



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE FÍSICA – CCEN
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

PAULO JOSÉ FONSECA CAVALCANTI

NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS EM MEIO POROSO

Recife
2015

PAULO JOSÉ FONSECA CAVALCANTI

NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS EM MEIO POROSO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador:
Prof. Dr. Alexandre Ricalde Rodrigues

Recife
2015

Catálogo na fonte
Bibliotecária Joana D'Arc Leão Salvador CRB4-532

C376n Cavalcanti, Paulo José Fonseca.
Nanopartículas magnéticas em meio poroso / Paulo José Fonseca
Cavalcanti. – Recife: O Autor, 2015.
113 f.: fig., tab.

Orientador: Alexandre Ricalde Rodrigues.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco.
CCEN. Física, 2015.
Inclui referências.

1. Nanocompósitos (Materiais). 2. Superparamagnetismo. 3. Ferro.
4. Níquel. 5. Cobalto. I. Rodrigues, Alexandre Ricalde (Orientador).
II. Título.

620.5 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2015-32

PAULO JOSÉ FONSECA CAVALCANTI

NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS EM MEIO POROSO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovada em: 22/07/2015.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Alexandre Ricalde Rodrigues
Orientador
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Eduardo Padrón Hernández
Examinador Interno
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Walter Mendes de Azevedo
Examinador Externo
Universidade Federal de Pernambuco

*Gostaria de dedicar essa obra a todos que
me ajudaram nessa longa jornada, e
principalmente minha mãe que tornou
tudo isso possível.*

AGRADECIMENTOS

Para essa dissertação gostaria de agradecer a todos que me ajudaram direta ou indiretamente, em especial aos meus colegas da universidade, Wellington Moreira meu companheiro de sala a quem sempre me ajudou em varios momentos difíceis dentro e fora da universidade, Fillipe Cesar, Ricardo Batista, Bruna Gabrielly, Elizane Moraes, e a todos os colegas com quem divido meu tempo e conversas na universidade. Ao meu orientador Alexandre Ricalde que me deu a oportunidade de trabalhar nessa interessante área que possui varias propriedades interessantes, e a Ana Cláudia Vaz de Araújo que forneceu suporte para o preparo das amostras, assim como todos os funcionários do departamento de física da UFPE pela ajuda para o desenvolvimento da pesquisa. A minha familia,e em especial gostaria de agradecer a minha mãe, Angela Fonseca Mesquita, a quem me deu toda a for estrutura necessaria para que eu sempre pudesse evoluir como pessoa e como profissional pois não teria conseguido sem seus nobres esforços.

"Todos possuímos um grande poder interior. O poder é a auto-confiança. Há de fato uma postura para vencer. Você precisa se ver vencendo antes de vencer. E você precisa estar faminto. Você precisa querer conquistar."
Arnold Schwarzenegger

"Harder, Better, Faster, Stronger."
Daft Punk

RESUMO

O íon borohidreto, BH_4^- , é um redutor de íons metálicos que tem sido usado extensivamente para a formação de partículas metálicas. Neste trabalho, depositamos nanopartículas de Fe, Ni e Co em vidro poroso, o Vycor. O Vycor é um vidro poroso, com poros de diâmetro entre 4 e 20 nm, sendo quimicamente inerte, composto basicamente de SiO_2 , 96% do material, possuindo espaços vazios de 28% do volume e uma área superficial interna de 250 m^2/g . A reação para inserção das nanopartículas magnéticas nos poros do material é feita mergulhando-o nas soluções reagentes. A reação ocorre no interior dos poros, produzindo então as nanopartículas.

As medidas de magnetização são realizadas num VSM (Vibrating Sample Magnetometer) modelo EV7 Microsense, com uma sensibilidade de $10^{-6}emu$. Em todas as amostras pudemos observar os efeitos do controle de tamanho, uma vez que foram comparados os resultados do material sintetizado fora do confinamento. Para o Fe e Ni, que têm diâmetros críticos maiores, foi possível observar um comportamento superparamagnético. A observação desse comportamento é corroborada tanto pelas medidas de ZFC - FC quanto por medidas de histerese a temperaturas mais altas. Através do comportamento de H_c em função da temperatura foi possível estimar o tamanho médio das partículas. Os resultados estão em acordo com as medidas en-

contradas nas curvas de ZFC-FC. Os estudos das interações das partículas, através do plot de Henkel, mostraram que a interação entre as nanopartículas é predominantemente dipolar.

Foi evidenciado que por este método se pode ter um controle sobre tamanho das partículas magnéticas através de reações químicas no interior dos poros. Sendo uma rota promissora para síntese e estudo de outros materiais de dimensões nanométricas.

Palavras-chave: Ferro. Níquel. Cobalto. Superparamagnetismo. Ferromagnetismo. Nanopartículas. Vidro poroso. VSM. Histerese. ZFC-FC. Henkel plot. Refinamento Rietveld. EDS.

ABSTRACT

The ion borohydride, BH_4^- , a reducing metal ion that has been used extensively for the formation of metal particles. In this work, we deposited nanoparticles of Fe, Ni and Co in porous glass, Vycor. The Vycor is a porous glass with pore diameters between 4 and 20 nm , being chemically inert, essentially consisting of SiO_2 , 96% material having voids 28% volume and an internal surface area of 250 m^2/g . The reaction for insertion of magnetic nanoparticles in the pores of the material is made by immersing it in the reagent solutions. The reaction occurs within the pores, thus producing nanoparticles.

Magnetization measurements are performed in a VSM (Vibrating Sample Magnetometer) model EV7 Microsense, with a sensitivity of $10^{-6}emu$. In all the samples we could observe the effects control of size, as compared to the results of the synthesized material outside the containment. For Fe and Ni, which have larger critical diameters, it was possible to observe a superparamagnetic behavior. The observation of this behavior is supported by both measures ZFC - FC as hysteresis measurements at higher temperatures. Through the behavior H_c depending on the temperature it was possible to estimate the average particle size. The results are in agreement with the measurements of ZFC-FC. The studies of particle interaction, by Henkel plot showed

that the interaction between the nanoparticles is predominantly dipole.

It was shown that by this method one can have reasonable control over the size of the magnetic particles by chemical reactions within the pores. It is a promising route to synthesis and study of other materials nanometric dimensions.

Keywords: Iron. Nickel. Cobalt. Superparamagnetism. Ferromagnetism. Nanoparticles, Porous glass. VSM. Hysteresis. ZFC-FC. Henkel plot. Refinement Rietvel. EDS.

Lista de Figuras

2.1	<i>Simulação da desordem de spin na superfície. Figura retirada do [20].</i>	23
2.2	<i>Anisotropia superficial (a) $K > 0$; (b) $K < 0$. Figura retirada do [20].</i>	24
2.3	<i>Evolução ao longo dos anos da capacidade de armazenamento de disco rígidos. Figura retirada do [20].</i>	25
2.4	<i>Ilustração da formação dos domínios magnéticos. Figura retirada do [20].</i>	26
2.5	<i>Esquematisação da barreira da energia de anisotropia, dependente do volume, onde o ângulo é o ângulo entre o momento magnético e o campo externo. Figura retirada do [35].</i>	28
2.6	<i>Energia de anisotropia na presença de um campo externo. Figura retirada do [35].</i>	29
2.7	<i>Estrutura magnética pelo diâmetro das partículas. Figura retirada do [20].</i>	31
3.1	<i>Figura esquemática mostrando a temperatura de bloqueio (temperatura máxima), e a temperatura de irreversibilidade (onde as curvas se separam). Figura retirada do [48].</i>	40
3.2	<i>Curvas de (a) magnetização remanente DC, (b) magnetização remanente isoterma. Figura retirada do [48].</i>	42
3.3	<i>Parâmetros utilizados em medidas de magnetização remanente. Um pequeno campo magnético é aplicado à amostra e, em seguida, reduzido a zero. A magnetização remanente da amostra é então medida. Depois, campos sucessivamente maiores são aplicados e retirados, com o momento remanente medido logo após. Em uma curva IMR (a), os campos são positivos e, em uma curva DCD (b), estes são negativos. Figura retirada do [48].</i>	43
3.4	<i>Figuras de Henkel plot contendo três relações de magnetizações remanentes (cada), onde a curva pontilhada marca o “zero” da análise, não possui interação. (a) Curvas abaixo da linha demarcada indicam interações que promovem a desmagnetização da amostra. (b) Acima, a magnetização. Figura retirada do [48].</i>	44
4.1	<i>Diagrama de um magnetometro de extração. Figura retirada do [55].</i>	47

4.2	<i>Diagrama do magnetometro de haste ressoante. Figura retirada do [55].</i>	48
4.3	<i>Corrente crítica é periódica em função do fluxo com um período de $h/2e$ ($\phi_{os} = 2 \cdot 10^{-15} \text{Wb}$). Figura retirada do [55].</i>	50
4.4	<i>Diagrama de um magnetometro SQUID. Figura retirada do [55].</i>	51
4.5	<i>Diagrama de um VSM. Figura retirada do [55].</i>	52
4.6	<i>Tipos de arranjos de bobina no VSM. Figura retirada do [55].</i>	53
7.1	<i>VSM utilizado para as medidas magnéticas.</i>	63
7.2	<i>Equipamento utilizado para realizar as medidas de difração por raios-x.</i>	63
7.3	<i>Análise termogravimétrica da amostra de α-ferro sob campo magnético. A transição de fase magnético da amostra em 770°C provoca uma mudança no peso aparente.</i>	66
7.4	<i>Difração por raios-x mostrando reflexões de Bragg característicos de α-Ferro. Os dados mostram a predominância dessa fase.</i>	67
7.5	<i>Visão distribuição global dos diferentes átomos no material, onde cada ponto de cor diferente representa um elemento.</i>	68
7.6	<i>Distribuição por cada elemento específico, onde podemos ver os principais elementos da amostra.</i>	68
7.7	<i>Contagem da energia a partir do EDS, onde se pode verificar a partir da energia os elementos constituintes e assim fazer uma análise percentual de cada elemento na amostra. Os dados mostram a existência de 1,1% de Fe.</i>	69
7.8	<i>Histerese do vycor puro. Ele apresenta um comportamento diamagnético. A contribuição é pequena diante do sinal da amostra com vycor + α-Fe.</i>	70
7.9	<i>Curva de histerese das partículas α-Fe confinadas no vidro poroso em temperatura ambiente. AA = logo após preparação da amostra. AQ500= após aquecimento a 500K.</i>	71
7.10	<i>Histerese para nanopartículas de α - Fe.</i>	72
7.11	<i>Histerese a diferentes temperaturas da amostra de α-Fe no vycor.</i>	74
7.12	<i>Ampliação do gráfico de histerese da figura 7.11 para visualização dos campos coercivos.</i>	74
7.13	<i>Curva ZFC-FC de α-Fe+vycor utilizando um campo magnético de 50 Oe.</i>	76
7.14	<i>Plot de Henkel para as nanopartículas de α-Fe confinadas no vidro poroso.</i>	77
7.15	<i>Plot de Henkel para as nanopartículas de α-Fe, fora do vycor.</i>	77
7.16	<i>Plot do campo coercivo pela temperatura.</i>	78
7.17	<i>Aquecimento do ferro confinado no vidro poroso. Magnetização e normalizada pelo valor máximo.</i>	80
7.18	<i>Aquecimento do α-ferro em pó.</i>	80

7.19	<i>Visão distribuição global dos diferentes átomos no material, onde cada ponto de cor diferente representa um elemento. Amostra de vycor impregnada de nanopartículas de níquel.</i>	81
7.20	<i>Os dados mostram a existência de 0,3% de Ni.</i>	82
7.21	<i>Histerese da amostra de vycor impregnada de níquel.</i>	83
7.22	<i>Histerese das amostras à base de níquel, antes e depois de tratamento térmico.</i>	83
7.23	<i>Comparação das curvas de histerese, normalizadas, para o níquel em pó, e confinadas no vycor. Onde AAvycor= após a reação com as partículas no vycor, AQ500Kvycor= após aquecimento a 500K com as partículas no vycor, Onde AApó= após a reação com as partículas em pó, AQ500Kpó= após aquecimento a 500K com as partículas em pó.</i>	84
7.24	<i>Difração de raios-x do pó amostra a base de níquel mostra uma composição amorfa.</i>	84
7.25	<i>Difração de raios-x da amostra após aquecimento de 500°C.</i>	85
7.26	<i>Evolução da magnetização relacionada à temperatura das partículas de níquel confinadas no vidro.</i>	86
7.27	<i>Gráfico mostrando a evolução da magnetização no níquel, pó.</i>	86
7.28	<i>Curva ZFC-FC para nanopartícula de níquel confinada, pós aquecimento</i>	87
7.29	<i>Histerese em diferentes temperaturas.</i>	88
7.30	<i>Ampliação das curvas de histereses, para visualização dos campos coercivos.</i>	88
7.31	<i>Curva do campo coercivo em função da temperatura das nanopartículas de níquel no vycor.</i>	89
7.32	<i>Plot de Henkel para nanopartículas à base de níquel confinadas.</i>	90
7.33	<i>Análise por EDS da amostra, com os componentes destacados por cores diferentes.</i>	91
7.34	<i>Distribuição de cada elemento destacado em figuras diferentes, o cobalto sendo destacado por pontos roxos.</i>	92
7.35	<i>Dados mostrando que temos uma concentração de 0,5% de cobalto na amostra.</i>	92
7.36	<i>Nanopartículas a base de cobalto em vidro poroso.</i>	93
7.37	<i>Nanopartículas a base de cobalto em pó.</i>	94
7.38	<i>Difração por raios-x do material a base de nanopartículas de cobalto.</i>	94
7.39	<i>Após tratamento térmico de 500°C obtivemos óxido de cobalto, como podemos ver pelas reflexões de Bragg.</i>	95
7.40	<i>Comparações das curvas de histerese normalizada, para o cobalto no vycor e em pó.</i>	96
7.41	<i>Plot de Henkel para as partículas confinadas no vycor.</i>	97
7.42	<i>Influência da temperatura na magnetização da amostra.</i>	98

Sumário

1	Introdução	17
2	Superparamagnetismo	19
2.1	Introdução	19
2.2	Síntese de nanopartículas	20
2.3	Propriedades físicas e químicas	20
2.4	Dimensionalidade	21
2.5	Efeitos de superfície	22
2.6	Aplicações	23
2.7	Superparamagnetismo	25
2.8	Temperatura de bloqueio	28
2.9	Campo Coercivo	31
2.10	Anisotropia	35
2.11	Interações magnéticas	37
3	Medidas de caracterização magnética	39
3.1	Zero Field Cooling- Field Cooling(ZFC-FC)	39
3.2	Henkel Plot	41
4	Técnicas de magnetometria	46
4.1	Introdução	46
4.2	Magnetômetro de extração	47
4.3	Magnetômetro de haste ressonante(REED)	47
4.4	Magnetômetro SQUID	49
4.5	Magnetômetro de amostra vibrante (VSM)	51
5	Síntese dos metais de transição	55
6	Metodologia	58
7	Discussão Experimental	60
7.1	Preparação e caracterização das amostras	60

7.1.1	Preparação das amostras	60
7.1.2	Caracterização das amostras.	62
7.2	α – Ferro	65
7.3	Níquel	81
7.4	Cobalto	91
8	Conclusões	99
	Referências	102

Capítulo 1

Introdução

Quando observamos o comportamento magnético de amostras com dimensões nanométricas observamos diferenças em relação ao mesmo material de dimensões macroscópicas. Estas diferenças aparecem devido a vários fatores como quebra da simetria de translação nas amostras nanométricas, da alta proporção de átomos na superfície, ou interface, além do fato de objetos de tamanhos nanoscópicos serem comparáveis a alguns comprimentos característicos, da ordem de Angstroms, do material, e outros efeitos. O comprimento de troca e a largura das paredes de domínios são alguns dos tamanhos característicos mais relevantes para as propriedades magnéticas. E a forma da curva de densidade de estados eletrônicos é também dependente da dimensionalidade das amostras.

A nanociência é a ciência que estuda os fenômenos na escala de 1 nanômetro ($1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$) a 100 nanômetros. Dimensões que são muito pequenas se comparada aos grãos de tamanhos macroscópicos.

Nanomagnetismo é a área da física que estuda as propriedades magnéticas de dimensões nanoscópicas. Tem como objeto de estudo as propriedades e as aplicações

do magnetismo de nanopartículas, nanofios, filmes finos e multicamadas, assim como amostras macroscópicas contendo partículas nanoscópicas,

O nanomagnetismo tem muitas aplicações, da geologia a gravação magnética, de ferrofluidos a pequenas partículas usadas na medicina. Muitas nanopartículas também estão presentes em muitas rochas, assim como são encontradas em bactérias, insetos pássaros e outras criaturas.

A mais importante aplicação destes materiais tem sido a gravação magnética, tecnologia essa, que evoluiu muito nas últimas décadas, onde temos em média a capacidade de armazenamento de discos rígidos sendo dobradas a cada 2 meses.

Assim para obter mais e mais capacidade de armazenamento, são necessários vários estudos nas propriedades de pequenas partículas, assim como em filmes finos, para se obter novas tecnologias, afim de superar as barreiras físicas dos materiais.

Capítulo 2

Superparamagnetismo

2.1 Introdução

Materiais nanométricos vem sendo estudados exaustivamente nas últimas décadas devido à suas inúmeras aplicações em diversas áreas, sejam como filmes finos, nanofios ou nanopartículas. As partículas em escala nanométrica possuem características diferentes dos materiais em seu estado maciço, principalmente em razão da combinação de efeitos de tamanho finito com efeitos de superfície [7], o número de átomos e a existência de uma interface no limite do cristal tem grande influência nas propriedades macroscópicas do material.

Essas diferenças vêm do fato de que sistemas magnéticos na escala nanoscópica apresentam:

- Dimensões comparáveis aos comprimentos característicos, como o tamanho limite dos domínios magnéticos;
- Quebra da simetria de translação;

- Sítios com números reduzidos de coordenação, com quebras das ligações de troca e frustração;
- Maior proporção de átomos superficiais.

Em geral esses sistemas estão em um maior contato com outros sistemas físicos, como por exemplo, um substrato, que pode gerar uma forte interação com o meio além de defeitos e imperfeições que se tornam maiores nesses sistemas. O comportamento dinâmico também é afetado tendo comportamento diferente do sistema macroscópico, e a principal causa é a maior importância relativa às flutuações térmicas, por exemplo o comportamento superparamagnético que é observado em partículas nanométricas, onde a energia térmica é comparável a energia de anisotropia das partículas [35].

2.2 Síntese de nanopartículas

A preparação de nanopartículas deve ser dada uma atenção especial, pois as suas propriedades são fortemente dependentes das condições da reação [66]. As sínteses geralmente são baseadas em processos químicos ou físicos. Os processos físicos envolvem geralmente deposição do metal em um substrato, ou a subdivisão em aglomerados metálicos através de processos mecânicos, pulverização ou descarga de arco entre eletrodos [86]. Geralmente os processos químicos onde envolvem a redução de um sal por um agente redutor em meio líquido.

2.3 Propriedades físicas e químicas

As propriedades das nanopartículas são únicas, pois sua área superficial domina os efeitos do material. Por exemplo, partículas de óxido de zinco tem propriedades de

bloqueio de raios UV maiores que o mesmo material macroscópico, nanopartículas de ouro fundem a uma temperatura menor do que o material macroscópico, absorção de células fotovoltaicas é mais elevada em nanopartículas do que em filmes finos, uma vez que como são muito pequenas e conseguem absorver uma quantidade maior de energia.

Também possuem propriedades ópticas inesperadas como elas são pequenas o suficiente para confinar seus elétrons e produzir efeitos quânticos. Um exemplo disso é que as nanopartículas de ouro parecem vermelho escuro para preto, em solução.

Uma propriedade física importante das nanopartículas é a sua capacidade de formar suspensões. Isso é possível desde que a interação da superfície da partícula com o solvente seja forte o suficiente para superar as diferenças de densidade. Em materiais macroscópicos estas interações geralmente resultam em um material afundando ou flutuando em um líquido.

Propriedades únicas entre as nanopartículas são o confinamento quântico em partículas de semicondutores, ressonância de plasma de superfície em algumas partículas de metal e superparamagnetismo em materiais magnéticos.

Em temperaturas elevadas, as nanopartículas possuem a propriedade de difusão. A sinterização deve ser feita em temperaturas mais baixas, em escalas de tempo mais curtas do que para partículas maiores. Embora isto não afete a densidade do produto final, mas não há uma possibilidade de aglomeração.

2.4 Dimensionalidade

As nanopartículas são em geral classificadas com base na sua dimensionalidade, a morfologia, a composição, a homogeneidade, e na aglomeração.

- Nanomateriais 1D:

Trata-se de uma dimensão em escala nanométrica, são filmes tipicamente finos ou revestimentos de superfície, e incluem os circuitos de chips de computador, o antirreflexo e revestimentos em óculos. Estes têm sido usados em eletrônica, química e engenharia.

- Nanomateriais 2D:

Nanomateriais bidimensionais tem duas dimensões na escala nanométrica. Incluem filmes 2D nanoestruturados, com nanoestruturas firmemente ligadas a um substrato, ou filtros nanoporosos utilizados para a separação de partículas pequenas e de filtração. As fibras de amianto são um exemplo de nanomateriais 2D.

- Nanomateriais 3D:

Materiais que são nanométricos em todas as três dimensões são considerados nanomateriais 3D. Estes incluem filmes finos depositados em condições que geram em escala atômica porosidade, coloides, e nanopartículas livres com várias morfologias.

2.5 Efeitos de superfície

A quebra da simetria de translação observada em pequenas partículas ou agregados de pequenas partículas modificam a anisotropia dos átomos. “A imagem que se tem da superfície das partículas é uma região com desordem de spins, semelhante a um vidro formado por spins, acoplada magneticamente ao caroço ordenado da partícula. Estão associados a essa desordem na superfície comportamentos irreversíveis, fenômenos

dependentes do tempo e uma dureza magnética aumentada” [49], mostrado na figura 3.1.

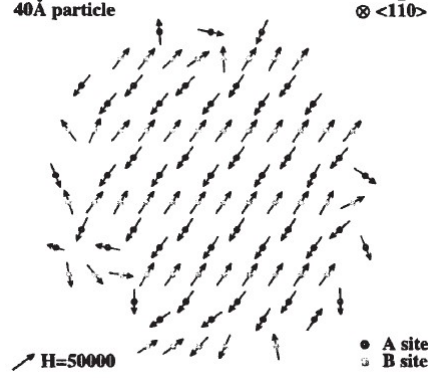


Figura 2.1: *Simulação da desordem de spin na superfície. Figura retirada do [20].*

O efeito de quebra de simetria leva a mais um termo na anisotropia, da seguinte forma:

$$\mathcal{H} = K_S S_{\perp}^2 \quad (2.1)$$

Onde $S_{\perp}$ é a componente perpendicular do spin relacionada ao plano da superfície, e K_S é a constante de anisotropia superficial, se é um valor positivo esse é um plano de fácil magnetização, caso negativo a normal que seria o plano de fácil magnetização, para o caso de átomos superficiais esse é um termo dominante, como mostrado na figura 3.2.

