Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferritas

Amanda Defendi Arelaro

Orientador: Prof. Dr. Hercílio Rodolfo Rechenberg

Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de
Física para a obtenção do título de Mestre em
Ciências

Banca Examinadora

Prof. Dr. Hercílio Rodolfo Rechenberg
Prof. Dr. Jerome Depeyrot
Profª. Dra. Rosângela Itri

São Paulo
2008

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Arelaro, Amanda Defendi

Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Ferritas – São Paulo -
2008

Dissetação (Mestrado) – Universidade de São Paulo.
Instituto de Física – Depto. de Física dos Materiais e Mecânica

Orientador: Prof. Dr. Hercílio Rodolfo Rechenberg
Área de Concentração: Materiais Magnéticos

Unitermos: 1. Magnetismo 2. Nanopartículas 3. Ferritas 4.
Espectroscopia Mössbauer 5. Síntese

USP/IF/SBI-002/2009

Dedico esta dissertação a minha mãe Meyres, meu pai Armando e meu irmão André, pelo amor e apoio incondicional aos meus estudos, sem os quais eu não teria conseguido.

*Ainda que eu tenha o dom de profetizar e
conheça todos os mistérios e toda a ciência;
ainda que eu tenha tamanha fé, a ponto de
transportar montes, se não tiver amor, nada
serei.*

I Coríntios 13:2

Agradecimentos

A Deus que me deu a vida, por ter me colocado neste caminho e por ter me dado forças para superar todos os momentos difíceis e chegar até aqui.

Em especial ao professor Hercílio pela confiança, paciência e o importantíssimo aprendizado que ele me proporcionou.

A todos os meus familiares que ajudaram com eu me tornasse a pessoa que sou hoje, por terem acreditado sempre na minha vitória.

Ao Enio pela maravilhosa amizade pelas incríveis discussões e por tudo que me ensinou sobre física e sobre a vida.

A professora Liane por ceder tão gentilmente seu laboratório e seus horários nas microscopias e a todos seus alunos em especial o Fernando pelo apoio nas sínteses.

A professora Rosângela e o Evandro pelas medidas de raios-x.

Ao Goya responsável pelo início de tudo isso.

Ao Professor Daniel pelas ajudas com o SQUID.

As minhas queridas amigas da graduação e pós-graduação, que agora serão amigas para toda a vida, Dani, Liria, Fefe, Nathaly e Aura.

Minhas amigas irmãs de sempre Tati e Mi.

Ao anjo da minha vida Gustavo pelo apoio, amor e carinho nestes momentos tão difíceis e por me fazer tão feliz sempre.

A todos os amigos, professores e funcionários do LMM e do DFMT, em especial, Renato, Iran, Sérgio e Tatiana por sempre nos ajudarem em todos nossos problemas.

Ao pessoal da CPG pela ajuda com a parte burocrática.

A FAPESP pela ajuda financeira.

RESUMO

Nanopartículas magnéticas têm sido extensamente estudadas não só pelas inúmeras possibilidades de aplicações nas áreas tecnológica e biomédica, mas também do ponto de vista acadêmico, visando a uma compreensão das alterações de suas características físicas nesta escala de tamanhos. Sintetizar nanopartículas com baixa dispersão de tamanhos e homogeneidade morfológica, estrutural e estequiométrica é de grande importância para o estudo de suas características magnéticas. No presente trabalho, amostras de diferentes ferritas (MeFe_2O_4 , $\text{M} = \text{Fe}$, Co e Ni) foram produzidas por um método de síntese química que envolve a decomposição do acetilacetato de Fe em altas temperaturas na presença de um álcool de cadeia longa e dos surfactantes e estabilizantes oleilamina e ácido oléico. Como o objetivo deste trabalho é estudar a variação das propriedades magnéticas em função do metal M, foi selecionada uma amostra de cada material com diâmetros médios próximos entre si (entre 5,7 e 8,1 nm). A caracterização estrutural foi feita por microscopia eletrônica de transmissão de baixa e alta resolução, além de difração de raios-X. As propriedades magnéticas foram caracterizadas por medidas de susceptibilidade *ac* em função da frequência e temperatura, magnetização em função do campo magnético e espectroscopia Mössbauer em campos magnéticos aplicados entre 0 e 12 T. As amostras apresentaram estreita distribuição de tamanhos, ausência de aglomerados, homogeneidade morfológica e altíssima cristalinidade. Das medidas magnéticas foram obtidos, por dois métodos distintos, valores da constante de anisotropia magnética de 2,5–6,1 para $\text{M} = \text{Ni}$, 23,0–19,3 para $\text{M} = \text{Fe}$ e 50,0–42,3 para $\text{M} = \text{Co}$ (valores em 10^5 erg/cm^3). Estes valores estão acima do esperado para os respectivos materiais *bulk*, indicando uma contribuição à anisotropia além da magnetocristalina. Os valores de magnetização de saturação a 4,2 K (17,1, 74,0 e 30 emu/g para $\text{M} = \text{Fe}$, Co e Ni) estão em geral abaixo do valor esperado para os respectivos materiais massivos. Curvas $\text{M} \times \text{H}$ obtidas acima da temperatura de bloqueio mostram o comportamento superparamagnético das partículas. Espectros Mössbauer coletados sob altos campos confirmaram a alta cristalinidade das partículas, excluindo a existência de uma camada superficial de spins desalinhados.

SUMMARY

Magnetic nanoparticles have been extensively investigated, motivated by their potential technological and biomedical applications as well as in search of a better understanding of the physical properties modifications induced by nanoscale size. Synthesizing nanoparticles with a narrow size dispersion and good morphological, structural and stoichiometric homogeneity is an important requisite for such studies. In this work, nanocrystalline samples of different ferrites MFe_2O_4 ($M = Fe, Co$ and Ni) have been prepared by a chemical synthesis method involving high-temperature decomposition of Fe acetylacetonate in the presence of a long-chain alcohol and of surfactant and stabilizing agents oleylamin and oleic acid. The main objective of this work being a comparative study of the effect of the M element on the magnetic properties, one sample was selected for each compound, with close mean diameters (5.7-8.1 nm). The structural characterization was carried out by low and high-resolution TEM and x-ray diffraction. Magnetic properties were characterized by frequency and temperature dependent ac susceptibility, magnetization vs. field measurements, and Mössbauer spectroscopy in applied magnetic fields ranging from 0 to 12 T. All samples exhibited narrow size distributions, no particle agglomeration, morphological homogeneity, and an excellent crystallinity. Magnetic anisotropy constants were obtained from magnetic data by two different methods, giving 2.5-6.1 for $M = Ni$, 23.0-19.3 for $M = Fe$, and 50.0-42.3 for $M = Co$ (all data in 10^5 erg/cm³). These results are higher than those expected for the respective bulk materials, indicating an additional contribution to purely magnetocrystalline anisotropy. Saturation magnetization values at 4.2 K (17.1, 74.0 and 30 emu/g por $M = Fe, Co$ and Ni) are generally below the corresponding bulk values. Magnetization curves above the blocking temperature exhibit superparamagnetic behavior. High-field Mössbauer spectra do not show a superficial shell of misaligned spins, thus confirming the high crystallinity of the nanoparticles.

ÍNDICE

1. Introdução	1
1.1. Motivações e Objetivos	1
1.2. Propriedades Magnéticas de Nanopartículas	3
1.2.1. Superparamagnetismo	3
1.2.1. Anisotropia Magnética	5
1.2.1. Efeitos de Superfície	9
1.3. Ferritas	11
1.3.1. Estrutura Cristalina	11
1.3.2. Propriedades Magnéticas	14
1.4. Síntese de Nanopartículas e Escolha do Método de Preparação	17
1.5. Nanopartículas de Ferritas (resumo bibliográfico)	20
1.5.1. Óxidos de Ferro	20
1.5.2. Ferritas de Cobalto	24
1.5.3. Ferritas de Níquel	27
1.6. Referências	30
 2. Sistemática da Síntese e Caracterização Estrutural	 33
2.1. Preparação de Amostras	33
2.2. Produção de Amostras Dispersas para Medidas Magnéticas	36
2.3. Análises composicionais	37
2.3.1. Análise Elementar	37
2.3.2. Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Induzido	38
2.4. Caracterização Estrutural	40
2.4.1. Difração de Raios-x	40
2.4.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão	44
2.4.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução	47
2.5. Referências	51

3. Ferritas de Cobalto e de Níquel	53
3.1. Medidas Magnéticas	53
3.1.1. Susceptibilidade ac	53
3.1.2. Medidas de magnetização em função do campo aplicado	57
3.2. Espectroscopia Mössbauer	63
3.3 Referências	72
 4. Óxido de Ferro	 75
4.1. Medidas Magnéticas	75
4.1.1. Susceptibilidade ac	75
4.1.2. Medidas de magnetização em função do campo aplicado	77
4.2. Espectroscopia Mössbauer	80
4.3 Referências	86
 Considerações finais	 87

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1. Motivações e Objetivos

Nanopartículas magnéticas constituem uma classe de materiais cujas dimensões variam na escala de 1 a 100 nanômetros. Devido à drástica redução de tamanho, as propriedades magnéticas intrínsecas, como, temperatura de ordenamento, magnetização de saturação, energia de anisotropia, etc. diferem daquelas dos mesmos materiais em escala macroscópica. Além das mudanças citadas, novas propriedades físicas surgem na escala nanométrica, fenômenos como superparamagnetismo e magneto-resistência gigante, entre outros, suscitando novos estudos em física do estado sólido. Por esta razão as propriedades magnéticas de nanopartículas são fortemente diferenciadas em relação àquelas dos respectivos materiais massivos (*bulk*). A possibilidade de estudar aspectos novos e fundamentais do magnetismo, presente em nanopartículas, faz com que esta classe de materiais se torne cada vez mais atraente não só do ponto de vista científico, mas também do tecnológico (Rao and Cheetham, 2001)

Quanto às aplicações na indústria eletrônica, temos inúmeras possibilidades: como selos magnéticos em equipamentos de vácuo, alto-falantes, tinta magnética para impressoras, produção de micro-sensores magnéticos, além do uso destes materiais em sistemas computacionais, já que, quando fixas em um substrato, partículas monodomínio de ferro metálico (Fe), maghemita (γ -Fe₂O₃), ligas Fe-Pt ou Co-Pt, etc., são utilizadas como meio de leitura, gravação ou armazenamento de alta densidade de informação. As nanopartículas também são os constituintes básicos de filmes finos e multicamadas magnéticas, que dão origem a sensores magnetorresistivos, válvulas de spin e inúmeros outros dispositivos. Outra motivação é a necessidade de estabelecer uma relação entre a estrutura dos materiais, com o tamanho das partículas e suas propriedades magnéticas para o desenvolvimento de novos materiais para as diferentes aplicações industriais (Sun et al., 2000).

Além disso, são muitas as possíveis aplicações de nanopartículas à biologia e à medicina, tais como a vetorização de fármacos, destruição de células tumorais por hipertermia induzida em campo magnético oscilante, separação magnética de ácidos nucleicos e à redução de cargas virais. É importante salientar que em termos dimensionais, as nanopartículas estão localizadas entre as

moléculas e as estruturas microscópicas como as células (10-100 μm). Por serem da ordem de grandeza de estruturas biológicas, como vírus (20-450 nm), proteínas (5-50 nm), e ácidos desoxirribonucléicos (DNA) (2 nm largura e 10-100 nm de comprimento), podendo percorrer facilmente os vasos sanguíneos e ter acesso às variadas entidades biológicas de interesse. Em biomedicina, os ferrofluidos, constituídos por nanopartículas magnéticas dispersas de forma estável em um líquido carreador, são muito utilizados em protocolos médicos, como por exemplo, no aumento do contraste em imagens de ressonância magnética. Neste caso, além da orientação magnética, os graus de liberdade de movimento translacional ou rotacional também podem ser explorados (Pankhurst et al., 2003).

Neste contexto, os óxidos de ferro ganham muito destaque, especialmente, as ferritas (magnetita, Fe_3O_4 e maghemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), devido a sua baixa toxicidade, alta temperatura de ordenamento magnético, alto momento magnético e alta estabilidade química (Sun et al., 2008).

Encontramos, às vezes, na literatura, muitos resultados discrepantes entre si com respeito às propriedades magnéticas de nanopartículas. O que de fato ocorre é que estas propriedades estão diretamente associadas às características morfológicas, estruturais e estequiométricas do sistema. Estas características, por sua vez, são fortemente correlacionadas com o método de síntese e com a história térmica da amostra.

O objetivo deste trabalho é estudar os efeitos da substituição do Fe^{2+} pelos íons Co^{2+} e Ni^{2+} na estrutura da ferrita nanométrica e em suas propriedades magnéticas. Para isso, foi necessário um método de síntese que nos permitisse um rígido controle da morfologia, especialmente, o diâmetro médio das partículas e uma baixa dispersão de tamanhos, garantindo também a homogeneidade estequiométrica necessária para este tipo de estudo.

De fato, utilizamos um método de síntese química denominado de decomposição térmica de precursores metálicos em alta temperatura, que produz amostras com excelente controle morfológico, alta cristalinidade e com a estequiometria desejada (Sun and Zeng, 2002; Sun et al., 2004). Desta forma, pudemos fazer o estudo comparativo entre as propriedades magnéticas de nanopartículas de Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 , com diâmetros próximos (entre 5 e 8 nm) e com baixa dispersão.

Neste primeiro capítulo, apresentaremos uma breve revisão sobre as propriedades magnéticas de nanopartículas, sobre a estrutura da ferrita quando *bulk*, bem como um resumo dos resultados encontrados na literatura sobre a síntese e as propriedades deste material na forma de nanopartículas.

No segundo capítulo descreveremos em detalhes o método de síntese de nossas amostras e faremos a caracterização estrutural das amostras de magnetita, ferrita de cobalto e níquel. No terceiro capítulo faremos uma comparação do comportamento observado a partir dos resultados magnéticos obtidos e de espectroscopia Mössbauer para as ferritas de cobalto e de níquel. No quarto capítulo discutiremos os resultados referentes à magnetita, separadamente das outras ferritas estudadas em virtude das características químicas especiais deste composto.

1.2 Propriedades Magnéticas de Nanopartículas

1.2.1. Superparamagnetismo

Amostras macroscópicas de materiais ferro- ou ferrimagnéticos (isto é, dotados de magnetização espontânea) tendem a se dividir em regiões uniformemente magnetizadas chamados domínios, resultando em uma menor energia magnetostática total. Nas regiões (paredes) entre domínios, os momentos magnéticos dos átomos têm sua energia aumentada, já que, por estarem desemparelhados, apresentam interações de troca desfavoráveis. Porém a fração de momentos magnéticos que se encontra nestas condições é pequena quando comparada com a quantidade de momentos localizados dentro dos domínios. A magnetização total de cada domínio aponta para uma direção distinta, assim a magnetização total é nula na ausência de um campo magnético aplicado.

Ao diminuirmos o tamanho da partícula, a fração de spins localizados nas paredes entre domínios aumenta. Abaixo de um determinado tamanho crítico (D_c), esta fração é tal que o aumento da energia de troca é maior que a diminuição da energia dipolar, fazendo com que a criação de domínios passe a não ser conveniente do ponto de vista energético, então a partícula se torna um domínio único. Consequentemente, para diâmetros abaixo de D_c as nanopartículas são monodomínios magnéticos (O’Handley, 2000).

O valor de D_c pode ser calculado levando-se em conta o valor da magnetização de saturação M_S , e da constante da energia de troca A , sendo dado pela seguinte equação:

$$D_c = \frac{2A^{1/2}}{M_S}. \quad (1.1)$$

Alguns valores experimentais do diâmetro crítico para nanopartículas esféricas são: de 40 a 60 nm para NiFe_2O_4 , de 50 nm para CoFe_2O_4 e valores menores que 100 nm para Fe_3O_4 (Vestal and Zhang, 2004).

Nestas partículas monodomínio, todos os momentos magnéticos atômicos estão alinhados em uma única direção espacial e quando somados, temos um único momento resultante por partícula de 10^3 a 10^4 magnétons de Bohr, como podemos ver na figura 1.1 abaixo, em contraposição com a representação de uma região multidomínio.

Figura 1.1 - Representação da orientação dos momentos magnéticos atômicos em regiões multidomínio e monodomínio.

Sob o efeito da agitação térmica, o momento resultante flutua e de acordo com o modelo de Néel-Brown, este é um processo termicamente ativado com um tempo de relaxação dado pela equação

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (1.2)$$

onde $k_B T$ é a energia térmica e E_a é a barreira de energia que separa diferentes configurações angulares do momento magnético da partícula. A constante τ_0 está associada à frequência de tentativas de vencer a barreira ($\tau_0 = 1/f_0$); seu valor varia entre 10^{-9} e 10^{-12} s, e depende fracamente da temperatura.

Se o tempo de relaxação médio τ do sistema é maior que o tempo característico de medida τ_m , o sistema se encontra no estado bloqueado, ou seja, cada partícula terá seu momento magnético total impedido de ser revertido durante a medida. Porém, se τ é menor do que o

tempo de medida ($\tau < \tau_m$), o momento magnético total de cada partícula estará oscilando muito rapidamente em direções aleatórias e a média temporal da magnetização do sistema durante a medida será nula. Este estado é muito parecido com o estado paramagnético, exceto pelo valor dos momentos envolvidos, da ordem de milhares de magnétons de Bohr e por isso é chamado de superparamagnético.

A temperatura em que ocorre a transição do estado superparamagnético para o estado bloqueado, chamada temperatura de bloqueio T_B , é definida como a temperatura onde o tempo de relaxação é igual ao de medida, $\tau(T_B) = \tau_m$, já que τ depende da temperatura (Morup and Tronc, 1994).

Para medidas de magnetização em campo constante (DC), τ_m é geralmente da ordem de 10^2 s, já para medidas em campo oscilante (AC) τ_m diminui para 10^{-1} - 10^{-5} s, enquanto para medidas de espectroscopia Mössbauer com ^{57}Fe , o tempo característico é dado pelo tempo de precessão de Larmor, que é de 10^{-8} s. Logo, a T_B obtida por espectroscopia Mössbauer deve ser da ordem de 6 vezes maior do que o valor esperado para T_B determinado a partir de medidas de magnetização DC. Esta será uma T_B média do sistema, visto que, em sistemas reais existe uma distribuição de tamanho e, portanto, uma distribuição de barreiras de energia de anisotropia.

1.2.2. Anisotropia Magnética

A anisotropia magnética pode ter origens distintas, intrínseca ou extrínseca, como a anisotropia magnetocristalina, de forma, de superfície e magnetoelástica.

Quando aplicamos um campo magnético no sistema de nanopartículas, pólos positivos e negativos são gerados nas extremidades das partículas. Se a partícula não for simétrica, por exemplo, um elipsóide, existirá certa direção em que os pólos norte e sul estarão mais afastados e, portanto com forças magnetostáticas mínimas, logo a magnetização terá numa direção preferencial ao longo do maior eixo da partícula, fazendo surgir assim uma anisotropia devido a sua forma (Schmid, 2004).

Outra contribuição para anisotropia advém da superfície. Para uma partícula esférica, a contribuição superficial K_S para a energia de anisotropia pode ser adicionada as contribuições do volume K_V , como anisotropia magnetocristalina e de forma, resultando uma expressão fenomenológica para a constante de anisotropia efetiva (Bodker et al., 1994) definida por:

$$K_{eff} = K_v + \frac{6}{d} K_s \quad (1.3)$$

O primeiro modelo para descrever o magnetismo de partículas finas monodomínio, levemente alongadas (em forma de elipsóides), logo com anisotropia uniaxial, foi proposto por Stoner e Wohlfarth em 1948. O modelo despreza as interações entre partículas e considera que a reversão do momento magnético ocorre com a rotação coerente de todos os momentos magnéticos atômicos. Quando aplicamos um campo magnético H em uma partícula com momento magnético permanente μ com direção aleatória, os momentos tendem a se orientar paralelamente ao campo devido ao torque $\tau = \mu \times H$. A energia magnética em função de α (ângulo entre a direção do campo magnético e o momento magnético da partícula) será (Cullity, 1972):

$$E(\alpha) = -\mu H \cos \alpha \quad (1.4)$$

Para uma partícula monodomínio com densidade de energia de anisotropia efetiva uniaxial K , a energia de anisotropia magnética efetiva será (Morup and Tronc, 1994):

$$E_{aniso} = K_{eff} V \sin^2 \theta \quad (1.5)$$

onde θ é o ângulo entre o momento magnético da partícula e seu eixo de fácil magnetização, V o volume da partícula e K_{eff} engloba todos os possíveis efeitos de anisotropia.

Assumindo o eixo de fácil magnetização como o eixo de referência, pode-se escrever a energia livre de cada esferóide por:

$$E = K_{eff} V \sin^2 \theta - \mu H \cos \alpha \quad (1.6)$$

A representação das direções do momento magnético, eixo de fácil magnetização e campo magnético aplicado, assim como os ângulos formados entre estes vetores, podem ser visto figura 1.2.

Figura 1.2- Representação das direções do momento magnético (μ), eixo de fácil magnetização (E_a) e campo magnético aplicado (H), assim como os ângulos formados entre μ e H (α) e entre E_a e μ (θ). Figura extraída e modificada de Knobel *et al.* (2008).

A expressão 1.5 define dois mínimos de energia, com o momento magnético respectivamente paralelo ou antiparalelo ao eixo de fácil magnetização, separados pela barreira de energia de anisotropia $K_{eff}V$, representada na figura 1.3. Quando se aplica um campo magnético (1.6), estes dois mínimos apresentam probabilidades diferentes de ocupação, já que o mínimo que tem sua direção paralela à direção do campo aplicado terá menor energia que a configuração antiparalela, facilitando, assim a reorientação dos momentos magnéticos das partículas nesta direção.

O sistema de partículas que poderia ter inicialmente uma magnetização total M igual a zero, na ausência de campo aplicado, terá uma M maior quanto mais elevado for a intensidade do campo. Quando todos os momentos magnéticos estão alinhados na direção do campo magnético aplicado, encontramos a magnetização em seu máximo valor, ou seja, atingimos a saturação do sistema dada por M_S .

Voltando ao modelo de Néel e correlacionando com a energia magnética do modelo de Stoner-Wolhfarth, considerando $H = 0$, a barreira de energia $E_a = KV$ separa os mínimos de energia localizados em 0° e 180° . Quanto menor a partícula, menor a barreira de energia de anisotropia a ser vencida, sendo necessária, assim, menor energia térmica para a inversão dos momentos magnéticos.

Figura 1.3 – Representação dos mínimos de energia de uma nanopartícula magnética, dependentes da orientação do seu momento magnético total, separados pela barreira de energia de anisotropia.

