



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA – IF
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

TESE DE DOUTORADO

**“PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE MEMÓRIA E
ENVELHECIMENTO, EXCHANGE BIAS E TREINAMENTO DE
NANOPARTÍCULAS DO TIPO CORE-SHELL EM REGIME DE
INTERAÇÕES DIPOLARES FRACAS E FORTES”**

RODOLPHO CARVALHO LEITE

ORIENTADOR

JÉRÔME DEPEYROT

**BRASÍLIA – DF, BRASIL
OUTUBRO, 2016**



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA – IF
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

RODOLPHO CARVALHO LEITE

**“PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE MEMÓRIA E
ENVELHECIMENTO, EXCHANGE BIAS E TREINAMENTO DE
NANOPARTÍCULAS DO TIPO CORE-SHELL EM REGIME DE
INTERAÇÕES DIPOLARES FRACAS E FORTES”**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física do Instituto de Física da UnB, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Física Experimental da Universidade de Brasília.

COMISSÃO AVALIADORA COMPOSTA POR:

PROF. DR. JÉRÔME DEPEYROT	(ORIENTADOR – IF – UNB)
PROF. DR. FRANCISCO ERONI PAZ DOS SANTOS	(MEMBRO – DF– UFPI)
PROF. DR. MÁRIO ALBERTO SINOMATO ALTOÉ	(MEMBRO – IFPI)
PROF ^a . DR ^a . RENATA AQUINO DA SILVA SOUZA	(MEMBRO –FUP – UNB)
PROF. DR. FRANCISCARLOS GOMES DA SILVA	(MEMBRO – FUP – UNB)
PROF. DR. FÁBIO LUIS DE OLIVEIRA PAULA	(SUPLENTE – IF – UNB)

Ficha catalográfica elaborada automaticamente,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

CF537p CARVALHO LEITE, RODOLPHO
PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE MEMÓRIA E
ENVELHECIMENTO, EXCHANGE BIAS E TREINAMENTO DE
NANOPARTÍCULAS DO TIPO CORE-SHELL EM REGIME DE
INTERAÇÕES DIPOLARES FRACAS E FORTES / RODOLPHO
CARVALHO LEITE; orientador JÉRÔME DEPEYROT. --
Brasília, 2016.
175 p.

Tese (Doutorado - Doutorado em Física) --
Universidade de Brasília, 2016.

1. Nanopartículas core-shell. 2. Ferrofluido. 3.
Efeito de Memória. 4. Exchange Bias. 5. Efeito de
Treinamento. I. DEPEYROT, JÉRÔME, orient. II. Título.

“Propriedades magnéticas de memória e envelhecimento, exchange bias e treinamento de nanopartículas do tipo core-shell em regime de interações dipolares fracas e fortes.”

Por

Rodolpho Carvalho Leite

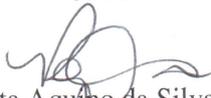
Tese submetida ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Física.

Aprovada por:



Prof. Jerome Depeyrot
IF/UnB

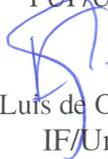
Francisco Eroni P. dos Santos
Prof. Francisco Eroni Paz dos Santos
UFPI



Prof.ª Renata Aquino da Silva de Souza
FUP/UnB



Prof. Franciscarlos Gomes da Silva
FUP/UnB



Prof. Fábio Luis de Oliveira Paula
IF/UnB

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

Para Lara Patrícia

*Posso ter defeitos, viver ansioso e ficar irritado algumas vezes,
Mas não esqueço de que minha vida
É a maior empresa do mundo...
E que posso evitar que ela vá à falência.
Ser feliz é reconhecer que vale a pena viver
Apesar de todos os desafios, incompreensões e períodos de crise.
Ser feliz é deixar de ser vítima dos problemas e
Se tornar um autor da própria história...
É atravessar desertos fora de si, mas ser capaz de encontrar
Um oásis no recôndito da sua alma...
É agradecer a Deus a cada manhã pelo milagre da vida.
Ser feliz é não ter medo dos próprios sentimentos.
É saber falar de si mesmo.
É ter coragem para ouvir um “Não”!!!
É ter segurança para receber uma crítica,
Mesmo que injusta...*

*Pedras no caminho?
Guardo todas, um dia vou construir um castelo...*

Fernando Pessoa

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus por ter me guiado pelo caminho do bem, por ter colocado pessoas extraordinárias na minha vida que contribuíram para a formação do meu caráter.

À criança que teve contato com ciências e se apaixonou, que deste momento em diante começou a tentar compreender a Natureza. Sua busca por conhecimento teve como resultado a elaboração desta Tese.

A minha esposa Lara Patrícia, por entender, se preocupar comigo, dar suporte, atenção, carinho, e tempo a mim dedicado, sempre disposta a ajudar e por dividir a vida comigo. Agradeço por você estar ao meu lado.

Aos meus pais Ernandes e Benedita, por tudo que me ensinaram e proporcionaram, educação, carinho, palavras de força e apoio incondicional nesta jornada longe de casa. Aos meus irmãos Ronney, Rosane, Raysa e Rubens pelos debates, brigas, risos e pelo apoio que sempre demonstraram.

Aos familiares tia Isabel, Vilani e Bernadete, Bruno e Mônica e os tios José Cavalcante e Anunciada pela acolhida e apoio durante a passagem por Brasília.

A minha avó Maria José e tia Maria da Luz, meus sogros Ângela e Francisco e demais parentes que sempre me apoiaram e ajudaram. Muito obrigado!

Aos professores de toda uma vida escolar, que me deram uma base para chegar tão longe. Meu eterno agradecimento!

Aos professores do curso de Licenciatura em Física da UESPI Edina, Janete e Memória por transmitir seus conhecimentos e o professor Carlos Alberto por ter me aceitado como aluno de iniciação científica e me proporcionar os primeiros passos na vida acadêmica-científica.

Agradeço ao Prof. Dr. Jérôme Depeyrot que me acolheu como aluno desde 2009, pelas orientações, discussões para enriquecimento deste trabalho e orientação desde o mestrado. Muitíssimo obrigado pelos seus conselhos, explicações, dicas, paciência, entusiasmo e vasto conhecimento no assunto!