2.6 Aplicações

O nanomagnetismo tem muitas aplicações, da geologia à gravação magnética, dos ferrofluidos às pequenas partículas usadas na medicina, que podem ser direcionadas em órgãos específicos. Na natureza nanopartículas magnéticas podem ser encontradas em rochas e nos seres vivos.

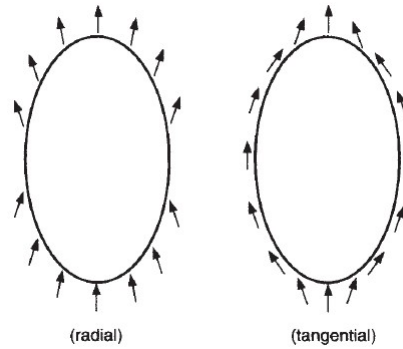


Figura 2.2: *Anisotropia superficial (a) $K > 0$; (b) $K < 0$. Figura retirada do [20].*

A aplicação mais bem sucedida das nanopartículas magnéticas é no uso da gravação magnética que levou a evolução vertiginosa nos últimos tempos dessa área, a fim de atingir um armazenamento maior, densidade de gravação cada vez maior, é necessário um maior estudo das nanopartículas assim como filmes finos que são partes também constituintes dos discos rígidos [35].

Onde pode ser visto na figura 3.3 a evolução ao longo dos anos da capacidade de armazenamento.

E temos também aplicações na spintrônica que representa uma fronteira em rápida expansão.

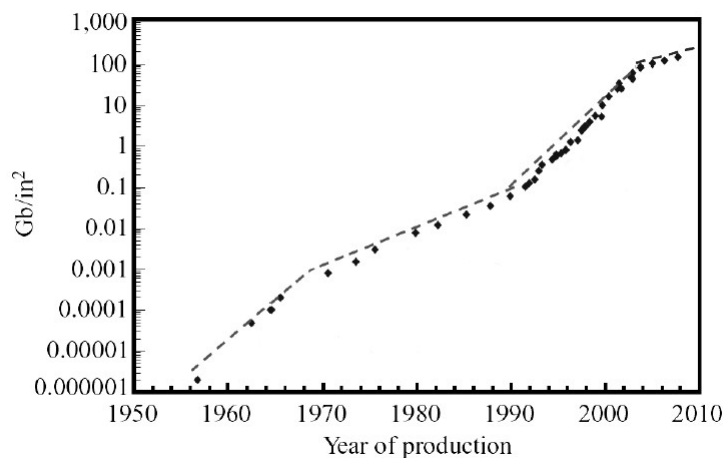


Figura 2.3: *Evolução ao longo dos anos da capacidade de armazenamento de disco rígidos. Figura retirada do [20].*

2.7 Superparamagnetismo

Materiais macroscópicos são formados por regiões de magnetização uniforme, denominados domínios magnéticos, essas regiões são separadas por uma região de transição chamada de parede de domínio. O material tendo uma configuração uniformemente magnetizada, possui uma energia dipolar, assim não é estável então para se ter uma configuração com menor energia, o material se configura de forma a se dividir em regiões uniformemente magnetizadas apontando em diferentes direções, dividindo em diferentes domínios magnéticos [30], como pode ser visto na figura 3.3.

A redução da energia acontece devido à energia de troca, pois os momentos que pertencem à fronteira dos domínios experimentam interações de troca desfavoráveis, porém essa interação é de curto alcance, então somente os momentos da parede de domínio é que terão sua energia aumentada. Em contraste, o aumento da energia dipolar é considerável pois é uma interação de longo alcance, e a energia de cada momento cai quando os domínios são formados. Portanto pelas dimensões dos domínios

não serem tão pequenas a formação de domínios é favorável, apesar das interações de troca serem muito mais fortes que as dipolares.

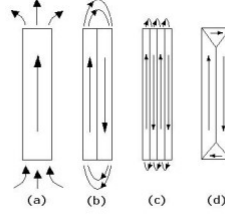


Figura 2.4: *Ilustração da formação dos domínios magnéticos. Figura retirada do [20].*

Em materiais de dimensões muito pequenas pode não ser vantajoso criar as estruturas de domínios. A razão é que para isso uma parte grande do material é tomada pela parede de domínio que é uma região de alta energia magnética, em materiais grandes o volume ocupado pela parede de domínio é pequena e o acréscimo de energia é pequena também. Partículas ferromagnéticas são constituídas de monodomínios quando são suficientemente pequenas, tamanhos menores que algumas dezenas de nanômetros.

O estudo em pequenas dispersões de materiais magnéticos tem sido estudado desde os anos 30 [24] [75]. Aparentemente quem primeiramente modelou sistemas magnéticos nanométricos foi Kittel em 1946 [46]. Primeiramente os modelos consideravam que o momento magnético seguiria a lei de Arrhenius, com o tempo de relaxação descrito como:

$$M(t) = M_0 \exp(-t/\tau), \quad (2.2)$$

com tempo característico τ , mas a determinação só foi resolvida por Néel em 1949 [62].

Ele supôs que cada nanopartícula fosse formada por spins rigidamente alinhados

que rotacionavam coerentemente durante a inversão da magnetização, considerando o caso de anisotropia uniaxial quando a barreira de energia é muito maior que a energia térmica do sistema, ele irá se comportar como um giroscópio. Assim ele conseguiu obter o tempo de relaxação com uma ordem de $10^{-10}s$, valor coerente com os dados experimentais.

Quando os tamanhos das partículas são muito pequenos, a energia necessária para dividir em domínios magnéticos é mais alta que a de permanecer como um único domínio magnético, ou monodomínios [20]. E as propriedades do conjunto de partículas de monodomínios foram estudadas pelo trabalho denominado "Teoria do superparamagnetismo", em analogia ao sistema paramagnético por Bean e Livingston [9].

Partículas com dimensões nanométricas podem ser consideradas monodomínios, se possuir um único domínio magnético. Com cada partícula possuindo um momento magnético $\mu = M_S V$, onde M_S é a magnetização de saturação e V é o volume da partícula [61].

Para a partícula isolada o momento magnético possui duas orientações estáveis, que são antiparalelas entre si, separada pela existência de uma barreira de energia de anisotropia [16] $E_a = KV$, onde K é a constante de anisotropia, que bloqueia o momento em uma direção e define o eixo de fácil magnetização do cristal. Conforme pode ser visto na figura 3.5.

Se o valor da energia de anisotropia for muito alto o momento da partícula fica fortemente bloqueado em uma direção e se tem um dipolo rígido, porém se o valor de E_a for pequeno, devido ao tamanho da partícula, seu valor pode se tornar comparável à energia térmica e assim devido à agitação térmica a direção do momento magnético

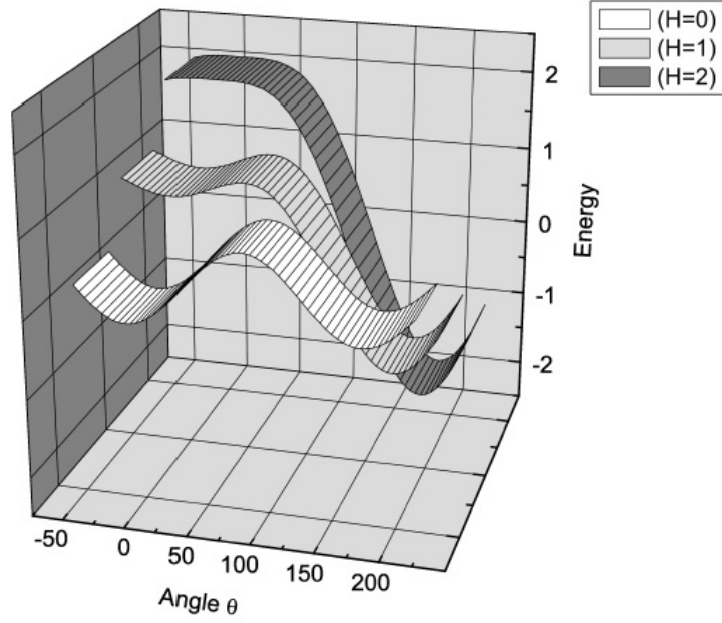


Figura 2.5: *Esquematisação da barreira da energia de anisotropia, dependente do volume, onde o ângulo é o ângulo entre o momento magnético e o campo externo. Figura retirada do [35].*

flutua no interior da partícula [42].

2.8 Temperatura de bloqueio

A energia para uma partícula individual com anisotropia uniaxial na presença de um campo magnético externo aplicado é dada pela seguinte expressão:

$$E = E_a \sin^2 \theta - \mu_0 H \cos \theta \quad (2.3)$$

Com θ sendo o ângulo entre o momento magnético μ e o campo aplicado H , a evolução de $E(\theta)$ com H pode ser discutida com o auxílio do campo de anisotropia H_a paralelo ao eixo de fácil, dada por:

$$H_a = \frac{2E_a}{\mu_0 M_s} \quad (2.4)$$

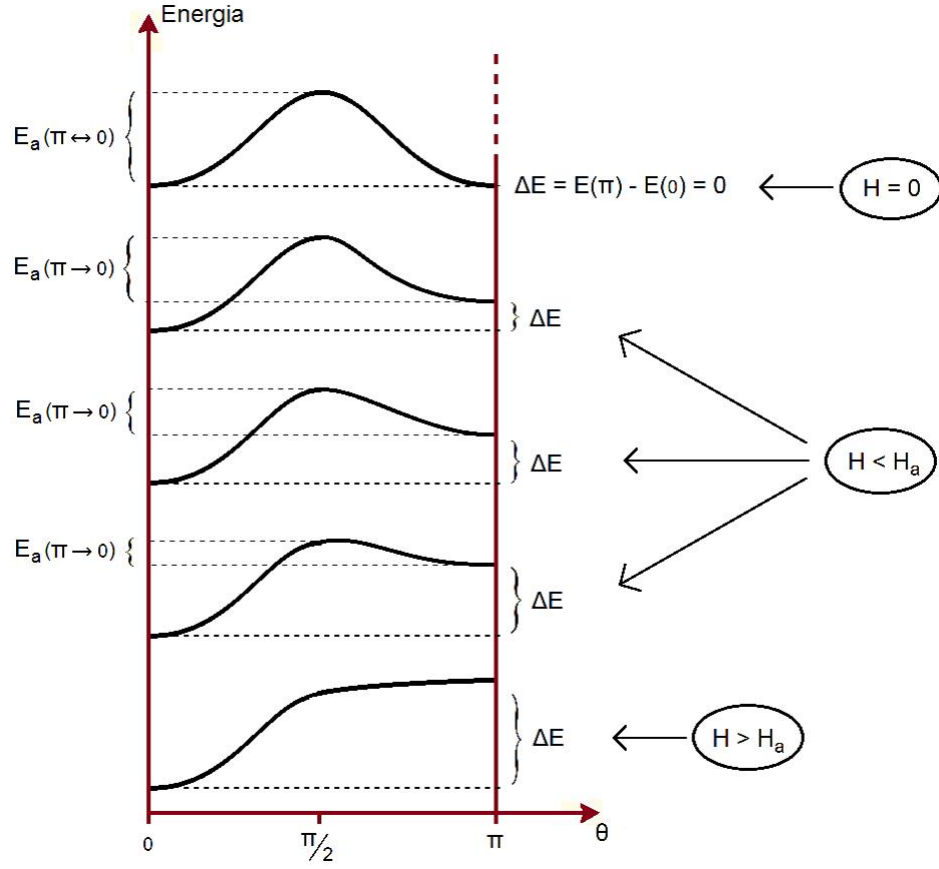


Figura 2.6: *Energia de anisotropia na presença de um campo externo. Figura retirada do [35].*

Como podemos ver na figura 3.6, quando não há campo externo aplicado o $E(\theta)$ apresenta dois mínimos iguais em $\theta = 0$ e $\theta = \pi$, assim com um máximo em $\theta = \pi/2$, que possui uma altura de E_a .

Se existe um campo magnético externo, mas menor que o campo de interação, $E(\theta)$ ainda apresenta dois mínimos mas não são mais equivalentes, assim como um máximo em $\cos \theta = -H/H_a$ e a altura da barreira depende do sentido de rotação do momento da partícula.

Quando o campo externo é grande, $H > H_a$, $E(\theta)$ só apresenta um mínimo em $\theta = 0$ e um máximo em $\theta = \pi$, a barreira não existe mais só existe um estado estável [23].

Para uma partícula inverter o sentido de seu momento magnético, ou seja o tempo necessário para ir de um mínimo a outro em um sistema de dois níveis é expressa pela seguinte função [3]:

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp \left\{ \frac{-E_a}{K_B T} \left[1 + \left(\frac{\mu_0 \mu H}{2E_a} \right)^2 \right] \right\} \cosh \left(\frac{\mu_0 \mu H}{K_B T} \right) \quad (2.5)$$

Onde τ_0 é da ordem de 10^{-9} segundos e K_B é a constante de Boltzmann. Com campos magnéticos de pequenas amplitudes a expressão pode ser simplificada pela expressão de Néel-Brown [60] [16]:

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{E_a}{K_B T}. \quad (2.6)$$

Assim a caracterização de fenômenos magnéticos depende do tempo de medida τ_m . Se o tempo da medida for muito curto comparado ao tempo de relaxação, τ , do momento magnético a magnetização não flutua e o estado magnético aparenta ser estático. Porém se o tempo de medida for muito longo, as propriedades magnéticas serão as médias das medidas durante o tempo de várias relaxações, ou inversões efetuadas pelo momento magnético e se comportará com característica superparamagnética. A transição entre o estado superparamagnético e o estado congelado, estável, ocorre em $\tau = \tau_m$. Em medidas em que o tempo de medida é mantido constante e a temperatura varia, o ponto de transição entre os dois estados ocorre em:

$$T_B = \frac{E_a}{\ln(\tau/\tau_0) K_B}, \quad (2.7)$$

que é chamada de temperatura de bloqueio de Néel, a escala de tempo de medida pode variar muito. Espectroscopia Mössbauer por exemplo tem o tempo de medida

na ordem de nanossegundos($10^{-9}s$), espalhamento inelástico de nêutrons da ordem de picossegundos($10^{-12}s$), e medidas AC a escala pode ser variada ao se variar a frequência. Portanto não existe um valor fixo da temperatura de bloqueio, dependerá da técnica utilizada[83] para a observação do comportamento superparamagnético.

2.9 Campo Coercivo

O campo coercivo é uma grandeza importante no magnetismo e que varia com o tamanho das partículas, e que pode caracterizar os diferentes regimes magnéticos. O campo coercivo é definido como o campo na direção oposta à magnetização, para o qual $M = 0$. Outra definição é que o campo coercivo é o campo no qual a maioria das partículas inverte sua magnetização.

Como visto na figura 3.7 o campo coercivo depende do tamanho das partículas, e três regiões podem ser definidas:

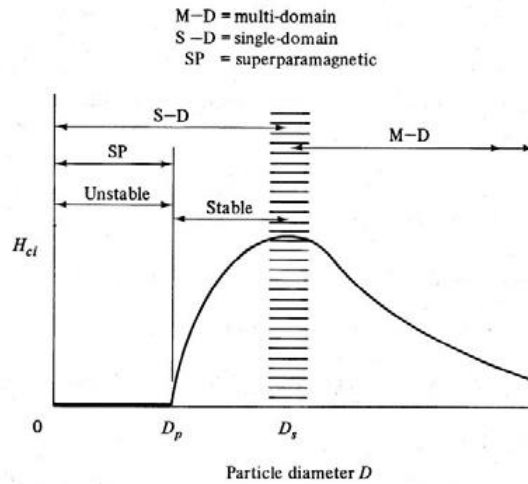


Figura 2.7: *Estrutura magnética pelo diâmetro das partículas. Figura retirada do [20].*

- Diâmetros muito pequenos o momento magnético não é estável, estado superparamagnético, $H_C = 0$;

- Para um diâmetro intermediário, o momento é estável e a coercividade cresce com o diâmetro;
- Para diâmetros maiores temos o regime de multidomínio magnético, e a coercividade cai com o aumento do diâmetro.

Brown derivou que a coercividade de um elipsóide de um material magnético homogêneo e de volume V , é limitada com limite é dado por:

$$H_C \geq \frac{2K_1V}{\mu_0 M_S} - NM_S \quad (2.8)$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo, K_1 a constante de anisotropia magnetocristalina, M_S a magnetização de saturação, e N é o fator de desmagnetização. Nesta equação o termo mais importante é o campo devido à anisotropia, o primeiro termo. O campo de desmagnetização, segundo termo, é menor pois o fator de desmagnetização para o caso geral é menor ou igual a um, e $\mu_0 M_S \sim 1T$. Assim com essa expressão vemos que a coercividade deve ser proporcional ao campo de anisotropia, porém essa relação não é observada experimentalmente, e essa discrepância, conhecida como paradoxo de Brown, é explicada como se amostras magnéticas reais sempre vão existir imperfeições que irão favorecer a nucleação de domínios de magnetização oposta, assim reduzindo a coercividade. Como vimos anteriormente pela equação de Neel-Brown:

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a/K_B T). \quad (2.9)$$

Como $E_a = KV$, e aplicando logaritmo nos dois lados da expressão teremos:

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{KV}{K_B T}$$

$$\ln(\tau/\tau_0) = \ln \frac{KV}{K_B T}. \quad (2.10)$$

Assim podemos obter o volume crítico para o qual a partícula apresenta regime superparamagnético, para tempo de medida de $100s$, e $\tau_0 = 10^{-9}$. Teremos:

$$V_{Crit} \sim \frac{25K_B T}{K}, \quad (2.11)$$

o diâmetro crítico:

$$D_{Crit} \sim \left(\frac{6}{\pi} V_{Crit} \right)^{1/3}. \quad (2.12)$$

E uma temperatura de bloqueio:

$$T_B \sim \frac{KV}{25K_B}. \quad (2.13)$$

Para um sistema de monodomínios magnéticos no estado bloqueado ($T = 0$) foi calculado por Stoner e Wohlfarth [79], e os valores da coercividade podem se tornar muito grandes, alguns pressupostos foram feitos para fazer o cálculo:

- Sistemas monodispersos, de nanopartículas com anisotropia uniaxial;
- Orientação aleatória do eixo de fácil magnetização;
- Coerência na reversão dos momentos magnéticos das partículas.

A curva de magnetização foi calculada resultando em uma remanência igual à metade de M_S e um campo coercivo [20] [79]:

$$H_C = 0.48 \frac{2K}{M_S}, \quad (2.14)$$

Onde o fator de 0,48 é devido à aleatoriedade do eixo de fácil magnetização das partículas [63] [77]. O efeito da temperatura na reversão das partículas foi apresentado por Bean e Livingston para uma única partícula de volume V [9]. Eles consideraram magnetização reversa termicamente ativada em uma temperatura T , deste modo, a barreira de anisotropia máxima para uma ativação de mudança térmica da magnetização tem valor de $25K_B T$. Portanto para $T < T_B$ a partícula teria uma reversão magnética irreversível, pois para ocorrer uma reversão da magnetização é necessário aplicar um campo externo para reduzir a energia da barreira, como vimos anteriormente. O valor do campo que reduz o valor da energia da barreira é o campo coercivo.

$$KV \left(1 - \frac{H_C M_S}{2K} \right)^2 = 25K_B T \quad (2.15)$$

Utilizando a equação (3.13) teremos o seguinte valor para o campo coercivo, para uma única partícula de volume V :

$$H_C = \frac{2K}{M_S} \left[1 - \left(\frac{25K_B T}{KV} \right) \right]^{1/2} = \frac{2K}{M_S} \left[1 - \left(\frac{T}{T_B} \right) \right]^{1/2} \quad (2.16)$$

Esta expressão é para um campo coercivo de apenas uma partícula de volume V . Para um conjunto de partículas podemos utilizar o modelo de Stoner-Wohlfarth (H_C para $T = 0$ deve ser $0,48(2K/M_S)$), assim para um sistema de nanopartículas o campo coercivo deve ser dado por:

$$H_C = 0,48 \frac{2K}{M_S} \left[1 - \left(\frac{T}{T_B} \right) \right]^{1/2} \quad (2.17)$$

Não se considera a distribuição de tamanho, mas ao se incorporar isto, afetaria na temperatura de bloqueio, pois para um determinado campo coercivo teríamos a contribuição de partículas bloqueadas e desbloqueadas [63], assim podemos substituir

por uma temperatura de bloqueio média.

$$H_C = 0.48 \frac{2K}{M_S} \left[1 - \left(\frac{T}{\langle T_B \rangle_T} \right) \right]^{1/2} \quad (2.18)$$

2.10 Anisotropia

A estrutura cristalina dos materiais possui grande influência em suas propriedades, particularmente nas magnéticas. Alguns tipos de anisotropia são intrínsecos do material, como a anisotropia cristalina, e outros são introduzidos como a anisotropia de forma, mas qualquer que seja a origem ela pode se tornar predominante no material em determinadas condições.

- Anisotropia cristalina

Em alguns materiais a direção de magnetização é bem definida devido às direções cristalográficas, assim essas direções são preferenciais para a magnetização (eixos fáceis de magnetização). O cristal dos materiais é facilmente magnetizado nessas direções independente do sentido, e precisa de mais energia para se magnetizar nas outras direções [52].

Materiais com alta anisotropia magnética tendem a ter alta coercividade, são difíceis de desmagnetizar, necessitando de um forte campo externo para que isto ocorra. São chamados de ferromagnéticos duros e são usados para fazer ímãs permanentes.

Materiais com baixa anisotropia magnética tendem a ter baixa coercividade e a magnetização é fácil de ser alterada são chamados de materiais ferromagnéticos moles e utilizados geralmente como núcleos magnéticos de transformadores,

visto que a energia necessária para mudar a direção de magnetização minimiza perdas de energia quando a corrente alternada muda a direção.

Anisotropias do tipo cristalina, ou magneto-cristalina possuem forte dependência com a temperatura, geralmente diminuem rapidamente conforme se aproxima da temperatura de Curie e o cristal se torna isotrópico, essa anisotropia surge principalmente de um acoplamento spin-orbita, que é um efeito fraco se comparado com a interação de Exchange.

- Anisotropia de forma.

Para um material sem anisotropia cristalina, perfeitamente esférico teremos a mesma magnetização para um campo magnético externo aplicado em qualquer direção, porém se o material não for esférico, será mais fácil magnetizar ao longo do eixo maior e isso se deve aos campos desmagnetizantes que surgem ao se magnetizar o material.

Quando se magnetiza uma barra, por exemplo são criados polos que geram um campo desmagnetizante, H_d , dentro da amostra que tem o sentido contrário ao campo externo, tende a desmagnetizar o material, segue uma relação da seguinte forma $H_d = N_d M$, onde N_d é o fator desmagnetizante [65], que só é constante caso tenha a forma de um elipsoide.

