



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

TESE DE DOUTORADO

PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DO NANOCOMPÓSITO
 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_y(\text{MnO})_{1-y}$

por

Lincoln Rodrigues Sampaio de Araújo

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Física.

Banca Examinadora:

Prof. Fernando Luis de Araújo Machado (Orientador-UFPE)
Prof. Jairo Rolim Lopes de Almeida (Co-orientador - UFPE)
Prof. Frederico Cavalcanti Montenegro (Co-orientador - UFPE)
Prof. Lúcio Hora Acioli (DF - UFPE)
Prof. Antônio Azevedo da Costa (DF-UFPE)
Prof. Rubem Luis Sommer (CBPF)
Prof. Waldemar Augusto de Almeida Macêdo (CDTN)

Recife - PE, Brasil
Junho - 2009

Araújo, Lincoln Rodrigues Sampaio de
Propriedades magnéticas do nanocompósito
(Fe_{1-x}Co_x)_y(MnO)_{1-y} / Lincoln Rodrigues Sampaio de
Araújo. - Recife : O Autor, 2009.
xvi, 129 folhas : il., fig. tab.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de
Pernambuco. CCEN. Física, 2009.

Inclui bibliografia e apêndice.

1. Magnetismo. 2. Ferromagnetismo.
3. Antiferromagnetismo. 4. Anisotropia I. Título.

538

CDD (22.ed.)

FQ2009-037

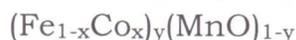


Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Física – CCEN
Programa de Pós-Graduação em Física
Cidade Universitária - 50670-901 Recife PE Brasil
Fone (++ 55 81) 2126-8449/2126-8450 - Fax (++ 55 81) 3271-0359
<http://www.df.ufpe.br/pg> e-mail: posgrad@df.ufpe.br

Parecer da Banca Examinadora de Defesa de Tese de Doutorado

Lincoln Rodrigues Sampaio de Araújo

PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DO NANOCOMPÓSITO



A Banca Examinadora composta pelos Professores Fernando Luis de Araújo Machado (Presidente e Orientador), Jairo Rolim Lopes de Almeida (Co-orientador), Frederico Cavalcanti Montenegro (Co-orientador), Lúcio Hora Acioli, Antônio Azevedo da Costa, todos do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco, Rubem Luis Sommer, do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas e Waldemar Augusto de Almeida Macêdo, do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, consideraram o candidato:

Aprovado

Reprovado

Em exigência

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco aos trinta dias do mês de junho de 2009.



Prof. Fernando Luis de Araújo Machado
Presidente e Orientador



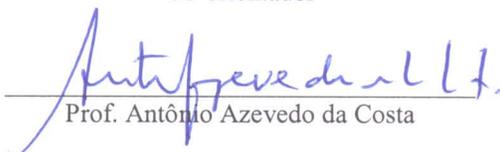
Prof. Jairo Rolim de Almeida
Co-orientador



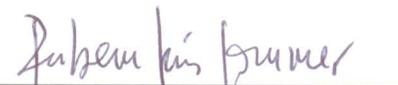
Prof. Frederico Cavalcanti Montenegro
Co-orientador



Prof. Lúcio Hora Acioli



Prof. Antônio Azevedo da Costa



Prof. Rubem Luis Sommer



Prof. Waldemar Augusto de Almeida Macêdo

Especial dedicação à minha mãe por ser uma grande responsável por esta conquista.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais Clóvis Sampaio de Araújo e Maria das Graças Rodrigues Sampaio, pela dedicação dispensada em minha criação, pelo exemplo de vida, e pelo carinho

À minhas irmãs, Lívia, Ligia, e Lilia, pela dedicação em dignificar o sentido da palavra Família

Aos tios e tias, primos e primas, em especial a Tia Gizelda, Tia Tereza, Tio Severino e Tio Manoel

À minha querida e amada esposa, Ires, por sua dedicação e carinho dedicados a mim durante todos esses anos juntos

Ao meu orientador Fernando Machado, por sua competência como pesquisador, educador e como ser humano, no desenvolvimento desta Tese e da minha formação

Aos co-orientadores, Frederico Montenegro e Jairo Rolim, pela ajuda em momentos importantes no decorrer da realização desse trabalho

Aos membros da banca, Antônio Azevedo, Lúcio Acioli, Rubem Sommer e Waldemar Macedo, pela disposição em contribuir para o reconhecimento desse trabalho

Ao professor Alexandre Ricalde, pela disposição e ajuda com as dificuldades de Laboratório

Aos técnicos Marcos Aurélio e Severino da Silva, por sua importante contribuição com o desenvolvimento desse trabalho

Ao amigo Geovani Ferreira, pela força de vontade e exemplo de persistência em vencer as dificuldades de Laboratório

Aos membros do grupo de Magnetismo, Lázaro, Janete, Luiza, Felipe e Francisco

Aos amigos do Vapor, Mauri, Miuria, César, Gerson, Joaquim, Augusto, Vladimir, Douglas, Karlla, e outros, pelos cafés tomados e pelas boas discussões sobre temas gerais

Aos amigos Dani, Neto, Thiago, Rafael, Jorlandio, Ricardo, Eroni, Padrón, Marco, Jeisa, Plínio, e tantos outros

Aos professores da USP, Carlos Castilla Becerra, Daniel Cornejo, Renato Jardim e Antônio Domingues dos Santos, pela ajuda em minha estadia em São Paulo durante o Doutorado Sanduiche

Aos amigos Charles, Thiago, Jaconias, Damião, Jarlesson, Rodrigo, e outros, pela amizade construída também em minha estadia em São Paulo

Aos professores e funcionários do DF

Aos tantos outros amigos e amigas, por sua contribuição direta ou indireta na realização deste trabalho

Ao CNPq, CAPES, FACEPE e FINEP pelo apoio financeiro.

(Lincoln Araújo)

Resumo

No presente trabalho foram investigadas propriedades magnéticas dos nanocompósitos ferromagnéticos $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_y(\text{MnO})_{1-y}$, $x = 0.4$ e 0.6 e $y = 0.35, 0.65$ e 1 , produzidos pela técnica de mecano-síntese. A caracterização estrutural e morfológica das amostras foi feita usando difração de raios x fazendo uso da equação de Scherrer, de gráficos de Williamson-Hall e refinamento Rietveld. Essas análises resultaram em valores de x e y muito próximos dos valores nominais e, dentro da resolução da técnica, não foi detectada a presença de outras fases. As amostras apresentaram valores de tamanho médio dos cristalitos muito próximos (12-14 nm) e valores reduzidos de micro-deformações (1.5% para $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ e 0.4% para o MnO). As propriedades magnéticas foram investigadas utilizando várias técnicas de medida (SQUID, magnetometria por extração e magnetometria por amostra vibrante), medidas em um grande intervalo de temperatura T (5-700 K) e em campos magnéticos de até 2 T. A partir dessas medidas foram construídos gráficos de Henkel e curvas de inversão de primeira ordem (FORCs) à temperatura ambiente e em campos de até 1.5 T. Medidas de curvas de histerese foram utilizadas para determinar a dependência da coercividade (H_C), da magnetização de saturação (M_S) e do campo de exchange-bias (H_{EB}) com T . Procedimentos de medidas de magnetização feitas resfriando a amostra a campo nulo (ZFC) e na presença de campo (FC) foram feitas no intervalo de temperatura 5-300 K para valores pequenos de campo magnético (até 5 mT). Os gráficos de Henkel e FORCs indicaram que na temperatura ambiente as interações magnéticas entre as nanopartículas de $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ são predominantemente de origem dipolar e influenciada essencialmente pela quantidade de MnO presente nas amostras. Entretanto, no caso particular da amostra sem MnO, o gráfico de Henkel indicou uma mudança de comportamento acima de 0.25 T passando a interação de dipolar para ser predominantemente de exchange. Acima de 120 K (temperatura de Néel do MnO), as medidas de H_C apresentaram uma dependência com T do tipo $T^{3/4}$. Este comportamento é característico de arranjos de partículas tipo Stoner-Wohlfarth orientadas aleatoriamente. Já abaixo de 120 K, H_C é fortemente influenciado pela presença de MnO aumentando significativamente

com a diminuição da temperatura. Similar crescimento com T foi observado nos valores de H_{EB} o qual é visto apenas em temperaturas abaixo de 120 K. As medidas de M_S apresentaram uma dependência tipo Lei de Bloch $T^{3/2}$ para a amostra sem MnO em todo intervalo de temperatura (5-700 K), enquanto para as demais amostras esse comportamento foi observado para $T > 120$ K. Abaixo dessa temperatura, a adição de MnO produz um aumento em M_S . Também foi observado o efeito de exchange-bias para temperaturas inferiores à temperatura de Néel do MnO (~ 120 K), com um significativo aumento do campo de exchange-bias com a diminuição da temperatura. Por fim, observamos também um comportamento irreversível nas magnetizações ZFC e FC abaixo de 120 K nas amostras com MnO. Os resultados obtidos abaixo de 120 K foram interpretados como devidos a interações de curto alcance entre as nanopartículas e pela presença de momentos magnéticos não compensados nas interfaces entre partículas.

Palavras Chave: Nanocompósitos, Mecano-síntese, Raios-x, Scherrer, Williamson-Hall, Rietveld, Magnetômetro de Extração, Coercividade, Magnetização de Saturação, Exchange-Bias, Gráficos de Henkel, Interação Dipolar, Lei de Bloch, Stoner-Wohlfarth.

Abstract

In the present work were investigated the magnetic properties of ferromagnetic nanocomposites $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_y(\text{MnO})_{1-y}$, $x = 0.4$ and 0.6 e $y = 0.35, 0.65$ and 1 , produced by mechanical-alloying. Structural and morphological characterization were made by x-ray diffraction using Scherrer equation, Williamson-Hall plot and Rietveld refinement. The refinement yielded x and y values very close to the nominal ones and that no impurity phases were found to be present in the samples. The average grain sizes for all samples investigated were in the range 12-14 nm. Microstrains, introduced by the milling process, were determined to be 1.5% for $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ and 0.4% for MnO. The magnetic properties were investigated using a SQUID, a VSM and an extraction based magnetometer in temperature range 5-700 K and magnetic fields (H) up to 2 T. Room temperature Henkel plots and first order recoil curves (FORC) analysis were made for H up to 1.5 T. The temperature dependence for the coercivity (H_C), the saturation magnetization (M_S) and the exchange-bias field (H_{EB}) were obtained from the hysteresis loops. The zero-field-cooled (ZFC) and field-cooled (FC) magnetizations were measured in the temperature range 5-300 K for values of H (1-5 mT). The Henkel plots and the FORC analysis indicated that the dipolar interaction is predominant among the $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ nanoparticles and it is strongly influenced by the presence of MnO phase. However, for the sample with no MnO, the Henkel plot indicated a crossover regime, i.e., to exchange interaction, above 0.25 T. Above 120 K (Néel temperature of MnO) the H_C vs T data presented $T^{3/4}$ behavior, which is characteristic of random oriented Stoner-Wohlfarth particles. Below 120 K, H_C is strongly influenced by the presence of MnO. It increases when the temperature is decreased. Similar increase with decrease of T was observed in the H_{EB} behavior, which appears only when $T < 120$ K ($H_{EB}(T > 120\text{K}) = 0$). $T^{3/2}$ Bloch law was observed for M_S vs T results for $T > 120$ K. Deviations from this law introduced by the presence of MnO is seen below 120 K. Finally it was observed an irreversible behavior in the ZFC-FC magnetizations below 120 K in the samples with MnO. The overall results obtained below 120 K could be qualitatively accounted for taking into consideration the coupling among the

ferromagnetic and antiferromagnetic particles through short range interactions (exchange interactions).

Keywords: Nanocomposites, Mechanical-Alloying, X-Ray, Scherrer, Williamson-Hall, Rietveld, Extractor Magnetometer, Coercivity, Saturation Magnetization, Exchange-Bias, Henkel Plots, Dipolar Interaction, Bloch Law, Stoner-Wohlfarth.

Sumário

Lista de Figuras	3
1 Apresentação	1
2 Nanopartículas magnéticas - Fundamentos	3
2.1 Anisotropias magnéticas - Conceitos gerais	3
2.2 Antiferromagnetismo em arranjos de nanopartículas	9
2.3 Lei de Bloch $T^{3/2}$ para a magnetização de saturação	14
2.4 O Modelo de Stoner-Wohlfarth	16
2.5 O modelo de Stoner-Wohlfarth com temperatura	23
2.6 Interações magnéticas em arranjos de nanopartículas	27
2.6.1 Gráficos de Henkel	27
2.6.2 Gráficos de δM e interações magnéticas	31
2.6.3 Curvas de retorno de primeira ordem	33
2.7 Exchange-Bias	35
2.8 Os sistemas FeCo e MnO	38
3 Técnicas Experimentais	46
3.1 A técnica de mecano-síntese	47
3.1.1 Tipos de moinho	48
3.1.2 Parâmetros de moagem	50

SUMÁRIO

3.2	Difração de raios x	52
3.2.1	Equação de Scherrer e gráfico de Williamson-Hall	53
3.2.2	Análise quantitativa - Refinamento Rietveld	57
3.3	Magnetometria por amostra vibrante	59
3.4	Magnetometria por SQUID	62
3.5	Magnetometria por extração	64
4	Resultados e Discussões	74
4.1	Preparação das amostras	75
4.2	Caracterização estrutural	76
4.3	Caracterização magnética	84
4.3.1	Histerese em altas temperaturas	85
4.3.2	Interações magnéticas em temperatura ambiente	91
4.3.3	Baixas temperaturas: Exchange-bias e irreversibilidade ZFC-FC . .	100
5	Conclusões	118
A	Cálculo do fluxo de campo em uma espira devido a um momento de dipolo magnético	121
	Referências Bibliográficas	124

Lista de Figuras

2.1	Curvas de magnetização em função do campo aplicado em diferentes direções cristalográficas em uma amostra de Fe.	5
2.2	Efeito da tensão expansiva (λ positivo), ou compressiva (λ negativo), na curva de magnetização do Fe.	7
2.3	Ciclos de histerese para um sistema de partículas de Co revestidas por CoO. Curva (1) - esfriado a 77 K com campo de 10k Oe, e curva (2) esfriado a 77 K a campo nulo.	9
2.4	Figura representando um arranjo antiferromagnético de spins de duas subredes. A linha D representa o eixo de anisotropia das subredes.	10
2.5	Direção dos campos moleculares de cada subrede para diferentes direções de orientação do campo em relação ao eixo de spin, D , das subredes.	12
2.6	Comportamento das susceptibilidades χ_{\parallel} , χ_{perp} e χ_P em função da temperatura.	14
2.7	Representação de uma partícula elipsoidal tipo SW.	17
2.8	Energia de uma partícula esferóide prolata em função da direção ϕ da magnetização para uma orientação de eixo principal $\theta = 10^\circ$ e diferentes valores de campo h	20
2.9	Curvas de histerese para partículas esferoidais prolata com diferentes orientações de eixo principal, θ	21
2.10	Curva de histerese para um arranjo de partículas esferoidais prolato monodomínios, orientadas ao acaso, e que invertem a magnetização por rotação coerente.	22

2.11	Ilustração de uma partícula SW.	24
2.12	h_C em função da temperatura reduzida para um arranjo de partículas tipo Stoner-Wohlfarth não interagentes. O quadro interno mostra uma curva de histerese para $t = 0$	26
2.13	Gráfico de Henkel para um arranjo de nanopartículas tipo SW.	29
2.14	Gráfico de Henkel para uma fita de FeSi.	30
2.15	Gráficos de Henkel para arranjos de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro, recobertas e não-recobertas.	30
2.16	Gráficos de δM para um arranjo de nanopartículas de ferrita de níquel com diferentes tratamentos térmicos.	32
2.17	Método para extração das quantidades M_{REV} e M_{IRR}	34
2.18	Comportamento de M_{REV} versus M_{IRR} em diferentes campos internos, para um arranjo de partículas tipo SW.	35
2.19	Configuração de spins em uma bi-camada FM-AFM idealizada, mostrando a inversão da magnetização da camada FM e o respectivo ciclo de histerese obtido.	37
2.20	Magnetização de saturação versus quantidade x de cobalto para pós nanocristalinos de $Fe_{1-x}Co_x$	39
2.21	Coercividade de pós de $Fe_{1-x}Co_x$ em função da quantidade x de cobalto. É mostrado também o comportamento das constantes K_1 de anisotropia e de magnetostricção λ_S em função de x	40
2.22	Curva DSC da liga $Fe_{60}Co_{40}$ com taxa de aquecimento de $40^\circ C/min$	41
2.23	Diagrama de fase da liga binária $Fe_{1-x}Co_x$	41
2.24	(a) difração de nêutrons para diferentes temperaturas para o sistema $Fe_{65.4}Co_{34.6}$, e (b) dependência com a composição x da temperatura de transição ordem-desordem da liga $Fe_{100-x}Co_x$	42
2.25	Capacidade calorífica molar do MnO . O quadro interno mostra a capacidade calorífica na região de baixas temperaturas, e escala expandida.	44
2.26	Susceptibilidade magnética de um pó de MnO (< 100 nm).	45

3.1	Principais tipos de moinho. (a) esquema de um moinho atritor, (b) um moinho planetário, semelhante ao utilizado nesta tese, (c) visão superior do container de um moinho planetário, ilustrando o movimento tanto do container quanto das bolas em seu interior, e (d) um moinho vibratório.	49
3.2	Exemplo de gráfico de Williamson-Hall.	56
3.3	Diagrama em blocos de uma montagem experimental para medidas de magnetização.	61
3.4	Amostra magnetizada movendo-se através das espiras do gradiômetro de um SQUID. É mostrado também a tensão induzida no gradiômetro com a passagem da amostra.	63
3.5	Sistema de captação da magnetização em um magnetômetro por extração.	64
3.6	Força eletromotriz induzida nos terminais de um arranjo de bobinas de captação, calculadas para diferentes valores de v e d , em função da posição da amostra durante seu movimento. (a) fem induzida para diferentes valores de v e (b) fem calculada para diferentes valores de d	67
3.7	Sinal coletado nas bobinas de detecção, após medida com uma amostra de Níquel padrão.	68
3.8	Diagrama em blocos do experimento de Magnetometria por Extração, desenvolvido no laboratório de Magnetometria por SQUID do Departamento de Física da UFPE.	70
3.9	Diagrama do circuito amplificador usado em nosso experimento.	71
3.10	Painel frontal do nosso programa de aquisição de dados.	72
3.11	Curva de histerese usando um calibre de níquel.	73
4.1	Difração de raios x para as amostras S40-35, S40-65, S60-35 e S60-60. Os picos indexados das fases FeCo e MnO estão ilustrados na figura.	77
4.2	Ampliação dos picos de difração das amostras estudadas para 2θ entre os ângulos 39° e 46.5°	78
4.3	Tamanho médio de cristalito, D , e micro-deformação, $\langle \epsilon^2 \rangle$, em função do tempo de moagem, para ambas as fases FeCo e MnO da amostra S40-35.	80

LISTA DE FIGURAS

4.4	Difração de raios x para a amostra S40-35 (círculos) e seu respectivo ajuste via método de Rietveld (linha cheia).	82
4.5	Difratogramas de raios x para amostras com composição S40-35 obtidas a temperatura ambiente após a obtenção de curvas de histerese para diferentes temperaturas (373, 473, 573 e 673 K).	84
4.6	Curvas de histerese para a amostra S40-35 em diferentes temperaturas. . .	86
4.7	Comportamento da magnetização de saturação em função da temperatura. . .	88
4.8	Comportamento da coercividade em função da temperatura em que foi realizada a curva de histerese. A linha cheia é um ajuste tipo $T^{3/4}$	89
4.9	Curvas de retorno de primeira ordem, FORC's, obtidas em diferentes campos aplicados e a temperatura ambiente para a amostra S40-35.	92
4.10	Curvas de $M_{REV}(H_i)$ versus $M_{IRR}(H_i)$ para a amostra S40-35, medida a temperatura ambiente.	93
4.11	Comportamento de $M_{REV}(H_i)$ versus $M_{IRR}(H_i)$ medido na amostra S40-35 a $T=373$ K.	94
4.12	Comportamento de $M_{REV}(H_i)$ versus $M_{IRR}(H_i)$ medido na amostra S40-35 a $T=473$ K.	95
4.13	Curvas de M_r e M_d em função do campo aplicado para diferentes amostras. . .	96
4.14	Gráficos de Henkel. A linha tracejada representa o comportamento esperado para um arranjo de partículas tipo SW não interagentes.	98
4.15	Gráficos de δM para todas as amostras estudadas.	99
4.16	Curvas de magnetização ZFC e FC para diferentes valores de H obtidos para a amostra S40-35.	101
4.17	Curvas de magnetização ZFC e FC para diferentes valores de H obtidos para a amostra S40-65.	102
4.18	Curvas de magnetização ZFC e FC normalizadas pelo campo aplicado, para a amostra S40-35.	103
4.19	Curvas de magnetização ZFC e FC normalizadas pelo campo aplicado, para a amostra S40-65.	104

LISTA DE FIGURAS

4.20	Curvas de excesso de magnetização FC em função da temperatura, para a amostra S40-35.	105
4.21	Curvas de excesso de magnetização FC em função da temperatura, para a amostra S40-65.	106
4.22	Excesso de magnetização FC em 5 K e diferentes campos aplicados, para a amostra S40-35.	107
4.23	Excesso de magnetização FC em 5 K e diferentes campos aplicados, para a amostra S40-65.	107
4.24	Curvas de histerese para a amostra S40-35, nas temperaturas 5 e 300 K (a), e ampliação destas curvas em torno de H_C (b).	108
4.25	Comportamento da magnetização de saturação M_S em função da temperatura para a amostra S40-100.	109
4.26	Comportamento de M_S em função da temperatura para as amostras S40-35 e S40-65.	111
4.27	Comportamento da magnetização de saturação reduzida $(M_S(5K) - M_S(T))/M_S(5K)$ em função da temperatura para as amostras S40-100, S40-35 e S40-65. . . .	112
4.28	Comportamento da magnetização de saturação reduzida $(M_S(0) - M_S(T))/M_S(0)$ em função da temperatura para as amostras S40-100, S40-35 e S40-65. . . .	113
4.29	Incremento da magnetização de saturação devido ao MnO, extraído das amostras S40-35 (círculos) e S40-65 (triângulos), como discutido no texto. .	115
4.30	Comportamento da coercividade H_C em função da temperatura para as amostras S40-35, S40-65 e S40-100.	117
A.1	Espira de raio R nas proximidades de um momento de dipolo magnético m .	122

Capítulo 1

Apresentação

O tema nanopartículas magnéticas tem recebido, nos últimos anos, grande atenção da comunidade científica, devido a uma gama de aplicações [1] encontradas para estes tipos de materiais. O interesse no tema tem se refletido na quantidade de artigos publicados. E não estamos falando apenas de físicos ou de pesquisadores em Ciência dos Materiais de uma forma geral. Esta área tem feito crescer a interdisciplinaridade, unindo físicos e biólogos, por exemplo, na busca por tratamentos de câncer através do uso de nanopartículas magnéticas dispersas em fluidos bio-compatíveis.

No presente trabalho, serão estudados nanocompósitos magnéticos constituídos pelas fases FeCo e MnO. Entende-se por nanocompósito um arranjo de nanopartículas de mais de uma fase. Individualmente, estes materiais são de extrema importância tanto do ponto de vista de aplicação tecnológica, quanto no entendimento da física básica. A liga FeCo, por exemplo, é destacada por ser a liga composta de metais de transição que possui o maior momento magnético por íon [2]. Sua temperatura crítica, associada a transição do estado ferromagnético para o paramagnético, é próxima de 1000 K, ampliando assim o leque de aplicação. Além disso, esta liga possui uma alta susceptibilidade magnética, que a caracteriza como um magneto mole. Porém, as propriedades magnéticas deste material, e de tantos outros, é extremamente dependente de propriedades extrínsecas. Dessa forma, as pesquisas envolvendo o uso tecnológico deste material são principalmente voltadas para

a descoberta de novas rotas de fabricação. Das aplicações tecnológicas conhecidas para este material, estão, entre outras, em núcleos de transformador e em blindagem magnética.

O MnO, por sua vez, é um material antiferromagnético, caracterizado por uma pequena susceptibilidade que depende da temperatura de uma maneira bastante peculiar (característica de todos os materiais antiferromagnéticos). As propriedades magnéticas deste material são bastante conhecidas inclusive para um amplo intervalo em temperatura [3–5]. A temperatura de Néel (associada a transição antiferromagnética-paramagnética) é da ordem de 120 K.

A tese está dividida em 5 capítulos. No capítulo 2 serão revisados alguns conceitos do magnetismo aplicados a sistemas de nanopartículas magnéticas, e ainda faremos uma explanação dos principais resultados conhecidos em ligas nanocristalinas de FeCo e MnO. Detalhes das técnicas utilizadas e do método de preparação das amostras serão apresentados no capítulo 3. Em seguida, no capítulo 4 apresentaremos e discutiremos os principais resultados obtidos por nós. Por fim, no capítulo 5 apresentaremos as conclusões. Sugestões para trabalhos futuros serão ainda comentados neste último capítulo.

Capítulo 2

Nanopartículas magnéticas - Fundamentos

2.1 Anisotropias magnéticas - Conceitos gerais

O estudo de propriedades magnéticas de arranjos de nanopartículas, agregadas ou dispersas, exige o conhecimento prévio de um conjunto de termos básicos do magnetismo. Quando tratamos com sistemas nanocristalinos, observa-se que algumas propriedades magnéticas desses materiais se destacam por se apresentarem de forma mais intensa do que em amostras macroscópicas. Uma dessas propriedades é a anisotropia efetiva de um material. Sabe-se que diversos fatores, intrínsecos ou não, geram anisotropia magnética, causando no material uma direção preferencial para a magnetização. Fatores extrínsecos como, por exemplo, a forma do material, defeitos cristalográficos introduzindo tensões de rede, presença de fases secundárias induzindo acoplamento de superfície, entre outros, são conhecidos gerar anisotropias em sistemas nanocristalinos (nanopartículas, filmes finos, nanofios, etc). Esta seção é voltada para a descrição dos principais tipos de anisotropia conhecidos em materiais magnéticos, e os efeitos de tamanho finito na determinação da anisotropia total deste tipo de sistema.

Anisotropia magnética está associada à dependência da energia magnética de um sistema com a direção de orientação espontânea da magnetização. Ou seja, o comportamento

2.1 Anisotropias magnéticas - Conceitos gerais

magnético macroscópico de um material depende da direção em que a medida é realizada. Os principais tipos de anisotropia são a anisotropia magnetocristalina, anisotropia de forma, a magnetoestrictiva, e a anisotropia unidirecional ("exchange-bias").

A anisotropia magnetocristalina é responsável pela observação de diferentes valores de componentes da magnetização (paralela ao campo) para um dado valor de campo, quando este é aplicado em diferentes direções na amostra. Como exemplo, para o Fe cúbico (figura 2.1) a direção cristalográfica [100] é a de maior anisotropia magnetocristalina. A anisotropia magnetocristalina depende da simetria cristalina do material, e, para cristais cúbicos, pode ser expressa da seguinte forma:

$$E_a/V = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 + \dots \quad (2.1)$$

onde α_1 , α_2 e α_3 são os cossenos diretores da magnetização com respeito aos eixos de um cristal cúbico, e K_i são constantes de anisotropia relativas a cada eixo do cristal e V é o volume da amostra. A partir desta expressão, é possível calcular a energia magnetocristalina associada à magnetização quando esta aponta em qualquer direção em um cristal cúbico. A tabela 2.1 mostra a energia magnetocristalina cúbica para os principais eixos em um cristal cúbico:

	α_1	α_2	α_3	E_a
[100]	1	0	0	K_0
[110]	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	0	$K_0 + K_1/4$
[111]	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	$K_0 + K_1/3 + K_2/27$

Tabela 2.1: Energia magnetocristalina para um cristal cúbico, calculada para diferentes orientações no cristal.

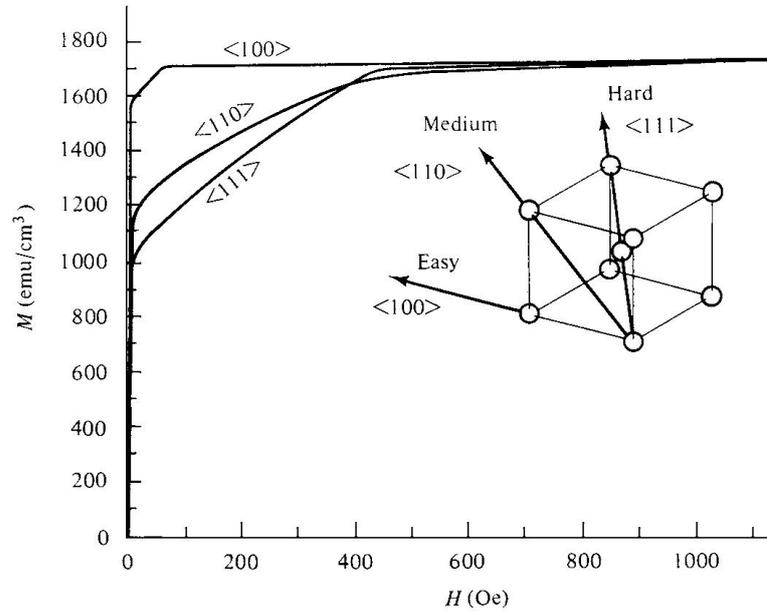


Figura 2.1: Curvas de magnetização em função do campo aplicado em diferentes direções cristalográficas em uma amostra de Fe. Figura extraída da referência [6].

Dipolos magnéticos não compensados na superfície de um material magnetizado induzem o surgimento de um campo dito desmagnetizante H_D . Dessa forma, para uma dada direção de campo H aplicado, o campo interno H_i resultante na amostra é $H_i = H - H_D$. O campo H_D é proporcional à magnetização local M da amostra e pode ser aproximado por

$$H_D = -N_D M, \quad (2.2)$$

onde N_D é o fator desmagnetizante que depende da forma da amostra. Na tabela 2.2 são mostrados os valores do fator desmagnetizante N_D , para diferentes formas de materiais magnéticos.

Chamamos a atenção para os valores de N_D de amostras cilíndricas. Neste caso, o fator desmagnetizante N_D perpendicular ao eixo do cilindro é menor para o caso de cilindros curtos. A tabela 2.2 traz valores de N_D para materiais de diferentes formas. Materiais na forma de elipsóides, prolata ou oblate, também possuem seus valores de fator desmagnetizante conhecidos. No caso de nanopartículas magnéticas, o método de preparação pode

induzir uma forma alongada para as partículas. Neste caso, a anisotropia de forma passa a ter um papel importante nas propriedades magnéticas deste tipo de sistema. A referência [6] aborda algumas situações interessantes, onde pode-se ter anisotropias competindo entre si, mais precisamente entre uma anisotropia magnetocristalina uniaxial e uma de forma. Discute-se, por exemplo, o caso delas serem perpendiculares, ou então de fazerem um ângulo θ entre si. No caso das anisotropias serem perpendiculares, o eixo fácil será aquele cuja anisotropia possuir maior intensidade (energia de anisotropia maior). Entretanto, caso $K_{uniaxial} = K_{forma}$ então o material não apresentará anisotropia resultante.

Forma da amostra	Direção da Medida	N_D (SI)	N_D (CGS)
Plano	perpendicular	1	4π
Plano	paralelo	0	0
Cilindro infinito	paralelo	0	0
Cilindro curto	-	vide [7]	vide [7]
Esfera	qualquer	$1/3$	$4\pi/3$

Tabela 2.2: Valores de fator desmagnetizante N_D para diferentes formas de material magnético.

A magnetostricção é a variação das dimensões de um cristal quando este é magnetizado ao longo de uma determinada direção. Da mesma forma, tensões mecânicas induzidas por deformação da rede cristalina, por exemplo, induzem neste cristal uma direção preferencial de magnetização. A anisotropia magnetoelástica está relacionada com a deformação linear relativa, λ , definida como:

$$\lambda = \delta l / l_0 = (l - l_0) / l_0, \quad (2.3)$$

onde l_0 é o comprimento sem a aplicação de H e l o comprimento com o campo aplicado.

Ainda para o caso de um cristal cúbico, a energia magnetoelástica de um sólido submetido a uma tensão σ é dada por

$$E_{ME} = \frac{3}{2} \lambda \sigma V \sin^2 \theta, \quad (2.4)$$

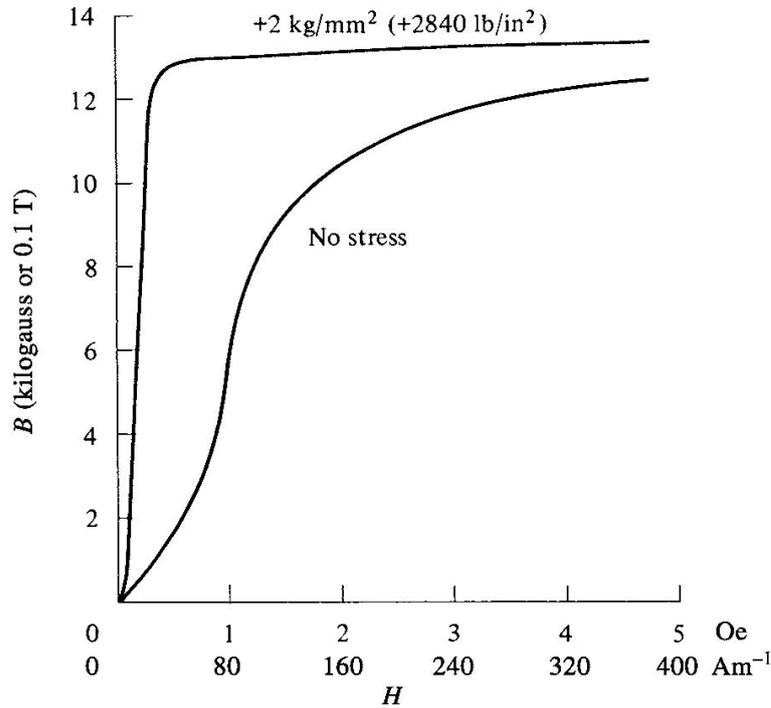


Figura 2.2: Efeito da tensão expansiva (λ positivo) na curva de magnetização de uma amostra de Permalloy. Retirado da referência [2].

onde θ é o ângulo entre a magnetização e a direção na qual a magnetostricção é medida. Esta anisotropia também é uniaxial, e se enquadra na discussão anterior de anisotropia efetiva. O efeito da magnetostricção do Fe metálico é pequena [6]. Porém, este efeito é mais intenso em amostras de Permalloy, como pode ser visualizado na figura 2.2. Nesta situação, uma pressão aplicada no material induz uma anisotropia, que é representada na figura pela mudança na forma da curva inicial da magnetização do material. No nosso caso, o método de preparação induz intensas deformações mecânicas nas partículas de FeCo, como será discutido na seção de caracterização estrutural. Portanto, esta anisotropia deverá ser considerada em nosso sistema.

Para as nossas amostras, a situação de anisotropia misturada, resultando em uma anisotropia efetiva, é relevante. Isso é possível não apenas pela forma alongada resultante em nossas partículas mas também porque nosso sistema apresenta micro-deformações consideráveis, o que resulta em magnetostricção. Nesse caso, a anisotropia efetiva do nosso sistema acaba por ser um misto de diferentes anisotropias, sendo bem maior do que a anisotropia magnetocristalina da fase FeCo.

Outra anisotropia magnética conhecida é a anisotropia unidirecional, que está associada ao fenômeno de exchange-bias. Este fenômeno foi observado pela primeira vez por Meiklejohn e Bean [8], em 1956, quando da investigação magnética de um sistema de partículas de Co recobertas por CoO (antiferromagnético). Curvas de histerese apresentaram um deslocamento no eixo do campo quando o sistema era esfriado até 77 K na presença de um campo, como mostrado na figura 2.3. O fenômeno foi atribuído a uma interação de "exchange" na interface entre o núcleo de Co (FM) e a casca de CoO (AFM). A energia associada ao fenômeno de exchange-bias (anisotropia unidirecional) pode ser fenomenologicamente descrita da forma [9, 10]:

$$E = -HM_S \cos \theta - K_U \cos \theta + K_1 \sin^2 \theta \quad (2.5)$$

onde $K_U \cos \theta$ é o termo unidirecional para a energia. Note que a adição deste termo na energia é equivalente à aplicação de um campo de intensidade $H' = H - K_U/M_S$. Isto resulta em uma interpretação qualitativa para o deslocamento do ciclo de histerese por um valor de K_U/M_S . Mais adiante, neste capítulo, discutiremos com maiores detalhes alguns dos modelos que tentam explicar o efeito de exchange-bias. Além disso, é possível encontrar ótimos artigos de revisão [9, 11, 12] sobre o tema.

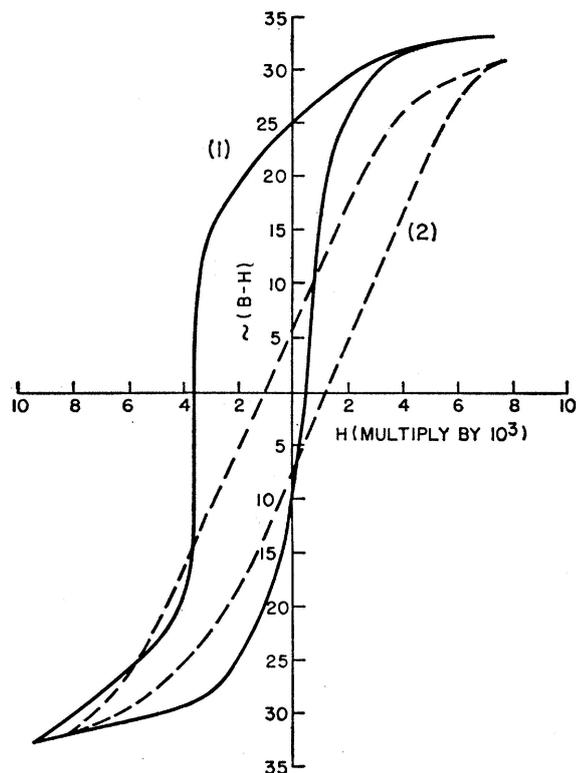


Figura 2.3: Ciclos de histerese para um sistema de partículas de Co revestidas por CoO. Curva (1) - esfriado a 77 K com campo de $10k$ Oe, e curva (2) esfriado a 77 K a campo nulo.

2.2 Antiferromagnetismo em arranjos de nanopartículas

Materiais antiferromagnéticos (AFM) são caracterizados por não apresentar magnetização líquida a campo nulo quando sua temperatura é inferior a T_N (temperatura de Néel). Abaixo de T_N , as duas subredes de um AFM se magnetizam da mesma forma mas em sentidos opostos. Por conta disso, para campos baixos, a susceptibilidade de um material AFM é pequena quando comparada àquela de um material FM. O comportamento da susceptibilidade depende da orientação do campo em relação à direção de fácil magnetização dos spins das subredes. Este eixo de fácil orientação será chamado aqui, por simplicidade, de eixo de anisotropia.

2.2 Antiferromagnetismo em arranjos de nanopartículas

Néel [13] desenvolveu uma teoria para AFM aplicando a teoria de campo molecular de Weiss às duas subredes do sistema. Como ilustração, considere o arranjo AFM consistindo de 2 subredes como mostrado na figura 2.4.

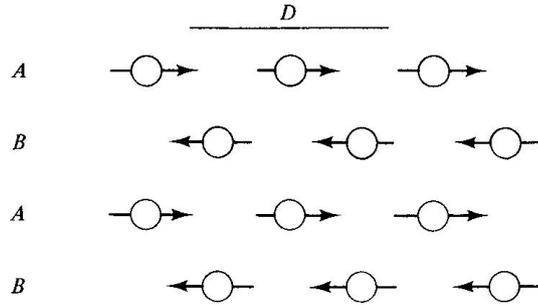


Figura 2.4: Figura representando um arranjo antiferromagnético de spins de duas subredes. A linha D representa o eixo de anisotropia das subredes. Figura retirada da referência [6].

O campo molecular H_{mA} agindo sobre os íons da subrede A é dado por:

$$H_{mA} = -\gamma M_B, \quad (2.6)$$

onde γ é o coeficiente de campo molecular e M_B , a magnetização da subrede B . Da mesma maneira,

$$H_{mB} = -\gamma M_A \quad (2.7)$$

É possível, por exemplo, calcular a susceptibilidade de um material AFM para $T > T_N$. Da lei de Curie-Weiss, temos:

$$\chi = \frac{M}{\rho H} = \frac{C}{T} \rightarrow MT = \rho CH, \quad (2.8)$$

onde C é a constante de Curie e ρ é a densidade do material. Para cada subrede, considerando o campo total como a soma do campo aplicado com o campo local, temos:

$$M_A T = \rho C (H - \gamma M_B) \quad (2.9)$$

$$M_B T = \rho C (H - \gamma M_A) \quad (2.10)$$

A magnetização total do sistema é então dada por:

$$M = M_A + M_B = \frac{2\rho C H}{T + \rho C \gamma} \quad (2.11)$$

e a susceptibilidade paramagnética por:

$$\chi_{\parallel} = \frac{2C}{T + \rho C \gamma} \quad (2.12)$$

Esta expressão é compatível com resultados experimentais. Calculando os campos moleculares de cada subrede, em $T = T_N$, e para H pequeno, é possível mostrar que $\theta = \rho C \gamma = T_N$.