A Prof^a. Dr^a. Renata Aquino que muito me ensinou, direcionou, ajudou a solucionar diversos problemas científicos e sempre questionou sobre resultados dos experimentos para enriquecimento das pesquisas.

Minha sincera gratidão aos membros do Grupo de Fluidos Complexos (GFC). Ao Prof. Dr. Mikhael Ael pelas primeiras discursões sobre magnetismo, aos professores Dr(s). Fábio Luís, Alex Campos e Leonardo pelas valiosas conversas e bate papos descontraídos. Ao Dr. Francisco Tourinho (*in memoriam*) por dar início as pesquisas com fluidos complexos no Brasil, momentos de risos, pelas piadas, histórias e esclarecimentos. Aos alunos do GFC, Priscilla Copolla pela elaboração da amostra de ferrofluido nesta Tese e amizade, Danielle, Vanessa, Guilherme, Thiago, Clauber, Fernando, Rafael, Tatiane, Larissa, Cynara, Cleber e Paulo. Pela companhia e trocas de experiências.

Agradeço a professora Dr^a. Regine Perzynski da Universidade UPMC-Sorbonne por ter me recebido em Paris para conclusão dos experimentos de magnetização desta Tese.

Aos amigos de República, Argleydson Leão tivemos muitos momentos de descontração e científicos, tanto em casa como no laboratório. Igo Tôres sempre vou lembrar das coisas que aconteciam conosco na UnB e das conversas à noite. Rhuiago pelas conversas, brincadeiras e aprendi muito com sua história de vida. Amigos para uma vida toda.

Ao Dr. Clever Stein por compartilhamos das dificuldades e aventuras na chegada em Brasília, das horas de estudo para as disciplinas do mestrado e doutorado e compartilhar as ansiedades pré-defesa.

Ao Dr. Franciscarlos, amigo de república e laboratório, por toda ajuda nos experimentos e pela parceira. Aprendi muito com você, muito obrigado por tudo!

Ao Dr. Rafael Cabreira sempre irei lembrar da frase que você me falou na véspera da defesa de mestrado que mudou minha forma de pensar. “Bah para com isso! Você sabe! Ninguém mais que você sabe do seu trabalho e para de bancar o coitadinho” te agradeço meu amigo!

Aos amigos do Instituto de Física Nádia, Queila, Mônica, Sara, Ana Claudia, Lauriane, Mário, Allison, Edson, Erinaldo, Marcos André, entre tantos. Com vocês a UnB não teria graça.

As instituições de ensino por onde lecionei como professor substituto e muito aprendi. Ao Campus Formosa do Instituto Federal de Educação do Goiás (IFG) e Unidade Universitária da Universidade Estadual do Goiás (UEG). E aos seus diretores e coordenadores que me

ajudaram organizando os horários para que eu pudesse me dedicar às pesquisas do meu doutorado. Muito obrigado.

Ao Instituto Federal de Educação do Piauí, como professor efetivo, Campus Corrente e agora Oeiras agradeço pela compreensão e liberação todas as vezes que precisei me ausentar para concluir os experimentos e escrita desta Tese.

Aos professores do Instituto de Física da Universidade de Brasília Geraldo José, Ricardo Gargano e demais professores. Muito obrigado!

Aos Funcionários do IF-UnB, em especial Sandra Patrícia por todo auxílio e pelo respeitável trabalho desenvolvido na secretária da Pós-Graduação em Física.

Ao Prof. Dr. Francisco Eroni da Paz dos Santos do Departamento de Física da Universidade Federal do Piauí e Dr. Mário Alberto Sinomato Altoé do Instituto Federal do Piauí por aceitarem participar da comissão avaliadora dessa Tese.

Ao repositório *Sci-Hub* por fornecer acesso livre a artigos, possibilitando a difusão de conhecimento.

Pelo apoio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES que possibilitou a realização desta pesquisa.

*Cada pessoa deve trabalhar para seu aperfeiçoamento
e, ao mesmo tempo, participar da responsabilidade
coletiva por toda a humanidade*

Marie Curie

RESUMO

LEITE, R. C. **Propriedades magnéticas de memória e envelhecimento, *exchange bias* e treinamento de nanopartículas do tipo *core-shell* em regimes de interações dipolares fracas e fortes.** 2016 175f. Tese (Doutorado em Física Experimental) - Instituto de Física, Universidade de Brasília - UnB, Brasília, 2016.

Investigamos as propriedades magnéticas de nanopartículas *core-shell* (NPs-CS) ultrapequenas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ com diâmetro médio de $d_{\text{RX}} = 2.7$ nm em amostras de ferrofluido diluído e pó compacto. Utilizamos a abordagem proposta por Thamm e Hesse para definir os dois regimes de interações fracas, para amostra de ferrofluido diluído, e fortes, para amostra pó, presentes a 5 K. A energia de anisotropia magnética, nestes regimes, é sondada pela curva de primeira magnetização, dependência térmica do campo coercivo e curva ZFC-FCW. O congelamento dos *spins* de superfície em camada desordenada *Spins-Glass-Like* (SGL) é observado por um desvio da Lei de Bloch em baixas temperaturas que induz uma interface Ferrimagnética/*Spins-Glass-Like* (FI/SGL) nas NPs-CS. Em baixo campo constatamos a presença do efeito de memória magnética com protocolo de envelhecimento DC, atribuímos aos *spins* desordenados da superfície como a origem intrínseca do efeito de memória e potencializado pelo comportamento coletivo do estado de *Superspins-Glass* – SSG (vidros de *superspins*) da amostra na forma de pó. Os Resultados magnéticos evidenciam que as nanopartículas possuem um núcleo ferrimagnético revestido com uma superfície com *spins* congelados desordenadamente. Devido essa particularidade em sua formação magnética, quando o sistema é submetido ao congelamento com campo aplicado induz uma anisotropia unidirecional nas NPs-CS gerando um deslocamento do ciclo de histerese magnética, conhecido como *Exchange Bias* (H_{EX}). O campo H_{EX} é medido em função do campo de congelamento (H_{cool}), aumentando até um máximo ($H_{\text{cool}}^{\text{MAX}}$) de 12 kOe e diminuindo com aumento adicional de H_{cool} . Com $H_{\text{cool}}^{\text{MAX}}$ encontramos um H_{EX} de 42.3 kA/m para amostra pó e H_{EX} de 18.5 kA/m para ferrofluido diluído da ordem da metade do campo de anisotropia. A presença de efeitos laços menores (*minor loops*) sobre as NPs-CS podem ser excluídos porque, para todos os ciclos de histerese, a magnetização de alto campo é bem reversível em uma grande variedade de campo. A análise da variação de H_{EX} com número de ciclos (n) sucessivos após o processo de FC com $H_{\text{cool}}^{\text{MAX}}$, em tais sistemas de NPs-CS, revelaram uma diminuição no H_{EX} apontando para a presença do chamado Efeito de Treinamento. Investigamos o Efeito de Treinamento em relação algumas características: regime de interações interpartículas fracas e fortes, relaxamento dos *spins* não compensados congelados e rodáveis na interface FI/SGL, influência da temperatura e envelhecimento. Os dados experimentais foram ajustados com o modelo Binek, com o qual conseguimos extrair o parâmetro γ que nos fornece informações da dinâmica não linear do acoplamento entre as interfaces. O modelo Zheng *et al.* para observar o *vertical Shift* (deslocamento vertical) atribuído pelo alinhamento dos *spins* congelados com campo de congelamento e por fim o modelo de Radu *et al.* que considera um cenário misto de contribuições, para o efeito de treinamento, de origem nas componentes de *spins* não compensados congelados e rodáveis na interface. Em suma, as análises feitas nesta Tese confirmam a presença do Efeito de Treinamento em ferrofluidos, ainda se demonstrou que as interações interpartículas, temperatura e envelhecimento influenciam na intensidade do fenômeno.