Neste caso a soma dos fatores desmagnetizantes em cada um dos eixos será $N_x + N_y + N_z = 1(4\pi CGS)$, em uma amostra não esférica o campo desmagnetizante criado ao longo do eixo maior será menor que o campo criado ao longo do eixo menor [76].

- Anisotropia de superfície

Na superfície entre cristais magnéticos, aparece também um tipo de anisotropia, chamada de anisotropia de superfície que são decorrentes das interações entre spins das camadas mais externas de pequenas partículas, entre camadas de filmes finos e situações similares as interações de superfície possuem uma contribuição muito importante no fator magnético, predominante em escalas manométricas.

A razão de área/superfície de um material composto por partículas individuais é várias ordens de grandeza maior que a de um material maciço, e nesse contexto a anisotropia magnética de superfície tem uma importância considerável.

Proposta por Néel [62], este tipo de anisotropia é do tipo estrutural, consequência da não continuidade das interações de troca entre os spins existentes na superfície, bloqueando em uma direção privilegiada, perpendicular à superfície, que contribui para uma magnetização não uniforme do material quando ela não é esfericamente simétrica.

2.11 Interações magnéticas

Para sistemas magnéticos em baixas escalas as interações entre as partículas, estruturas ou camadas tem um papel importante em suas características. Fortes interações dipolares entre partículas ferro e ferrimagnéticas, que seriam superparamagnéticas se isoladas, podem por exemplo resultar em um estado coletivo de nanopartículas, estado esse que tem muitas similaridades com vidros de spin [38], ou em amostras com nanopartículas agregadas as interações de troca costumam ser muito importantes e podem levar a uma supressão da relaxação superparamagnética [28].

- Anisotropia de interação dipolar:

Em cristais com momentos magnéticos pequenos, as interações do tipo dipolar são desprezíveis quando comparadas às interações de troca, porém para partículas nanométricas de materiais ferro e ferrimagnéticas, podem possuir momentos magnéticos individuais com grandes escalas e as interações dipolares podem causar grandes impactos em suas propriedades magnéticas.

Sistemas formados por nanopartículas magnéticas e com alta concentração as interações de dipolo podem resultar em um considerável ordenamento dos momentos magnéticos das nanopartículas.

A energia de interação dipolar para um material composto por partículas aleatoriamente orientadas, com momento magnético médio μ é dado por[35]:

$$E_d = \frac{\alpha_d \mu^2}{d^3} \quad (2.19)$$

com d sendo a distância média e α_d uma constante de proporcionalidade devido à soma dos dipolos.

- Anisotropia de Troca:

Outra interessante interação de pequenas partículas que foi descoberta por W. H. Meiklejohn and C. P. Bean, que foi chamada de anisotropia de troca [57], em que resultava numa curva de histerese deslocada, e com uma alta rotação da histerese, sendo encontrado também este comportamento em ligas [51].

Capítulo 3

Medidas de caracterização magnética

3.1 Zero Field Cooling- Field Cooling(ZFC-FC)

Esta técnica é uma ferramenta muito utilizada no meio científico para estudar o comportamento magnético de nanopartículas, consiste na medida da magnetização em função da temperatura, com algumas condições e campos de baixa amplitude, se não há campo aplicado durante o resfriamento, a medida é chamada de *ZFC* (zero field cooling), e para o caso de haver campo o nome dado é *FC*, field cooling [37].

Para a medida do tipo *ZFC*, a amostra é inicialmente desmagnetizada e a temperatura é reduzida, sem a presença de campo magnético externo, após isso é aplicado um campo de baixa intensidade e a medida da magnetização é feita em função da temperatura, conforme a temperatura aumenta. Com a redução da temperatura os momentos magnéticos ficam bloqueadas em direções aleatórias, pois a amostra foi inicialmente desmagnetizada. Esse bloqueio serve para que o pequeno campo aplicado não seja o suficiente para o alinhamento dos momentos. Porém com o aumento da temperatura esses momentos vão gradualmente “desbloqueando” e a se alinharem

com o campo externo, aumentando a magnetização, porém em uma determinada temperatura T_B a energia térmica pode passar a superar a energia do campo e os momentos voltam a ficar em estados aleatórios. A medida do tipo FC complementa a ZFC , mas o resfriamento é feito com um campo magnético aplicado, de mesma intensidade da usada na ZFC . Deste modo agora os momentos das partículas são congelados parcialmente na direção do campo, assim no regime superparamagnético as curvas coincidem, como pode ser visto na figura 4.1. A diferença está no fato de que no regime bloqueado, as partículas estarem parcialmente alinhadas, os momentos magnéticos contribuem mais.

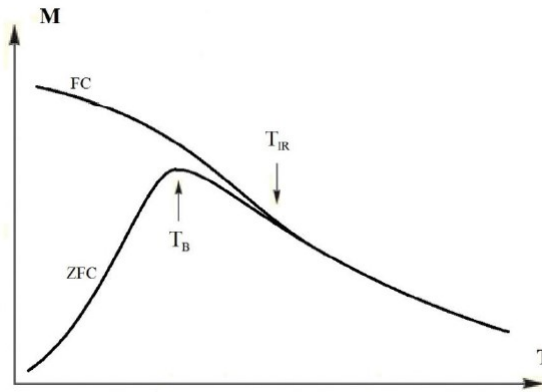


Figura 3.1: *Figura esquemática mostrando a temperatura de bloqueio (temperatura máxima), e a temperatura de irreversibilidade (onde as curvas se separam). Figura retirada do [48].*

A temperatura de irreversibilidade, ponto de separação entre as curvas $ZFC-FC$ é a temperatura para qual todas as partículas se encontram em estado superparamagnético, quanto maior o diâmetro médio maior ela será. Assim, é possível obter a função de distribuição de temperaturas de bloqueio que, no caso de nanopartículas constituídas por monodomínios magnéticos, anisotropia uniaxial e não interagentes, condições adotadas nesse modelo de superparamagnetismo convencional, pode ser apropriada-

mente relacionada à distribuição de tamanhos de partículas [81]. Mas muitas vezes as suposições da teoria do superparamagnetismo sobre a inexistência de interações entre as partículas e de efeitos de anisotropia não são satisfeitas. Portanto é necessário ter cuidado ao se determinar parâmetros através de ajustes às curvas de magnetização [82].

3.2 Henkel Plot

As propriedades magnéticas dos materiais magnéticos dependem de sua estrutura interna, e estão relacionadas com as interações entre as partículas, porém é muito difícil calcular essas interações. Por isso a técnica do Henkel plot é muito usada para investigar essas interações e seus efeitos em materiais magnéticos, se baseando nas curvas de remanência das amostras, e na consequência natural da irreversibilidade do processo de magnetização. Dependendo dos processos de magnetização e desmagnetização, existem duas curvas principais de remanência.

- **Isothermal remanent magnetization**

Uma delas é a curva de magnetização remanente isoterma (IRM, do inglês Isothermal Remanent Magnetization), para esta curva o ponto inicial é quando a amostra é totalmente desmagnetizada depois resfriada em campo magnético nulo (ZFC- zero field cooled), quando a temperatura desejada é chegada, é aplicado um pequeno campo externo H e depois de um certo tempo é desligado e a remanência $M_R(H)$ é medida. O processo é repetido, aumentando o campo até chegar na saturação da amostra e a remanência chega ao valor $M_R(\infty)$.

- **Direct current demagnetization**

Outra curva é a curva de desmagnetização remanente DC (DCD, do inglês DC Demagnetization Remanent Magnetization), uma desmagnetização DC consiste basicamente e bem similar ao IRM, só que a amostra inicialmente está em seu estado saturado. Em uma temperatura fixa um campo externo H é aplicado na direção oposta a magnetização, e após algum tempo desligado e a magnetização remanente $M_D(H)$ é medida. Isto é repetido, aumentando o campo até a saturação na direção oposta é alcançada. E demonstrado na figura 4.2 como seria o resultados das curvas IRM e DCD.

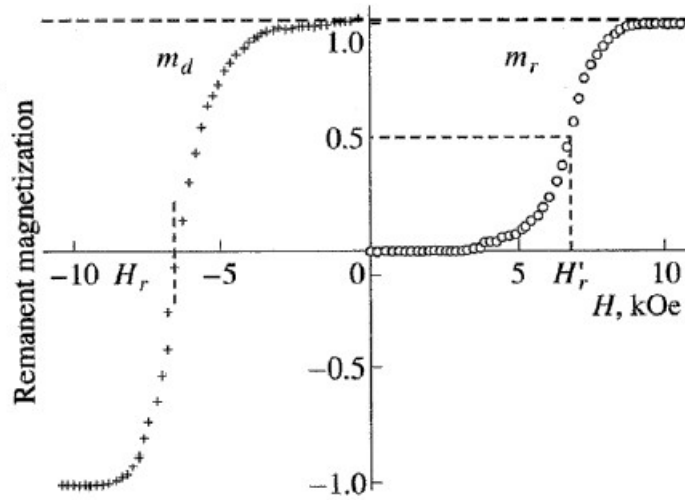


Figura 3.2: Curvas de (a) magnetização remanente DC, (b) magnetização remanente isoterma. Figura retirada do [48].

Do modelo de Stoner-Wohlfarth [78], que é aplicado para sistemas não interagentes com partículas de monodomínios. Neste modelo cada partícula consiste de um único domínio magnético com todos os momentos magnéticos girando coerentemente, resultando em um valor absoluto constante do momento magnético, e com a magnetização de saturação independente do volume da partícula.

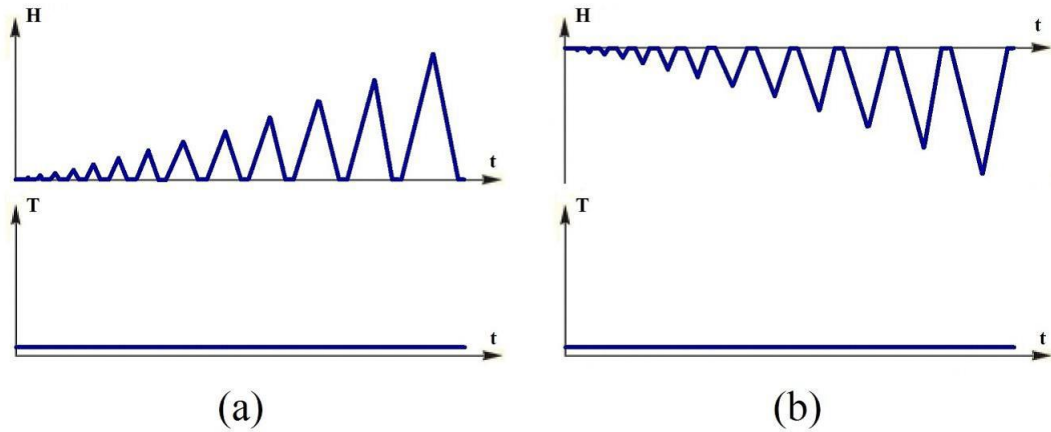


Figura 3.3: *Parâmetros utilizados em medidas de magnetização remanente. Um pequeno campo magnético é aplicado à amostra e, em seguida, reduzido a zero. A magnetização remanente da amostra é então medida. Depois, campos sucessivamente maiores são aplicados e retirados, com o momento remanente medido logo após. Em uma curva IMR (a), os campos são positivos e, em uma curva DCD (b), estes são negativos. Figura retirada do [48].*

Para este modelo temos a seguinte relação obtida por Wohlfarth [84]:

$$M_D(H) = M_R(\infty) - 2M_R(H), \quad (3.1)$$

que pode ser simplificada dividindo por $M_R(\infty)$:

$$m_D(H) = 1 - 2m_R(H), \quad (3.2)$$

onde $m_D(H)$ e $m_R(H)$ são as magnetizações reduzidas $M_D(H)/M_R(\infty)$ e $M_R(H)/M_R(\infty)$, respectivamente.

Apesar de ter sido Wohlfarth que obteve as relações entre estes diferentes modos de obter a magnetização remanente e apontar as limitações do modelo, porém foi Henkel [39] quem primeiramente propôs que se plotasse $m_D(H)$ versus $m_R(H)$ que é agora chamando de Henkel plot. De acordo com o modelo de Stoner-Wohlfarth o resultado deveria ser uma linha reta. Porém experimentalmente foi visto que a IRM satura em campos maiores que as curvas DCD, e este efeito é atribuído a interações que

dificultam o processo de magnetização e faz o Henkel plot desviar do comportamento linear.

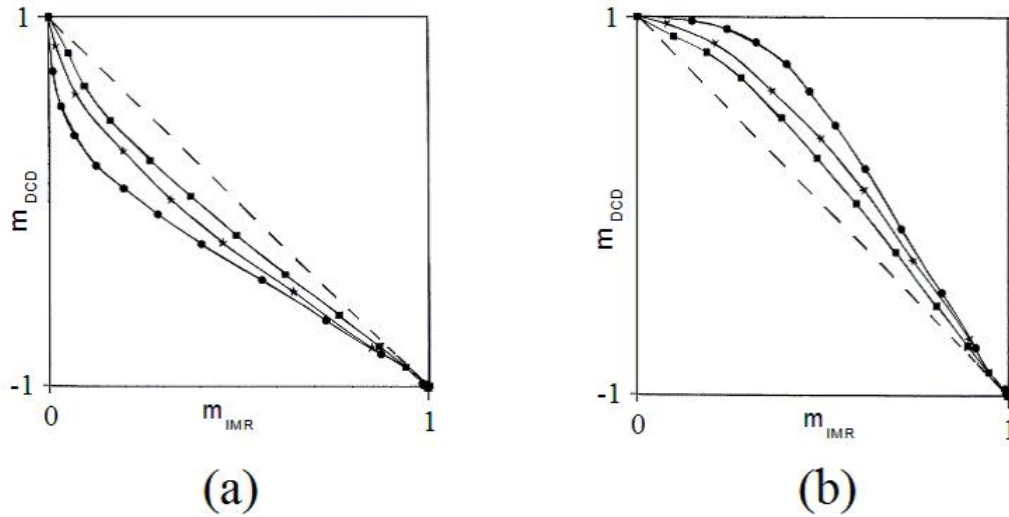


Figura 3.4: Figuras de Henkel plot contendo três relações de magnetizações remanentes (cada), onde a curva pontilhada marca o “zero” da análise, não possui interação. (a) Curvas abaixo da linha demarcada indicam interações que promovem a desmagnetização da amostra. (b) Acima, a magnetização. Figura retirada do [48].

Para quantificar esses desvios é habitual usar a definição [44]:

$$\delta M(H) = m_D(H) - [1 - 2m_R(H)] \quad (3.3)$$

Que tem significado físico direto com a estrutura do modelo, cuja curva mostra o tipo e a força do mecanismo de interação dominante entre as partículas. Uma curva $\delta M(H)$ positiva sugere que as interações suportam um estado magnetizado e, portanto, as interações de troca são dominantes. Por outro lado, uma curva $\delta M(H)$ negativa sugere que as interações promovem a desmagnetização e, assim, as interações magnetostáticas – particularmente as dipolares – são dominantes.

Quando se compara mais de uma curva $\delta M(H)$, para diferentes amostras, é usual se traçar o gráfico que relaciona diretamente [39] $m_D(H)$ e $m_R(H)$. Neste caso, uma

amostra composta por partículas não interagentes teria um Henkel plot coincidente com a linha diagonal, conforme a linha tracejada.

Caracterização das Interações Interpartículas

Interações randômicas, como as interações do tipo dipolo-dipolo, sempre irão causar efeitos desmagnetizantes na remanência das amostras, mesmo que essas interações sejam simetricamente distribuídas no sistema [6]. Contrariamente, interações de Exchange possuem uma tendência ao alinhamento de seus spins vizinhos, cujo efeito é responsável pelo comportamento ordenando de materiais ferro, ferri e antiferromagnéticos e, portanto, irão causar efeitos magnetizantes na remanência das amostras em estudo. Em sistemas granulares, interações dipolares e de exchange podem existir simultaneamente. Nesse caso, a densidade e a disposição de partículas devem ter grande influência nas propriedades físicas do sistema em estudo. Assim, uma análise do tipo Henkel irá medir apenas o comportamento resultante dessas interações: se estas tendem a promover um estado magnetizado ou desmagnetizado.

Capítulo 4

Técnicas de magnetometria

4.1 Introdução

Como sabemos para a realização de medidas não existe uma técnica ou sistema de medidas adequada a todos os experimentos, em alguns necessitamos de sensibilidade em outra rapidez ou precisão, assim cada experimento tem um método de medida adequado. Medidas de magnetização são realizadas geralmente por três métodos distintos:

- Através de métodos indutivos;
- Através da força ou deslocamento quando o material é submetido a um gradiente de campo magnético;
- Através da variação de alguma propriedade intrínseca do material sensor, como efeito Hall, magneto-resistência, etc.

4.2 Magnetômetro de extração

É um método que consiste simplesmente em deslocar um material magnético através de bobinas de detecção e integrar o fluxo induzido. Abaixo na figura 5.1 segue um diagrama simplificado do magnetômetro, onde a área hachurada corresponde a integração da tensão induzida entre os instantes onde a amostra está fora das bobinas e entre elas, integral que é proporcional a magnetização.

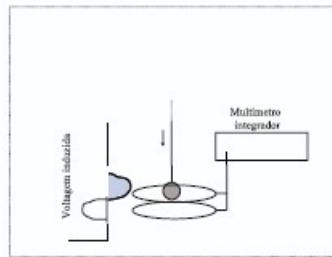


Figura 4.1: Diagrama de um magnetômetro de extração. Figura retirada do [55].

A configuração das bobinas de detecção usadas no magnetômetro de extração é usualmente a de simetria axial com duas bobinas enroladas em série e em oposição com o objetivo de eliminar contribuições externas não oriundas da amostra, simetria que favorece o uso de bobinas supercondutoras. Embora seja um magnetômetro de fácil construção ele não possui uma grande sensibilidade (10^{-4} emu), sendo utilizadas principalmente para amostras com alta magnetização, porém possui um menor custo e dispensa o uso do sinal de referência.

4.3 Magnetômetro de haste ressonante(REED)

É um magnetômetro que opera baseado no método da força, neste método uma amostra é colocada num gradiente de campo magnético e é submetido a uma força

do seguinte tipo:

$$F = M \cdot \nabla B \quad (4.1)$$

Onde M é a magnetização da amostra e ∇B é o gradiente de indução magnética. Por meio de uma haste flexível e não magnética, a amostra é colocada entre os polos de um eletroímã os quais geram um campo magnético estático H_0 e paralelamente aos polos do eletroímã existem bobinas que geram o gradiente de campo magnético. Bobinas estas que geram um campo magnético alternado, H_{AC} , sobre a amostra que oscila a mesma frequência de H_{AC} , e com amplitude proporcional à magnetização. E na outra extremidade da haste é colocada uma cerâmica piezo elétrica que transforma a oscilação mecânica da haste em uma tensão elétrica alternada como mostrado na figura 5.2. A magnetização por sua vez é feita com um amplificador lock-in onde o sinal de entrada é a tensão proveniente do piezo-eletrico e o sinal de referência é o que provem do gerador de função.

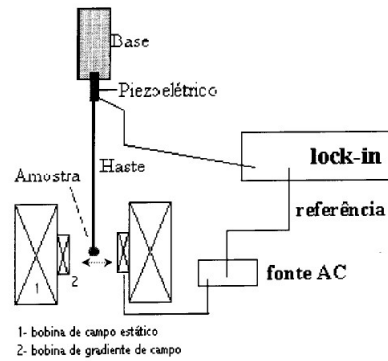


Figura 4.2: Diagrama do magnetômetro de haste ressonante. Figura retirada do [55].

É um magnetômetro destinado a medidas de amostras com fraca magnetização, ou com pouca massa devido sua alta sensibilidade 10^{-8} , que é comparável ao SQUID, possuindo a vantagem de ser mais rápido, além do baixo custo. A desvantagem deste método é a dificuldade de trabalhar com temperaturas variáveis, pois a resposta do

piezo-eletrico diminui e a frequência de ressonância varia com a elasticidade da haste.

4.4 Magnetômetro SQUID

São magnetômetros que utilizam como detector o “Superconducting Quantum Interference Device” (SQUID), atualmente é o sistema mais sensível para a medida de pequenas variações de fluxo magnético (10^{-9} *emu*). O princípio de funcionamento do SQUID é o efeito Josephson e na quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor fechado [29].

Experimentalmente, o efeito Josephson se caracteriza por uma corrente crítica, abaixo da qual uma barreira de potencial, ou junção, é supercondutora. No estado supercondutor o circuito apresenta resistência nula, conseqüentemente, mesmo quando polarizado por uma corrente elétrica a tensão verificada nos seus terminais é nula. Para um valor de corrente acima da corrente crítica, a junção transita para o estado normal, e é passado a detectar uma tensão não nula. No SQUID a corrente crítica é função do fluxo magnético, apresentando uma periodicidade equivalente ao quantum de fluxo $h/2e$, com h sendo a constante de Planck e e a carga do elétron.

A medida da variação da corrente crítica permite calcular a variação do fluxo que atravessa o dispositivo com alta resolução. Assim estes dispositivos podem ser entendidos como conversores, de variação de fluxo magnético em variação de corrente crítica, que são amplificadas e detectadas.

Um SQUID consiste basicamente em uma ou duas junções Josephson. No pri-

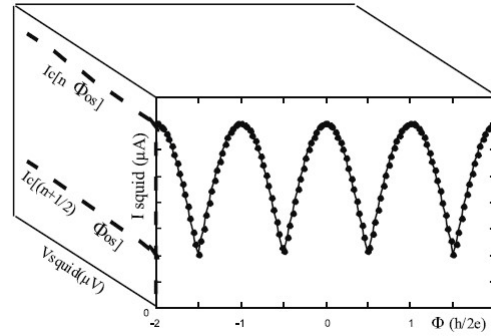


Figura 4.3: *Corrente crítica é periódica em função do fluxo com um período de $h/2e$ ($\phi_{os} = 2 \cdot 10^{-15} \text{Wb}$). Figura retirada do [55].*

meiro caso é chamado SQUID RF e no segundo SQUID DC, como pode ser visto na figura 5.4. Essencialmente a diferença reside no modo de detecção, o primeiro teve muito sucesso devido à facilidade de fabricação pois apresentam apenas uma junção, porém seu funcionamento exige eletrônica de rádio frequência para a detecção, que pode gerar interferências nas amostras a serem medidas, além de ser uma operação relativamente complicada.

Com o desenvolvimento das técnicas de litografia foi permitido confeccionar diversos tipos de junção de alta qualidade e reprodutibilidade, com isso os SQUIDS DC ganharam terreno. Estes dispositivos apresentam 2 junções e podem ser medidos uma corrente contínua (DC) de polarização e verificando a variação da tensão nos seus terminais, que seria o princípio básico de funcionamento.