Considerando as medidas de magnetização em função do campo H quando a temperatura T é tal que a energia térmica é maior que E_a , estamos no estado superparamagnético que pode ser descrito pela equação do paramagnetismo clássico (Jiles, 1998):

$$M = M_S \coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu H} = M_S L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) \quad (1.7)$$

onde $L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x}$ é a função de Langevin e $M_S = N\mu$ onde N é o número de partículas por unidade de volume.

Quando T é menor que T_B , observaremos histerese nas medidas de magnetização em função do campo aplicado. De acordo com o modelo de Stoner-Wolhfarth, o campo coercivo H_c , terá uma dependência com T dada por:

$$H_C = H_{C0} \left(1 - \left(\frac{25k_B T}{KV} \right)^{1/2} \right) \quad (1.8)$$

Se estivermos no limite de altas temperaturas ou campos muito baixos, temos a aproximação de $\frac{\mu H}{k_B T} \ll 1$ e então a função de Langevin se escreve da seguinte forma:

$$L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) \approx \frac{\mu H}{3k_B T} \quad (1.9)$$

Neste limite, a Eq. (1.7) permite obter a susceptibilidade magnética dada pela lei de Curie:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N \langle \mu^2 \rangle}{3k_B T} = \frac{C}{T} . \quad (1.10)$$

1.2.3. Efeitos de Superfície

É bastante comum a observação da magnetização de uma amostra de nanopartículas ser sensivelmente inferior à do mesmo material em dimensões macroscópicas, mesmo quando submetidas a campos magnéticos elevados. Para explicar este, e os demais comportamentos distintos ao esperado para materiais superparamagnéticos, foram propostos modelos em que as propriedades magnéticas de nanopartículas dependem não só de uma região magneticamente ordenada localizada em seu interior, como também de uma região superficial onde os spins estão aleatoriamente orientados (Kodama et al., 1996).

Kodama *et al* propuseram um modelo que levava em conta a desordem superficial de nanopartículas, incorporando vacâncias, ligações rompidas e uma anisotropia com intensidade e direção definida sítio a sítio. Esses efeitos se tornam mais importantes se diminuirmos as dimensões das partículas, pois assim fazemos com que a relação área/volume aumente significativamente e os momentos magnéticos atômicos localizados na camada superficial da partícula, antes irrelevantes na escala macroscópica, tenham igual ou maior importância quanto o “caroço” magneticamente ordenado (Kodama and Berkowitz, 1999). Uma representação dos spins desalinhados localizados na superfície pode ser vista na figura 1.4.

De fato, quando estamos na fronteira das partículas, vemos uma quebra de simetria da rede cristalina. Esta quebra junto a possíveis defeitos na rede podem levar a uma alta anisotropia

magnetocristalina, em geral uniaxial, definida para cada sítio atômico, ou seja, cada spin da superfície possui uma vizinhança diferente, gerando assim uma energia de anisotropia magnética com muitas configurações. Outra consequência é uma distribuição alargada dos valores de barreira de energia de anisotropia.

Tal configuração de energia leva a formação de uma estrutura magnética do tipo vidro de spin ou *cluster-glass-like*, onde os momentos da região superficial formam pequenos aglomerados com algum tipo de ordem interna, mas apresentando comportamentos independentes, ou com pouca interação, entre os aglomerados. De acordo com Kodama, a temperatura de congelamento necessária para mudanças maiores na configuração da região superficial é da ordem de 20 K (formação e início do processo de aglomerados de momentos interagentes na superfície), enquanto mudança menores na configuração interna dos clusters é da ordem de 50 mK (Kodama, 1999).

Figura 1.4- Representação dos momentos magnéticos alinhados de maneira antiferromagnética na núcleo de uma partícula, diferindo da configuração vista na superfície com momentos orientados de maneira aleatória. Figura extraída de (Kodama et al., 1996).

Como consequência do ordenamento não colinear dos spins (*canting*) da superfície, as propriedades observadas para nanopartículas mudam significativamente quando comparadas aos materiais massivos (Berkowitz et al., 1999), tais como: altos valores de campo de irreversibilidade, a não saturação da magnetização mesmo em campos maiores do que 20 T, e o comportamento anômalo da coercividade em função da temperatura. Este *canting* pode ser facilmente evidenciado por espectroscopia Mössbauer em função da temperatura e de campo aplicado, onde é distinguido do paramagnetismo pela presença de um espectro Mössbauer magneticamente desdobrado que tem polarização incompleta (mais detalhes nos Capítulos 3 e 4).

1.3. Ferritas

1.3.1. Estrutura Cristalina

A numerosa classe de materiais que possui a estrutura do mineral Espinélio, MgAl_2O_4 , tem sua estrutura formada pelo empacotamento de ânions bivalentes em um arranjo cúbico de face centrada. Quando este ânion é o oxigênio (O^{2-}), temos a importante classe dos óxidos espinélios, devido ao nome do material; se, além disso, o cátion trivalente for o ferro (Fe^{3+}) o material é comumente conhecido como ferrita.

As ferritas são representadas pela fórmula química $\text{Me}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$ ou $\text{MeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, onde Me é um metal de transição, geralmente do grupo do ferro (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}). Os íons metálicos ocupam dois interstícios formados pelos íons de oxigênio, um denominado sítio A, que tem simetria tetraédrica e um segundo, sítio B, onde os oxigênios ocupam os vértices de um octaedro. Uma célula unitária possui 8 fórmulas químicas, possuindo então 64 sítios tetraédricos e 32 octaédricos parcialmente ocupados por cátions metálicos, 1/8 dos sítios A e 1/2 dos sítios B (Smit and Wijn, 1959). A representação de uma célula unitária da estrutura do espinélio pode ser vista na figura 1.5.

Uma representação mais detalhada pode ser feita através da fórmula cristalográfica $(\text{Me}_{\delta}^{\text{II}}\text{Fe}_{1-\delta}^{\text{III}})[\text{Me}_{1-\delta}^{\text{II}}\text{Fe}_{1+\delta}^{\text{III}}]\text{O}_4$, onde () representam o sítio A, [] o sítio B e δ é parâmetro de inversão.

Figura 1.5 – Representação dos íons metálicos nos sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B) da estrutura do espinélio AB_2O_4 . Figura extraída de McCurrie (1994).

Se $\delta = 1$, temos uma ferrita do tipo normal, onde todos os 8 íons metálicos bivalentes de uma fórmula ocupam o sítio A e os 16 íons de ferro trivalente, ocupam o sítio B, como é o caso da ferrita de zinco, $ZnFe_2O_4$. Em outro caso extremo, temos $\delta = 0$, em que 8 íons metálicos bivalentes ocupam o sítio B e dos 16 íons de ferro trivalente, 8 ocupam o sítio A, 8 o sítio B, este é o caso que denominamos como ferrita inversa, como exemplo temos Fe_3O_4 e $NiFe_2O_4$.

Porém estes dois casos ideais são difíceis de ocorrer, sendo mais comum acontecer uma redistribuição catiônica. Neste caso temos uma ferrita mista com $0 < \delta < 1$ e como exemplo podemos citar a ferrita de manganês com parâmetro de inversão de 0,8, ou seja, 80 % de Mn^{2+} ocupam o sítio A e 20% no sítio B, logo com a fórmula cristalográfica:

$$(Mn_{0,8}Fe_{0,2})[Mn_{0,2}Fe_{1,8}]O_4.$$

Este parâmetro também nos ajuda a elucidar o porquê de certos cátions, tanto bivalentes quanto trivalentes, tendem a ser incorporados em um ou outro sítio da rede cristalina. Uma vez que δ muda para diferentes Me, podemos relacionar o tamanho do cátion em questão com o tamanho do interstício em que ele foi incorporado. Outros fatores como a configuração eletrônica e a energia eletrostática, devem ser levados em conta para entender a distribuição catiônica, porém nos fixaremos apenas na contribuição do raio do íon.

Como o sítio tetraédrico é coordenado por apenas quatro oxigênios, enquanto o octaédrico é coordenado por seis, nós esperamos que íons menores preferissem ocupar o primeiro, já que ele é ligeiramente menor. Neste contexto, vemos que ferritas inversas são favorecidas, pois, íons trivalentes são geralmente menores que os bivalentes, além disso, sabermos que a rede do oxigênio pode mudar se expandindo e contraindo para se adaptar a cada tipo de íon. Estudos estruturais de ferritas mostram que a substituição do cátion é acompanhada de uma mudança dos parâmetros de rede e uma mudança na estrutura cristalina como um todo. Na tabela 1.1, vemos alguns exemplos de valores para os raios médios dos sítios A e B, chamados de r_{tetr} e r_{oct} , respectivamente. A tabela 1.1 também, apresenta os valores de dois íons do metal referente a cada ferrita, os bivalentes r_{bi} e os trivalentes r_{tri} , todos em angstroms (10^{-10} m) (Smit and Wijn, 1959).

Ferrita	r_{tetr}	r_{oct}	r_{bi}	r_{tri}
Fe_3O_4	0,55	0,75	0,80	0,67
CoFe_2O_4	0,54	0,69	0,78	0,65
MnFe_2O_4	0,61	0,69	0,83	0,67
NiFe_2O_4	0,54	0,69	0,74	-

Tabela 1.1- Valores dos raios médios dos sítios A e B (r_{tetr} e r_{oct} , respectivamente), para diferentes ferritas, além dos raios médios dos íons bivalente e trivalente (r_{bi} e r_{tri}) das respectivas ferritas.

O parâmetro δ é claramente relacionado ao método de síntese do material, uma vez que pode influenciar sua cristalinidade e distorcer a rede fazendo com que o tamanho dos sítios mude. De fato, δ pode ser reduzido em 1/3 do seu valor original quando o material é aquecido a altas temperaturas.

Também é muito comum que as ferritas não sejam estequiométricas com a proporção esperada de 2:1 entre os íons de ferro e do metal bivalente em questão nem sempre é adquirida, ou seja, existe uma deficiência na incorporação do Me^{2+} . Neste caso, se a proporção for maior que a estequiométrica, os íons de ferro estarão presentes nas duas formas, tanto trivalente quanto bivalente, o que resulta na mistura de Fe_3O_4 e MeFe_2O_4 , e as propriedades físicas podem mudar significativamente.

No caso em que Me é um átomo de ferro, temos uma ferrita de ferro, ou melhor, magnetita, Fe_3O_4 , mineral responsável pelo magnetismo encontrado na maioria das rochas e

extensamente estudado dentre os materiais magnéticos. Outro óxido de ferro é a maghemita (γ - Fe_2O_3) que também pertence ao grupo dos materiais com a estrutura do espinélio, sendo estruturalmente diferenciada da Fe_3O_4 somente pela ausência de íons bivalentes, tendo, portanto, ambos os sítios ocupados por Fe^{3+} e é representada por $(\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}^{3+}_{5/3}\square_{1/3}]\text{O}_4$, onde $\square$ são vacâncias geralmente situadas no sítio B. A distinção destas duas fases é muito difícil quando se utiliza a técnica de difração de raios-X, visto que apresentarão reflexões nos mesmos valores de ângulos, já que possuem parâmetros de rede muito próximos (mais detalhes no capítulo 2) (Smit and Wijn, 1959).

1.3.2. Propriedades Magnéticas

Na estrutura do espinélio, cátions situados nos sítios A ou B têm como primeiros vizinhos (desconsiderando-se os oxigênios) cátions em sítios B ou A, respectivamente. Assim, podemos subdividir o conjunto de íons de transição em duas sub-redes interpenetrantes. A energia de interação de troca entre dois átomos na mesma sub-rede ou entre as sub-redes é descrita pelo hamiltoniano de Heisenberg (O’Handley, 2000):

$$E_{troca} = -2J_{ij} \sum_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (1.12)$$

onde J_{ij} é a constante de interação de troca entre os spins situados nas posições i e j da rede cristalina. No caso dos metais de transição da família do ferro, os elétrons responsáveis pelo spin total S serão aqueles dos orbitais $3d$.

A interação de troca nas ferritas só é possível pelo fato de os primeiros vizinhos dos cátions de metal de transição serem ânions bivalentes de oxigênio, que faz a intermediação da interação entre os cátions. Isso acontece porque as funções de onda dos orbitais p do oxigênio se sobrepõem às funções de onda dos orbitais $3d$ dos cátions, como mostrado na figura 1.6. Os dois elétrons da última camada do oxigênio estão desemparelhados, polarizando assim os cátions adjacentes de Fe^{3+} que se acoplarão antiparalelamente. Este é a chamada interação de super-troca e ocorre devido à simetria dos orbitais envolvidos e este comportamento também é observado para interações entre íons Me^{2+} .

Figura 1.6 – Esquema dos orbitais p e d envolvidos na interação de super-troca. Figura retirada de O’Handley (2000).

Quando os três íons são colineares, ou seja, formando um ângulo de 180° este tipo de interação é bastante forte, principalmente quando comparada a configuração em que os íons formam ângulos de aproximadamente 90° . Na estrutura do espinélio o ângulo entre um átomo da sub-rede A ou B e o átomo de oxigênio no vértice é de 125° , favorecendo um forte acoplamento antiparalelo ($J_{AB} < 0$). Dois átomos da sub-rede B formam um ângulo reto B-O-B, enquanto que na rede A, a interação A-O-A é muito pequena. Valores representativos da constante de troca J para cada um destes casos são dados na tabela 1.2, juntamente com o respectivo ângulo da ligação química.

J	$J(K)$	Ângulo da ligação Fe-O-Fe
J_{AB}	-28	127°
J_{AA}	-18	-
J_{BB}	+3	92°

Tabela 1.2 - Constantes de interação de troca entre as redes da estrutura do espinélio, juntamente com o ângulo de ligação, retirado de Cornell (1996).

Concluindo, uma configuração mais econômica do ponto de vista energético é aquela em que todos os momentos magnéticos atômicos da sub-rede A estão alinhados paralelamente entre

si e antiparalelamente com todos os momentos magnéticos da sub-rede B, e o arranjo de spins pode ser descrito por $(\text{Fe}^{3+} \downarrow)[\text{Fe}^{3+} \uparrow \text{Fe}^{2+} \uparrow]\text{O}_4$.

A magnetização de cada sub-rede é calculada a partir do número de elétrons desemparelhados na camada incompleta dos cátions, assim os momentos magnéticos μ de cada sub-rede serão diferentes; além disso, a população de ambas é diferente, logo, a magnetização total das duas sub-redes não será compensada, resultando um ordenamento ferrimagnético.

As propriedades magnéticas mudam bruscamente nas ferritas substituídas, ou seja, quando todo, ou parte, de Fe^{2+} é substituída por outro metal de transição. Isso ocorre pelo fato de ambas sub-redes A e B possuírem íons de Fe^{3+} , com momento magnético de $5 \mu_B$ e em mesma quantidade, porém com sentidos opostos, fazendo com que estes momentos se compensem. Dessa forma, o valor do momento magnético total da rede será dado pelo valor do momento magnético do cátion bivalente Me^{2+} . Na tabela 1.3 apresentamos os valores do momento magnético total por molécula e a magnetização de saturação M_S para diferentes tipos de ferrita. Devido ao forte acoplamento antiferromagnético entre as sub-redes A e B, M_S se refere ao alinhamento completo do momento resultante (ferrimagnético) e não ao alinhamento paralelo de todos os momentos das sub-redes da ferrita (O’Handley, 2000).

Ferrita	Íons tetraédrico	Íons Octaédrico	μ / molécula MeFe_2O_4 (μ_B)		$M_S(\text{emu/g})$ 0 K
			0 K	Experimental	
Fe_3O_4	Fe^{3+}	$\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$	4	4,1	98
CoFe_2O_4	Fe^{3+}	$\text{Co}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$	3	3,7	90
MnFe_2O_4	$\text{Fe}_{0,2}^{3+} + \text{Mn}_{0,8}^{2+}$	$\text{Mn}_{0,2}^{2+} + \text{Fe}_{1,8}^{3+}$	5	4,6	112
NiFe_2O_4	Fe^{3+}	$\text{Ni}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$	2	2,3	56
CuFe_2O_4	Fe^{3+}	$\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$	1	1,3	30

Tabela 1.3 – Ocupação dos cátions metálicos nos sítios tetraédricos e octaédricos para diferentes ferritas, assim como os valores do momento magnético por molécula e os respectivos valores de magnetização de saturação. Valores obtidos Smit and Wijn (1959).

No caso das ferritas *bulk*, a anisotropia magnetocristalina é cúbica, devido a rede cristalina ter simetria cúbica. Como vemos na tabela 1.4, a densidade volumétrica de energia de anisotropia K_1 muda de até duas ordens de grandeza com a mudança do íon divalente.

Composição	K_1 (erg/cm ³) (300 K)
Fe ₃ O ₄	$-0,9 \times 10^5$
CoFe ₂ O ₄	$+2,6 \times 10^6$
NiFe ₂ O ₄	$-0,7 \times 10^5$

Tabela 1.4 – Valores de primeira ordem da densidade volumétrica de energia de anisotropia (K_1) para diferentes ferritas (O’Handley, 2000).

Quando K_1 é negativo significa que a direção de fácil magnetização é um plano, como no caso da magnetita [111] e não um dos eixos cristalográficos como é caso da ferrita de cobalto (O’Handley, 2000).

1.4. Síntese de Nanopartículas e Escolha do Método de Preparação

Diferentes aplicações, tanto físicas quanto biomédicas requerem partículas com determinadas propriedades químicas e físicas. Estas propriedades, principalmente as magnéticas, dependem fortemente de características morfológicas e estruturais das partículas, que por sua vez serão determinadas pela síntese e história térmica da amostra (Seip et al., 1998; Zhang et al., 1998). Portanto, para estudar e determinar as propriedades ou aplicações de um tipo específico de nanopartículas é fundamental a escolha de um método de síntese que nos permita controlar as características morfológicas das partículas.

Para o nosso estudo, onde nos concentraremos nos efeitos da incorporação de diferentes íons à estrutura de nanopartículas de ferrita, o método de síntese escolhido deverá nos permitir um bom controle sobre o diâmetro médio da partícula, uma vez que as propriedades estudadas variam significativamente com o seu tamanho. O método deve nos fornecer também um sistema de partículas com uma distribuição estreita de diâmetros, ou seja, monodisperso, com $5\% < \sigma < 10\%$ onde σ é dispersão de diâmetro (Hyeon, 2003). Tal controle se faz necessário, pois ao

investigarmos as propriedades magnéticas é necessário saber quais dos diferentes grupos de partículas, com diferentes diâmetros, pertencentes à amostra polidispersa, estariam dominando o comportamento magnético total da amostra. Por exemplo, em medidas de magnetização, uma pequena porcentagem de 10% de partículas maiores (com 2 a 3 vezes o diâmetro médio das partículas) domina o comportamento magnético, enquanto que em medidas de ressonâncias apenas o comportamento das menores seria visto nos espectros. Além disso, a escolha do método também determinará composição, a homogeneidade estequiométrica e a distribuição do íon Me^{2+} nos interstícios tetraédricos e octaédricos. Também fundamentais são as propriedades estruturais como a cristalinidade (presença ou não de defeitos na rede), bem como a concentração de defeitos na superfície que poderia levar a uma região magneticamente desordenada.

A produção de nanopartículas pode-se dividir em duas rotas principais, as físicas e as químicas. Os métodos físicos como mecanossíntese, *gas-condensation*, *aerosol reduction*, não permitem um ajuste fino das propriedades morfológicas. Por exemplo, tais métodos não são os mais adequados quando visamos as aplicações biomédicas das nanopartículas. Já os métodos químicos, tais como, co-precipitação hidrotérmica, micelas e micelas reversas, decomposição térmica de precursores metálicos em solvente de alta temperatura, entre outros, resultam em amostras de melhor qualidade quando comparadas aos métodos físicos. No entanto, certos métodos químicos não resultam em nanopartículas com as características esperadas, pois, além de não serem monodispersas, não são homogêneas na cristalinidade e estequiometria.

Geralmente, a produção de óxidos de ferro utilizando os métodos de síntese em meios líquidos é feita em atmosfera inerte (nitrogênio ou argônio) para que o material resultante não seja oxidado. Muitas vezes, o recobrimento das partículas durante a síntese é desejado, permitindo sua funcionalização e evitando a oxidação pós-síntese e aglomeração. Além disso, uma vigorosa agitação durante a reação se faz necessária a fim de se evitar gradientes de temperatura e de concentração de reagentes. Faremos um breve relato de dois dos métodos químicos citados, pois resultam em amostras que mais se aproximam das ideais, além de serem os métodos químicos mais amplamente utilizados.

O primeiro é a coprecipitação hidrotérmica, este método vem sendo muito utilizado na última década na produção de óxidos de ferro (Daou et al., 2006) e diferentes ferritas como as de cobalto (Zhao et al., 2007), de níquel (Chkoundali et al., 2004), etc. Geralmente se faz uma reação, bem conhecida, em meio aquoso de sais de ferro ou do metal referente à ferrita desejada

(FeCl₂, FeCl₃, MeCl₂, etc.) com uma base (NaOH, NH₄OH, etc.), na maioria das vezes adicionados já na proporção estequiométrica Fe:Me de 2:1, para que amostra final também seja estequiométrica e não seja uma mistura de fases (Zhao et al., 2007).

Parâmetros como qualidade e proporção molar da base utilizada podem ser variados para que se possa controlar a morfologia das partículas, sendo assim é possível variar o tamanho do grão, passando da escala micrométrica para a nanométrica, além de se obter distribuições de diâmetro cada vez mais estreitas (Bucko and Haberkow, 2007). Outros fatores como tempo e temperatura de reação, controle do pH e posterior tratamento térmico, influenciam nas características morfológicas e magnéticas (Kim et al., 2001) do sistema. Muitas são as vantagens deste método quando comparados com outros de via úmida, como simplicidade e facilidade de reprodução e produção em larga escala. Para aplicações biológicas tem-se a vantagem de produzir nanopartículas que podem ser dispersas em água, possíveis de se tornarem biocompatíveis. Por outro lado, existe uma limitação na temperatura de reação, por ocorrer em meio aquoso, produzindo ainda amostras de baixa cristalinidade, com, por exemplo, superfícies desordenadas, bem como uma alta dispersão de tamanhos.