Da mesma maneira, é possível calcular χ_{\parallel} para $T < T_N$. Neste caso, a magnetização de cada subrede é dada pela função de Brillouin, como em um ferromagneto convencional. Para a subrede A , por exemplo, a magnetização espontânea ($H = 0$) é dada por

$$\frac{\sigma_{SA}}{\sigma_{0A}} = B \left(J, \frac{\mu_H \gamma \rho \sigma_{SA}}{k_B T} \right), \quad (2.13)$$

onde usamos a magnetização específica, $\sigma = M/\rho$. $B(J, H_{mA})$ é a função de Brillouin e σ_{0A} é a magnetização específica da subrede A em $T = 0$.

A magnetização espontânea líquida na ausência de campo é zero abaixo de T_N , como já discutido. A aplicação de um campo desbalanceia as magnetizações das subredes, gerando uma magnetização total diferente de zero. A direção de aplicação do campo (paralela ou perpendicular) em relação ao eixo de anisotropia das subredes produz comportamentos diferentes para a susceptibilidade em $T < T_N$. As figuras 2.5(a) e 2.5(b) ilustram a direção dos campos moleculares, quando o campo H é aplicado perpendicular (\perp) ou paralelo (\parallel) ao eixo de anisotropia D , respectivamente.

2.2 Antiferromagnetismo em arranjos de nanopartículas

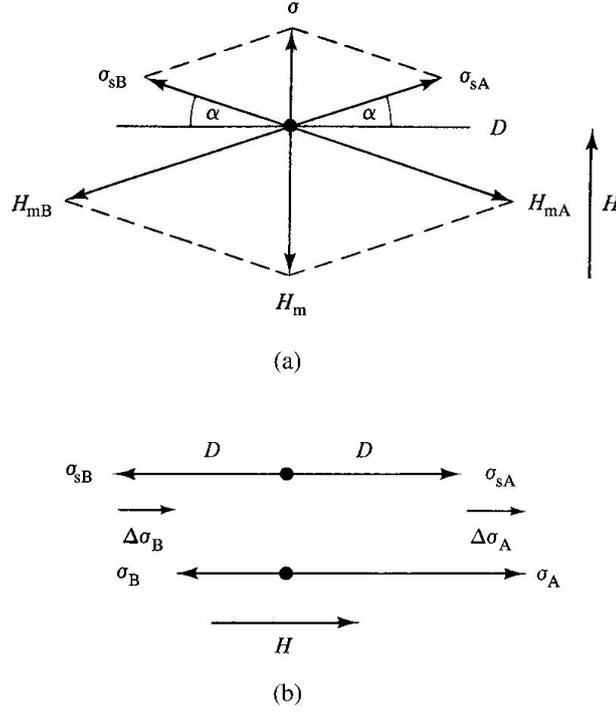


Figura 2.5: Direção dos campos moleculares de cada subrede para diferentes direções de orientação do campo em relação ao eixo de spin, D , das subredes. (a) campo perpendicular a D , e (b) campo paralelo a D . Figura retirada da referência [6].

A partir destas configurações, é possível calcular as susceptibilidades χ_{\perp} e χ_{\parallel} em $T < T_N$. Detalhes dos cálculos podem ser obtidos na referência [6]. Como resultado, podemos escrever:

$$\chi_{\perp} = \frac{C}{2\theta} \quad (2.14)$$

$$\chi_{\parallel} = \frac{2n_g\mu_H^2 B'(J, a'_o)}{2k_B T + n_g\mu_H^2 \gamma \rho B'(J, a'_o)} \quad (2.15)$$

onde C é a constante de Curie-Weiss, $\theta = T_N$, n_g é o número de íons magnéticos por unidade de massa, $B'(J, a'_o)$ é a derivada da função de Brillouin com relação a a' e calculada em a'_o , e $a' = \mu_0 H / k_B T$.

Conhecendo-se χ_{\parallel} e χ_{\perp} , podemos aplicar tal resultado no cálculo da susceptibilidade de um policristal com cristalitos orientados ao acaso, ou arranjos de nanopartículas AFM

2.2 Antiferromagnetismo em arranjos de nanopartículas

com eixos de anisotropia orientados ao acaso. Para tal, podemos dividir a magnetização de cada cristalito em 2 componentes:

$$\sigma_{\parallel} = \chi_{\parallel} H \cos \theta \quad (2.16)$$

$$\sigma_{\perp} = \chi_{\perp} H \sin \theta, \quad (2.17)$$

onde θ é o ângulo entre a direção do campo e do eixo de anisotropia do cristalito. A magnetização na direção do campo é dada por

$$\sigma = \sigma_{\parallel} \cos \theta + \sigma_{\perp} \sin \theta \quad (2.18)$$

$$= \chi_{\parallel} H \cos^2 \theta + \chi_{\perp} H \sin^2 \theta. \quad (2.19)$$

E somando a contribuição de todos os cristalitos, ou seja, tomando a média sobre todas as orientações possíveis, podemos escrever:

$$\chi_P = \chi_{\parallel} \overline{\cos^2 \theta} + \chi_{\perp} \overline{\sin^2 \theta} \quad (2.20)$$

$$= \frac{1}{3} \chi_{\parallel} + \frac{2}{3} \chi_{\perp} \quad (2.21)$$

A figura 2.6 mostra o comportamento das susceptibilidades χ_{\parallel} , χ_{perp} e χ_P em função da temperatura, calculados a partir das expressões discutidas nesta seção.

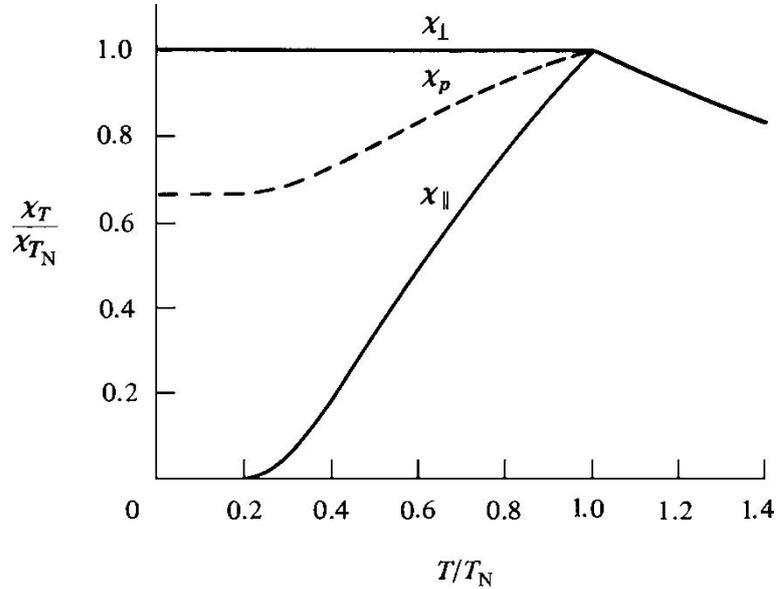


Figura 2.6: Comportamento das susceptibilidades $\chi_{||}$, χ_{perp} e χ_P em função da temperatura. A curva $\chi_{||}$ é calculada para $J=1$. Figura retirada da referência [6]

Este resultado é aplicado no estudo das propriedades magnéticas de arranjos de nanopartículas AFM, como por exemplo, o sistema *MnO* [14].

2.3 Lei de Bloch $T^{3/2}$ para a magnetização de saturação

Em 1928, Heisenberg propôs um modelo para o ferromagnetismo. Neste modelo, é considerado que o forte alinhamento dos spins, responsável pelo ferromagnetismo, é consequência de uma energia de troca entre os spins de elétrons vizinhos. De acordo com o princípio da exclusão de Pauli, elétrons de spin emparelhados permanecem afastados, e os de spin diferentes se aproximam. Em 1929, Bloch propôs um modelo que facilitaria a matemática do problema. Ao calcular a energia de troca entre elétrons livres de um gás, ele descobriu que somente para baixas densidades eletrônicas (caso dos metais alcalinos), a interação de troca atrativa entre os elétrons proposta por Heisenberg, domina a energia do ponto zero entre esses elétrons, energia essa necessária para produzir o estado ferromagnético de um metal. Após essa proposta, Bloch passou a tratar o ferromagnetismo na região de baixas temperaturas, onde o modelo de Heisenberg não funcionava. Usando a teoria de ondas de

2.3 Lei de Bloch $T^{3/2}$ para a magnetização de saturação

spin, Bloch demonstrou que $\Delta M(T)/M(T=0) \propto T^{3/2}$, onde ΔM representa a variação da magnetização devido às flutuações dessas ondas de spin em baixas temperaturas. Essa equação é conhecida hoje como Lei de Bloch $T^{3/2}$. Esta equação, além de ser compatível com valores experimentais então conhecidos, mostrava que, no estado ferromagnético, é importante não só o número de vizinhos mais próximos (de um dado spin), mas também os arranjos espaciais desses spins.

Algumas referências [15] e [16] e [17] apontam para o estudo de materiais que apresentem desvios da Lei de Bloch $T^{3/2}$. Nesta situação, o expoente ε da conhecida expressão 2.22 não é mais igual a $3/2$ e a expressão $\Delta M(T)/M(T=0)$ passa a ser:

$$\Delta M(T)/M(T=0) = (M(0) - M(T))/M(0) = M(0)[1 - \alpha T^\varepsilon + \dots] \quad (2.22)$$

onde α e ε são determinados experimentalmente e levam em conta efeitos de simetria, geometria, e valores do spin total do sistema. ε assume os valores $9/2$ e 2 para sistemas 3-D e 2-D com spin inteiro, e $3/2$ e 2 para sistemas 3-D e 2-D com spin semi-inteiro. Ou seja, o parâmetro ε é um termo que classifica o sistema magnético estudado.

De uma maneira mais detalhada, a lei de Bloch para um ferromagneto 3-D pode ser escrita como [18]:

$$\Delta M_S(T)/M_S(0) = BT^{3/2} \quad (2.23)$$

onde $B = \zeta(3/2)[g\mu_B/M_S(0)](k_B/4\pi D)^{3/2}$ é a constante de Bloch, $\zeta(a)$ a função Zeta de Riemann, g é o fator de Landé, μ_B é o magneton de Bohr, k_B é a constante de Boltzmann, $D = 2JSa^2$ é a rigidez (*stiffness*) da onda de spin, J é a constante de troca, S o spin atômico total, e a o parâmetro de rede (simetria cúbica). Esta expressão é obtida assumindo que as ondas de spin não interagem entre si e que sua energia é proporcional ao seu vetor de onda, q , ou seja, $E = Dq^2$.

Gangopadhyay e colaboradores [19,20] reportaram resultados experimentais mostrando a dependência em temperatura da magnetização de saturação para partículas ultrafinas de Fe e Co. O comportamento observado nas nanopartículas de Fe foi aquele previsto pela lei de Bloch $T^{3/2}$. Além disso, o coeficiente B (constante de Bloch) da curva foi inves-

tigado para partículas de diversos tamanhos. O valor de B para amostras macroscópicas de Fe é $B = 3.3 \cdot 10^{-6} K^{-3/2}$. Partículas de maior tamanho (160 Å) apresentaram $M_S(0) = 190$ emu/g e $B = 6.0 \cdot 10^{-6} K^{-2/3}$. Partículas de menor tamanho (25 Å) apresentaram $M_S(0) = 25$ emu/g e $B = 24 \cdot 10^{-6} K^{-2/3}$. Estes valores maiores de B para partículas menores foram atribuídos às flutuações dos momentos de superfície das partículas ferromagnéticas.

2.4 O Modelo de Stoner-Wohlfarth

Stoner e Wohlfarth [21], em 1948, desenvolveram um modelo fenomenológico que descreve razoavelmente bem as propriedades magnéticas de um arranjo de partículas ferromagnéticas do tipo mono-domínio, não interagentes, com anisotropia uniaxial, orientadas ao acaso, e que invertem sua magnetização por rotação coerente. A esse tipo de sistema chamaremos de arranjo de partículas tipo Stoner-Wohlfarth (SW) não interagente. Em seu trabalho original, Stoner e Wohlfarth consideraram partículas elipsoidais e uma anisotropia de forma associada. O efeito da anisotropia de forma, no caso de partículas finas, é bem maior que aquele das anisotropias magnetocristalina e a magnetoestricção, sendo possível levar em conta apenas o efeito da anisotropia de forma. Além disso, a forma elipsoidal oblato, ou prolato, das partículas foi considerada para facilitar o tratamento matemático do modelo.

Ainda em relação ao uso da anisotropia de forma no modelo original de Stoner-Wohlfarth, é comentado no artigo que uma modificação minuciosa na interpretação física dos parâmetros adimensionais usados no modelo pode levar a uma mesma interpretação para o caso do uso das anisotropias magnetocristalina ou magnetoestricção.

Na figura 2.7 é mostrada uma partícula magnética elipsoidal imersa em um campo H que faz um ângulo θ com o eixo principal do elipsóide. A magnetização de saturação I_0 da partícula aponta numa direção que faz um ângulo ϕ com o campo, e um ângulo ψ com a direção do eixo do elipsóide.

A energia por unidade de volume associada com o campo desmagnetizante é

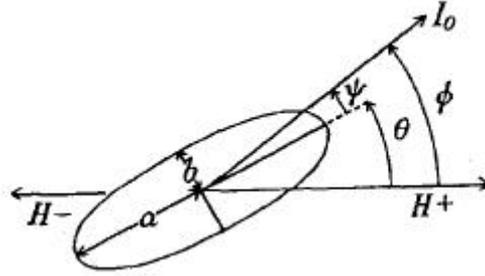


Figura 2.7: Representação de uma partícula elipsoidal tipo SW. Retirada da referência [21].

$$E_D = \frac{1}{2} I_0^2 (N_1 \alpha_1' + N_2 \alpha_2' + N_3 \alpha_3'), \quad (2.24)$$

onde α_1' , α_2' e α_3' são os cossenos diretores de I_0 com relação ao eixo principal do elipsóide e N_1 , N_2 e N_3 são os fatores desmagnetizantes ao longo destes eixos. É obedecida a relação $N_1 + N_2 + N_3 = 4\pi$. É possível mostrar que as direções de equilíbrio da magnetização (mínimos de energia) pertencem ao mesmo plano definido pelas direções de H e do eixo principal da partícula (rever figura 2.7). Dessa forma, a equação 2.24 pode ser reescrita da seguinte forma

$$E_D = \frac{1}{2} I_0^2 (N_a \cos^2 \psi + N_b \sin^2 \psi), \quad (2.25)$$

onde a relação $N_b = 2\pi - \frac{1}{2} N_a$ é agora obedecida. Na tabela abaixo temos os possíveis valores de N_a e N_b , para partículas tipo esferóide prolata, oblata, e para uma esfera.

Tipo de Partícula	Valores de N_a e N_b
esferóide prolata	$N_b < N_a, 2\pi \geq N_b > 4\pi/3, 4\pi/3 > N_a \geq 0$
esferóide oblata	$N_a < N_b, 2\pi \geq N_a > 4\pi/3, 4\pi/3 > N_b \geq 0$
esfera	$N_a = N_b = \frac{4\pi}{3}$

Tabela 2.3: N_a e N_b , para esferóides oblata, prolata, ou ainda para uma esfera.

Já a energia Zeeman assume a forma

$$E_H = -HI_0 \cos \phi \quad (2.26)$$

Dessa maneira, a energia total, não incluindo termos constantes, é dado pela soma $E_T = E_D + E_H$. Basicamente, a energia total de uma partícula é dependente do campo aplicado H , e da orientação do eixo principal da partícula em relação à direção do campo, θ . A componente da magnetização na direção do campo, caracterizada aqui pelo ângulo ϕ , é obtida minimizando a energia total em relação a este parâmetro. Ou seja, para uma determinada partícula sujeita a um campo H , que faz um ângulo θ com o eixo principal da partícula, a orientação da magnetização de saturação desta partícula em relação ao campo é obtida resolvendo a equação de minimização

$$\frac{\partial E_T(H, \theta, \phi)}{\partial \phi} = 0 \quad (2.27)$$

Em seu artigo original, Stoner e Wohlfarth reescreveram a energia total, de forma a tornar os parâmetros importantes adimensionais. O desenvolvimento da expressão para a energia total é como segue:

$$E_T = \frac{1}{2}I_0^2(N_a \cos^2 \psi + N_b \sin^2 \psi) - HI_0 \cos \phi \quad (2.28)$$

Ou ainda:

$$E_T = \frac{1}{4}(N_b + N_a)I_0^2 - \frac{1}{4}(N_b - N_a)I_0^2 \cos 2\psi - HI_0 \cos \phi \quad (2.29)$$

Dividindo a expressão 2.29 por $(N_b - N_a)I_0^2$, temos:

$$\eta' = \frac{E_T}{(N_b - N_a)I_0^2} = \frac{1}{4} \frac{N_b + N_a}{N_b - N_a} - \frac{1}{4} \cos 2\psi - \frac{H}{(N_b - N_a)I_0} \cos \phi \quad (2.30)$$

Ou ainda,

$$\eta(h, \theta, \phi) = -\frac{1}{4} \cos 2(\phi - \theta) - h \cos \phi, \quad (2.31)$$

2.4 O Modelo de Stoner-Wohlfarth

onde $\eta = \eta' - \frac{1}{4} \frac{N_b + N_a}{N_b - N_a}$ é a energia reduzida e $h = \frac{H}{(N_b - N_a)I_0}$ é o campo reduzido adimensional.

A expressão 2.31 foi aquela usada por Stoner e Wohlfarth para a determinação da curva de histerese de um arranjo de partículas monodomínio, orientadas ao acaso, e que invertem a magnetização por rotação coerente. Para tanto, a direção estável da magnetização de uma partícula caracterizada por um valor específico de (h, θ) , foi calculada minimizando a energia $\eta(h, \theta, \phi)$ em relação a ϕ . A contribuição desta partícula para a magnetização total do arranjo é então dada por $m(h, \theta) = \cos(\phi_{min})$. Para um campo h específico, a magnetização de partículas com diferentes valores de θ foi calculada, e a soma de suas contribuições resultou na magnetização total do arranjo para aquele campo h específico.

Na figura 2.8 são mostradas curvas da energia η para uma partícula esferóide prolato em função de ϕ . São mostradas curvas para diferentes valores de h . As linhas tracejadas indicam os mínimos de energia para cada campo, e a evolução desses mínimos com a variação de h . Note que a linha tracejada é descontínua, e esta descontinuidade indica o salto da magnetização quando o campo crítico é alcançado. O campo crítico é definido como o campo aplicado contrário à direção da magnetização de uma partícula, acima do qual a curva $\eta(\phi)$ deixa de ter 2 mínimos e passa a ter apenas 1. É neste contexto que há o salto da magnetização, a inversão da magnetização desta partícula. Para um campo h , a magnetização da partícula é $\cos(\phi_{min1})$, e quando o campo (contrário à direção da magnetização) aumenta e ultrapassa o valor de campo crítico h_{crit} , o mínimo ϕ_{min1} desaparece, e a magnetização da partícula passa a ser $\cos(\phi_{min2})$. Este valor de magnetização, em geral, tem sinal contrário em relação àquele do mínimo que desapareceu.

Outra curva interessante de ser analisada é aquela da curva de histerese $\cos(\phi_{min})$ versus h para diferentes valores de orientação de eixo principal da partícula. Esta curva é mostrada na figura 2.9 para partículas esferoidais prolato com diferentes valores de θ . É possível observar que a inversão da magnetização ocorre em diferentes valores de h , para diferentes valores de θ .

Podemos, neste momento do texto, introduzir a definição do campo de anisotropia, e enfatizar a diferença desta definição para aquela do campo crítico, h_{crit} . O campo de anisotropia, h_a , é definido como o campo aplicado na direção do eixo principal da

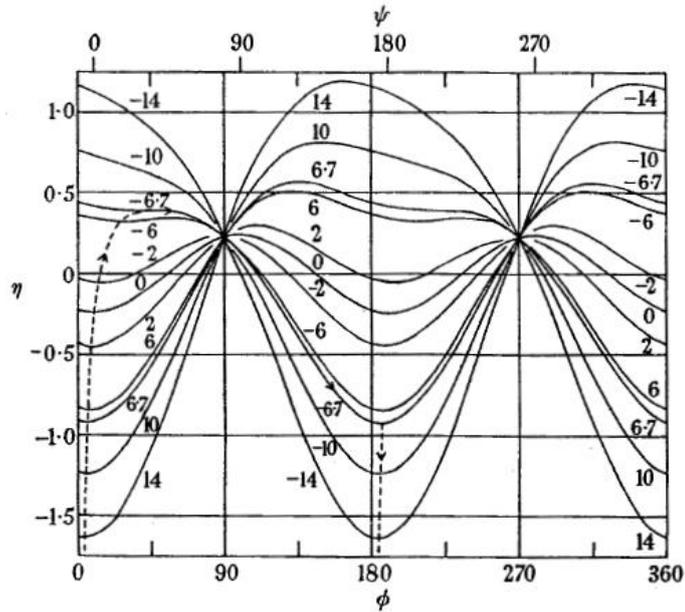


Figura 2.8: Energia de uma partícula esféride prolato em função da direção ϕ da magnetização para uma orientação de eixo principal $\theta = 10^\circ$ e diferentes valores de campo h . Retirada da referência [21].

partícula, necessário para inverter sua magnetização. Já o campo crítico é aquele aplicado numa direção que faz um ângulo θ com o eixo principal da partícula, necessário para inverter a magnetização desta partícula. Anteriormente, definimos o campo h_{crit} em termos da energia da partícula. Quando $|h| < h_{crit}$, a energia da partícula tem 2 mínimos, e quando $|h| \geq h_{crit}$, a energia da partícula tem apenas 1 mínimo. Neste caso, o salto da magnetização ocorre quando h está atravessando o valor de h_{crit} . A diferença entre h_{crit} e h_a está apenas na direção com que o campo é aplicado em relação à direção do eixo principal da partícula.

O campo h_{crit} pode ser calculado resolvendo o sistema contendo as equações

$$\frac{d\eta(h, \theta, \phi)}{d\phi} = 0 \quad (2.32)$$

$$\frac{d^2\eta(h, \theta, \phi)}{d\phi^2} = 0. \quad (2.33)$$

A solução deste sistema resulta no valor de $h_{crit}(\theta)$,

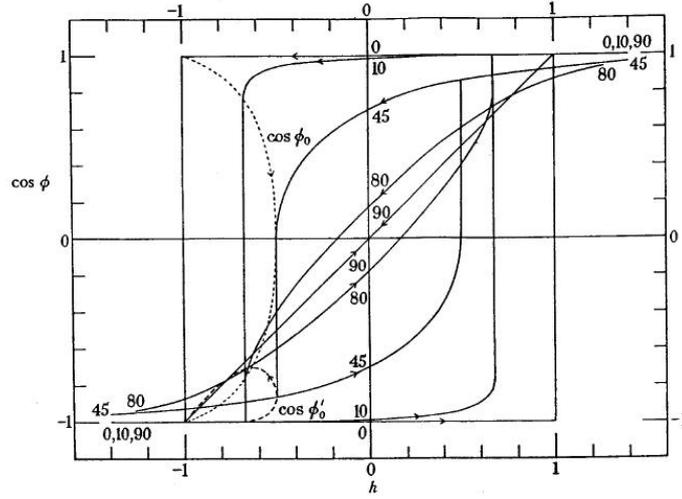


Figura 2.9: Curvas de histerese para partículas esferoidais prolato com diferentes orientações de eixo principal, θ . Retirada da referência [21].

$$h_{crit}(\theta) = (\cos^{\frac{2}{3}} \theta + \sin^{\frac{2}{3}} \theta)^{-\frac{3}{2}} \quad (2.34)$$

É interessante notar que o campo de anisotropia, h_a , pode ser determinado diretamente da expressão 2.34, simplesmente fazendo $\theta = 0$. O resultado é

$$h_a = 1. \quad (2.35)$$

Na verdade, este é o valor para o campo de anisotropia adimensional. Sabemos que, para obtermos de volta o campo H , é necessário multiplicar h por $(N_b - N_a)I_0$. Portanto, o valor de H_a preservando sua dimensão correta de campo magnético é $H_a = (N_b - N_a)I_0$.

O cálculo da magnetização de um arranjo de elipsóides orientados ao acaso, na presença de um campo h , pode ser feita por integração numérica, através da expressão 2.36. A integração de 0 a $\pi/2$ é escolhida devido à simetria uniaxial do campo de desmagnetização da partícula. Além disso, a orientação ao acaso das partículas é representada na integral pela função distribuição $f(\theta) = \text{sen}\theta$. Ou seja, existem $\text{sen}\theta d\theta$ partículas com orientação entre θ e $\theta + d\theta$ no arranjo, e a contribuição desta parcela de partículas para a magnetização total do sistema é dada pela soma da contribuição $\cos\phi \text{sen}\theta d\theta$ na integral. Digo soma, pois, numericamente, a integral da expressão 2.36 é substituída pela soma

dada na expressão 2.37. Devemos lembrar que, para um dado par (h, θ) , podemos ter 2 valores de ϕ que minimizam a energia da partícula, e aquele valor de ϕ escolhido para uso na soma é aquele consistente com a história prévia do magnetismo desta partícula.

$$\overline{\cos \phi} = \int_0^{\pi/2} \cos \phi \sin \theta d\theta \quad (2.36)$$

$$\overline{\cos \phi} = \sum_{\theta_i=0}^{\theta_i=\pi/2} \cos \phi_i \sin \theta_i \Delta \theta \quad (2.37)$$

onde $\Delta \theta = \theta_{i+1} - \theta_i$ é o passo na varredura em θ .

A figura 2.10 mostra a curva de histerese do arranjo de partículas calculado através da expressão 2.37, para diferentes valores de h . A curva inicial é a média das partes crescente e decrescente da curva de histerese em relação ao campo h . Ela corresponde à situação onde, na ausência de campo, a orientação de cada partícula do arranjo é completamente aleatória. Ainda desta curva, podemos extrair parâmetros importantes do magnetismo como a coercividade, magnetização remanente, ou susceptibilidade inicial. São eles, $h_c = 0.479$ (ou ainda $H_c = 0.479(N_b - N_a)I_0$), $I_r = 0.5I_0$ e $k_0 = \frac{2}{3} \frac{1}{N_b - N_a}$, respectivamente.

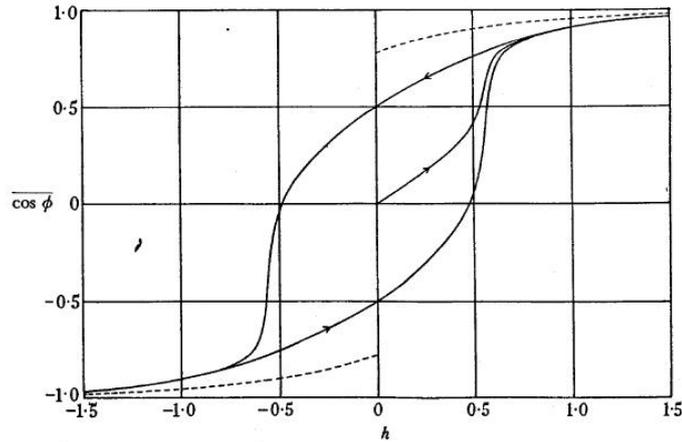


Figura 2.10: Curva de histerese para um arranjo de partículas esféricas prolato monodômios, orientadas ao acaso, e que invertem a magnetização por rotação coerente. A magnetização do arranjo é representada por $\overline{\cos \phi}$, e h é o campo reduzido adimensional. As curvas tracejadas incompletas são para esféroides oblato. Retirada da referência [21].

Esta curva de histerese (figura 2.10) é característica de um arranjo de partículas tipo Stoner-Wohlfarth não interagentes, e não é conhecido na literatura outros sistemas magnéticos que apresentam laço de histerese como esse da figura 2.10.

2.5 O modelo de Stoner-Wohlfarth com temperatura

Discutimos na seção anterior os critérios de estabilidade da magnetização de partículas magnéticas tipo Stoner-Wohlfarth não interagentes. Vimos que a inversão da magnetização se dá apenas com a supressão de um dos mínimos de energia, que ocorre quando $h > h_{crit}$. Esta inversão da magnetização é irreversível, pois se voltarmos com o campo inferior a h_{crit} , embora tenhamos novamente 2 mínimos estáveis para a magnetização, a partícula permanecerá no 2º mínimo. Porém, uma flutuação térmica pode antecipar o salto da magnetização. Discutiremos nesta seção como modelar tal situação aprimorando o modelo de Stoner-Wohlfarth para incluir temperatura.

A Lei de Arrhenius-Néel define a constante de tempo para o decaimento sobre uma barreira de energia da seguinte maneira:

$$\frac{1}{\tau} = f_0 \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) \quad (2.38)$$

onde f_0 é a chamada frequência de tentativas, assumida possuir o valor 10^9 [22, 23] e ser independente do campo aplicado.

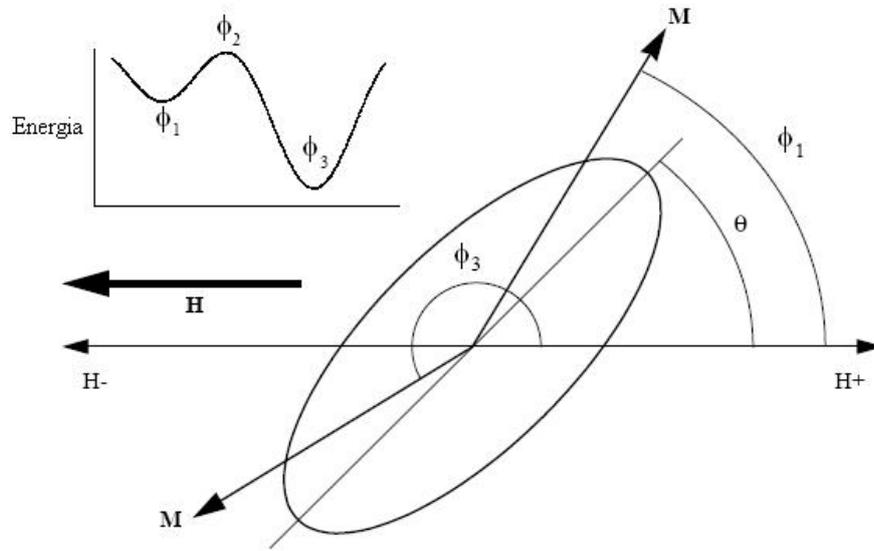


Figura 2.11: Ilustração de uma partícula SW.

A energia para uma partícula SW com uma constante de anisotropia uniaxial K (essa anisotropia pode ser um misto de anisotropias magnetocristalina, de forma, magnetoestricção, etc), e com um campo H aplicado fazendo um ângulo θ com o eixo-fácil da mesma, pode ser escrita como:

$$E = KV \sin^2(\phi - \theta) - M_S H V \cos \phi, \quad (2.39)$$

onde ϕ é o ângulo que a magnetização da partícula faz com o campo aplicado. Abaixo de um campo crítico, a energia tem 2 mínimos (já discutido anteriormente). Este campo é da forma:

$$H_K = H_A (\cos^{2/3} \theta + \sin^{2/3} \theta)^{-3/2} \quad (2.40)$$

onde $H_A = 2K/M_S$ é o campo de anisotropia da partícula.

Seja τ_1 a constante de tempo para ativação da magnetização indo de ϕ_1 para ϕ_3 . Da mesma forma, definimos τ_2 como sendo a constante de tempo para ativação da magnetização indo de ϕ_3 para ϕ_1 . Assim, $1/\tau_1$ é a fração de partículas indo de ϕ_1 para ϕ_3 em um evento termicamente ativado, e $1/\tau_2$ é a fração de partículas indo de ϕ_3 para ϕ_1 em um

2.5 O modelo de Stoner-Wohlfarth com temperatura

evento termicamente ativado. Então, a fração de partículas P no mínimo de energia em ϕ_1 é governado pela equação diferencial:

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{1}{\tau_1}P + \frac{1}{\tau_2}(1 - P) \quad (2.41)$$

A solução desta equação é da forma:

$$P(t) = \frac{R}{Q} + K \exp(-Qt) \quad (2.42)$$

onde $R = 1/\tau_2$, $Q = 1/\tau_1 + 1/\tau_2$, e $K = P(0) - R/Q$. $P(0)$ é o valor de P em $t = 0$ e R/Q o valor de P em t infinito, ou, no equilíbrio térmico.

Conhecendo estas probabilidades de encontrar uma determinada partícula no mínimo em ϕ_1 ou ϕ_3 , é possível recalculer a sua magnetização levando em conta o efeito da temperatura, e assim calcular a magnetização total para um arranjo de partículas com orientação ao acaso, em um determinado valor de H , da seguinte maneira:

$$m(H, t, V, \theta) = P(H, t, V, \theta) \cos \phi_1 + [1 - P(H, t, V, \theta)] \cos \phi_3 \quad (2.43)$$

A magnetização total para o arranjo é:

$$M_{total}(H, t, V) = M_S \int_0^{\pi/2} m(H, t, V, \theta) \sin \theta d\theta \quad (2.44)$$

A curva de histerese é calculada numericamente. Para um determinado valor de campo, primeiro calcula-se os mínimos de energia para a posição da magnetização, ϕ_1 , ϕ_2 (máximo de energia) e ϕ_3 . De posse desses valores, calculamos as barreiras de energia (ΔE_1 e ΔE_2), e posteriormente, o valor de $P(H, t, V, \theta)$. Note que, para calcular P , precisamos de $P(0)$. Conhecemos $P(0)$ na saturação ($P(0) = 1$) ou no estado termicamente desmagnetizado ($P(0) = 1/2$). O truque aqui é usar $P(0)$ para um determinado valor de H como sendo o valor de P calculado no campo anterior. Com o valor de P para uma determinada partícula com orientação ϕ , podemos calcular sua magnetização usando a equação 2.43. Fazemos isso para diferentes valores de ϕ e somamos sua contribuição para a magnetização

2.5 O modelo de Stoner-Wohlfarth com temperatura

total do arranjo, substituindo a integral da equação 2.44 por uma soma. Dessa maneira, podemos obter a curva de histerese SW para um determinado valor de temperatura.

O que fizemos foi calcular as curvas de histerese para diferentes valores de temperatura, usando parâmetros K , V , M_S todos adimensionais. Os resultados são mostrados na sequência, na figura 2.12.

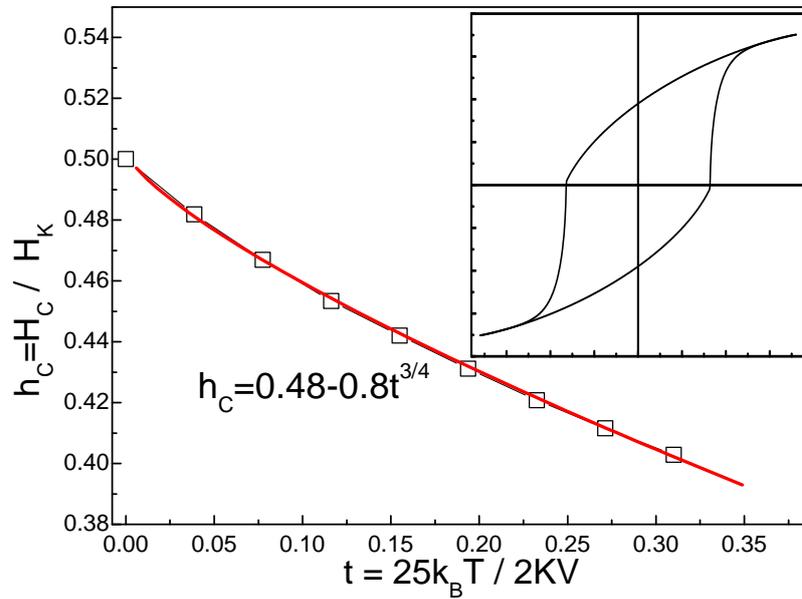


Figura 2.12: h_C em função da temperatura reduzida para um arranjo de partículas tipo Stoner-Wohlfarth não interagentes. O quadro interno mostra uma curva de histerese para $t = 0$.

Este resultado já é conhecido. Garcia-Otero [24], em 1998, publicou um trabalho mostrando resultados semelhantes a este, além de outros. Foi encontrado um comportamento tipo $T^{3/4}$ para a coercividade de um arranjo de partículas orientadas ao acaso, e $T^{1/2}$ para uma partícula com o campo aplicado na direção do eixo-fácil da mesma. Veremos mais adiante, na apresentação dos nossos resultados, que nosso sistema apresenta um comportamento tipo $T^{3/4}$ para a coercividade em função da temperatura. Medidas de gráficos de Henkel mostraram que algumas de nossas amostras apresentaram interação

dipolar entre as nanopartículas da fase ferromagnética (imersas em uma matriz paramagnética).

2.6 Interações magnéticas em arranjos de nanopartículas

2.6.1 Gráficos de Henkel

Dada a importância científica e tecnológica de sistemas de nanopartículas magnéticas, o conhecimento de propriedades tais como o comportamento da magnetização em função do campo magnético aplicado e da temperatura, torna-se imprescindível. Porém, individualmente, estas nanopartículas não respondem a estes parâmetros externos de forma independente. Interações entre nanopartículas ferromagnéticas seguem uma regra fundamental no comportamento macroscópico de tais sistemas. Destas interações, podemos destacar a interação dipolar e a interação de troca ("exchange") entre nanopartículas. Estas interações favorecem ou dificultam a inversão da magnetização das nanopartículas individuais. Desta maneira, propriedades macroscópicas como coercividade, remanência, ou susceptibilidade inicial são aumentadas, ou diminuídas, em decorrência da existência destas interações.

O estudo das interações magnéticas entre nanopartículas arranjadas em uma matriz não-magnética tem recebido bastante atenção nos últimos anos. O avanço da tecnologia de gravação magnética, por exemplo, tem demandado a necessidade da compreensão de tais interações, uma vez que estas se tornam relevantes quando se aumenta a densidade de armazenamento magnético de dados. Uma maneira bastante eficaz de se estudar interações entre nanopartículas é através de gráficos de Henkel. Estes consistem de gráficos do comportamento da desmagnetização remanente $M_d(H)$ em função da magnetização remanente $M_r(H)$.

A curva $M_r(H)$ é obtida partindo com o sistema em seu estado desmagnetizado, aplicando um campo H_1 e medindo a remanência após a remoção deste campo. Em seguida, aplica-se um campo ligeiramente maior, H_2 , desliga este campo e mede-se a remanência

2.6 Interações magnéticas em arranjos de nanopartículas

$M_r(H_2)$. Campos maiores são aplicados, até se chegar a valores de H que saturam a amostra, sempre medindo a remanência $M_r(H)$ após desligar o campo.

De maneira semelhante, podemos obter a remanência da desmagnetização, $M_d(H)$. Neste caso, deve-se saturar o sistema inicialmente com um campo positivo, aplicar um campo negativo H_1 , desligar este campo e medir a remanência $M_d(H_1)$. Então, satura-se novamente o sistema e repete-se o procedimento anterior para campos mais negativos.

Em 1958, E. P. Wohlfarth [25] estabeleceu uma relação entre as magnetizações $M_d(H)$ e $M_r(H)$ para um arranjo de partículas de domínio único, não interagentes, e que invertem a magnetização por rotação coerente. Esta relação, conhecida como relação de Wohlfarth, é dada por

$$M_d(H) = M_r(H_{max}) - 2M_r(H), \quad (2.45)$$

onde $M_r(H_{max})$ é a magnetização remanente obtida em um ciclo de histerese convencional. Normalizando pela magnetização remanente $M_r(H_{max})$, temos

$$m_d(H) = 1 - 2m_r(H), \quad (2.46)$$

onde $m_d(H) = M_d(H)/M_r(H_{max})$ e $m_r(H) = M_r(H)/M_r(H_{max})$. Gráficos de Henkel que obedecem à relação de Wohlfarth, ou seja, gráficos obtidos a partir de arranjos de nanopartículas tipo Stoner-Wohlfarth, possuem uma forma característica. Estas curvas são linhas retas, com inclinação igual a -2 , como pode ser visto na figura 2.13. Desvios dos gráficos de Henkel da linha reta descrita pela relação de Wohlfarth (equação 2.46) são interpretados como fortes indicativos de interações entre nanopartículas ou regiões magnéticas.

2.6 Interações magnéticas em arranjos de nanopartículas

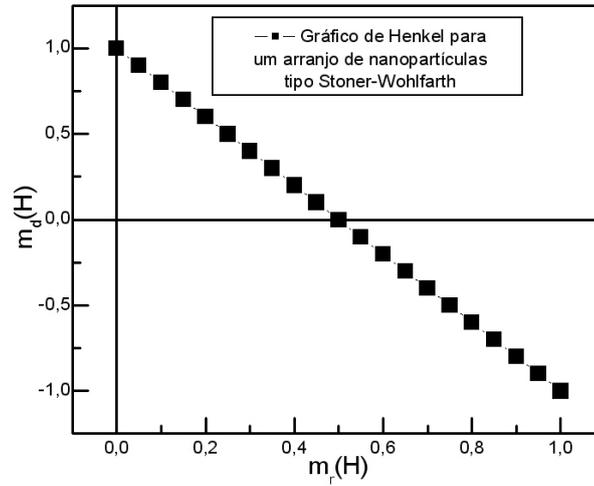


Figura 2.13: Gráfico de Henkel para um arranjo de nanopartículas tipo SW.