Nos magnetômetros convencionais apresentam uma bobina de entrada (“pick-up coil”) que é conectada às bobinas de detecção (acopladas com a amostra), e uma bobina de modulação, que permite incorporar as técnicas de realimentação (Feedback) e

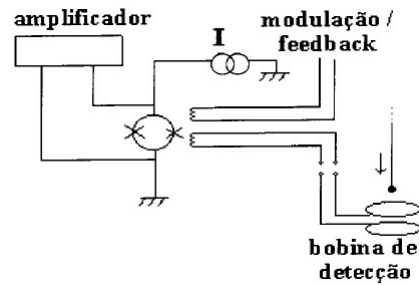


Figura 4.4: Diagrama de um magnetômetro SQUID. Figura retirada do [55].

da detecção síncrona (Lock in). Estes sistemas estão acoplados a técnicas convencionais de magnetometria de amostra vibrante e de extração. E com o desenvolvimento das técnicas de microlitografia, permite integrar SQUIDs diretamente sobre as amostras e atingir, em condições de laboratórios o limite de resolução intrínseco à mecânica quântica (princípio da incerteza).

4.5 Magnetômetro de amostra vibrante (VSM)

O VSM foi desenvolvido por S. Foner em 1955 baseado no efeito Faraday, é o magnetômetro mais utilizado nos laboratórios de pesquisa, pois é caracterizado pelo seu bom desempenho e simplicidade de funcionamento [26], possuindo uma sensibilidade de $10^{-6} emu$.

Na figura 5.5 temos um diagrama de um VSM, nele é feita uma amostra vibrar a uma frequência ω e uma tensão alternada de mesma frequência é induzida nas bobinas de detecção (bobinas captadoras).

A amostra é fixada na extremidade de uma haste rígida e o campo pode ser aplicado tanto na direção transversal quanto longitudinal à direção de vibração. A outra extremidade é fixada à membrana que fornece a frequência de vibração da amostra.

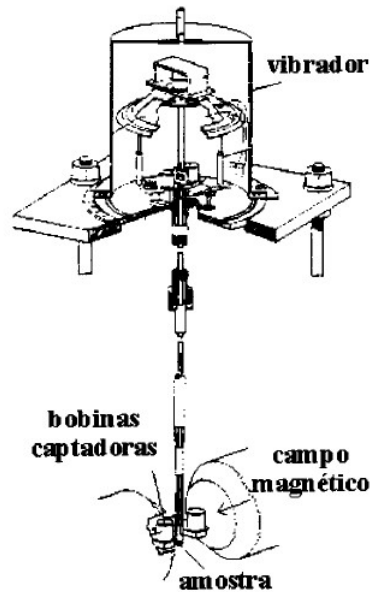


Figura 4.5: Diagrama de um VSM. Figura retirada do [55].

E ao utilizar um lock-in que tem a função de amplificar além de selecionar os sinais com certa frequência e fase, se proporciona um grande aumento da sensibilidade.

O VSM detecta um campo AC produzido pela vibração da amostra, e este campo AC é detectado pelas bobinas de detecção, que atuam como sensor de leitura do VSM. Existem vários tipos de arranjos de bobinas, este arranjo deve ser de tal maneira que possa maximizar o sinal, outros sistemas de detecção podem ser utilizados no lugar destas bobinas como sonda Hall [25].

Usando o princípio da reciprocidade teremos a seguinte equação [87] :

$$\phi I = Hm$$

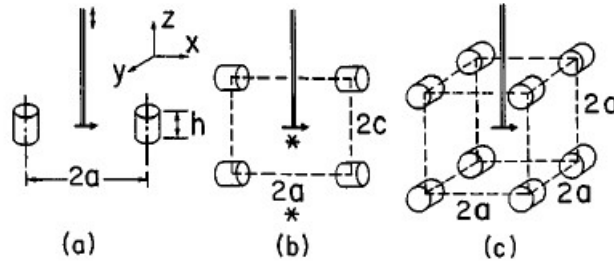


Figura 4.6: Tipos de arranjos de bobina no VSM. Figura retirada do [55].

$$\phi = \frac{H}{I}m \quad (4.2)$$

Onde a voltagem induzida é da seguinte forma:

$$U(t) = -\frac{d\phi}{dt} \quad (4.3)$$

Assumindo que o VSM faz uma amostra de momento magnético m vibrar no eixo z a uma frequência angular ω e uma amplitude A , a voltagem AC na bobina de detecção é:

$$U(t) = G(r)mA\omega\cos(\omega t) \quad (4.4)$$

Onde $G(r)$ é chamado de função sensibilidade, que representa a variação espacial da sensibilidade da bobina de detecção.

Ao longo dos anos o VSM recebeu várias modificações para os mais diversos usos:

- Operação em hélio: Na literatura era questionado se o VSM poderia ser utilizado a baixas temperaturas, devido ao calor gerado, mas alguns trabalhos mostraram que é possível operando em $0,5K$ [64] [27];

- Altas pressões: Onde em [34] foi feito uma modificação para a medida em uma pressão hidrostática de $P \sim 7kbar$;
- Susceptibilidade AC de frequências muito baixas: Uma modificação em que leva a resposta instantânea da magnetização pelo campo aplicado [36];
- Amostras magnéticas híbridas e resfriadas a água [73] [74];
- VSM operando em mK : com essa modificação o VSM opera com uma dissipação de $< 100 \mu W$, abaixo de $50 mK$ foi reportado [13];
- Aumento da sensibilidade: Podendo detectar mudanças na magnetização de $10^{-9} emu$ em $1 T$ e $3 \cdot 10^{-9} emu$ em $3 T$ [87];

Sendo assim é um equipamento com boa sensibilidade e versátil, podendo ter os mais diversos usos.

Capítulo 5

Síntese dos metais de transição

Nas últimas décadas tem-se muitos papers de review sobre a preparação, propriedades e aplicações de nanopartículas magnéticas [11] [12] [59] [80] [10] [53] [22] [50] [8] [67] [4] [56] [48] [54].

Existem vários métodos de preparação de partículas ultrafinas, como redução química, rotas coloidais, deposição por vapor, sputtering, melt-spinning, eletrodeposição, ligas por meios mecânicos [48]. E a estrutura pode ser moldada por annealing, em fornos convencionais ou por aquecimento Joule [58] [2]. Com esses vários métodos pode se obter uma gama de interessantes propriedades físicas e com relevâncias tecnológicas, que fazem dessa área um ramo diverso e interessante na física do estado sólido.

- Método por via úmida:

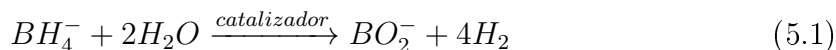
Como foi citado anteriormente existem vários métodos de preparação, um deles é o método por via úmida, em que os precursores são líquidos ou estão em solução. Apesar da condição de fluido os métodos diferenciam-se de acordo com as condições e os parâmetros ao qual está sendo feito o método, como

temperatura, tempo, potenciais elétricos, catalisadores e frequências, cada um desses parâmetros pode influenciar na reação.

- Precipitação:

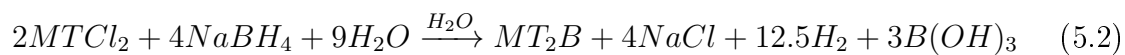
Um dos métodos mais antigos na síntese de nanopartículas é a precipitação, que consiste na reação dos precursores metálicos ao qual é adicionado o agente precipitante em uma solução para se formar um sólido insolúvel. Apesar da extensa distribuição de tamanho e da irregularidade das formas das partículas, diversas nanopartículas podem ser sintetizadas utilizando este método. E a maior vantagem desse método é a grande quantidade de material sintetizado, porém com difícil correlação entre o crescimento e o tamanho das partículas com os fatores cinéticos.

Nos anos do projeto Manhattan foi descoberto que o borohidreto de sódio era um efetivo agente redutor de íons metálicos, levando tanto a metais boridos quanto metais de valência zero e Schlesinger, Brown e coautores [71], observaram a formação de Co_2B da reação de $NaBH_4$, em condições anaeróbicas, e anos mais tarde Brown observou que a reação é complexa, parcialmente devido ao fato que metais iônicos (ou metal/metal borido) servem como catalizador para oxidação de BH_4^- pela água [15].

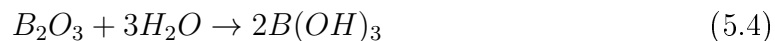
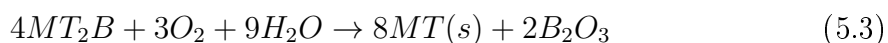


A redução de íons metálicos através de BH_4^- tem sido usada vastamente para a formação de partículas metálicas. Recentemente ganhando ainda mais interesse devido as partículas magnéticas em nanoescalas [1]. Os procedimentos para a redução de íons metálicos variam muito, a menor diferença no procedimento pode fazer diferença, concentrações, proporção $\frac{BH_4^-}{Metal}$, pH , métodos de mistura, e taxa da mistura

podem determinar o tamanho das partículas e a reatividade, e pode inclusive mudar o produto [18]. Na nossa reação, a estequiometria dos reagentes é mostrada abaixo para os cloretos de metais de transição:



onde MT é o metal de transição, na presença de oxigênio a reação favorece a produção do metal, e na produção de ácido bórico:



Para o ferro utilizamos $FeSO_4$ como reagente, mas a proporção dos reagentes permanece a mesma, mudando apenas na produção do $NaCl$.

Com isso para um meio com oxigênio podemos dizer que a reação tem a seguinte proporção para o produto de interesse, metal de transição, $MT^{2+} : BH_4^- = 1 : 2 \rightarrow 2MT(s)$

Capítulo 6

Metodologia

O objetivo deste trabalho foi a síntese de nanopartículas magnéticas no interior de um vidro poroso. As reações químicas utilizadas inspiradas na literatura, com algumas modificações. De forma que o produto final precisava ainda ser identificado e/ou confirmado.

Para identificar os materiais produzidos foram utilizadas técnicas de difração por raios-X, e microscopia eletrônica, além de medidas magnéticas como TGA sob campo magnético e medidas de magnetização durante e após tratamento térmico. O monitoramento da magnetização durante o tratamento térmico permitiu identificar transformações com o aquecimento, quando ocorreram.

Fizemos curvas de histerese entre temperaturas de 100 e 400 K, curvas de ZFC –FC e de Henkel. A partir dos dados experimentais e do respectivo ajuste numérico pudemos determinar a constante de anisotropia K , campo coercivo em temperatura nula, temperatura de bloqueio e o tipo de interação predominante entre as partículas. Os resultados estão de acordo com modelos teóricos. Como esperado algumas amostras apresentaram comportamento superparamagnético. Este era um dos objetivos

do trabalho ao controlar o tamanho manométrico das partículas através dos poros do vidro poroso.

Capítulo 7

Discussão Experimental

7.1 Preparação e caracterização das amostras

7.1.1 Preparação das amostras

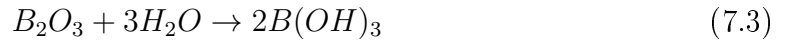
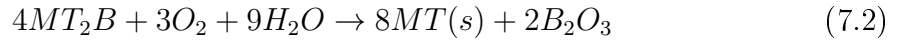
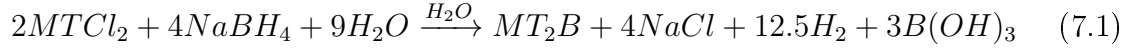
O objetivo deste trabalho foi depositar nanopartículas metálicas em um vidro poroso, o VYCOR. A reação química ocorre no interior dos poros, onde as partículas são depositadas. O tamanho dos poros limita o tamanho das partículas na faixa entre 4 e 20 *nm*.

Utilizamos a reação descrita no trabalho de G. Paschina [19], com a diferença que utilizamos um meio aeróbico, e a realizamos no interior dos poros de um material poroso, o vycor.

O íon borohidreto, BH_4^- , é o redutor de íons metálicos amplamente utilizado para a formação de partículas metálicas, e um dos mais utilizado para a produção de materiais ultrafinos [14] [68] [47] [21] [45]. Descoberto durante os anos do projeto Manhattan[19].

Conforme o trabalho de G. Paschina[19] a estequiometria aproximada para o meio

aeróbico e a proporção dos reagentes se são $MT^{2+} : BH_4^- = 1 : 2$, como mostrado abaixo para os cloretos de metais de transição[32]:



onde MT é o metal de transição. Para o ferro a estequiometria é semelhante, substituindo $MTCl_2$ por $FeSO_4$.

A reação é muito sensível, parâmetros como, concentração, proporção BH_4^- pelo ion metálico, pH, método de mistura e velocidade da mistura podem determinar tamanho das partículas e inclusive mudar a identidade do produto[32] [85] [40] [41] [17][33] [31] [70].

- Limpeza do vycor:

O VYCOR glass code 7930, da Corning Incoporeted, é um vidro poroso que exibe uma excelente propriedade de absorção, devido à porosidade esse material possui uma área superficial interna de $250 \text{ m}^2/g$. Ele é composto basicamente de SiO_2 , 96%, possui um espaço vazio de 28% do volume e com um diâmetro entre 4 a 20 nanômetros. Os poros que permitem uma base seletiva, ou seja, apenas materiais menores que seus diâmetros passam por eles, assim podemos controlar o tamanho das partículas.

O vycor deve ser limpo antes da reação, pois ele normalmente absorve impurezas, sobretudo orgânicas, apresentando uma cor marrom. Para retirar essas impurezas o vidro foi mergulhado em peróxido de hidrogênio a uma concentração de 30%, em uma temperatura de aproximadamente 100°C por uma hora. Posteriormente é colocado em um forno a 60°C durante 48 horas para secagem.

- Inserção das nanopartículas:

O vycor limpo e seco, é mergulhado em uma solução do reagente precursor do metal, $FeSO_4$ para a nanopartícula de Fe , $CoCl_2$ para as nanopartículas de Co , e $NiCl_2$ para as nanopartículas de Ni . A concentração utilizada $0,25M$ foi a mesma usada por G. Paschina [19].

Após essa solução difundir no material poroso, durante 1 dia, ele foi retirado e mergulhado em uma solução de $NaBH_4$, a uma concentração de $1M$. Após 24 horas de reação o material foi seco em um forno a $60^\circ C$ por pelo menos 24 h. Ao final é obtido o vycor impregnado com as nanopartículas.

7.1.2 Caracterização das amostras.

Para caracterizar magneticamente as amostras, foi utilizado um VSM (Vibrating Sample Magnetometer, magnetômetro de amostra vibrante), modelo EV7 da Microsense, com sensibilidade da ordem de $10^{-6} emu$, capaz de fazer medidas entre $100 K$ e $1000 K$.

O princípio de funcionamento do aparelho é descrito na seção de técnicas de magnetometria.

Fizemos curvas de histerese, ZFC-FC, e plot de Henkel cujos fundamentos são discutidos no capítulo 4.

As medidas de difração por raios-x foram utilizadas num difratômetro da marca Rigaku, modelo SMARTLAB.

O refinamento Rietveld foi realizado com o software FullProf suite (2.05). É um programa desenvolvido principalmente para análise Rietveld por difração de nêutrons e por raios-x.



Figura 7.1: *VSM utilizado para as medidas magnéticas.*

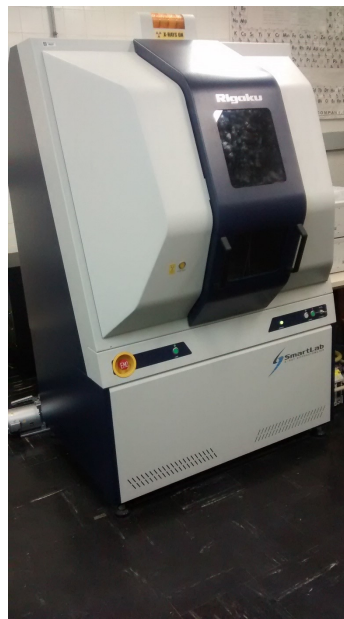


Figura 7.2: *Equipamento utilizado para realizar as medidas de difração por raios-x.*

Possui muitas vantagens uso de uma ou duas larguras de linhas de difração, refinamentos de múltiplas fases(8), possibilidade de correção por absorção atômica, geração de listas de picos difratados com valores hkl, indexações dos picos das reflexões de Bragg sem a necessidade de informar os parâmetros estruturais, gerações de relatórios completos do refinamento utilizado.

Para a realização das análises de EDS foi utilizado um MEV (microscópio eletrônico de varredura) da central analítica da UFC, em um equipamento Inspect S-50, FEI, com as amostras recobertas com 30 nm de ouro. ¹

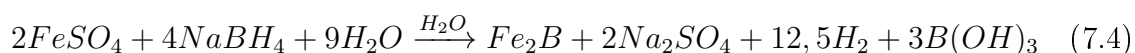
Na análise termogravimétrica (TGA, Thermogravimetric analysis), é possível medir variações nas propriedades físicas ou químicas do material em função da temperatura. Fizemos essa análise foi utilizado o aparelho Setaram-LabysEvo. É possível medir transições magnéticas usando o aparelho sob um campo magnético [5], que interage com a amostra. Uma variação significativa nas propriedades magnéticas das amostras é detectada pela balança como uma variação de peso “virtual”, provocado pela variação da contribuição da força que o campo magnético exerce na amostra. Isto ocorre, por exemplo, quando o material deixa de ser ferromagnético e passa a ser paramagnético.

¹Agradecimentos a Central Analítica UFC/CT-INFRA/MCTI-SISNANO/Pró-Equipamentos CAPES.

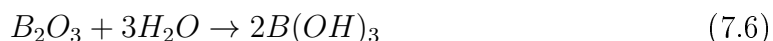
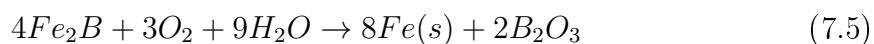
7.2 α – Ferro

Para a síntese do ferro, como reagente precursor foi utilizado o sulfato ferroso, $FeSO_4$, em uma concentração de 0,25 M, e como agente redutor foi utilizado o borohidreto de sódio, $NaBH_4$, a 1 M.

A reação se dá na seguinte estequiometria:



onde na presença de oxigênio a reação favorece a produção do metal:



Através de medidas de TGA, difratometria de raios-X, descritas a seguir nas figuras 7.3 e 7.4, pudemos confirmar que reação ocorre como o esperado. Forma-se uma fase α -Ferro para e uma pequena fração de óxido de ferro.

Através do TGA uma variação significativa nas propriedades magnéticas das amostras e detectada pela balança como uma variação de peso “virtual”, provocado pela variação da contribuição da força que o campo magnético exerce na amostra, ocorrendo quando o material deixa de ser ferromagnético e passa a ser paramagnético.

O resultado mostrado na figura 7.3 é o esperado para uma transição magnética do α -ferro, ferromagnética para paramagnética, cuja temperatura de Curie é 770°C [20].

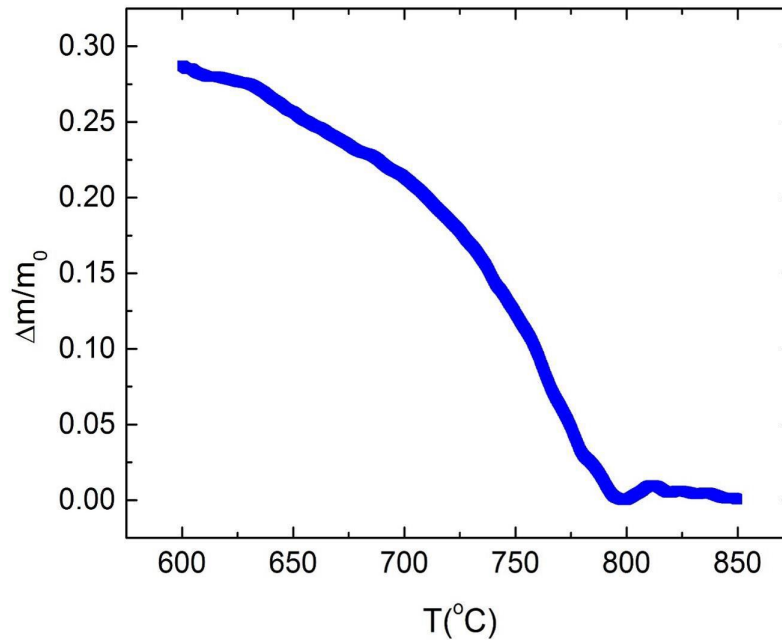


Figura 7.3: *Análise termogravimétrica da amostra de α -ferro sob campo magnético. A transição de fase magnético da amostra em 770°C provoca uma mudança no peso aparente.*

Na difração por raios-x, no pó obtida a partir da mesma reação, podemos observar os picos de α -Ferro mostrado na figura 7.4.

Supondo a existência de uma única fase no refinamento Rietveld, devido aos picos na difração por raios-X aparentar possuir apenas α -Ferro, obtivemos um $\chi^2 = 1,32$, que permite concluir que a predominância da fase α -Ferro é bastante provável. Os valores encontrados para os parâmetros de rede, para uma estrutura cubica de corpo centrado, são $a = b = c = 2,86$. Muito próximo do encontrado na literatura $a = b = c = 2,8687$ [43]. O pico adicional em $35,5^\circ$ é referente à fase de óxido de ferro, Fe_3O_4 .

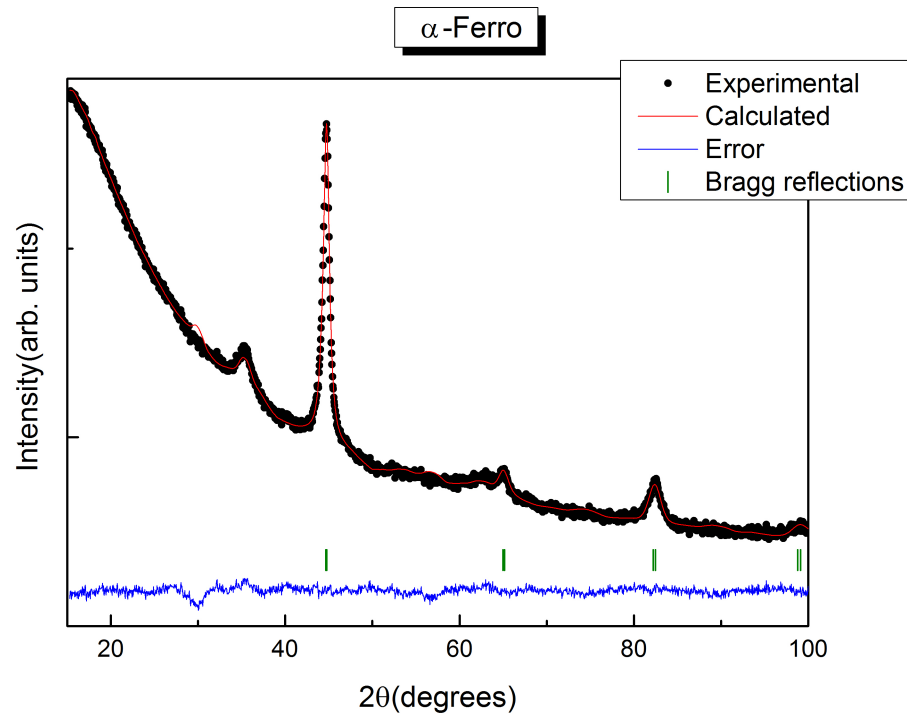


Figura 7.4: *Difração por raios-x mostrando reflexões de Bragg características de α -Ferro. Os dados mostram a predominância dessa fase.*

Usamos a técnica EDS (Energy dispersive x-ray detector) para analisar a distribuição dos elementos na amostra. É uma técnica analítica utilizada para identificar os elementos presentes na amostra. É baseado na interação de uma fonte de raios-x e a amostra. O princípio fundamental é que cada elemento tem uma estrutura atômica única, permitindo um conjunto de picos em seu espectro de emissão de raios-x. Os resultados são mostrados nas figuras 7.5, 7.6 e 7.7.