Um segundo método utilizado na produção de nanopartículas de magnetita é o descrito por (Sun and Zeng, 2002) no qual ocorre a decomposição de um precursor de ferro em uma solução de fase orgânica em alta temperatura na presença de agentes estabilizantes. Este método vem se disseminando na literatura por produzir amostras com distribuição de tamanhos de grão menor que 10%, ou seja, amostras consideradas monodispersas. Além disso, os solventes orgânicos que podem ser utilizados neste tipo de síntese possuem alta temperatura de ebulição (de 265 °C a aproximadamente 300 °C). Como a solução de síntese permanece em condições de refluxo (alta temperatura e homogeneidade térmica) por um longo tempo, entre 30 minutos e 2 horas, além de os grãos passarem pelo processo de nucleação e crescimento, sofrem um intenso processo de cristalização. Este se mostrou um método bastante versátil, pois permite alterações na rota de síntese variando a relação da concentração molar entre estabilizantes e precursores que resultam em um estrito controle do tamanho médio de grão e uma excelente prevenção de aglomerados e oxidação pós-síntese (Vargas and Zysler, 2005). Em geral, tal procedimento parte do precursor organo-metálico Fe(acac)₃ na presença um álcool de cadeia longa (1,2-octanodiol, 1,2-dodecanodiol ou 1,2-hexaoctanodiol) e dos surfactantes e estabilizantes oleilamina e ácido oléico, todos dissolvidos no solvente orgânico que dará a temperatura de síntese (refluxo), como o difenil éter (265 °C) ou o benzil éter (295 °C). Apesar de ser

amplamente utilizado na literatura, os mecanismos envolvidos na produção de nanopartículas de ferrita por este método ainda não são claros, diferente do método de co-precipitação. De acordo com Sun et al (Sun et al., 2004), primeiramente ocorre o processo de redução parcial do Fe^{3+} para Fe^{2+} (foi observado a formação de FeO em tempos curtos de reação, entre 2 e 5 minutos), onde está envolvido o álcool de longa cadeia, para depois ocorrer a decomposição do precursor metálico $\text{Fe}(\text{acac})_3$.

Posteriormente, este método foi estendido (Sun et al., 2004) para a obtenção de outras ferritas MeFe_2O_4 (Me = Co, Mn), pela simples adição estequiométrica do $\text{Me}(\text{acac})_2$ à solução orgânica, produzindo também amostras de alta qualidade com as mesmas características de baixa dispersão. Neste mesmo trabalho, também foi descrita a obtenção de partículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ por oxidação de Fe_3O_4 , bem como a possibilidade de aquecê-las a 500 °C em atmosfera de argônio para obtenção de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Devido às inúmeras vantagens advindas deste método, optamos por ele para a produção das amostras investigadas no presente trabalho.

1.5. Nanopartículas de Ferritas (breve resumo bibliográfico)

A dependência das propriedades magnéticas com a síntese e história térmica das amostras fomenta a presença de uma série de resultados não-coincidentes, às vezes contraditórios, para nanopartículas de um mesmo sistema. Neste contexto faremos um breve resumo de alguns resultados descritos na literatura para ferritas nanoparticuladas, produzidas, em geral, pelos dois métodos descritos acima.

1.5.1. Óxidos de Ferro

Vargas *et al* (Vargas et al., 2007) sintetizaram nanopartículas de óxido de ferro, pelo método de decomposição do $\text{Fe}(\text{acac})_3$ em altas temperaturas, utilizando $r = 40:1$ ($d \sim 4$ nm). Em seguida, esta amostra recebeu um tratamento térmico de duas temperaturas diferentes a 573 K e a 823 K. As três amostras produzidas são facetadas e não há uma superfície amorfa aparente, demonstrando alta cristalinidade. O tratamento térmico a 573 K induz um crescimento

das partículas de 4,8 para 6 nm e possivelmente uma diminuição de defeitos internos, porém sem maiores mudanças na estrutura da magnetita, observada por difração de raios-x. Após o tratamento térmico a 873 K, acima da temperatura de decomposição do recobrimento orgânico, a amostra apresentou uma distribuição de tamanhos bimodal, um conjunto de partículas manteve o tamanho de $\langle D \rangle = 6$ nm e um outro teve um crescimento induzido onde $\langle D \rangle$ saltou para 17 nm. Medidas MxT para as duas primeiras amostras mostram o típico comportamento de partículas monodomínio indicando um processo de bloqueio dos momentos superparamagnéticos. Os valores de $T_B = 25$ K e $K_{\text{eff}} = 5 \times 10^5$ erg/cm³ são similares para ambas as amostras. Este comportamento desaparece na terceira amostra que permanece no estado bloqueado (irreversível) mesmo à temperatura ambiente e possui uma T_B estimada em um valor alto de 640 K devido ao comportamento dominado pelas partículas maiores. Medidas de MxH também mostram que as duas primeiras amostras apresentam o mesmo comportamento, com H_C inferior a 2,5 kOe e um $K = 6 \times 10^4$ erg/cm³, estimado pelo modelo de Stoner-Wolfarth. Contudo estas amostras apresentam valores diferentes para a magnetização em altos campos, 12 emu/g em 10 kOe para a amostra de 6 nm e aproximadamente 3 emu/g em 50 kOe para 4 nm, esta última estando muito longe da saturação neste valor de campo. Vale ressaltar que mesmo o valor da amostra de 6 nm é muito inferior ao esperado para o material *bulk*. Já para a amostra bimodal, observamos alta coercividade como resultado do predomínio das partículas maiores na faixa de baixos campos e um campo de irreversibilidade maior que 10 kOe, com uma magnetização neste campo de apenas 20 emu/g.

Duas amostras produzidas pelo mesmo método químico descrito acima, porém sem o tratamento térmico, foram estudadas por Lee *et al* (Lee et al., 2005). As amostras com $\langle D \rangle = 4$ e 6 nm, respectivamente, apresentaram pequena distribuição de diâmetros, forma esférica e pouca aglomeração vistas por HRTEM (microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução). As estruturas foram confirmadas como a da ferrita por difração de raios-x, porém não foi possível a distinção entre as fases $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e Fe_3O_4 . Ambos os sistemas apresentaram um comportamento superparamagnético em temperatura ambiente, como mostram os espectros Mössbauer, com a presença de dubletos sem ordem magnética. Em espectros coletados a 4,2 K mostram ordem magnética, característica do estado bloqueado, sendo ajustados com dois sextetos magnéticos com valores de campo hiperfino B_{hf} de 51,7 e 48,3 T e deslocamento isomérico IS de 0,33 e 0,73 mm/s, respectivamente, para a amostra com $\langle D \rangle = 4$ nm e B_{hfp} de 51,6 e 48,9 T e IS de 0,33 e 0,62 mm/s, respectivamente, para a amostra com $\langle D \rangle = 6$ nm. Os

valores elevados de IS para um dos sítios mostram a presença de Fe^{2+} na amostra, confirmando a fase como magnetita. Ciclos de histerese, obtidos a temperatura ambiente e com campo magnético aplicado de 10 kOe, confirmam o comportamento superparamagnético. Além disso, os valores de M_S foram praticamente os mesmos para as duas amostras, aproximadamente 59,5 emu/g, muito maior que os obtidos por Vargas *et al* (Vargas *et al.*, 2007).

Yang *et al* (Yang *et al.*, 2004), estudaram nanopartículas de magnetita estequiométrica e com deficiência de cátions de Fe, $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$, com diferentes valores de δ , além de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ produzidas através do método químico de co-precipitação hidrotérmica seguido de diferentes tratamentos térmicos. Foi observada por difração de raios-x a mudança na estrutura da rede cristalina com a diminuição do parâmetro de rede com o aumento de δ , os valores de $\langle D \rangle$ também foram estimados por esta técnica em 150-200 nm. Medidas de difração de elétrons são similares tanto em 10 K quanto em temperatura ambiente e não indicam um ordenamento de carga abaixo de 128 K previsto pela transição de Verwey. Medidas de magnetização em função da temperatura mostram que a temperatura de transição passando de 125 K para 100 K com o aumento da deficiência de Fe^{2+} no sítio B. Espectros Mössbauer coletados a temperatura ambiente para a magnetita foram ajustados com dois sextetos magnéticos, um para o Fe^{3+} no sítio A e um para o $\text{Fe}^{2,5+}$ no sítio B. A partir da relação de área destes dois espectros foi possível determinar a estequiometria das amostras. Os valores de B_{hyp} para o sítio A estão em torno de 49,2 T, com IS em torno de 0,30 mm/s, enquanto que para o sítio B os respectivos valores são aproximadamente 46,0 T e 0,66 mm/s.

Daou *et al* (Daou *et al.*, 2006) estudaram partículas produzidas por co-precipitação hidrotérmica seguida (39 nm) ou não (12 nm) de tratamento térmico. Para as partículas com $\langle D \rangle = 12$ nm a difração de raios-x mostra que a amostra possui a estrutura cúbica do espinélio, porém com uma possível mistura entre $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e Fe_3O_4 , já que o valor do parâmetro de rede encontrado está entre os valores esperados para estas duas fases, com uma oxidação de 65 % do Fe^{2+} em Fe^{3+} . Após o tratamento térmico, na amostra com $\langle D \rangle = 39$ nm, a fase foi confirmada como a da magnetita praticamente estequiométrica. Espectros Mössbauer da amostra tratada, coletados a 300 K foram ajustados com apenas dois sextetos, um para cada sub-rede, mostrando que o sistema se encontra acima da temperatura de transição de Verwey (T_V). Já o espectro obtido a 77 K foi ajustado com cinco sextetos magnéticos referentes ao Fe^{3+} no sítio A e Fe^{3+} , $\text{Fe}^{2,5+}$ e Fe^{2+} no sítio B. A relação de área entre os sítios A e B é de 0,81, e como este parâmetro é sensível a estequiometria da amostra, este indica uma pequena deficiência de cátions de Fe na

rede, resultando em $\text{Fe}_{2,94}\text{O}_4$. Os valores de IS podem indicar o estado de valência do Fe em cada sítio (Fe^{3+} tetra, Fe^{3+} octa e Fe^{2+} octa com 0.25, 0.40, e 1.00 mm/s a 300 K, 0.40, 0.54, e 1.15 mm/s a 77 K). As medidas de MxT da amostra de 12 nm mostram uma T_B em aproximadamente 100 K, mas com uma temperatura de irreversibilidade (T_{ir}) maior que 300 K, indicando uma grande dispersão de diâmetros. Além disso, esta medida mostrou a ausência de T_v para a amostra de 12 nm e a confirma para a amostra tratada praticamente estequiométrica, com uma temperatura de T_v em torno de 100 K. Esta transição aparece como uma queda sutil da magnetização na curva FC e como um “cotovelo” na curva ZFC. Os autores colocam como responsáveis pela redução de T_v o desvio da estequiometria esperada para a magnetita no caso desta amostra, enquanto a ausência na amostra de 12 nm se deve ao alto grau de oxidação de Fe^{2+} . Com relação às curvas MxH, foram obtidos valores de $M_S = 59,8$ e $82,5$ emu/g para as partículas com 12 e 39 nm, respectivamente.

Nanopartículas de magnetita com $\langle D \rangle = 1,3 - 6$ nm, com baixa dispersão de diâmetros ($\sigma = 0,2$) e recobertas ou não por um surfactante foram produzidas por coprecipitação hidrotérmica em diferentes condições de síntese, segundo Kim *et al* (Kim et al., 2001). Medidas MxT feitas para as amostras de 6 nm, com e sem recobrimento, mostram comportamento esperado para partículas superparamagnéticas com um processo de desbloqueio termicamente ativado, acima do bloqueio. Tanto T_B quanto T_{irr} são maiores para a amostra com partículas sem recobrimento, pois, além de possuir uma maior interação, a amostra apresenta aglomerados que podem ser visto em imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Em geral a magnetização total desta amostra também é maior que a amostra com partículas recobertas, indicando que o recobrimento induz um alinhamento não colinear dos spins localizados na superfície. Medidas MxH obtidas de 5 a 300 K para a amostra de 6 nm e sem recobrimento, confirmam o comportamento superparamagnético acima de T_B , com H_c quase imensuráveis. Já abaixo de T_B as curvas apresentam coercividade. A partir do ajuste desta curva obtida a temperatura ambiente com a função Langevin, onde M_S é de 42,1 emu/g, foi estimado o diâmetro magnético em 5,6 nm, menor que o $\langle D \rangle$ obtido por TEM e XRD, confirmando a presença de uma região magneticamente desordenada. O momento médio por partícula $\mu = 7011 \mu_B$ também foi obtido deste ajuste.

1.5.2. Ferritas de Cobalto

Ferritas de CoFe_2O_4 possuem $T_C = 540$ K e uma histerese maior que as demais ferritas. Segundo Rajendran *et al* (Rajendran et al., 2001), nanopartículas deste material foram feitas pelo método de co-precipitação hidrotérmica, utilizando na reação, que ocorre em temperatura ambiente, durante 30 minutos, cloretos de Fe e Co na proporção estequiométrica. Variando as concentrações molares dos cloretos foram produzidas duas amostras com $\langle D \rangle = 6$ e 20 nm, respectivamente. Ambas as amostras produzidas em temperatura ambiente, sofreram um tratamento térmico em diferentes temperaturas (desde 400 a 973 K). Segundo medidas de XRD, quanto maior a temperatura do tratamento térmico, maior o $\langle D \rangle$ da amostra e mais cristalina ela se torna, diminuindo também a região de superfície magneticamente desordenada. Medidas de $M \times H$ na amostra de 6 nm, a temperatura ambiente, mostram que a 12 T a amostra não está saturada e apresenta magnetização de 9 emu/g. Além disso a curva é completamente reversível, assim como esperado para materiais superparamagnéticos. A mesma medida feita na amostra de 20 nm, também mostra a não saturação e a ausência de H_C , porém a magnetização de 50 emu/g é muito maior. A amostra de inicialmente 6 nm e posteriormente tratada termicamente a aproximadamente 1000 K, apresenta um $\langle D \rangle$ maior que 200 nm, em medida $M \times H$ a temperatura ambiente, apresentou a 12 T uma magnetização de 73 emu/g, muito próxima do valor esperado para o material *bulk*, além disso a amostra apresenta uma coercividade de 0,58 T. Medidas feitas a 20 K, na amostra de 6 nm apresentam uma curva aberta até aproximadamente 3 T, com $H_C = 0,91$ T e $M_S = 14,7$ emu/g, muito baixa quando comparada ao valor esperado para o *bulk*. Os baixos valores de M_S observados podem ser atribuídos a distorções estruturais na superfície das partículas que reduzem o momento magnético da rede. A partir dos valores de M_S obtidos até 40 K, ou seja, bem abaixo de T_B , o valor de K_{eff} foi estimado em $1,4 \times 10^6$ erg/cm³, maior que o geralmente obtido para a constante de anisotropia cúbica. Espectros Mössbauer foram obtidos em diferentes temperaturas para a amostra de 6 nm. O espectro obtido à temperatura ambiente é composto de apenas um dubleto com $IS = 0,35$ mm/s e um desdobramento quadrupolar, $QS = 0,76$ mm/s, indicando comportamento superparamagnético. Resfriando a amostra à temperatura de 150 K, o espectro apresenta um sexteto magnético largo, com um B_{hf} de 46,4 T e um QS de 0,10 mm/s. Este comportamento é típico do processo de relaxação, onde o tempo de medida Mössbauer, dado pelo tempo de precessão de Larmor (10^{-8} s), é ainda maior que o tempo de relaxação de algumas partículas menores. A relaxação dos

momentos magnéticos se torna muito mais lenta quando a temperatura é 40 K, fazendo com que assim os momentos magnéticos estejam bloqueados na direção preferencial e assim percebam um B_{hyp} diferente de zero. Neste caso, um sexteto magneticamente desdobrado bem definido aparece no espectro, com valor de $IS = 0,55$ mm/s, $QS = 0,02$ mm/s e $B_{hyp} = 49,8$ T.

Maaz *et al* (Maaz et al., 2007), também produziram nanopartículas de ferrita de cobalto pelo método de coprecipitação, porém diferentes valores de $\langle D \rangle = 15, 17,5$ e 21 nm foram obtidos através da variação da taxa com que NaOH era misturado à solução que dos cloretos de ferro e cobalto, desta maneira pode-se favorecer ora a nucleação de novas partículas (amostra com partículas menores), ora o crescimento (partículas maiores). A amostra de $\langle D \rangle = 15$ nm foi submetida a tratamentos térmicos em quatro valores diferentes de temperatura (800 a 1000 °C), durante o intervalo de tempo de 10 horas, os valores de $\langle D \rangle$ variam quase que linearmente com a temperatura. A amostra com $\langle D \rangle = 17,5$ nm foi tratada a uma temperatura fixa acima de 1000 °C, durante três intervalos de tempo diferentes (3 a 10 h), neste caso as amostras produzidas também apresentam o valor de $\langle D \rangle$ variando quase que linearmente com o tempo do tratamento. Imagens TEM da amostra obtida deste tratamento (10 horas) mostram uma larga distribuição de diâmetros (16 – 26 nm) com $\langle D \rangle$ aproximadamente em 22 nm, concordando com o valor de XRD de 21 nm. A imagem mostra não-uniformidade morfológica, pois apresenta tanto partículas esféricas como alongadas, além disso, podem ser vistas partículas dispersas e também aglomerados. Medidas MxH com campo aplicado de até 15 kOe mostram que a temperatura ambiente a amostra com $\langle D \rangle = 24$ nm apresenta $H_C = 1,2$ kOe (esperado para o *bulk* entre 750 e 980 Oe) e $M_S = 68$ emu/g e a 77 K o valor de H_C aumenta consideravelmente para 11 kOe, porém com um valor menor para M_S de 40,8 emu/g. Esta mudança com a diminuição da temperatura se deve ao crescimento da anisotropia magnética em nanopartículas que dificulta o alinhamento do momento magnético na direção do campo aplicado. Utilizando a lei de aproximação da M_S foi estimado um valor de K_{eff} de $3,8 \times 10^6$ erg/cm³.

O comportamento superparamagnético também foi estudado (Lee and Kim, 2006) por espectroscopia Mössbauer em amostras de ferrita de cobalto com $\langle D \rangle = 4,6$ e $5,7$ nm, feitas pelo método de decomposição do $Fe(acac)_3$ em altas temperaturas, utilizando o fenil éter para a produção de partículas menores e o benzil éter, co ponto de ebulição maior, na produção de partículas maiores. Curvas ZFC-FC feitas a 100 Oe forneceram T_B iguais a 185 e 353 K para as amostras respectivamente. A redução de T_B com a diminuição de $\langle D \rangle$ é explicada pelo fato que

em temperaturas cada vez menores o efeito térmico é maior que barreira de energia de anisotropia ($E_a < k_B T$). Espectros Mössbauer (MS), abaixo de T_B , para a amostra com $\langle D \rangle = 4,6$ nm apresentam dois sextetos magnéticos referentes ao Fe^{3+} nas sub-redes A e B, com valor de B_{hyp} a 4,2 K iguais a 54,0 e 51,2 T e IS iguais a 0,40 e 0,30 mm/s, respectivamente. O espectro obtido para a amostra com $\langle D \rangle = 5,7$ nm mostra o mesmo comportamento que a amostra anterior com valores B_{hyp} muito próximos. Porém a temperatura ambiente, a amostra não apresenta um comportamento superparamagnético, pois ainda está abaixo de T_B e está apenas iniciando seu processo de relaxação, isso mostra que a anisotropia magnética desta amostra é realmente maior que a da amostra com $\langle D \rangle$ menor e que a esta temperatura $E_a > k_B T$.

Song e Zhang (Song and Zhang, 2006) fizeram um estudo quantitativo das mudanças nas propriedades superparamagnéticas em nanocristais de magnetita e ferrita de cobalto. Ambos os sistemas foram produzidos nas mesmas condições de síntese através da decomposição de $\text{Fe}(\text{acac})_2$ e $\text{Co}(\text{acac})_3$ em altas temperaturas. Duas de magnetita com $\langle D \rangle = 5$ e 10 nm e duas de ferrita de cobalto também com $\langle D \rangle = 5$ e 10 nm, foram estudadas sempre comparando os diferentes materiais, porém com mesmo $\langle D \rangle$. Imagens TEM das 4 amostras mostram que os sistemas são bastante dispersos, com ausência de aglomerados e estreita distribuição de diâmetros ($< 7\%$). Medidas ZFC mostram o comportamento esperado para este tipo de material com um aumento da magnetização em função da temperatura até que M atinge um valor máximo de onde se define a T_B . Quanto maior $\langle D \rangle$ das amostras de mesmo material maior o valor de T_B , variando para o caso da ferrita de cobalto de ~ 150 a 400 K, quando $\langle D \rangle$ aumentou de 5 a 10 nm. Ao comparar os dois sistemas estudados, porém com mesmos valores de $\langle D \rangle$, verificou-se que T_B para as amostras de CoFe_2O_4 é geralmente 100 K maior que para as respectivas amostras de Fe_3O_4 . Em medidas de $M \times H$ a 5 K pode-se observar que o valor de H_C para as amostras de CoFe_2O_4 é 50 vezes maior que para as amostras de Fe_3O_4 . Já para M_S esta diferença não é tão grande mesmo porque os valores esperados para os respectivos materiais *bulk* são muito próximos (80 – 90 emu/g). De fato, os valores de M_S observados são em média 10 emu/g maiores para CoFe_2O_4 quando comparado com amostras de magnetita com mesmo $\langle D \rangle$. A drástica diferença entre as propriedades magnéticas destes dois materiais se deve ao fato de o acoplamento spin-órbita ser muito mais forte para cátions Co^{2+} que para os cátions Fe^{2+} presentes na rede cristalina da ferrita. Assim, a ferrita de cobalto possui maior K_{eff} e maior E_a , necessitando de temperaturas e campos magnéticos maiores para a reversão dos momentos magnéticos das partículas, quando comparada à magnetita.

1.5.3. Ferritas de Níquel

Como não foram encontrados na literatura resultados referentes a nanopartículas de ferrita de níquel produzidas pelo método de síntese escolhido para este trabalho, nos concentraremos em resultados de amostras produzidas por co-precipitação hidrotérmica e por moagem mecânica.