Como um exemplo do uso dos gráficos de Henkel para a investigação do tipo e intensidade das interações presentes entre nanopartículas em sistemas magnéticos, podemos citar a referência [26]. Neste trabalho, foi estudado o comportamento da remanência da desmagnetização dc, I_D , em função da magnetização remanente isotérmica, I_R , para amostras de CrO e fitas ferromagnéticas moles de $FeSi$. As quantidades estudadas foram, ambas, definidas de forma semelhante às quantidades M_d e M_r , definidas nesta seção. Na figura 2.14, é mostrado o comportamento de I_D versus I_R para uma amostra de $FeSi$, onde é observado um desvio da linha reta que representa o comportamento para um arranjo de partículas tipo Stoner-Wohlfarth não interagentes. Bissel e colaboradores propuseram, baseados em um modelo de P. Gaunt [27], que a não-linearidade dos gráficos de Henkel era decorrente da presença de campos locais devido a interações entre domínios vizinhos no material. Estas interações entre domínios eram dependentes do estado magnético, e portanto, explicava as diferenças entre o comportamento magnético durante a magnetização e desmagnetização observados nos gráficos de Henkel.

2.6 Interações magnéticas em arranjos de nanopartículas

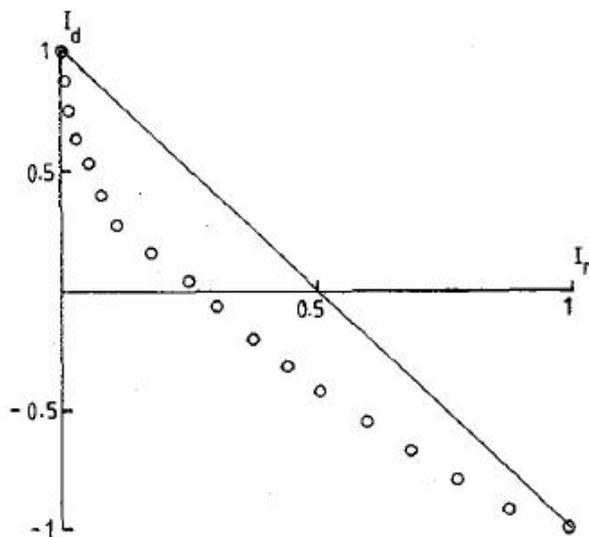


Figura 2.14: Gráfico de Henkel para uma fita de FeSi. Retirado da referência [26].

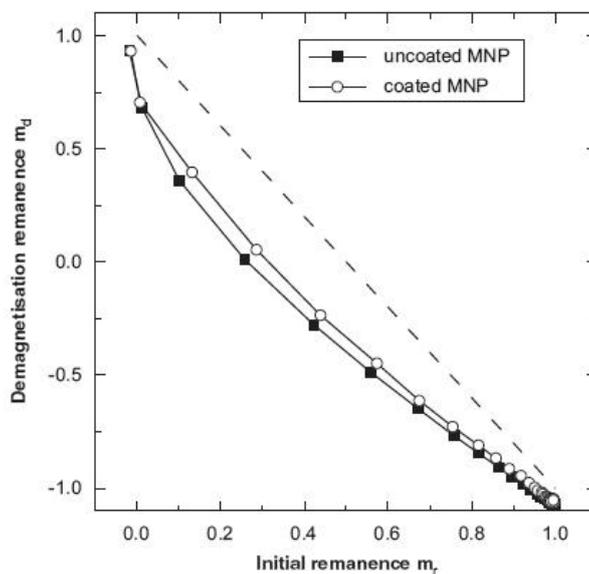


Figura 2.15: Gráficos de Henkel para arranjos de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro, recobertas e não-recobertas. Retirado da referência [28].

A figura 2.15 é outro exemplo de uso de gráficos de Henkel para análise de interação entre nanopartículas. Esta, retirada da referência [28], contém resultados experimentais com a análise de curvas de gráficos de Henkel, merecendo destaque por ser um trabalho

atual. Isso mostra que este tipo de análise permanece útil para a medição do tipo e quantidade de interação entre nanopartículas magnéticas tipo SW.

Porém, há um detalhe a respeito da interpretação dos gráficos de Henkel, no que diz respeito ao tipo de anisotropia que as nanopartículas apresentam. Garcia-Otero e colaboradores [29] calcularam, baseados em simulações de Monte-Carlo, gráficos de Henkel para sistemas não-interagentes e interagentes de partículas que mostram diferentes tipos de anisotropia. Como resultado, observaram que os gráficos de Henkel mostram diferenças de comportamento em arranjos de nanopartículas com anisotropia uniaxial e cúbica.

2.6.2 Gráficos de δM e interações magnéticas

Em geral, gráficos de Henkel são importantes para dar informação acerca da existência, ou não, de interações entre partículas magnéticas em arranjos. Porém, informações mais detalhadas sobre o tipo e intensidade das interações são mais aparentes quando se usa gráficos de δM . Estes gráficos são definidos como a medida do excesso de magnetização $\delta M(H) = M_d(H) - (M_r(H_{max}) - 2M_r(H))$ em função do campo H . Notemos que o termo $M_r(H_{max}) - 2M_r(H)$ da equação anterior é o valor de $M_d(H)$ na ausência de interação (relação de Wohlfarth). Portanto, desvios da relação de Wohlfarth podem ser notados em curvas de $\delta M(H)$ quando $\delta M \neq 0$. É sabido que valores positivos de $\delta M(H)$ são interpretados como indicativo da presença dominante de interação de exchange entre partículas, enquanto que valores negativos de $\delta M(H)$ indicam interação dipolar dominante [30–32].

Na figura 2.16, retirada de [33], temos um exemplo de curvas de $\delta M(H)$ para arranjos de nanopartículas de ferrita de níquel tratadas termicamente. Nesta, observamos que a interação dominante entre as partículas é de origem dipolar, como esperado no caso de partículas mono-domínio. Uma análise mais profunda foi feita comparando a intensidade dos picos de δM para diferentes amostras. Nesta análise, o aumento da intensidade do pico de δM em função do aumento da temperatura de tratamento foi atribuído ao aumento do tamanho médio de grão, e, conseqüentemente, ao aumento do momento magnético líquido por partícula. Foi observado posteriormente uma diminuição da intensidade do

2.6 Interações magnéticas em arranjos de nanopartículas

pico de δM para temperaturas de tratamento ainda maiores. Isto se deve ao aumento da interação de exchange efetiva entre partículas causado pela tendência de aglomeração das mesmas com o tratamento.

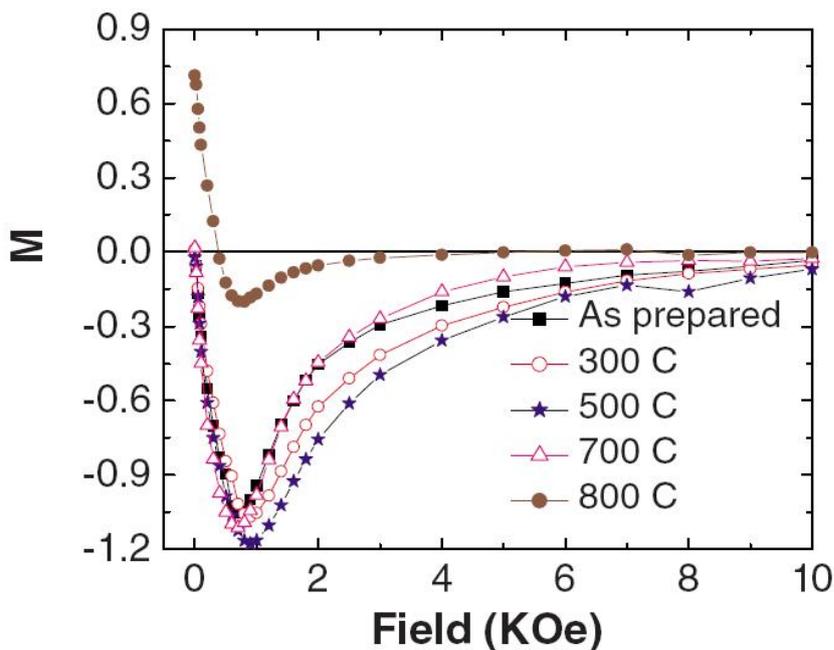


Figura 2.16: Gráficos de δM para um arranjo de nanopartículas de ferrita de níquel com diferentes tratamentos térmicos. Retirado da referência [33].

Com estes exemplos, podemos notar a eficácia do método para se estudar interação entre nanopartículas em arranjos. Este método [29, 30, 34–36] já é utilizado há bastante tempo e conquistou o respaldo da comunidade científica. Porém, é importante comentar que este método apenas nos dá um indicativo efetivo do tipo e intensidade da interação dominante entre nanopartículas resultante de diversos tipos de interações microscópicas. Portanto, o uso do método é mais eficaz quando comparamos curvas de δM de amostras quando apenas um parâmetro é variado como, por exemplo, o tamanho médio de partículas, espessura de um filme fino, composição ou presença de fases secundárias.

2.6.3 Curvas de retorno de primeira ordem

A análise dos mecanismos de inversão da magnetização em um sistema magnético, em geral, pode ser feita em termos das quantidades independentes, magnetização reversível, M_{REV} , e magnetização irreversível, M_{IRR} . A magnetização reversível está associada, em geral, com a rotação de momentos ou deslocamento das paredes de domínio em um poço de potencial único, enquanto que a componente irreversível está associada com a dissipação de energia através do movimento ou o chaveamento dos domínios em partículas monodomínio. As curvas de retorno de primeira ordem, do inglês *First Order Recoil Curves*, ou *FORC's*, permitem a construção de gráficos de M_{REV} em função de M_{IRR} , para diferentes campos internos, H_i . Estas curvas de retorno podem ser obtidas de maneira semelhante àquela usada para obter $M_r(H)$ e $M_d(H)$ (vide seção 2.6.1), como ilustrado na figura 2.17. A partir destas curvas de retorno, é possível desenhar curvas de M_{REV} versus M_{IRR} para diferentes campos internos H_i .

O procedimento para obter M_{REV} versus M_{IRR} consiste em escolher valores de campo interno H_i e interpolar valores de M_{REV} em um campo particular, como mostrado na figura 2.17. O valor de M_{REV} em um campo interno particular irá depender da curva de retorno escolhida, e portanto, de M_{IRR} . Portanto, curvas de M_{REV} versus M_{IRR} são construídas quando a curva de retorno é variada. Escolhendo diferentes valores de campo interno, e usando a relação $M_{REV} = M - M_{IRR}$, uma série de curvas pode ser calculada e plotada como na figura 2.17.

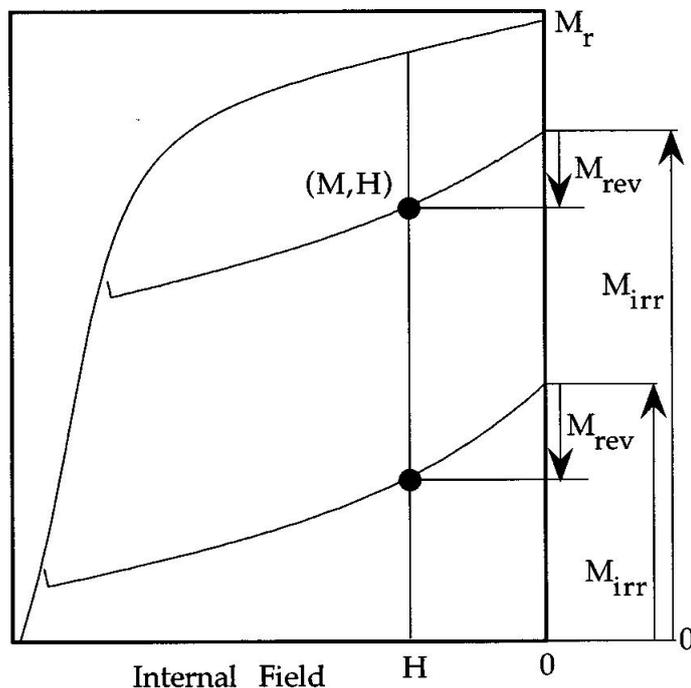


Figura 2.17: Método para extração das quantidades M_{REV} e M_{IRR} . Retirado da referência [37].

A variação de M_{REV} como função de M_{IRR} , sob condições de campo constante, foi calculada para um arranjo de partículas de domínio único uniaxiais com distribuição de volume e orientação de eixos-fáceis que revertem a magnetização por rotação coerente [37]. Foi mostrado que, para um dado campo interno, M_{REV} é uma função linear de M_{IRR} com uma inclinação negativa que é maior quanto maior for a magnitude do campo. Portanto, a inclinação é zero para $H = 0$, tornando-se maior negativamente quando a magnitude do campo interno aumenta [23, 38].

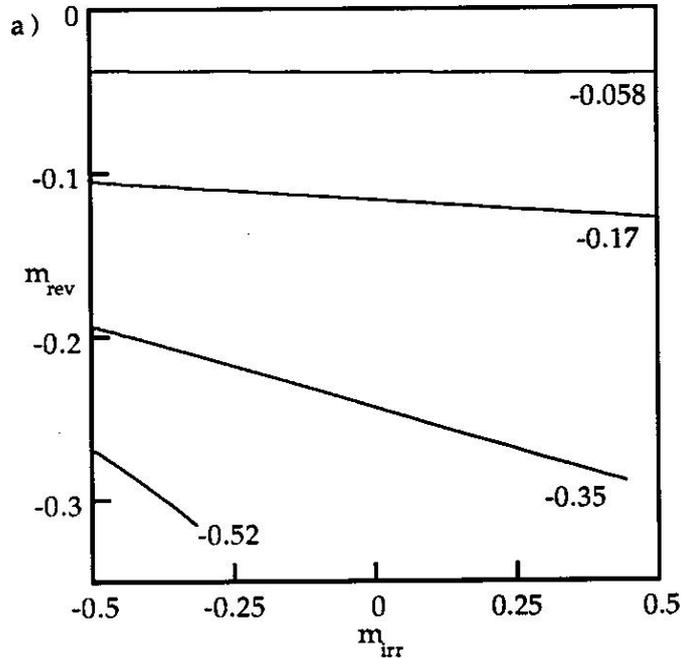


Figura 2.18: Comportamento de M_{REV} versus M_{IRR} em diferentes campos internos, para um arranjo de partículas tipo SW. Retirado da referência [37].

2.7 Exchange-Bias

Em geral, sistemas magnéticos que apresentam o efeito de exchange-bias (EB) são aqueles compostos de 2 fases, uma ferromagnética (FM), e a outra antiferromagnética (AFM). É necessário que haja contato físico entre as superfícies dessas fases para que o acoplamento seja efetivo. O sistema pode ser bi-camadas FM-AFM, nanopartículas com núcleo FM e casca AFM (normalmente um óxido de algum elemento do núcleo), ou como no nosso caso, nanocompósitos constituídos de duas fases, uma FM e a outra AFM, misturadas e agregadas. Além disso, há uma classe de sistemas que apresentam exchange-bias constituída de nanopartículas de materiais AFM, ou ferrimagnéticos, com alto grau de desordem de superfície. Essa gama de materiais que apresentam o efeito de exchange-bias dificulta a sua compreensão em um sentido mais geral. Desde sua descoberta, em 1956, por Meiklejohn e Bean [8], não se conseguiu até o presente momento explicar o fenômeno de exchange-bias quantitativamente de uma maneira mais geral. Esta tese não tem esse

propósito. Deixamos apenas mais um conjunto de dados que poderá contribuir para o desenvolvimento dessas teorias. Apesar disso, discutimos a origem do efeito nas nossas amostras quando da apresentação dos resultados experimentais.

Muito avanço tem sido dado na explicação do fenômeno de EB em bi-camadas FM-AFM. A figura 2.19 ilustra qualitativamente como ocorre o processo de deslocamento do ciclo de histerese em um sistema ideal de bi-camadas FM-AFM. Para que a medida de histerese apresente exchange-bias, não basta o acoplamento FM-AFM. O eixo de anisotropia unidirecional deve ser determinado na medida antes da ocorrência do acoplamento. Isto vai ocorrer se a bi-camada for preparada já acoplada, ou então o acoplamento deve ser induzido aquecendo-se a amostra para uma temperatura maior que T_N da fase AFM, aplicando um campo de saturação da fase FM, e apenas depois diminuindo a temperatura para um valor menor que T_N . O processo de coleta do ciclo de histerese deslocado é ilustrado na figura 2.19 de forma auto-explicativa.

Na referencia [11], Nogués discute intuitivamente (e baseado em observações experimentais) que os efeitos de deslocamento do ciclo de histerese e o aumento da coercividade são dependentes da intensidade da anisotropia AFM. Se esta anisotropia é alta, o deslocamento do ciclo é favorecido, caso contrário, o aumento da coercividade é mais evidente. Experimentalmente (como no nosso caso), os dois efeitos podem ser observados simultaneamente, quando o sistema investigado apresenta defeitos estruturais ou distribuição de tamanhos de cristalito, ambos gerando variações locais de anisotropia AFM.

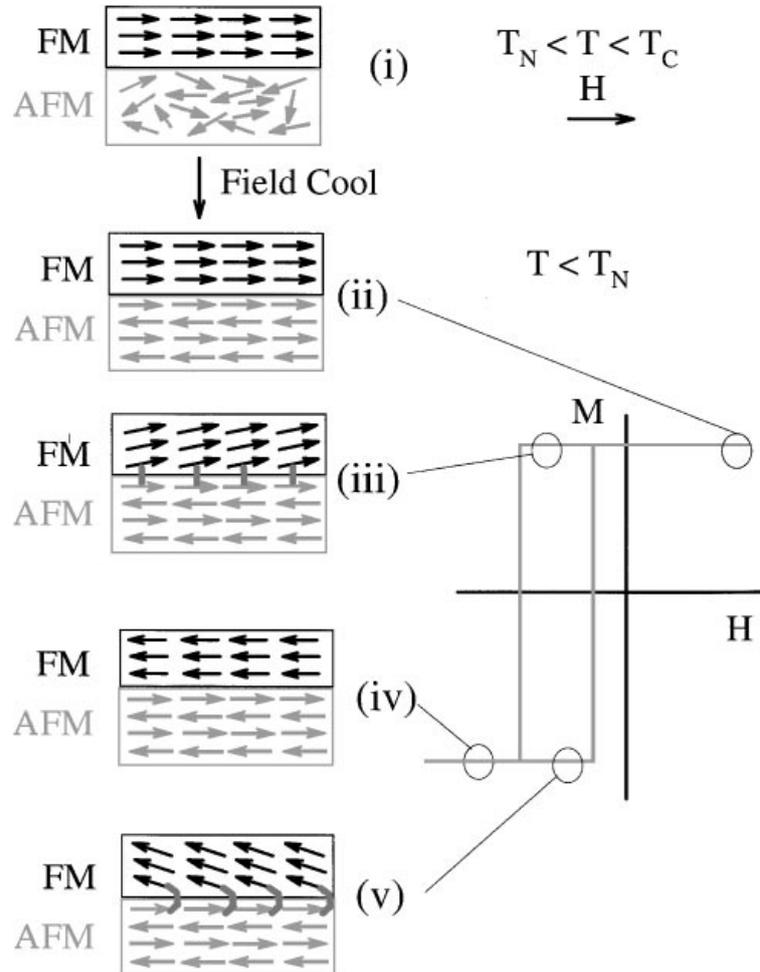


Figura 2.19: Configuração de spins em uma bi-camada FM-AFM idealizada, mostrando a inversão da magnetização da camada FM e o respectivo ciclo de histerese obtido. Retirado da referência [9].

Na literatura podem ser encontrados vários trabalhos de revisão que reúnem os principais modelos para explicar os efeitos da anisotropia unidirecional desde seu descobrimento até a atualidade [9, 10, 39–41]. Vamos comentar aqui alguns desses modelos. Mauri e colaboradores [42] propuseram um modelo baseado na possibilidade da formação de paredes de domínio plano e paralelo à interface FM-AFM. Além disso, foi proposto que o mecanismo de inversão da magnetização da fase FM é a rotação coerente dos momentos. Como resultado, o campo de exchange-bias assume valores próximos dos experimentais, mas não fica clara a existência destas configurações de spins na fase AFM [9, 40]. Malozemoff [41]

propôs um modelo que rejeita a idéia do ordenamento perfeito e propõe a existência de um campo aleatório na interface FM-AFM. O campo aleatório pode ser originado por defeitos e impurezas, gerando o que chamamos de spins descompensados na superfície do AFM. Isto gera a ocorrência de sítios localizados de anisotropia unidirecional e divide o material AFM em domínios isolados. Diferente do modelo Mauri, as paredes de domínio originadas baseadas neste modelo são perpendiculares à interface FM-AFM. Neste modelo, a presença do campo aleatório diminui em até duas ordens de grandeza o campo de exchange bias em relação ao modelo idealizado [9, 40]. Mais recentemente, de Almeida e Rezende [43] apresentaram um modelo microscópico que mostra o papel importante desempenhado pelas rugosidades na interface e por seu conseqüente campo aleatório nas propriedades metaestáveis e nas irreversibilidades que aparecem no comportamento magnético de bicamadas AFM/FM. Esse modelo descreve o comportamento magnético de um sistema de spins do tipo Ising que formam duas camadas (uma FM e outra AFM) acopladas por interação de troca entre primeiros vizinhos. A rugosidade na interface é modelada por meio de átomos do material antiferromagnético alocados aleatoriamente dentro da camada ferromagnética e se faz um tratamento termodinâmico do problema. As curvas de magnetização versus campo magnético e versus temperatura, geradas por este modelo, mostram qualitativamente os principais efeitos presentes em sistemas heterogêneos FM-AFM onde se observa exchange-bias.

2.8 Os sistemas FeCo e MnO

Ligas magnéticas de FeCo com composições de 25 – 60% de Co têm sido amplamente investigadas devido a sua alta magnetização de saturação e baixa coercividade apresentadas [44–47]. Em 1992, Kuhrt e Schultz [44] investigaram as propriedades magnéticas e estruturais da liga $Fe_{1-x}Co_x$, produzida por mecano-síntese, como função da quantidade x de cobalto. Um dos resultados obtidos foi a curva M_S versus quantidade x de Co [at.%] (figura 2.8), que mostra uma forte dependência da magnetização de saturação com a composição. Esta curva possui um máximo em 35% de Co, e concorda com resultados obtidos pela mesma técnica em [47]. Para $x > 35\%$, a magnetização de saturação diminui

gradualmente com x até alcançar o valor M_S do Co puro. Além disso, observa-se um valor de M_S menor em relação ao da liga $Fe_{1-x}Co_x$ fundida. Este comportamento foi atribuído a possíveis impurezas adquiridas na fabricação ou ainda a traços do material que não reagiu. Essa diferença em M_S pode também estar relacionada aos átomos de superfície dos grãos, que contribuem em oposição ao efeito coletivo de orientação dos momentos com o campo aplicado.

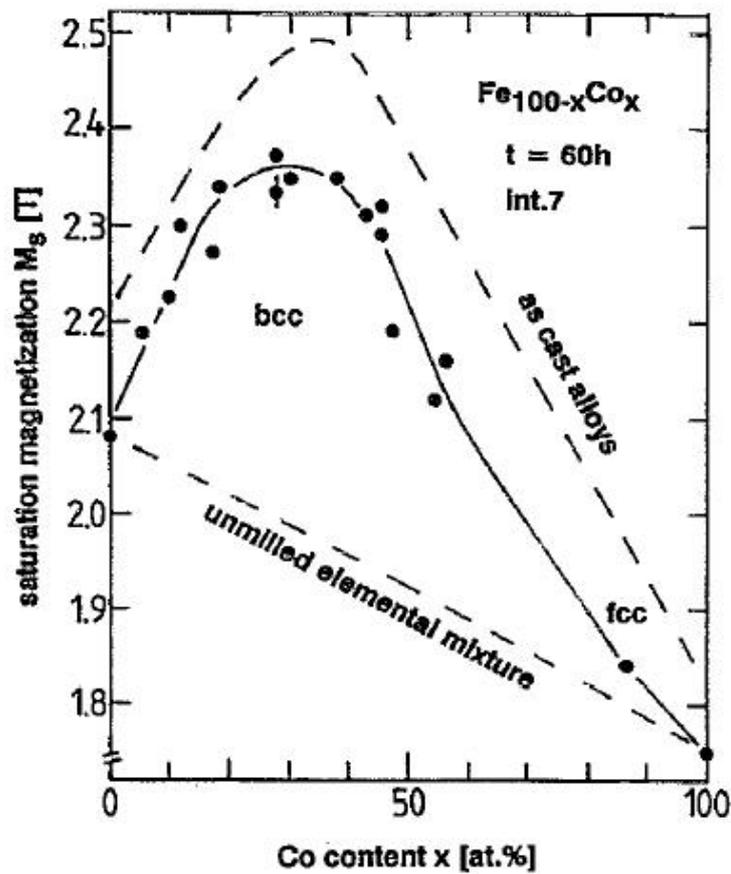


Figura 2.20: Magnetização de saturação versus quantidade x de cobalto para pós nanocristalinos de $Fe_{1-x}Co_x$. Figura retirada da referência [44].

Kuhrt e Schultz [44] também investigaram o comportamento da coercividade H_C em função da quantidade x de Co, como pode ser observado na figura 2.21. A curva H_C versus $\%x$ de Co mostra um máximo em $x = 40\%$. Os valores de coercividade observados estão na faixa de $50Oe$, bem abaixo dos valores observados no sistema nanocompósito

$(Fe_{1-x}Co_x)_y(MnO)_{1-y}$ (mesmo aquele sem presença da fase MnO), como veremos mais adiante. No nosso caso, as partículas têm dimensão de 10nm aproximadamente, e em comparação com os valores observados no artigo do Kuhrt e Schultz ($D \approx 30nm$), notamos o efeito do aumento de H_C com a diminuição do tamanho de partícula, que é conhecido na literatura [6].

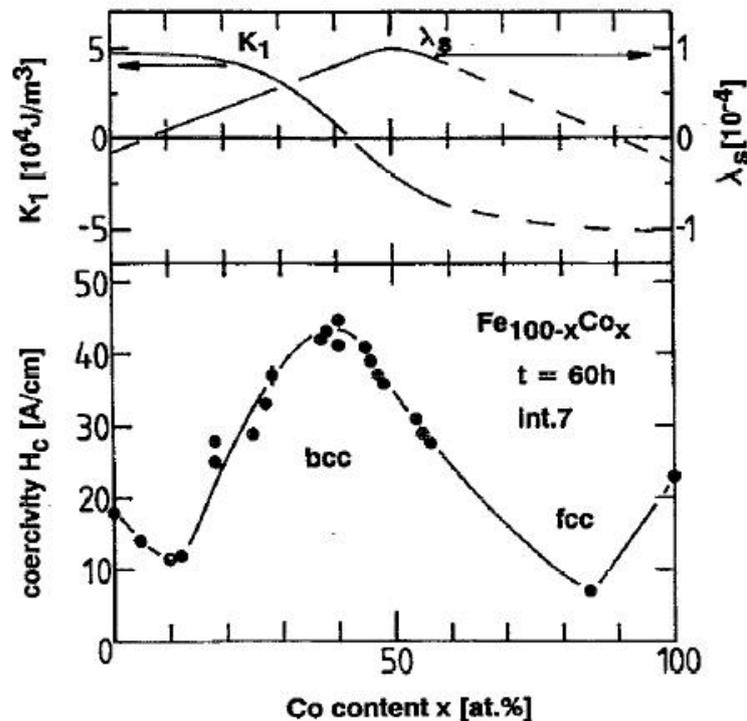


Figura 2.21: Coercividade de pós de $Fe_{1-x}Co_x$ em função da quantidade x de cobalto. É mostrado também o comportamento das constantes K_1 de anisotropia e de magnetostricção λ_S em função de x . Vide referências [44, 48].

O sistema FeCo também foi estudado por medidas de calorimetria. Medidas de DSC (do inglês *Differential Scanning Calorimetry*) da liga $Fe_{60}Co_{40}$ exibiram um pico exotérmico largo em temperaturas entre $350 - 600^\circ C$ atribuído a crescimento de cristalito e alívio de tensões. Este crescimento de tamanho de cristalito com o tratamento térmico também foi observado na liga FeCo em outros trabalhos [49, 50].

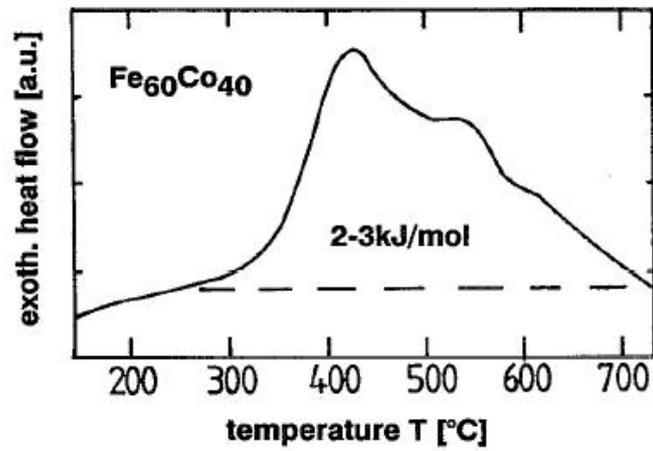


Figura 2.22: Curva DSC da liga $Fe_{60}Co_{40}$ com taxa de aquecimento de $40^{\circ}C/min$. Retirado da referência [44].

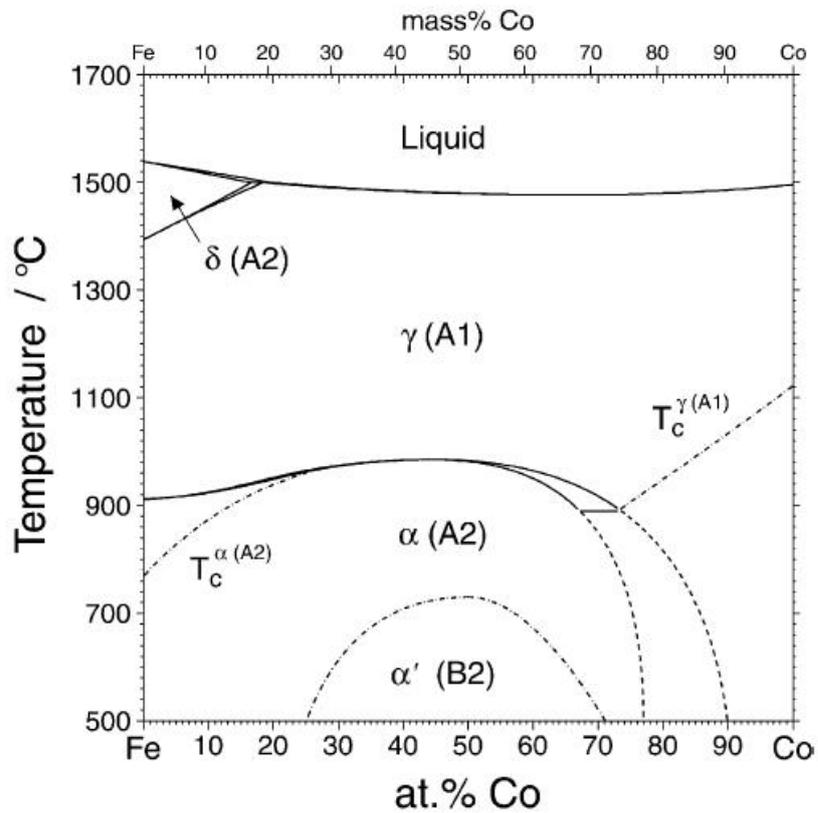


Figura 2.23: Diagrama de fase da liga binária $Fe_{1-x}Co_x$. Figura retirada da referência [51].

As propriedades estruturais da liga binária $Fe_{1-x}Co_x$ são resumidas na figura 2.23 [51]. Informações como a temperatura de fusão da liga ($1500^\circ C$) podem ser extraídas a partir desde diagrama de fases. Além disso, podemos observar que, para quantidades intermediárias de Co, a liga $Fe_{1-x}Co_x$ forma uma solução sólida com estrutura FCC (fase γ), em temperaturas superiores a $900^\circ C$. Abaixo deste valor de temperatura, as fases predominantes são a fase α (estrutura BCC desordenada) e a fase α_1 (estrutura do $CsCl$).

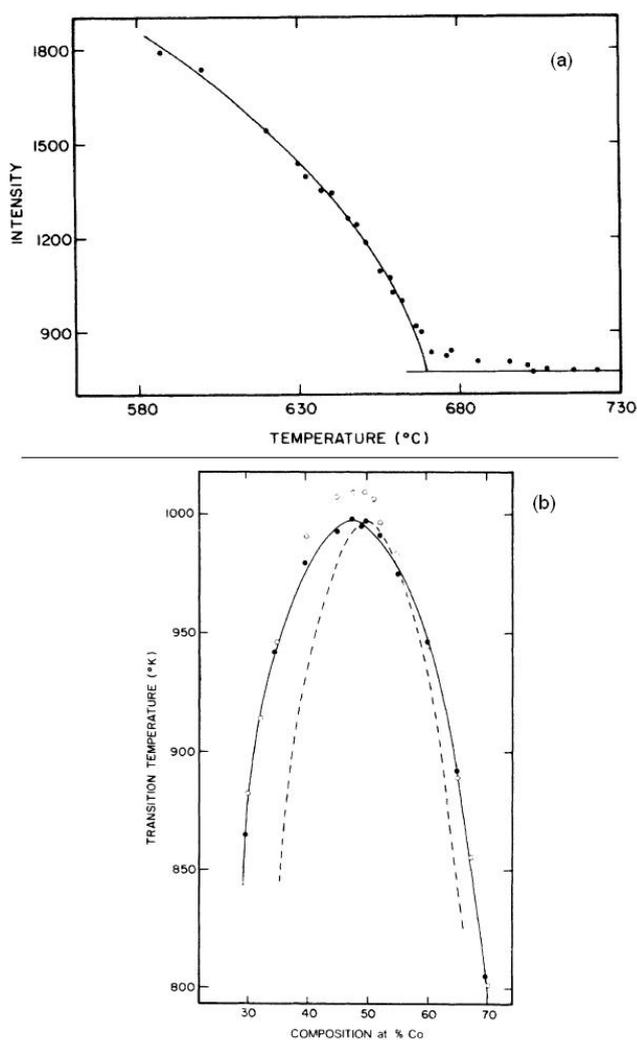


Figura 2.24: (a) magnetização em função da temperatura para o sistema $Fe_{65.4}Co_{34.6}$, e (b) dependência com a composição x da temperatura de transição ordem-desordem da liga $Fe_{100-x}Co_x$. Retirado da referência [52].

As informações mais importantes para este trabalho são obtidas quando mantemos x fixo em 60% de Co, e observamos a transição da fase α_1 para a fase α , que ocorre em $T = 650^\circ C$. Este diagrama de fases confirma medidas de diagrama de fase magnética realizadas neste sistema. Abaixo, na figura 2.23, observamos que a temperatura de transição de fase magnética do sistema $Fe_{1-x}Co_x$ depende da composição x da liga, e está no intervalo $850 - 1000K$.

O elemento manganês pode apresentar vários estados de oxidação, dentre eles o MnO , Mn_2O_3 e Mn_3O_4 . O composto MnO é o mais comum de ocorrer, e como será mostrado mais adiante, esta é a única fase óxida presente no compósito $FeCo + MnO$ estudado nesta tese, e produzido pelo processo de mecano-síntese. O composto MnO possui temperatura de Néel $T_N = 117.7K$ [3, 53]. A figura 2.25 mostra uma medida da capacidade calorífica molar do MnO , com atenção no pico agudo centrado em $T = 117.7K$, a temperatura de Néel da amostra.

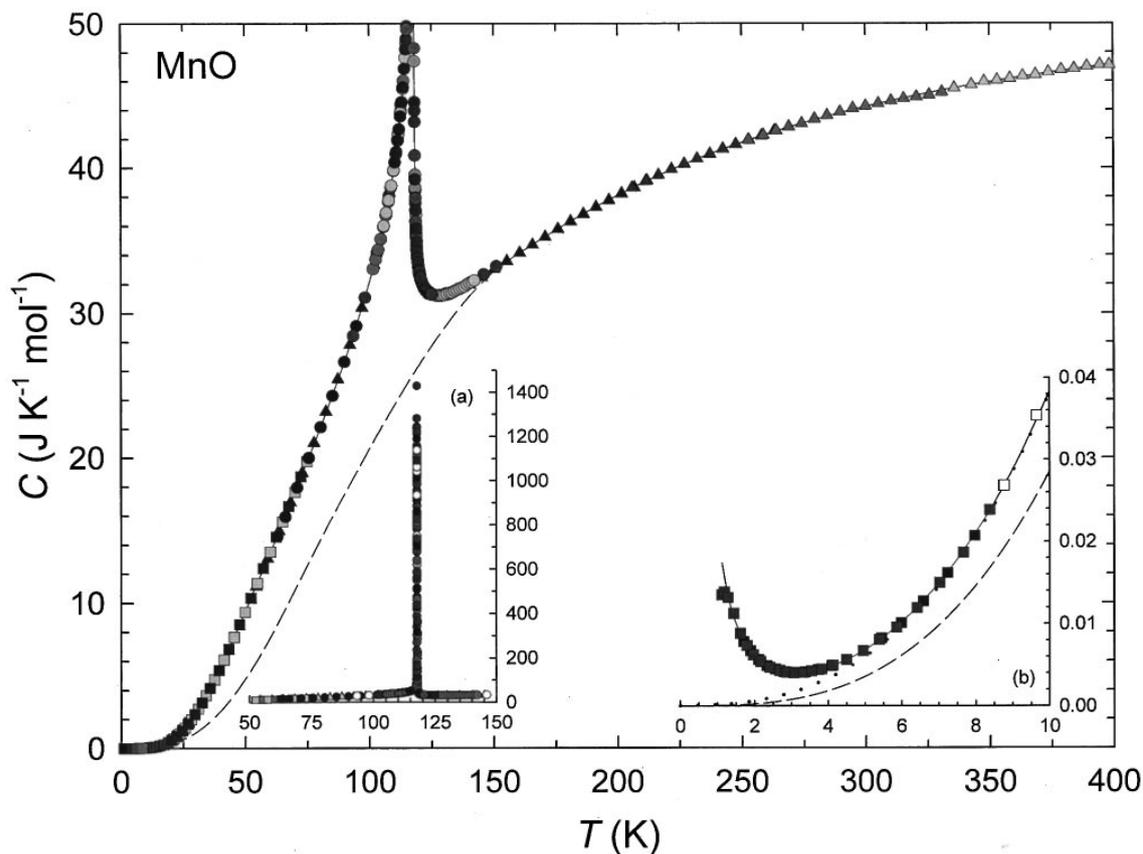


Figura 2.25: Capacidade calorífica molar do MnO . O quadro interno mostra a capacidade calorífica na região de baixas temperaturas, e escala expandida. Obtido da referência [3].

Outra propriedade interessante apresentada por este sistema é a susceptibilidade magnética em função da temperatura, observada em policristais da fase MnO . A forma desta curva se mostra como aquela discutida na seção 2.2 para um antiferromagneto policristalino, com $\chi_P = \frac{1}{3}\chi_{\parallel} + \frac{2}{3}\chi_{\perp}$. Na figura 2.26 é mostrado um exemplo experimental desta situação. Pós de MnO com tamanho médio de cristalito menores que 100 nm foram estudados por medidas de susceptibilidade, tendo sido observado um comportamento típico de um policristal AFM, como discutido na seção 2.2.

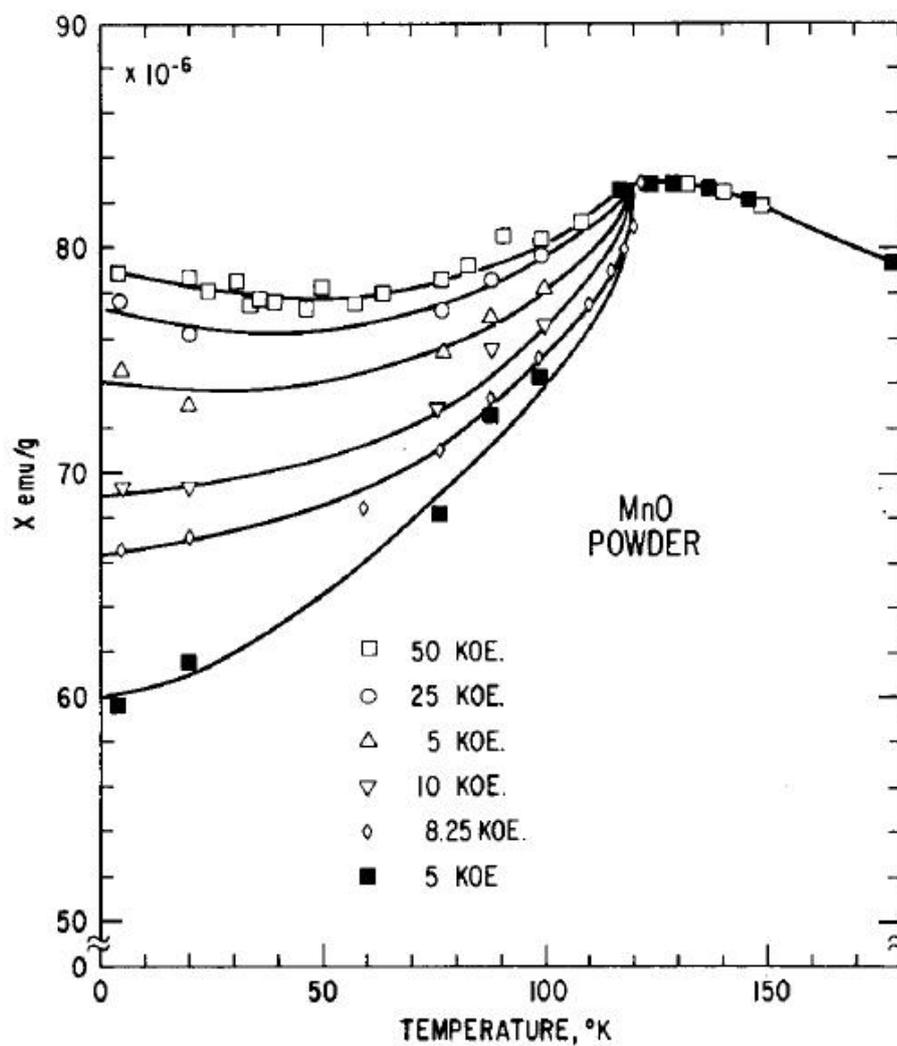


Figura 2.26: Susceptibilidade magnética de um pó de MnO (< 100 nm). Retirado da referência [4].