Na figura 7.5, que mostra uma distribuição global dos elementos constituintes, podemos notar que existe uma distribuição homogênea do Fe. O elemento Na tem origem no reagente borohidreto de sódio e os demais, Si e O, certamente são da constituição do vycor.

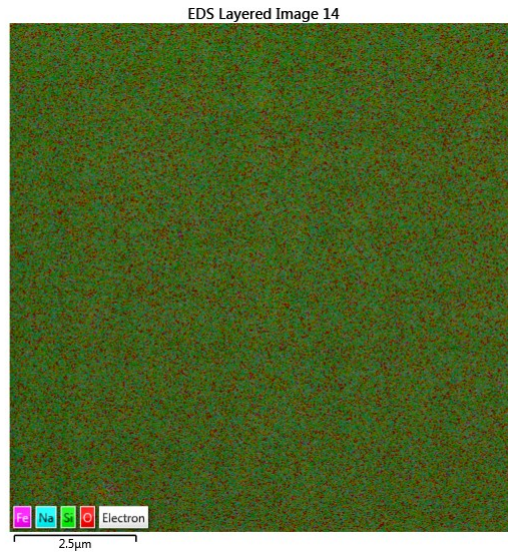


Figura 7.5: *Visão distribuição global dos diferentes átomos no material, onde cada ponto de cor diferente representa um elemento.*

A figura 7.6 mostra a distribuição por elemento. Em cada figura é destacado evidenciado um elemento, desprezando os demais.

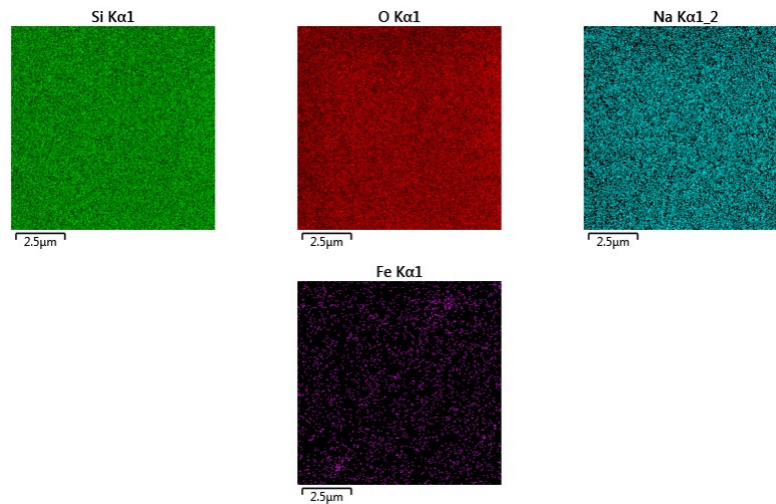


Figura 7.6: *Distribuição por cada elemento específico, onde podemos ver os principais elementos da amostra.*

Podemos notar que a figura 7.6 referente ao Fe, mostra a existência de uma dis-

tribuição homogênea, como podemos ver na figura de pontos de cor roxa.

Os dados da figura 7.7, permitem estimar o percentual em Fe da amostra através da contagem versus energia da radiação emitida. É estimado que o peso do Fe representa 1,1% do peso total da amostra, como mostrado no mapa da soma spectral.

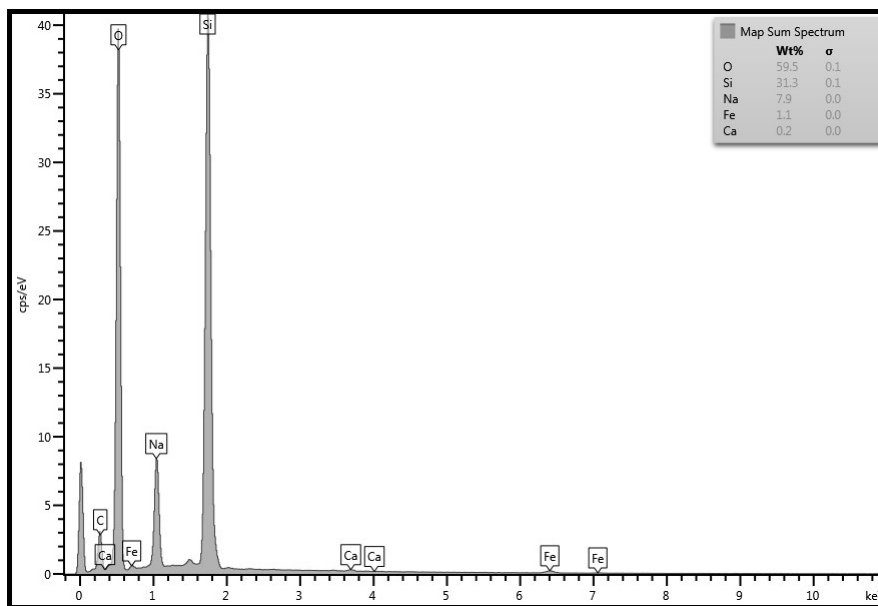


Figura 7.7: Contagem da energia a partir do EDS, onde se pode verificar a partir da energia os elementos constituintes e assim fazer uma análise percentual de cada elemento na amostra. Os dados mostram a existência de 1,1% de Fe.

- Medidas de Magnetização do α -Fe

Medimos a magnetização do vycor impregnado com nanopartículas α -Fe. Abaixo podemos ver o gráfico de histerese do vycor puro, de mesmas dimensões do que foi usado para ser impregnado com as nanopartículas.

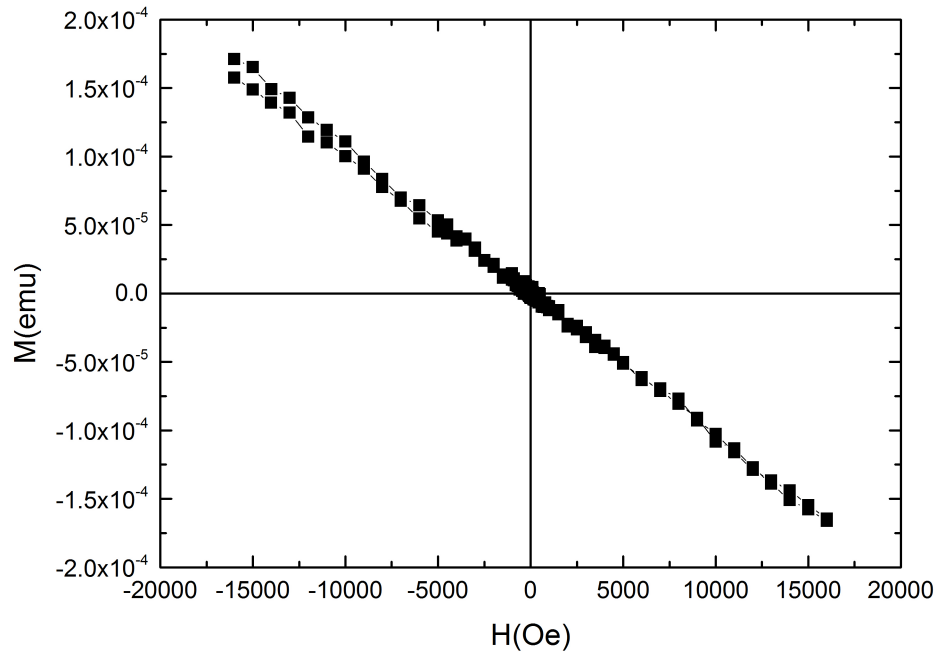


Figura 7.8: *Histerese do vycor puro. Ele apresenta um comportamento diamagnético. A contribuição é pequena diante do sinal da amostra com vycor + α -Fe.*

Como pode ser visto na figura a contribuição do vycor é diamagnético é muito pequena. Ainda assim o sinal foi subtraído da amostra vycor + α -Fe, assim como nos outros materiais.

Na figura 7.9 apresentamos a histerese da amostra vycor + α -Fe, da qual foi subtraído o sinal do vycor puro.

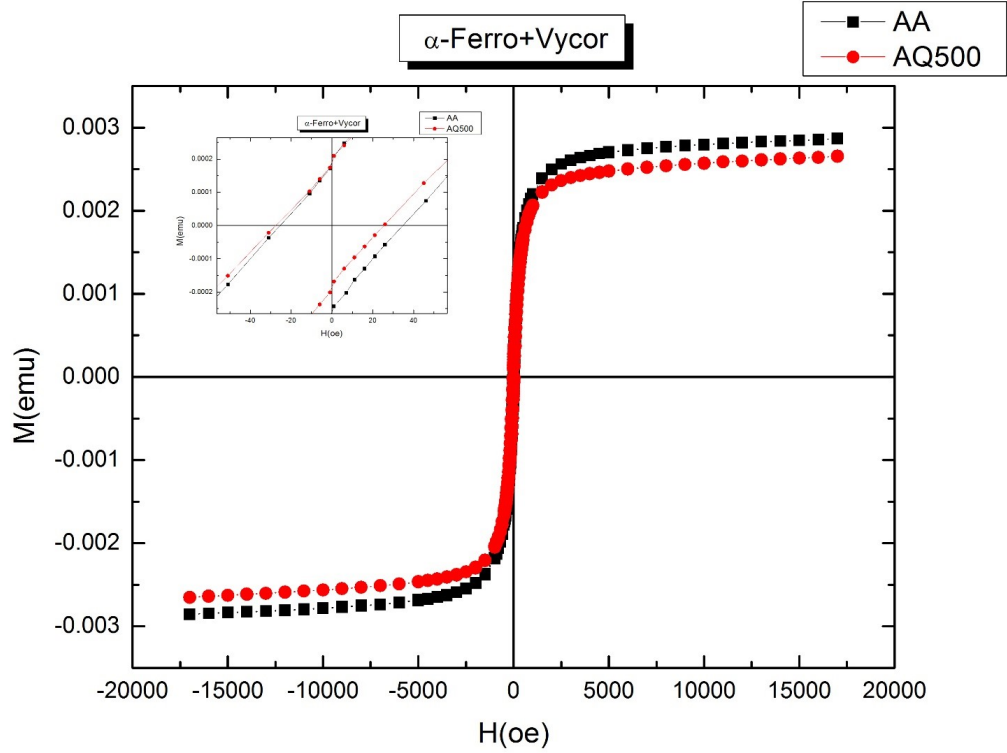


Figura 7.9: *Curva de histerese das partículas α -Fe confinadas no vidro poroso em temperatura ambiente. AA = logo após preparação da amostra. AQ500= após aquecimento a 500K.*

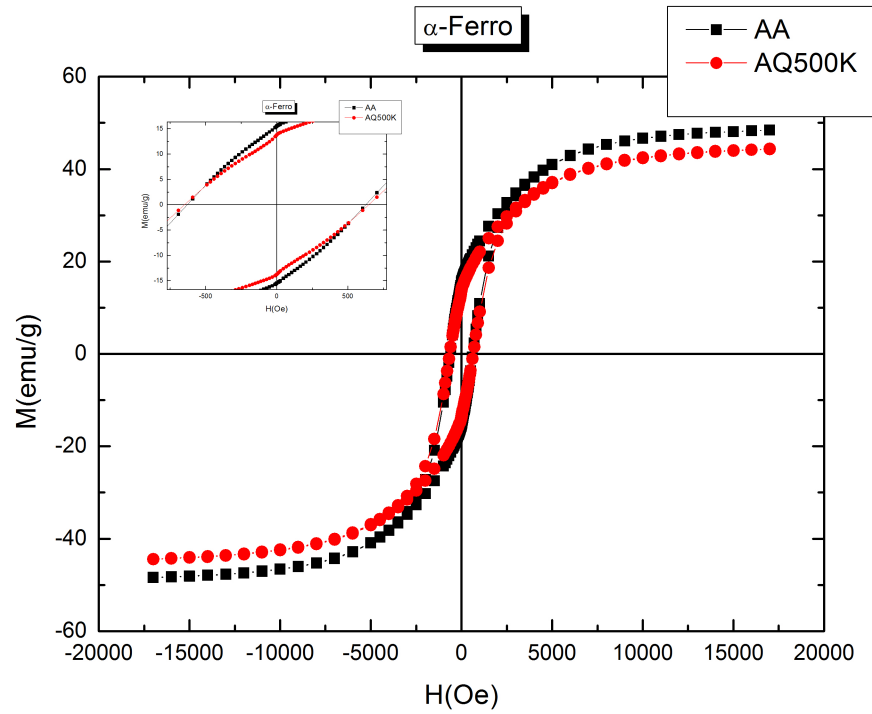
Foram feitas histereses, em temperatura ambiente, logo após a preparação da amostra e também após aquece-la a 500K. O objetivo do aquecimento era observar a estabilidade química e/ou física da amostra. Podemos atribuir a variação nos resultados à formação de oxido durante o aquecimento.

Abaixo mostramos a tabela 7.1 com valores de H_c para a amostra α -Fe + vycor:

Tabela 7.1: Campo coercivo da amostra com o vycor antes e depois do aquecimento.

α -Ferro + vycor	$H_c(Oe)$
Antes do aquecimento	14
Após aquecimento de 500K	17

E para evidenciar a diferença devido ao confinamento e tamanho das partículas fizemos também as mesmas medidas para o pó, obtido através da mesma reação no interior do vycor.

Figura 7.10: *Histerese para nanopartículas de $\alpha - Fe$.*

A tabela 7.2 mostra H_c e M_r para o pó.

Tabela 7.2: *Campo coercivo da amostra Antes e depois do aquecimento da amostra em pó.*

α -Ferro	$H_c(Oe)$	$M_r(emu/g)$
Antes do aquecimento	630	13,8
Após aquecimento de 500K	650	15,5

Para as partículas confinadas podemos notar um campo coercivo muito menor. Essa mudança é consequência do confinamento das partículas num espaço nanométrico, no interior dos poros.

Não esperávamos que fosse um comportamento puramente superparamagnético na amostra α -Fe + vycor porque o tamanho médio dos poros do vycor é de $20nm$, enquanto que o diâmetro crítico para o Fe é $16 nm$ [20] em temperatura ambiente.

Esperamos que o comportamento superparamagnético no vycor impregnado com α -Fe em temperaturas mais altas, uma vez que o volume crítico diminui depende da temperatura. De fato observamos isso nas curvas de histereses mostrados em seguida.

As figuras mostram curvas de histerese realizadas entre $100K$ e $400K$

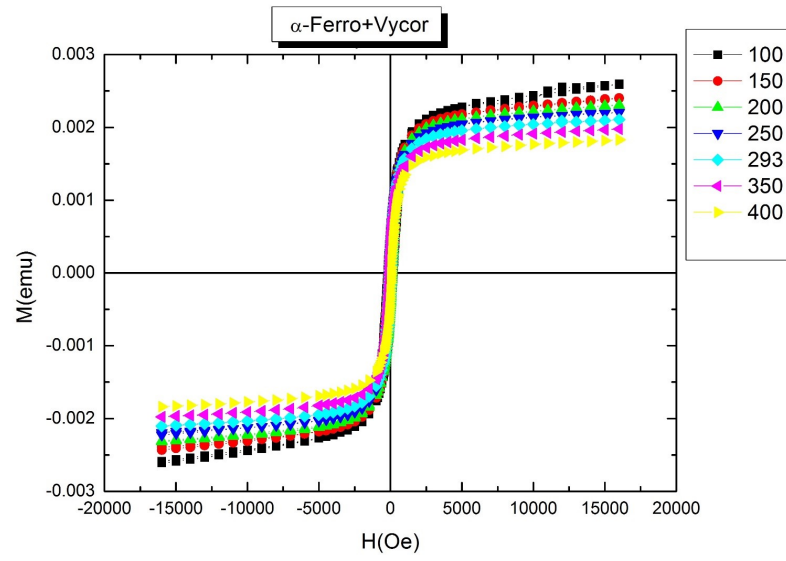


Figura 7.11: *Histerese a diferentes temperaturas da amostra de α -Fe no vycor.*

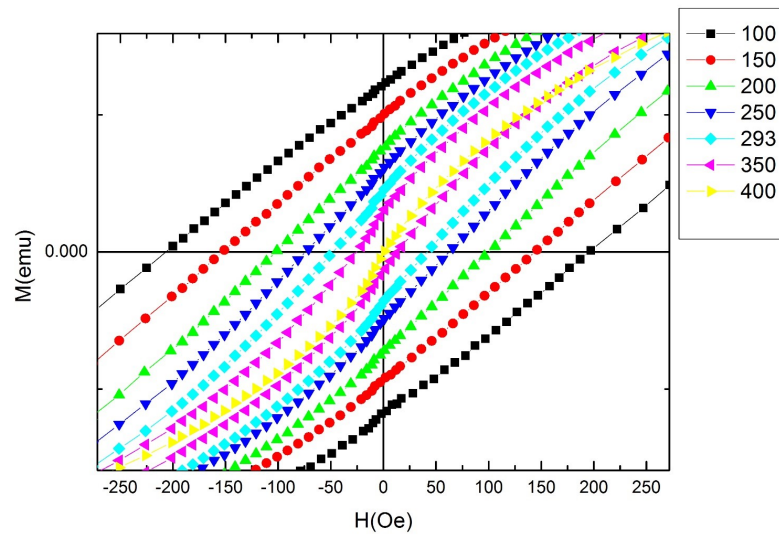


Figura 7.12: *Ampliação do gráfico de histerese da figura 7.11 para visualização dos campos coercivos.*

Abaixo mostramos o resultado de H_c , do sistema α -Fe + vycor, para diversas temperaturas

Tabela 7.3: *Campo coercivo pela temperatura, retirados das curvas de histerese.*

T(K)	$H_c(Oe)$
100	194
150	142
200	95
250	61
293	39
350	11
400	3

O H_c tende a zero para temperaturas mais altas. O que implica que nesta temperatura devemos ter um sistema próximo do superparamagnético. O H_c não é de fato nulo porque provavelmente temos ainda partículas bloqueadas.

O resultado anterior pode ser confirmado através das curvas ZFC- FC, figura 7.13. Esperamos que o máximo da curva ZFC seja em torno de 400 K onde ocorreria a temperatura de desbloqueio.

Podemos notar no gráfico abaixo que a temperatura de bloqueio para esse sistema é $T_B = 405,5\text{ K}$.

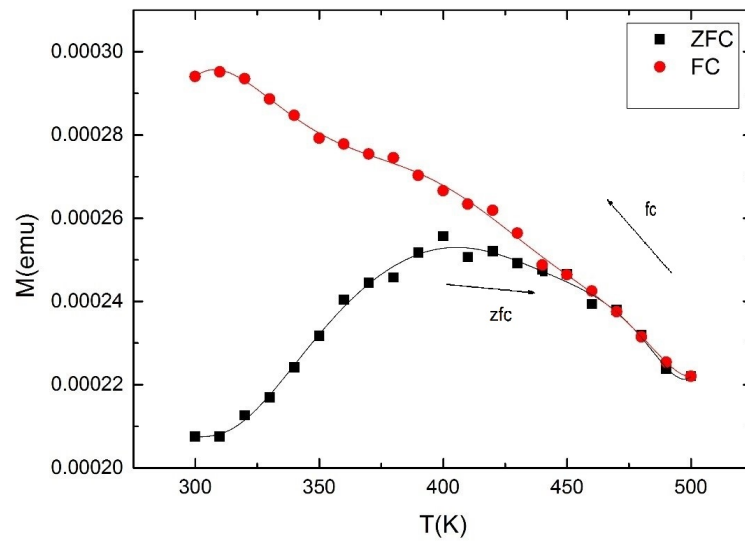


Figura 7.13: Curva ZFC-FC de $\alpha\text{-Fe+vycor}$ utilizando um campo magnético de 50 Oe .

Podemos também obter informações a respeito da interação entre as partículas através das curvas de Henkel, teoria discutida na seção 4.2.

As medidas foram realizadas no vycor com $\alpha\text{-Fe}$, fig.7.14 e no pó, fig. 7.15, para comparação e podemos ver que predomina uma interação do tipo dipolar, possui um δ -Henkel negativo portanto desmagnetizante, e mais fraca no interior do vycor possivelmente devido a maior separação entre as partículas.

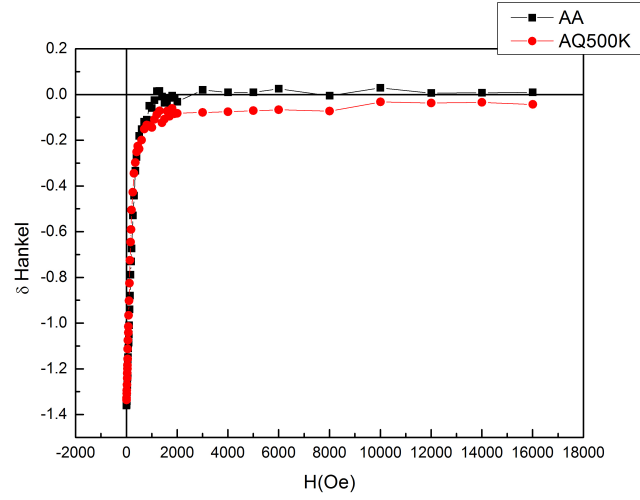


Figura 7.14: *Plot de Henkel para as nanopartículas de α -Fe confinadas no vidro poroso.*

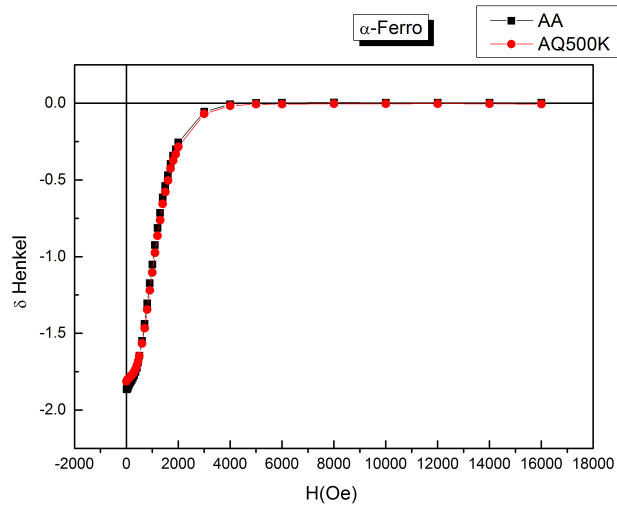


Figura 7.15: *Plot de Henkel para as nanopartículas de α -Fe, fora do vycor.*

A curva H_c versus T , na figura 7.16, nos permite, em princípio, estimar o tamanho médio das nanopartículas pelo modelo Stoner-Wohlfarth.