Esta última foi a rota escolhida por Chinnasamy *et al*, (Chinnasamy et al., 2001), onde amostras com $\langle D \rangle = 60, 30, 15$ e 10 nm foram obtidas sucessivamente através do aumento do tempo de moagem. Espectros Mössbauer à temperatura ambiente foram ajustado com três sextetos magnéticos. Dois deles referentes às sub-redes magnéticas A e B e um terceiro que foi atribuído aos spins de Fe^{3+} localizados na região superficial dos grãos, cuja intensidade aumenta conforme se diminui o $\langle D \rangle$ e conseqüentemente se aumenta a região superficial. Os valores de B_{hf} dos três sextetos (para a amostra $\langle D \rangle = 60$ nm) foram 48,8, 51,5 e 47,4 T, respectivamente. O maior valor é atribuído ao sexteto B, que possui também maior valor de IS (0,39 mm/s, contra 0,26 mm/s do sexteto A), enquanto que o terceiro sexteto possui um valor de B_{hf} intermediário, assim como seu valor de IS = 0,32 mm/s. Os valores de B_{hf} para o material *bulk* são de 50,6 e 54,8 T, para os sextetos A e B, respectivamente, valores estes maiores que os observados em nanopartículas. Esta diminuição é atribuída às excitações coletivas e ao processo de relaxação das amostras presentes nesta faixa de tamanhos. De fato, comparando este espectro com os demais coletados para as outras amostras, em mesma temperatura, observou-se a presença de um dubleto superparamagnético (SP) cada vez mais intenso com a diminuição de $\langle D \rangle$, evidenciando o processo de relaxação. O dubleto SP desaparece quando se aplica um campo magnético de 5 T. Além disso, os valores de B_{hyp} para os três sextetos obtidos com campo aplicado aumentam para 50,5, 56,0 e 51,5 T, valores estes mais próximos do valor *bulk*. Em espectros obtidos na presença de campo aplicado obtém-se uma melhor resolução dos subespectros. Neste caso, foi observada a diminuição da intensidade do sexteto A com a diminuição de $\langle D \rangle$, este fato foi atribuído à presença crescente de íons de Ni^{2+} no sítio A, fazendo com que a amostra passe a ser uma ferrita mista ao invés de inversa como no material *bulk*. Conclui-se que o método de produção das partículas nanométricas pode determinar a distribuição catiônica da amostra. Nota-se ainda o fato de as intensidades das linhas 2 e 5 serem diferente de zero e aumentarem para $\langle D \rangle$ decrescente, evidenciando um desalinhamento dos *spins* cada vez maior. De fato, é comum encontrar na literatura nanopartículas de ferrita de

níquel com a formação de duas regiões, em que a primeira, interna, possui um alinhamento ferrimagnético das duas sub-redes e a segunda, próxima a superfície, possui um comportamento do tipo vidro de spin, devido a quebra de simetria presente nesta região (cf. Seção 1.2.3). Pode-se ainda, ter outro fenômeno que contribui para o aumento da intensidade das linhas 2 e 5: a presença de íons Ni^{2+} na sub-rede A modifica o campo cristalino, fazendo com que apareça uma anisotropia magnética que induz um alinhamento não colinear de parte dos *spins* de Fe^{3+} com o campo aplicado, fazendo com que as linhas 2 e 5 tanto do sub-espectro A quanto B tenham valores semelhantes.

Amostras de ferrita de níquel com diferentes valores de $\langle D \rangle$ foram produzidas por coprecipitação hidrotérmica segundo Souza *et al* (Souza et al., 2005). A partir de curvas de magnetização em função da temperatura, obtidas no modo ZFC, pode-se observar um máximo na magnetização, evidenciando uma transição entre o estado bloqueado e o superparamagnético. Este máximo que é relacionado com a T_B média do sistema, que se desloca para temperaturas mais elevadas (de 51 para 132 K) conforme o $\langle D \rangle$ da partícula aumenta de 4,3 para 5,9 nm, comportamento já esperado, pois com o aumento do $\langle D \rangle$, ocorre também um aumento da barreira de energia de anisotropia. Utilizando os valores de T_B e de $\langle D \rangle$ estimados a partir dos difratogramas de XRD, foram calculados os valores de K_{eff} para as duas amostras de 4,23 e 4,19 ($\times 10^6 \text{ erg/cm}^3$), estes valores são uma ordem de grandeza maiores que a constante magnetocristalina do *bulk* ($K_1 = 1,1 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$). Pode-se observar um aumento de K_{eff} com a diminuição de $\langle D \rangle$, este comportamento se deve ao fato de o confinamento espacial existente em escalas nanométricas leva a existência de uma interface entre um núcleo magnetizado e uma superfície com vizinhança atômica incompleta e desordenada.

Posteriormente Sousa *et al* (Sousa et al., 2007), coletaram espectros Mössbauer com diferentes valores de campo magnético aplicado na direção de propagação da radiação gama, de amostras de ferrita de níquel, produzidas pelo mesmo método anterior com $\langle D \rangle = 5,9 \text{ nm}$. Tal estudo é feito para observar o comportamento da região de superfície das partículas que devido à quebra de simetria na fronteira da partícula tem um grande número de spins desorientados, com alta anisotropia magnética sítio a sítio causando frustração magnética. Ao aplicar o campo magnético as linhas 1 e 6 dos espectros se separam revelando a presença de dois sextetos magnéticos referentes aos spins de Fe^{3+} presentes nos sítios A e B da estrutura do espinélio. Resíduos das linhas 2 e 5 nos espectros com campo aplicado indicam que um fração dos spins não está alinhado na direção do campo aplicado. Para ajustar esta contribuição foi adicionado

um terceiro sexteto, relacionado com o alinhamento não colinear desses spins. Como os valores de intensidade das linhas 2 e 5 são nulos para os dois primeiros sextetos, vemos que o núcleo está totalmente alinhado de maneira ferrimagnética. A espessura da região de spins desalinhados diminui de 1,0 para 0,4 nm conforme se aumenta o campo aplicado de 0 para 12 T, e concomitantemente o ângulo médio entre os spins e o campo aplicado diminui de 55° para 40°. Este comportamento indica que na região de interface existe uma delicada competição entre a interação de troca do núcleo e alta anisotropia local da superfície.

Analizando espectros Mössbauer coletados a 4,2 K na presença de um campo magnético aplicado de 8 T, Sousa *et al* (Sousa et al., 2004), observam o mesmo comportamento descrito anteriormente. Foram analisadas duas amostras de ferritas de níquel ainda produzidas pelo mesmo método de síntese e com $\langle D \rangle$ iguais a 4,3 e 5,9 nm. Os valores de B_{hyp} obtidos do ajuste com três sextetos magnéticos são 50,4 e 53,7 T para os sub-espectros A e B, respectivamente. O valor da razão entre as áreas dos sub-espectros A e B de 1,25 indica a mudança na distribuição catiônica, novamente mostrando que o método de síntese influencia o parâmetro de inversão da ferrita, que em materiais *bulk* apresenta uma estrutura inversa. Espectros coletados na ausência de campo aplicado em diferentes valores de T abaixo de T_B (10 a 40 K) possibilitaram a o estudo da variação de B_{hf} , mostrando que este diminui linearmente com o aumento de T. Este comportamento é explicado a partir do modelo de excitações coletivas, baseado na flutuação térmica da magnetização total em torno deixo de fácil magnetização. A partir deste modelo, foram encontrados os valores de K_{eff} iguais a 12,9 e 9,2 ($\times 10^5$ erg/cm³), valores estes que estão uma ordem de grandeza acima de K_1 . Novamente vê-se um aumento deste valor com a diminuição de $\langle D \rangle$, mostrando a contribuição dos efeitos de superfície à constante de energia de anisotropia magnética efetiva.

1.6. Referências

Livros

- Cornell, R.M and Schwertmann, U. (1996). The Iron Oxides. Germany: Weinheim.
- Cullity, B.D. (1972). Introduction to magnetic materials. Addison-Wesley Publ. Co.
- Jiles, D. (1998). Introduction to Magnetism and Magnetic Materials. CRC Press.
- McCurrie, R.A. (1994) Ferromagnetic Materials. Academic Press.
- O’Handley, R. (2000). Modern Magnetic Materials: Principles and Applications. Wiley.
- Schmid, G. (2004). Nanoparticles: From Theory to Application. Wiley-VCH.
- Smit, J. and Wijn, H.P.J. (1959). Ferrites. Philips’ Technical Library.

Artigos

- Berkowitz, A.E., Kodama, R.H., Makhlof, S.A., Parker, F.T., Spada, F.E., McNiff, E.J., and Foner, S. (1999). Anomalous properties of magnetic nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 197, 591-594.
- Bodker, F., Morup, S., and Linderöth, S. (1994). Surface Effects in Metallic Iron Nanoparticles. *Physical Review Letters* 72, 282-285.
- Bucko, M.M. and Haberko, K. (2007). Hydrothermal synthesis of nickel ferrite powders, their properties and sintering. *Journal of the European Ceramic Society* 27, 723-727.
- Chinnasamy, C.N., Narayanasamy, A., Ponpandian, N., Chattopadhyay, K., Shinoda, K., Jeyadevan, B., Tohji, K., Nakatsuka, K., Furubayashi, T., and Nakatani, I. (2001). Mixed spinel structure in nanocrystalline NiFe₂O₄. *Physical Review B* 63/8.
- Chkoundali, S., Ammar, S., Jouini, N., Fievet, F., Molinie, P., Danot, M., Villain, F., and Greneche, J.M. (2004). Nickel ferrite nanoparticles: elaboration in polyol medium via hydrolysis, and magnetic properties. *Journal of Physics-Condensed Matter* 16, 4357-4372.
- Daou, T.J., Pourroy, G., Begin-Colin, S., Greneche, J.M., Ulhaq-Bouillet, C., Legare, P., Bernhardt, P., Leuvrey, C., and Rogez, G. (2006). Hydrothermal synthesis of monodisperse magnetite nanoparticles. *Chemistry of Materials* 18, 4399-4404.
- Hyeon, T. (2003). Chemical synthesis of magnetic nanoparticles. *Chemical Communications* 927-934.
- Kim, D.K., Zhang, Y., Voit, W., Rao, K.V., and Muhammed, M. (2001). Synthesis and characterization of surfactant-coated superparamagnetic monodispersed iron oxide nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 225, 30-36.

- Kodama, R.H. (1999). Magnetic nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 200, 359-372.
- Kodama, R.H. and Berkowitz, A.E. (1999). Atomic-scale magnetic modeling of oxide nanoparticles. *Physical Review B* 59, 6321-6336.
- Kodama, R.H., Berkowitz, A.E., McNiff, E.J., and Foner, S. (1996). Surface spin disorder in NiFe₂O₄ nanoparticles. *Physical Review Letters* 77, 394-397.
- Lee, S.W., Kim, S.J., Shim, I.B., Bae, S., and Kim, C.S. (2005). Mossbauer studies of nano-size controlled iron oxide for biomedical applications. *Ieee Transactions on Magnetics* 41, 4114-4116.
- Maaz, K., Mumtaz, A., Hasanain, S.K., and Ceylan, A. (2007). Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles prepared by wet chemical route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 308, 289-295.
- Morup, S. and Tronc, E. (1994). Superparamagnetic Relaxation of Weakly Interacting Particles. *Physical Review Letters* 72, 3278-3281.
- Pankhurst, Q.A., Connolly, J., Jones, S.K., and Dobson, J. (2003). Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *Journal of Physics D-Applied Physics* 36, R167-R181.
- Rajendran, M., Pullar, R.C., Bhattacharya, A.K., Das, D., Chintalapudi, S.N., and Majumdar, C.K. (2001). Magnetic properties of nanocrystalline CoFe₂O₄ powders prepared at room temperature: Variation with crystallite size. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 232, 71-83.
- Song, Q. and Zhang, Z.J. (2006). Correlation between spin-orbital coupling and the superparamagnetic properties in magnetite and cobalt ferrite spinel nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry B* 110, 11205-11209.
- Sousa, E.C., Alves, C.R., Aquino, R., Sousa, M.H., Goya, G.F., Rechenberg, H.R., Tourinho, F.A., and Depeyrot, J. (2005). Experimental evidence of surface effects in the magnetic dynamics behavior of ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 289, 118-121.
- Sousa, E.C., Sousa, M.H., Goya, G.F., Rechenberg, H.R., Lara, M.C.F.L., Tourinho, F.A., and Depeyrot, J. (2004). Enhanced surface anisotropy evidenced by Mossbauer spectroscopy in nickel ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 272, E1215-E1217.
- Sousa, E.C., Sousa, M.H., Rechenberg, H.R., Goya, G.F., Tourinho, F.A., Perzynski, R., and Depeyrot, J. (2007). In-field Mossbauer study of the disordered surface contribution in nickel ferrite nanomagnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 310, E1020-E1022.
- Sun, C., Lee, J.S.H., and Zhang, M.Q. (2008). Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews* 60, 1252-1265.
- Sun, S.H., Murray, C.B., Weller, D., Folks, L., and Moser, A. (2000). Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. *Science* 287, 1989-1992.

Sun,S.H. and Zeng,H. (2002). Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* 124, 8204-8205.

Sun,S.H., Zeng,H., Robinson,D.B., Raoux,S., Rice,P.M., Wang,S.X., and Li,G.X. (2004). Monodisperse MFe₂O₄ (M = Fe, Co, Mn) nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* 126, 273-279.

Vargas,J.M., Lima,E., Socolovsky,L.M., Knobel,M., Zanchet,D., and Zysler,R.D. (2007). Annealing effects on 5 nm iron oxide nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 7, 3313-3317.

Vargas,J.M. and Zysler,R.D. (2005). Tailoring the size in colloidal iron oxide magnetic nanoparticles. *Nanotechnology* 16, 1474-1476.

Yang,J.B., Zhou,X.D., Yelon,W.B., James,W.J., Cai,Q., Gopalakrishnan,K.V., Malik,S.K., Sun,X.C., and Nikles,D.E. (2004). Magnetic and structural studies of the Verwey transition in Fe₃-delta O₄ nanoparticles. *Journal of Applied Physics* 95, 7540-7542.

Zhao,D., Wu,X., Guan,H., and Han,E. (2007). Study on supercritical hydrothermal synthesis of CoFe₂O₄ nanoparticles. *Journal of Supercritical Fluids* 42, 226-233.

Rao, C. N.R. and Cheetham, A.K. (2001). Science and technology of nanomaterials: current status and future prospects. *Journal of Materials Chemistry* 11, 2887-2894.

Seip, C.T., Carpenter, E.E., O.Conner, C.J., John, V.T. and Li, S. (1998). Magnetic Properties of a Series of Ferrite Nanoparticles Synthesized in Reverse Micelles *IEEE Trans. Magn.*, Vol. 34, p.1111.

Vestal, C. R. and Zhang, Z. J. (2004) Magnetic spinel ferrite nanoparticles from Microemulsions *Int. J. of Nanotechnology*, 1, 240-262.

Zhang, Z. J., Wang, Z. L., Chakoumakos, B. C. and Yin, J. S. (1998). Temperature Dependence of Cation Distribution and Oxidation State in Magnetic Mn-Fe Ferrite Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 1800-1804

CAPÍTULO 2

SISTEMÁTICA DA SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

2.1. Preparação de Amostras

As amostras foram sintetizadas no Laboratório de Nanomateriais Multifuncionais do Instituto de química da USP, sob supervisão da professora Prof.^a Dr.^a. Liane Marcia Rossi, seguindo a rota de síntese descrita na literatura (Sun et al., 2004; Sun and Zeng, 2002).

Inicialmente foram produzidas amostras de óxido de ferro (Fe_3O_4) utilizando 6 mmol (2,1192 g) de $\text{Fe}(\text{acetilacetato-acac})_3$, 60 ml de fenil-éter, 18 mmol (8,49 ml) de oleilamina, 18 mmol (2 ml) de ácido oléico, e 30 mmol (4,521 g) de 1,2 octanodiol. Em condição de refluxo na temperatura de 265°C, que é a temperatura de ebulição do fenil-éter, por 2 horas e em atmosfera inerte.

Abaixo temos as etapas detalhadas da rota de síntese utilizada:

- Colocamos as quantidades dos reagentes citadas acima em um balão de vidro de 250 ml com três entradas. Este processo ocorreu em condições ambiente.
- Colocamos um agitador magnético junto aos reagentes e levamos o balão a uma manta térmica com agitação magnética. Antes de iniciar o processo de aquecimento iniciamos uma vigorosa agitação magnética, para a homogeneização da solução, esta agitação foi mantida durante toda a reação.
- Conectamos um condensador na entrada principal e em uma das entradas laterais ligamos o fluxo de nitrogênio. Com relação à terceira entrada, nas primeiras sínteses colocamos um termômetro para o controle de temperatura, o que não se fez necessário nas restantes, onde esta entrada foi vedada. O fluxo de nitrogênio foi mantido constante em 1L/min durante toda a síntese.
- Aquecemos a solução até a condição de refluxo, entorno de 265°C, temperatura na qual o difenil-éter entra em ebulição. Devido à utilização de um condensador, a amostra ficou em condições de refluxo por 2 horas.
- Com relação à reação química em si, observamos que, após a temperatura de 200°C, a reação produz uma forte evolução de gases, que cessa em aproximadamente uma hora. Ao fim

deste processo de evolução de gases, temos uma solução homogênea de coloração negra. Anteriormente, a solução apresentava coloração marrom-dourado.

- Após, desligamos a manta térmica e o agitador magnético, esperamos que a amostra chegasse à temperatura ambiente e iniciamos o processo de lavagem para remoção do excesso do material orgânico.

Uma foto do aparato experimental pode ser vista na figura 2.1 abaixo:

Figura 2.1: Aparato experimental utilizado na produção de nanopartículas de ferritas.

- Para tal lavagem, dividimos a solução (entre 5 e 10 ml em cada tubo) em seis tubos de ensaio de 50 ml para centrífuga. Após, adicionamos aproximadamente 1 ml de dicloro metano em cada tubo. Por fim, preenchemos os tubos com etanol P.A. até 45 ml e centrifugamos a 7000 rpm por 10 minutos para precipitação do pó.

- Descartamos o sobrenadante e repetimos o processo, sem a adição do dicloro metano, que foi substituído por 2 ml de tolueno para a remoção do excesso de surfactante. O processo foi repetido até que o sobrenadante a ser descartado fosse incolor. Ao final tínhamos apenas um pó de coloração preta e úmida no fundo do tubo.

- Colocamos os tubos no vácuo durante 24 horas para a secagem com a evaporação dos solventes (álcool e tolueno). Após a secagem, obtivemos 500 mg de amostra de nanopartículas.

As partículas formadas já estão recobertas por uma capa orgânica (surfactantes da síntese), evitando a formação de aglomerados. Devido à presença deste recobrimento orgânico, as partículas são hidrofóbicas, sendo solúveis em solventes apolares ou fracamente polares. É necessária então mudança do estabilizante que recobre a partícula para que se possa dispersá-la em água.

A amostra produzida no processo descrito anteriormente foi chamada de Fe7. A proporção molar de surfactante : precursor (r) utilizada foi igual a 6:1, assim como descrito por Sun *et al* (Sun and Zeng, 2002), porém, obtivemos partículas maiores ($\langle D \rangle = 7,2$ nm) que as descritas no artigo ($\langle D \rangle \sim 4$ nm).

Para diminuir o $\langle D \rangle$ da amostra, basta aumentar a proporção r , pois com uma maior quantidade de surfactante presente na solução, maior a necessidade de superfície para que a parte hidrofóbica do surfactante possa se agregar, e, portanto, menor será o espaço para a partícula crescer (Vargas and Zysler, 2005).

Então, na tentativa de obter partículas com $\langle D \rangle$ menor, aumentamos r para 30:1. Para tanto, adicionamos 30 mmol de oleilamina e 30 mmol de ácido oléico à solução e repetimos a rota de síntese já detalhada, produzindo uma amostra (Fe6) com tamanho mais adequado para o nosso estudo ($\langle D \rangle = 6,2$ nm).

Como não era necessária a produção de grandes quantidades de amostra, diminuimos em três vezes as quantidades utilizadas nas amostras anteriores e utilizamos o mesmo procedimento na obtenção de ferritas de cobalto. Para tanto, adicionamos à solução 1 mmol (0,2572 g) do precursor orgânico de cobalto $\text{Co}(\text{acac})_2$, tendo assim, 3 mmol de precursor ao total e uma razão r de 4:1. Porém, nesta nova síntese, deixamos a solução em condição de refluxo por apenas 1 hora. As nanopartículas produzidas nesta amostra, Co4, tinham $\langle D \rangle$ inferior às amostras de óxido ferro ($\langle D \rangle = 4,5$ nm). Para aumentarmos o tamanho $\langle D \rangle$, repetimos a síntese e utilizamos a mesma razão $r = 4:1$, deixamos solução em condições de refluxo por 3 horas ao invés de 1 hora. Assim obtivemos uma nova amostra, chamada Co5, com partículas ligeiramente maiores ($\langle D \rangle = 5,3$ nm) que a outra amostra de CoFe_2O_4 (Co4).

Finalmente, repetimos a mesma rota de síntese utilizada para a produção de ferritas de cobalto, substituindo 1 mmol de $\text{Co}(\text{acac})_2$ por 1 mmol de $\text{Ni}(\text{acac})_2$, mantendo a proporção $r = 4:1$. Desta maneira, produzimos nanopartículas NiFe_2O_4 com $\langle D \rangle = 8,1$ nm, chamada de Ni8. O valor de $\langle D \rangle$ obtido foi pouco acima do esperado (em torno de 6 nm), pois deixamos a solução

de síntese em condições de refluxo durante 3 horas, tempo já utilizado na síntese da amostra Co5, para que o problema de incorporação do íon ocorrido na produção das nanopartículas de MnFe_2O_4 descrito por Sun *et al* (Sun et al., 2004) não se repetisse. Além disso, não foram encontrados na literatura resultados de produção de ferrita de níquel que tivessem sido produzidas por esta rota de síntese, e, portanto não sabíamos qual seria o comportamento do $\text{Ni}(\text{acac})_2$ durante a síntese, qual seria sua cinética de reação ou sua solubilidade no solvente utilizado. A fim de diminuir a dispersão de diâmetros pausamos a síntese em uma temperatura constante de 200 °C durante uma hora, porém a melhora esperada não foi observada (Sun et al., 2004).

Na tabela 2.1, abaixo, encontram-se os nomes dados às amostras sintetizadas, bem como suas principais características de síntese, tais com valor de **r** e tempo de reação no refluxo.

Amostra	Tempo no		R	Fe:Me	Fase esperada
	Refluxo	(horas)			
Fe7	2		6:1	2:1	Fe_3O_4
Fe6	2		30:1	2:1	Fe_3O_4
Co4	1		4:1	2:1	CoFe_2O_4
Co5	3		4:1	2:1	CoFe_2O_4
Ni8	3		4:1	2:1	NiFe_2O_4

Tabela 2.1- Sumário das amostras sintetizadas juntamente com a fase esperada e principais condições de síntese, tais como, o tempo de refluxo, a razão **r** (surfactante : precursor) e a razão entre os precursores acetilacetatos de Fe e Me.

2.2. Produção de Amostras Dispersas para Medidas Magnéticas

A fim de obter amostras livres de interações entre as nanopartículas magnéticas, para que estas não afetassem a dinâmica de relaxação do sistema, dispersamos a amostra em pó em uma matriz sólida. Para tal, diluímos as partículas em tolueno e dissolvemos um polímero de longa cadeia, denominado polietilimine (PEI) em álcool. Misturamos as duas soluções de tal forma que relação de peso entre as partículas e o polímero fosse de 1 a 5 %. Após, a solução foi deixada em descanso para a evaporação dos solventes, sendo agitada de tempo em tempos. Ao

final tínhamos as partículas dispersas homogeneamente na matriz polimérica com uma distância entre partículas de no mínimo 3 vezes o $\langle D \rangle$ das partículas, fazendo com que a influência das interações diminua significativamente em comparação com a amostra pó.

