magnetization in ultra-small cofe<sub>2</sub>o<sub>4</sub> nanoparticles. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 21, n. 12, p. 125705, 2010. Citado na página 68.
- 114 MØRUP, S.; HANSEN, M. F.; FRANDSEN, C. Magnetic nanoparticles. In: *Comprehensive nanoscience and technology*. [S.l.]: Elsevier, 2011. p. 437–491. Citado 2 vezes nas páginas 71 e 72.
- 115 PEDDIS, D. et al. Magnetic interactions: a tool to modify the magnetic properties of materials based on nanoparticles. In: *Frontiers of nanoscience*. [S.l.]: Elsevier, 2014. v. 6, p. 129–188. Citado na página 72.
- 116 HENKEL, O. Remanenzverhalten und wechselwirkungen in hartmagnetischen teilchenkollektiven. *physica status solidi (b)*, v. 7, n. 3, p. 919–929, 1964. Citado na página 72.
- 117 THAMM, S.; HESSE, J. The remanence of a stoner–wohlfarth particle ensemble as a function of the demagnetisation process. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 184, n. 2, p. 245 – 255, 1998. ISSN 0304-8853. Citado 2 vezes nas páginas 73 e 89.
- 118 HENDRIKSEN, P.; LINDEROTH, S.; LINDGÅRD, P.-A. Finite-size effects in the magnetic properties of ferromagnetic clusters. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 104, p. 1577–1579, 1992. Citado na página 77.
- 119 MANDAL, K.; MITRA, S.; KUMAR, P. A. Deviation from bloch t<sup>3/2</sup> law in ferrite nanoparticles. *EPL (Europhysics Letters)*, IOP Publishing, v. 75, n. 4, p. 618, 2006. Citado na página 77.

- 120 SOUSA, E. et al. In-field mossbauer study of disordered surface spins in core/shell ferrite nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 106, n. 9, p. 093901, 2009. Citado 3 vezes nas páginas 77, 78 e 79.
- 121 ROJAS, P. C. R. et al. Comparison of the anisotropy energy obtained from temperature dependent ac and dc magnetometry in iron oxide nanoparticles (ionps) with controlled dipolar interactions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 547, p. 168790, 2022. Citado na página 78.
- 122 OLIVEIRA, L. D. et al. Thermally activated processes and superparamagnetism in bi<sub>12</sub>mno<sub>20</sub> nanoparticles: A comparative study. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 401, p. 890–896, 2016. Citado na página 81.
- 123 HANSEN, M. F.; MØRUP, S. Estimation of blocking temperatures from zfc/fc curves. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 203, n. 1-3, p. 214–216, 1999. Citado na página 82.
- 124 CHANDRA, S. et al. Spin dynamics and criteria for onset of exchange bias in superspin glass fe/γ-fe<sub>2</sub> o 3 core-shell nanoparticles. *Physical Review B*, APS, v. 86, n. 1, p. 014426, 2012. Citado na página 83.
- 125 SILVA, F. G. da et al. A numerical study on the interplay between the intra-particle and interparticle characteristics in bimagnetic soft/soft and hard/soft ultrasmall nanoparticle assemblies. *Nanoscale Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 18, p. 3777–3785, 2022. Citado 3 vezes nas páginas 87, 96 e 97.
- 126 CHATTERJEE, B. K.; GHOSH, C.; CHATTOPADHYAY, K. Temperature dependence of magnetization and anisotropy in uniaxial nife<sub>2</sub>o<sub>4</sub> nanomagnets: Deviation from the callen-callen power law. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing LLC, v. 116, n. 15, p. 153904, 2014. Citado na página 89.
- 127 PACCARD, D. et al. A new property of ferromagnetic-antiferromagnetic coupling. *physica status solidi (b)*, Wiley Online Library, v. 16, n. 1, p. 301–311, 1966. Citado 2 vezes nas páginas 98 e 99.
- 128 FERNANDEZ-OUTON, L. et al. Thermal instabilities in exchange biased materials. *Journal of magnetism and magnetic materials*, Elsevier, v. 303, n. 2, p. 296–301, 2006. Citado na página 98.
- 129 HU, Y.; DU, A. Surface-anisotropy and training effects of exchange bias in nanoparticles with inverted ferromagnetic-antiferromagnetic core-shell morphology. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 110, n. 3, p. 033908, 2011. Citado na página 98.
- 130 RADU, F.; ZABEL, H. Exchange bias effect of ferro-/antiferromagnetic heterostructures. *Magnetic heterostructures*, Springer, p. 97–184, 2008. Citado na página 99.
- 131 MAITY, T. et al. Superspin glass mediated giant spontaneous exchange bias in a nanocomposite of bifeo<sub>3</sub>- bi<sub>2</sub> fe<sub>4</sub> o<sub>9</sub>. *Physical review letters*, APS, v. 110, n. 10, p. 107201, 2013. Citado na página 100.

---

132 VASILAKAKI, M.; TROHIDOU, K. Numerical study of the exchange-bias effect in nanoparticles with ferromagnetic core/ferrimagnetic disordered shell morphology. *Physical Review B*, APS, v. 79, n. 14, p. 144402, 2009. Citado na página 105.