Palavras Chaves: Nanopartículas *core-shell*, ferrita de cobalto, efeito de memória, *exchange bias*, efeito de treinamento.

ABSTRACT

LEITE, R. C. **Magnetic properties of memory and aging, exchange bias and training of core-shell type in weak and strong dipolar interactions regimes nanoparticles.** 2016 175f. Thesis (Doctorate in Experimental Physics) - Institute of Physics, Universidade de Brasília - UnB, Brasília 2016.

We investigated the magnetic properties of ultrasmall core-shell nanoparticles (NPs-CS) $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ with mean diameter $d_{RX} = 2.7$ nm in samples diluted ferrofluid and compact powder. We used the approach proposed by Thamm and Hesse to define the two interactions regimes. Weak for diluted ferrofluid sample and strong for powder sample present at 5 K. The magnetic anisotropy energy in these interaction regimes, is probed by the first magnetization curve, temperature dependence of the coercive field and ZFC-FCW curve. The freezing of surface spins in disordered layer Spin-Glass-Like (SGL) is observed by a deviation from Bloch's law at low temperatures, that induces an ferrimagnetic/spin-glass-like (FI/SGL) interface in NPs-CS. At Lowest field we investigate the effect of magnetic memory with DC aging protocol, attribute to the shell as the intrinsic origin of memory effect and potentiated by the collective behavior of the state of Superspines-Glass (SSG) of the sample in powder. Magnetic results show that nanomaterials have a ferrimagnetic core coated with a surface with spins frozen disorderly (SGL). Due to this peculiarity in its magnetic forming, when the system is subjected to freezing with applied field induces a unidirectional anisotropy in NPs that generates a displacement of the magnetic hysteresis loop, known as the exchange bias (H_{EX}). The H_{EX} field is measured according to the freezing field (H_{cool}). It increases up to a maximum (H_{cool}^{MAX}) of 12 kOe and decreases with further increase in H_{cool} , with H_{cool}^{MAX} we found H_{EX} 42.3 kA/m to powder sample and H_{EX} 18.5 kA/m to dilute ferrofluid, of the order of half the anisotropy field. The presence of minor loops effects on NPs-CS investigated can be excluded, because for all hysteresis loops, the high magnetizing field is reversible and in a wide variety of field. The analysis of H_{EX} variation with number of successive cycles (n) after the FC process with H_{cool}^{MAX} , in such systems NPs-CS, revealed a decrease in the H_{EX} pointing out the presence of training effect. Investigated in relation some characteristics: regime of weak and strong interactions interparticle, relaxation of *spins* uncompensated frozen and rotatable in FI/SGL interface, influence of temperature and aging. The experimental data were adjusted with the Binek model, with which we can extract the γ parameter that provides information on the dynamic non-linear coupling between the interfaces. The model Zheng *et al.* to observe the vertical shift attributed by the alignment of frozen spins with cooling field and finally the model Radu *et al.* considering a mixed picture of contributions for the purpose of training effect, origin in the spin components uncompensated frozen and rotatable in the interface. In summary, the analyzes made in this thesis confirm the presence of the Training Effect in ferrofluids, it was still demonstrated that interactions interparticle, temperature and aging influence the intensity of the phenomenon.

Keywords: core-shell nanoparticles, cobalt ferrite, memory effect, exchange bias, training effect.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	VII
RESUMO.....	XI
ABSTRACT	XII
LISTA DE FIGURAS	XVI
LISTA DE TABELAS	XXI
1. Introdução Geral	23
<i>Ideias sobre nanotecnologia.....</i>	<i>25</i>
<i>Nanopartículas e aplicações</i>	<i>26</i>
<i>Nanopartículas core-shell e fenômenos magnéticos</i>	<i>28</i>
<i>Apresentação</i>	<i>31</i>
2. Revisão e Fundamentação	34
2.1. Sistemas de nanopartículas magnéticas	34
2.1.1. Os nanocristais magnéticos de ferrita.....	34
<i>Estrutura cristalina</i>	<i>34</i>
<i>Partícula monodomínio</i>	<i>36</i>
2.1.2. Anisotropia magnética	38
<i>Anisotropia magnetocristalina</i>	<i>39</i>
<i>Anisotropia de superfície.....</i>	<i>40</i>
2.1.3. Ciclo de histerese magnética – Modelo de Stoner & Wohlfarth	40
2.1.4. Superparamagnetismo de Néel e Temperatura de Bloqueio	43
2.1.5. Interações Interpartículas e Thamm-Hesse Plot	44
<i>Energia de Interação dipolar entre as partículas</i>	<i>44</i>
<i>Thamm-Hesse plot</i>	<i>46</i>
2.1.6. Aleatoriedade e frustração em sistemas de nanopartículas magnéticas.....	48
2.1.7. Efeito de memória magnética com protocolo de envelhecimento DC.....	50
2.2. Exchange Bias e Efeito de Treinamento	52
2.2.1. Congelamento de spins de superfície em estrutura SGL	52
2.2.2. Exchange bias	55
<i>Aspectos Gerais</i>	<i>56</i>
<i>Exchange bias em nanopartículas core-shell.....</i>	<i>58</i>
<i>Interações intra/interpartículas e natureza do núcleo</i>	<i>60</i>
2.2.3. Efeito de Treinamento.....	62