Capítulo 3

Técnicas Experimentais

Este capítulo é destinado a apresentar detalhes dos principais experimentos realizados neste trabalho. Serão descritos aqui os detalhes das técnicas de preparação e caracterização estrutural do nanocompósito $FeCo + MnO$, bem como os detalhes das técnicas de caracterização magnética. Destacaremos aqui a implementação da técnica de magnetometria por extração, desenvolvida por nós no Laboratório de Magnetometria por SQUID do DF-UFPE, e que permitiu a realização das curvas de histerese em baixas temperaturas (até 5 K) e em campos de até 2 T presentes neste trabalho.

Na seção 3.1, apresentaremos a técnica de mecano-síntese, usada para a confecção dos compósitos de $FeCo + MnO$ em diferentes composições. Será dada ênfase à explanação dos detalhes da técnica, aos parâmetros de moagem e a importância deles na preparação das amostras. Na seção 3.2, será descrita de forma sucinta a técnica de difração de raios x usada para a caracterização das amostras. Neste tipo de caracterização, pode-se obter a estrutura das fases, presença de impurezas, e tamanho médio de cristalito de cada fase presente. Na seção 3.3, descreveremos a técnica de Magnetometria por Amostra Vibrante, que foi utilizada para a caracterização magnética na região de temperatura 300–700 K. Com essa técnica, foram obtidas curvas de histerese na região em temperatura 300–700 K, bem como medidas de magnetização reversível e irreversível necessárias para identificar interações presentes entre as nanopartículas. Na seção 3.4, descreveremos a técnica de Magnetometria por SQUID usada para as medidas de magnetização em função

da temperatura (5 K - 300 K), no regime de baixos campos magnéticos (até 5 mT). Por fim, descreveremos em detalhes a técnica de Magnetometria por Extração, implementada por nós, e que permitiu estender as medidas de magnetização em nossos laboratórios para campos magnéticos de até 8 T.

3.1 A técnica de mecano-síntese

A mecano-síntese é uma técnica de processamento no estado sólido envolvendo fratura-e-solda dos materiais precursores num processo repetitivo até a formação das fases finais, em um moinho de alta energia. Esta técnica tem sido um importante recurso para a indústria de materiais magnéticos, metalurgia do pó e produção de materiais para a pesquisa básica. Ela produz nanoestruturas devido à atuação de forças de cisalhamento que resultam na redução do tamanho da partícula e formação das fases desejadas. Isto torna o método bastante eficiente por causa de sua simplicidade e aplicabilidade em várias classes de materiais como, por exemplo, compostos intermetálicos, ligas amorfas, quasicristais, nanocompósitos e amorfos "bulk".

A técnica de mecano-síntese surgiu na década de 1970 quando da busca por uma maneira de combinar em uma liga à base de níquel a resistência a altas temperaturas com a resistência a corrosão e a oxidação [54]. O interesse pela técnica de mecano-síntese cresceu significativamente durante a década de 1980 quando a mesma foi usada para a síntese de materiais em estados de não-equilíbrio. Desde então, a moagem mecânica de alta energia tem sido utilizada com sucesso na produção de diversos tipos de soluções sólidas (algumas delas não obtidas por técnicas convencionais), de materiais desordenados e amorfos, e também na indução de reações químicas, levando à microestrutura ou reação desejada para cada caso específico.

3.1.1 Tipos de moinho

Dentre os aparelhos de moagem mecânica que usam bolas, geralmente de aço, os tipos mais comumente usados são os descritos a seguir [55, 56]:

Moinho Vertical (ou Atritor): O moinho de atrito mecânico, mais conhecido como Atritor, é um moinho de bolas, de alta energia, composto por um container estacionário de forma cilíndrica posicionado verticalmente, e um meio de agitação. Como mostrado na figura 3.1(a), o meio agitador consiste de um eixo central que tem acoplado barras de aço (braços) que giram e proporcionam o movimento das bolas e pós dos constituintes, necessários para o processo de moagem.

Moinho Convencional Horizontal: O moinho convencional horizontal consiste de um container cilíndrico posicionado horizontalmente sobre rodas giratórias responsáveis pelo movimento do container.

Moinho Planetário: O moinho planetário é normalmente utilizado em laboratórios de pesquisa onde a quantidade de pós processados é bem pequena. Além disso, o tempo de moagem de um moinho planetário pode ser relativamente curto, tipicamente da ordem de 24 – 48h. Este foi o tipo de moinho utilizado em nosso trabalho para a produção do nanocompósito $FeCo + MnO$ estudado nesta tese. O equipamento consiste de containers cilíndricos montados sobre um disco horizontal como mostrado na figura 3.1(b) e (c). A montagem normalmente consiste de mais de um container embora cada um deles funcione de maneira similar. Os containers giram em torno do seu próprio eixo e em torno de um eixo central sendo este último movimento proporcionado pelo disco horizontal. Seu movimento se assemelha ao dos planetas, daí o nome moinho planetário. Individualmente, cada container funciona de maneira semelhante ao observado no moinho horizontal, mas no caso do moinho planetário, os choques entre as bolas e pós nos containers são bem mais intensos, acarretando num processo mais rápido e eficiente.

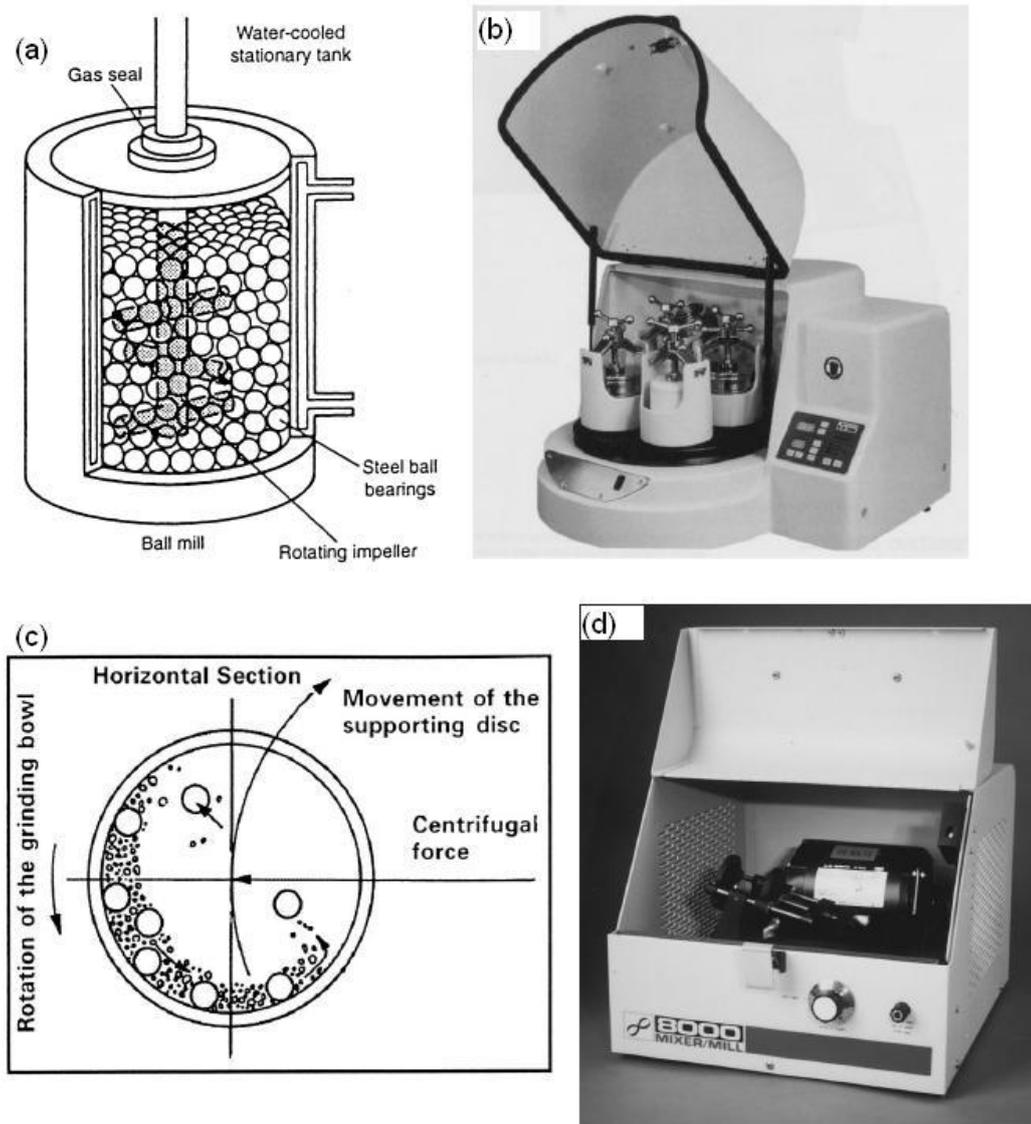


Figura 3.1: Principais tipos de moinho. (a) esquema de um moinho atritor, (b) um moinho planetário, semelhante ao utilizado nesta tese, (c) visão superior do container de um moinho planetário, ilustrando o movimento tanto do container quanto das bolas em seu interior, e (d) um moinho vibratório.

Moinho Vibratório (ou *Shaker Mill*): Este equipamento consiste de um container fixo em um suporte onde são colocados as bolas e os pós a serem moídos. O container é então submetido a um movimento oscilatório, periódico, ao longo das direções espaciais. A frequência e amplitude de vibração típicas são 20 Hz e 1 cm, respectivamente. A

velocidade das bolas no interior do container é alta. Conseqüentemente, os impactos das bolas sobre os pós são mais eficientes. O processo de moagem é mais rápido quando se utiliza este tipo de moinho. Em contraste, existe uma maior facilidade de contaminação do material por conta das altas energias desprendidas durante os impactos bola-pó-bola, e bola-pó-container.

3.1.2 Parâmetros de moagem

A mecano-síntese é uma técnica de processamento bastante complexa. A produção de materiais envolve um número elevado de variáveis a serem ajustadas, as quais dependem das fases e/ou tamanho final das partículas desejadas. Veremos nesta seção algumas das variáveis mais relevantes no processamento de materiais por esta técnica [55, 56].

Tipos de moinho: Como visto anteriormente, existem diferentes tipos de moinho, diferindo em sua capacidade de moagem, velocidade de operação e habilidade para controlar a temperatura de moagem. Dependendo do material a ser processado, quantidade e necessidade de controle de temperatura, escolhemos o moinho que atenda as exigências de fabricação.

Meio de moagem: A contaminação ocasionada pelo desprendimento de material do container e bolas durante a moagem é um fator importante e deve ser levado em conta quando se processa materiais por esta técnica. A quantidade da contaminação depende, entre outros fatores, do quão energético é o equipamento de moagem utilizado, das propriedades mecânicas dos pós a serem moídos e da afinidade química do material a algum dos elementos constituintes do meio de moagem (container e bolas). Em alguns casos, a contaminação é minimizada quando usamos moinhos menos energéticos. Um cuidado comum é a construção do container e bolas com materiais mais inertes, como alguns tipos de aço endurecido, ágata ou alumina. Outro procedimento utilizado é o recobrimento das paredes do container e das bolas com o mesmo material de um dos precursores, conseguindo assim que o material incorporado durante os choques constitua ainda uma fase

desejada.

Velocidade de moagem: É fácil deduzir que, quanto mais rápido o container gira, ou vibra, mais energia é distribuída ao material durante os choques em seu interior e mais rápido é o seu processamento. Existem limitações para a velocidade máxima de moagem em um moinho de alta energia. Normalmente são devidas ao equipamento em si, ao tipo de material a ser processado e às fases finais desejadas. Existe também um valor crítico de velocidade acima do qual as bolas ficam acumuladas nas paredes do container não mais proporcionando os choques necessários a formação das ligas. O limite imposto pelo material está associado à quantidade de energia desprendida durante um choque bola-pó-bola, ou bola-pó-parede, que pode induzir a formação de uma fase indesejada no processo, além da possibilidade de contaminação, como mencionado anteriormente.

Razão (bola/massa): A razão (bola/massa) é definida como a razão entre a massa das bolas e a massa do material, inseridos no moinho. Este é também um parâmetro importante a ser estabelecido no processo de moagem. Quanto maior for este parâmetro, maior será a energia desprendida durante os choques entre bolas e pós, e conseqüentemente, menor será o tempo de processamento. É conhecido que, com a condição de moagem fraca (baixa velocidade de moagem e baixa razão bola/massa), a formação de fases de equilíbrio ou relativamente estáveis é favorecida, enquanto que a condição de moagem forte (alta velocidade de moagem e/ou alta razão bola/massa), favorece a formação de fases metaestáveis. É imprescindível também estar atento à possibilidade de formação de fases indesejáveis por conta da alta razão bola/massa.

Atmosfera de moagem: A atmosfera de moagem está estritamente relacionada com a possibilidade de contaminação do material processado com elementos da atmosfera. A preocupação principal é com a possibilidade de oxidação do material quando o seu processamento é realizado a atmosfera normal. Normalmente, utiliza-se gás inerte para evitar contaminação pela atmosfera. Por outro lado, em alguns casos é desejável que o material reaja com o oxigênio da atmosfera, produzindo óxidos durante a mecano-síntese do

material. Nanocompósitos de Fe_xCo_{1-x} e MnO foram produzidos [49, 57, 58] propositalmente usando atmosfera normal para a moagem. Lá, foram misturados pós de Fe, Co e Mn, e moídos em atmosfera normal durante 120h. Como resultado, o oxigênio do ambiente favoreceu a formação da liga MnO. Outros exemplos de uso proposital de uma atmosfera específica de moagem são: uso de atmosfera de nitrogênio ou amônia para produzir nitretos [59, 60] e atmosfera de hidrogênio para produzir hidretos [61].

Tempo de moagem: Dentre os parâmetros citados até o momento, o tempo de moagem é o mais importante. O tempo requerido para o processamento é dependente do tipo de moinho utilizado, da velocidade de moagem, a razão bola/massa, entre outros. Caso o tempo de moagem não seja controlado corretamente, pode ocorrer, por exemplo, a não formação das fases desejadas (tempo de moagem insuficiente) ou a contaminação dos pós para o caso de moagens prolongadas.

É importante destacar a complexidade relacionada aos parâmetros de moagem a serem controlados e a interdependência dentre eles. O ajuste de um parâmetro pode alterar a otimização de um outro. Em muitos casos, o ajuste dos parâmetros é feito a partir de medidas diretas no equipamento ou a partir da modelagem do processo de mecano-síntese para o moinho a ser utilizado. É possível simular o processo e estimar se as fases serão formadas ou não (mediante os parâmetros utilizados na simulação).

Na maioria das experiências é difícil estimar as condições para obter uma determinada fase e pode ser útil a modelagem do processo de mecano-síntese. Os parâmetros mencionados anteriormente desempenham um papel importante neste tipo de investigação. Este tipo de estudo é feito a partir de medidas diretas no equipamento ou escrevendo as equações de movimento das bolas para um sistema [62, 63]. Assim, é possível correlacionar os parâmetros da moagem de alta energia com a formação de fases [63].

3.2 Difração de raios x

O estudo da cristalografia de materiais é baseado no fenômeno da difração resultante da interação de raios-x com a matéria. Em razão do comprimento de onda do raio-x ser da

ordem dos espaçamentos atômicos nos cristais, isto torna este fenômeno útil para o estudo das propriedades cristalográficas de materiais. Uma descrição mais detalhada da teoria da produção de raios-x e da Lei de Bragg para difração de raios-x por planos cristalográficos pode ser melhor vista nas referências [64, 65].

Nesta seção discutiremos alguns tipos de análise de difratogramas de raios-x. Iremos discutir a análise microestrutural, baseada na equação de Scherrer, que associa alargamento de pico de difração com tamanho médio dos cristalitos. Discutiremos também os gráficos de Williamson-Hall que consideram microdeformações como outro mecanismo de alargamento dos picos. Sabe-se que as propriedades magnéticas de sistemas de nanopartículas são fortemente dependentes dos parâmetros microestruturais. Portanto, com essas análises, é possível extrair informações sobre tamanho médio de cristalito e microdeformações, sendo de grande ajuda para a interpretação dos resultados observados em nosso nanocompósito.

3.2.1 Equação de Scherrer e gráfico de Williamson-Hall

Um cristal perfeito se caracteriza por manter seu ordenamento cristalográfico em todas as direções e se estendendo por todo o material. Nesta situação, os picos de difração referentes aos diferentes conjuntos de planos cristalográficos são picos muito estreitos cuja largura de linha é limitada pela resolução do equipamento. O alargamento dos picos de difração em um cristal real ou em um policristal, pode estar associado a fatores como: efeitos instrumentais (feixe incidente não-monocromático, resolução do detector, ótica não-ideal e efeito de temperatura), tamanho finito de cristalito e microdeformações. Em geral, policristais com tamanhos médios de cristalito inferiores a 200 nm podem apresentar alargamento não desprezível de picos de difração. O tamanho de um cristalito é uma medida do tamanho de um aglomerado que difrata coerentemente. Scherrer [66], em 1918, primeiro observou que materiais com tamanhos de cristalitos pequenos poderiam dar origem a alargamento de picos de difração. Ele derivou uma equação que relaciona o tamanho de cristalito com a largura a meia altura do pico da seguinte maneira:

$$D = \frac{k\lambda}{B\cos\theta}, \quad (3.1)$$

onde D é o tamanho médio dos cristalitos, k é o coeficiente de forma do ponto da rede recíproca (normalmente, usa-se k fixo em um valor entre 0.85 e 1.0), λ é o comprimento de onda da radiação incidente e B é a largura a meia altura do pico com centro localizado na posição 2θ . Esta expressão pode ser derivada da Lei de Bragg como segue: Primeiro, multiplica-se a equação de Bragg por n , um inteiro qualquer, de forma que $nd = D$:

$$\lambda = 2d \sin \theta \rightarrow n\lambda = 2nd \sin \theta = 2D \sin \theta, \quad (3.2)$$

e derivando ambos os lados da equação em relação a D , e a θ , temos:

$$0 = -2\delta D \sin \theta + 2D \cos \theta \delta \theta, \quad (3.3)$$

ou ainda:

$$D = \frac{\delta D \sin \theta}{\cos \theta \delta \theta}. \quad (3.4)$$

O menor incremento para D é o espaçamento interplanar d , portanto podemos escrever $\delta D = d$, e da Lei de Bragg, $d \sin \theta = \lambda/2$. Assim, a equação 3.4 se torna:

$$D = \frac{\lambda}{2\delta \theta \cos \theta} = \frac{\lambda}{B \cos \theta} \quad (3.5)$$

Esta expressão é essencialmente a equação de Scherrer, a menos da ausência do fator multiplicativo k , que existe para descontar a contribuição do equipamento de medida para o alargamento do pico. O fator B é a largura a meia altura do pico de difração, medido em radianos que, em geral, é determinado ajustando o pico a uma função que pode ser Gaussiana, Lorentziana, pseudo-Voigt, ou uma combinação destas.

A equação de Scherrer, portanto, fornece informação acerca da policristalinidade do material investigado, permitindo uma análise quantitativa do tamanho médio de cristalito de cada fase presente. Em situações como, por exemplo, em materiais consistindo de mais

de uma fase, é possível que picos de difração de fases diferentes estejam sobrepostos. Isso dificulta a obtenção precisa dos parâmetros necessários para o uso da equação de Scherrer e conseqüentemente da obtenção de D . Quando isso ocorre é necessário o uso de técnicas mais sofisticadas para a análise de padrões de raios-x como, por exemplo, o refinamento de Rietveld. Além disso, a equação de Scherrer apenas nos informa D , não nos oferecendo informações sobre a quantidade de cada fase presente no material ou sobre o grau de deformações, ou microdeformações, também presentes. Novamente, se recorre ao método do refinamento de Rietveld, ou também, no caso da análise de micro-deformações, é possível o uso de um método conhecido como gráfico de Williamson-Hall.

Antes de falar da técnica que calcula micro-deformações, precisamos definir aqui o que verdadeiramente são estes defeitos. Tensão, do inglês, *stress*, pode ser definida como a deformação de um objeto dividido por seu comprimento ideal, $\Delta d/d$. Em geral, cristais podem estar submetidos a tensão uniforme, ou tensão não-uniforme. A primeira faz a célula unitária crescer, ou diminuir, de maneira uniforme, variando o parâmetro de rede e causando o deslocamento dos picos de difração daquela fase. Por outro lado, a tensão não-uniforme está associada à presença de vacâncias, desordem por sítio, deformação plástica, ou pobre cristalinidade do material. Ou seja, átomos deslocados de sua posição ideal na rede, de maneira não-uniforme. Isto gera alargamento dos picos de difração. Williamson e Hall desenvolveram um método de quantificar este valor médio de micro-deformação (do inglês *microstrain*), $\varepsilon = |\Delta d/d|^2$.

O método de Williamson-Hall [67–70] consiste em construir um gráfico, como aquele da figura 3.2, de $B \cos \theta / \lambda$ em função de $\sin \theta$, para os diferentes picos de difração de uma mesma fase, baseado na equação abaixo:

$$\frac{B \cos \theta}{\lambda} = \frac{k}{D} + \frac{4\varepsilon}{\lambda} \sin \theta. \quad (3.6)$$

Os parâmetros B , θ , k , D e λ são os mesmos definidos para a equação de Scherrer. ε é a micro-deformação presente no material e também responsável pelo alargamento dos picos de difração.

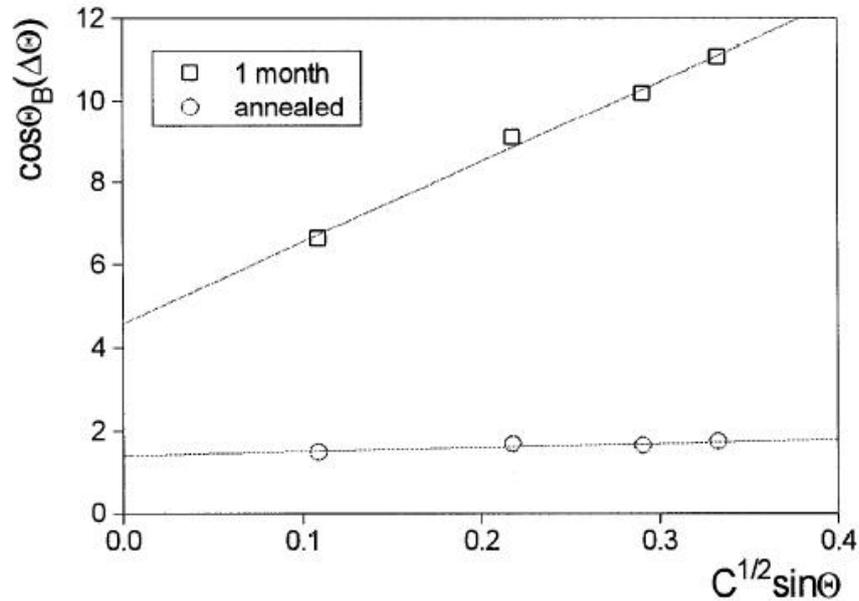


Figura 3.2: Exemplo de gráfico de Williamson-Hall. Adaptado da referência [67]

A análise dos gráficos de Williamson-Hall é quantitativa, através do ajuste linear para obtenção dos parâmetros D e ε .

Enfim, a partir de análises de difratogramas de raios-x usando a equação de Scherrer e o gráfico de Williamson-Hall, é possível obter informações importantes acerca da microestrutura do material investigado. Devido à simplicidade dos métodos há incertezas embutidas nos resultados, principalmente aqueles devidos a micro-deformações. Porém, para uma análise qualitativa, comparando-se micro-deformações de amostras diferentes, ou ainda para investigação da evolução das micro-deformações com o tempo de moagem realizada nesta tese, os resultados são satisfatórios. A equação de Scherrer, embora simples, é bastante utilizada na literatura para determinação de D em diversos tipos de materiais. Usamos este método, portanto, para determinar D das fases presentes nas amostras estudadas nesta tese.

3.2.2 Análise quantitativa - Refinamento Rietveld

Materiais policristalinos constituem o estado físico da maioria dos materiais orgânicos ou inorgânicos. Os efeitos da difração por esses materiais correspondem à superposição dos efeitos de difração de cada um dos microcristais que constituem o material. Por essa razão não é possível obter experimentalmente as intensidades difratadas por cada uma das famílias de planos cristalográficos paralelos caracterizadas pelos índices de Miller (hkl). A metodologia usada na análise estrutural destes materiais é denominada método do pó, ou método de Debye-Scherrer, em homenagem a Debye e Scherrer que deram contribuições fundamentais para o desenvolvimento do método. Este método é de grande importância para a identificação de materiais e, no caso de estruturas relativamente simples, permite a determinação de sua estrutura. O refinamento dessas estruturas pode ser feito utilizando-se o método de Rietveld.

Nos últimos anos o método de Rietveld tem se tornado uma ferramenta poderosa na análise quantitativa e estrutural de fases [71–73]. Ainda, o método de Rietveld vem sendo utilizado na análise de tamanho de cristalito e de micro-deformação. O trabalho que deu origem à técnica de refinamento Rietveld foi publicado em 1969 [74], quando o mesmo refinou a estrutura de um óxido de urânio a partir de dados de difração de nêutrons. O método utilizado levou o seu nome e rapidamente ganhou novos adeptos devido à facilidade com que os dados são utilizados, principalmente no caso de superposição de picos. Anos mais tarde, Young e Wiles [75] usaram diferentes funções (função de Lorentz, Voigt, Pearson, pseudo-Voigt, entre outras) para a adaptação do método no uso em dados de difração de raios-x, como era esperado pelo próprio Rietveld. Trabalhos posteriores foram publicados descrevendo o método aplicado principalmente na análise do tamanho médio de cristalitos em diversos tipos de materiais. Apenas em 1988, Madsen e Hill [76] apresentaram um resultado satisfatório para análise de tamanho médio de cristalitos com o uso de duas funções para o ajuste das larguras a meia altura dos picos de difração, adaptados a materiais específicos. A análise quantitativa de diferentes fases em um difratograma via refinamento Rietveld só se tornou possível após o trabalho de Howard e Hill [77], de 1987, e de Bish e Howard [78] de 1988.

O método de Rietveld trabalha com parâmetros estruturais e instrumentais. Parâmetros estruturais são aqueles que compõem a estrutura cristalina como: coordenadas (x, y, z) atômicas na célula unitária, vibração térmica, densidade ocupacional das posições atômicas, dimensões (a, b, c) da célula unitária e ângulos (α, β, γ) entre os vetores. Parâmetros instrumentais são parâmetros do perfil das reflexões (larguras das reflexões, assimetrias e formas), parâmetros globais que englobam o comprimento de onda (α_1, α_2) e o zero da escala 2θ , parâmetros da intensidade (fator de escala responsável pelo ajuste da intensidade de todas as reflexões do padrão de difração calculado com o observado) e parâmetro de correção da orientação preferencial dos cristalitos da amostra. Esses parâmetros permitem calcular, através do algoritmo do método dos mínimos quadrados, um padrão de difração modelo adequado à fase que se pretende estudar. Isso é feito variando os parâmetros de forma que a soma das diferenças entre a intensidade observada e a calculada, isso tudo ao quadrado, atinja um valor mínimo. Este método precisa previamente dos dados da estrutura cristalina para toda a fase envolvida na mistura. Maiores detalhes sobre o método de refinamento Rietveld, bem como as expressões que calculam os padrões de raios-x teóricos a partir dos parâmetros estruturais e instrumentais descritos aqui, podem ser encontrados nas referências [64, 79].

Existem diversos programas de refinamento (GSAS, DBWS, MAUD, etc) de difratogramas de raios-x, baseados no método de Rietveld. Nesta tese, todos os difratogramas foram refinados usando o programa MAUD que pode ser obtido na rede gratuitamente através do endereço eletrônico <http://www.ing.unitn.it/~maud/>. É importante obedecer uma sequência na hora do refinamento. Em geral, ajusta-se primeiro os parâmetros instrumentais, como o deslocamento da amostra com relação ao plano do cristal, *background* e orientação preferencial. Esses fatores estão relacionados diretamente com o posicionamento da amostra no equipamento, a função perfil que está sendo utilizada no refinamento, e as condições de preparação da amostras. Só depois são ajustados os parâmetros estruturais das fases contidas na amostra, tais como: posições atômicas, parâmetros de rede, parâmetros térmicos (isotrópico e anisotrópico), fator de ocupação do átomo no seu respectivo sítio e alguns parâmetros da função perfil usada. Especificamente, o programa MAUD refina estes parâmetros e já calcula os parâmetros que desejamos, que são os

tamanho médios de cristalitos das fases presentes, as micro-deformações e as proporções de cada fase. Outros programas apenas informam os parâmetros refinados, que são usados para o cálculo posterior dos parâmetros microestruturais desejados.

3.3 Magnetometria por amostra vibrante

A técnica de magnetometria por amostra vibrante (VSM) se baseia na lei da indução de Faraday para coletar informação sobre o momento magnético de um material. A técnica vem sendo utilizada como uma ferramenta essencial para a investigação magnética de pós nanocristalinos, sistemas macroscópicos em geral, antiferromagnetos, ímãs permanentes, vidros de spin, variando parâmetros como campo magnético aplicado, temperatura e tempo de resposta da magnetização após a mudança de um parâmetro. Esta técnica pode ser adaptada para uso tanto em eletroímãs quanto em magnetos supercondutores. Sua sensibilidade, que pode chegar à casa dos $10^{-5}emu$, depende de diversos fatores. A qualidade do amplificador e filtro do sistema lock-in, a rigidez da haste para evitar deslocamento vertical da amostra, e a centralização da amostra numa região de homogeneidade do campo são alguns desses fatores. A versatilidade desta técnica permite estudar o magnetismo de sistemas em uma ampla região em temperatura, utilizando-se de fornos ou criostatos. Além disso, um magnetômetro de amostra vibrante pode facilmente ser transformado em um susceptômetro AC através da adição de uma bobina geradora de campo alternado. A técnica de VSM foi desenvolvida por S. Foner [80] e seu princípio de funcionamento será descrito a seguir.

Considere uma espira com centro no eixo z , de raio R , e a presença de um momento de dipolo $\vec{m} = m\hat{z}$ na origem do eixo de coordenadas. É possível calcular o campo, devido a este momento de dipolo em um ponto na superfície da espira. Na sequência, calculamos o fluxo magnético que atravessa a área da espira. A figura A.1, no apêndice, mostra como a espira e o momento de dipolo estão dispostos espacialmente, lembrando apenas que, neste caso, o momento de dipolo está em $z = 0$. Podemos aproveitar a solução do problema do apêndice A apenas fazendo $z_m = 0$ na equação A.10. O resultado é:

3.3 Magnetometria por amostra vibrante

$$\Phi_A = \frac{\mu_0 m}{2} \frac{R^2}{[R^2 + z^2]^{3/2}} \quad (3.7)$$

Para gerarmos uma *fem* induzida nos terminais da espira, precisamos fazer com que o fluxo Φ_A varie no tempo. O VSM tem esse nome, porque faz a amostra vibrar em torno de sua posição de equilíbrio, em frequências da ordem de 40-80 Hz. Isso faz variar o fluxo nas bobinas e gerar uma *fem*, que é proporcional à magnetização da amostra. Sendo assim,

$$z(t) = A \sin(\omega t) \quad (3.8)$$

$$fem = \alpha A m \omega \cos \omega t, \quad (3.9)$$

onde α é uma constante relativa à geometria da espira (bobinas de detecção). Temos então uma força eletromotriz induzida nos terminais das bobinas de captação que é proporcional à magnetização da amostra, à frequência e amplitude de vibração, e à geometria das bobinas. Ou seja, a tensão gerada nos terminais das bobinas é uma medida da magnetização da amostra.

Para gerar o movimento do momento magnético (amostra), o VSM é constituído por uma haste que é presa a um transdutor (cabeçote) responsável por gerar o movimento. A amostra fica na outra extremidade da haste localizada no centro das bobinas de detecção. O diagrama em blocos na figura 3.3 ilustra com maiores detalhes o posicionamento da amostra bem como as conexões de todos os equipamentos necessários para o funcionamento do VSM.

3.3 Magnetometria por amostra vibrante

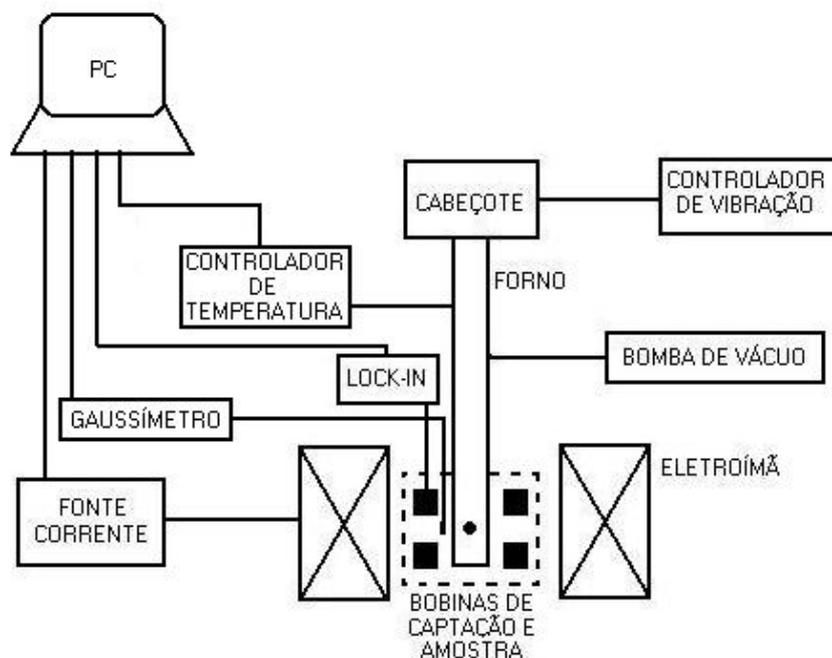


Figura 3.3: Diagrama em blocos de uma montagem experimental para medidas de magnetização.

Para quem se interessar em construir um magnetômetro de amostra vibrante, recomenda-se consultar, por exemplo, as referências [81, 82].

Parte das medidas magnéticas contidas nesta tese foram realizadas em um magnetômetro de amostra vibrante (Parallel Field Vibrating Sample Magnetometer - EG&G) modelo PAR 150A, usando um eletroímã (até 2 T) e um forno modelo PAR 151H (até 1000 K), pertencente ao Grupo de Magnetismo do Departamento de Física dos Materiais e Mecânica do Instituto de Física, São Paulo. As amostras estudadas via VSM consistiram de pastilhas em forma de disco (0.5mm espessura e 3.2mm de diâmetro, aproximadamente), prensadas a 2 toneladas por 5 minutos, a partir dos pós S40-100, S40-35, S40-65, S60-35 e S60-65, moídos após 48h (os códigos das amostras serão explicados mais adiante no capítulo de resultados).

3.4 Magnetometria por SQUID

Arranjos de nanopartículas magnéticas têm sido amplamente estudadas através de medidas de magnetização em função da temperatura. Uma aplicação conhecida deste tipo de ensaio é a determinação da temperatura de bloqueio através de medidas ZFC-FC em baixos campos magnéticos em um arranjo de nanopartículas. Neste caso específico, a assinatura da temperatura de bloqueio superparamagnética, T_B , em um arranjo de nanopartículas, é um pico exibido pela curva ZFC, e posterior início de uma irreversibilidade ZFC-FC para temperaturas menores que T_B . Além disso, é possível estudar transições de fase magnéticas através destas curvas ZFC-FC.

Entende-se por uma curva ZFC (do inglês *Zero Field Cooled*), uma curva de magnetização em função da temperatura, para um dado campo magnético aplicado após a diminuição da temperatura até o valor na qual se deseja iniciar a medida. Ou seja, o sistema encontra-se inicialmente em um valor de temperatura mais alta (normalmente uma temperatura maior que a temperatura crítica do sistema) em campo nulo. Mantém-se o campo nulo e diminui a temperatura até o valor que se deseja iniciar a medida. Aplica-se o campo H , e logo em seguida inicia-se a medida da magnetização para valores crescentes de temperatura. O procedimento FC (do inglês *Field Cooled*) é ainda mais simples. Neste caso, iniciamos novamente com o sistema em um valor de temperatura mais alta ($T > T_{CRITICA}$). Aplica-se o campo, e só assim diminui a temperatura para o valor em que se deseja iniciar a medida, e segue medindo a magnetização para valores crescentes da temperatura. Realizamos esse tipo de medida no nosso sistema nanocompósito, com o objetivo de visualizar irreversibilidade ZFC-FC quando o sistema entra na fase AFM do MnO. As medidas foram realizadas em um SQUID, no intervalo em temperatura 5-300 K, e campos de até 5m T.

O SQUID (do inglês *Superconducting Quantum Interference Device*) é um dos dispositivos modernos mais adequados para se medir pequenos valores de indução magnética. Sua sensibilidade pode chegar à casa dos $10^{-8}emu$. Esse dispositivo consiste basicamente de um anel supercondutor no qual são feitas junções Josephson. A corrente supercondutora atravessa as junções (barreira isolante) pelo efeito de tunelamento quântico. Dessa

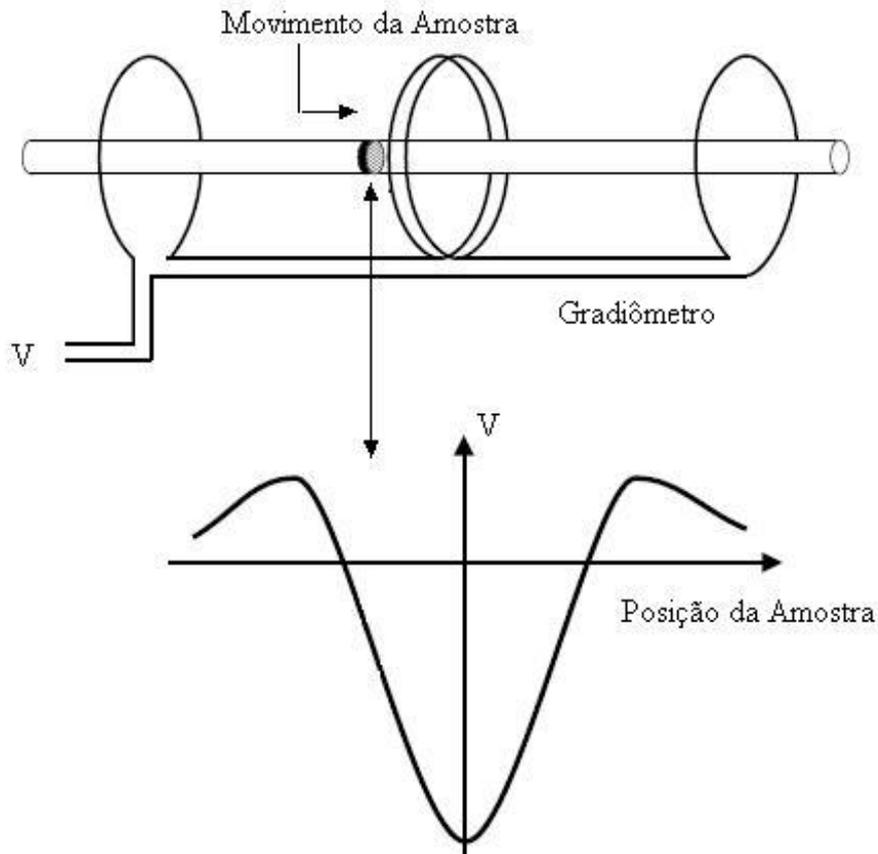


Figura 3.4: Amostra magnetizada movendo-se através das espiras do gradiômetro de um SQUID. É mostrado também a tensão induzida no gradiômetro com a passagem da amostra.

forma, a corrente supercondutora (elétrons aos pares, ou pares de Cooper) flui através desta barreira sem resistência. Este efeito é conhecido como efeito Josephson. Estes anéis adaptados com junções Josephson estão dispostos como na figura 3.4 e funcionam como um gradiômetro (medindo variação de fluxo magnético na área das espiras). Sua sensibilidade está no caráter quantizado da contagem dos flúxons. O princípio de funcionamento do SQUID é semelhante àquele de um magnetômetro de extração, que será descrito na seção 3.5. Maiores detalhes sobre o funcionamento do SQUID existente em nosso laboratório podem ser encontrados na referência [83].