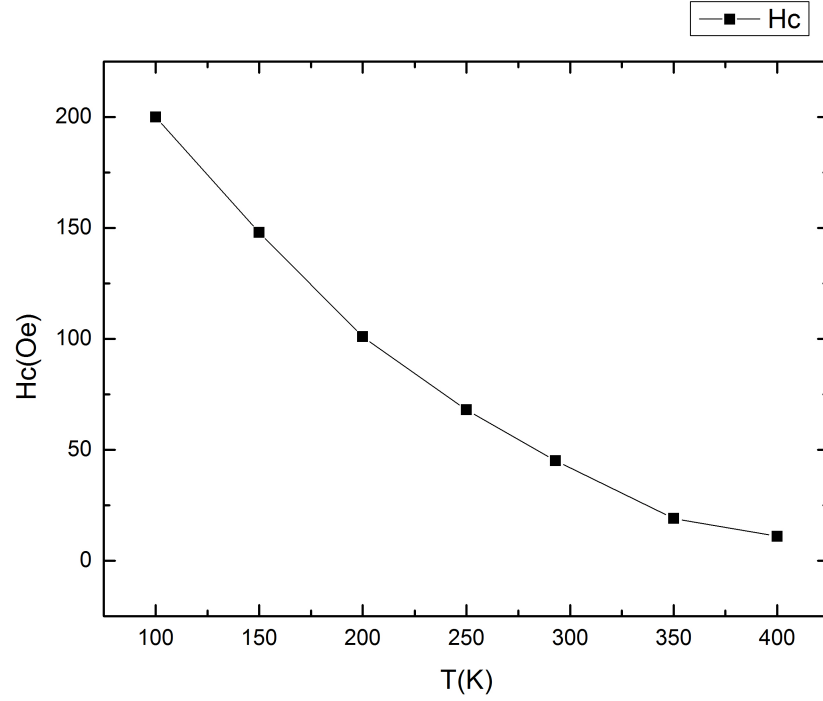


Figura 7.16: *Plot do campo coercivo pela temperatura.*

O modelo de Stoner-Wohlfarth prevê $H_c(T)$ como: [20]:

$$H_C = 0,48 \frac{2K}{M_S} \left(1 - \left(\frac{T}{T_B} \right)^{1/2} \right) \quad (7.7)$$

Onde K é a constante de anisotropia e T_B é a temperatura de bloqueio. O fator 0,48 é uma constante, devido à consideração de termos uma distribuição aleatória[77] [10].

Para obter esses parâmetros fizemos um ajuste numérico para determinar a e b de uma curva do tipo:

$$H_C = a \left(1 - \left(\frac{T}{b} \right)^{1/2} \right) \quad (7.8)$$

Assim foram encontradas para as constantes da equação:

$$a = H_{C0} = 0,48 \frac{2K}{M_S} = 303,26 \text{ Oe}$$

$$b = T_B = 411,80 \text{ K}$$

Valor de T_B coerente com o valor encontrado na curva de ZFC-FC.

Usando os resultados acima podemos estimar o tamanho médio das nanopartículas, através da simplificação de Neel-Brown[20]. Discutido no capítulo 3.9.

$$V = \frac{25K_B T_B}{K} \quad (7.9)$$

Onde podemos aproximar o diâmetro por:

$$D \simeq \left(\frac{6V}{\pi} \right)^{1/3} \quad (7.10)$$

No campo coercivo para temperatura nula H_{C0} e utilizando a magnetização máxima $M = 55 \text{ emu/g}$ encontrada na figura 7.10 como valor de M_s estimamos o valor de K , portanto com os valores de K e T_B obtidos do ajuste calculamos que o diâmetro médio é aproximadamente:

$$D \simeq 6,37 \text{ nm}$$

Esperaríamos com este tamanho um comportamento superparamagnético à temperatura ambiente. O que não ocorre, isso se deve à distribuição de tamanho, como podemos notar pela diferença de T_B e T_{irr} , na curva ZFC-FC, fig. 7.13, que indica uma distribuição de tamanho relativamente larga. Além disso o modelo utilizado pressupõe partículas sem interação, o que certamente não é o caso. Ainda assim os valores obtidos têm um acordo razoável com os resultados experimentais.

Foram feitas medidas de M versus *tempo* durante o aquecimento das amostras para monitorar uma eventual mudança química ou física através de medidas magnéticas. O comportamento do pó de α -Fe e no interior do vycor são idênticos, como podemos ver através das curvas de aquecimento normalizadas 7.17 e 7.18. Este resultado reforça que a diferença observada no comportamento magnético entre o pó e o α -Fe no vycor é devida exclusivamente ao confinamento.

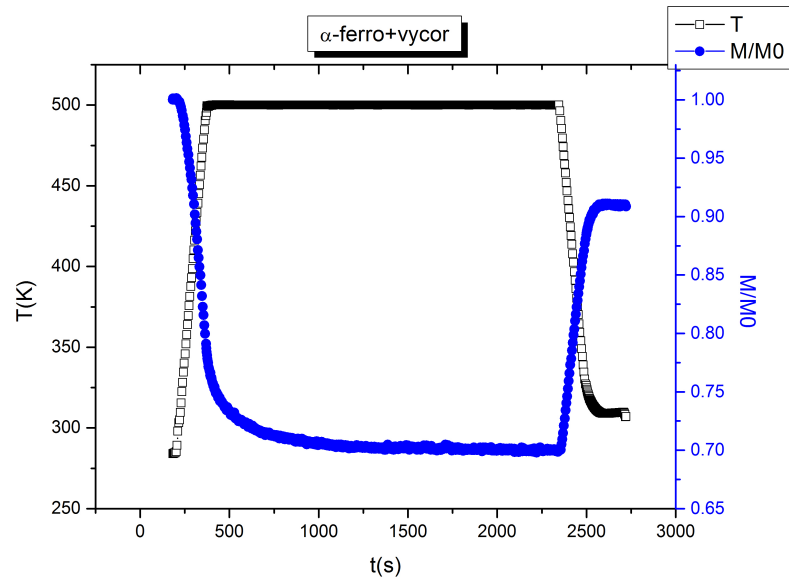


Figura 7.17: Aquecimento do ferro confinado no vidro poroso. Magnetização e normalizada pelo valor máximo.

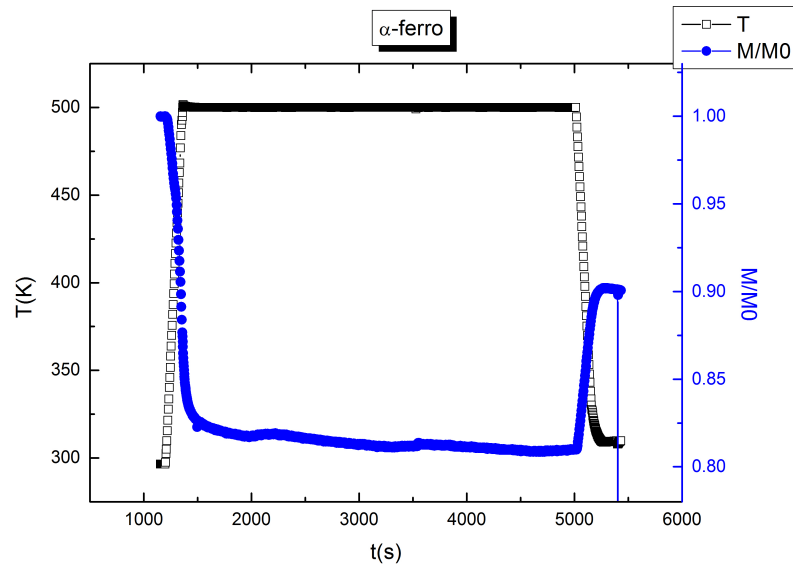
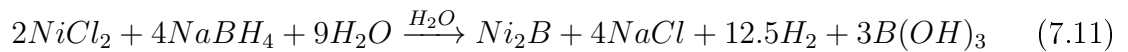


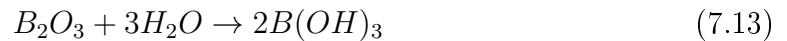
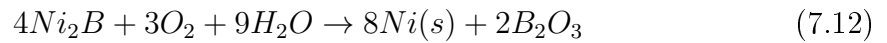
Figura 7.18: Aquecimento do α -ferro em pó.

7.3 Níquel

Para sintetizar as amostras à base de níquel foi utilizado cloreto de níquel, $NiCl_2$ como fonte do metal e borohidreto de sódio, $NaBH_4$, como agente redutor. A reação ocorre da seguinte forma[32]:



Na presença de oxigênio temos uma reação que favorece a produção do metal,



Na imagem do EDS observamos a presença de níquel na amostra de vycor impregnada de nanopartículas de níquel.

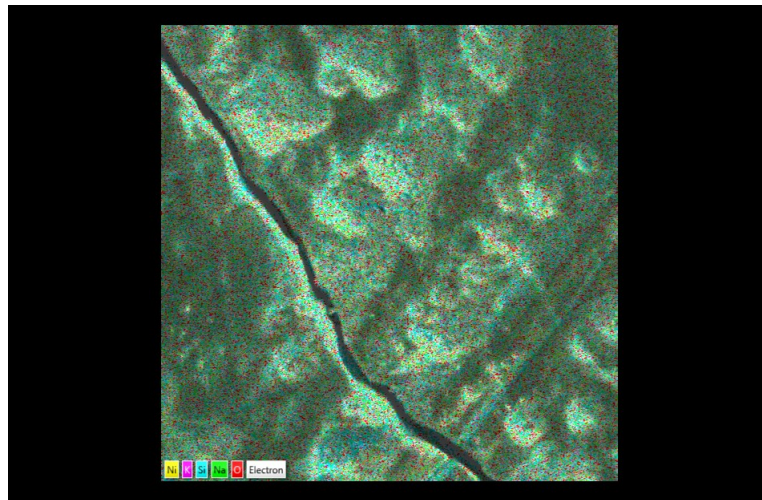


Figura 7.19: *Visão distribuição global dos diferentes átomos no material, onde cada ponto de cor diferente representa um elemento. Amostra de vycor impregnada de nanopartículas de níquel.*

Os dados da figura abaixo nos permitem estimar que o peso do Ni representa 0,3% do peso total da amostra, como mostrado na soma espectral na figura 7.20.

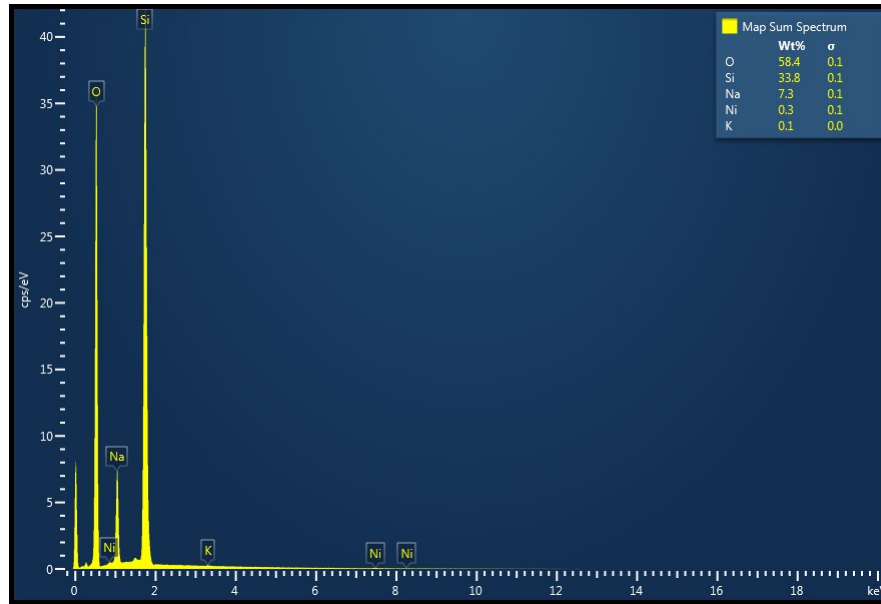


Figura 7.20: Os dados mostram a existência de 0,3% de Ni.

Da mesma forma que para as amostras de α -Fe fizemos medidas de histerese antes e depois de aquecer a amostra a 500 K. Diferentemente das amostras anteriores encontramos uma transformação com o aquecimento como pode ser visto nas curvas de histerese, 7.21 e 7.22.

Podemos ver que o comportamento com aquecimento do níquel em pó é semelhante ao da amostra com nanopartículas de níquel confinadas no vycor.

No pó, temos um aumento da magnetização máxima de $M = 0,49 \text{ emu/g}$ para $M = 6,61 \text{ emu/g}$ e $H_c = 30 \text{ Oe}$ para $H_c = 5 \text{ Oe}$.

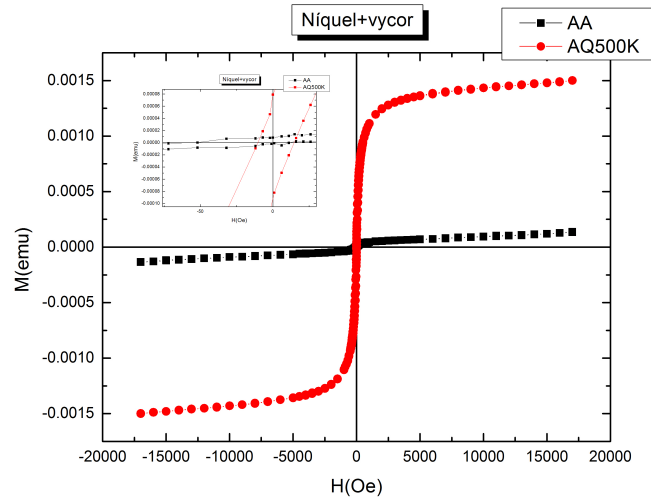


Figura 7.21: *Histerese da amostra de vycor impregnada de níquel.*

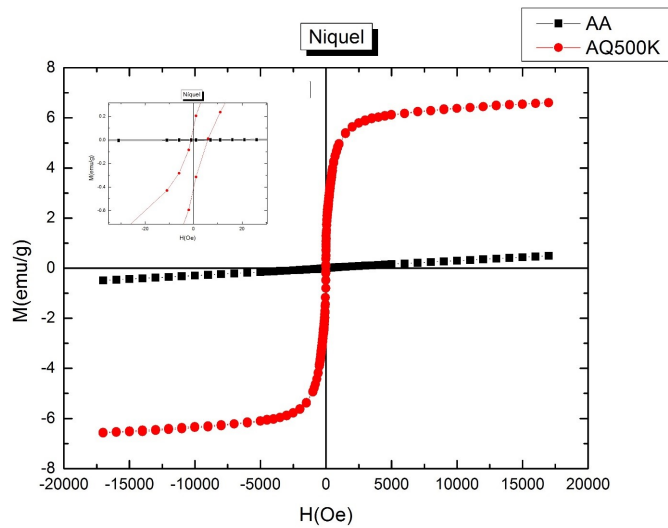


Figura 7.22: *Histerese das amostras à base de níquel, antes e depois de tratamento térmico.*

Tanto no material confinado quanto no material em pó, podemos notar que as amostras passam de uma fase paramagnética, para uma fase ferromagnética, e com um grande aumento em sua magnetização.

A difração de RX do pó, antes do aquecimento, mostra que o material se encontra

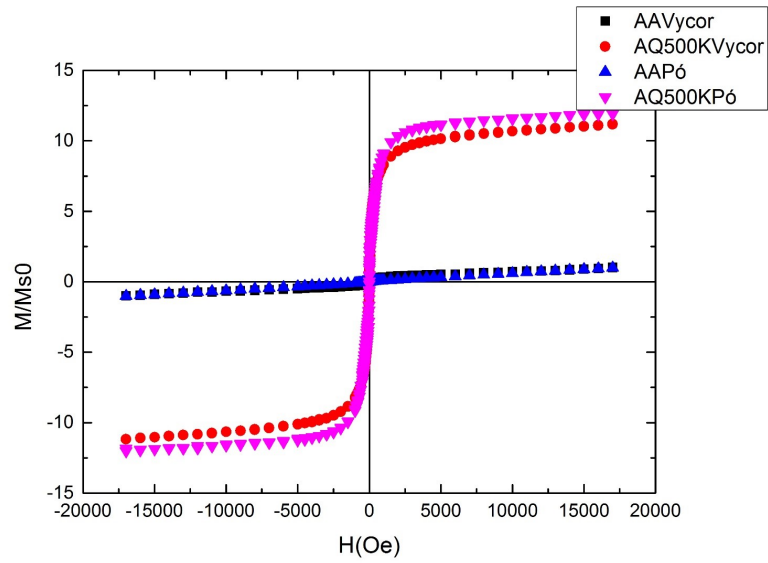


Figura 7.23: Comparação das curvas de histerese, normalizadas, para o níquel em pó, e confinadas no vycor. Onde AAVycor= após a reação com as partículas no vycor, AQ500KVycor= após aquecimento a 500K com as partículas no vycor, Onde AAPó= após a reação com as partículas em pó, AQ500KPó= após aquecimento a 500K com as partículas em pó.

em um estado amorfo conforme figura 24.

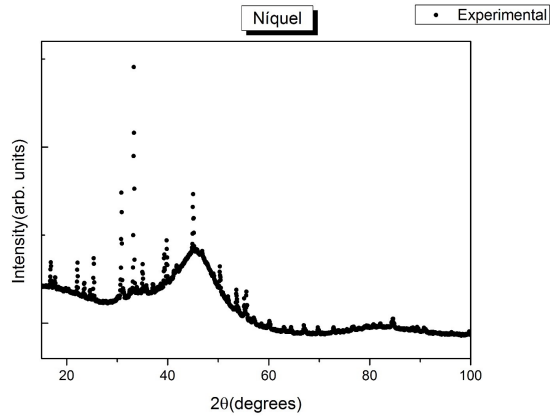


Figura 7.24: Difração de raios-x do pó amostra a base de níquel mostra uma composição amorfa.

Para a amostra que foi aquecida a 500° C (773 K) em um forno, foi realizada uma

difração de raios-x, e obtivemos um padrão de óxido de níquel, NiO , (Bunsenita, material usado na produção de ligas de níquel e aço) que possui comportamento antiferromagnético no estado macroscópico. No refinamento Rietveld encontramos um $\chi^2 = 1.56$, onde foi usado [69] como comparação. Podemos supor que no estado anterior teríamos níquel, figura 7.24, que por ação do oxigênio sofreu um processo de oxidação.

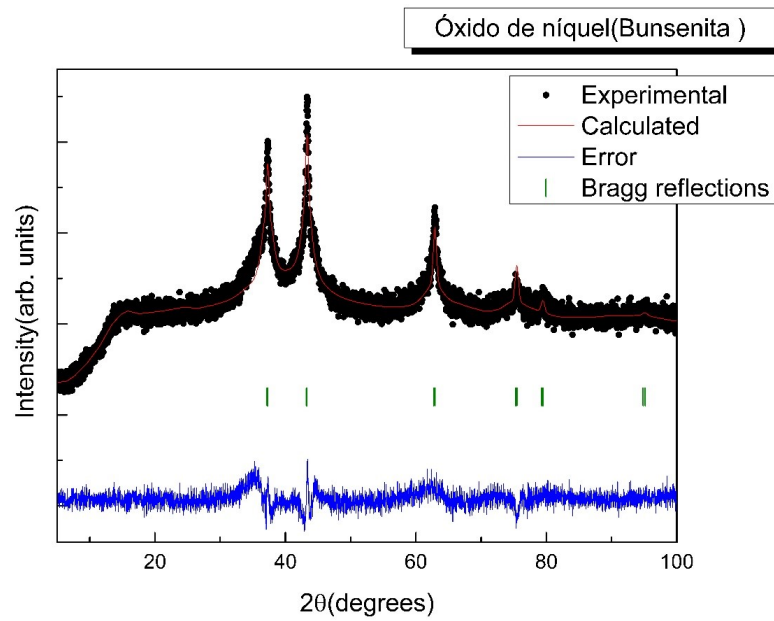


Figura 7.25: Difração de raios-x da amostra após aquecimento de $500^{\circ}C$.

Fizemos um estudo da transformação das amostras através medidas magnéticas e medimos sua magnetização em função do tempo durante o aquecimento.

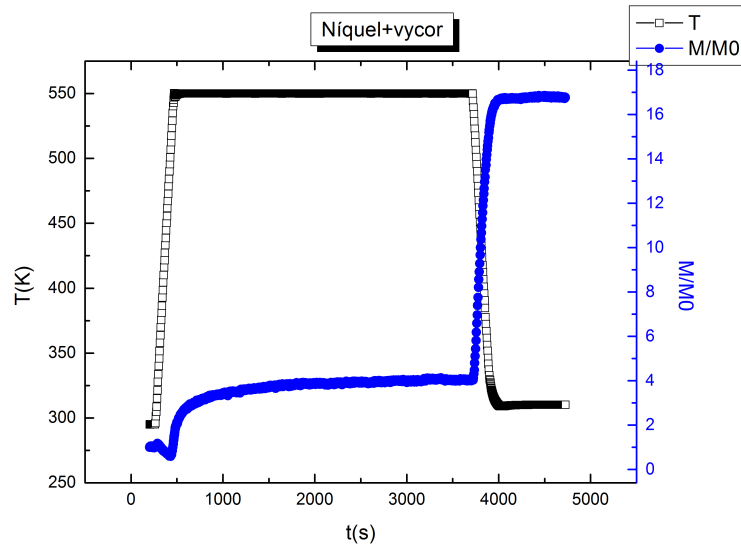


Figura 7.26: *Evolução da magnetização relacionada à temperatura das partículas de níquel confinadas no vidro.*

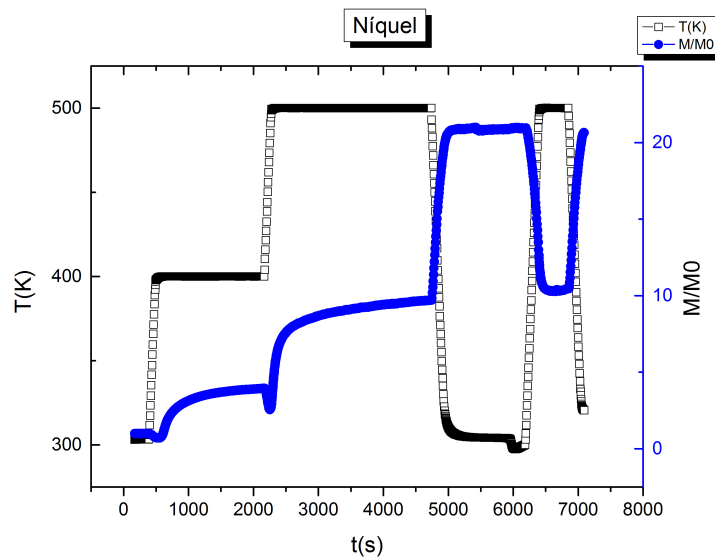


Figura 7.27: *Gráfico mostrando a evolução da magnetização no níquel, pó.*

Podemos ver, nas figuras 7.26 e 7.27, que a magnetização aumentou após os tratamentos térmicos, consequência da formação do óxido de níquel, mas o foi semelhante no interior do vycor e fora dele.