<i>Modelo de Paccard et al.</i>	64
<i>Modelo de Binek</i>	65
<i>Modelo de Zheng et al.</i>	69
<i>Modelo de Radu et al.</i>	71
3. Materiais e Métodos Experimentais	73
3.1. Obtenção dos nanomateriais investigados	73
3.1.1. Síntese química de ferrofluidos do tipo EDL-MF	73
3.1.2. Difração de raios X	75
3.1.3. Composição química e fração volumétrica de nanopartículas	78
3.1.4. Microscopia eletrônica de transmissão	81
3.2. Métodos de investigação das propriedades magnéticas	84
3.2.1. Magnetização em temperatura ambiente	85
<i>Formalismo de Langevin</i>	85
<i>Suceptibilidade Inicial</i>	88
4. Resultados e Discussões	91
4.1. Ciclos de histerese magnética ZFC e interações interpartículas	91
<i>Interações fracas e fortes</i>	93
4.2. Anisotropia magnética em regime de interações fracas e fortes	95
4.2.1. Curva de primeira magnetização	95
4.2.2. Dependência térmica do campo coercivo	97
4.2.3. Magnetização versus temperatura em curvas ZFC-FCW	100
<i>Considerações sobre anisotropia magnética investigada</i>	104
4.3. Desordem magnética em sistemas de NPs-CS com interações fracas e fortes ..	105
4.3.1. Dependência térmica da magnetização em alto campo	105
4.3.2. Magnetização DC em baixo campo: memória e envelhecimento	108
4.4. Exchange bias e efeito de treinamento induzido pelo shell	112
4.4.1. Exchange Bias	112
<i>Origem do exchange bias e sua dependência com o campo de cooling</i>	112
<i>Minor loops</i>	115
4.4.2. Dinâmica não linear do efeito de treinamento	118
<i>Interações fracas e fortes no efeito de treinamento</i>	119
<i>Dependência térmica do efeito de treinamento</i>	128
<i>Influência do envelhecimento do efeito de treinamento</i>	132
5. Considerações Finais	137
6. Apêndices	144

A.	Unidades de medida em magnetismo	144
B.	Magnetismo – Aspectos gerais	145
	B.1 Diamagnetismo	147
	B.2 Paramagnetismo	148
	B.3 Ferromagnetismo	150
	B.4 Antiferromagnetismo	151
	B.5 Ferrimagnetismo	152
	B.6 Interações de <i>Exchange</i>	153
	B.7 Frustração e Vidros de <i>Spins</i>	155
	<i>Tipos de Vidros de Spins</i>	157
C.	Medidas de Magnetização	158
	C.1 Protocolos experimentais das medidas magnéticas	159
	<i>Magnetização versus Temperatura</i>	159
	<i>Magnetização versus Campo Magnético Aplicado</i>	161
7.	Referências Bibliográficas	164

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: a) Separação magnética de bactérias por nanopartículas magnética retirado da referência (LEE et al., 2013). b) Esquema da estrutura e função Nanopartícula hibridada com a sequência de reconhecimento de DNA que contém um fluoróforo (vermelho) (Nanoflare). c) As células cancerosas com genes específicos, brilho em vermelho, uma vez infiltrada por novas nanopartículas (esquerda). As nanopartículas não brilham em células sem o gene (à direita) Adaptado de (HALO et al., 2014) d) Oligômeros fluorescentes beta amiloide (verde), vinculados aos neurônios do hipocampo em cultura, foram detectados com mais de 90 por cento de precisão pela nanoestrutura magnética (vermelho) Adaptado de (VIOLA et al., 2015).27
- Figura 2: Estrutura cristalina de uma ferrita tipo espinélio. 34
- Figura 3: Representação da distribuição eletrônica dos íons metálicos nos orbitais 3d e número de magnétons de Bohr associado..... 36
- Figura 4: (a) definição do sistema de eixos para uma partícula fina e (b) Dependência angular da barreira de energia para campo externo zero (linha contínua) e por um valor menor do campo do que o campo coercitivo (linha tracejada) (KNOBEL et al., 2008). 41
- Figura 5: Ciclos de histerese magnética de partículas monodomínios com anisotropia uniaxial. ϕ é o ângulo entre o campo externo e o eixo de fácil magnetização retirado da ref. (CULLITY; GRAHAM, 2011) 42
- Figura 6: O esquema mostra geometricamente dois momentos magnéticos μ distantes entre si de uma distância r , porém próximos o suficiente para interagirem através da interação dipolar. 45
- Figura 7: (a) Explicação das suposições para o cálculo da relação entre Δm e Δm_H , $m_{vir}=m_{ic}$, $m_{sup}=m_{uc}$ e $m_{inf}=m_{lc}$. A curva de primeira magnetização e o laço de histerese são desenhados com linhas sólidas. Os resultados típicos de $m_d(H)$ e $m_r(H)$ usado para o Henkel plot são mostrados como linhas tracejadas. (b) O resultado do Henkel plot para amostra de ferritas de cobalto em regimes de ferrofluido diluído (representado por F) e pó compacto (representado por P variando a pressão de compactação) de Ferrita de Cobalto com diâmetro similar de 3.15 nm, extraída de (VIEIRA, 2013). c) ciclo de histerese (normalizado) de 2DD de 3,5" material do disco Sony. (d) derivação do Δm calculado a partir da fig. (c) figuras extraídas da ref. (THAMM; HESSE, 1996). 47
- Figura 8: (a) $M_{ZFC}(T)$ (círculos abertos) e de $M_{FC}(T)$ (círculos a cheio) de $[Co_{80}Fe_{20}(TN = 0,9 \text{ nm}) / Al_2O_3(3 \text{ nm})]$ medida com campo de $\mu_0 H \approx 0.4 \text{ mT}$. O mergulho no M_{FC} (seta) é típico de um sistema SSG ou SG; Extraído da ref. (BEDANTA; KLEEMANN, 2009). (b) Dependência da temperatura da magnetização para o resfriamento em ausência de campo (ZFC) ou em presença de campo Field Cooled Cooling (FCC) e aquecimento Field Cooled Warming (FCW). [insert (a)] O mergulho na M_{FCW} está associada com o início do congelamento dos superspins em estrutura SSG ($T_f \sim 50 \text{ K}$) e (b) mostra a diferença ($M_{FCC}-M_{FCW}$) representada graficamente em função da temperatura, em que um aumento acentuado ($T_g \sim 68 \text{ K}$) marca o início da histerese térmica. Extraído da ref. (CHANDRA et al., 2012). 50
- Figura 9: (a) Efeito de memória na magnetização DC para nanopartículas de permalloy ($Ni_{81}Fe_{19}$) dispersas num liquido carreador. A linha sólida é medida por aquecimento a uma velocidade constante de 2 K/min após FC em 50 Oe (curva de referência). Os quadrados cheios são medidos durante o arrefecimento em 50 Oe à mesma velocidade, mas com paradas de 4 horas de duração, a 70, 50 e 30 K. O campo é cortado durante cada paragem. Os círculos abertos