3.5 Magnetometria por extração

A técnica de Magnetometria por Extração consiste na obtenção da magnetização de uma amostra quando esta atravessa a seção reta de um par de bobinas de captação com uma velocidade v constante. O movimento uniforme da amostra magnetizada atravessando as bobinas resulta na variação do fluxo magnético que atravessa a área dessas bobinas. Pela Lei da indução de Faraday ¹, sabemos que uma variação de fluxo magnético na área delimitada por um circuito fechado induz uma força eletromotriz neste circuito. Este sinal induzido nas bobinas é proporcional à magnetização da amostra permitindo a determinação do momento magnético. Na figura abaixo, são ilustradas as bobinas de captação e o movimento da amostra através das bobinas.

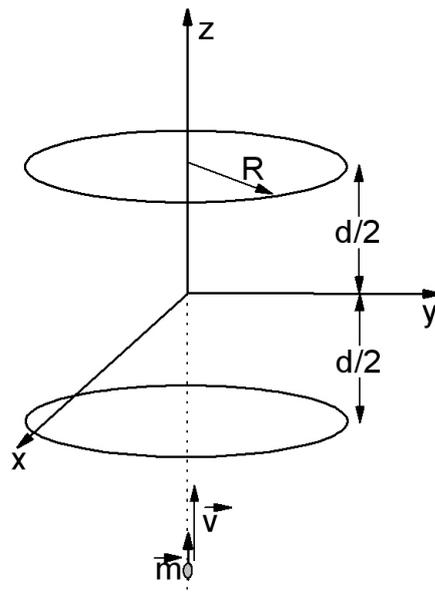


Figura 3.5: Sistema de captação da magnetização em um magnetômetro por extração. São mostradas as bobinas de captação, seu posicionamento, e a trajetória da amostra no processo de extração.

No apêndice A é detalhado o cálculo do fluxo magnético em uma espira de raio R , coaxial com o eixo z de coordenadas e com centro na posição $r = +d/2 \hat{z}$, devido a um momento de dipolo magnético \vec{m} na posição $\vec{r}_m = z_m \hat{z}$. A força eletromotriz gerada nos

¹ Lei de Faraday - A força eletromotriz induzida (fem) em um circuito fechado é determinada pela taxa de variação do fluxo magnético que atravessa o circuito.

3.5 Magnetometria por extração

terminais desta espira devido ao movimento uniforme do momento de dipolo magnético, que parte de $z_m = -z_0$ até $z_m = +z_0$ com velocidade v constante, é calculada da seguinte maneira:

$$fem = -\frac{d\Phi}{dt} = -\frac{\mu_0 m}{2} \frac{d}{dt} \left(\frac{R^2}{[R^2 + (z - z_m)^2]^{3/2}} \right), \quad (3.10)$$

onde z caracteriza a posição da espira e z_m a posição da amostra. Podemos escrever a posição da amostra em função do tempo, de forma que $z_m = z_0 + vt$. A fem induzida na amostra, quando $z = +d/2$, é então dada por

$$fem = \frac{3\mu_0 m R^2 v}{2} \frac{(-d/2 + z_0 + vt)}{[R^2 + (d/2 - z_0 - vt)^2]^{5/2}} \quad (3.11)$$

A situação física do sistema de captação de sinal do magnetômetro de extração consiste em uma bobina $B1$ (N espiras enroladas) com centro na posição $\vec{r}_{B1} = +d/2 \hat{z}$ e uma bobina $B2$ com centro na posição $\vec{r}_{B2} = -d/2 \hat{z}$. As bobinas $B1$ e $B2$ estão enroladas em série, porém, em sentido contrário. O motivo pelo qual as bobinas são enroladas em sentido contrário é que, nesta configuração, é possível minimizar a captação de sinal por conta de uma variação no campo externo aplicado à amostra. A força eletromotriz total captada pelas bobinas é dada por:

$$fem = \frac{3N\mu_0 m R^2 v}{2} \left\{ \frac{(-d/2 + z_0 + vt)}{[R^2 + (d/2 - z_0 - vt)^2]^{5/2}} - \frac{(d/2 + z_0 + vt)}{[R^2 + (-d/2 - z_0 - vt)^2]^{5/2}} \right\} \quad (3.12)$$

A partir deste momento do texto, podemos descrever como se comporta o sinal captado nas bobinas devido ao movimento de um momento de dipolo \vec{m} . Para esta análise, consideraremos os parâmetros $N = 1000$, $R = 0.6$ cm, $d = 0.5$ cm, $z_0 = -2.5$ cm e $v = 2.2$ cm/s, da equação 3.12, todos os mais próximos das condições reais do nosso experimento. Além disso, na análise do comportamento de certos parâmetros em função da forma do sinal fem , será usado $m = \mu_0 = 1$.

Para compreender o efeito da velocidade da amostra ao atravessar as bobinas de captação, no sinal coletado, são mostradas no gráfico 3.6(a) as fem' s induzidas para diversos

valores de v . Note que a amplitude do sinal aumenta com o aumento da velocidade. De fato, a fem induzida é proveniente da variação de fluxo na área da bobina de forma que quando aumentamos a velocidade da amostra aumentamos também a variação do fluxo. Da mesma forma, podemos investigar o efeito na fem proveniente da variação das dimensões das bobinas de captação (d/R), onde d é a distância entre as bobinas e R é o raio delas. A figura 3.6(b) mostra a fem induzida para diferentes valores de d , mantendo R fixo. Podemos observar que a amplitude do sinal aumenta com a diminuição de d . Este efeito é semelhante à situação de aumentar a velocidade da amostra. Ainda, observamos que o pico negativo central começa a se transformar em 2 picos quando aumentamos a distância d entre as bobinas. O sinal proveniente do par de bobinas é a soma de cada uma delas (lembrando de levar em conta que as mesmas estão enroladas em sentido contrário). O que acontece neste caso é que, quando as bobinas estão próximas, os dois picos negativos se sobrepõem. Neste caso, a amplitude do pico negativo é bem maior que aquela dos picos positivos, como pode ser visto na figura 3.6(b) quando $d = 0.3$, por exemplo. Quando a distância d é maior, os picos negativos se afastam, gerando o efeito visualizado na mesma figura para $d = 0.6$.

Este efeito da separação dos picos negativos é observado nas bobinas de captação utilizadas em nosso magnetômetro de extração. Nosso gradiômetro foi adaptado de um arranjo de bobinas de um magnetômetro de amostra vibrante para altos campos fabricado pela Oxford. O sistema de bobinas se mostrou bastante adequado pela sua qualidade e balanceamento das bobinas.

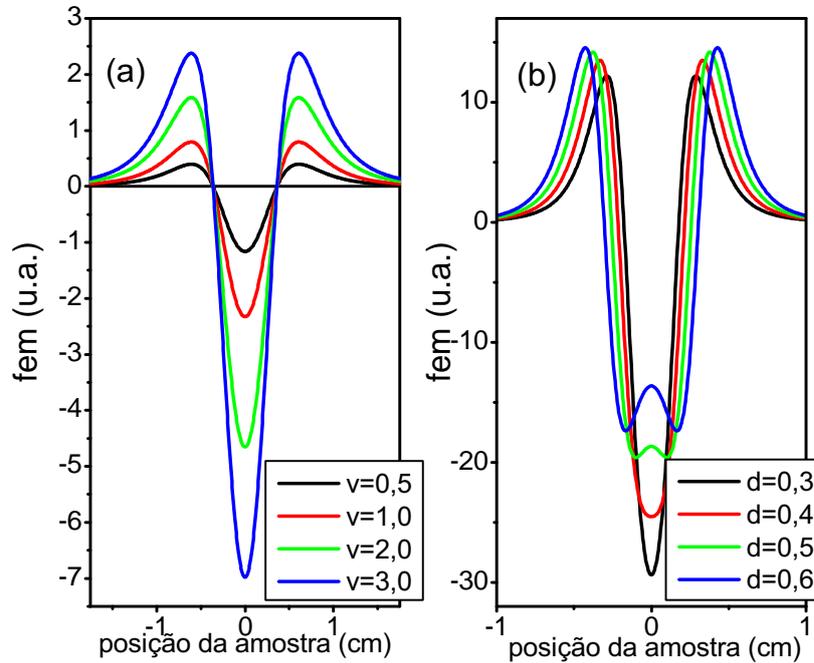


Figura 3.6: Força eletromotriz induzida nos terminais de um arranjo de bobinas de captação, calculadas para diferentes valores de v e d , em função da posição da amostra durante seu movimento. (a) fem induzida para diferentes valores de v e (b) fem calculada para diferentes valores de d .

Na figura 3.7, mostramos uma curva de fem medida em nosso sistema para uma amostra padrão de Níquel. Além disso, é mostrado junto o resultado do cálculo usando a equação 3.12, e os parâmetros já descritos anteriormente neste texto. Nota-se pela qualidade do ajuste, que os parâmetros usados estão bem próximos aos do nosso sistema como já dito anteriormente. Coletando a curva após o evento de extração (movimento da amostra através das bobinas e medida da fem em seus terminais), é possível ajustar a curva, como já demonstrado, para extrair o valor da magnetização daquela medida. Porém, o processo foi simplificado medindo a amplitude da curva de extração, que é proporcional à magnetização. Esse procedimento foi facilmente implantado usando o software Labview. Para valores muito grandes de campo aplicado (acima de 2 T), foi

observado um aumento significativo do ruído, o qual foi trabalhado também usando o Labview através de filtros FFT (*Fast Fourier Transform*).

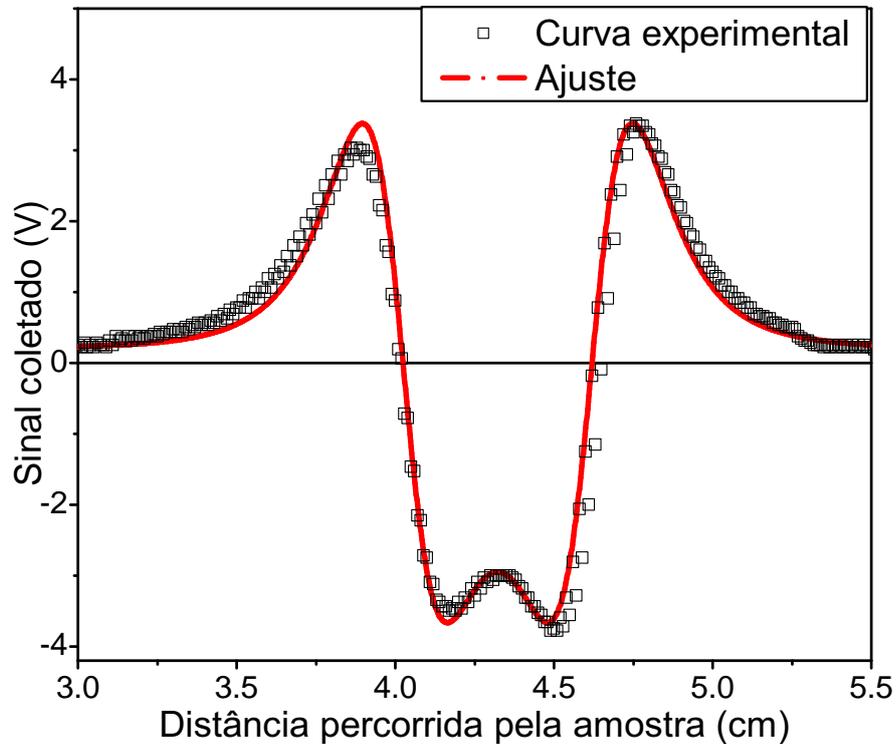


Figura 3.7: Sinal coletado nas bobinas de detecção, após medida com uma amostra de Níquel padrão. Quadrados negros são resultados experimentais e linha vermelha é o ajuste teórico usando a equação 3.12.

Até o momento, foram apresentados os princípios de funcionamento de um magnetômetro de extração, e as propriedades gerais de um arranjo de bobinas de captação. Agora será apresentado um diagrama em blocos do sistema como um todo bem como a finalidade de cada uma das partes necessárias para a realização das medidas. Na figura 3.8, é mostrado o diagrama em blocos do sistema que mede magnetometria por extração. O criostato isola termicamente a região de baixas temperaturas através de uma região com vácuo, de uma região com nitrogênio líquido e uma região de vácuo, até chegar à região mais interna preenchida com hélio líquido. Nesta região, estão a bobina supercondutora usada para gerar o campo magnético, e a região da amostra, que é isolada do

3.5 Magnetometria por extração

reservatório de hélio líquido. O controle de temperatura se dá por uma válvula agulha, que controla a entrada de hélio da região de hélio líquido para a região da amostra, e por um aquecedor. Este aquecedor, junto com um termômetro, estão ligados à um controlador de temperatura (*ITC – 503 da Oxford*) que está conectado ao computador. A bobina supercondutora é alimentada por uma fonte de corrente modelo 625 - *Superconduct Magnet Power Supply*, da *Lakeshore*. Esta fonte permite que as bobinas supercondutoras funcionem no modo normal (controlado pela fonte) ou no modo persistente (com a corrente circulando internamente na bobina). Esta fonte de corrente também é controlada pelo computador.

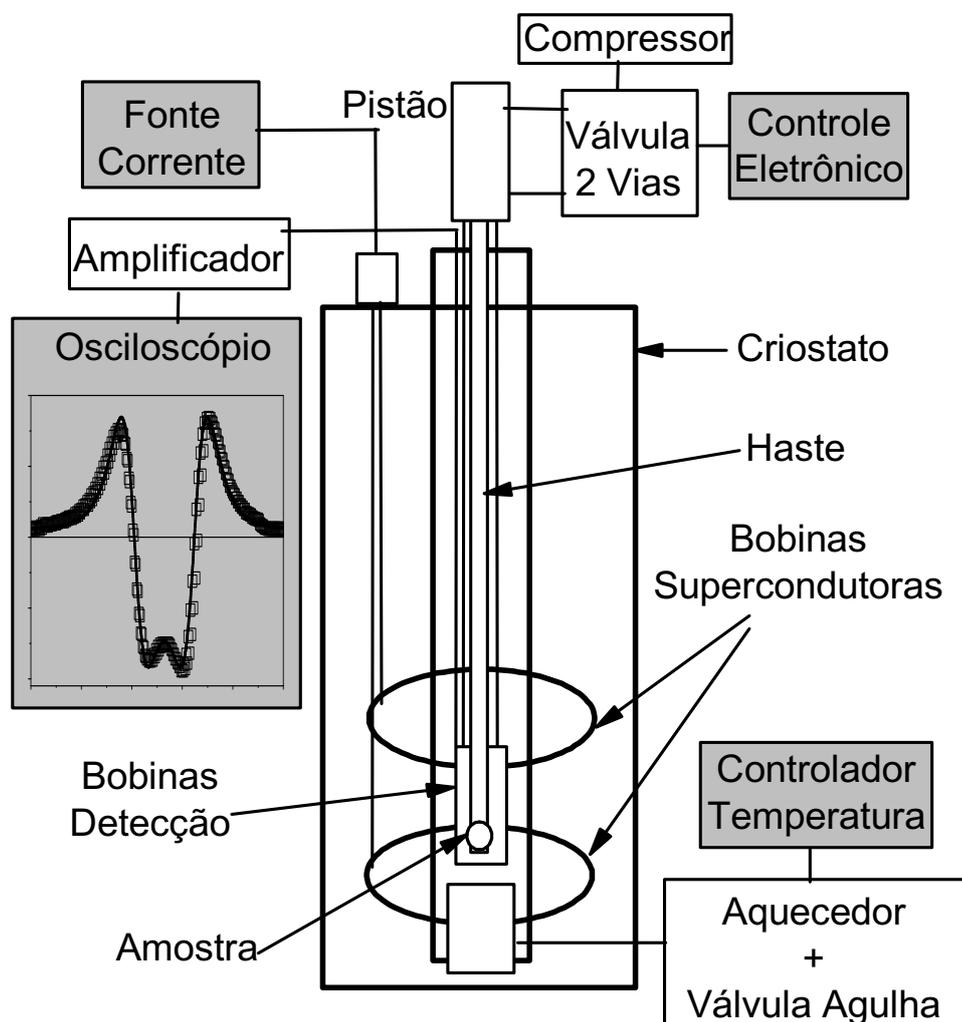


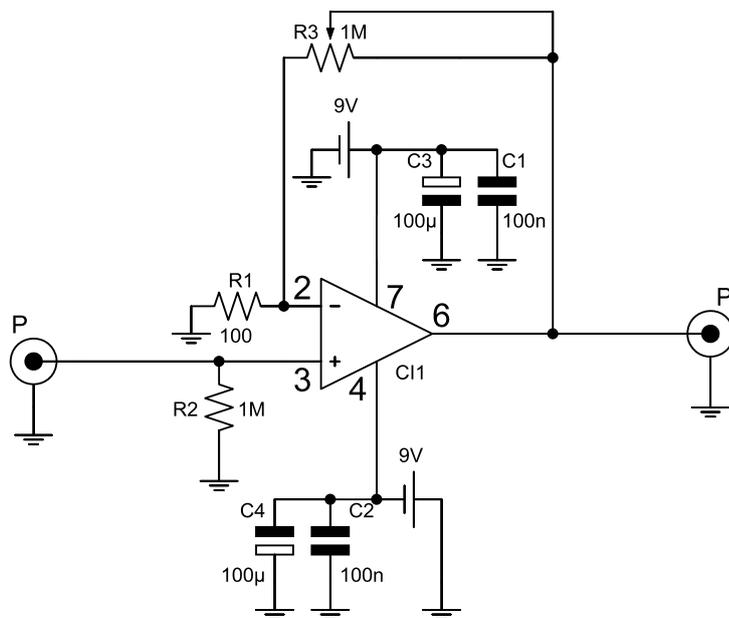
Figura 3.8: Diagrama em blocos do experimento de Magnetometria por Extração, desenvolvido no laboratório de Magnetometria por SQUID do Departamento de Física da UFPE. Os quadros em cinza identificam os equipamentos que são controlados pelo computador.

A amostra fica presa à extremidade inferior de uma haste rígida de aproximadamente 120 cm de extensão e 0.8 cm de diâmetro. A parte superior da haste é presa a um pistão responsável pelo movimento da amostra. Este pistão tem capacidade para mover a amostra por 5 cm, e é acionado por ar comprimido. A entrada de gás no pistão é controlada por uma válvula de duas vias controlada eletronicamente pelo computador.

3.5 Magnetometria por extração

Um sistema compressor garante a pressão do ar (40 psi) necessário para o acionamento do sistema pneumático.

As bobinas de detecção, na configuração já descrita anteriormente, são fixadas no centro da bobina supercondutora (região de maior homogeneidade do campo) através de um tubo ligado à base do pistão. Um par de fios conectados às bobinas de sinal são ligados a um amplificador localizado fora do criostato. O amplificador foi construído com a ajuda do Marcos Aurélio do Nascimento, técnico do setor de eletrônica do Departamento de Física da UFPE. O diagrama do circuito amplificador é mostrado na figura 3.9. Este circuito amplificador ainda é equipado com um filtro passa-baixa, com frequência de corte de 10Hz.



amplificador.pdf

Figura 3.9: Diagrama do circuito amplificador usado em nosso experimento.

O sinal amplificado de cada excursão da haste é captado por um osciloscópio digital e posteriormente transferido para um computador. Os equipamentos possuem comunicação com o computador via GPI-B, ou RS232 (no caso do circuito de controle do pistão). O controle de todos os equipamentos foi feito utilizando o software Labview, de programação orientada a objetos, e especializado para automação de processos. O software permite controlar a varredura da amostra, a temperatura na região da amostra, o campo

3.5 Magnetometria por extração

aplicado e a transferência do sinal de extração do osciloscópio. O módulo de aquisição de magnetização em função do campo aplicado gera ao final da medida um ciclo de histerese. O painel frontal do nosso programa de aquisição é visualizado na figura 3.10 abaixo.

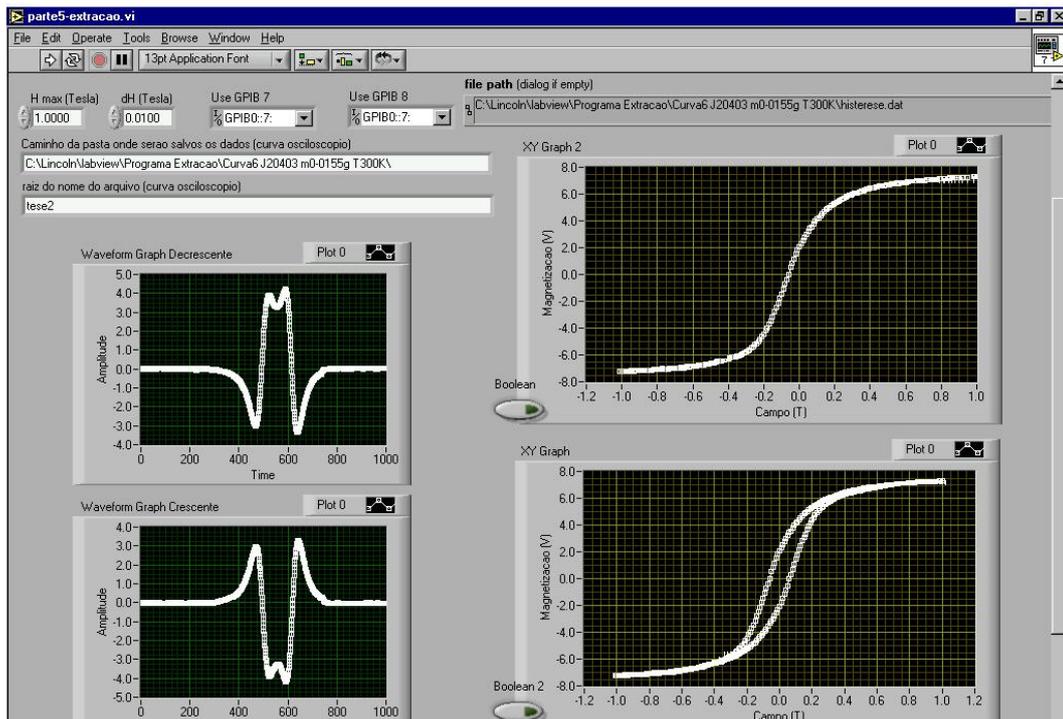


Figura 3.10: Painel frontal do nosso programa de aquisição de dados. Foi usada a linguagem Labview para confecção deste programa.

Como uma ilustração, é mostrado na figura 3.11 uma curva de histerese para uma amostra de Níquel. Esta medida é útil também para a calibração do sinal de magnetização no nosso sistema. Como o valor da magnetização de saturação do Níquel é conhecido, é possível então fazer a conversão $[V] \rightarrow [emu]$. Ainda nesta figura pode-se observar a robustez do experimento na medida em que o valor da magnetização para campos altos se mantém praticamente constante (saturação), como esperado. Porém, como observado no quadro interno (a), o sinal começa a apresentar ruído em campos altos. Como comentamos anteriormente, a utilização de filtros minimiza essa dificuldade, como mostrado no quadro interno (b).

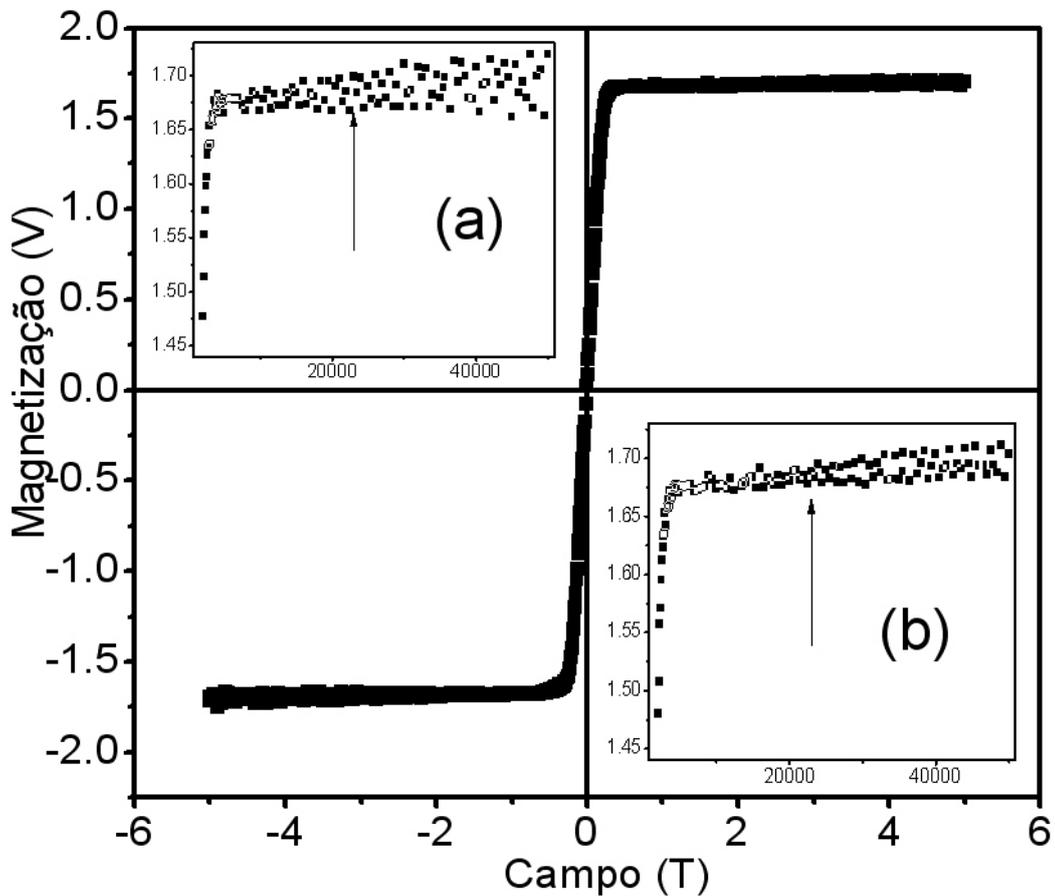


Figura 3.11: Curva de histerese usando um calibre de níquel. O quadro interno (a) mostra a magnetização medida sem filtro FFT, e o quadro (b) mostra a magnetização após uso do filtro do Labview.

Em resumo, toda a infraestrutura utilizada para um magnetômetro SQUID foi adaptada para trabalhar também como um magnetômetro de extração. Nosso trabalho de instrumentação consistiu em adaptar um par de bobinas de aquisição, ou gradiômetro, ao criostado do SQUID. Além disso, adaptamos uma haste a um pistão, para gerar o movimento da amostra através das bobinas. Todo o controle das partes do experimento foi feito via computador, através do software Labview, como descrito anteriormente. Foi confeccionado um software que automatiza todo o experimento de medida de histerese. Todas as medidas de histerese em baixas temperaturas, contidas nesta tese, foram realizadas usando o magnetômetro de extração desenvolvido por nós.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Este capítulo é destinado à descrição dos detalhes da preparação das amostras estudadas, bem como à apresentação e discussão dos resultados experimentais obtidos nesta tese. Todas as amostras aqui estudadas foram preparadas usando a técnica de mecano-síntese em um moinho planetário. Detalhes da técnica, bem como o significado e importância dos parâmetros de moagem foram apresentados na seção 3.1. A caracterização estrutural foi feita usando difração de raios x. Os difratogramas de raios x foram analisados usando a equação de Scherrer, o método de Williamson-Hall e o refinamento Rietveld. Com esses tratamentos foi possível determinar o tamanho médio dos cristalitos e as microdeformações para cada fase presente nas amostras, bem como a proporção em peso dessas fases. A análise magnética foi feita a partir de curvas de histerese em um grande intervalo de temperaturas (5 – 700 K), de curvas de magnetização ZFC-FC em temperaturas abaixo da ambiente e de gráficos de Henkel, δM , e FORC's a temperatura ambiente. As medidas foram realizadas em magnetômetros de amostra vibrante, de extração e SQUID. A partir das medidas em baixas temperaturas foi possível inferir sobre o caráter irreversível da magnetização quando se entra na fase AFM (MnO) com ou sem campo aplicado. As histereses em baixas temperaturas nos permitiram estudar o fenômeno de exchange-bias, observado nas amostras que possuem a fase MnO. Das histereses foi possível obter curvas de M_S , H_C e H_{EB} em função da temperatura. À temperatura ambiente, estudamos as interações entre cristalitos da fase FeCo isolados entre si pela presença da fase MnO, que

é paramagnética nesta temperatura. As interações entre partículas de FeCo se mostraram predominantemente de origem dipolar e mais intensas quando a quantidade da fase MnO é menor. Já para altas temperaturas os estudos indicaram que a alta estabilidade térmica da coercividade neste sistema é consequência do isolamento dos grãos ferromagnéticos pela fase MnO.

Este capítulo será dividido em 3 partes. Na primeira delas, será descrito o método de preparação, bem como os parâmetros de moagem utilizados. Na segunda parte discutiremos os resultados de caracterização estrutural, analisando difratogramas de raios x para as diversas amostras preparadas. Discutiremos as propriedades microestruturais deste sistema em função do tempo de moagem e de um tratamento térmico realizado quando da caracterização magnética em altas temperaturas. Por fim, a terceira parte deste capítulo será voltada para a descrição e interpretação dos resultados magnéticos.

4.1 Preparação das amostras

As amostras foram preparadas em um moinho planetário modelo Fritsch Pulverisette-5 usando jarras e bolas de aço. As jarras utilizadas permitiram a possibilidade de controle da atmosfera de moagem. Usamos atmosfera de argônio em todos os procedimentos, para evitar oxidação do material durante a moagem. Os materiais precursores foram pós de alta pureza de Fe(99,9%), Co(99,9%) e MnO(99,8%) fabricados pela Aldrich. Em todos os procedimentos utilizamos a razão bola/massa sempre 4:1. Ou seja, para cada grama de material precursor (Fe+Co+MnO) usamos 4 gramas de esferas de aço. Nos ensaios foram utilizados 10 gramas de material precursor, levando em conta a composição estequiométrica para cada amostra. Outro parâmetro fixado foi a velocidade de rotação do moinho. Foram usados 280 rpm (rotações por minuto). Todos os parâmetros de moagem foram intencionalmente fixados pois o objetivo do nosso trabalho é o de estudar as propriedades magnéticas do sistema $(Fe_{100-x}Co_x)_y(MnO)_{100-y}$ em função das concentrações atômicas x e y . Desta maneira, as propriedades magnéticas dos nanocompósitos podem ser investigadas em função da quantidade da fase MnO.

4.2 Caracterização estrutural

As amostras foram preparadas colocando nas jarras quantidades em peso, estequiometricamente calculadas, de Fe , Co e MnO para formar as fases S40-35, S40-65, S60-35, S60-65 e S40-100. Na tabela 4.1 informamos a nomenclatura usada para designar cada nanocompósito produzido, a composição nominal (desejada) deste material, bem como a quantidade em peso (gramas) de cada precursor usada no moinho para produzi-las.

Código Amostra	Composição Nominal	Massa Fe	Massa Co	Massa MnO
S40-100	$(Fe_{60}Co_{40})_{100}$	5.8705g	4.1295g	-
S40-35	$(Fe_{60}Co_{40})_{35}(MnO)_{65}$	1.7612g	1,2388g	7g
S40-65	$(Fe_{60}Co_{40})_{65}(MnO)_{35}$	3.5223g	2.4777g	4g
S60-35	$(Fe_{40}Co_{60})_{35}(MnO)_{65}$	1.1616g	1.8384g	7g
S60-65	$(Fe_{40}Co_{60})_{65}(MnO)_{35}$	2.3231g	3.6768g	4g

Tabela 4.1: Quantidade de cada material usado na preparação das amostras via mecano-síntese.

Para todas as amostras preparadas, foram coletados materiais em diferentes tempos de moagem a fim de acompanhar a evolução da formação da fase FeCo e dos parâmetros microestruturais (tamanho médio de cristalito e micro-deformações), em função do tempo. Esta análise estrutural e microestrutural das fases será descrita na seção 4.2. Porém, nenhuma análise magnética foi feita nas amostras em função do tempo de moagem. O nosso objetivo neste trabalho é o de investigar as propriedades magnéticas da liga $Fe_{100-x}Co_x$ em função da quantidade da fase MnO, ambas com tamanhos médios de cristalito aproximadamente iguais.

4.2 Caracterização estrutural

A análise estrutural das amostras preparadas foi realizada usando a técnica de raios x. Para maiores informações sobre a técnica, e sobre o equipamento utilizado nas medidas contidas nesta tese recomendamos que o leitor recorra à seção 3.2 e às referências lá contidas. Na figura 4.1, são mostrados difratogramas de raios x para as amostras S40-35, S40-65, S60-35 e S60-65 obtidos após 48h de moagem. Nesta, observamos que as fases

4.2 Caracterização estrutural

FeCo e MnO foram obtidas, não tendo sido detectado nenhum pico associado a fases indesejadas, dentro da precisão das medidas. Os picos de ambas as fases são alargados, indicando que os tamanhos de cristalito são da ordem nanométrica, e/ou altamente deformados, como será verificado mais adiante com a análise dos dados. Como pode ser visto na figura 4.2, que é uma ampliação da figura 4.1, existem diferenças nas alturas dos picos das fases de FeCo e MnO, para diferentes composições. Estas diferenças são compatíveis com as diferentes proporções das fases FeCo e MnO para as amostras estudadas.

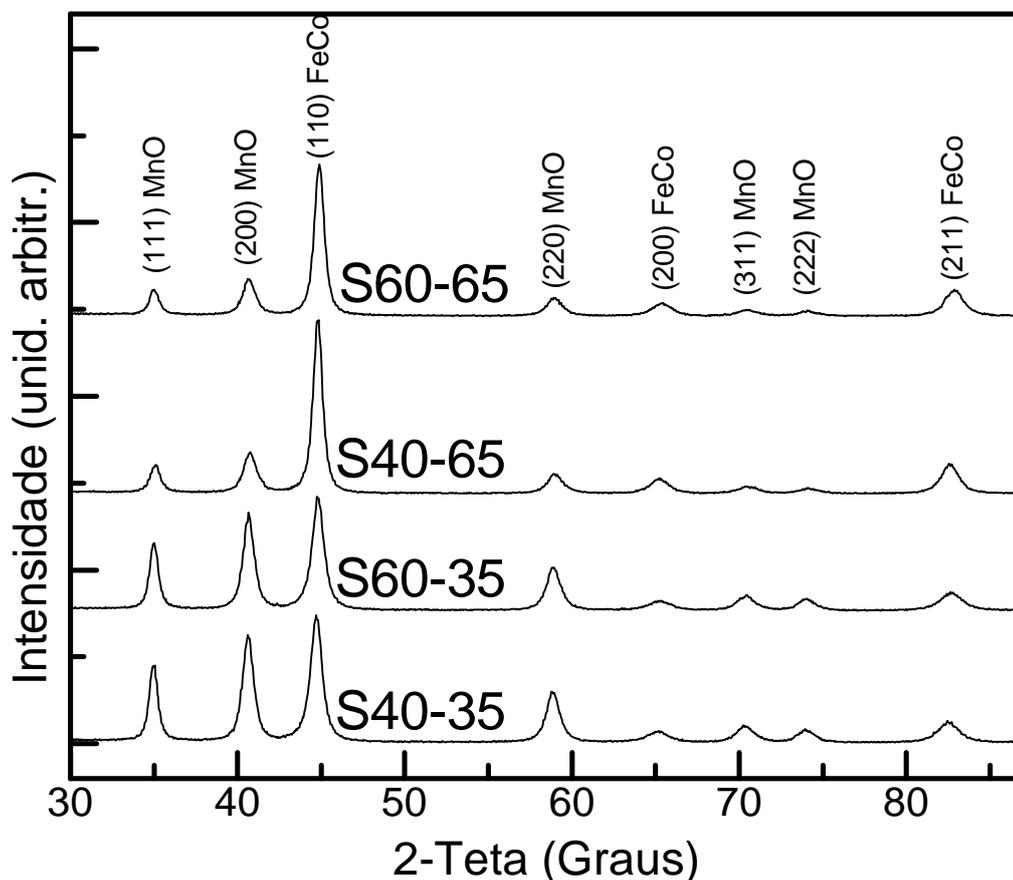


Figura 4.1: Difração de raios x para as amostras S40-35, S40-65, S60-35 e S60-60. Os picos indexados das fases FeCo e MnO estão ilustrados na figura.

A partir dos padrões de raios x das amostras preparadas, foi possível obter informação acerca das propriedades microestruturais de cada fase em cada amostra. Usamos a equação de Scherrer e o gráfico de Williamson-Hall, descritos na seção 3.2.1, para calcular

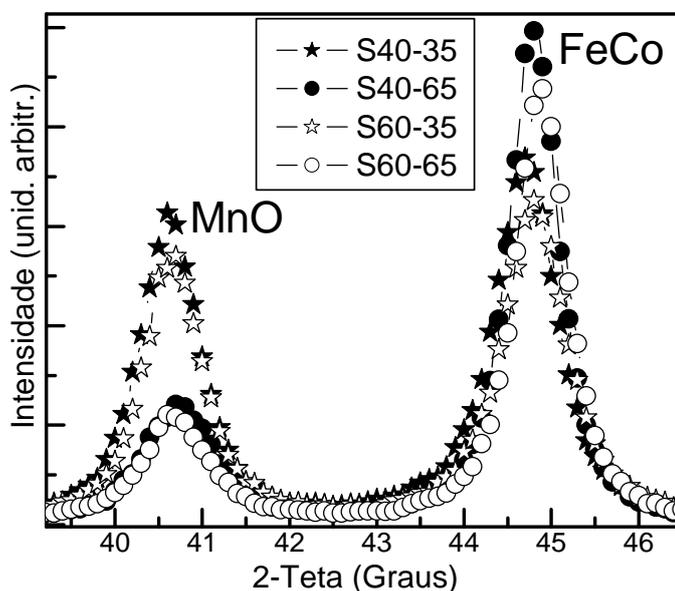


Figura 4.2: Ampliação dos picos de difração das amostras estudadas para 2θ entre os ângulos 39° e 46.5° .

parâmetros como tamanho médio dos cristalitos e micro-deformações em cada fase. Os resultados desta análise se encontram na tabela 4.2.

Tabela 4.2: Valores de tamanho médio de cristalito, D , e micro-deformações, $\langle \epsilon^2 \rangle$, determinadas via equação de Scherrer (S) e gráfico de Williamson-Hall (WH) para as amostras após 48h de moagem.

	D_{FeCo} (S)	D_{MnO} (S)	D_{FeCo} (WH)	D_{MnO} (WH)	$\langle \epsilon^2 \rangle_{FeCo}$ (WH)	$\langle \epsilon^2 \rangle_{MnO}$ (WH)
S40-100	14.2 nm	-	10.6 nm	-	1.52%	-
S40-35	12.4 nm	14.6 nm	8.7 nm	11.6 nm	1.62%	0.31%
S40-65	13.2 nm	12.3 nm	9.0 nm	11.0 nm	1.50%	0.28%
S60-35	12.2 nm	14.2 nm	9.1 nm	12.5 nm	1.67%	0.33%
S460-65	13.9 nm	12.8 nm	10.1 nm	10.8 nm	1.56%	0.29%

Uma outra análise foi feita durante a formação das fases ao longo do processo de moagem. Para tal, foi feita coleta de material durante a moagem, em diferentes tempos.

O objetivo, na verdade, foi determinar o tempo mínimo de moagem necessário para a formação da fase FeCo, uma vez que a fase MnO teve apenas reduzido o tamanho médio de cristalito e a sua agregação com a fase $Fe_{1-x}Co_x$. Foi necessário também determinar o tempo mínimo para obtenção de tamanhos médios de cristalito da ordem de 12-14 nm para ambas as fases. Para todas as amostras estudadas foi observado que a fase FeCo se formou após 10h de moagem mas os tamanhos dos cristalitos foram maiores que os desejados. Não se constatou presença de picos referentes aos elementos Fe ou Co nas análises feitas em $t_{moagem} \geq 15h$. A partir dos difratogramas em função do tempo de moagem, foram utilizados a equação de Scherrer e o gráfico de Williamson-Hall para determinar o tamanho médio dos cristalitos, D , e as micro-deformações, $\langle \epsilon^2 \rangle$, para diferentes tempos de moagem. Podemos notar na figura 4.3 que o tamanho médio de cristalito de ambas as fases na amostra S40-35 (calculado a partir do pico mais intenso de cada fase) diminui com o tempo de moagem até chegar em um valor mínimo em torno de 12 nm (FeCo), permanecendo praticamente constante a partir daí. Este comportamento é tipo exponencial, característico de materiais preparados a partir da técnica de mecano-síntese [55, 56]. Isto ocorre porque durante a moagem a energia transferida para o material por choque bola-pó-bola, ou bola-pó-parede da jarra, é dependente dos parâmetros de moagem. Como estes parâmetros são fixos, a máxima energia usada na quebra do material é limitada. Além disso, no processo de moagem, o material passa constantemente pelo processo que chamamos de solda-fria (cold-welding), onde há um processo repetido de quebra e solda do material, que é responsável pela formação das fases e pela diminuição do tamanho médio de cristalito. Nota-se ainda que, para ambas as fases, as micro-deformações crescem com o tempo de moagem até um valor máximo, permanecendo praticamente constante com a moagem estendida. Isso também advém do método de preparação que introduz defeitos na superfície das partículas, tornando-as alongadas e agregadas.