Fizemos medidas de ZFC – FC nas amostras tratadas (aquecidas) por serem mais estáveis, ou seja que não apresentou mudanças durante o aquecimento. Análise dos dados foi realizada de forma semelhante a α -Fe confinada no vycor.

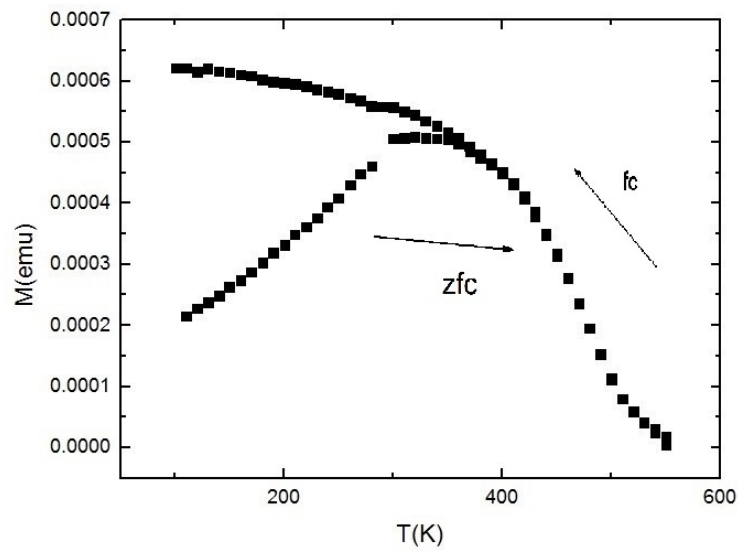


Figura 7.28: Curva ZFC-FC para nanopartícula de níquel confinada, pós aquecimento

Encontramos um valor de $T_B = 332\text{ K}$.

Foram feitas histereses a diferentes temperaturas com medidas em concordância com os encontrados na figura 7.28. Para T maior que 400 K temos $H_c = 0$ conforme mostrado na figura 7.29.

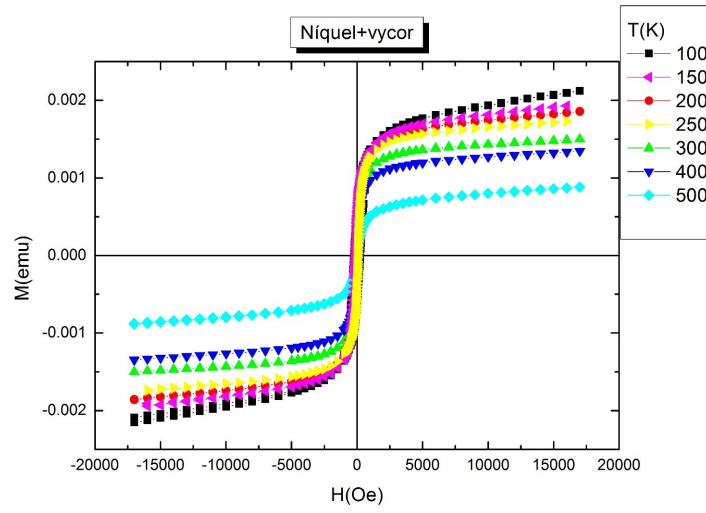


Figura 7.29: *Histerese em diferentes temperaturas.*

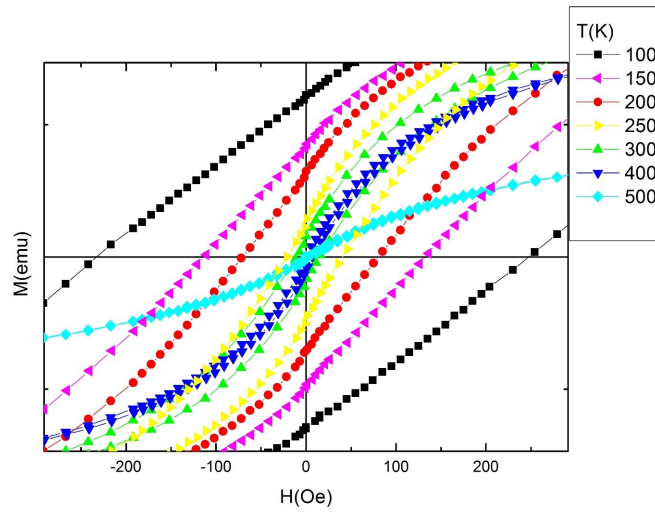


Figura 7.30: *Ampliação das curvas de histereses, para visualização dos campos coercivos.*

A tabela 7.4 mostra os dados de H_c versus T que são plotados na figura 7.31:

Tabela 7.4: *Campo coercivo pela temperatura, retirados das curvas de histerese.*

T(K)	$H_c(Oe)$
100	240
150	123
200	75
250	30
293	12
350	≈ 0
400	≈ 0

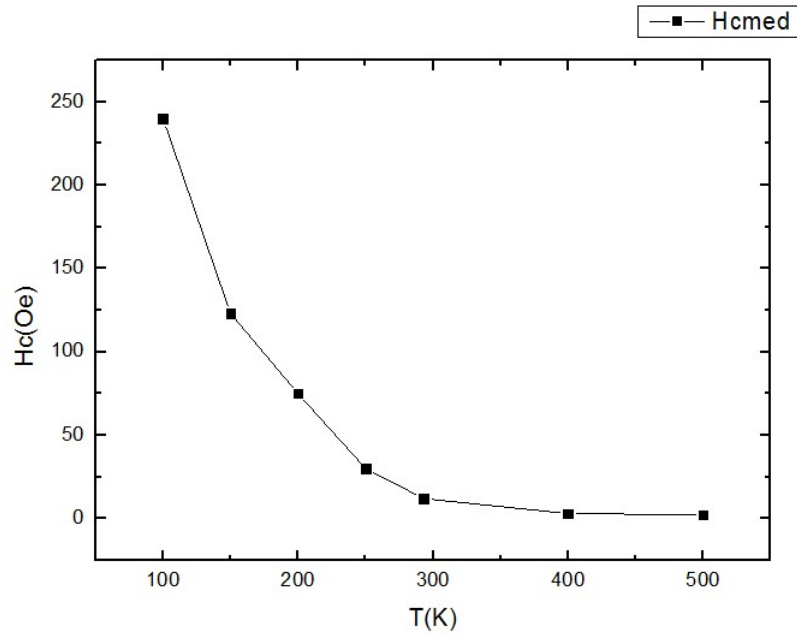


Figura 7.31: *Curva do campo coercivo em função da temperatura das nanopartículas de níquel no vycor.*

De modo análogo ao procedimento realizado no ferro teremos um valor do diâmetro aproximado médio das partículas de $D = 10,22 \text{ nm}$, utilizando o valor da magnetização máxima $M = 6,6 \text{ emu/g}$ obtida da figura 22 e do ajuste numérico um valor de $T_B = 314,7 \text{ K}$ em acordo razoável com os valores obtidos com a medida

ZFC-FC, na figura 7.28.

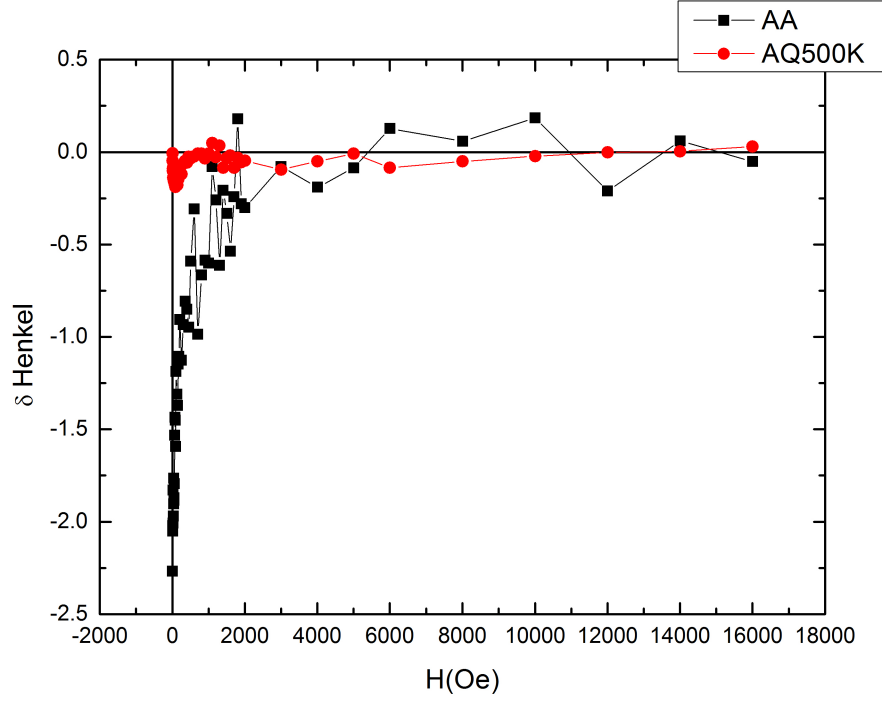
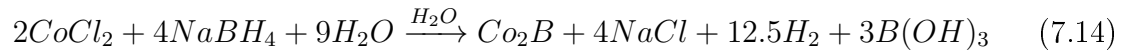


Figura 7.32: *Plot de Henkel para nanopartículas à base de níquel confinadas.*

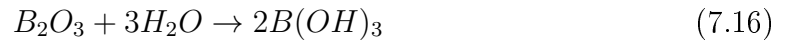
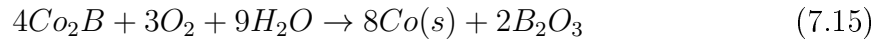
O plot de Henkel também muda consideravelmente com o tratamento térmico, como podemos ver, na figura 7.32, ocorre uma diminuição da interação dipolar, mas continua sendo predominante desmagnetizante.

7.4 Cobalto

Para se realizar a síntese do material a base de cobalto foi se utilizado como reagentes cloreto de cobalto, $CoCl_2$, como fonte do metal, e $NaBH_4$ como agente redutor. A reação se dá da seguinte forma[32]:



E na presença de oxigênio teremos a reação favorece à produção do metal,



A figura 7.33, do EDS, mostra a concentração de Co no vycor.

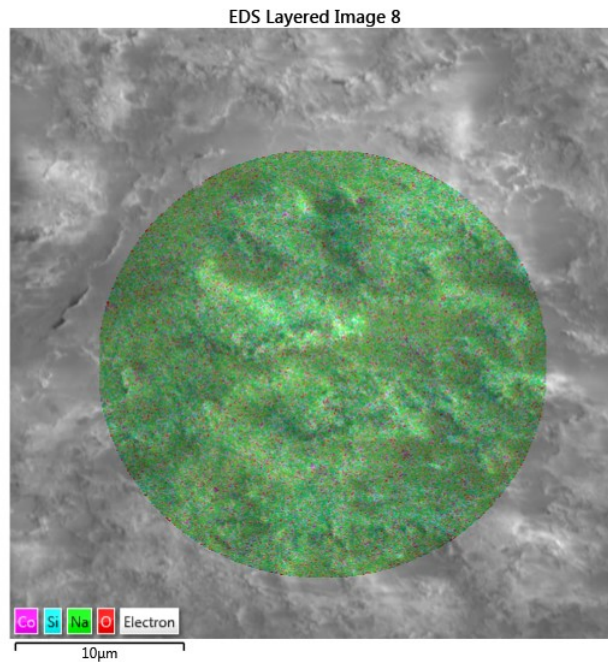


Figura 7.33: *Análise por EDS da amostra, com os componentes destacados por cores diferentes.*

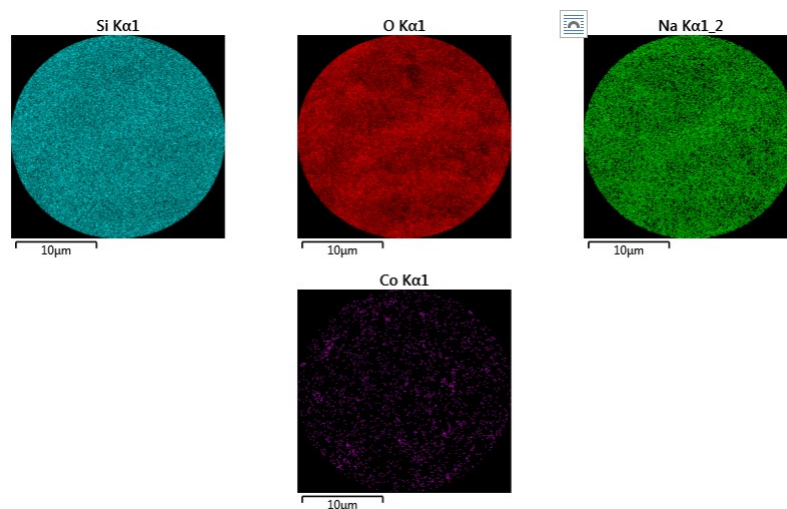


Figura 7.34: Distribuição de cada elemento destacado em figuras diferentes, o cobalto sendo destacado por pontos roxos.

Estimamos em 0,5% de cobalto na massa total, como pode ser visto abaixo no mapa da soma espectral da figura 7.35, através dos dados retirado do EDS.

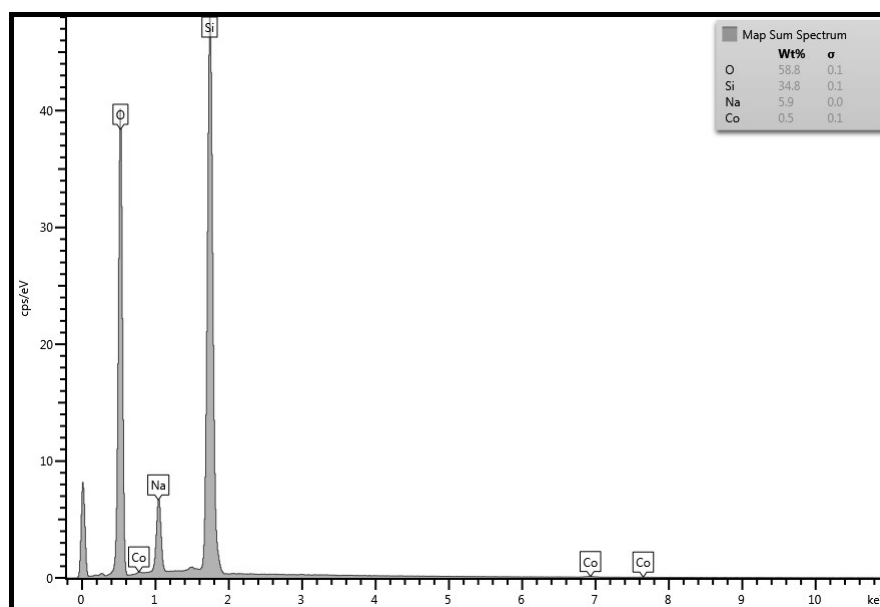


Figura 7.35: Dados mostrando que temos uma concentração de 0,5% de cobalto na amostra.

Da mesma forma que para as amostras anteriores fizemos medidas de histerese antes de depois de aquecer a amostra a 500 K. Encontramos um aumento na magnetização, proveniente de uma provável transformação, como pode ser visto nas curvas de histerese abaixo. O H_c na amostra do vycor é menor que o das amostras em pó, indicando o efeito do confinamento nos poros do vycor.

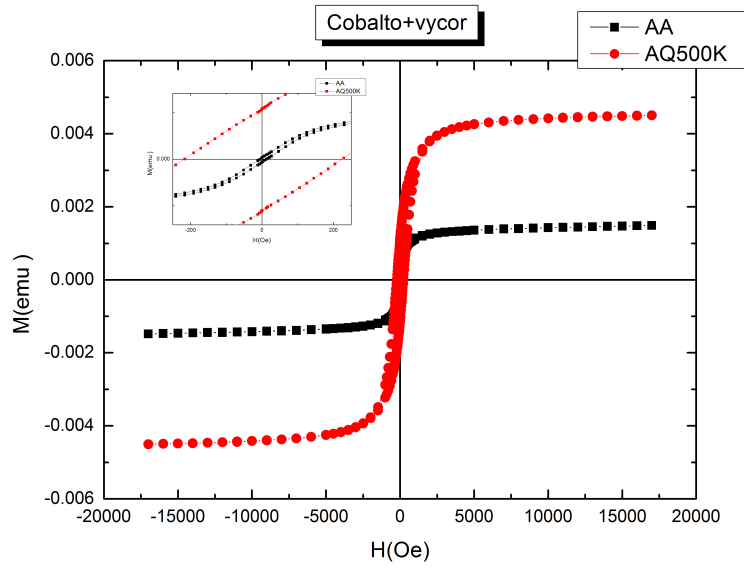


Figura 7.36: *Nanopartículas a base de cobalto em vidro poroso.*

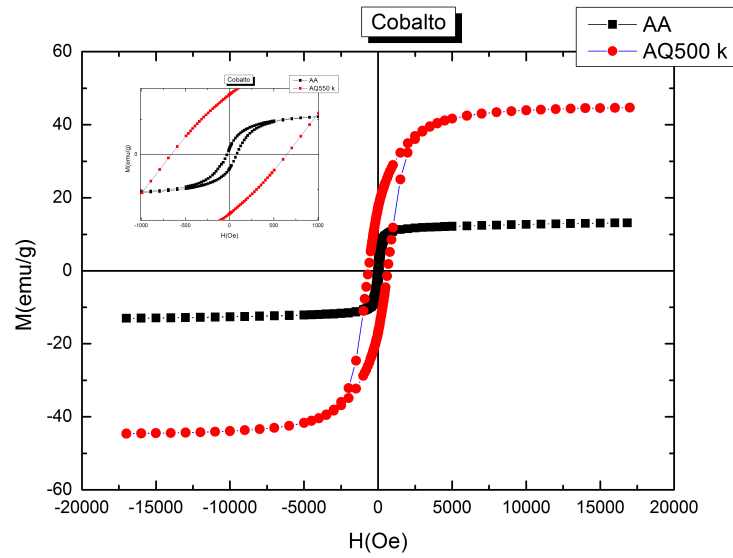


Figura 7.37: *Nanopartículas a base de cobalto em pó.*

A difração de RX do pó mostra um que o material, logo após sua síntese, se encontra em um estado amorfo conforme figura 7.38.

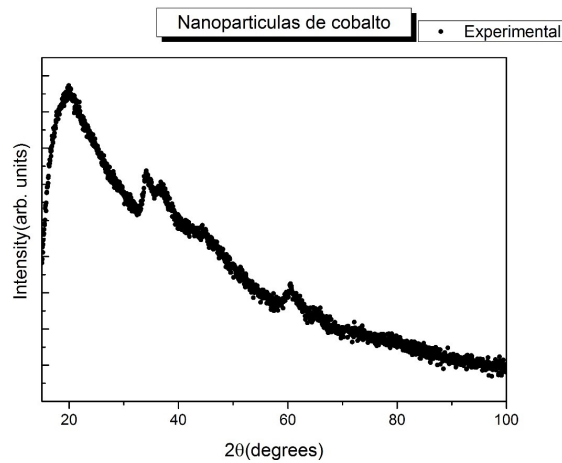


Figura 7.38: *Difração por raios-x do material a base de nanopartículas de cobalto.*

A difração de RX nas amostras após tratamento térmico a 500°C (773 K) mostra um padrão de óxido de cobalto, Co_3O_4 , nas reflexões de Bragg [72].

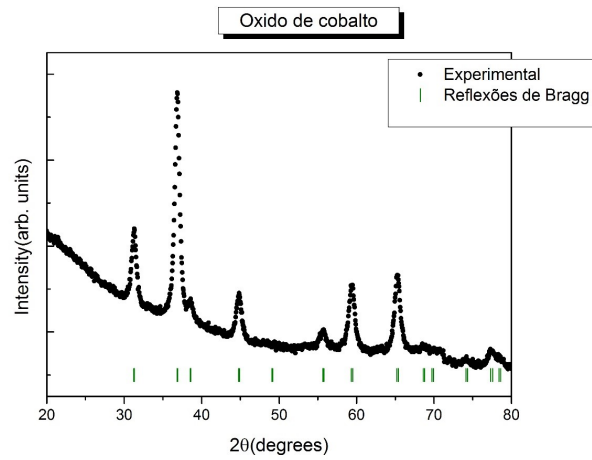


Figura 7.39: Após tratamento termico de 500°C obtivemos oxido de cobalto, como podemos ver pelas reflexões de Bragg.

Vemos que diferentemente das amostras de Ni e Fe, as amostras de Co + vycor antes e após aquecimento, se encontram relativamente distante do comportamento superparamagnéticos. As partículas estão longe do diâmetro crítico a temperatura ambiente que é de 8 nm [20]. Os resultados após o aquecimento indicam provavelmente um aumento no tamanho das partículas e mudanças na composição, passando de Co para óxido.

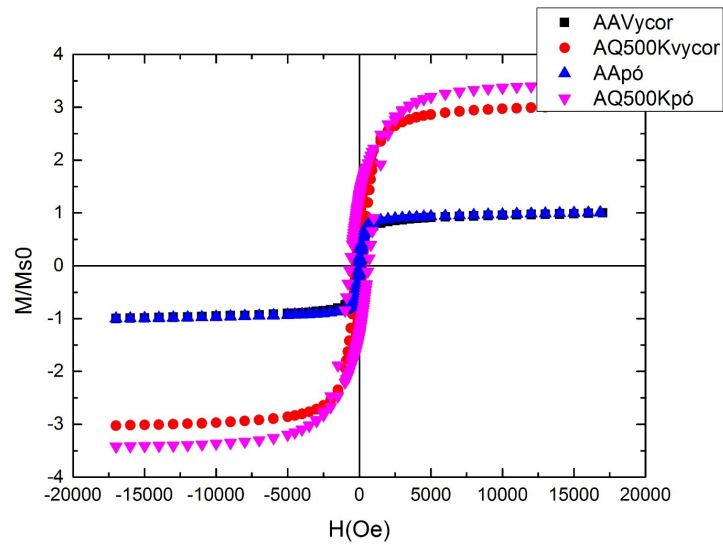


Figura 7.40: Comparações das curvas de histerese normalizada, para o cobalto no vycor e em pó.

Para o pó a magnetização muda de $M = 13,1 \text{ emu/g}$ para $M = 44,6 \text{ emu/g}$ e $H_c = 80 \text{ Oe}$ para $H_c = 640 \text{ Oe}$ para o pó. Para o co+vycor o campo coercivo muda de $H_c = 5 \text{ Oe}$ para $H_c = 205 \text{ Oe}$.

Tabela 7.5: Campos coercivos antes e após o aquecimento, retirados das curvas de histerese.

	$H_c(\text{Oe})_{AA}$	$H_c(\text{Oe})_{AQ500K}$
Cobalto +vycor	5	205
Cobalto em pó	80	640

O plot de Henkel mostra a predominância de uma interação desmagnetizante, como pode ser visto na figura 7.39.