são medidos com aquecimento contínuo com a mesma taxa de arrefecimento após o procedimento anterior, extraído da referência (SUN et al., 2003). (b) (Linhas coloridas) susceptibilidade FC do sistema Fe₃N com o mesmo protocolo que o que na fig. 13 (a). A temperatura crítica da amostra é de cerca de 60K. O campo é cortado durante as paragens intermitentes do arrefecimento a T = 40 e 30K para 3000s a cada temperatura. A taxa de arrefecimento (e reaquecimento) é ~ 0.01 K/s. O insert mostra o ZFC e FC susceptibilidades vs temperatura, extraído da referência (SASAKI et al., 2005). 51

Figura 10: (a) diminuição da camada superficial com campo aplicado e dependência térmica da magnetização para ferrita de níquel fig. extraída de (SOUSA et al., 2009). (b) dependência da magnetização com a temperatura, o insert mostra a contribuição da superfície na magnetização, fig. extraída de (GOMES, 2015). (c) dependência da magnetização com a temperatura para vários diâmetros de partículas de ferrita de manganês, fig. extraída de (SILVA, 2014). 54

Figura 11: a) ciclos de histerese de partículas Co-CoO tomadas a 77 K. A linha tracejada mostra o ciclo após o arrefecimento no campo zero. A linha sólida representa a curva de histerese medidos após o arrefecimento do sistema de um campo de 10 kOe. b) curva de torque para as partículas de Co a 300 K mostram anisotropia uniaxial. b) curva de torque de partículas de Co-CoO tomadas a 77 K mostrando a anisotropia unidirecional incomum. d) O magnetômetro de torque. O principal componente é uma mola que mede o torque em função do ângulo θ quando amostra é colocada na presença de um campo magnético. Fig. extraída da ref. (RADU; ZABEL, 2008a). 56

Figura 12: ciclos de histerese magnética com protocolos: (a) Zero Field Cooling e (b) Field Cooling que apresenta o deslocamento do ciclo de histerese característica do fenômeno de exchange bias. Figura extraída da ref. (GOMES, 2015). 57

Figura 13: Representação de uma nanopartícula core-shell com interação de superexchange na interface. 59

Figura 14: Representação gráfica (a) sistemas não interativos quando amostra suficientemente diluída (b) com proximidade entre as partículas, estas interagem de duas formas: a distância pela interação dipolar e quando em contato por pelo exchange. 61

Figura 15: Efeito de treinamento típico, (a) mostra a contração dos ciclos de histerese magnética (YANG; ZENG; PAN, 2010) e (b) dependência do H_{EX} com o número de ciclos extraído da referência (BINEK, 2004) 62

Figura 16: (a) Definição que modifica o modelo de Stoner & Wohlfarth apresentado por Zheng et. al. (b) resultado experimental utilizando modelo para nanopartículas de Fe (core) revestidas por γ -Fe₂O₃ (shell). Figuras extraídas da ref. (ZHENG et al., 2004a). 70

Figura 17: Esquema geral de síntese química (método bottom-up) de fluidos Magnéticos a base de ferrita de cobalto. Fe³⁺ e M²⁺ são as soluções de ferro e do metal divalente (Co²⁺), respectivamente. 73

Figura 18: a) equipamento utilizado para medida instalado no campus Teresina Central do IFPI b) A condição para que ocorra interferência construtiva, raios difratados na direção 2θ , ângulo entre a direção do feixe incidente e a direção de observação é dada pela lei de Bragg. 75

Figura 19: A linha da cor preta é o difratograma da amostra pó com seus picos indexados e a linha da cor cinza é a o difratograma para ferrita de cobalto maciça extraído da ficha cristalográfica No. 22-1086. 76