Uma dificuldade enfrentada na interpretação dos resultados magnéticos em arranjos de nanopartículas, ou em sistemas policristalinos em geral, é a existência de dispersão no tamanho médio de cristalito. Dessa maneira, a minimização dessa dispersão reduz essa dificuldade. No nosso caso, observamos que a partir de 25h horas de moagem, D e $\langle \epsilon^2 \rangle$ variam muito pouco, e a continuidade do processo de moagem contribui para

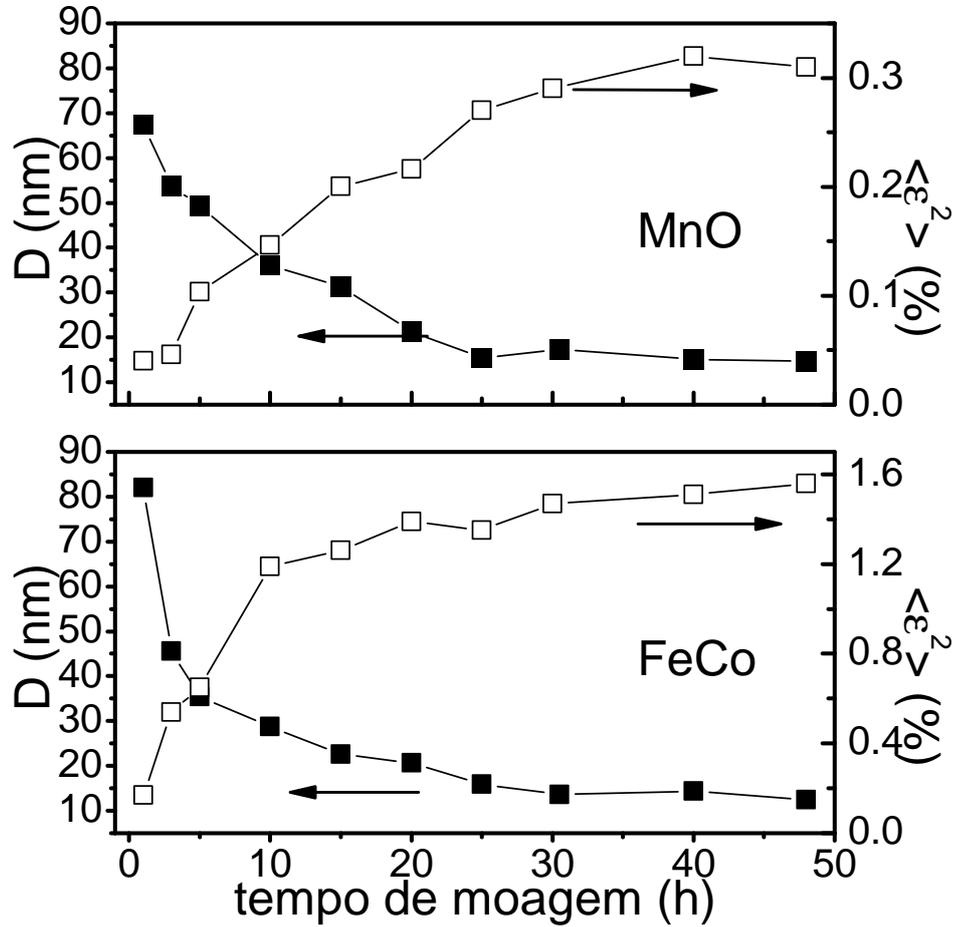


Figura 4.3: Tamanho médio de cristalito, D , e micro-deformação, $\langle \epsilon^2 \rangle$, em função do tempo de moagem, para ambas as fases FeCo e MnO da amostra S40-35.

uma tendência de uniformização das propriedades microestruturais de ambas as fases. O método de mecano-síntese de preparação de nanocompósitos é bastante agressivo no que diz respeito à introdução de defeitos de superfície. Porém, em materiais magnéticos, sob certos aspectos, isto pode vir a ser uma vantagem pois defeitos estruturais podem significar a existência de novas anisotropias. Além disso, no nosso caso, o método de preparação certamente facilita o acoplamento de superfície entre as fases ferromagnética e antiferromagnética, tornando mais efetivo o efeito de exchange-bias que será discutido mais adiante neste capítulo.

Usamos até o presente momento a equação de Scherrer e o método de Williamson-Hall para o tratamento de dados de difratogramas de raios x e cálculo de propriedades microestruturais para nossas amostras. Neste momento, passaremos a apresentar resultados de refinamento de Rietveld onde comparamos os tamanhos médios de cristalito e micro-deformação obtidos por este método com os dos métodos de Scherrer e Williamson-Hall. Como já foi dito anteriormente, para o refinamento Rietveld foi usado o software MAUD, que além de ser bastante versátil, informa diretamente os parâmetros desejados (D , $\langle \epsilon^2 \rangle$ e a proporção das fases presentes nas amostras). Na figura 4.4, é mostrado um padrão de difração para a amostra S40-35, e a curva refinada via Rietveld. No programa MAUD, é possível exportar o arquivo de dados refinado, que pode ser plotado em um programa especializado (por exemplo, o Origin). É possível observar nesta figura que o ajuste está razoável. Porém, a quantificação da qualidade do ajuste é melhor analisada dentro do próprio programa MAUD, através dos parâmetros $Rw(\%)$ e sig . Um bom ajuste é caracterizado por $Rw(\%) < 20.0$ e $sig < 2.0$. Estes parâmetros são extraídos durante o cálculo no método dos mínimos quadrados, e indicam uma média da distância entre cada ponto experimental e seu respectivo ponto calculado. Todos os refinamentos realizados, com resultado mostrado nesta tese, preencheram este requisito de qualidade.

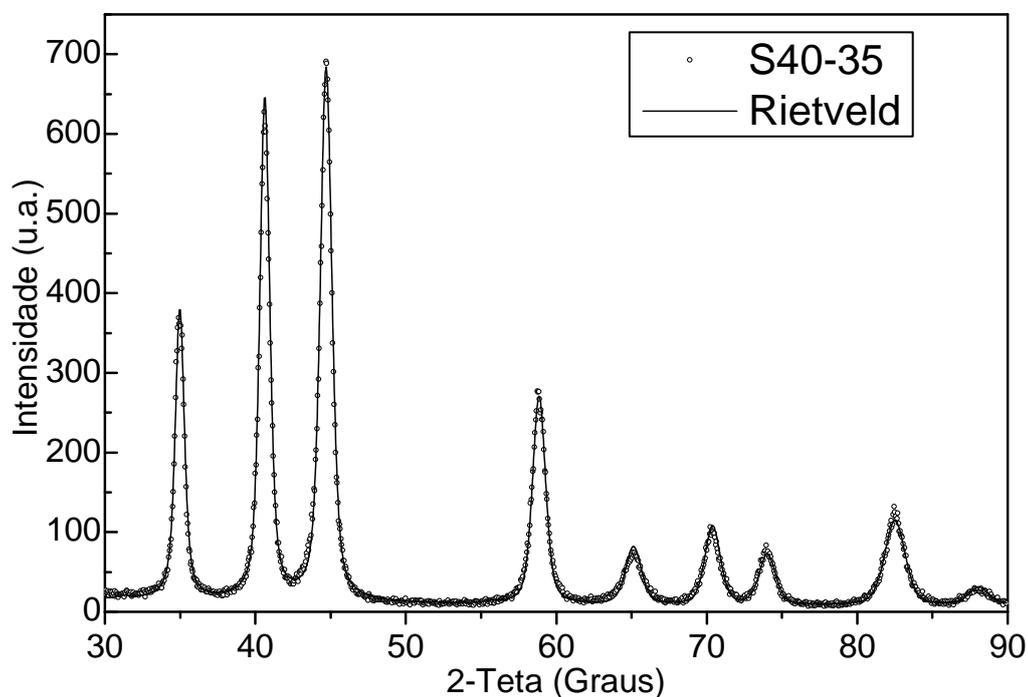


Figura 4.4: Difração de raios x para a amostra S40-35 (círculos) e seu respectivo ajuste via método de Rietveld (linha cheia).

Na tabela 4.3 estão relacionados os parâmetros obtidos através do refinamento para todas as amostras investigadas. Quando comparamos estes resultados com aqueles obtidos via equação de Scherrer e gráfico de Williamson-Hall, observamos de início que os tamanhos médios dos cristalitos de ambas as fases, em todas as amostras, são maiores para a análise Rietveld. Por outro lado, as micro-deformações se mostraram menores. A análise da fração molar da fase FeCo via refinamento de Rietveld mostrou valores bem próximos das composições nominais para todas as amostras. Este último resultado reforça a não observação de fases indesejadas, como comentado anteriormente.

4.2 Caracterização estrutural

	D <i>FeCo</i>	D <i>MnO</i>	$\langle \epsilon^2 \rangle$ <i>FeCo</i>	$\langle \epsilon^2 \rangle$ <i>MnO</i>	Fração molar <i>FeCo</i>
S40-100	18.4nm	-	1.10%	-	100%
S40-35	16.5nm	17.9nm	1.31%	0.12%	37.2%
S40-65	17.7nm	18.8nm	1.16%	0.08%	67.6%
S60-35	16.9nm	17.1nm	1.34%	0.14%	38.1%
S60-65	18.1nm	19.4nm	1.10%	0.10%	66.8%

Tabela 4.3: Valores de tamanho médio dos cristalitos, micro-deformações, e proporção da fase FeCo no nanocompósito, determinadas via refinamento de Rietveld.

Na figura 4.5, são mostrados difratogramas de raios x de diferentes amostras do tipo S40-35, obtidas a temperatura ambiente após a realização de medidas de histerese feitas em diferentes temperaturas. O procedimento é como segue: Após 48h de moagem, foram feitas várias pastilhas da amostra da série S40-35. As pastilhas foram feitas, em média, 0.5 mm de espessura e 3.2 mm de diâmetro em uma prensa a 2 tons por 5 min. Medidas de densidade dessas pastilhas resultaram em valores em torno de 4.42 g/cm^3 para todas as pastilhas. Em seguida foi feita uma curva de histerese em temperatura ambiente e a amostra foi rotulada S40-35-300K. Novamente foi feita uma medida de histerese em outra amostra virgem, só que agora a 373 K de temperatura. Esta amostra foi rotulada S40-35-373K. O processo foi repetido para 473, 573 e 673 K, usando amostras diferentes para temperaturas diferentes. Em seguida, obteve-se os difratogramas dessas amostras para investigar a influência do tratamento térmico, ocorrido durante a medida de histerese, nas propriedades microestruturais do material. O principal resultado observado foi um aumento do tamanho médio dos cristalitos (calculado via equação de Scherrer) para a amostra medida a 673 K, passando de 12 nm para 20 nm. O crescimento foi observado tanto nos cristalitos da fase FeCo quanto da fase MnO. Medidas de calorimetria DSC [44] em amostras de FeCo preparadas pela técnica de mecano-síntese revelaram a existência de um pico exotérmico largo entre 400 e 600 °C. Portanto, mudanças microestruturais são de fato esperadas quando a fase *FeCo* é aquecida nesta faixa de temperatura.

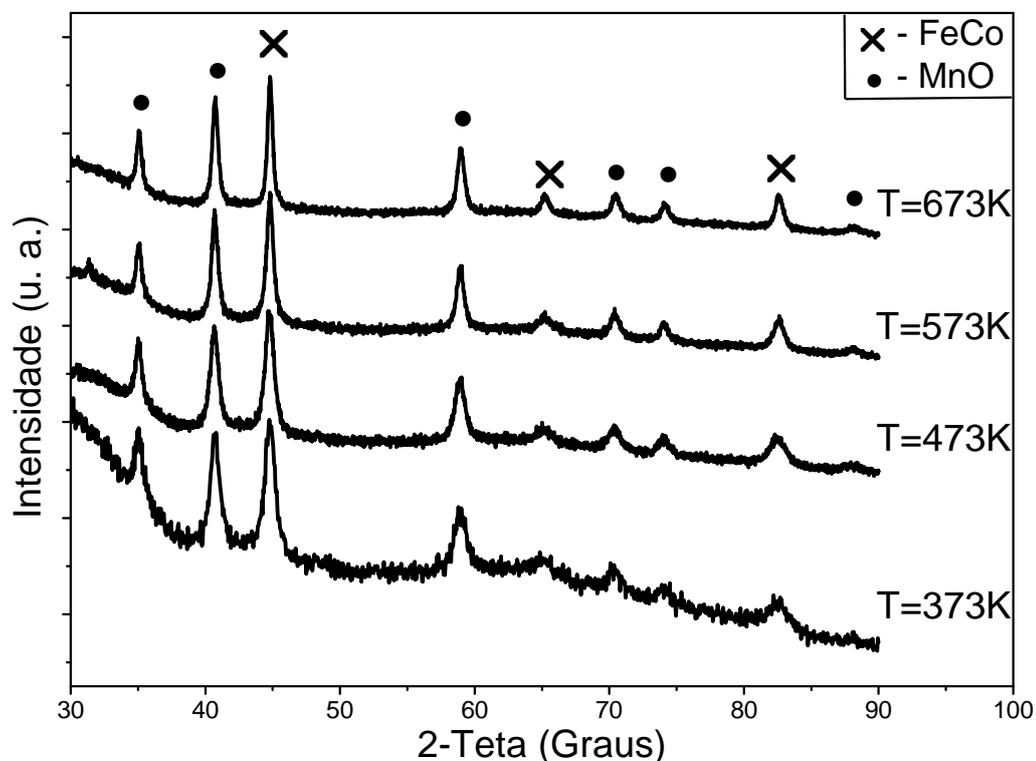


Figura 4.5: Difratoogramas de raios x para amostras com composição S40-35 obtidas a temperatura ambiente após a obtenção de curvas de histerese para diferentes temperaturas (373, 473, 573 e 673 K).

4.3 Caracterização magnética

Nesta seção será dada ênfase à apresentação e discussão dos resultados magnéticos obtidos em nosso sistema. Dividiremos esta discussão em 3 partes. Na primeira parte serão discutidos os resultados correspondentes às curvas de histerese medidas acima da temperatura ambiente (300-700 K), com foco na investigação da estabilidade térmica da coercividade do sistema em função da presença da fase MnO. Na segunda parte, serão discutidos os resultados associados a curvas de FORC e aos gráficos de Henkel e δM , medidos à temperatura ambiente. O objetivo, neste caso, foi investigar as interações magnéticas presentes entre nanopartículas da fase ferromagnética FeCo no nanocompósito FeCo+MnO. Por fim,

na terceira parte, serão estudados os resultados obtidos a partir de curvas de histerese no regime de baixas temperaturas (5-300 K). Particularmente, serão discutidos efeitos como o de exchange-bias, o aumento da coercividade, e a irreversibilidade ZFC-FC.

4.3.1 Histerese em altas temperaturas

Apresentaremos aqui os resultados da análise de curvas de histerese no regime de altas temperaturas (300-700 K) e campos magnéticos de ± 1.5 T. Tais medidas foram realizadas em um magnetômetro de amostra vibrante (Parallel Field Vibrating Sample Magnetometer - EG&G) modelo PAR 150A, usando um eletroímã (até 2T) e um forno modelo PAR 151H (até 1000 K). As amostras estudadas consistiram de pastilhas em forma de disco (0.5 mm espessura e 3.2 mm de diâmetro, aproximadamente), prensadas a 2 ton durante 5 min, a partir dos pós S40-100, S40-35, S40-65, S60-35 e S60-65, moídos após 48h. As curvas de histerese foram obtidas usando uma amostra para cada curva para evitar tratamentos térmicos múltiplos nas amostras como discutido anteriormente.

Na figura 4.6 são mostradas curvas de histerese (ramo descendente da curva de histerese) para a amostra S40-35 em diferentes temperaturas desde ambiente até 700 K. A magnetização M está normalizada pela magnetização de saturação em temperatura ambiente ($M_S(T=300\text{ K})=65\text{ emu/g}$). Na realidade, na figura 4.6, são mostrados apenas meio ciclo nas curvas de histerese ($+H_{max} \rightarrow -H_{max}$). Tal procedimento se mostrou necessário devido ao tratamento térmico realizado nas amostras durante as medidas de histerese em altas temperaturas. O objetivo com este procedimento foi minimizar o tratamento térmico nas amostras. Medidas de histerese em temperatura ambiente foram realizadas obtendo-se o ciclo completo. Dos resultados obtidos, nenhum deslocamento do ciclo de histerese foi observado, nem no eixo do campo nem no eixo da magnetização. De posse desses resultados, se tornou confiável a realização de meio ciclo de histerese nas medidas de altas temperaturas. O tempo de medida de meio ciclo de histerese foi de aproximadamente 30 min. O tempo médio para o ajuste da temperatura antes da medida da histerese foi de aproximadamente 1h.

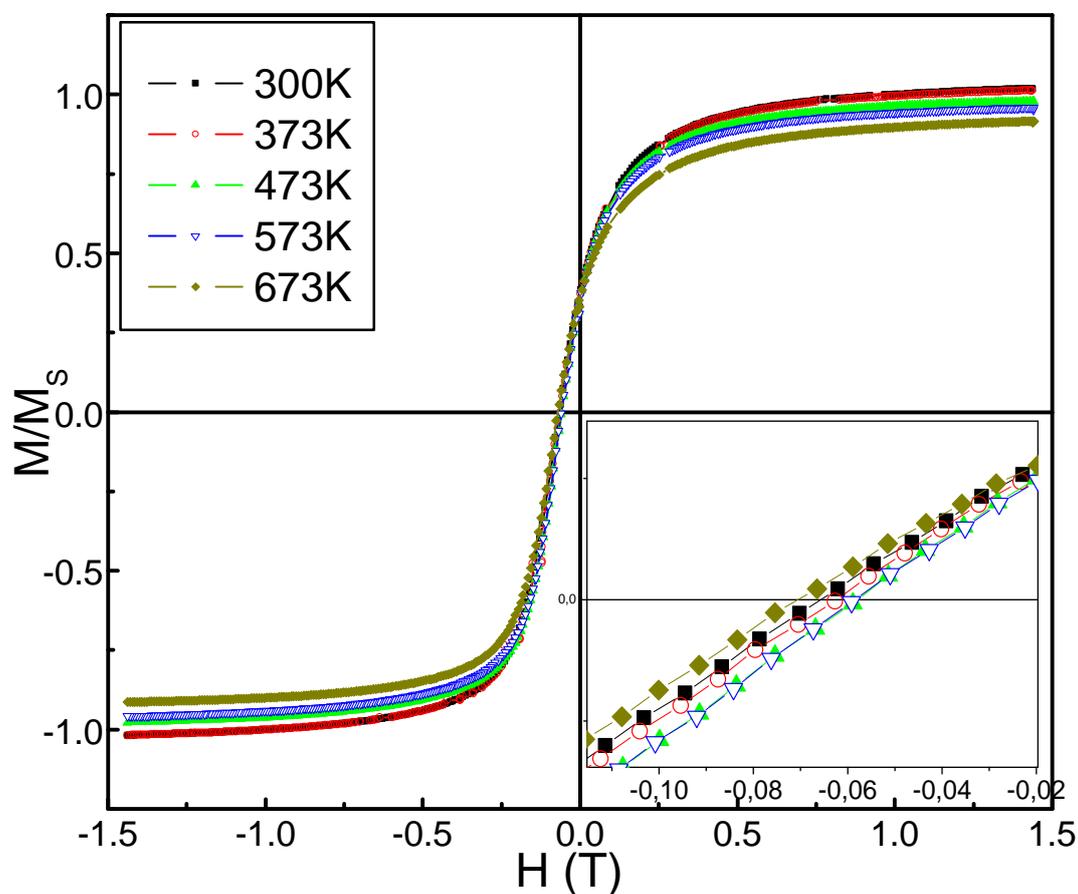


Figura 4.6: Curvas de histerese (ramo descendente) para a amostra S40-35 em diferentes temperaturas. O quadro interno mostra o cruzamento de M com o eixo do campo, ou seja, a coercividade.

A partir destas curvas, e de outras obtidas para as amostras S40-65, S60-35, S60-65 e S40-100, foi possível extrair curvas de magnetização de saturação, (M_S), e coercividade, (H_C), em função da temperatura. Na figura 4.7, temos o comportamento de $M_S(T)/M_S(T_{ambiente})$ em função da temperatura, para todas as amostras estudadas. Nota-se nesta figura que a diminuição percentual de M_S com o aumento da temperatura é menor na amostra sem MnO S40-100 (apenas com a fase $Fe_{60}Co_{40}$) do que nas amostras que possuem MnO. Outra característica é a visualização nas curvas de M_S vs T do efeito das mudanças microestruturais sofridas pelas amostras ao serem submetidas a temperaturas

da ordem de 700 K. O último ponto das curvas foi medido nessa temperatura (673 K) e podemos observar que M_S sofre uma queda mais brusca do que vem sendo observado até 573 K. Isto é mais nítido nas amostras com presença da fase MnO.

Da Lei de Block, sabemos que o comportamento esperado para ΔM_S vs T é do tipo $\Delta M_S \propto T^{3/2}$ (vide seção 2.3). Esse comportamento de fato foi observado em nossas amostras. Medidas complementares em baixas temperaturas serão descritas mais adiante nesta seção. Na ocasião, iremos ajustar as curvas para obter os parâmetros B e $M_S(0)$ e comentaremos a influência das deformações de superfície das partículas ferromagnéticas nesses resultados.

Na figura 4.8, são mostradas curvas de coercividade em função da temperatura para diferentes amostras. Os resultados foram obtidos a partir das curvas de histerese para as amostras S40-35, S40-65, S60-35, S60-65 e S40-100. As linhas cheias numeradas são ajustes do tipo $T^{3/4}$ para a dependência de H_C . Este comportamento é típico de arranjos de partículas tipo Stoner-Wohlfarth (SW), como foi discutido na seção 2.5. O arranjo SW original considera partículas ferromagnéticas tipo mono-domínio, que invertem a magnetização por rotação coerente, com anisotropia uniaxial e não interagentes. É possível inserir o efeito da temperatura usando o modelo de relaxação de Néel-Brown para um sistema de dois níveis (partícula com anisotropia uniaxial). Como resultado, foi mostrado que o comportamento de H_C com a temperatura pode ser tipo $T^{1/2}$, ou $T^{3/4}$, para uma partícula com eixo-fácil paralelo ao campo aplicado e para um arranjo de partículas orientadas aleatoriamente, respectivamente. Este comportamento foi obtido também através de simulação Monte-Carlo [24].

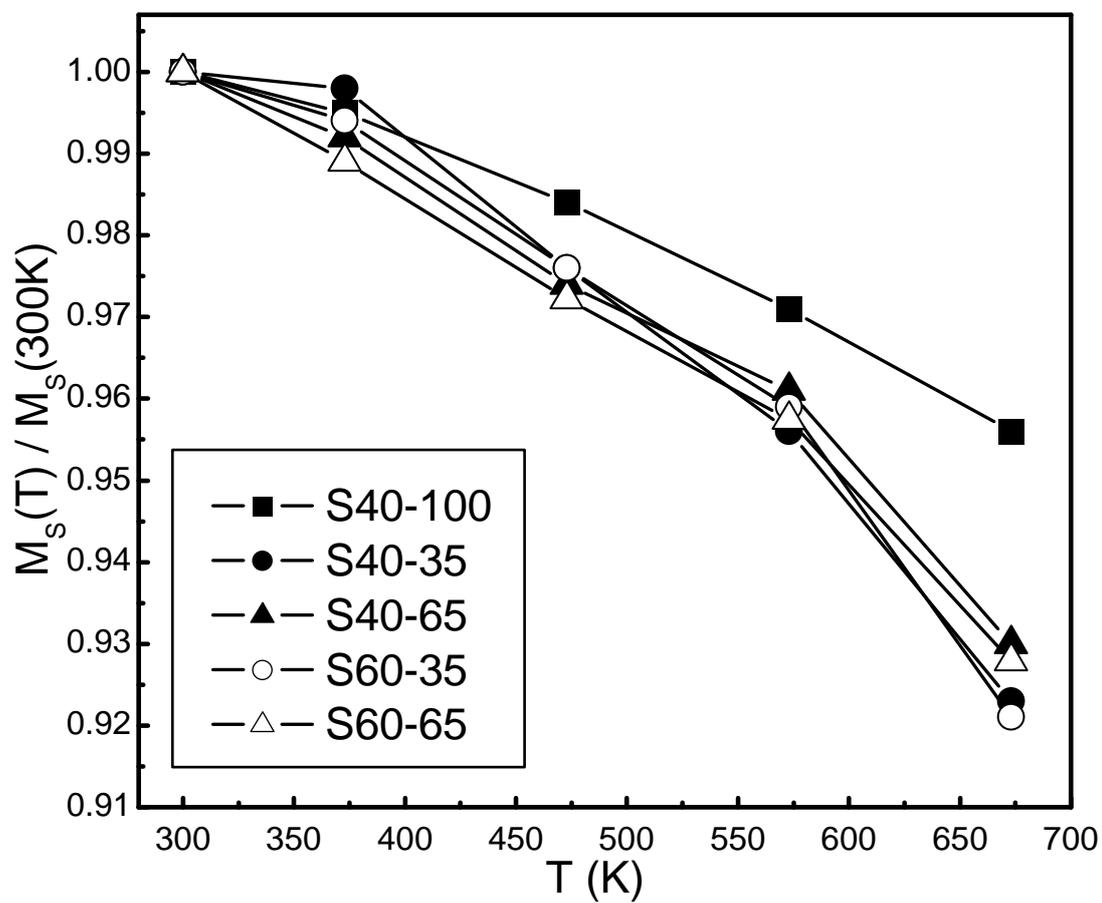


Figura 4.7: Comportamento da magnetização de saturação em função da temperatura. As linhas cheias são apenas guias para os olhos.

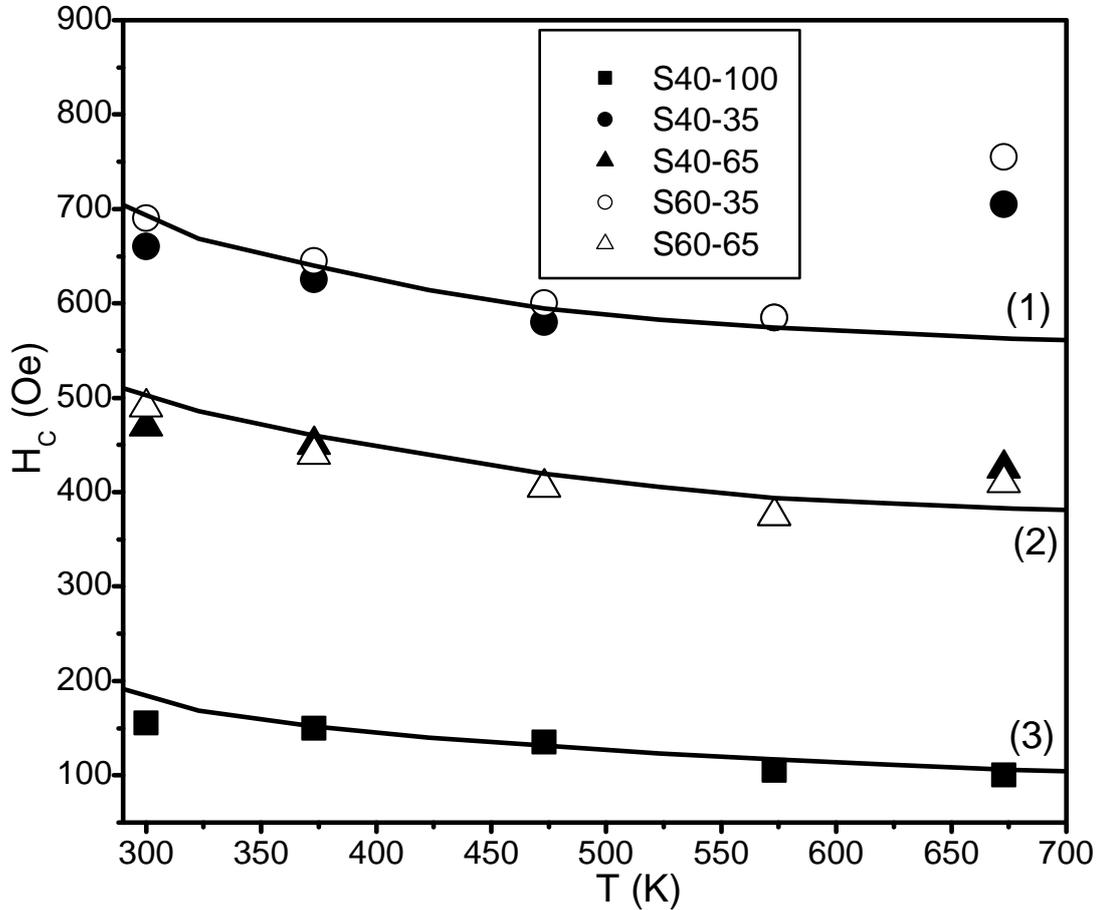


Figura 4.8: Comportamento da coercividade em função da temperatura em que foi realizada a curva de histerese. A linha cheia é um ajuste tipo $T^{3/4}$

As amostras S40-35 e S60-35 são aquelas que apresentam maior quantidade da fase MnO. Isto acarreta em um maior isolamento das partículas de FeCo, tendo como consequência uma menor interação dipolar entre essas nanopartículas. Vimos que estas amostras apresentaram maior valor de H_C , e que seu comportamento em função da temperatura se ajusta muito bem àquele descrito para partículas SW orientadas aleatoriamente. Porém, os pontos experimentais obtidos para $T=673$ K se desviam da linha $T^{3/4}$ (figura 4.8). Como foi mencionado acima, este aumento de H_C pode estar relacionado com o crescimento dos cristalitos tanto da fase FeCo como do MnO. Esse efeito é decorrente

também do alívio das tensões na superfície das partículas de FeCo, induzido pelo tratamento térmico [49]. O alívio das tensões reduz a anisotropia efetiva.

As amostras S40-65 e S60-65 possuem 40% em peso da fase MnO, e seguindo a mesma linha de raciocínio, podemos dizer que a interação dipolar neste caso é maior que na situação anterior. Conseqüentemente o valor de H_C é menor. De fato, observamos nessas amostras um $H_C=500$ Oe em temperatura ambiente. Este valor é menor que aquele registrado para as amostras com 70% em peso de *MnO*, que foi de 700 Oe na mesma temperatura. Além disso, essas amostras também apresentaram comportamento $T^{3/4}$ para H_C , quando comparamos os resultados experimentais com o ajuste $T^{3/4}$ representado na figura 4.8 (2) pela linha cheia.

Por fim, o H_C da amostra S40-100 foi também investigado. Nessa amostra, o valor de H_C foi bem menor que aqueles para as amostras com presença de MnO. O ajuste $T^{3/4}$ (linha cheia (3)) se mostrou adequado para os pontos experimentais em toda a faixa de temperatura, indicando que a presença de interações entre partículas não afeta o comportamento $T^{3/4}$ desse sistema. Para esta amostra, vale lembrar da possibilidade da existência de interação de exchange entre nanopartículas de FeCo (como será visto adiante apresentando resultados de curvas de δM) devido à maior proximidade física entre elas e a efetividade do acoplamento de superfície induzido pelo método de preparação do material.

Este comportamento de H_C com a temperatura reforça o caráter de mono-domínio das partículas de FeCo pela adequação ao modelo de SW e o fato que a presença do MnO paramagnético contribui para o isolamento das partículas FM e a sintonia da interação dipolar. O aumento da coercividade em função da presença do MnO também é um forte indício dessa influência. Mais adiante, juntaremos resultados de curvas de H_C em altas temperaturas com as obtidas em baixas temperaturas. Como conclusão dessa parte dos estudos, fica nítida a alta estabilidade térmica da coercividade que este sistema apresenta. O isolamento dos grãos ferromagnéticos pelo MnO paramagnético é um dos principais responsáveis por este efeito [57,58]. Parte destes resultados, obtidos acima da temperatura ambiente, foram publicados em [50].

4.3.2 Interações magnéticas em temperatura ambiente

Nesta seção serão apresentados os resultados e respectivas interpretações para as curvas de $M_{REV}(H_i)$ versus $M_{IRR}(H_i)$ obtidas a partir de curvas de FORC. A figura 4.9 mostra um conjunto de FORC's obtidas à temperatura ambiente para a amostra S40-35. As curvas foram obtidas, como descrito na seção 2.6.3, para diversos campos H_{ap} ¹ variando com incremento de 100 Oe. Na figura, a linha tracejada representa um ciclo de histerese completo obtido à temperatura ambiente na mesma amostra. Ela representa os limites para as curvas de FORC. Nota-se que o início da maioria das curvas de retorno, principalmente aquelas para H_i próximo de H_C , apresenta uma concavidade voltada para cima. Em um trabalho anterior [84], foi mostrado que o sistema FeCo+MnO apresenta um forte efeito de viscosidade magnética (dependência temporal da magnetização). Nas medidas de FORC, o sistema parte inicialmente da saturação positiva. Em seguida, é aplicado um campo reverso, H_{ap} , que tende a inverter a magnetização do material como um todo. Essa tendência de inversão da magnetização é interrompida quando voltamos a aplicar campos progressivamente maiores em direção à saturação positiva. Porém, esse retorno de tendência de crescimento da magnetização é dependente do tempo, e isso implica na forma da parte inicial das curvas de FORC em nosso sistema.

¹ H_{ap} é o primeiro campo aplicado negativamente, para posterior medida da magnetização em campos crescentes na direção da saturação positiva.

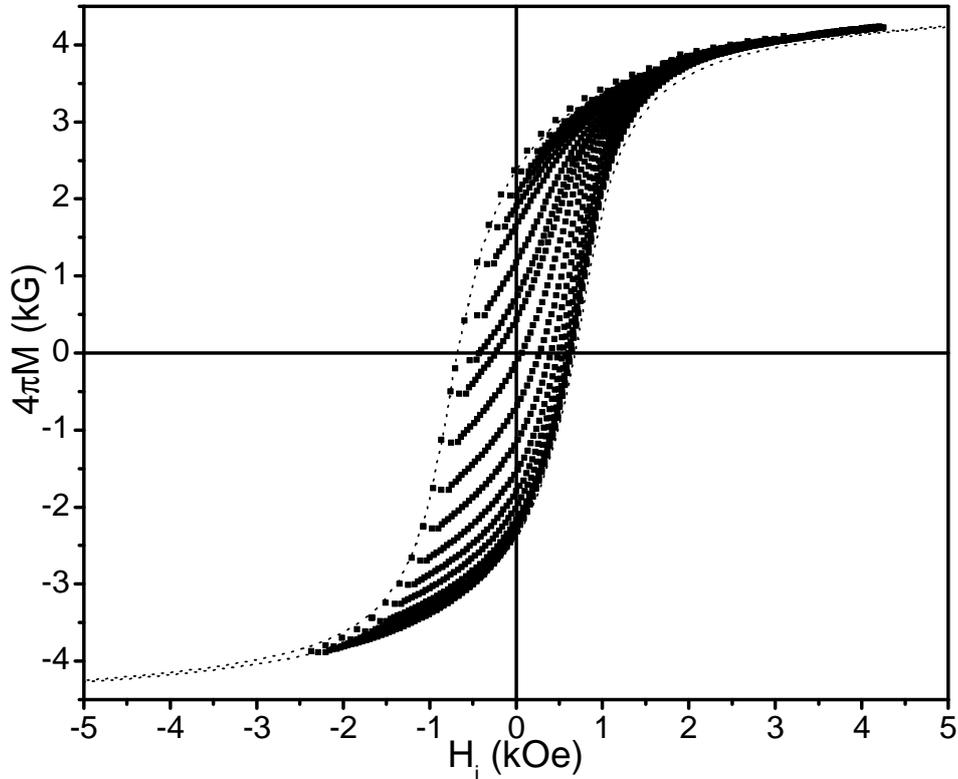


Figura 4.9: Curvas de retorno de primeira ordem, FORC's, obtidas em diferentes campos aplicados e a temperatura ambiente para a amostra S40-35. A linha tracejada é uma curva de histerese completa obtida em temperatura ambiente. $H_i = H - NM$ é o campo interno na amostra, descontado o campo desmagnetizante. Usamos $N=0.15$ (CGS) tabelado [7] para um disco com dimensões 0.5 mm de espessura e 3.2 mm de diâmetro.

A partir das curvas de FORC é possível traçar curvas de $M_{REV}(H_i)$ versus $M_{IRR}(H_i)$. Um conjunto dessas curvas, obtido para a amostra S40-35, é mostrado na figura 4.10. Observa-se nessas curvas que para valores pequenos de H_i , o comportamento de $M_{REV}(H_i)$ versus $M_{IRR}(H_i)$ é linear. A inclinação dessas retas aumenta negativamente para valores maiores (também negativamente) de H_i . Este comportamento é típico de um sistema de partículas tipo SW não interagentes. À medida que observamos as curvas para valores cada vez maiores de H_i , notamos que estas passam a apresentar um comportamento ligeiramente curvo, com concavidade voltada para baixo. Este comportamento indica

4.3 Caracterização magnética

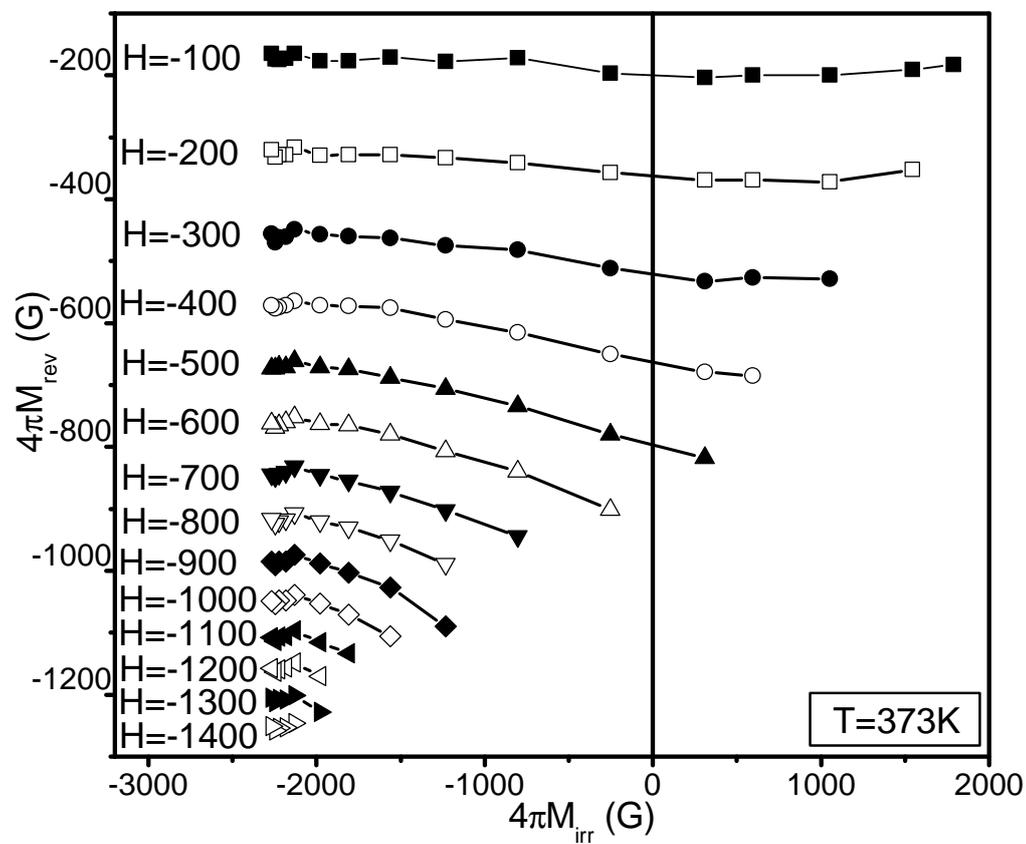


Figura 4.11: Comportamento de $M_{REV}(H_i)$ versus $M_{IRR}(H_i)$ medido na amostra S40-35 a $T=373\text{ K}$.