2.3. Análises composicionais

2.3.1. Análise Elementar

A análise composicional de nossas amostras no que se refere a carbono, hidrogênio e nitrogênio, foi feita pela técnica de análise elementar (CHNS) na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQUSP), utilizando um analisador elementar da marca *Perkin-Elmer*, modelo 2400 CHN. Esta técnica é usada para determinar a fórmula química de uma substância. Geralmente, se faz a combustão de uma quantidade conhecida de amostra a 925 °C na presença de oxigênio puro, no caso dos compostos orgânicos e organometálicos, o carbono é convertido em dióxido de carbono, o hidrogênio em água e o nitrogênio em gás e em seguida é feita a quantificação dos produtos obtidos através das mudanças na condutividade térmica (sítio eletrônico da central analítica IQUSP). Através desta análise pudemos estimar a massa orgânica que recobre a partícula.

A percentagem em massa encontrada para N (%N) é menor que o erro experimental desta análise que é de 0,7%, de onde concluímos a ausência de oleilamina na camada orgânica que recobre as partículas. Portanto, assumimos que toda a massa orgânica se deve ao ácido oléico. Com isso, consideramos que todo o oxigênio presente na amostra se deve à ferrita e ao recobrimento orgânico. Este pode ser calculado utilizando as quantidades de C e H, obtidas desta análise e considerando a fórmula molecular do ácido oléico ($C_{18}H_{34}O_2$). Normalizamos então as porcentagens em massa obtidas para C (%C) e (%H) da análise CHNS, dividindo-as pelas respectivas massas atômicas ($M = 12,001$ e $1,008$). Obtivemos suas porcentagens em massa atômica (% at C e % at H) e em seguida, calculamos tanto a percentagem em massa atômica quanto a percentagem em massa do O (% at O e %O).

Por fim, a percentagem de massa orgânica (% m org.) foi calculada somando %C, %H e %O. Conseqüentemente a percentagem de material magnético efetivamente existente na amostra (% Ferrita) também foi calculado. Todos os valores advindos desta análise estão da na tabela 2.2.

Como se pode ver, para todas as amostras a lavagem de material orgânico durante a síntese das partículas foi feita com sucesso, restando apenas entre 20 e 25 % de material orgânico na amostra. De fato, é esperado que apenas uma monocamada de ácido oléico recubra as nanopartículas, já que este não possui uma cadeia molecular linear como ocorre, por exemplo, com o ácido aminodecanóico, que tem uma cadeia linear e forma uma bicamada (Shen et al., 1999). Por melhor que seja o processo de lavagem sempre haverá uma quantidade orgânica referente a esta monocamada na superfície da partícula e que só pode ser removida por reações químicas ou pela desnaturação do ácido oléico com o aumento de temperatura.

Amostra	%C	% at C	% H	% at H	% at O	% O	% m org.	% Ferrita
Fe6	12,2	1,00	2,40	2,40	0,11	1,80	16,4	83,6
Co5	18,5	1,54	3,31	3,28	0,17	2,74	24,6	75,4
Ni8	19,3	1,61	2,90	2,88	0,19	2,86	25,1	74,9

Tabela 2.2: Valores em porcentagem de massa orgânica (%C, %H e %O) e atômica (%atC, %atH e %atO), além da porcentagem em da massa de material orgânico e de ferrita para os três tipos de ferritas produzidas.

2.3.2. Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Induzido

Com respeito aos íons metálicos, a análise composicional foi feita em um equipamento de espectroscopia de emissão atômica com plasma induzido (ICP-AES), *Spectro Ciros CCD*, na mesma central analítica. O princípio fundamental da Espectroscopia de Emissão Atômica com plasma consiste na ionização dos elementos a serem analisados pelo plasma indutivo de argônio (ICP). No plasma, as amostras são transportadas em forma de aerossol e sofrem uma sequência de processos físico-químicos: dissolvatação, vaporização, dissociação e ionização. Em seguida, a luz emitida é filtrada e separada por região do espectro (difratada pela rede de difração). Cada região do espectro está associada a uma transição eletrônica e as intensidades luminosas medidas são proporcionais à concentração de cada elemento (sítio eletrônico da central analítica IQUSP).

Esta análise nos forneceu as percentagens, em massa, dos íons metálicos presentes nas amostras. Novamente, normalizamo-las dividindo pelas respectivas massas atômicas, tanto para o Fe, quanto para os demais metais Me. Devido a fórmula molecular da ferrita (MeFe_2O_4), assumimos que para cada três átomos metálicos temos quatro átomos de oxigênio. Portanto,

pudemos calcular a percentagem de O em massa devido à ferrita, que somada à percentagem dos metais nos dá a quantidade percentual de massa do óxido nas nanopartículas.

Outra informação importante que esta análise fornece é a relação entre os íons metálicos na amostra. Considerando que a soma atômica dos íons é igual a três, por uma simples relação direta entre a percentagem atômica dos metais, calculamos a relação estequiométrica da ferrita, $\text{Me}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, ou seja para cada três átomos metálicos, quantos são de ferro e quantos são do metal Me. Todas as porcentagens obtidas por ICP-AES estão na tabela 2.3.

Amostra	% Fe	% at Fe	% Me	% at Me	% at O	% O	% Ferrita	% m org.	Composição
Fe6	57,9	1,04	0,00	0,00	1,38	22,1	80,1	19,9	Fe_3O_4
Co5	39,3	0,70	16,8	0,28	1,32	21,1	77,2	22,8	$\text{Co}_{0,86}\text{Fe}_{2,14}\text{O}_4$
Ni8	35,5	0,64	13,6	0,23	1,16	18,5	67,5	32,5	$\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$

Tabela 2.3: Valores em percentagem da massa (%Fe, %Co, %Mn e %Ni) e massa atômica (%atFe, %atCo, %atMn e %atNi), assim como a percentagem em massa de material orgânico e de ferrita e a composição para cada amostra.

Assim, pudemos calcular as percentagens de ferrita e de material orgânico por duas técnicas diferentes (CHNS e ICP-AES) que forneceram resultados bastante próximos entre si. Este é um resultado muito importante e será utilizado nas medidas magnéticas, já que a massa orgânica precisa ser descontada da massa total das partículas presente no porta-amostra.

Dentre as amostras produzidas escolhemos três de ferritas diferentes (Me = Fe, Co e Ni), com incorporação do metal mais próxima da estequiométrica com <D> próximos entre si, uma vez que, como já dito, o objetivo deste trabalho é estudar da variação das propriedades estruturais e magnéticas em função do íon metálico incorporado e não do valor de <D>. Uma vez selecionadas as amostras Fe6, Co5 e Ni8, partimos para a caracterização estrutural.

2.4. Caracterização Estrutural

2.4.1. Difração de Raios-x (XRD)

A identificação estrutural das amostras selecionadas e citadas acima foi feita no Laboratório de Cristalografia do IFUSP. Para as medidas de difração de raios-x foi utilizado um equipamento que consiste de um difratômetro de pó da Rigaku-Denki (*Rint2000*) com um gerador de raios-x convencional, na geometria $\theta - 2\theta$. A janela de saída dos raios-x dispõe de um monocromador montado sobre um sistema de colimação para selecionar a radiação do Cu K_{α} ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). A amostra pó é compactada sobre uma lâmina de vidro em uma área de $\sim 2 \text{ cm}^2$. O feixe de raios-x refletido pela amostra é registrado por um detector de cintilação. A varredura angular compreende o intervalo de 20° a 70° com passos de $0,05^{\circ}$, medidos a cada 5 segundos. Os difratogramas obtidos foram comparados com padrões tabelados, disponíveis em bancos de dados como o ICDD-PDF (*“International Centre for Diffraction Data – Powder Diffraction File”*).

Na figura 2.2, mostramos os padrões de XRD das amostras selecionadas, juntamente com os padrões da estrutura da magnetita e da maghemita *bulk* (obtida da ficha JCPDF# 19-629 e # 39-1346, respectivamente). Através desta comparação, pudemos confirmar a estrutura espinélio para todas as amostras. No caso das amostras Co5 e Ni8 as amostras foram confirmadas como as respectivas ferritas, de Cobalto e de Níquel.

Já para o difratograma da amostra Fe6, novamente todos os picos foram indexados nesta estrutura, eliminando assim a presença de hematita ou de algum hidróxido de ferro, porém não foi possível diferenciar entre fase magnetita e maghemita. Devido à dimensão nanométrica dos cristalitos e, portanto, ao número reduzido de planos cristalinos, ocorre um alargamento do pico de difração. Assim, as estruturas próximas da magnetita e da maghemita tornam-se indistinguíveis nestas dimensões. Poderíamos ainda levar em conta, para fazer esta diferenciação, alguns picos referentes aos planos da maghemita como [210] e [211] que aparecem em uma região onde não deveríamos ter picos se a fase fosse magnetita, porém a intensidade destes é muito baixa e mesmo com o pequeno ruído presente no difratograma, não podemos afirmar que se eles foram ou não detectados (Daou et al., 2006).

Figura 2.2 – Padrões de difração de raios-x para as amostras Fe6, Co5 e Ni8, juntamente com os padrões esperados para a magnetita (vermelho) e a maghemita (azul) *bulk* (JC-PDF), assim como os respectivos planos cristalinos de cada pico.

Para tratar (Cullity, 1978) do alargamento dos picos de difração ocorridos nos ângulos de Bragg (θ_B), utilizamos a equação de *Scherrer* (2.1). Esta equação fornece o tamanho do cristalito (d_{XRD}):

$$d_{XRD} = \frac{0,89 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta_B} \quad (2.1)$$

onde β é a largura do pico a meia-altura e é obtida por $\sqrt{B^2 - b^2}$, onde B é a largura a meia altura do pico mais intenso do difratograma e b é a largura intrínseca obtida do cristal de Silício que foi o utilizado como padrão ($0,14^\circ$) e o valor do comprimento de onda (λ) do feixe de raios-x utilizado foi $1,5418 \text{ \AA}$. Para obter um melhor valor de θ_B e de B , fizemos ajustes com a função *lorentziana*, usando o programa *Origin 5.0*, sobre o pico mais intenso de cada amostra.

Os valores advindos desta análise assim como o tamanho do cristalito encontram-se na tabela 2.4.

Amostra	B (°)	$2\theta_B$ (°)	β	d_{XRD} (nm)
Fe6	1,36	35,6	1,37	6 (1)
Co5	1,62	35,46	1,62	5 (1)
Ni8	1,06	35,6	1,06	8 (1)

Tabela 2.4: Valores da largura a meia altura do pico mais intenso de cada difratograma (B), as respectivas larguras corrigidas (β), posições angulares dos picos ($2\theta_B$), assim como o valor para o diâmetro encontrado para o cristalito (d_{XRD}).

Estimamos as distâncias interplanares (d) a partir das posições angulares dos picos observados no difratograma da amostra Fe6 utilizando a lei de Bragg (Cullity, 1978), a seguir:

$$\lambda = 2d \sin\theta_B \quad (2.2)$$

Os valores obtidos de d e de $2\theta_B$ para a amostra Fe6 são dados na tabela 2.5, juntamente com os valores dos padrões tabelados para a magnetita e maghemita *bulk*, obtidos das fichas cristalográficas. Para as demais amostras os valores de d obtidos estão muito próximos aos apresentados nesta tabela.

Plano	$2\theta_B$	$2\theta_{B(\text{magnetita})}$	$2\theta_{B(\text{maghemita})}$	d (Å)	$d_{\text{magnetita}}$ (Å)	$d_{\text{maghemita}}$ (Å)
220	30,25	30,095	30,241	2,95	2,967	2,953
311	35,65	35,423	35,631	2,52	2,532	2,5177
222	37,20	37,053	37,25	2,41	2,424	2,4119
400	43,30	43,053	43,285	2,10	2,099	2,0886
422	53,50	53,392	53,734	1,71	1,715	1,7045
511	57,35	56,944	57,273	1,60	1,616	1,6073
440	62,85	62,516	62,927	1,48	1,485	1,4758

Tabela 2.5 – Distância interplanar (d) para diferentes planos cristalinos e os respectivos valores esperados para a magnetita ($d_{\text{magnetita}}$) e maghemita ($d_{\text{maghemita}}$) *bulk*, assim como a posição angular ($2\theta_B$) de cada pico para a amostra Fe6 e os respectivos valores esperados para a magnetita ($2\theta_{B \text{ magnetita}}$) e maghemita ($2\theta_{B \text{ maghemita}}$) *bulk*.

Podemos ver que as posições dos picos de difração da amostra Fe6 estão mais próximas das posições esperadas para a maghemita. Como os valores de d são muito próximos para as

duas fases citadas não se pode afirmar a presença de uma ou outra fase, ou ainda, não se pode excluir a possibilidade de uma haver uma mistura, já que os valores experimentais são intermediários aos outros dois. De fato, tem-se visto na literatura partículas que tenham um núcleo de magnetita e uma camada superficial de maghemita (Kuhn, 2004). Isso ocorre pelo fato de os íons de Fe^{2+} em nanopartículas não serem termodinamicamente estáveis sob o ar, sendo facilmente oxidados para Fe^{3+} mudando assim, a fase para a da maghemita (Daou et al., 2006).

A partir dos valores de d correspondentes ao plano cristalino mais intenso [311], para as amostras Co5 e Ni8 e utilizando a equação $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$, estimamos o valor do parâmetro de rede (a), como pode ser visto na tabela 2.6, juntamente com o valor esperado (a_{ESP}) para as respectivas ferritas (Cornell, 1996). Vemos que os valores obtidos para o parâmetro de rede estão bastante próximos aos esperados para respectivos materiais *bulk*.

Amostra	$2\theta_B$ (°)	$d_{[311]}$ (Å)	a (Å)	a_{ESP} (Å)
Co5	35,46	2,53	8,39	8,38
Ni8	35,57	2,52	8,37	8,34

Tabela 2.6 – Distância interplanar ($d_{[311]}$) do plano cristalino [311] e do parâmetro de rede encontrado para cada amostra selecionada, assim como os respectivos valores esperados para a ferrita *bulk*.

Diante da dificuldade em distinguir a amostra Fe6 entre as fases magnetita e maghemita mostrou-se necessário uma análise mais apurada dos valores encontrados para o parâmetro de rede (a) da amostra. Desta maneira, comparamos os valores experimentais advindos de cada plano cristalino observado, com os valores esperados para a magnetita e maghemita *bulk*, obtido da base de dados ICDD-PDF. Os valores experimentais e esperados para as duas fases citadas estão na tabela 2.7.

Comparando um plano cristalino de cada vez, vemos que os valores de a obtidos para a amostra Fe6 apresentam uma forte tendência à fase maghemita, apresentando um valor médio de 8,353 Å, mais próximo do parâmetro de rede maghemita que da magnetita *bulk* (8,352 Å e 8,396 Å, respectivamente). Todavia especificaremos esta amostra como composta de um óxido de ferro e não a identificaremos como magnetita, maghemita ou uma mistura destas duas fases.

Plano/ a (Å)	Fe6	magnetita	Maghemita
220	8,347	8,392	8,352
311	8,341	8,398	8,350
222	8,362	8,398	8,355
400	8,348	8,397	8,354
422	8,381	8,398	8,350
511	8,338	8,396	8,352
440	8,355	8,398	8,348
Média	8,353	8,396	8,352

Tabela 2.7 – Valores do parâmetro de rede (a) obtido para cada plano observado no difratograma de raio-x da amostra Fe6, assim como os respectivos valores da magnetita e maghemita *bulk*.

2.4.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) foram feitas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Física da Universidade de São Paulo. Foi utilizado um microscópio Philips CM 200 operando a uma voltagem de aceleração de 200 kV, com o qual foram obtidas imagens em baixa magnificação de duas regiões distintas para todas as amostras produzidas. Na preparação das amostras para as análises TEM, dispersamos as nanopartículas, que estavam inicialmente em pó, em tolueno e apenas uma gota desta solução foi depositada em uma grade feita de cobre e recoberta com um fino filme de carbono.

Apesar de termos obtido e analisado imagens TEM de todas as amostras produzidas, apresentaremos apenas as imagens das quatro amostras selecionadas (Fe6, Co5 e Ni8), na figura 2.2.

Podemos ver que as três amostras são constituídas por nanopartículas com formas quase-esféricas e morfologia homogênea, não apresentando uma estrutura do tipo núcleo (cristalina) – superfície (amorfa) identificável (Lima *et al*, 2008). Também não foi observada a formação de aglomerados (Gajbhiye *et al.*, 2005; Zhao *et al.*, 2006), mostrando a eficiência do recobrimento em evitar tal formação.

Figura 2.2 – Imagens TEM de baixa magnificação para as amostras Fe6, Co5 e Ni8.

Utilizando o programa de análises de imagens *Gatan Digital Micrograph*, avaliamos o diâmetro das partículas aproximando-as de esféricas. Foram analisados os diâmetros de centenas de partículas de ao menos duas regiões distintas de todas as amostras para garantir uma boa análise estatística dos sistemas, possibilitando, assim a construção de um histograma de diâmetros, que para as amostras Fe6, Co5 e Ni8, são apresentados na figura 2.3, com os respectivos ajustes com distribuição log-normal (Knobel et al., 2008):

$$P(d) = \frac{1}{d\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\ln^2\left(\frac{d}{d_0}\right)}{2\sigma^2}\right) \quad (2.3)$$

onde $P(d)$ é a densidade de probabilidade da partícula ter um diâmetro d , d_0 é a mediana e σ é o desvio padrão e será identificado como σ_d .

Através do ajuste destes histogramas com uma função distribuição log-normal, feito pelo programa *Origin 5.0*, determinamos o diâmetro médio das partículas $\langle D \rangle_{\text{TEM}}$ e a sua dispersão (σ_d). O número de partículas analisadas (N), assim como os valores dos diâmetros médios de todas as amostras produzidas e suas respectivas dispersões de tamanhos estão localizados na tabela 2.8.

Figura 2.3 - Histogramas de diâmetros das amostras Fe6, Co5 e Ni8 ajustados com uma função de distribuição log-normal.

As amostras selecionadas (destacadas em cinza) apresentam uma distribuição de tamanho de grão bastante estreita, entre 10% e 20%, mostrando que este método produz amostras mais próximas de monodispersas quando comparados aos valores observados na literatura para outros métodos de produção de nanopartículas (Kim et al., 2001) (Goya, 2004). Observamos que os valores $\langle D \rangle_{\text{TEM}}$ estão muito próximos do d_{XRD} , mostrando que o diâmetro de cristalito corresponde ao diâmetro médio das partículas devido a sua alta cristalinidade, com cada partícula correspondendo majoritariamente a um monocristal. Desta forma, pudemos fazer o estudo comparativo entre as propriedades magnéticas de nanopartículas de Fe_3O_4 , CoFe_2O e NiFe_2O_4 , com diâmetros próximos (entre 5,5 e 8 nm), e com baixa dispersão.

Amostra	$\langle D \rangle_{\text{TEM}}$ (nm)	σ_d	N
Fe7	7,3	0,16	855
Fe6	5,9	0,10	821
Co4	4,5	0,15	590
Co5	5,7	0,20	620
Ni8	8,1	0,18	231

Tabela 2.8 – Valores de diâmetro médio obtidos pelas imagens TEM, juntamente com a respectiva dispersão de diâmetros e o número de partículas analisadas para a elaboração do histograma.

2.4.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HDTEM)

Imagens de Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução das amostras Fe6 e Co5 foram obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão *Jeol* modelo 3010 URP, no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) em Campinas, SP.

Todas as imagens mostradas abaixo confirmam que ambas as amostras são compostas de nanopartículas quase-esféricas com alta cristalinidade, com a visualização dos planos cristalinos até a borda de cada partícula.

Através de um programa de análise de imagens *Gatan Digital Micrograph* e utilizando a primeira transformada de *Fourier* (FFT) de zonas seleccionadas das imagens podemos obter o padrão de difração de elétrons (ou seja, a imagem no espaço recíproco).

Na imagem 2.4 e 2.5, analisamos o padrão de difração de três partículas da amostra Fe6 e o indexamos aos planos da ferrita, através da comparação dos valores de d obtidos com aqueles da análise XRD, conforme mostram os *insets* das respectivas figuras. Tal análise foi repetida para ao menos seis partículas desta amostra, observando sempre os planos referentes à estrutura espinélio, com uma diferença sempre menor que 10% entre o valor de d obtido da HRTEM e o da XRD.

Figura 2.4 – Imagem HRTEM para a amostra Fe6, mostrando três partículas. Nos *insets* vemos o padrão de difração de elétrons para as duas delas em alta resolução, juntamente com os planos cristalinos observados.

Na figura 2.6 observamos uma série de partículas com alta resolução mostrando em detalhes os planos atômicos. Através da FFT de uma partícula específica obtivemos o padrão de difração cujo espaçamento inter-planar $d = 2,62 \text{ \AA}$ equivalente ao plano [311] da estrutura espinélio da ferrita obtida da análise de XRD, como mostra o *inset* da mesma figura.

Figura 2.5 – Imagem HRTEM de uma única nanopartícula da amostra Fe6. Nos *insets* vemos o padrão de difração de elétrons para esta partícula, juntamente com os planos cristalinos associados a este padrão.

Figura 2.6 – Imagem HRTEM de um conjunto de nanopartícula da amostra Co5. No *inset* vemos o padrão de difração de elétrons para uma única partícula, juntamente com o plano cristalino associado a este padrão.

Fazendo a FFT de toda esta imagem observamos muitos pontos de difração característicos da contribuição de muitos monocristais, mas mantendo valores de d equivalentes aos da estrutura espinélio. Entre as diversas partículas analisadas encontramos uma partícula nesta amostra constituída por cristais geminados indicando um possível processo de difusão entre partículas.

Portanto, nossas análises estruturais confirmam que as amostras são constituídas por nanopartículas majoritariamente monocristalinas com a estrutura espinélio esperada para as ferritas

2.5. Referências

Livros

Cornell, R.M and Schwertmann, U. (1996). The Iron Oxides. Germany: Weinheim.

Cullity, B.D. (1978). Elements of X-ray Diffraction. Addison-Wesley.

Artigos

Daou,T.J., Pourroy,G., Begin-Colin,S., Greneche,J.M., Ulhaq-Bouillet,C., Legare,P., Bernhardt,P., Leuvrey,C., and Rogez,G. (2006). Hydrothermal synthesis of monodisperse magnetite nanoparticles. *Chemistry of Materials* 18, 4399-4404.

Gajbhiye,N.S., Bhattacharyya,S., Balaji,G., Ningthoujam,R.S., Das,R.K., Basak,S., and Weissmuller,J. (2005). Mossbauer and magnetic studies of MFe₂O₄ (M=Co, Ni) nanoparticles. *Hyperfine Interactions* 165, 153-159.

Goya,G.F. (2004). Handling the particle size and distribution of Fe₃O₄ nanoparticles through ball milling. *Solid State Communications* 130, 783-787.

Kim,D.K., Zhang,Y., Voit,W., Rao,K.V., and Muhammed,M. (2001). Synthesis and characterization of surfactant-coated superparamagnetic monodispersed iron oxide nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 225, 30-36.

Knobel,M., Nunes,W.C., Socolovsky,L.M., De Biasi,E., Vargas,J.M., and Denardin,J.C. (2008). Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: A review on ideal and real systems. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 8, 2836-2857.