Figura 20: (a) equipamento utilizado para experimento de AAS. (b) Representação pictórica das nanopartículas de diâmetro d , mostrando o núcleo composto de ferrita estequiométrica recoberta por uma camada de óxido de Ferro com espessura e	78
Figura 21: (a) densímetro instalado no Laboratório do Grupo de Fluidos Complexos da Universidade de Brasília. (b) curva típica de um ferrofluido em função da fração volumétrica de partículas ϕ	80
Figura 22: Microscópio Eletrônico de Transmissão JEM-2100 instalado no LabMic da Universidade Federal do Goiás.	82
Figura 23: (a) Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra de ferrita de cobalto com escala de 50 nm e EDS que confirma os elementos químicos da amostra.	82
Figura 24: (a) Histograma para nanopartículas aqui investigadas e a linha de cor azul é o ajuste com a função log-normal. (b) microscopia que apresenta algumas nanopartículas que apresenta nanopartículas da ordem de 3 nm.	83
Figura 25: Microscopia Eletrônica de alta Resolução da amostra FPCo2 evidenciando uma nanopartícula. (b) Transformada Rápida de Fourier.	84
Figura 26: Physical Properties Measurements System – PPMS utilizados nos experimentos desta Tese.	85
Figura 27: Curva de magnetização a temperatura ambiente com sua resposta diamagnética do solvente subtraída para amostra FPCo2 com $\phi=0.18\%$	87
Figura 28: (a) curva de magnetização a temperatura de 300 K a linha sólida é o ajuste com a função de Langevin (b) determinação da magnetização de saturação.....	88
Figura 29: Medida de Susceptibilidade magnética inicial da amostra FPCo2 a 300 K, a linha solida na cor vermelhe é o ajuste linear.....	89
Figura 30: (a) ciclos de histereses magnéticas (5 K) juntamente com a curva virgem das amostras pó e ferrofluido diluído congelado. No insert (b) visualizamos a magnetização de Saturação (M_s) das amostras e (c) identificamos o campo coercivo e magnetização remanente na região central dos ciclos.....	92
Figura 31: Funções do tipo Δm de Thamm-Hesse para as duas amostras estudadas. Todas as curvas são negativas mostrando um regime de interações predominantemente dipolares.....	94
Figura 32: Curva de primeira magnetização para as amostras investigadas a 5 K.....	96
Figura 33: Ciclos de histerese magnética para amostra de ferrofluido diluído com $\phi = 0.18\%$, observamos uma contração dos ciclos com o aumento da temperatura.	98
Figura 34: Dependência térmica do campo coercivo para as amostras de ferrofluido diluído e pó compacto, a linha solida é o ajuste linear com a Lei de Kneller.	99
Figura 35: Resultados dos experimentos usando o protocolo ZFC-FCW para as amostras (a) ferrofluido diluído congelado e (b) pó investigadas, a curva sólida vermelha é a $-d(M_{FCW} - M_{ZFC})/dT$ versus T.....	101
Figura 36: Magnetização da amostra de ferrofluido diluído congelado com variação de 5 K até 250 K com campo aplicado de 90 kOe.....	106
Figura 37: Variação da magnetização oriunda da camada de spins desordenados. A linha sólida representa o ajuste aplicado pela equação 71.	107

Figura 38: Efeito de memória para amostra de ferrofluido diluído congelado com paradas em 60, 40 e 20 K com tempo de paradas de 2 horas.	109
Figura 39: Efeito de memória para amostra pó de nanopartículas core-shell de ferrita de cobalto.	110
Figura 40: ciclos de histerese magnética com protocolo FC e ZFC a 5 K com variação do campo de cooling para amostra pó, as setas mostram a direção do deslocamento do ciclo a seta indica o sentido do deslocamento do exchange bias.	113
Figura 41: Dependência do campo de cooling de H_{EX} para as amostras de (a) pó e (b) ferrofluido diluído.	114
Figura 42: (a) Ciclos de histerese magnética medidos em diferentes entre $\pm H_{max}$ são apresentados. Em (b) região de saturação, onde as setas representam os H_{max} utilizados nos experimentos realizados, os ciclos com H_{max} de 10, 15 e 20 kOe não fecham as setas representam os campos magnéticos máximos utilizados em cada laço de histerese. (c) região central dos ciclos medidos mostrando o deslocamento dos ciclos para o primeiro quadrante com H_{max}	116
Figura 43: A figura (a) apresenta a magnetização de saturação dos ciclos obtidos de 30 kOe até 90 kOe, abaixo de 30kOe o início e o final dos ramos superior e inferior dos ciclos não coincidem confirmando que estão abaixo de H_k . (b) dependência do campo coercivo com H_{max} (c) dependência de H_{shift} com H_{max} . (d) Magnetização remanente e deslocamento vertical com dependência do H_{max}	118
Figura 44: Ciclos de histerese magnética medidos consecutivos a 5 K para amostras de (a) pó e (b) ferrofluido diluído, os inserts mostram a região central dos ciclos de histerese.	120
Figura 45: Dependência do Exchange Bias para amostras (a) pó e (b) ferrofluido diluído. Com o ajuste da curva com a equação 39 encontramos os valores de k e H_{EX}^{∞} para as amostras de ferrofluidos diluído e pó compacto. Utilizamos o ajuste com $n \geq 2$ (linha solida vermelha) para servir de input, para $n \geq 1$ (linha tracejada em preto) o ajuste é insatisfatório.	121
Figura 46: A figura reuni os dados extraídos dos ciclos de histerese magnética no protocolo FC e H_{EX} vs n (ciclos abertos) obtidos para o ferrofluido diluído (azul) e pó compacto (preto) da amostra de ferrita de cobalto. Quadrados da cor preta são o ajuste recursivo pelo modelo de Binek.	122
Figura 47: Dependência da magnetização reduzida com o exchange bias para as amostras pó e ferrofluido diluído, as linhas tracejadas são apenas guias para os olhos.	125
Figura 48: Efeito de treinamento das amostras aqui investigadas (a) pó e (b) ferrofluido. A linha sólida de cor vermelha é o ajuste com modelo Radu et al. que leva em consideração as contribuições dos spins congelados e rodáveis.	127
Figura 49: (a) apresenta a dependência de $H_{EX} \times T$, para amostras ultrapequenas de Ferrita de Cobalto normalizados pelo $H_{0,EX}$ quando H_{ex} tende 0 K para pó e dispersão congelada da Co ₃ . O insert apresenta os mesmos dados. As linhas sólidas são os melhores ajustes encontrados pela lei de resfriamento. Os dados da amostra Co ₃ foram gentilmente cedidos por R. Cabreira-Gomes. (b) em (I) apresenta curva $H_{EX} \times T$ para a amostra de ferrofluido diluída Co ₃ e (II) a segunda derivada da curva, evidenciando pela ponto de inflexão a temperatura em que o exchange bias tem um aumento acentuado.	129
Figura 50: (a) ciclos de histerese magnética a 30 K da amostra de ferrofluido diluída. (b) exhibe os ramos superiores dos ciclos 1, 2 e 7 que possibilita visualizamos a contração dos ciclos.	131