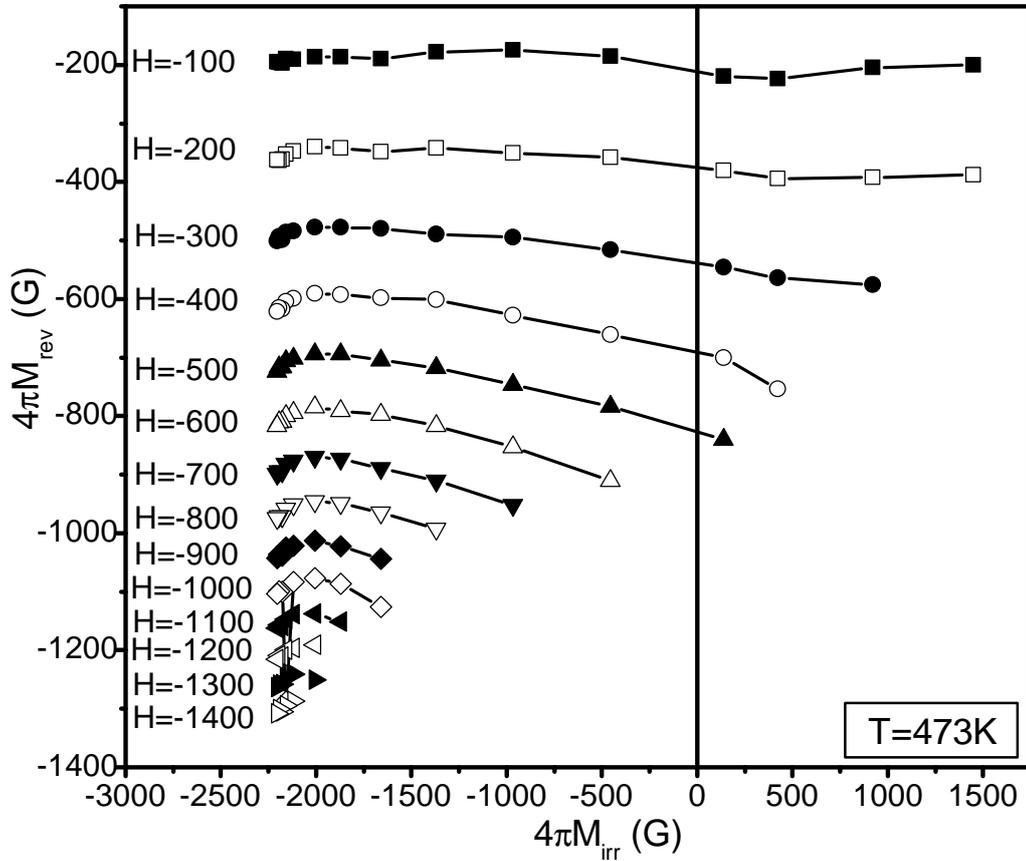


Figura 4.12: Comportamento de $M_{REV}(H_i)$ versus $M_{IRR}(H_i)$ medido na amostra S40-35 a $T=473$ K.

A análise das curvas de FORC, descritas anteriormente, nos deram fortes indícios da existência de interação entre nanopartículas no nosso sistema FeCo+MnO. Porém, a partir dessas curvas, não é possível inferir acerca do tipo e intensidade das interações presentes. Uma alternativa para este problema é o uso de gráficos de Henkel e curvas de δM . Estes gráficos nos permitem estudar os tipos e intensidade das interações presentes em arranjos de nanopartículas, ou ainda em materiais multi-domínio.

Serão apresentados agora os resultados obtidos à temperatura ambiente através de gráficos de Henkel e curvas de δM . Estes gráficos são plotados a partir das medidas de $M_r(H)$ e $M_d(H)$ como descrito na seção 2.6.1. A figura ?? apresenta os resultados

4.3 Caracterização magnética

medidos de $M_r(H)$ e $M_d(H)$. Os valores de $M_r(H)$ e $M_d(H)$ estão em emu/g . Note que há um valor mínimo de campo necessário para saturar o valor de M_r e é bem menor que o campo mínimo necessário para saturar a magnetização.

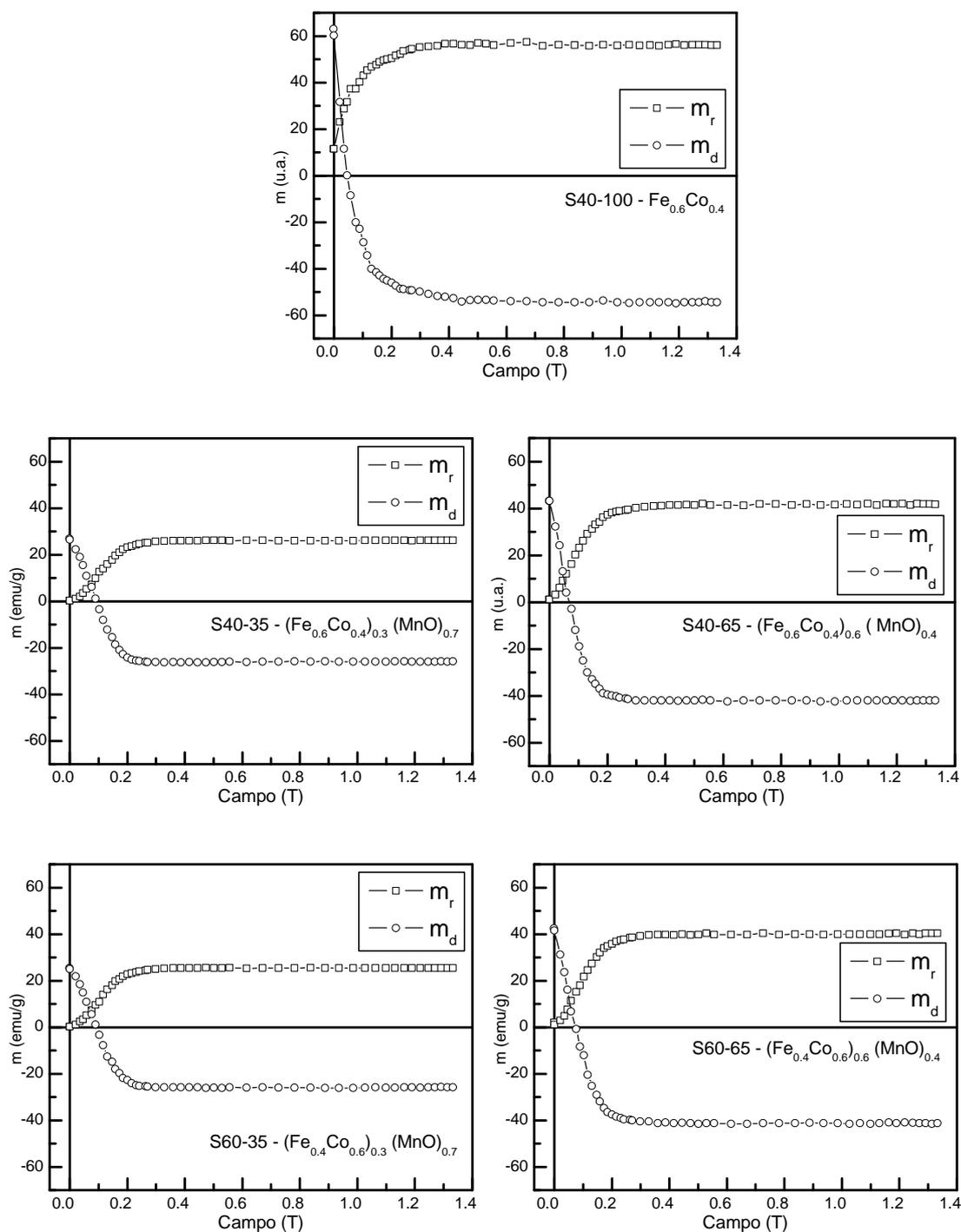


Figura 4.13: Curvas de M_r e M_d em função do campo aplicado para diferentes amostras.

A partir das curvas de $M_r(H)$ e $M_d(H)$ é possível ainda obter os gráficos de Henkel simplesmente plotando $m_d(H) = M_d(H)/M_r(H_{max})$ em função $m_r(H) = M_r(H)/M_r(H_{max})$. Isto é feito e mostrado na figura 4.14, para as amostras S40-100, S40-35, S40-65, S60-35 e S60-65. Atenção deve ser dada à linha tracejada, que representa o comportamento de $M_d(H)$ versus $M_r(H)$ para um arranjo de partículas tipo Stoner-Wohlfarth não interagentes. Desvios desta linha são associados à presença de interação entre as partículas. No nosso caso, estamos lidando com medidas à temperatura ambiente, onde o MnO é paramagnético. Então, considerando que o nosso sistema consiste de nanopartículas de FeCo em uma matriz paramagnética, a distância média entre as nanopartículas ferromagnéticas pode ser maior ou menor dependendo da quantidade de MnO. Isso é observado indiretamente nos gráficos de Henkel. Podemos observar que as amostras S40-65 e S60-65, com 40% em peso de *MnO*, apresentam maior desvio da linha reta tracejada (comportamento tipo SW), quando comparadas às amostras S40-35 e S60-35 (que possuem 70% em peso de *MnO*). Esse desvio da linha reta é negativo, ou seja, as curvas de Henkel para as amostras com presença da fase *MnO* estão sempre por baixo daquela linha tracejada, como pode ser visto ainda na figura 4.14. Cálculo de gráficos de Henkel via simulação computacional [29] em um sistema tipo SW com a presença de interações levam ao resultado de que este desvio da linha tracejada é indicio de interação dipolar presente no sistema. Por outro lado, desvios positivos da linha reta (a curva passa por cima da linha tracejada) indicam interação de exchange dominante no sistema. Isso acontece em nossa amostra S40-100, aquela que não possui a fase *MnO*. É observado ainda que, para valores menores de M_r , o desvio da linha reta é positivo indicando possivelmente interação de exchange dominante. De fato, isso é esperado devido à ausência de MnO. Além disso, o método de preparação favorece esse tipo de acoplamento entre as nanopartículas de FeCo.

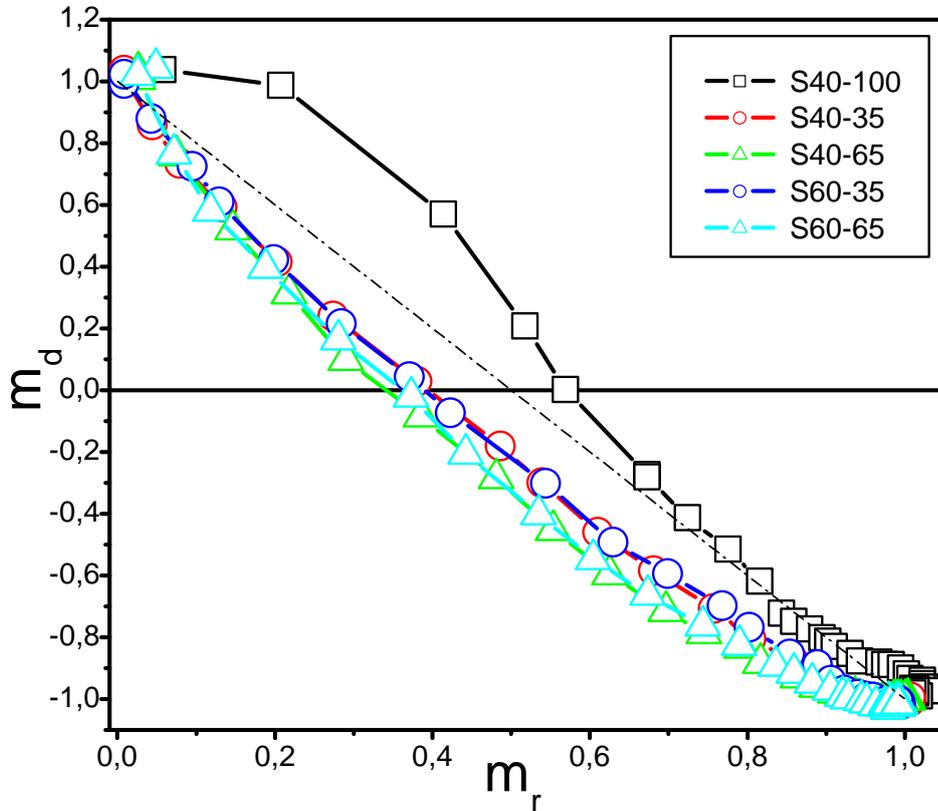


Figura 4.14: Gráficos de Henkel. A linha tracejada representa o comportamento esperado para um arranjo de partículas tipo SW não interagentes.

Outra maneira de identificar e quantificar as interações presentes em arranjos de nanopartículas é o uso de gráficos de δM . Neste tipo de plot, é comparado o valor de M_d obtido experimentalmente com aquele calculado a partir do valor experimental de M_r e da relação de Wohlfarth descrita na seção 2.6.1. Portanto, um gráfico de δM implica em um gráfico de $m_d(H) - (1 - 2m_r(H))$ em função do campo H . Como já temos os valores de $m_r(H)$ e $m_d(H)$, para todas as amostras, a construção dos gráficos de δM é direta. Estes gráficos são mostrados na figura 4.15, para as amostras S40-100, S40-35, S40-65, S60-35 e S60-65. Neste tipo de gráfico, a análise é como segue: valores negativos de δM indicam que predomina a interação dipolar, e valores positivos de δM indicam predominância da interação de exchange. Novamente, para o sistema FeCo+MnO, é observado

4.3 Caracterização magnética

que as amostras com maior quantidade da fase MnO paramagnética (S40-35 e S60-35) apresentam menor interação dipolar dominante no sistema. Já as amostras com menor quantidade de MnO (S40-65 e S60-65) possuem maiores valores de δM , indicando maior interação dipolar entre as nanopartículas de FeCo.

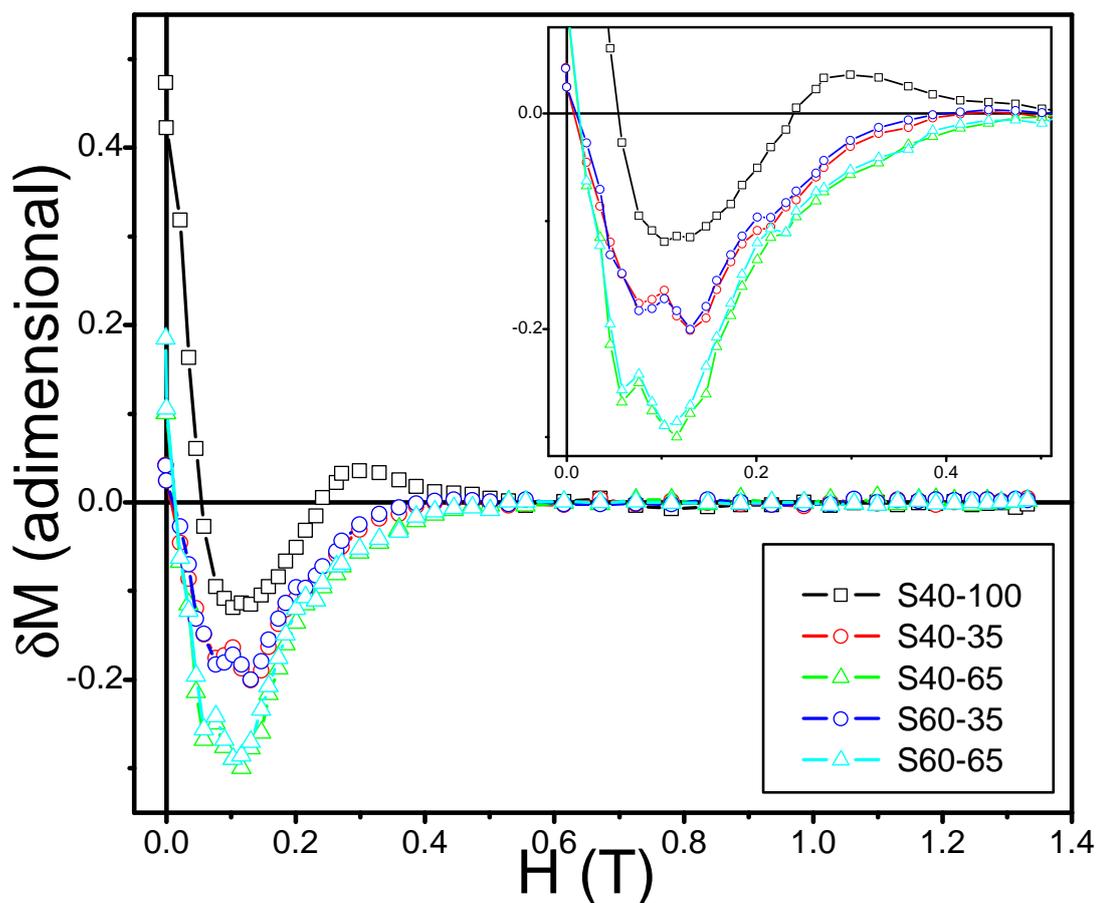


Figura 4.15: Gráficos de δM para todas as amostras estudadas. O quadro interno mostra uma ampliação da região de maior variação de δM .

4.3.3 Baixas temperaturas: Exchange-bias e irreversibilidade ZFC-FC

Nesta terceira parte da discussão sobre caracterização magnética do sistema FeCo+MnO, iremos tratar do seu comportamento magnético no regime de baixas temperaturas (5-300 K). Para tal, usamos 2 equipamentos de medida. Para as medidas de magnetização ZFC (*zero field cooled*) e FC (*field cooled*) em campos magnéticos de até 5 mT, usamos um magnetômetro SQUID, enquanto que as medidas de curvas de histerese em campos de até 2 T foram feitas no magnetômetro de extração construído por nós. Os detalhes da construção do magnetômetro de extração, das bobinas de detecção, amplificador de baixo ruído, e automação do experimento via linguagem orientada a objetos (Labview), se encontram na seção 3.5.

A análise em baixas temperaturas será iniciada a partir da discussão de curvas de magnetização ZFC-FC obtidas através de um procedimento descrito anteriormente na seção 3.4. Basicamente, foram realizadas medidas nas amostras S40-35 e S40-65 com o objetivo de investigar o acoplamento entre os grãos FM e AFM quando se entra na fase AFM do MnO com ou sem campo magnético aplicado. As figuras 4.16 e 4.17, mostradas a seguir, apresentam curvas ZFC-FC para as amostras S40-35 e S40-65 medidas em diferentes valores de campo (1, 1.5, 3, e 5 mT). Em todas as curvas é possível estimar a temperatura de Néel da fase MnO, visualizando o início da irreversibilidade ZFC-FC que ocorre para temperaturas inferiores a aproximadamente 120 K. Nota-se que essa irreversibilidade, caracterizada aqui pela abertura das curvas ZFC-FC, é maior quanto maior é o valor do campo aplicado. Além disso, nota-se também uma pequena irreversibilidade ZFC-FC mesmo acima de 120 K, como pode ser melhor observado na amostra S40-35 na curva obtida para $H = 5mT$.

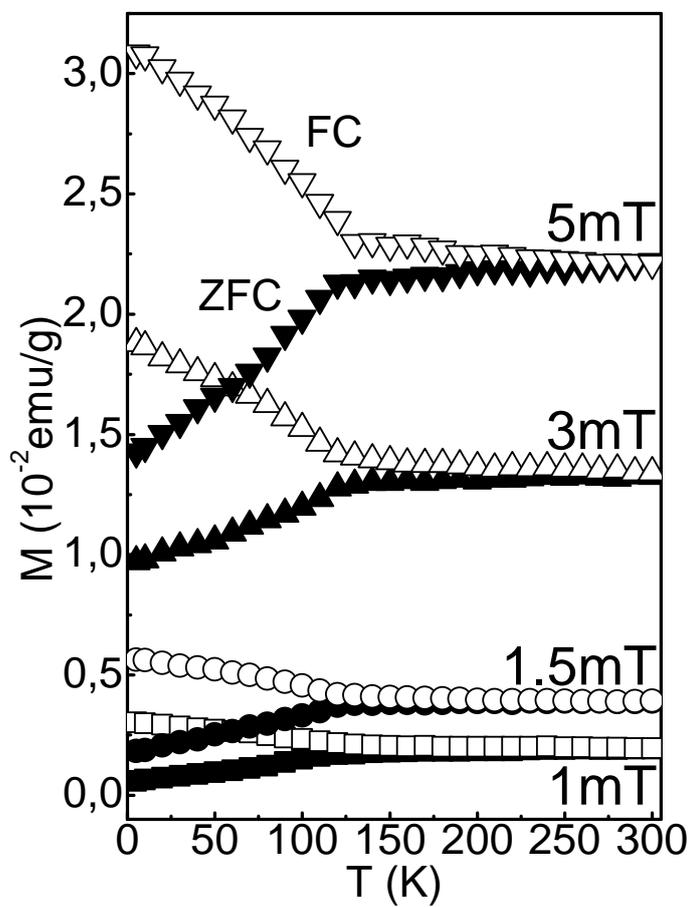


Figura 4.16: Curvas de magnetização ZFC e FC para diferentes valores de H obtidos para a amostra S40-35.

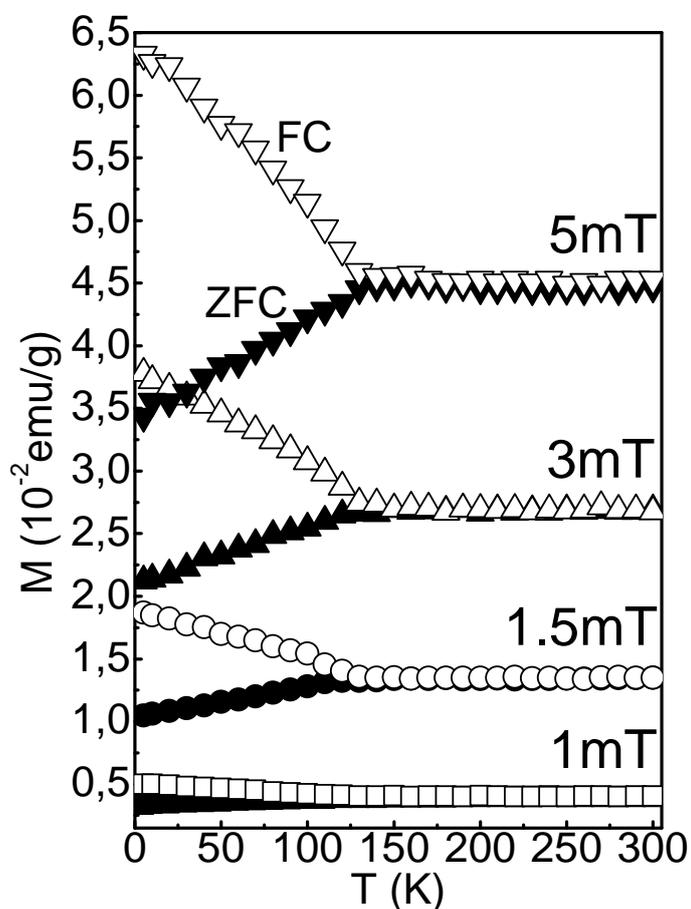


Figura 4.17: Curvas de magnetização ZFC e FC para diferentes valores de H obtidos para a amostra S40-65.

Porém, quando dividimos a magnetização em cada curva pelo respectivo campo aplicado para obtê-la, observamos uma relação de escala a partir de um certo valor de campo. Por exemplo, na figura 4.18, obtida para a amostra S40-35 dividindo cada curva ZFC-FC pelo campo aplicado, as curvas para 3 e 5 mT se sobrepõem, obedecendo uma certa relação de escala com o campo, ou ainda, a um regime de susceptibilidade inicial constante em todo o regime de temperatura. Para campos menores, a relação de escala não vale. De forma semelhante, as curvas M/H ZFC-FC para a amostra S40-65 também se sobrepõem para os campos H igual a 1,5, 3 e 5 mT. Apenas a curva para $H = 1$ mT fica por baixo das demais, como pode ser visto na figura 4.19.

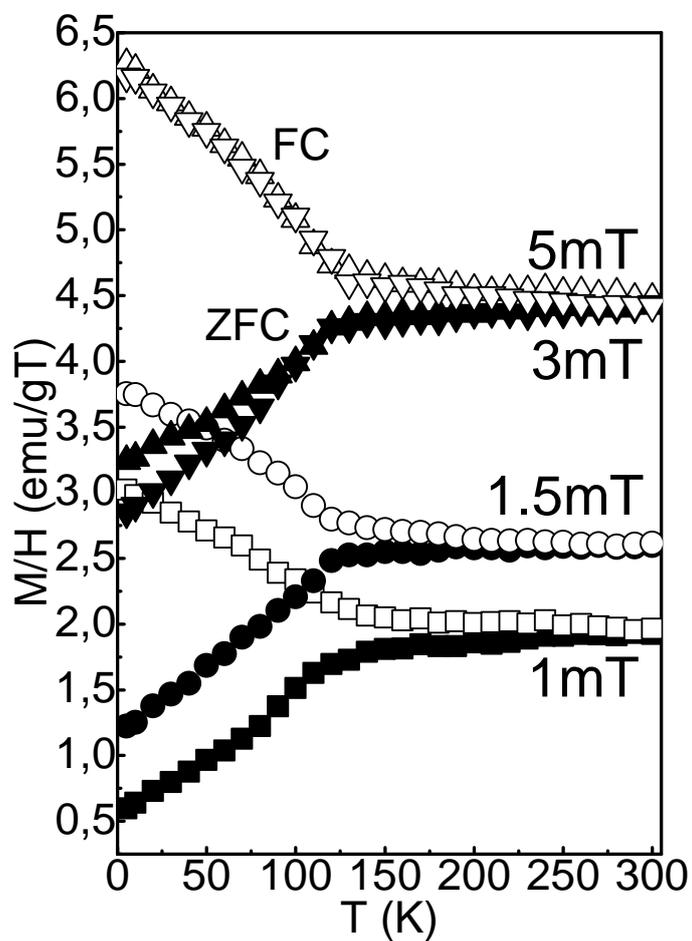


Figura 4.18: Curvas de magnetização ZFC e FC normalizadas pelo campo aplicado, para a amostra S40-35.

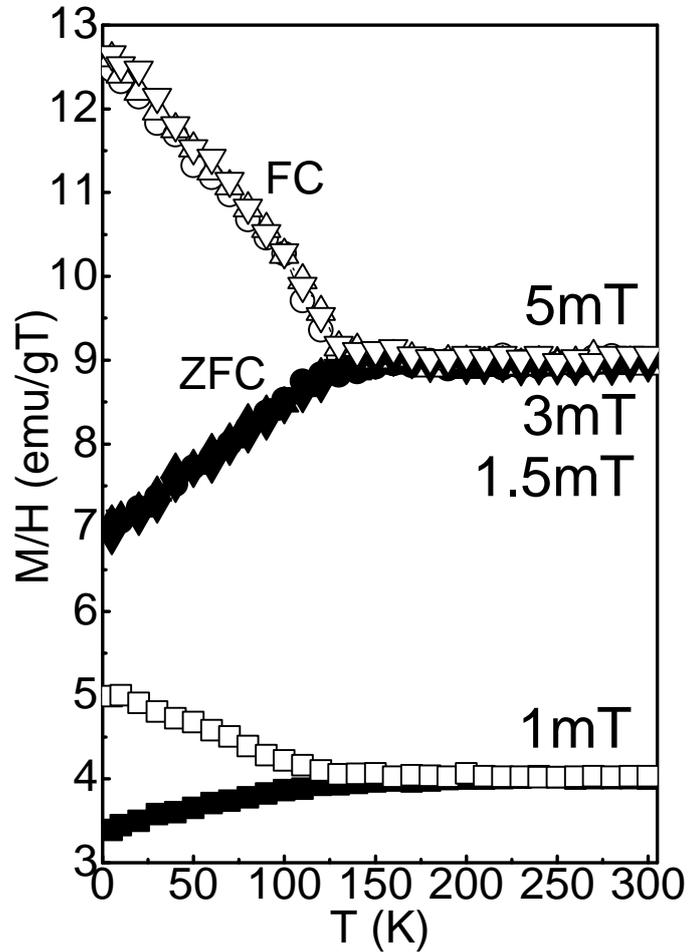


Figura 4.19: Curvas de magnetização ZFC e FC normalizadas pelo campo aplicado, para a amostra S40-65.

Outra maneira de visualizar estas curvas é calculando o excesso de magnetização FC, $\Delta M(T) = M_{FC}(T) - M_{ZFC}(T)$, para cada campo aplicado. A figura 4.20 mostra as curvas de $\Delta M(T)$ para diferentes campos aplicados na amostra S40-35. Observamos que $\Delta M(T)$ é muito próximo de zero em temperaturas maiores que 120 K. Para $T < 120$ K, $\Delta M(T)$ cresce com a diminuição da temperatura, para todos os valores de campo aplicado. Porém, observa-se que $\Delta M(T)$ é maior para as curvas obtidas com maior valor de campo. Um comportamento semelhante é observado na figura 4.21. Em ambas as curvas 4.20 e 4.21, há um quadro interno mostrando $\Delta M(T)$ dividido pelo campo aplicado. Estas curvas

4.3 Caracterização magnética

nos mostram, como discutido anteriormente, que o efeito escala com o campo aplicado. A exceção é a curva $\Delta M(T)/H$ para $H = 1$ mT para a amostra S40-65.

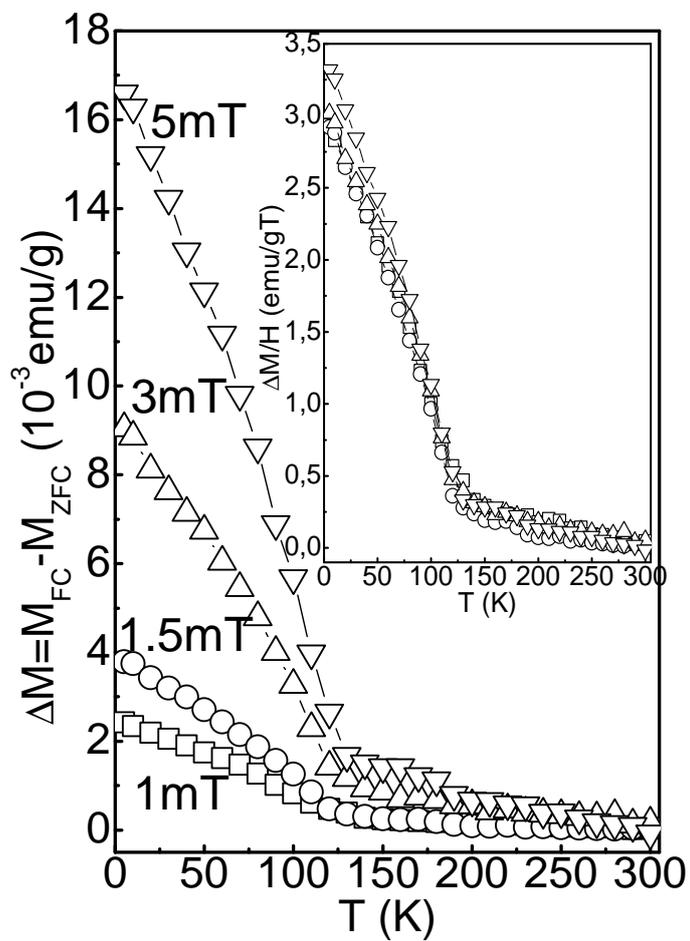


Figura 4.20: Curvas de excesso de magnetização FC em função da temperatura, para a amostra S40-35. O quadro interno mostra o excesso de magnetização normalizado pelo campo aplicado.

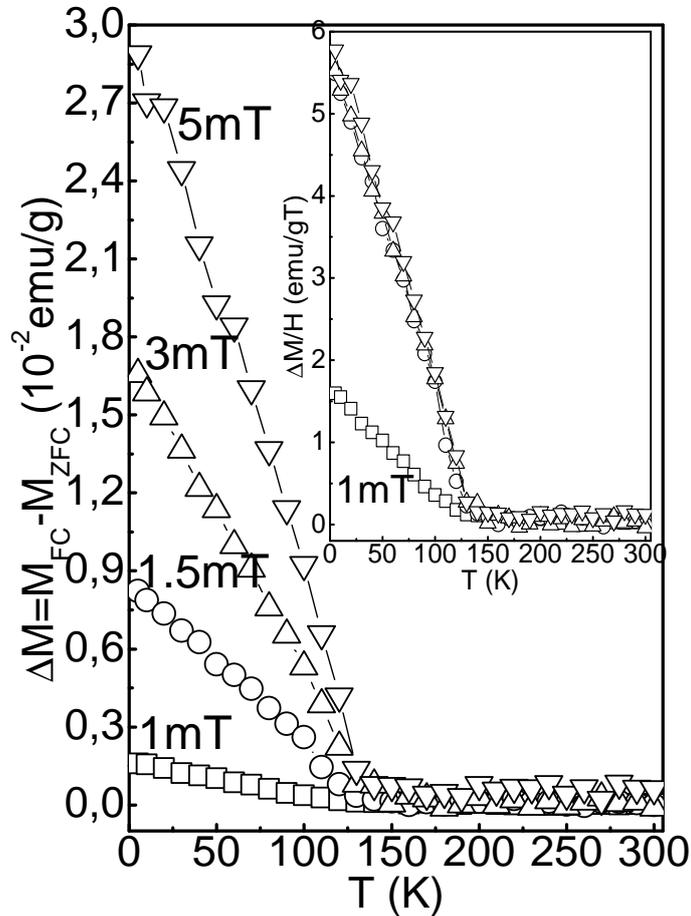


Figura 4.21: Curvas de excesso de magnetização FC em função da temperatura, para a amostra S40-65. O quadro interno mostra o excesso de magnetização normalizado pelo campo aplicado.

Finalizando a sequência de análises das curvas ZFC-FC descritas até o momento, é imprescindível explicitar a dependência de $\Delta M(T = 5K)$ com H . A figura 4.22 ilustra esse comportamento para a amostra S40-35. O comportamento observado, como também discutido anteriormente, é linear com H . Isto confirma o comportamento de escala, com o campo aplicado, do excesso de magnetização FC nesta amostra. Semelhantes resultados foram obtidos para a amostra S40-65 (figura 4.23).

Em resumo, estas medidas mostraram que as magnetizações ZFC-FC são irreversíveis para temperaturas abaixo de 120 K. Acima desta temperatura, a magnetização é essen-

4.3 Caracterização magnética

cialmente devido às partículas ferromagnéticas já que o MnO é paramagnético. Esfriando a amostra em campo aplicado nulo, a magnetização total é reduzida, indicando que alguns momentos magnéticos mudaram sua direção de magnetização influenciadas pelo MnO antiferromagnético. Por outro lado, quando a amostra é esfriada na presença de um campo aplicado não-nulo, alguns spins descompensados do MnO se alinham com a magnetização das partículas de FeCo vizinhas aumentando a magnetização total. Ou seja, os spin descompensados na superfície das partículas de MnO são fundamentais nas propriedades magnéticas observadas neste sistema em baixas temperaturas.

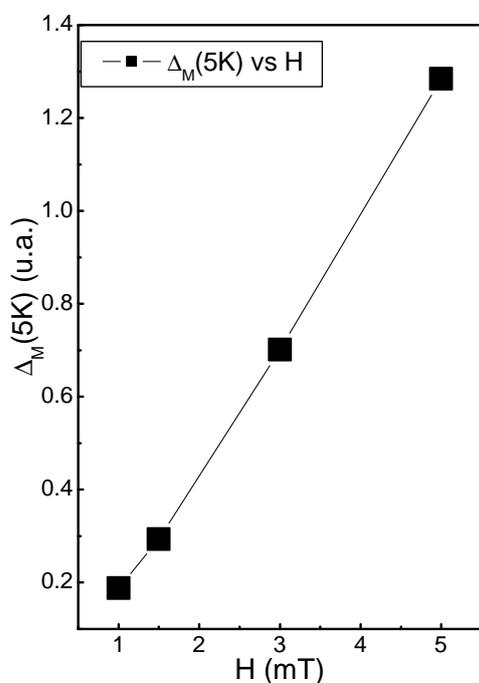


Figura 4.22: Excesso de magnetização FC em 5 K e diferentes campos aplicados, para a amostra S40-35.

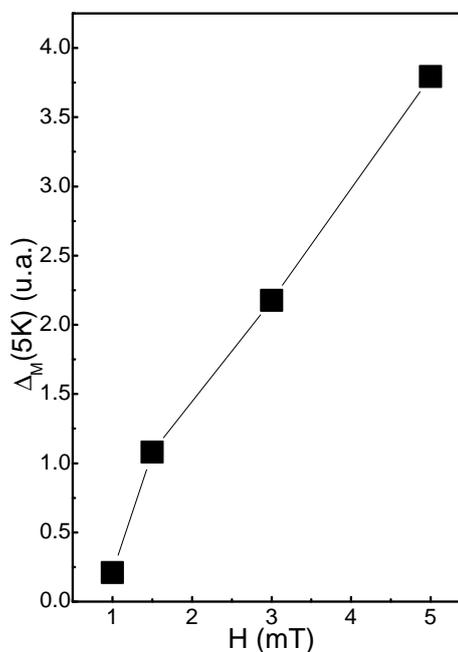


Figura 4.23: Excesso de magnetização FC em 5 K e diferentes campos aplicados, para a amostra S40-65.

Além das medidas de magnetização, para um dado campo magnético, em função da temperatura, foram obtidas curvas de histerese nas amostras S40-35, S40-65 e S40-100. Estas curvas foram realizadas usando campos de até 2 T e para temperaturas de 5 a 300

4.3 Caracterização magnética

K utilizando a técnica de magnetometria por extração. Os detalhes do sistema foram apresentados na seção 3.5.

Na figura 4.24 (a) são apresentadas duas curvas de histerese completas, medidas na amostra S40-35, enquanto que a figura 4.24 (b) mostra uma expansão dessas curvas de histerese em torno de H_C . A partir destas curvas, é possível, por exemplo, visualizar o efeito de exchange-bias na histerese medida em 5K. Além disso, observa-se também um aumento em H_C com a diminuição da temperatura. Estes detalhes das curvas de histerese serão discutidos mais adiante nesta seção.

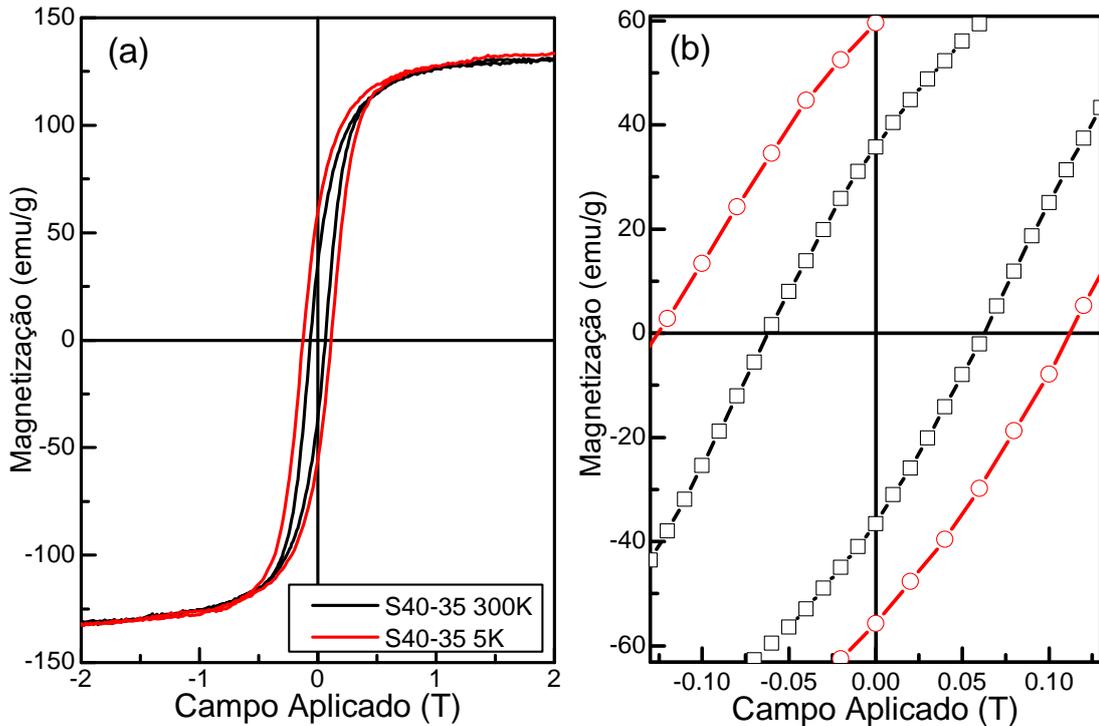


Figura 4.24: Curvas de histerese para a amostra S40-35, nas temperaturas 5 e 300 K (a), e ampliação destas curvas em torno de H_C (b).

A partir das curvas de histerese medidas na amostra S40-100 (ausência da fase MnO), em diferentes temperaturas, podemos construir uma curva da magnetização de saturação, M_S , em função da temperatura. A figura 4.25 mostra o comportamento de M_S versus T

4.3 Caracterização magnética

para essa amostra. Dados mostram o comportamento de M_S em função de T para temperaturas desde 5 K até próximo de 700 K, determinado pelas medidas via magnetômetro de extração (5-300 K) e pelas obtidas via magnetômetro de amostra vibrante (300-700 K).