Shen,L.F., Laibinis,P.E., and Hatton,T.A. (1999). Bilayer surfactant stabilized magnetic fluids: Synthesis and interactions at interfaces. *Langmuir* 15, 447-453.

Sun,S.H. and Zeng,H. (2002). Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* 124, 8204-8205.

Sun,S.H., Zeng,H., Robinson,D.B., Raoux,S., Rice,P.M., Wang,S.X., and Li,G.X. (2004). Monodisperse MFe₂O₄ (M = Fe, Co, Mn) nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* 126, 273-279.

Vargas,J.M. and Zysler,R.D. (2005). Tailoring the size in colloidal iron oxide magnetic nanoparticles. *Nanotechnology* 16, 1474-1476.

Zhao,S.Y., Lee,D.K., Kim,C.W., Cha,R.G., Kim,Y.H., and Kang,Y.S. (2006). Synthesis of magnetic nanoparticles of Fe₃O₄ and CoFe₂O₄ and their surface modification by surfactant adsorption. *Bulletin of the Korean Chemical Society* 27, 237-242.

Kuhn, L. T., Bojesenb, A., Timmermannb, L., Fauthc, K., Goeringc, E., Johnsona, E., Nielsend, M. M., Morupe, S. (2004). Core-shell iron–iron oxide nanoparticles: magnetic properties and interactions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 272–276, 1485–1486.

Lima, E. Jr., Vargas, J. M., Rechenberg, H. R. and Zysler, R. D. (2008) Interparticle Interactions Effects on the Magnetic Order in Surface of Fe₃O₄ Nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8, 1–8.

Sítio eletrônico da central analítica - [http://: www.iq.usp.br/centralanalitica](http://www.iq.usp.br/centralanalitica).

CAPÍTULO 3

FERRITAS DE COBALTO E DE NÍQUEL

3.1. Medidas Magnéticas

3.1.1. Suscetibilidade ac

A dependência térmica e da frequência de ambas as componentes da suscetibilidade magnética ac ($\chi'(T)$ componente real e $\chi''(T)$ componente imaginária) foram medidas em um magnetômetro SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) da Quantum Design, no Laboratório de Materiais Magnéticos (LMM) do IFUSP.

Tanto para a amostra Co5 como para a amostra Ni8, as medidas foram feitas a temperaturas entre 10 e 280 K, em cinco diferentes frequências ($f = 0,1; 1; 10; 100$ e 1000 Hz) sob um campo externo de 100 Oe, porém resfriadas em modo *ZFC*, ou seja, a campo nulo.

Nas figuras 3.1 e 3.2 mostramos a componente imaginária da suscetibilidade $\chi''(T)$ das amostras Co5 e Ni8 respectivamente, esta é a componente fora de fase com o campo magnético alternado e nos fornece informações sobre as propriedades dinâmicas do sistema. A componente real da suscetibilidade (componente em fase com o campo) $\chi'(T)$ é exibida nos respectivos *insets*.

Tanto as curvas $\chi'(T)$, quanto às curvas de $\chi''(T)$, para as duas amostras, exibem o comportamento esperado de um sistema superparamagnético, com a ocorrência de um máximo nas curvas em uma determinada temperatura. Neste ponto ocorre a transição entre o regime bloqueado e o superparamagnético do sistema. Quando as partículas estão abaixo de T_B , ou seja, no estado bloqueado, seus momentos oscilam com uma frequência, relacionada ao tempo de Néel, menor que a frequência do campo alternado aplicado e, portanto, vemos uma baixa resposta ao campo, já que energia térmica das partículas não é capaz de vencer a barreira de energia de anisotropia. A medida que a temperatura aumenta, a frequência de oscilação dos momentos aumenta, devido a maior energia térmica, até que atinge o valor da frequência de medida e o momento magnético oscila entre os dois mínimos de energia separados por E_a . Neste ponto a resposta ao campo é máxima e temos então um pico que é relacionado com a temperatura de bloqueio média do sistema (T_B). Aumentando ainda mais a temperatura, a

energia térmica dos momentos magnéticos passa a ser maior que esta barreira e assim os momentos magnéticos oscilam com frequência maior que a de medida, respondendo cada vez menos ao campo magnético aplicado, resultando em uma queda da susceptibilidade. Além disso, as curvas passam a ser coincidentes, mostrando que as partículas pertencentes as duas amostras estão desbloqueadas, ou seja, no estado superparamagnético.

Verificamos ainda, que para ambas as componentes há um deslocamento dos máximos das curvas medidas com frequências cada vez maiores, para temperaturas maiores. Já que para frequências maiores, serão necessárias temperaturas maiores para que os momentos atinjam uma frequência de oscilação maior que a de medida, passando assim para um sistema desbloqueado (Arelaro et al., 2005).

O valor de K_{eff} da ferrita de cobalto *bulk*, varia entre $18 - 43 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ (Blaskov et al., 1996) e tem uma ordem de grandeza maior que para a ferrita de níquel *bulk* com valor de $K_1 = 1,1 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ (Sousa et al., 2005). Este fato faz com que, ao compararmos amostras de tamanhos próximos, a barreira de energia destas duas amostras seja bastante diferente, o que se reflete nos valores em que ocorrem os picos das curvas $\chi''(T)$, relacionados com T_B média da amostra. Para a amostra Ni8 estes picos ocorrem entre 40 e 50 K, enquanto que para a amostra Co5, que tem uma barreira de energia de anisotropia maior, os picos ocorrem entre 90 e 120 K, estes valores seriam ainda maiores se esta amostra tivesse exatamente o $\langle D \rangle$ da amostra Ni8.

Utilizando-nos do modelo descrito pela equação 1.2, para processos termicamente ativados, fizemos um ajuste linear da variação de $\ln(\tau)$ em função do inverso de T_B , obtidas das curvas de $\chi''(T)$, para ambas as amostras. Na figura 3.3 são mostrados os ajuste feitos para a Co5 e Ni8. Podemos ver que estes estão em ótima concordância com os pontos experimentais. A reta obtida para a amostra Co5 possui uma inclinação maior que para a amostra Ni8, por possuir um valor de energia de anisotropia (E_a) maior, como já dito. Utilizando então a equação 1.5 e o volume obtido através do $\langle D \rangle$ das medidas TEM, pudemos encontrar os valores de constante de anisotropia efetiva K_{eff} (K_{eff}) das amostras em questão. Os valores advindos destes ajustes, como os valores de τ_0 , E_a e K_{eff} , estão na tabela 3.1.

Figura 3.1 - Componente imaginária da suscetibilidade $\chi''(T)$ em função da temperatura e frequência da amostra Co5. *Inset*: componente real da suscetibilidade ($\chi'(T)$) para a respectiva amostra.

Figura 3.2 - Componente imaginária da suscetibilidade $\chi''(T)$ em função da temperatura e frequência da amostra Ni8. *Inset*: componente real da suscetibilidade ($\chi'(T)$) para a respectiva amostra.

Figura 3.3 – Gráfico de $\ln(\tau) \times T_B^{-1}$ construído a partir dos dados mostrados na figura 3.1 e 3.2 para as amostras Co5 e Ni8. As linhas pretas representam o ajuste com a equação (1.2)

Amostra	τ_0 (s)	E_a (10^{-14} erg)	K_{eff} (10^5 erg/cm ³)
Co5	$5,3 \times 10^{-16}$	43	50
Ni8	$4,4 \times 10^{-13}$	6,7	2,5

Tabela 3.1- Valores do tempo característico τ_0 , energia de anisotropia E_a e constante de anisotropia efetiva K_{eff} das amostras Co5 e Ni8.

Os valores encontrados K_{eff} confirmam a diferença de uma ordem de grandeza entre as duas ferritas como já esperado devido de o acoplamento spin-orbita dos íons de Co^{2+} ser mais forte que dos íons de Ni^{2+} (Song and Zhang, 2006).

Utilizando a lei de Curie descrita pela equação 1.10, fizemos o ajuste linear da variação de $\chi'(f=0,1 \text{ Hz})$ em função de T , a partir do valor de temperatura em que as curvas obtidas em diferentes frequências estão superpostas (T_{irr}), ou seja, o sistema está totalmente desbloqueado. No caso da amostra Ni8 temos um valor de 180 K para T_{irr} , enquanto que para a amostra Co5 este valor é de 240 K, este valor mais alto é esperado pela diferença dos valores de E_a dos materiais estudados. Por esse motivo tal análise não pode ser feita para a amostra Co5, por termos apenas dois pontos experimentais acima da de T_{irr} . O ajuste feito para a amostra Ni8

pode ser visto na figura 3.4.

Considerando que o valor de temperatura é praticamente zero quando χ' é nulo, e que o número de partículas N é calculado dividindo-se o valor da massa magnética total na amostra, pela massa de uma única partícula ($m_p = d \times V_p$) encontramos o valor de $\mu = 2329 \mu_B$ / partícula, partir do coeficiente angular da reta mostrada na figura 3.4 e da equação 1.10. Este valor esta bem abaixo do valor de $\mu_{teórico}$ igual a $7570 \mu_B$ /partícula, calculado a partir do valor de μ de uma molécula igual $2 \mu_B$ /molécula.

Figura 3.4 – Ajuste com a lei de Curie (1.10) do inverso componente real da suscetibilidade (χ'^{-1}) obtida acima de T_{ir} em função da T da amostra Ni8.

3.1.2. Medidas de Magnetização em Função do Campo Aplicado (MxH)

Medidas de magnetização em função do campo aplicado (MxH) foram feitas nas amostras Co5 e Ni8, em diferentes temperaturas, tanto abaixo quanto acima de T_B . Para tal, foi utilizado um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) com uma bobina supercondutora com campo máximo $H = 90$ kOe, pertencente ao LMM.

Para a amostra Co6 as medidas, abaixo de T_B , foram feitas nas temperaturas de 4,2, 10, 50 e 100 K. Os ciclos obtidos para esta amostra podem ser vistos na figura 3.5, assim como os valores do campo coercivo H_C nas diferentes temperaturas.

Os valores de magnetização em altos campos variam entre 54 e 74 emu/g, conforme se diminui a temperatura. Apesar de a magnetização encontrada para a amostra Co5 estar abaixo do esperado para o *bulk* (90 emu/g), o valor obtido para esta amostra em 4,2 K está mais próximo do *bulk* que alguns resultados vistos na literatura. Por exemplo, (Rajendran et al., 2001) encontrou o valor de $M_S = 14,7$ emu/g para amostras com $\langle D \rangle$ de 6 nm.

Figura 3.5 – Curvas de magnetização em função do campo aplicado em diferentes temperaturas e abaixo de T_B para a amostra Co5.

A presença de histerese em todas as curvas mostra que a amostra se encontra no estado bloqueado para esta faixa de temperatura, além disso, o alto valor de $H_c = 14,1$ kOe observado para a temperatura de 4,2 K confirma a alta anisotropia deste sistema. Valores de milhares de Oe de coercividade (10,8 kOe) também foram vistos, por Song *et al*, para nanopartículas de cobalto de 5 nm (Song and Zhang, 2006).

Realizamos as medidas $M \times H$ para a amostra Ni8 em uma faixa de temperatura (4,2, 10, 15 e 20 K) mais baixa que para a amostra anterior, pois a ferrita de níquel apresenta uma T_B

menor devido a baixa anisotropia magnetocristalina deste sistema. Na figura 3.6 vemos que os ciclos não atingem a saturação, apresentando valores máximos de magnetização sempre ligeiramente abaixo de 30 emu/g. Estes valores são menores que os obtidos por Sousa *et al* (Sousa et al., 2005) para amostras com $\langle D \rangle = 4,3$ nm feitas por coprecipitação hidrotérmica, que foi de aproximadamente 75 emu/g. Os valores encontrados em nossos estudos também são menores que os 56 emu/g esperados para o mesmo material *bulk*. Contudo, de acordo com o resumo bibliográfico feito por Chkoundali et al. (Chkoundali et al., 2004), é comum encontrar valores baixos de M_s em nanopartículas produzidas por diferentes rotas de síntese.

Figura 3.6 – Curvas de magnetização em função do campo aplicado em diferentes temperaturas para a amostra Ni8. No *inset* vemos o detalhe de baixos campos (até 2 kOe).

Quando a temperatura de medida é menor que T_B é esperada histerese nas medidas de magnetização em função do campo aplicado, e este foi o comportamento observado para as duas amostras. Desta maneira, pudemos utilizar o modelo de Stoner-Wolhfarth, descrito pela equação 1.8, para ajustar a variação térmica de H_C . O gráfico e o respectivo ajuste da amostra Co5 são mostrados na figura 3.7, no *inset* vemos o mesmo gráfico para a amostra Ni8.

Podemos observar pelos gráficos e os respectivos ajustes que H_C tem o comportamento esperado pelo modelo de Stoner-Wolhfarth para monodomínios magnéticos, apresentando uma redução linear com $T^{1/2}$, para ambas as amostras.

Figura 3.7 - Variação térmica do campo coercivo H_C da amostra Co5, juntamente com o ajuste feito segundo Stoner-Wolhfarth (1.8). No *inset* temos o mesmo ajuste para a amostra Ni8.

De acordo com este modelo, a barreira de energia de anisotropia das partículas E_a pode ser obtida a partir do coeficiente angular do ajuste linear da curva $H_C \times T^{1/2}$ e utilizando a equação 1.5 e o volume médio das partículas obtido das imagens TEM, calculamos também o valor de K_{eff} . Os valores advindos destes ajustes, assim como os valores de H_C a temperatura zero (H_{C0}) estão na tabela 3.2.

Amostra	H_{C0} (kOe)	E_a (erg) ($\times 10^{-13}$ erg)	K_{eff} ($\times 10^5$ erg/cm ³)
Co5	17,84	3,89	42,3

Ni8	0,86	1,63	6,07
-----	------	------	------

Tabela 3.2 – Valores do campo coercivo a 0 K (H_{c0}), além barreira de energia de anisotropia (E_a) e da constante de anisotropia magnética efetiva (K_{eff}) advindos de ajustes com modelo de Stoner–Wolhfarth, das amostras Co5 e Ni8.

Os valores estimados para a barreira de energia a partir das curvas $M \times H$ e do modelo de Stoner–Wolhfarth para as amostras Co5 e Ni8 apresentam valores próximos entre si, porém o esperado é que a amostra Co5 apresente uma barreira maior. Este comportamento é explicado pelo fato de a amostra Ni8 possuir um volume médio maior o que faz a sua barreira E_a aumentar. Quando comparamos os valores de K_{eff} voltamos a ver a tendência *bulk* para as constantes de anisotropia magnetocristalinas, onde o maior valor encontrado foi para a ferrita de cobalto e está muito próximo do encontrado para nanopartículas com 5,7 nm, de $K_{eff} = 21,5 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ (Lee and Kim, 2006), valor este que é sete vezes o valor de K_{eff} para a ferrita de níquel. Além disso, vemos que em geral os valores encontrados são maiores que a constante de anisotropia magnetocristalina K_1 (mostrados na tabela 1.4) indicando alguma outra contribuição para anisotropia efetiva, como anisotropia de superfície ou de forma.

A partir destas medidas pudemos verificar o comportamento completamente distinto entre as ferritas de cobalto e níquel devido a diferença dos momentos magnéticos dos íons bivalentes (Me^{2+}) incorporados e de seus acoplamentos spin-órbita. (Song and Zhang, 2006)

Fizemos também medidas de $M \times H$ destas duas amostras, em valores de temperatura acima de T_B do sistema. Nestas condições a energia térmica das partículas é muito maior que energia de anisotropia magnética ($E_a \ll k_B T$) e, como já dito, o sistema se encontra no estado superparamagnético. Na figura 3.8 e 3.9, este comportamento é evidenciado pelo fato de curvas $M \times (H/T)$ tomadas em diferentes temperaturas, 250 e 300 K para a amostra Co5 e 200, 250 e 300 K para a amostra Ni8, se sobreporem. Além disso, outras características deste estado podem ser vistas nestas curvas, como a ausência de coercividade e de remanência, ou seja, os ciclos são completamente reversíveis.

Obtivemos um ótimo ajuste com a equação 1.7, que descreve o modelo de Langevin, das curvas tomadas para a amostra Co5 (linhas verdes das figuras 3.8 e 3.9). Por outro lado, vemos que apesar de estar bem acima de T_B o sistema composto pelas partículas de ferrita de níquel, mesmo em altos campos, ainda não está saturado.

Os valores de M_S atingidos nos ciclos tomados a 300 K são 47,8 e 25,3 (emu/g) para as amostras Co5 e Ni8, respectivamente, ambos abaixo dos valores para os respectivos materiais *bulk* são 93,9 e 50 meu/g.

Figura 3.7 – Medidas $M \times H$ da em altas temperaturas (250 e 300 K) da amostra Co5, juntamente com a ajuste feito com a equação 1.7.

No caso da amostra de ferrita de cobalto este valor está acima de valores encontrados para amostras com 6 nm de 9 emu/g (Rajendran et al., 2001) ou ainda com 9 nm de 15,7 emu/g (Gajbhiye et al., 2005). Já para a amostra de ferrita de níquel o valor encontrado está mais próximo da amostra estudada por Gajbhiye de $\langle D \rangle = 9$ nm com 33,5 emu/g que para o *bulk*. A diminuição dos valores de M_S , vistos tanto a 4,2 quanto a 300 K pode ser atribuída a uma falta de total alinhamento das subredes magnéticas ou a uma estrutura de alinhamento não colinear dos spins localizados na superfície e neste sentido, os espectros Mössbauer mostrados a seguir são extremamente importantes, já que podem nos trazer informações sobre as duas possibilidades citadas.

Figura 3.8 – Medidas $M \times H$ da em altas temperaturas (200, 250 e 300 K) da amostra Ni8, juntamente com a ajuste feito com a equação 1.7.

3.2. Espectroscopia Mössbauer

Espectros Mössbauer (MS) foram obtidos para as amostras Co5 e Ni8 no LMM. Foi utilizada a geometria de transmissão no modo de velocidade senoidal, utilizando uma fonte de $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$. A escala de velocidade de foi calibrada usando uma folha de $\alpha\text{-Fe}$, a temperatura ambiente, que também foi usada como referência para o deslocamento isomérico. O ajuste teórico dos espectros MS foi realizado a partir de um programa de mínimos quadrados adaptado no laboratório (FERRIT).

Todos os espectros foram coletados a 4,2 K, garantindo que as partículas estejam no estado bloqueado e obtendo-se assim sextetos hiperfínicos magnéticos livres de efeitos de relaxação. Utilizando uma bobina supercondutora pudemos fazer medidas com campos magnéticos (B_{app}) de até 12 T aplicados paralelamente à direção de propagação dos raios- γ . Foram obtidos espectros com campos de 4, 8 e 12 T, além de medidas na ausência de campo aplicado, para as duas amostras. Na figura 3.10 e 3.11 vemos os espectros MS coletados para a amostra Co5 e Ni8, respectivamente.

Uma mesma sistemática foi adotada no ajuste teórico destas duas amostras. Inicialmente ajustamos todos os espectros utilizando apenas dois sextetos magnéticos, um referente ao sítio octaédrico (denominado B) e outro referente ao sítio tetraédrico (denominado A).

Repetimos todos os ajustes adicionando um terceiro sexteto referente a uma possível contribuição de spins desordenados na superfície. Este terceiro sítio seria responsável por ajustar as contribuições residuais das linhas 2 e 5, que correspondem as transições com $\Delta m = 0$, que deveriam ter suas intensidades anuladas no caso do perfeito alinhamento dos momentos magnéticos com o campo aplicado (Rechenberg, 1995).

Quando existe uma distribuição de direções dos momentos completamente aleatória, o que geralmente ocorre nos espectros obtidos a campo nulo, a relação de intensidade entre as linhas 2 e 1 (parâmetro A2) apresenta valores próximos de 2/3. Este parâmetro está relacionado ao ângulo médio entre o campo hiperfino e a direção de propagação da radiação (que nestes experimentos coincide com a direção do campo aplicado) conforme a equação abaixo (Lima et al., 2006):

$$A2 = \frac{4 \sin^2 \theta}{3(1 + \cos^2 \theta)} \quad (3.1)$$

Conforme aumentamos o campo aplicado, a intensidade desta linha tende a diminuir, já que se espera que os momentos magnéticos se alinhem ao campo, até que A2 seja nulo. A partir do valor de A2 dos dois subespectros obtido em diferentes campos podemos estimar o valor de θ utilizando a relação acima. Como se pode observar nos espectros coletados para ambas as amostras, mesmo naqueles obtidos a 12 T, existe ainda uma pequena parcela de momentos que não está alinhada na direção do campo.

O completo alinhamento raramente é observado em resultados para materiais nanoparticulados, mesmo em campos elevados (Sousa et al., 2004; Cannas et al., 2006; Dacosta et al., 1994). Isso ocorre pelo fato de existir uma região na superfície das partículas com momentos magnéticos apresentando arranjos não-colineares. Quando utilizamos este tipo de ajuste, fixamos intensidades das linhas 2 e 5 relativas às intensidade da linha (A2) em zero, tanto para o sexteto referente ao sítio A, quanto para o B, fazendo com que estas as intensidades sejam totalmente descritas pelo terceiro subespectro. Quanto à relação de intensidades entre as linhas 3 e 1 (parâmetro A3), foi fixada em 1/3.

Figura 3.10 – Espectros MS da amostra Co5 com diferentes valores de campo aplicado (0, 4, 8 e 12 T)

Uma detalhada comparação entre os dois tipos de ajustes mostrou que o terceiro subespectro não correspondia a uma contribuição de spins desordenados na superfície, pois seus principais parâmetros como campo magnético hiperfino (B_{hyp}), deslocamento isomérico (IS) e desdobramento quadrupolar (QS) tendiam a valores muito próximos daqueles obtidos no subespectro referente ao sítio B, fazendo com que dois sextetos estivessem ajustando uma mesma contribuição. A partir deste comportamento mostrou-se desnecessária uma contribuição do terceiro subespectro devido aos spins desalinhados de superfície. Este resultado indica que nossas partículas apresentam pouca desordem superficial e que as intensidades não nulas das linhas 2 e 5 mesmos nos espectros coletados sob campo magnético aplicado de 12 T possivelmente se deva a uma desordem intrínseca das subredes magnéticas.

Desta maneira, partimos para a segunda fase de ajustes dos espectros MS, buscando um refinamento dos parâmetros obtidos nos ajustes com apenas dois sextetos magnéticos. Iniciamos pelo ajuste dos espectros obtidos na presença do mais alto campo magnético aplicado (12 T), já que nestas condições as linhas mais externas (linhas 1 e 6) estão perfeitamente resolvidas, sem superposição entre os dois subespectros. Isso ocorre pelo fato de B_{ap} ser somado ao B_{hf} no caso do subespectro A e subtraído ao B_{hf} do subespectro B, em virtude do ordenamento antiparalelo dos respectivos spins.