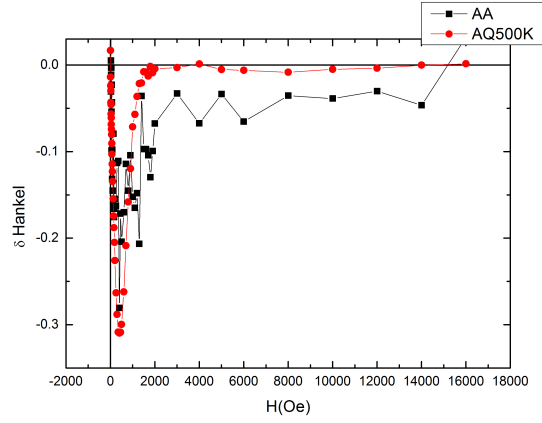


Figura 7.41: *Plot de Henkel para as partículas confinadas no vycor.*

Fizemos também um estudo da transformação da amostra no vycor através de medidas magnéticas, onde medimos a magnetização em função do tempo durante o aquecimento da amostra. Observa-se um aumento da magnetização quando é feito o tratamento térmico corroborando as transformações mostradas na difratometria de RX e nas medidas de magnetização.

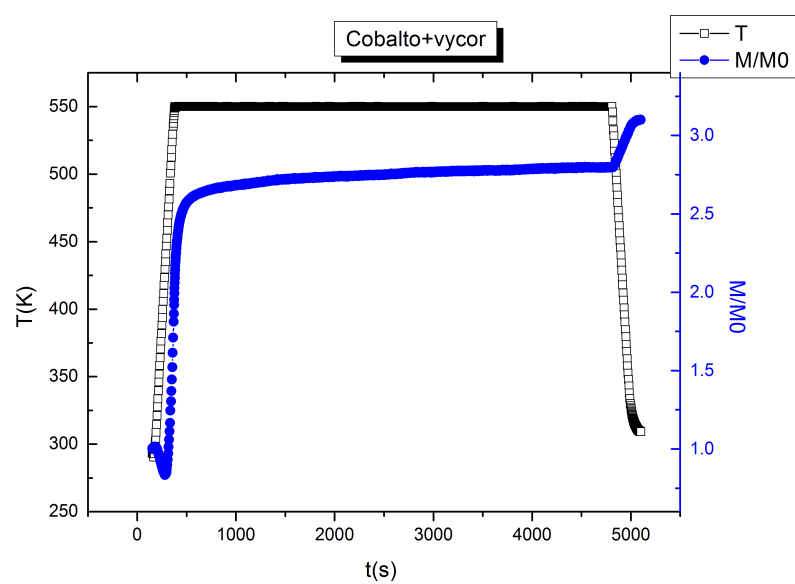


Figura 7.42: *Influência da temperatura na magnetização da amostra.*

Capítulo 8

Conclusões

O objetivo desse trabalho foi analisar o comportamento de nanopartículas magnéticas. Em particular os metais de transição: ferro, níquel e cobalto, confinadas em um vidro poroso, o Vycor. Este último é um material que tem poros de tamanho entre 4 e 20nm.

A síntese é feita no interior dos poros, seguindo os procedimentos da literatura. Tivemos pleno sucesso em obter ferro metálico, o $\alpha-Fe$, química e fisicamente estável não sofrendo transformações importantes mesmo quando aquecido a 500°C. O Ni e o Co foram produzidos no estado amorfo e podiam ser transformados nos respectivos óxidos com aquecimento em torno de 500°C.

Os materiais foram caracterizados magneticamente através de medidas de histerese, plot de Henkel. Analisamos também o comportamento magnético com o aquecimento da amostra. Para análise a composição e estrutura usamos difração de RX e técnicas de microscopia eletrônica.

Em todos os materiais pudemos observar os efeitos do controle de tamanho, uma vez que foram comparados com os resultados do material sintetizado fora do confina-

mento.

Para o Fe que tem a temperatura ambiente diâmetro crítico de $16nm$, segundo a literatura, foi observado um comportamento superparamagnético temperaturas superiores a $400K$. A observação desse comportamento é corroborado tanto pelas medidas de ZFC – FC quanto por medidas de histerese a temperaturas mais altas. Fizemos um estudo do H_c em função da temperatura, onde através de modelos teóricos pudemos estimar o tamanho médio das partículas. Os resultados estão em acordo razoável com as medidas de ZFC – FC. O estudo das interações das partículas, através do plot de Henkel mostraram que a interação entre as nanopartículas predominantemente dipolar.

Para o Ni estudamos mais detalhadamente NiO , obtido após o aquecimento. O sistema inicial não podia ser estudado a temperaturas mais alta uma vez que estaria sujeita transformação química. Para o NiO confinado encontramos a temperaturas de bloqueio $T_B = 332K$, onde as partículas se encontram no estado superparamagnético para temperaturas superior a esse valor. As análises de H_c em função da temperatura permitiu estimar o tamanho médio das partículas. O resultado está em acordo razoável com o conjunto das medidas. Os estudos das interações através do plot de Henkel permitiu concluir que as interações são predominantemente dipolar.

Para o Co também estudamos em particular o óxido Co_3O_4 . Também obtido após aquecimento. Os resultados mostram que os tamanhos das partículas confinadas eram muito maiores que o tamanho crítico para um comportamento superparamagnético. Os efeitos de confinamento podem ser notados na diferença dos H_c entre o material confinado e não confinado.

Mostramos em nosso trabalho que podemos ter um controle razoável do tamanho

das partículas magnéticas fazendo a reação no interior dos poros, podendo ser usado para síntese de outros materiais.

Referências

- [1] J. Jacques van Wazerghem, S. tein Morup, C. hristian J. . W. . Koch, S. tuart W. . Charles, and S. teven Wells. - Formation of ultra-fine amorphous alloy particles by reduction in aqueous solution. *Nature*, 322:622 – 623, 1986.
- [2] P. Allia, M. Knobel, P. Tiberto, and F. Vinai. Magnetic properties and giant magnetoresistance of melt-spun granular $\text{Cu}_{100-x} - \text{Co}_x$ alloys. *Phys. Rev. B*, 52:15398–15411, Dec 1995.
- [3] J.C. Bacri, R. Perzynski, and D. Salin. Magnetic and thermal behaviour of -Fe₂O₃ fine grains. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 71(3):246 – 254, 1988.
- [4] J. Bansmann, S.H. Baker, C. Binns, J.A. Blackman, J.-P. Bucher, J. Dorantes-Dávila, V. Dupuis, L. Favre, D. Kechrakos, A. Kleibert, K.-H. Meiwes-Broer, G.M. Pastor, A. Perez, O. Toulemonde, K.N. Trohidou, J. Tuillon, and Y. Xie. Magnetic and structural properties of isolated and assembled clusters. *Surface Science Reports*, 56(6–7):189 – 275, 2005.
- [5] G.F. Barbosa, F.L.A. Machado, A.R. Rodrigues, and W.M. Azevedo. On the influence of the milling time in the Curie temperature of Fe₅₆Co₇Ni₇Zr₁₀B₂₀ investigated by magnetic thermogravimetric analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 109(2):825–829, 2012.

- [6] V. Basso, M. Lo Bue, and G. Bertotti. Interpretation of hysteresis curves and henkel plots by the preisach model (invited). *Journal of Applied Physics*, 75(10), 1994.
- [7] Xavier Batlle and Amílcar Labarta. Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 35(6):R15, 2002.
- [8] Xavier Batlle and Amílcar Labarta. Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 35(6):R15, 2002.
- [9] C. P. Bean and J. D. Livingston. Superparamagnetism. *Journal of Applied Physics*, 30:120, April 1959.
- [10] C. P. Bean and J. D. Livingston. Superparamagnetism. *Journal of Applied Physics*, 30:120, April 1959.
- [11] Subhankar Bedanta and Wolfgang Kleemann. Supermagnetism. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(1):013001, 2009.
- [12] Catherine C Berry and Adam S G Curtis. Functionalisation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36(13):R198, 2003.
- [13] V. Bindilatti, E. ter Haar, A.R. Rodrigues, N.F. Oliveira Jr., and G. Frossati. Effect of longitudinal vibration on the final temperature of a plastic dilution refrigerator. the possibility of its use as a vibrating sample magnetometer. *Physica B: Condensed Matter*, 194–196, Part 1(0):37 – 38, 1994.
- [14] Charles Allan Brown and Vijay K. Ahuja. Catalytic hydrogenation. vi. reaction of sodium borohydride with nickel salts in ethanol solution. p-2 nickel, a highly

- convenient, new, selective hydrogenation catalyst with great sensitivity to substrate structure. *The Journal of Organic Chemistry*, 38(12):2226–2230, 1973.
- [15] Herbert C. Brown and Charles A. Brown. New, highly active metal catalysts for the hydrolysis of borohydride. *Journal of the American Chemical Society*, 84(8):1493–1494, 1962.
- [16] William Fuller Brown. Thermal fluctuations of a single-domain particle. *Phys. Rev.*, 130:1677–1686, Jun 1963.
- [17] Dimiter Buchkov, Serafim Nikolov, Iovka Dragieva, and Mina Slavcheva. Amorphous magnetic state established by mössbauer spectroscopy on powders obtained by borohydride reduction. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 62(1):87 – 92, 1986.
- [18] A. Corrias, G. Ennas, A. Musinu, G. Marongiu, and G. Paschina. Amorphous transition metal-boron ultrafine particles prepared by chemical methods. *Chemistry of Materials*, 5(12):1722–1726, 1993.
- [19] A. Corrias, G. Ennas, A. Musinu, G. Marongiu, and G. Paschina. Amorphous transition metal-boron ultrafine particles prepared by chemical methods. *Chemistry of Materials*, 5(12):1722–1726, 1993.
- [20] B.D. Cullity and C.D. Graham. *Introduction to Magnetic Materials*. Wiley, 2009.
- [21] Stephen C. Davis and Kenneth J. Klabunde. Unsupported small metal particles: preparation, reactivity, and characterization. *Chemical Reviews*, 82(2):153–208, 1982.

- [22] J. L. Dormann, D. Fiorani, and E. Tronc. *Magnetic Relaxation in Fine-Particle Systems*, pages 283–494. John Wiley Sons, Inc., 2007.
- [23] Dormann, J.L. Le phénomène de superparamagnétisme. *Rev. Phys. Appl. (Paris)*, 16(6):275–301, 1981.
- [24] W. C. Elmore. Ferromagnetic colloid for studying magnetic structures. *Phys. Rev.*, 54:309–310, Aug 1938.
- [25] P J Flanders and C D Graham Jr. Dc and low-frequency magnetic measuring techniques. *Reports on Progress in Physics*, 56(3):431, 1993.
- [26] S. Foner. The vibrating sample magnetometer: Experiences of a volunteer (invited). *Journal of Applied Physics*, 79(8), 1996.
- [27] S. Foner and E. J. McNiff. Versatile, spacesaving dewars utilizing a simple valve seal. *Review of Scientific Instruments*, 47(10), 1976.
- [28] Cathrine Frandsen and Steen Mørup. Spin rotation in α - Fe_2O_3 nanoparticles by interparticle interactions. *Phys. Rev. Lett.*, 94:027202, Jan 2005.
- [29] J.C. Gallop. *SQUIDS, the Josephson Effects and Superconducting Electronics*. Series in Measurement Science and Technology. Taylor & Francis, 1991.
- [30] J Garcia-Otero, A.J Garcia-Bastida, and J Rivas. Influence of temperature on the coercive field of non-interacting fine magnetic particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 189(3):377 – 383, 1998.

- [31] G. N. Glavee, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen, and G. C. Hadjipanayis. Sodium borohydride reduction of cobalt ions in nonaqueous media. formation of ultrafine particles (nanoscale) of cobalt metal. *Inorganic Chemistry*, 32(4):474–477, 1993.
- [32] George N. Glavee, Kenneth J. Klabunde, Christopher M. Sorensen, and George C. Hadjapanayis. Borohydride reductions of metal ions. a new understanding of the chemistry leading to nanoscale particles of metals, borides, and metal borates. *Langmuir*, 8(3):771–773, 1992.
- [33] George N. Glavee, Kenneth J. Klabunde, Christopher M. Sorensen, and George C. Hadjipanayis. Borohydride reduction of cobalt ions in water. chemistry leading to nanoscale metal, boride, or borate particles. *Langmuir*, 9(1):162–169, 1993.
- [34] R. P. Guertin and S. Foner. Application of a vibrating sample magnetometer to magnetic measurements under hydrostatic pressure. *Review of Scientific Instruments*, 45(6), 1974.
- [35] A.P. Guimarães. *Principles of Nanomagnetism*. NanoScience and Technology. Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- [36] M. Guyot, S. Foner, S.K. Hasanain, R.P. Guertin, and K. Westerholt. Very-low-frequency ac susceptibility of the spin-glass system prpy (y = 1). *Physics Letters A*, 79(4):339 – 341, 1980.
- [37] M.F. Hansen and S. Mørup. Estimation of blocking temperatures from zfc/fc curves. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 203(1–3):214 – 216, 1999.

- [38] Mikkel F. Hansen, Christian Bender Koch, and Steen Mørup. Magnetic dynamics of weakly and strongly interacting hematite nanoparticles. *Phys. Rev. B*, 62:1124–1135, Jul 2000.
- [39] O. Henkel. Remanenzverhalten und wechselwirkungen in hartmagnetischen teilchenkollektiven. *physica status solidi (b)*, 7(3):919–929, 1964.
- [40] J. Jiang, I. Dézsi, U. Gonser, and X. Lin. A study of the preparation conditions of feb amorphous alloy powders produced by chemical reduction. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 124(2–3):139 – 144, 1990.
- [41] J. Jiang, I. Dézsi, U. Gonser, and J. Weissmüller. A study of amorphous fe79b21 alloy powders produced by chemical reduction. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 116(2–3):247 – 252, 1990.
- [42] Young-wook Jun, Jung-wook Seo, and Jinwoo Cheon. Nanoscaling laws of magnetic nanoparticles and their applicabilities in biomedical sciences. *Accounts of Chemical Research*, 41(2):179–189, 2008. PMID: 18281944.
- [43] P. Karen. Chemistry and thermodynamics of the twin charge-ordering transitions in rbaf_e2o₅+w series. *Journal of Solid State Chemistry*, 177(1):281 – 292, 2004.
- [44] P.E. Kelly, K. O’Grady, P.I. Mayo, and R.W. Chantrell. Switching mechanisms in cobalt-phosphorus thin films. *Magnetics, IEEE Transactions on*, 25(5):3881–3883, Sep 1989.
- [45] Carl F. Kernizan, Kenneth J. Klabunde, Christopher M. Sorensen, and George C. Hadjipanayis. Magnetic properties of nanometer-scale iron particles generated by iron atom clustering in cold pentane. *Chemistry of Materials*, 2(1):70–74, 1990.

- [46] Charles Kittel. Theory of the structure of ferromagnetic domains in films and small particles. *Phys. Rev.*, 70:965–971, Dec 1946.
- [47] Kenneth J. Klabunde and Thomas O. Murdock. Active metal slurries by metal vapor techniques. reactions with alkyl and aryl halides. *The Journal of Organic Chemistry*, 44(22):3901–3908, 1979.
- [48] M. Knobel, W. C. Nunes, L. M. Socolovsky, E. De Biasi, J. M. Vargas, and J. C. Denardin. Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: A review on ideal and real systems. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8(6):2836–2857, 2008-06-01T00:00:00.
- [49] R. H. Kodama and A. E. Berkowitz. Atomic-scale magnetic modeling of oxide nanoparticles. *Phys. Rev. B*, 59:6321–6336, Mar 1999.
- [50] R.H Kodama. Magnetic nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200(1–3):359 – 372, 1999.
- [51] Kouvel, J.S., Graham, C.D., and Jacobs, I.S. Ferromagnetism and antiferromagnetism in disordered ni-mn alloys. *J. Phys. Radium*, 20(2), 1959.
- [52] L.D. Landau and E.M. Lifshitz. *Electrodynamics of continuous media, Second edition. Landau and Lifshitz course of theoretical physics volume 8*. Pergamon Press, Oxford, second edition, 1984.
- [53] Diandra L. Leslie-Pelecky and Reuben D. Rieke. Magnetic properties of nanostructured materials. *Chemistry of Materials*, 8(8):1770–1783, 1996.

- [54] W. Liu, W. Zhong, and Y. W. Du. Magnetic nanoparticles with core/shell structures. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8(6):2781–2792, 2008-06-01T00:00:00.
- [55] Geraldo R. C. Cernicchiaro e Armando Y. Takeuchi Luiz C. Sampaio, Flavio Garcia. Tecnicas de magnetometria. *Revista Brasileira de Ensino de Fisica*, 22(3):406–410, 2000.
- [56] S A Majetich and M Sachan. Magnetostatic interactions in magnetic nanoparticle assemblies: energy, time and length scales. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39(21):R407, 2006.
- [57] W. H. Meiklejohn and C. P. Bean. New magnetic anisotropy. *Phys. Rev.*, 105:904–913, Feb 1957.
- [58] M.G.M. Miranda, G.J. Bracho Rodriguez, A.B. Antunes, M.N. Baibich, E.F. Ferrari, F.C.S. da Silva, and M. Knobel. Transport and structure of co₁₀cu₉₀ heterogeneous ribbons during annealing. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 185(3):331 – 338, 1998.
- [59] Andreas Moser, Kentaro Takano, David T Margulies, Manfred Albrecht, Yoshiaki Sonobe, Yoshihiro Ikeda, Shouheng Sun, and Eric E Fullerton. Magnetic recording: advancing into the future. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 35(19):R157, 2002.
- [60] Steen Mørup, Mikkel Fougth Hansen, and Cathrine Frandsen. Magnetic interactions between nanoparticles. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 1:182–190, 2010.

- [61] P. Muth. E. p. wohlfarth (ed.). ferromagnetic materials, vol. 2. north-holland publ. co. amsterdam 1980 592 seiten. preis us £ 102,50, dfl. 210,00. *Kristall und Technik*, 16(1):127–127, 1981.
- [62] L. Néel. *C. R. Acad. Science*, 228:664, 1949.
- [63] W. C. Nunes, W. S. D. Folly, J. P. Sinnecker, and M. A. Novak. Temperature dependence of the coercive field in single-domain particle systems. *Phys. Rev. B*, 70:014419, Jul 2004.
- [64] N. F. Oliveira and S. Foner. Operation of conventional vibrating sample magnetometer at 3he temperatures and in high magnetic fields. *Review of Scientific Instruments*, 43(1), 1972.
- [65] J. A. Osborn. Demagnetizing factors of the general ellipsoid. *Phys. Rev.*, 67:351–357, Jun 1945.
- [66] G. Palasantzas, S.A. Koch, T. Vystavel, and J.Th.M. De Hosson. Opportunities from the nanoworld: Gas phase nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 449(1–2):237 – 241, 2008. The First International Symposium on Functional Materials (ISFM2005).
- [67] Q A Pankhurst, J Connolly, S K Jones, and J Dobson. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36(13):R167, 2003.
- [68] Gary L. Rochfort and Reuben D. Rieke. Preparation, characterization, and chemistry of activated cobalt. *Inorganic Chemistry*, 25(3):348–355, 1986.

- [69] D. Rodic, V. Spasojevic, V. Kusigerski, R. Tellgren, and H. Rundlof. Magnetic ordering in polycrystalline $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x$ solid solutions. *physica status solidi (b)*, 218(2):527–536, 2000.
- [70] A.R. Rodrigues, J.M. Soares, F.L.A. Machado, W.M. de Azevedo, and D.D. de Carvalho. Synthesis of Fe particles using a modified metal-membrane incorporation technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310(2, Part 3):2497 – 2499, 2007. Proceedings of the 17th International Conference on Magnetism The International Conference on Magnetism.
- [71] H. I. Schlesinger, Herbert C. Brown, A. E. Finholt, James R. Gilbreath, Henry R. Hoekstra, and Earl K. Hyde. Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen. *Journal of the American Chemical Society*, 75(1):215–219, 1953.
- [72] W.M. Shaheen and A.A. Ali. Characterization of solid–solid interactions and physico-chemical properties of copper–cobalt mixed oxides and $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ spinels. *Materials Research Bulletin*, 36(9):1703 – 1716, 2001.
- [73] Y. Shapira. Magnetization steps in dilute magnetic semiconductors (invited). *Journal of Applied Physics*, 67(9), 1990.
- [74] Y. Shapira, S. Foner, D. H. Ridgley, K. Dwight, and A. Wold. Technical saturation and magnetization steps in diluted magnetic semiconductors: Predictions and observations. *Phys. Rev. B*, 30:4021–4023, Oct 1984.
- [75] J. W. Shih. Magnetic properties of gold-iron alloys. *Phys. Rev.*, 38:2051–2055, Dec 1931.

- [76] C. Soliverez. Magnetostatics of anisotropic ellipsoidal bodies. *Magnetics, IEEE Transactions on*, 17(3):1363–1364, May 1981.
- [77] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 240(826):599–642, 1948.
- [78] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 240(826):599–642, 1948.
- [79] E.C. Stoner and E.P. Wohlfarth. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *Magnetics, IEEE Transactions on*, 27(4):3475–3518, Jul 1991.
- [80] Pedro Tartaj, María del Puerto Morales, Sabino Veintemillas-Verdaguer, Teresita González-Carreño, and Carlos J Serna. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36(13):R182, 2003.
- [81] F. Tournus and E. Bonet. Magnetic susceptibility curves of a nanoparticle assembly, i: Theoretical model and analytical expressions for a single magnetic anisotropy energy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323(9):1109 – 1117, 2011.
- [82] F. Tournus and A. Tamion. Magnetic susceptibility curves of a nanoparticle assembly ii. simulation and analysis of zfc/fc curves in the case of a magnetic anisotropy energy distribution. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323(9):1118 – 1127, 2011.

- [83] E Tronc, P Prene, JP Jolivet, F d’Orazio, F Lucari, D Fiorani, M Godinho, R Cherkaoui, M Nogues, and JL Dormann. Magnetic behaviour of γ -Fe₂O₃ nanoparticles by Mössbauer spectroscopy and magnetic measurements. *Hyperfine Interactions*, 95(1):129–148, 1995.
- [84] E. P. Wohlfarth. Relations between different modes of acquisition of the remanent magnetization of ferromagnetic particles. *Journal of Applied Physics*, 29(3), 1958.
- [85] L. Yiping, G. C. Hadjipanayis, C. M. Sorensen, and K. J. Klabunde. Magnetic properties of fine FeCo particles prepared by chemical reduction. *Journal of Applied Physics*, 69(8), 1991.
- [86] JinZ. Zhang and Cecilia Noguez. Plasmonic optical properties and applications of metal nanostructures. *Plasmonics*, 3(4):127–150, 2008.
- [87] A. Zieba and S. Foner. Detection coil, sensitivity function, and sample geometry effects for vibrating sample magnetometers. *Review of Scientific Instruments*, 53(9), 1982.