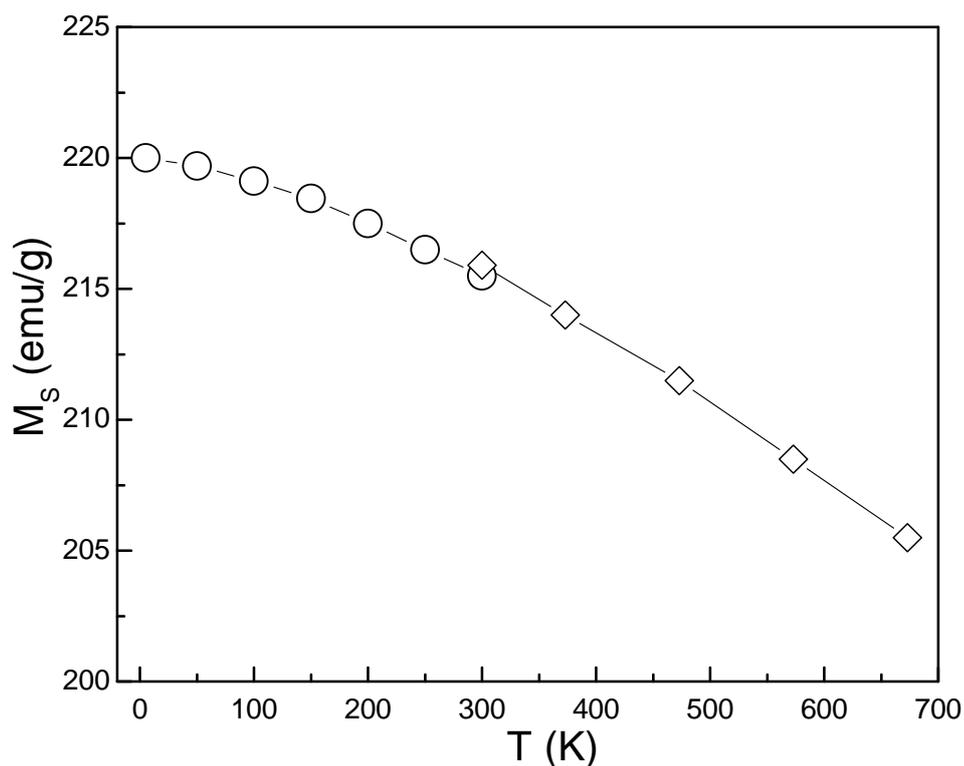


Figura 4.25: Comportamento da magnetização de saturação M_S em função da temperatura para a amostra S40-100. Os pontos em círculos foram retirados de curvas extraídas via magnetômetro de extração, e os pontos em losangos foram retirados de curvas de histerese extraídas de um magnetômetro de amostra vibrante. A linha que une os pontos é apenas um guia para os olhos.

Neste momento, é importante comentar sobre a precisão da calibração da medida de magnetização em nosso magnetômetro de extração. Podemos observar na figura 4.25 uma boa união dos dados obtidos via extração com os via amostra vibrante. Como dissemos

anteriormente, usamos um padrão de Níquel para calibrar nossas medidas. A julgar pelos resultados obtidos, podemos considerar que nosso equipamento de medida é confiável.

A mesma análise pode ser feita com os resultados de histerese para as amostras S40-35 e S40-65. As curvas de M_S em função da temperatura para estas amostras podem ser vistas na figura 4.26. Note que a temperatura de Néel da fase MnO está sinalizada nesta figura. Neste ponto, é nítida a mudança de comportamento de M_S quando a temperatura é diminuída abaixo de 120 K. Este comportamento é observado em ambas as amostras (S40-35 e S40-65). Olhando a curva anterior, para a amostra S40-100, nenhuma anomalia é observada no comportamento de M_S versus T , indicando fortemente que a anomalia está associada à fase MnO.

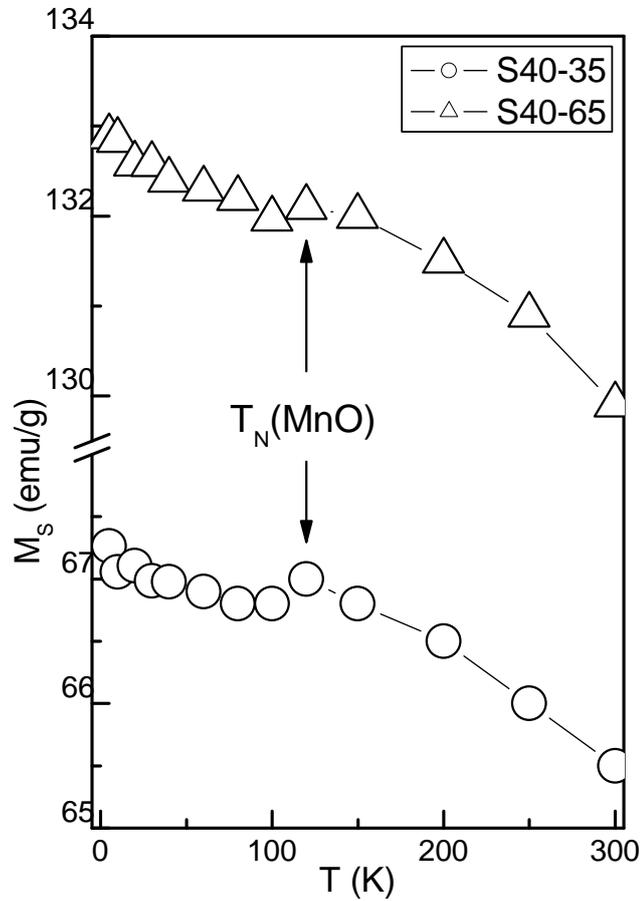


Figura 4.26: Comportamento de M_S em função da temperatura para as amostras S40-35 (círculos) e S40-65 (triângulos). A linha que une os pontos em ambas as curvas é apenas um guia para os olhos. As setas indicam a temperatura de Néel do MnO.

Tendo conhecimento das curvas de M_S em função da temperatura para amostras com diferentes quantidades de MnO, é possível ajustar os dados experimentais à Lei de Bloch $T^{3/2}$ para um ferromagneto. Para tal, plotamos $\Delta M_S = [M_S(0) - M_S(T)]/M_S(0)$ em função de $T^{3/2}$. Na figura 4.27, este gráfico é plotado em escala logarítmica com o objetivo de realçar o desvio do comportamento $T^{3/2}$ para as amostras S40-35 (círculos) e S40-65 (triângulos), em temperaturas menores que 120K. Por outro lado, a amostra S40-35 continua seu comportamento $T^{3/2}$ em baixas temperaturas, como deve ser.

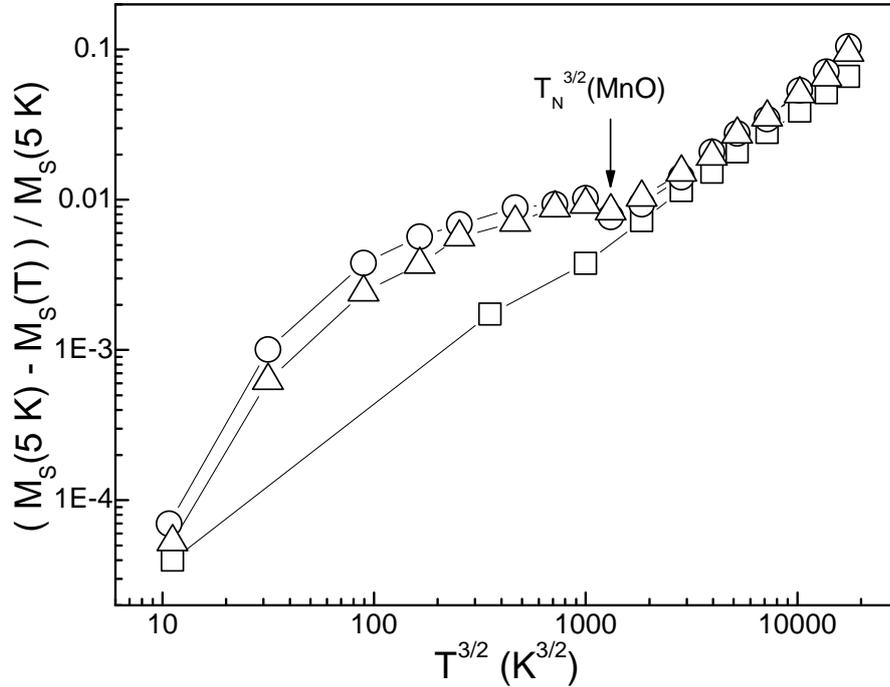


Figura 4.27: Comportamento da magnetização de saturação reduzida $(M_S(5K) - M_S(T))/M_S(5K)$ em função da temperatura para as amostras S40-100 (quadrados), S40-35 (círculos) e S40-65 (triângulos). A linha que une os pontos em todas as curvas é apenas um guia para os olhos. A seta em destaque indica a temperatura do Néel do MnO. Note ainda que foi usada um escala logarítmica em ambos os eixos de coordenadas para enfatizar a mudança do comportamento $T^{3/2}$ para T menor que T_N nas amostras com MnO.

Na figura 4.28, são mostrados os dados experimentais e os ajustes tipo $T^{3/2}$ para as três amostras estudadas. Nas amostras S40-35 e S40-65 o ajuste foi feito para temperatura no intervalo 120-700 K. Nestas amostras há um desvio do comportamento $T^{3/2}$ para temperaturas inferiores a 120 K. Já para a amostra S40-100, o ajuste foi feito usando todo o intervalo de temperatura.

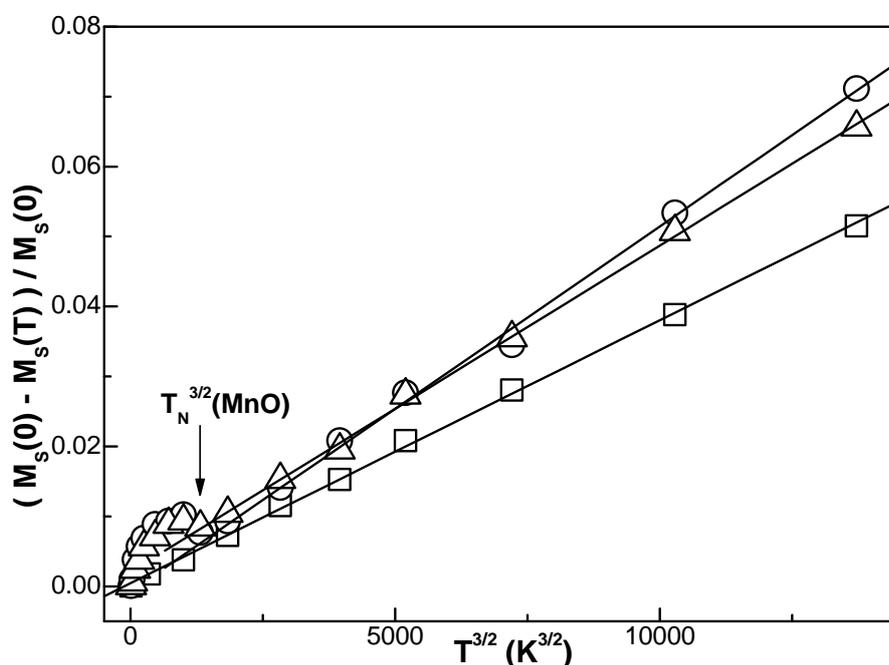


Figura 4.28: Comportamento da magnetização de saturação reduzida $(M_S(0) - M_S(T))/M_S(0)$ em função da temperatura para as amostras S40-100 (quadrados), S40-35 (círculos) e S40-65 (triângulos).

Na tabela 4.4 são mostrados os parâmetros de ajuste da lei de Bloch $(M_S(0) - M_S(T))/M_S(0) = BT^{3/2}$. Como discutido na seção 2.3, o parâmetro B se distancia do valor de um material bulk devido a efeito de superfície no caso de policristais ou arranjos de nanopartículas. De fato, em arranjos de nanopartículas o valor de B é encontrado ser maior que o valor correspondendo ao material macroscópico [19, 85, 86]. Isto implica em uma dependência mais forte da magnetização de saturação com a temperatura. Algumas teorias [86] mostraram que a flutuação de momentos de superfície são maiores que aqueles do interior da nanopartícula resultando em um valor ainda maior para B .

	$M_S(0)[emu/g]$	$B[K^{2/3}]$
S40-100	219.9	3.75908E-6
S40-35	67.6	5.21667E-6
S40-65	133.4	4,66861E-6

Tabela 4.4: Valores de $M_S(0)$ e o coeficiente B após ajuste tipo lei de Bloch $T^{3/2}$ para a magnetização de saturação das amostras S40-100, S40-35 e S40-65.

Outra análise realizada a partir das curvas de magnetização de saturação para as amostras estudadas foi feita nos dados das amostras S40-35 e S40-65. Nesta análise subtraímos a contribuição da magnetização de saturação da fase FeCo para as amostras S40-35 e S40-65 ($M_S(T)$ é conhecida para a amostra S40-100, como visto na figura 4.25). Por exemplo, na amostra S40-35, que possui 30% em peso da fase FeCo, a subtração da contribuição desta fase para a magnetização total foi feita da seguinte maneira: $\Delta M_S(T)_{MnOS40-35} = (M_S(T)_{S40-35} - 0.3M_S(T)_{S40-100})/0.7$. Aqui, $M_S(T)_{MnOS40-35}$ é a contribuição da fase MnO para a magnetização de saturação da amostra S40-35. Da mesma maneira, é possível extrair a contribuição da fase MnO para $M_S(T)$ da amostra S40-65. O resultado está plotado na figura 4.29. A interpretação deste resultado necessita de informação a cerca da susceptibilidade do MnO. Na seção 2.2, é discutido o comportamento da susceptibilidade de um antiferromagneto em função da temperatura. Esta susceptibilidade pode ser calculada quando o campo é aplicado paralelo ou perpendicular ao eixo de anisotropia do antiferromagneto. No caso de policristais ou arranjos de nanopartículas, é feita uma média levando em conta as orientações aleatórias dos eixos de anisotropias dos cristais. Como resultado, a susceptibilidade de um policristal é como mostrado na figura 2.6 para o caso ideal, ou na figura 2.26 para um pó de MnO ($< 100 \mu m$) extraído da referência [4]. É notado ainda um arredondamento do pico da susceptibilidade para o caso do policristal de MnO. Estas características são observadas nos resultados experimentais obtidos nesta tese para a susceptibilidade do MnO (dividimos a magnetização devido a fase MnO, mostrada na figura 4.29, pelo campo aplicado, que foi de 2 T) em função da temperatura.

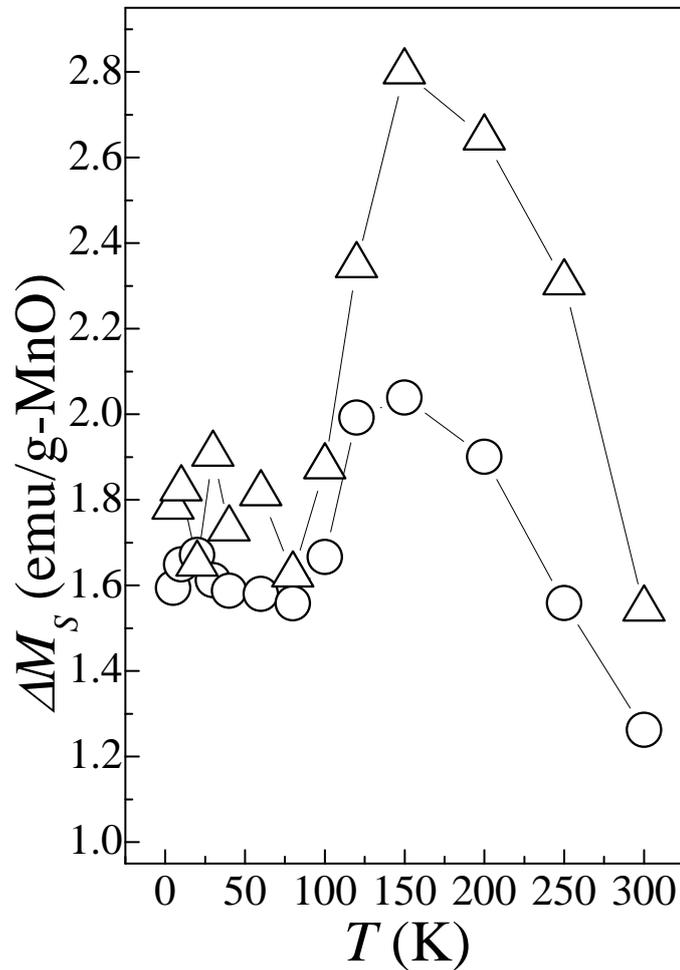


Figura 4.29: Incremento da magnetização de saturação devido ao MnO, extraído das amostras S40-35 (círculos) e S40-65 (triângulos), como discutido no texto.

Além da magnetização de saturação, as curvas de histerese obtidas na região em temperatura 5 – 300K permitiu investigar o comportamento do campo coercivo e do campo de exchange-bias em nossas amostras. Como visto na figura 4.24, o campo de exchange-bias, caracterizado pelo deslocamento do ciclo de histerese no eixo do campo, chega a ser da ordem 0.01 T em $T=5$ K (em torno de 15% da coercividade da amostra medida a temperatura ambiente).

A figura 4.30 (a) mostra o comportamento da coercividade em função da temperatura para as amostras S40-100 (quadrados), S40-35 (círculos) e S40-65 (triângulos). Na figura

é mostrado ainda um ajuste à lei de potência $T^{3/4}$ (linhas cheias). Nota-se pelo ajuste que todas as curvas se ajustam bem a esse comportamento $T^{3/4}$ para $T \geq 120$ K. A amostra S40-100 é a única que apresenta esse comportamento em todo o intervalo em temperatura investigado. As amostras S40-35 e S40-65 têm sua coercividade desviada do comportamento $T^{3/4}$ abaixo de 120K. É notado ainda que a coercividade da amostra S40-35 é maior do que a das outras amostras investigadas. Esta amostra possui a maior quantidade da fase MnO. A figura 4.30 (b) mostra o comportamento do campo de exchange-bias para as amostras S40-35 e S40-65. É observado nesta curva que o campo de exchange-bias só aparece em temperaturas inferiores a 120 K. De fato, o efeito de exchange-bias está associado a um acoplamento de superfície FM-AFM. A presença da fase MnO em nosso sistema permite este acoplamento com a fase FeCo.

Como discutido anteriormente, as medidas de magnetização ZFC-FC mostraram uma irreversibilidade em temperaturas inferiores a 120 K. Tal comportamento da magnetização foi atribuído principalmente aos spins descompensados na superfície das partículas de MnO. Além disso, esse comportamento é típico de sistemas que apresentam interações competitivas (antiferromagnéticas e ferromagnéticas) que podem levar à frustração.

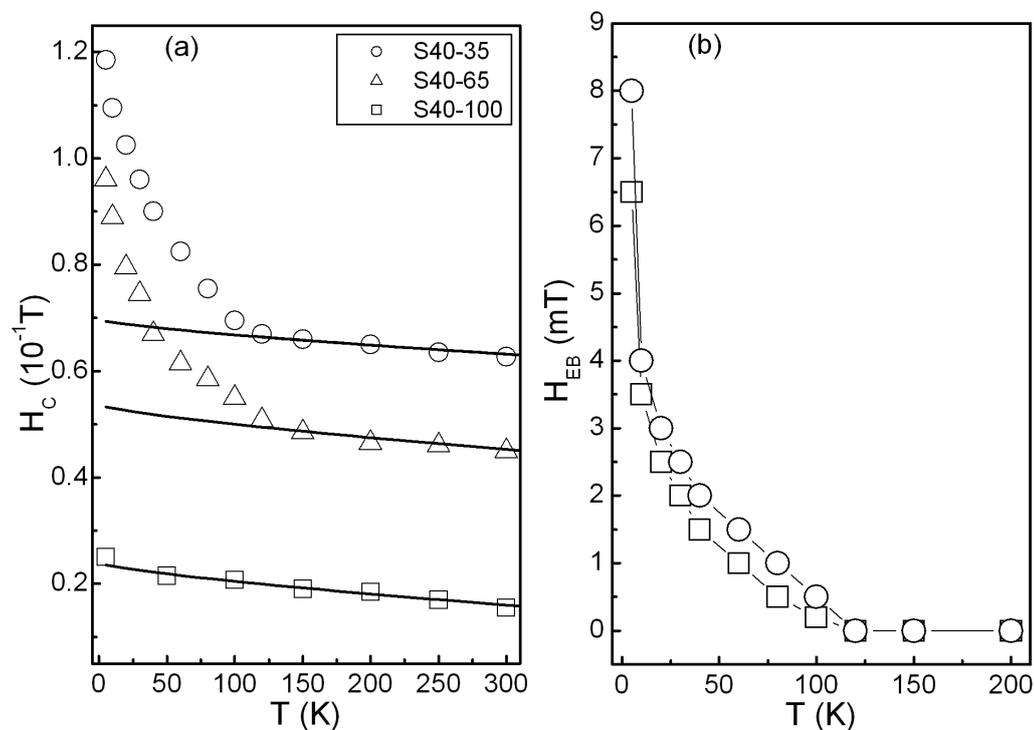


Figura 4.30: (a) Comportamento da coercividade H_C em função da temperatura para as amostras S40-35 (quadrados), S40-65 (círculos) e S40-100 (triângulos). As linhas cheias são ajustes tipo $T^{3/4}$ para a coercividade de arranjos de partículas de domínio único. (b) H_{EB} em função da temperatura.

Parte dos resultados das medidas (Gráficos de Henkekl e δM , exchange-bias, irreversibilidade ZFC-FC, comportamento de M_S versus T) descritos nesta tese, foram submetidos para publicação no Journal of Physics: Conference Series [87], e será apresentado no ICM 2009.

Capítulo 5

Conclusões

Foram produzidos através da técnica de mecano-síntese (48h de moagem) nanocompósitos de $(Fe_{1-x}Co_x)_y(MnO)_{1-y}$ em diferentes concentrações $x(0.4 \text{ e } 0.6)$ e $y(0.35, 0.65 \text{ e } 1)$. A caracterização estrutural deste sistema foi realizada através de medidas de raios-x nas amostras, e posterior análise utilizando a equação de Scherrer, gráfico de Williamson-Hall (WH) e refinamento Rietveld. Como resultado, foi observado que as fases desejadas foram produzidas com concentrações bem próximas dos valores nominais, não tendo sido detectada a presença de fases indesejadas, dentro da precisão das medidas. Para todas as amostras, o tamanho médio dos cristalitos foi de $\sim 14 \text{ nm}$, e também foi detectada a presença de micro-deformações da ordem de 1.5% para o FeCo e 0.4% para o MnO. A análise via refinamento Rietveld nos permitiu determinar a proporção das fases presentes. Tal resultado se mostrou satisfatório, em comparação com a composição nominal. A comparação entre os resultados das análises via equação de Scherrer, gráfico de WH e refinamento Rietveld se mostraram também satisfatórias dentro das limitações de cada técnica. Por exemplo, os tamanhos médios dos cristalitos se mostraram menores na análise por gráficos de WH, quando comparado aos resultados da equação de Scherrer. A equação de Scherrer não leva em conta o alargamento do pico de difração devido a micro-deformações, resultando em um alargamento maior por conta do tamanho finito dos cristalitos.

A caracterização magnética de nossas amostras consistiu de medidas de gráficos de Henkel e curvas de inversão de primeira ordem (FORC) em temperatura ambiente, me-

didadas de histerese em diferentes temperaturas (5-700 K), e medidas de magnetização ZFC-FC em função da temperatura (5-300 K) em campos baixos (até 5 mT). Para as amostras com presença de MnO, os gráficos de Henkel e FORC's mostraram a existência de interações magnéticas entre as nanopartículas de FeCo, sendo predominantemente de origem dipolar nestas amostras. A amostra de FeCo pura (S40-100) apresentou interação de exchange entre partículas. Como consequência, se previu que as amostras com menor interação dipolar (desmagnetizante) apresentariam uma maior coercividade. Isto se confirmou nas medidas de coercividade, H_C , em função da temperatura, quando comparados os valores de H_C entre as diferentes amostras. Foi observado um comportamento tipo $T^{3/4}$ para H_C , na amostra S40-100 em toda a faixa de temperatura investigada, e para $T > 120$ K nas amostras com presença da fase MnO. Este comportamento $T^{3/4}$ de H_C é típico de arranjos de partículas tipo Stoner-Wohlfarth. Além disso, foi observado o efeito de exchange-bias para temperaturas inferiores à temperatura de Néel do MnO (120 K), com um significativo aumento do campo de exchange-bias com a diminuição da temperatura. Esta tendência foi seguida pelo campo coercivo. O comportamento da magnetização de saturação em função da temperatura também foi investigado. Como resultado, foi observado um comportamento tipo Lei de Bloch $T^{3/2}$ para a amostra pura no intervalo 5-700 K em temperatura, e nas amostras com presença de MnO no intervalo 120-700K . A constante de Bloch extraída dos ajustes se mostrou compatível com aquele típico de policristais ($B_{bulk} < B_{nanocristalino}$). Ainda em baixas temperaturas, verificamos um comportamento de irreversibilidade nas magnetizações ZFC-FC abaixo de 120 K, apresentada pelas amostras com presença da fase MnO. Esta irreversibilidade é típica de sistemas magnéticos que apresentam interações competitivas que levam à frustração. Sistemas com anisotropia aleatória também apresentam um comportamento similar. Estas duas fontes de irreversibilidade estão presentes em nossas amostras. Devido ao fato do efeito ser mais pronunciado em $T < T_N$, nós acreditamos que interações competitivas na interface das partículas seja provavelmente a causa da irreversibilidade observada.

Boa parte das medidas magnéticas contidas nesta tese foram obtidas a partir de curvas de histerese nas amostras S40-35, S40-65 e S40-100, em baixas temperaturas. Estas curvas foram realizadas aplicando campos de até 2 T e temperaturas de 5 a 300 K. Para tal,

desenvolvemos em nosso laboratório a técnica de magnetometria por extração. O nosso magnetômetro de extração usa o criostado de um SQUID, se aproveitando do controle de campo (até 8 T) e temperatura (5-300 K) que o equipamento já possuía. Nosso trabalho, na área de instrumentação, consistiu em adaptar um par de bobinas de detecção ao criostado do SQUID. Além disso, devido ao baixo sinal captado nas bobinas, foi necessário a construção de um amplificador com ganho de até 10000 vezes, equipado com filtros para eliminar sinais de baixa frequência. Os detalhes, tanto das bobinas quanto do circuito amplificador, estão contidos na seção 3.5. Foi feita a automação total do experimento (curva de histerese) com a ajuda da linguagem de programação Labview.

Como perspectiva, esperamos em breve automatizar também os experimentos de magnetização em função da temperatura e do tempo, no magnetômetro de extração. Com relação às amostras estudadas, pretendemos realizar medidas gráficas de Henkel e δM em baixas temperaturas ($T < 120\text{K}$). O objetivo é analisar as interações entre nanopartículas. Esperamos que interações de exchange sejam observadas em baixas temperaturas, mesmo nas amostras com presença de MnO.

Apêndice A

Cálculo do fluxo de campo em uma espira devido a um momento de dipolo magnético

Este apêndice tem o objetivo de desenvolver uma expressão para o fluxo de campo magnético que atravessa a área coberta por uma espira de raio R , devido a um momento de dipolo magnético \vec{m} . Abaixo, na figura A.1, vemos uma espira de raio R , situada no eixo \hat{z} na posição $z = +d/2$. Note que o eixo da espira é o mesmo eixo \hat{z} . O momento de dipolo magnético também está situado no eixo \hat{z} , na posição \vec{r}_m . Estamos interessados, inicialmente, no campo magnético no ponto P (onde se localiza o elemento de área da), devido ao momento de dipolo \vec{m} . Antes, vamos explicitar abaixo os vetores posição relevantes para o cálculo do campo. Usaremos coordenadas cilíndricas.

$$\vec{r} = \rho\hat{\rho} + \theta\hat{\theta} + z\hat{z} \quad (\text{A.1})$$

$$\vec{r}_m = z_m\hat{z} \quad (\text{A.2})$$

$$\vec{r} - \vec{r}_m = \rho\hat{\rho} + \theta\hat{\theta} + (z - z_m)\hat{z} \quad (\text{A.3})$$

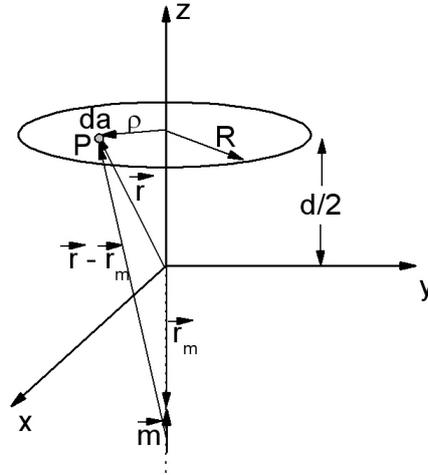


Figura A.1: Espira de raio R nas proximidades de um momento de dipolo magnético m .

O potencial magnético $\phi(\vec{r})$ em um ponto P do espaço, devido a um momento de dipolo $\vec{m} = m\hat{z}$ situado em \vec{r}_m é dado por

$$\phi(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi} \frac{\vec{m} \cdot (\vec{r} - \vec{r}_m)}{|\vec{r} - \vec{r}_m|^3} \quad (\text{A.4})$$

E para o nosso sistema, temos

$$\phi(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi} \frac{m(z - z_m)}{[\rho^2 + (z - z_m)^2]^{3/2}} \quad (\text{A.5})$$

O campo magnético \vec{B} no ponto P é então dado por

$$\vec{B}(\vec{r}) = -\mu_0 \nabla \Phi = \frac{\partial \phi}{\partial \rho} \hat{\rho} + \frac{\partial \phi}{\partial z} \hat{z} \quad (\text{A.6})$$

Então, obtemos

$$\vec{B}(\vec{r}) = \frac{\mu_0 m}{4\pi} \left\{ \frac{3\rho(z - z_m)}{[\rho^2 + (z - z_m)^2]^{5/2}} \hat{\rho} + \frac{2(z - z_m)^2 - \rho^2}{[\rho^2 + (z - z_m)^2]^{5/2}} \hat{z} \right\} \quad (\text{A.7})$$

Podemos agora calcular o fluxo magnético que atravessa a área coberta pela espira. Lembrando que o elemento de área $\vec{d}\vec{a} = \rho d\rho d\theta \hat{z}$, o fluxo é então dado por

$$\Phi_A = \int \vec{B}(\vec{r}) \cdot \vec{da} = \frac{\mu_0 m}{4\pi} \int \frac{2(z - z_m)^2 - \rho^2}{[\rho^2 + (z - z_m)^2]^{5/2}} \rho d\rho d\theta = \frac{\mu_0 m}{2} \int_0^R \frac{2(z - z_m)^2 - \rho^2}{[\rho^2 + (z - z_m)^2]^{5/2}} \rho d\rho \quad (\text{A.8})$$

onde usamos $\int_0^{2\pi} d\theta = 2\pi$. A integral em ρ é do tipo

$$\int \frac{2a - x^2}{(a^2 + x^2)^{5/2}} x dx = \frac{x^2}{(a^2 + x^2)^{3/2}}. \quad (\text{A.9})$$

Então, podemos escrever

$$\Phi_A = \frac{\mu_0 m}{2} \frac{\rho^2}{[\rho^2 + (z - z_m)^2]^{3/2}} \Big|_0^R = \frac{\mu_0 m}{2} \frac{R^2}{[R^2 + (z - z_m)^2]^{3/2}}, \quad (\text{A.10})$$

onde μ_0 é a permeabilidade do vácuo, m é a magnitude do momento magnético, z_m é a posição do momento magnético em relação ao eixo de coordenadas, R é o raio da espira e z é a posição do centro da espira em relação ao eixo de coordenadas.

Referências Bibliográficas

- [1] M. Safarikova and I. Safarik, *Magn. Electr. Separ.* **10**, 223 (2001).
- [2] R. M. Bozorth, *Ferromagnetism*, Wiley-IEEE Press, 1993.
- [3] B. F. Woodfield, J. L. Shapiro, R. Stevens, J. Boerio-Goates, and M. L. Wilson, *Phys. Rev. B* **60**, 7335 (1999).
- [4] D. Bloch, J. L. Feron, R. Georges, and I. S. Jacobs, *J. Appl. Phys.* **38**, 1474 (1967).
- [5] M. S. Jagadeesh and M. S. Seehra, *Phys. Rev. B* **23**, 1185 (81).
- [6] B. D. Cullity and C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, John Wiley & Sons, 2nd edition, 2008.
- [7] D.-C. Chen, A. Brug, and R. B. Goldfarb, *IEEE Trans. Magn.* **27**, 3601 (1991).
- [8] W. H. Meiklejohn and C. P. Bean, *Phys. Rev.* **102**, 1413 (1956).
- [9] J. Nogués and I. K. Schuller, *J. Magn. Magn. Mater.* **192**, 203 (1999).
- [10] W. H. Meiklejohn, *J. Appl. Phys.* **33**, 1328 (1962).
- [11] J. Nogués et al., *Phys. Rep.* **422**, 65 – 117 (2005).
- [12] M. Kiwi, *J. Magn. Magn. Mater.* **234**, 584–595 (2001).
- [13] L. Néel, *Ann. de Physique* **18**, 5 (1932).
- [14] H. Bizette, C. F. Squire, and B. Tai, *Compt. Rend.* **207**, 449 (1938).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [15] U. Köbler, D. Hupfeld, W. Schnelle, K. Mattenberger, and T. Brückel, *J. Magn. Magn. Mater.* **205**, 90 (1999).
- [16] R. M. Mueller, U. Köbler, and K. Fischer, *The Eur. Phys. J. B* **8**, 207 (1999).
- [17] U. Kobler, A. Hoser, M. Kawakami, T. Chatterji, and J. Rebizant, *J. Magn. Magn. Mater.* **205**, 343 (1999).
- [18] C. Kittel, *Introdução à física do estado sólido*, LTC, Oitava Edição-Traduzido, 2006.
- [19] S. Gangopadhyay et al., *Phys. Rev. B* **45**, 9778 (1992).
- [20] S. Gangopadhyay, G. C. Hadjipanayis, C. M. Sorensen, and K. J. Klabunde, *IEEE Trans. Magn.* **28**, 3174 (1992).
- [21] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, *Phil. Trans. R. Soc. A.* **240**, 599 (1948).
- [22] H. B. Braun and H. N. Bertram, *J. Appl. Phys.* **75**, 4609 (1994).
- [23] D. C. Crew, S. H. Farrant, P. G. McCormick, and R. Street, *J. Magn. Magn. Mater.* **163**, 299 (1996).
- [24] J. Garcia-Otero, A. J. Garcia-Bastida, and J. Rivas, *J. Magn. Magn. Mater.* **189**, 377 (1998).
- [25] E. P. Wohlfarth, *J. Appl. Phys.* **29**, 595 (1958).
- [26] P. R. Bissell et al., *J. Phys.* **49**, 1925 (1988).
- [27] P. Gaunt, G. Hadjipanayis, and D. NG, *J. Magn. Magn. Mater.* **54-7**, 841 (1986).
- [28] S. Dutz et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **311**, 51 (2007).
- [29] J. García-Otero, M. Porto, and J. Rivas, *J. Appl. Phys.* **87**, 7376 (2000).
- [30] H. W. Zhang et al., *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4098 (2003).
- [31] J. Sort et al., *J. Appl. Phys.* **93**, 8140 (2003).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [32] J. Sort et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **242-245**, 1287 (2002).
- [33] R. Malik, S. Annapoorni, S. Lamba, P. Sharma, and A. Inoue, *J. Appl. Phys.* **104**, 064317 (2008).
- [34] H. W. Zhang, C. B. Rong, J. Zhang, S. Y. Zhang, and B. G. Shen, *Phys. Rev. B* **66**, 184436 (2002).
- [35] P. E. Kelly, K. D. Grady, P. I. Maho, and R. W. Chantrell, *IEEE Trans. Magn.* **25**, 3881 (1989).
- [36] Q. Chen, B. M. Ma, B. Lu, M. Q. Huang, and D. E. Laughlin, *J. Appl. Phys.* **85**, 5917 (1999).
- [37] D. C. Crew, P. G. McCormick, and R. Street, *J. Appl. Phys.* **86**, 3278 (1999).
- [38] D. C. Crew, R. C. Woodward, and R. Street, *J. Appl. Phys.* **85**, 5675 (1999).
- [39] N. Gokemeijer, J. Cai, and C. Chien, *Phys. Rev. B* **60**, 3033 (1999).
- [40] A. E. Berkowitz and K. Takano, *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 552 (1999).
- [41] A. P. Malozemoff, *Phys. Rev. B* **35**, 3679 (1987).
- [42] D. Mauri, H. C. Siegmann, P. S. Bagus, and E. Kay, *J. Appl. Phys.* **62**, 3047 (1987).
- [43] J. R. L. de Almeida and S. M. Rezende, *Phys. Rev B* **65**, 092412 (2002).
- [44] C. Kuhrt and L. Schultz, *J. Appl. Phys.* **71**, 1896 (1992).
- [45] H. F. Li and R. V. Ramanujan, *J. Electr. Mater.* **33**, 1289 (2004).
- [46] A. Arrott, *Nanostr. Matter.* **12**, 1135 (1999).
- [47] Y. D. Kim, J. Y. Chhung, J. Kim, and H. Jeon, *Mater. Sci. Eng.* **A291**, 17 (2000).
- [48] G. Couderchon and J. F. Thiers, *J. Magn. Magn. Mater.* **26**, 196 (1982).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [49] E. P. Hernandez, Propriedades estruturais e magnéticas de pós nanocristalinos de mno+feco obtidos por mecano-síntese, Master's thesis, Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Pernambuco, 2003.
- [50] L. R. S. Araujo, F. C. Montenegro, and D. R. Cornejo, *J. Magn. Magn. Mater.* **320**, E343 (2008).
- [51] I. Ohnuma, H. Enoki, a. H. O. O. Ikeda, and R. Kainuma, B. Sundman, and K. Ishida, *Acta Materialia* **50**, 379 (2002).
- [52] J. A. Oyedele and M. F. Collins, *Phys. Rev. B* **16**, 3208 (1977).
- [53] J. L. Shapiro, B. F. Woodfield, R. Stevens, J. Boerio-Goates, and M. L. Wilson, *J. Chem. Thermod.* **31**, 725 (1999).
- [54] H. K. D. H. Bhadeshia, *Mater. Sci. Eng. A* **223**, 64 (1997).
- [55] C. Suryanarayana, *Prog. Mater. Sci.* **46**, 1 (2001).
- [56] C. Suryanarayana, *Mechanical Alloying And Milling*, Cambridge International Science Publishing, 1st edition, 2004.
- [57] E. P. Hernandez, S. A. Romero, H. R. Rechenberg, S. M. Rezende, and D. R. Cornejo, *J. Alloys Compd.* **369**, 269 (2004).
- [58] D. R. Cornejo, E. P. Hernandez, H. R. Rechenberg, A. Azevedo, and S. M. Rezende, *J. Magn. Magn. Mater.* **272**, E1211 (2004).
- [59] M. Miki, T. Yamasaki, and Y. Ogino, *Mater. Trans. Japan Inst. Metals* **33**, 839 (1992).
- [60] A. Calka and J. S. Williams, *Mater. Sci. Forum* **88-90**, 787 (1992).
- [61] Y. Chen and J. S. Williams, *Mater. Sci. Forum* **225**, 545 (1996).
- [62] M. M. Corte-Real, M. F. de Campos, Y. Zhang, G. C. Hadjipanayis, and J. F. Liu, *Phys. Stat. Sol. (a)* **193**, 202 (2002).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [63] J. C. G. Martinez, F. P. Missel, and F. J. Landgraf, *J. Magn. Magn. Mater.* **73**, 267 (1988).
- [64] B. D. Cullity and S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, Prentice Hall, 3rd edition, 2001.
- [65] R. Jenkins and R. Snyder, *Introduction to X-ray powder diffractometry*, John Wiley e Sons Inc., 1996.
- [66] P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten Gesell.* **2**, 98 (1918).
- [67] B. Baretzky et al., *Rev. Adv. Mater. Sci.* **9**, 45 (2005).
- [68] A. P. Zhilyaev et al., *Phys. Status Solidi A* **198**, 263 (2003).
- [69] T. Ungar, I. Dragomir, A. Revesz, and A. Borbely, *J. Appl. Cryst.* **32**, 992 (1999).
- [70] A. Revesz, T. Ungar, A. Borbely, and J. Lendvai, *Nanostruct. Mater.* **7**, 779 (1996).
- [71] B. Ghosh and S. K. Pradhan, *J. Alloys Compd.* **477**, 127 (2009).
- [72] K. H. Stone, S. H. Lapidus, and P. W. Stephens, *J. Appl. Cryst.* **42**, 385 (2009).
- [73] J. M. Soares et al., *Phys. B - Cond. Matter* **384**, 85 (2006).
- [74] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* **2**, 65 (1969).
- [75] D. B. Wiles and R. A. Young, *J. Appl. Cryst.* **14**, 149 (1981).
- [76] R. J. Hill and I. C. Madsen, *J. Appl. Cryst.* **19**, 10 (1986).
- [77] R. J. Hill and C. J. Howard, *J. Appl. Cryst.* **20**, 467 (1987).
- [78] D. L. Bish and S. A. Howard, *J. Appl. Cryst.* **21**, 86 (1988).
- [79] C. T. de Meneses, *Estudo da cristalização de nanopartículas de NiO por difração e absorção de raios-X*, PhD thesis, Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, 2007.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [80] S. Foner, Rev. Sci. Instr. **27**, 548 (1956).
- [81] S. Foner, Rev. Sci. Instr. **30**, 548 (1959).
- [82] S. R. Hoon, Eur. J. Phys. **4**, 61 (1983).
- [83] A. E. P. de Araújo, *Propriedades magnéticas de manganitas, fitas amorfas e filmes finos com anisotropia unidirecional*, PhD thesis, Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco, 2002.
- [84] L. R. S. de Araújo, Estabilidade térmica da coercividade e viscosidade magnética no nanocompósito feco+mno, Master's thesis, Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pernambuco, 2005.
- [85] A. H. Pfund, J. Opt. Soc. Am. **23**, 375 (1933).
- [86] A. H. Pfund, Phys. Rev. **35**, 1434 (1930).
- [87] L. R. S. Araujo and F. L. A. Machado, Aceito para publicação em Journal of Physics - Conference Series (2009).