Do ajuste dos espectros obtidos a 12 T obtivemos as razões B/A das populações de íons de Fe nos dois sítios, a partir das áreas dos respectivos subespectros. Utilizando estes valores fixamos as relações de populações entre os sítios no ajuste dos demais espectros a campos menores (8, 4 e 0 T), casos em que as duas contribuições tendem a se sobrepor.

Figura 3.11 - Espectros MS da amostra Ni8 com diferentes valores de campo aplicado (0,4,8 e 12 T)

Todos estes valores de campo aplicado (B_{ap}), hiperfino (B_{hf}) e efetivo (B_{ef}) estão nas tabelas 3.3 e 3.4, para as amostras Co5 e Ni8, respectivamente, assim como os valores de θ obtidos através da equação 3.1, de desdobramento quadrupolar QS, deslocamento isomérico IS, para ambos subespectros, e ainda o valor de $\Delta IS = IS(B) - IS(A)$.

Observando os dados da tabela 3.3, onde encontramos os parâmetros hiperfinos referentes à amostra Co5, vemos que em média os valores de B_{hf} referentes aos sextetos A e B são 50,8 e 53,3 T. Existe uma boa concordância quando comparamos os valores encontrados na literatura (51,3 e 54,0 T) onde os espectros para nanopartículas de ferrita de cobalto com $\langle D \rangle = 5,7$ nm foram obtidos na ausência de campo (Lee and Kim, 2006).

A mesma concordância aparece quando comparando os valores de B_{hf} com os resultados obtidos por Cannas et al (49,8 e 52,9 T) na presença de campo aplicado de 6 T, para amostras do mesmo material com $\langle D \rangle = 6,7$ nm. Porém, neste trabalho os espectros foram ajustados com três sextetos hiperfinos, dois para as redes magnéticas A e B e o terceiro referente a um possível ordenamento não-colinear entre os momentos, que poderia ter tanto origem em uma superfície magneticamente desordenada como em um desbalanço entre as sub-redes A e B do material, que poderia depender da temperatura do campo magnético aplicado e de sua distribuição catiônica.

Sítio/ B_{ap} (T)	B_{ef} (T)	B_{hf} (T)	QS (mm/s)	IS (mm/s)	ΔIS (mm/s)	A2	θ (°)
A / 0	50,2	50,2	0,02	0,25	0,13	0,68	-
B / 0	53,2	53,2	-0,08	0,38		0,68	-
A / 4	54,1	50,1	-0,05	0,36	0,16	0,17	28,4
B / 4	49,4	53,4	-0,06	0,52		0,14	25,8
A / 8	58,6	50,6	0,00	0,29	0,11	0,03	12,1
B / 8	45,2	53,2	-0,02	0,40		0,10	21,9
A / 12	62,7	50,7	-0,01	0,26	0,13	0,01	7,0
B / 12	41,3	53,3	-0,02	0,39		0,08	19,7

Tabela 3.3 - Valores do campo magnético efetivo (B_{ef}) e hiperfino (B_{hf}) referentes aos sextetos A e B da amostra Co5, assim como o valor de deslocamento isomérico (IS), desdobramento quadrupolar (QS), intensidade relativa da linha 2 (A2) e ângulo médio entre os momento e o campo aplicado (θ).

Como a contribuição do terceiro sítio não diminuiu com o aumento do $\langle D \rangle$ das amostras por eles estudadas, como era de se esperar se a falta de alinhamento dependesse somente de efeitos de superfície, concluiu-se que o terceiro sexteto representava um desbalanço entre as redes como um todo, efeito este que ocorre no interior da partícula. De fato, os valores de B_{hf} e IS encontrados para o terceiro sexteto são muitos próximos aos encontrado para o sexteto B, assim como na amostra Co5, indicando que o desbalanço teria origem na sub-rede magnética B. O ângulo θ encontrado neste trabalho para o subespectro B coletado a 6 T foi de 38° (Cannas et al., 2006).

A relação linear entre campo efetivo e campo aplicado, que evidencia o alinhamento antiparalelo das duas subredes, pode ser vista na figura 3.12-a para a amostra Co5 e na figura 3.12- para a amostra Ni8.

Sítio/ B_{ap} (T)	B_{eff} (T)	B_{hf} (T)	QS (mm/s)	IS (mm/s)	ΔIS (mm/s)	A2	θ ($^\circ$)
Dubleto/ 0	-	-	1,36	0,57	-	-	-
A / 0	49,6	49,6	0,03	0,31	0,09	0,7	-
B / 0	52,8	52,8	0,00	0,40		0,7	-
A / 4	53,9	49,9	-0,02	0,22	0,23	0,06	17,1
B / 4	48,8	52,8	-0,16	0,45		0,07	18,4
A / 8	58,8	50,8	-0,03	0,34	0,11	0,13	24,9
B / 8	45,1	53,1	-0,08	0,45		0,05	15,6
A / 12	62,8	50,8	-0,03	0,29	0,14	0,13	24,9
B / 12	41,1	53,1	-0,09	0,43		0,1	21,9

Tabela 3.4 - Valores do campo magnético efetivo (B_{eff}) e hiperfino (B_{hf}) referentes aos sextetos A e B da amostra Ni8, assim como o valor de deslocamento isomérico (IS), desdobramento quadrupolar (QS), intensidade da linha 2 (A2) e ângulo médio entre os momento e o campo aplicado (θ).

Em nosso trabalho, vemos intensidades não nulas das linhas 2 e 5 para ambos os subespectros A e B da amostra Co5. Observando os valores θ calculados a partir de A2, vemos que no caso do sítio A este diminui conforme aumentamos o campo, assim como esperado, indicando um maior alinhamento (menores valores de θ) em campos mais altos, já para o sítio B

o valor varia e até aumenta com o campo aplicado, o que nos sugere um desalinhamento intrínseco dos momentos, que praticamente não varia com o campo.

No espectro Mössbauer coletado a campo nulo para a amostra Ni8, vemos uma pequena contribuição superparamagnética, representada pelo dubleto de cor verde na figura 3.11. Isso ocorre pelo fato de a ferrita de níquel possuir um menor K_{eff} , como pudemos ver nas medidas magnéticas anteriormente mostradas, e, portanto, ter uma menor barreira de energia que pode ser facilmente vencida pela energia térmica no caso das menores partículas. Esta amostra tem uma distribuição de tamanhos que, apesar de estreita, está no limiar do volume necessário para que as partículas entrem o estado superparamagnético, mesmo a baixa temperatura (4,2 K). O restante das partículas está no estado bloqueado, responsável pelos dois sextetos hiperfinos. Quando se aplica campo magnético o dubleto desaparece como esperado (Chinnasamy et al., 2001).

Na literatura encontramos muitos resultados de nanopartículas de ferrita de níquel produzidas por moagem mecânica e co-precipitação hidrotérmica que apresentam ajustes dos espectros com três sextetos magnéticos, sendo que o terceiro tem parâmetros bastante diferentes dos referentes aos sítios A e B, mostrando o terceiro sexteto representa, de fato, uma região de spins desalinhados próxima da superfície. Diferente destes resultados, a amostra Ni8 não apresenta espectros MS ajustados com três sextetos distintos.

Os valores de B_{hf} referentes aos sextetos magnéticos A e B para a amostra Ni8 visto na tabela 3.4 (50,3 e 53,0 T), estão muito próximos dos valores obtidos (50,4 e 53,7 T) para amostras com $\langle D \rangle = 5,7$ nm onde os espectros foram obtidos na presença de campo magnético de 8 T (Sousa et al., 2004).

Os resultados obtidos por Sousa *et al* (Sousa et al., 2007) para nanopartículas com mesmo material e mesmo $\langle D \rangle$ que a amostra Ni8, mostram que o ângulo médio entre os spins e o campo aplicado (θ) diminui de 55° para 40° conforme se aumenta o campo de 0 para 12 T.

Analisando os valores de θ , encontrados na tabela 3.4, vemos que estes valores não apresentam uma grande variação em função do campo aplicado, confirmando a origem do desalinhamento dos momentos como um desbalanço das sub-redes magnéticas e não em uma região que diminui a falta de alinhamento com o aumento do campo aplicado.

Os valores de QS encontrados para ambas as amostras, são extremamente baixos, indicando a presença da simetria cúbica para ambos os sítios, ou seja, as amostras apresentam uma estrutura de rede não distorcida, como é comum quando as partículas têm menos de 10 nm (Rajendran et al., 2001).

Figura 3.12 - Comportamento do campo efetivo em função do campo magnético aplicado dos sextetos A e B, para a amostra Co5 (a) e Ni8 (b).

Para encontrar o valor real de IS, subtraímos o valor obtido da calibração ($IS_{\text{cal}} = -0,193$ mm/s) do valor encontrado pelo ajuste dos espectros. Em ferritas, os valores de IS referentes aos subespectros B são sempre maiores que os subespectros A e é esperado que a diferença entre os valores de IS dos subespectros B e A ($\Delta IS = IS_B - IS_A$) esteja entre 0,10 e 0,15 mm/s (Van Loef, 1966). Podemos observar que os valores de ΔIS , encontrados nas tabelas 3.3 e 3.4 estão, em sua maioria, estão dentro do valor esperado.

Também vemos uma ótima concordância ao compararmos os valores de IS_A e IS_B dos subespectros obtidos a campo nulo e 4,2 K da amostra Co5 (0,25 e 0,38 mm/s, respectivamente), com valores vistos na literatura (0,29 e 0,41 mm/s, respectivamente) para uma amostra com o mesmo $\langle D \rangle$ (Zhao et al., 2006). Os valores de IS_A e IS_B para a amostra Ni8 (0,29 e 0,43 mm/s), estão próximos aos encontrados para amostras produzidas por moagem mecânica (0,26 e 0,39 mm/s) (Chinnasamy et al., 2001).

É bem conhecido na literatura que as ferritas na escala nanométrica nem sempre seguem a distribuição catiônica do mesmo material *bulk*. Em nanopartículas, os cátions presentes na amostra (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Me^{2+}) se distribuem entre as duas subredes cristalinas.

O grau desta distribuição não mais depende apenas do tamanho dos sítios e dos cátions em questão, mas também do método de síntese e de possíveis tratamentos térmicos realizados na amostra posteriormente a sua síntese. Saber a distribuição catiônica da amostra é extremamente importante, já que o comportamento magnético irá depender desta característica (Rajendran et al., 2001).

A partir dos valores das áreas dos subespectros A e B coletados a 12 T da amostra Co5 obtivemos a razão B/A de 1,68. Juntamente com os resultados das análises elementares de ICP-AES ($Fe/Co = 2,48$) estimamos a seguinte distribuição catiônica para a amostra Co5: $(Co_{0,21}Fe_{0,80})[Co_{0,65}Fe_{1,34}]$. Podemos concluir deste resultado que devido a deficiência na incorporação do Co^{2+} na amostra temos a presença de Fe^{2+} (0,14 ao invés de 0) temos uma quantidade de Fe no sítio B (1,34) maior que o esperado (1). Esta quantidade é menor que a encontrado por Cannas *et al* para nanopartículas de ferrita de cobalto com $\langle D \rangle$ de 6,7 nm, que obteve um valor de 2,85 para a relação B/A, com quase metade dos íons de Co incorporados no sítio A (Cannas et al., 2006).

Além disso, a presença não esperada de íons de Co no sítio A faz com que a quantidade de Fe^{3+} seja maior no sítio B que no A, resultando em uma ferrita mista, o esperado seria que estas quantidades fossem iguais a 1. Todos estes fatos explicam a proporção de Fe no sítio B e A (1,68) maior que a esperada (1) para ferritas de cobalto que geralmente são inversas.

Esta estimativa também foi feita para a amostra Ni8, que teve uma relação de áreas B/A de 1,25 e valor obtido de ICP-AES para a relação Fe/Ni presente na amostra foi de 2,75. Estimamos, então, a distribuição catiônica para a amostra Ni8 e encontramos a seguinte configuração: $(Ni_{0,02}Fe_{0,98})[Ni_{0,78}Fe_{1,22}]$. Vemos que os íons de Ni incorporados na rede cristalina estão quase que em sua totalidade no sítio B e assim as quantidades de Fe^{3+} nos sítio A

e B são praticamente iguais, assim como esperado para ferritas do tipo inversa e diferente do observado para a amostra Co5. A deficiência de Ni na amostra leva a uma possível presença de Fe^{2+} (0,2) no sítio B. Como consequência, a proporção de íons de Fe nos sítios B e A também está pouco acima do esperado. Por outro lado, diferente da amostra Co5 praticamente não existe a deficiência de Fe^{3+} no sítio A e a presença de Ni^{2+} no sítio A é comum nesta escala de tamanhos, onde geralmente a ferrita de níquel passa de inversa para mista (Chkoundali et al., 2004).

3.3. Referências

Artigos

- Arelaro, A.D., Brandl, A.L., Lima, E., Gamarra, L.F., Brito, G.E.S., Pontuschka, W.M., and Goya, G.F. (2005). Interparticle interactions and surface contribution to the effective anisotropy in biocompatible iron oxide nanoparticles used for contrast agents. *Journal of Applied Physics* 97.
- Blaskov, V., Petkov, V., Rusanov, V., Martinez, L.M., Martinez, B., Munoz, J.S., and Mikhov, M. (1996). Magnetic properties of nanophase CoFe_2O_4 particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 162, 331-337.
- Cannas, C., Musinu, A., Piccaluga, G., Fiorani, D., Peddis, D., Rasmussen, H.K., and Morup, S. (2006). Magnetic properties of cobalt ferrite-silica nanocomposites prepared by a sol-gel autocombustion technique. *Journal of Chemical Physics* 125.
- Chinnasamy, C.N., Narayanasamy, A., Ponpandian, N., Chattopadhyay, K., Shinoda, K., Jeyadevan, B., Tohji, K., Nakatsuka, K., Furubayashi, T., and Nakatani, I. (2001). Mixed spinel structure in nanocrystalline NiFe_2O_4 . *Physical Review B* 63/8.
- Chkoundali, S., Ammar, S., Jouini, N., Fievet, F., Molinie, P., Danot, M., Villain, F., and Greneche, J.M. (2004). Nickel ferrite nanoparticles: elaboration in polyol medium via hydrolysis, and magnetic properties. *Journal of Physics-Condensed Matter* 16, 4357-4372.
- Dacosta, G.M., Degrave, E., Bowen, L.H., Vandenberghe, R.E., and Debakker, P.M.A. (1994). The Center Shift in Mossbauer-Spectra of Maghemite and Aluminum Maghemites. *Clays and Clay Minerals* 42, 628-633.
- Gajbhiye, N.S., Bhattacharyya, S., Balaji, G., Ningthoujam, R.S., Das, R.K., Basak, S., and Weissmuller, J. (2005). Mossbauer and magnetic studies of MFe_2O_4 (M=Co, Ni) nanoparticles. *Hyperfine Interactions* 165, 153-159.
- Lima, E., Brandl, A.L., Arelaro, A.D., and Goya, G.F. (2006). Spin disorder and magnetic anisotropy in Fe_3O_4 nanoparticles. *Journal of Applied Physics* 99.
- Rajendran, M., Pullar, R.C., Bhattacharya, A.K., Das, D., Chintalapudi, S.N., and Majumdar, C.K. (2001). Magnetic properties of nanocrystalline CoFe_2O_4 powders prepared at room temperature: Variation with crystallite size. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 232, 71-83.
- Song, Q. and Zhang, Z.J. (2006). Correlation between spin-orbital coupling and the superparamagnetic properties in magnetite and cobalt ferrite spinel nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry B* 110, 11205-11209.
- Sousa, E.C., Alves, C.R., Aquino, R., Sousa, M.H., Goya, G.F., Rechenberg, H.R., Tourinho, F.A., and Depeyrot, J. (2005). Experimental evidence of surface effects in the magnetic dynamics behavior of ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 289, 118-121.

Sousa,E.C., Sousa,M.H., Goya,G.F., Rechenberg,H.R., Lara,M.C.F.L., Tourinho,F.A., and Depeyrot,J. (2004). Enhanced surface anisotropy evidenced by Mossbauer spectroscopy in nickel ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 272, E1215-E1217.

Sousa,E.C., Sousa,M.H., Rechenberg,H.R., Goya,G.F., Tourinho,F.A., Perzynski,R., and Depeyrot,J. (2007). In-field Mossbauer study of the disordered surface contribution in nickel ferrite nanomagnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 310, E1020-E1022.

Zhao,S.Y., Lee,D.K., Kim,C.W., Cha,R.G., Kim,Y.H., and Kang,Y.S. (2006). Synthesis of magnetic nanoparticles of Fe_3O_4 and CoFe_2O_4 and their surface modification by surfactant adsorption. *Bulletin of the Korean Chemical Society* 27, 237-242.

Lee, S.W., Kim, C.S. (2006). Mössbauer studies on the superparamagnetic behavior of CoFe_2O_4 with a few nanometers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 303, e315–e317.

Rechenberg, H.R. (1995), "Introdução à Espectroscopia Mössbauer" (Notas de curso).

Van Loef, J. J. (1966). The s-electron charge and spin density and magnetic moment of iron at different sublattice sites in ferrites and garnets. *Physica* 32, 2102-2114.

Wang, J., Chen, Q., Li, X. Shi,L., Peng, Z., Zeng, C. (2004). Disappearing of the Verwey transition in magnetite nanoparticles synthesized under a magnetic field: implications for the origin of charge ordering. *Chemical Physics Letters* 390, 55–58.

CAPÍTULO 4

ÓXIDO DE FERRO

Como a amostra Fe6, composta de nanopartículas de óxido de ferro, não teve sua fase confirmada como sendo apenas magnetita, maghemita ou uma ainda uma destas, existe a possibilidade de ter, em sua estrutura do espinélio, cátions de ferro em dois estados de valência, Fe^{2+} e Fe^{3+} , apresentando, assim, algumas características diferentes das demais ferritas. Além disso, as propriedades magnéticas de nanopartículas de magnetita podem ser distintas da magnetita *bulk*, devido a mudança na distribuição catiônica, presença de vacâncias, falta de estequiometria, *spin canting* e maior contribuição da superfície devido ao tamanho nanométrico (Daou et al., 2006). Desta maneira, os resultados obtidos com a amostra Fe6 serão expostos neste capítulo a parte. Deve-se ressaltar que foram utilizados os mesmos equipamentos e seguidos os mesmos protocolos que os descritos no capítulo anterior, onde foram discutidos os resultados das amostras Co5 e Ni8.

4.1. Medidas magnéticas

4.1.1. Suscetibilidade ac

Medidas de suscetibilidade magnética *ac* em função da temperatura foram feitas em diferentes valores de frequência. Na figura 4.1 mostramos a componente imaginária (χ'') da suscetibilidade e no *inset* temos a componentes real (χ').

Observando as duas curvas vemos que ambas apresentam um pico característico do processo de bloqueio. Conforme se aumenta a frequência, os picos se deslocam para temperaturas maiores. Este comportamento é esperado para partículas superparamagnéticas como já dito na seção 3.1.1. A temperatura em que o máximo da componente imaginária ocorre é definida como a temperatura de bloqueio T_B , e seus valores estão na faixa entre 60 e 90 K. Esta faixa de temperatura é mais baixa que aquela observada para a amostra Co5 e mais alta que para a amostra Ni8, indicando um aumento de E_a desde a amostra Ni8 até a amostra Co5, passando pela Fe6. De fato, esperam-se valores de T_B para a ferrita de cobalto até 100 K maiores que para a magnetita (Song and Zhang, 2006), este comportamento se deve ao fato de o valor de K_{eff} dos óxidos de ferro *bulk* (magnetita e maghemita) serem intermediários aos valores referentes as ferritas de cobalto e níquel *bulk*.

Figura 4.1 - Componente imaginária da suscetibilidade $\chi''(T)$ em função da temperatura e frequência da amostra Fe6. *Inset*: componente real da suscetibilidade $\chi'(T)$ para a mesma amostra.

A variação de T_B em função da frequência é característica de um processo termicamente ativado e é bem descrito pelo modelo de Néel-Brown (1.2). De fato a variação de $\ln(\tau)$ em função do inverso da temperatura de bloqueio, mostrada na figura 4.2, é bem ajustada pela equação 1.2. A partir do valor de E_a obtido deste ajuste, utilizando a equação 1.5 e o volume obtido através do $\langle D \rangle$ das medidas TEM, pudemos encontrar os valores de K_{eff} da amostra Fe6.

O valor obtido de K_{eff} igual a $23,0 \times 10^5$ erg/cm³, é uma ordem de grandeza acima do valor para a magnetita *bulk* ($0,9 \times 10^5$ erg/cm³) e de resultados obtidos para nanopartículas de magnetita com $\langle D \rangle = 7,6$ nm (Arelaro et al., 2008).

Figura 4.2 – Gráfico de $\ln(\tau) \times T_B^{-1}$ construído a partir dos dados mostrados na figura 4.1 para a amostra Fe6. A linha vermelha representa o ajuste com a equação (1.2).

4.1.2. Medidas de Magnetização em função do campo aplicado (MxH)

A magnetita é um material do tipo espinélio inverso, onde os *spins* de Fe^{3+} estão localizados em igual quantidade nos sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B). Como o alinhamento entre os dois sítios é antiparalelo ocorre um cancelamento de suas contribuições e o efeito ferromagnético observado se deve aos íons de Fe^{2+} localizados apenas no sítio octaédrico. Porém, um decréscimo da magnetização de saturação M_S , pode ocorrer no caso de *spin canting*, desordem de superfície, falta de estequiometria e mudança na distribuição catiônica, devido, por exemplo, a oxidação de alguns íons Fe^{2+} para Fe^{3+} (Daou et al., 2006).

De fato, foi este o comportamento observado nas curvas MxH feitas a 4,2 K, tanto no modo ZFC (resfriamento sem campo magnético aplicado), como FC (resfriamento com um campo magnético aplicado de 100 kOe), que podem ser vistas na figura 4.3.

Como podemos ver a amostra apresenta valores extremamente baixos de M_S (17,1 emu/g, a 4,2 K), bem abaixo do valor esperado para o respectivo material *bulk* de aproximadamente 98 emu/g. É comum observarmos na literatura materiais com $\langle D \rangle$ menor que 10 nm com valores extremamente baixos de M_S . Esta redução na magnetização foi observada

por Lee *et al* (Lee et al., 2005), onde o valor alcançado foi $M_s = 59,7$ emu/g, em nanopartículas de 6 nm sintetizadas pelo mesmo método que em nosso trabalho. O mesmo ocorreu no trabalho de Vargas *et al* que encontrou $M_s = 12$ emu/g para nanopartículas com mesmo $\langle D \rangle$ (Vargas et al., 2007). Valores menores que 10 emu/g foram observados por Lima *et al*, em nanopartículas comerciais usadas como agente de contraste em ressonância magnética com $\langle D \rangle$ igual a 7,7 nm (Lima et al., 2006).