Figura 51: Dependência o EB com número de ciclos de histerese para as duas temperaturas, o quadrado sólido é o ajuste recursivo feito em ambas temperaturas.	132
Figura 52: Efeito de treinamento para amostra pó com tempos de parada diferentes após o primeiro ciclo.....	133
Figura 53: Efeito de treinamento amostra de ferrofluido diluído com parada em +90kOe de 6000 s antes de todos os ciclos de histerese medidos (a) Dependência do exchange bias com número de ciclos medidos. (b) dependência exchange bias com a magnetização reduzida do modelo de Zheng et al.	134
Figura 54: Efeito de treinamento com protocolo de envelhecimento para amostra diluída com ajuste com modelo de Radu et al.	135
Figura A.1: Comparação simplificada da permeabilidade para: Ferromagnetismo (μ_{FM}), Ferrimagnetismo (μ_{FI}), Paramagnetismo (μ_P), o vácuo (μ_0) e Diamagnetismo (μ_D).	147
Figura A.2: (a) Ciclo de histerese a 5 K com variação de campo aplicado de ± 90 kOe e (b) susceptibilidade a baixo campo 300 K de $H_2O + HNO_3$ com ph 3 utilizada para subtração da resposta diamagnética do líquido carreador das amostras investigadas nesta Tese.	148
Figura A.3: Representação pictográfica do comportamento das interações (a) exchange direto (b) exchange indireto. (c) curva de Bethe e Slater mostra que o sinal da integral J muda com o raio dos átomos e assim mudando o tipo de acoplamento, J positivo alinhamento paralelo e J negativo alinhamento antiparalelo. Figura extraída e adaptada da ref. (CULLITY; GRAHAM, 2011).	154
Figura A.4: O coeficiente de exchange indireto (RKKY) versus o espaçamento interatômica r extraído de (SENGUPTA; SARKAR, 2015).	154
Figura A.5: Representação do acoplamento de superexchange da magnetita (Fe_3O_4), as setas representam os spins dos átomos.	155
Figura A.6: (a) rede quadrada de vizinhos mais próximos antiferromagnética não frustrada. (b) rede triangular de vizinhos mais próximos antiferromagnética frustrada extraída de (BEDANTA; KLEEMANN, 2009).	156
Figura A.7: Representação pictográfica do PPMS com opção VSM.	158
Figura A.8: Protocolo de medida do efeito de memória com magnetização DC. (I) linha sólida na cor preta é a medida com aquecimento a uma velocidade constante de 2 K/min com protocolo FC e campo de cooling de 50 Oe (curva de referência) M_{FCW}^R . (II) protocolo de resfriamento com paradas programadas M_{FCC}^{Down} e em (III) protocolo de medida com aquecimento M_{FCW}^{Up} . (II) e (III) as curvas foram feitas com paradas de 2 horas de duração, a 60, 40 e 20 K. O campo é cortado durante cada paragem.	161

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Cálculo para uma ferrita de cobalto, * magnetização de saturação experimental (CULLITY; GRAHAM, 2011).	36
Tabela 2: Resultados da amostra diluída FPCo2 de AAS e valores extraídos a partir do modelo de composição química das nanopartículas core-shell.	79
Tabela 3: Resultados do experimento de densidade feito para amostra de ferrofluido diluído.	81
Tabela 4: Resultados quantitativos obtidos a partir do espectro de EDS.	83
Tabela 5: Parâmetros de interação dipolar a 300 K deduzidos da susceptibilidade magnética inicial da amostra de ferrofluido diluído. * Calculado com valores da magnetização de saturação a 5 K	89
Tabela 6: Apresenta os resultados extraídos dos ciclos de histereses magnéticas para amostras aqui investigadas para o campo coercivo, magnetização remanente, magnetização de saturação e a razão entre as duas últimas.....	92
Tabela 7: Resultados extraídos da análise do campo de anisotropia das amostras.	97
Tabela 8: Resultados do ajuste proposto aos dados extraídos dos ciclos de histerese. Os valores das colunas representam o campo coercivo quando $T \rightarrow 0$ K, a temperatura de bloqueio Intrínseca T_{Bi} , a Energia de anisotropia E_{ai} e o valor da constante de anisotropia cristalina K_i	100
Tabela 9: Os resultados extraídos da análise da curva ZFC-FCW, via T_B^{MAX}	102
Tabela 10: Resultados extraídos da análise do pico $-d(M_{FCW} - M_{ZFC})/dT$ versus T das curvas ZFC-FCW.....	102
Tabela 11: Análise da anisotropia magnética deduzida via: campo de anisotropia 5 K (H_k), dependência térmica do campo coercivo (H_c vs T), pico da derivada da diferença das curvas FCW-ZFC ($-d(M_{FCW} - M_{ZFC})/dT$ vs T) e máximo da curva ZFC (T_B^{MAX}).....	104
Tabela 12: A tabela apresenta os valores encontrados nos ajustes, usando as equações (29) e (71). As colunas da tabela representam respectivamente: a fração volumétrica (ϕ), a magnetização de saturação (M_s), o expoente crítico (α), a constante de Bloch (B), a temperatura de congelamento (T_f) e a constante de proporcionalidade (A). * Resultados extraídos de (CABREIRA-GOMES et al., 2014).	107
Tabela 13: Resultados dos ajustes de Paccard et al. e Binek para as amostras de ferrofluido diluído e pó com tempo de espera entre os ciclos $t_w = 0$ s. TE_n (%) entre o primeiro e segundo ciclo.	123
Tabela 14: Parâmetros encontrados do ajuste das curvas de efeito de treinamento utilizando o modelo de Radu et al.	128
Tabela 15: Parâmetros extraídos do modelo de Binek para amostra pó com protocolo de envelhecimento com tempos de parada (t_w) diferentes.	134
Tabela 16: Resultados extraídos dos modelos de Binek e Radu et al. para amostra de ferrofluido diluído com protocolo de envelhecimento.....	135