Observando ainda as curvas mostradas na figura 4.3, podemos ver que não há um deslocamento do ciclo de histerese após resfriamento sob campo, análogo ao “exchange bias” observado em interfaces F/AF de filmes finos, já que os valores de H_C para as curvas ZFC e FC de 735 e 797 Oe, respectivamente, estão muito próximos. Podemos esperar então, a ausência de uma estrutura dual, ou seja, de partículas com ordenamento ferrimagnético no núcleo e uma estrutura de spins desordenados, com alta anisotropia magnética sítio a sítio, na superfície. No *inset* da figura 4.3, temos o detalhe de baixos campos (abaixo de 5 kOe), para melhor se observar a superposição das duas curvas (Jiang, 1999).

Medidas de $M \times H$ a temperaturas abaixo de T_B (10, 15 e 20 K) também foram feitas para a amostra Fe6 e podem ser vistas na figura 4.4. No *inset* da figura 4.4, vemos novamente o detalhe das curvas em campos baixos para a obtenção dos valores de campo coercivo nestas diferentes temperaturas. Vemos que em baixas temperaturas a amostra se encontra bloqueada, apresentando coercividade. O valor de campo coercivo H_C decresce com o aumento da temperatura segundo Stoner-Wolhfarth, como pode ser visto na figura 4.5. A partir do ajuste linear da variação de H_C em função da temperatura com a equação 1.8, pudemos novamente calcular os valores de E_a e K_{eff} , para a amostra Fe6, que são mostrados no *inset* da figura 4.5. O valor de K_{eff} obtido através das medidas $M \times H$ ($19,4 \times 10^5$ erg/cm³) está em ótima concordância com o valor obtido das medidas de suscetibilidade ac ($23,0 \times 10^5$ erg/cm³). Porém como já dito, estão acima do valor *bulk*, mostrando que existe alguma contribuição à anisotropia magnética que não apenas a magnetocristalina.

O valor de encontrado H_{C0} de 1,07 kOe, está uma ordem de grandeza abaixo do valor de 14,1 kOe encontrado para ferrita de cobalto na seção 3.1.2. Diferenças até maiores que esta são esperadas, com H_{C0} da ferrita de cobalto chegando a ser até 50 vezes o valor da magnetita, esta diferença entre as duas ferritas, está relacionada com a diferença entre o acoplamento spin-orbita do Fe^{2+} e Co^{2+} nos sítios da estrutura do espinélio (Song and Zhang, 2006).

Figura 4.3 – Curvas de magnetização em função do campo aplicado obtidas a 4,2 K nos modos ZFC e FC (10 kOe) para a amostra Fe6. No *inset* vemos o detalhe de baixos campos (até 5 kOe).

Figura 4.4 – Curvas de magnetização em função do campo aplicado em diferentes temperaturas para a amostra Fe6. No *inset* vemos o detalhe de baixos campos (até 1,5 kOe).

Figura 4.5 – Variação térmica do campo coercivo H_c da amostra Fe6, juntamente com o ajuste feito segundo Stoner-Wolffarth. No *inset*, temos a tabela com os valores de H_{c_0} , K_{eff} , e E_a , calculados a partir do ajuste.

4.2. Espectroscopia Mössbauer

Na magnetita, resfriando a amostra abaixo de 120 K ocorre uma transição de primeira ordem chamada transição de Verwey. Abaixo dessa transição a resistividade aumenta bruscamente associada a uma distorção na simetria cúbica do espinel, fazendo-a passar para a simetria ortorrômbica (Hargrove, 1969). Supõe-se que acima de $T_V = 120 \text{ K}$ ocorre uma rápida flutuação das cargas (*hopping*) entre os íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} do sítio octaédrico (B), que por estarem em iguais quantidades apresentam uma intervalência de $\text{Fe}^{2,5+}$. Ao resfriar a amostra abaixo da transição, ocorre um ordenamento de carga justificando o aumento da resistividade (Greenwood, 1976).

Em nanopartículas, no entanto, existem na literatura resultados controversos, que ora afirmam que a transição de Verwey não ocorre em amostras com $\langle D \rangle < 50 \text{ nm}$, ora que a transição ocorre para materiais nanoparticulados de qualquer $\langle D \rangle$ e que se a transição não é observada deve-se ao fato de a amostra possuir outra fase que não a magnetita, provavelmente maghemita (Daou et al., 2006). Pode-se tratar também de uma mistura de fases, onde uma

camada superficial de uma partícula que foi oxidada pode abaixar a temperatura da transição para valores próximos de 0 K, fazendo com que ela não seja observada em experimentos feitos a 4,2 K.

Outro fato que pode fazer a temperatura da transição de Verwey abaixar é a falta de estequiometria, isto é: a introdução de vacâncias no sítio B previne o deslocamento dos elétrons entre os íons deste sítio que existia quando o par Fe^{2+} - Fe^{3+} era presente na amostra. Se existirem vacâncias de íons de Fe no sítio B a magnetita passa a ter a fórmula química $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$. Se o valor de δ for igual 0,066 a transição praticamente desaparece, já que os íons Fe^{3+} e Fe^{2+} não estão mais em igual quantidade no sítio B (Yang et al., 2004). A transição, na verdade, ainda existe, mas não é observada na faixa de temperatura em que usualmente se estudam nanopartículas.

Num espectro Mössbauer de nanopartículas de Fe_3O_4 coletado em $T \ll T_B$, espera-se a presença de ao menos três sextetos magnéticos, dois referentes aos sítios octaédrico (B), (um para o Fe^{2+} e outro para Fe^{3+}) e o terceiro para o sítio tetraédrico (A), que, se a ferrita for inversa (como se espera para a magnetita), terá ter a presença apenas de Fe^{3+} . Vale ressaltar que se a temperatura em que o espectro foi coletado estiver acima de T_V , existirá a intervalência entre os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} no sítio B, e assim será necessário apenas um sexteto para ajustar o subespectro B. Se a amostra tiver sofrido oxidação completa, terá a presença de apenas íons Fe^{3+} e esta fase, chamada maghemita, não apresenta transição de Verwey. Deste modo, um espectro MS pode ser ajustado com dois sextetos magnéticos, um referente aos Fe^{3+} localizados no sítio A e outro referente aos Fe^{3+} localizados no sítio B, os dois espectros terão parâmetros hiperfinos similares (Kuhn, 2002)

Vemos, portanto, a dificuldade em se distinguir através de um espectro MS, se a fase presente é de magnetita acima de T_V ou apenas maghemita, já que em ambos os casos os espectros são bem ajustados com apenas dois sextetos. Neste sentido, uma análise cuidadosa dos parâmetros hiperfinos dos respectivos materiais *bulk* deve ser feita.

Espectros MS da amostra Fe6 foram coletados, na presença e na ausência de campo magnético aplicado, sob mesmas condições que para as amostras Co5 e Ni8 apresentadas na seção 3.2. Novamente todos os espectros foram ajustados com três sextetos magnéticos, no sentido de verificar a existência de uma estrutura com núcleo ordenado e superfície desordenada, que se confirmada resultaria em espectros bem ajustados com três sextetos distintos. Assim como para as amostras Co5 e Ni8, os ajustes com três sextetos forneceram

parâmetros hiperfinos praticamente idênticos para dois dos subespectros. Estes dois subespectros possuíam valores de IS maiores que para o terceiro subespectro, fazendo com que confirmássemos as expectativas de que os dois subespectros eram referentes às mesmas contribuições do sítio B (Kuhn, 2002).

Como os dois sextetos referentes ao sítio B têm valores de IS praticamente idênticos, descartou-se a possibilidade de a amostra estar abaixo de T_v , ou seja, de ter um ordenamento de cargas que levasse a contribuições distintas de Fe^{3+} e Fe^{2+} localizados no sítio B. Deste modo, um ajuste, com apenas dois sextetos se mostrou mais adequado para estes espectros e indica duas possibilidades ou a fase presente na amostra é composta por maghemita e neste caso T_v não ocorre, ou ainda, magnetita não estequiométrica ou parcialmente oxidada, e neste caso T_v seria menor que 4,2 K.

Os espectros com campo aplicado de 4, 8 e 12 T, além do espectro coletado a campo nulo, são apresentados na figura 4.6. Os parâmetros hiperfinos fornecidos por todos os espectros ajustados com dois sextetos referentes aos Fe^{3+} no sítio A (tetraédrico) e aos possíveis Fe^{3+} , Fe^{2+} ou $Fe^{2,5+}$ no sítio B (octaédrico), estão na tabela 4.1. Os valores de QS são praticamente nulos, mostrando que a estrutura cúbica, esperada para materiais acima da transição de Verwey, não foi distorcida.

Ajustamos inicialmente o espectro coletado com um campo aplicado de 12 T, no qual temos uma melhor resolução dos dois subespectros presentes. A partir das áreas dos subespectros A e B obtivemos a relação de entre as populações presentes nos dois sítios, igual a 1,56. A relação entre as populações (B/A) foi fixada neste valor no ajuste dos demais espectros, que por não estarem sob um campo magnético tão intenso, não possuem sextetos tão bem resolvidos como a 12 T.

Os subespectros referentes ao sítio B foram identificados como os que possuem maior IS. Além disso, os valores de $\Delta IS = IS_B - IS_A$ encontrados estão sempre entre -0,10 e -0,15 mm/s, como esperado para ferritas e para a maghemita (Van Loef, 1966), onde o valor de IS_A e IS_B é aproximadamente 0,25 e 0,35 mm/s, respectivamente (Tucek et al., 2006). Na tabela 4.2 são mostrados os principais parâmetros hiperfinos de diferentes materiais obtidos de diferentes referências.

Figura 4.6 – Espectros Mössbauer da amostra Fe6 com diferentes valores de campo aplicado.

Na figura 4.7 temos o gráfico de B_{ef} em função de B_{ap} . Observando os valores de B_{ef} referentes ao sexteto A, vemos um aumento conforme se aumenta B_{ap} , por outro lado, vemos um comportamento contrário para B_{ef} referente ao sexteto B, confirmando o acoplamento ferrimagnético das duas sub-redes.

O espectro Mössbauer obtido a campo nulo mostra um sexteto magnético que evidencia bloqueio dos momentos magnéticos das partículas e um completo desdobramento magnético devido ao campo hiperfino. O espectro possui linhas finas mostrando a alta cristalinidade da amostra. Observando os valores de B_{hf} a campo nulo, vemos um valor referente ao subespectro A (49,7 T) menor que para o subespectro B (52,4 T), o que contraria o esperado para a magnetita *bulk* e está de acordo com a maghemita *bulk* e magnetita não estequiométrica, como pode ser visto na tabela 4.2.

Fase	T (K) / B_{ap} (T)	B_{hp}^A (T)	B_{hp}^B (T)	IS_A (mm/s)	IS_B (mm/s)	B/A	Referência
Magnetita <i>Bulk</i>	300 / 0	49,1	45,3	-	-	2	(Greenwood, 1976)
Maghemita <i>Bulk</i>	300 / 0	48,8	49,9	0,27	0,41	1,67	(Greenwood, 1976)
Maghemita	4,2 / 0	51,8	52,9	0,37	0,49	1,67	(Dacosta et al., 1994)
Maghemita 15- 21 nm	5 / 6	49,1	53,6	0,32	0,52	-	(Kuhn, 2004)
Magnetita não estequiométrica 5 – 9 nm	5 / 0	51,0	53,0	0,44	0,72	4,45	(Kuhn, 2002)
Magnetita 6 nm	4,2 / 0	51,6	48,9	0,33	0,62	-	(Lee et al., 2005)

Tabela 4.2 – Parâmetros hiperfinos encontrados na literatura de amostras *bulk* e nanométricas com diferentes fases.

Figura 4.7- Comportamento do campo efetivo em função do campo magnético aplicado dos sextetos A e B, para a amostra Fe6.

Para a amostra Fe6, a razão B/A encontrada foi de 1,56, abaixo do esperado para magnetita estequiométrica, onde para cada íon Fe^{3+} localizado no sítio A, temos dois íons de Fe no sítio B, um Fe^{3+} e um Fe^{2+} , levando a uma razão igual a 2 para a magnetita (Greenwood, 1976). Se a fase presente fosse a maghemita, onde vacâncias são introduzidas geralmente no sítio B, a razão esperada seria de 1,67, como pode ser confirmado pela tabela 4.2. Porém, é comum encontrarmos valores menores que 2 para a nanopartículas de magnetita, indicando possíveis defeitos na rede, falta de estequiometria e até mistura entre as duas fases citadas, principalmente quando estamos na escala nanométrica (Kuhn, 2002).

4.3. Referências

Livro

Greenwood, N. N., Gibb, T. C. (1976). *Mössbauer Spectroscopy*. Chapman and Hall

Artigos

Arelaro, A.D., Lima, E., Rossi, L.M., Kiyohara, P.K., and Rechenberg, H.R. (2008). Ion dependence of magnetic anisotropy in MFe_2O_4 (M = Fe, Co, Mn) nanoparticles synthesized by high-temperature reaction. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320, E335-E338.

Dacosta, G.M., Degraeve, E., Bowen, L.H., Vandenberghe, R.E., and Debakker, P.M.A. (1994). The Center Shift in Mossbauer-Spectra of Maghemite and Aluminum Maghemites. *Clays and Clay Minerals* 42, 628-633.

Daou, T.J., Pourroy, G., Begin-Colin, S., Greneche, J.M., Ulhaq-Bouillet, C., Legare, P., Bernhardt, P., Leuvrey, C., and Rogez, G. (2006). Hydrothermal synthesis of monodisperse magnetite nanoparticles. *Chemistry of Materials* 18, 4399-4404.

Lee, S.W., Kim, S.J., Shim, I.B., Bae, S., and Kim, C.S. (2005). Mossbauer studies of nano-size controlled iron oxide for biomedical applications. *Ieee Transactions on Magnetism* 41, 4114-4116.

Lima, E., Brandl, A.L., Arelaro, A.D., and Goya, G.F. (2006). Spin disorder and magnetic anisotropy in Fe_3O_4 nanoparticles. *Journal of Applied Physics* 99.

Song, Q. and Zhang, Z.J. (2006). Correlation between spin-orbital coupling and the superparamagnetic properties in magnetite and cobalt ferrite spinel nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry B* 110, 11205-11209.

Tucek, J., Zboril, R., and Petridis, D. (2006). Maghemite nanoparticles by view of Mossbauer spectroscopy. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 6, 926-947.

- Vargas, J.M., Lima, E., Socolovsky, L.M., Knobel, M., Zanchet, D., and Zysler, R.D. (2007). Annealing effects on 5 nm iron oxide nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 7, 3313-3317.
- Yang, J.B., Zhou, X.D., Yelon, W.B., James, W.J., Cai, Q., Gopalakrishnan, K.V., Malik, S.K., Sun, X.C., and Nikles, D.E. (2004). Magnetic and structural studies of the Verwey transition in Fe₃-delta O₄ nanoparticles. *Journal of Applied Physics* 95, 7540-7542.
- Hargrove, R.S., Kündig, W. (1969). Mössbauer measurements of magnetite below the Verwey transition. *Solid State Communication* 8, 303-308.
- Jiang, J.Z., Goya, G.F, Rechenberg, H.R. (1999). Magnetic properties of nanostructured CuFe₂O₄ *J. Phys.: Condens. Matter* 11, 4063–4078.
- Kuhn, L.T., Bojesen, A., Timmermann, L., Fauth, K., Goering, E., Johnson, E., Nielsen, M.M. and Mørup, S. (2002). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 272–276, 1485–1486.
- Kuhn, L.T., Bojesen, A., Timmermann, L., Nielsen, M.M. and Mørup, S. (2002). Structural and magnetic properties of core-shell iron-iron oxide nanoparticles. *J. Phys.: Condens. Matter* 14, 3551–13567.
- Van Loef, J. J. (1966). The s-electron charge and spin density and magnetic moment of iron at different sublattice sites in ferrites and garnets. *Physica* 32, 2102-2114.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, verificamos que o método de síntese química em altas temperaturas produziu amostras de diferentes ferritas com estrita distribuição de tamanhos e fácil controle do diâmetro médio $\langle D \rangle$ através da variação da relação entre surfactantes e precursores. Selecionamos três amostras com $\langle D \rangle$ próximos (5,7 a 8,1 nm) para que os efeitos de tamanhos não interferissem nas propriedades dos sistemas, uma vez que o objetivo do trabalho foi o estudo das variações das propriedades magnéticas em função do íon incorporado na ferrita (Me = Fe, Co e Ni).

Análises composicionais, CHNS, revelaram que camada de material orgânico que recobre a partícula é composta de apenas ácido oléico, mostrando que a oleilamina foi removida da partícula, durante o processo de lavagem, com sucesso. Outra análise, ICP-AES, forneceu a relação entre os metais (Fe e Me), a composição química da amostra, e mostrou que as amostras apresentam estequiometria próxima da esperada. Ambas as análises permitiram a estimativa da porcentagem de material orgânico e magnético presente em cada amostra. Os resultados obtidos pelas duas técnicas estão muito próximos entre si e confirmam a expectativa de que a camada que recobre as partículas não é espessa.

Difratogramas de raios-x confirmaram para todas as amostras a estrutura do espinélio esperada para as ferritas, com alta cristalinidade. No caso das ferritas de cobalto e níquel, as fases foram confirmadas como unicamente das respectivas ferritas. Já amostra de óxido de ferro não pode ter sua fase distinguida entre magnetita ou maghemita, porém os picos foram indexados como pertencentes a estrutura do espinel, eliminou-se possibilidade de haver uma mistura de fases com a presença de hematita ou de algum hidróxido de ferro. Os parâmetros de rede encontrados para todas as amostras se confirmam como a das respectivas ferritas a menos da amostra de óxido de ferro que forneceu um valor intermediário entre o esperado para a magnetita e a maghemita, indicando uma possível mistura de fases.

Imagens de microscopia de transmissão de baixa resolução mostram partículas com morfologia homogênea com formato quase-esférico, além de não ter sido observada a formação de aglomerados. Imagens obtidas de duas regiões diferentes de cada amostra permitiram a medição do $\langle D \rangle$ de centenas de partícula de cada amostra. O $\langle D \rangle$ obtido

para amostra de óxido de ferro foi de 5,9 nm e sua distribuição de diâmetros em porcentagem foi 0,1. Já para a ferrita de cobalto estes valores foram 5,7 nm e 0,2 e para a ferrita de níquel 8,1 nm e 0,18.

Imagens de microscopia de transmissão de alta resolução feita para apenas a amostra de óxido de ferro e ferrita de cobalto, mostram que as partículas possuem altíssima cristalinidade com a fácil visualização dos planos cristalinos até a borda de cada partícula, estes planos foram também indexados como pertencentes a estrutura do espinélio. Mostrando que as partículas não possuem uma estrutura com núcleo ordenado e superfície amorfa, como é comum em materiais na escala nanométrica.

A caracterização magnética foi feita em amostras dispersas em um polímero para evitar que as interações entre partículas afetassem a dinâmica dos sistemas. Medidas de susceptibilidade ac mostraram um comportamento típico de um sistema superparamagnético com a ocorrência de um máximo nas curvas em uma determinada temperatura relacionada com a temperatura de bloqueio média do sistema (T_B). Estes picos ocorrem em faixas de temperaturas que aumentam desde a ferrita de níquel (entre 40 e 50 K) para a ferrita de cobalto (entre 90 e 120 K), passando pelo óxido de ferro (entre 60 e 90 K). Utilizando o modelo de Néel-Brown para sistemas termicamente ativados foram estimados os valores da densidade de anisotropia efetiva para a ferrita de níquel (2,5), para o óxido de ferro (19,0) e para a ferrita de cobalto ($50 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$), que, em geral, seguem a mesma tendência dos materiais *bulk*. Para todas as amostras, estes valores estão acima do esperado para constante de anisotropia magnetocristalina, indicando que a anisotropia magnética tem outras contribuições que não apenas a magnetocristalina, como por exemplo, de superfície ou forma.

Medidas de magnetização em função do campo aplicado ($M \times H$) obtidas abaixo de T_B , mostraram que as amostras estão no estado bloqueado com as curvas apresentando coercividade. Os valores de magnetização de saturação de 17,1, 74,0 e 30 emu/g estão em geral abaixo do valor esperado para os respectivos materiais massivos magnetita, ferrita de cobalto e de ferrita de níquel. Utilizando o modelo de Stoner-Wolhfarth para partículas elipsoidais não interagentes ajustamos a variação térmica do campo coercivo (H_c), obtivemos os valores H_{c0} e K_{eff} para as três amostras dispersas estudadas. Os valores de K_{eff} estão muito próximos daqueles encontrados através das medidas de susceptibilidade ac. Novamente verificamos uma forte dependência das propriedades magnéticas em função do íon incorporado, mesma tendência assinalada

pelos valores de H_{c0} . Em temperatura ambiente as curvas $M \times H$ são completamente reversíveis mostrando que os sistemas se encontram no estado superparamagnético.

Enfim, a partir das análises dos espectros Mössbauer obtidos na ausência e na presença de campo magnético, estudamos o processo de alinhamento dos momentos magnéticos com campo de onde verificamos o comportamento anti-ferromagnético esperado para as ferritas, evidenciado pela presença de dois sextetos magnéticos com parâmetros hiperfinos diferentes referentes as sub-redes A e B da ferrita. Além disso, a falta de total alinhamento dos momentos magnéticos não pode ter sua origem confirmada em uma região magneticamente desordenada localizada na superfície como é comum em nanopartículas de ferritas, evidenciando a alta cristalinidade das amostras.

Através das relações de área dos subespectros obtidos na presença de um campo magnético de 12 T, juntamente com as medidas de ICP-AES, foi possível determinar o parâmetro de inversão das ferritas de cobalto que se mostrou mista, com a incorporação de cobalto no sítio A: $(Co_{0,21}Fe_{0,80})[Co_{0,65}Fe_{1,34}]$. Já a ferrita de níquel é praticamente inversa assim como esperado para este material na escala macroscópica: $(Ni_{0,02}Fe_{0,98})[Ni_{0,78}Fe_{1,22}]$.

No caso da amostra de óxido de ferro, o ajuste com apenas dois sextetos revelou também que a amostra está acima da transição Verwey, mesmo a 4,2K. Este fato indica que no caso de a amostra ser composta de magnetita, esta seria necessariamente não estequiométrica, ou parcialmente oxidada, o que faz a temperatura de transição (~ 122 K) abaixar bruscamente. No caso de a amostra ter sido completamente oxidada, a fase presente na amostra seria a maghemita e a transição de Verwey não existe.

Como não observamos os efeitos de superfície nas três amostras estudadas e os valores de K_{eff} obtidos em nossas análises magnéticas são maiores que os valores esperados para a anisotropia magnetocristalina dos materiais *bulk*, esperamos exista alguma outra contribuição à anisotropia magnética.