Tabela 17: Valores extraídos dos modelos de Binek e Radu et al. as amostras com efeito de envelhecimento antes e após o primeiro ciclo de histerese magnética medido.....	136
Tabela 18: Reúne classificação dos materiais com os principais tipos de comportamentos magnéticos conhecidos em relação à susceptibilidade magnética e a permeabilidade magnética relativa (MATTIS, 2012).....	146

1. Introdução Geral

Raramente pensamos a respeito de como os materiais melhoram nossa qualidade de vida. O termo material pode ser amplamente definido como qualquer elemento que ocupa espaço, possui massa ou dispositivo que pode ser usado para atender a uma necessidade da sociedade atual ou futura. Estes podem ser atribuídos diversas aplicações sozinho ou em conjunto. Tomamos como exemplo materiais como o aço, borrachas, vidros, circuitos e etc., componentes na construção de um automóvel, bem necessário para a locomoção em grandes centros. Outros materiais mais complexos como as nanopartículas, nanotubos, ferrofluidos e grafenos podem ainda não ser amplamente utilizados para aplicações específicas, mas poderão tornar-se essenciais para atender demandas futuras. Neste contexto, o *design* de novos materiais é fator extremamente importante para sociedade moderna. Podemos mencionar os ferrofluidos que são dispersões coloidais de partículas magnéticas de diâmetro nanométrico (ROSENSWEIG, 2013). Suas propriedades resultam da combinação das características do fluido como o estado macroscópico e a ordem local da dispersão, com as características individuais e/ou interativas dos nanocristais magnéticos (SHLIOMIS, 1974; SHLIOMIS et al., 1990; RAIKHER; SHLIOMIS, 1994).

Os materiais magnéticos naturais quando aquecidos perdem suas propriedades magnéticas ao ultrapassar a Temperatura de *Curie* (T_C) ou Temperatura de Néel (T_N), que é bem inferior ao ponto de fusão do material. Durante a história, inúmeras tentativas foram feitas de produzir líquidos que exibissem propriedades magnéticas. Um dos primeiros trabalhos foi de Benjamin Wilson que publicou no *Phil. Trans* de 1779 o trabalho “*Dr. Knight's method of forming artificial magnetic paste* (Método do *Dr. Knight's* de formação de pasta magnética artificial) (WILSON, 1779; SMEDLEY, 1845). Ele moeu (método *top-down*) a limalha de ferro até produzir um pó muito fino e misturou com óleo de linhaça para produzir uma pasta firme e macia, produzindo o primeiro coloide magnético não estável que após de cozido e resfriado apresentava sua “virtude magnética” em qualquer direção, produzindo os primeiros ímãs artificiais. Outro trabalho histórico é o de Lars A. Welo em 1927 que compara três métodos de produção de coloides a base de magnetitas com método *bottom-up*. Investigando suas propriedades magnéticas com ênfase na histerese magnética, discute sobre as propriedades deste materiais para possíveis aplicações, como catalisadores químicos e biológicos (WELO; BAUDISOH, 1927). Francis Bitter investiga irregularidades na magnetização de cristais ferromagnéticos de partículas magnéticas Fe_2O_3 , utilizando método *top-down*, com cerca de 1

μm de diâmetro suspensas em acetato etílico (BITTER, 1932). Em ambos os trabalhos as partículas precipitavam devido a ação da força gravitacional e não havia um controle das forças de atração e repulsão entre as partículas.

Em 1965 a Agência Espacial Norte Americana – NASA (STEPHEN, 1965) patenteou o primeiro método para síntese de um líquido magnético estável. Baseado na moagem do material magnético maciço, principalmente da magnetita (Fe_3O_4), na presença de surfactantes e de um solvente compatível até dimensões coloidais. Definido como método *top-down* (de cima para baixo). Este fluido magnético foi utilizado para controlar a vazão de combustível em aeronaves em microgravidade. Tal procedimento era bastante limitado, devido à grande dificuldade de se obter partículas com baixa polidispersão, o que demandava de vários dias de moagem, acarretando altos valores para produção, além da obtenção de nanopartículas, pela moagem, a partir de óxidos magnéticos maciços (*bulk*) pré-existentes.

No início dos anos 80 René Massart (MASSART, 1981) propôs outro método de síntese de um fluido magnético estável a base de Fe_3O_4 . O método consistia na peptização de partículas em meio aquoso, por meio da criação de uma densidade superficial de carga experimentalmente ajustável às partículas, que tornou a produção de fluidos magnéticos mais rápida e barata. O mesmo era baseado em uma metodologia do tipo *bottom-up* (de baixo para cima, governada pelos processos de nucleação e crescimento cristalino), na qual as nanopartículas são quimicamente sintetizadas e dispersas em um meio aquoso. Tourinho (TOURINHO, 1988; TOURINHO et al., 1989) aprimorou o método de síntese química produzindo ferrofluidos a base de nanopartículas de ferrita de manganês e cobalto revestidas com uma camada superficial de maguemita, trazendo para o Brasil toda uma nova linha de pesquisa.

A fim de obter nanopartículas *core-shell* (NPs-CS) ultra pequenas, Aquino *et al.* mudou a solução da base para amônia (NH_3), e conseguiu sintetizar os primeiros ferrofluidos a base de NPs-CS ultra pequenas da ordem de 3 nm (AQUINO et al., 2002), possibilitando estudos de fenômenos que surgem quando os efeitos de superfície são aumentados, uma vez que a relação superfície/volume torna-se maior, por exemplo o *exchange bias*. Silva *et al.* investigou este fenômeno em fluidos magnéticos com NPs-CS com núcleo ferrita de manganês, magneticamente *soft* (mole), e observa também a influência das interações em ferrofluidos concentrados (SILVA et al., 2013). Cabreira-Gomes *et al.* compara os efeitos da natureza do núcleo, observando valores elevados do *exchange bias* para as nanopartículas com núcleo à base de ferrita de cobalto em relação as NPs-CS com núcleo de ferrita de manganês. Conclui

que a intensidade visualizada do *exchange bias* depende da anisotropia magnética do núcleo (CABREIRA-GOMES et al., 2014).

Ideias sobre nanotecnologia

Voltando um pouco no tempo, observamos que ideias sobre o mundo do muito pequeno já habitavam a mente de grandes cientistas. Michael Faraday, em 1857, proferiu palestra à *Royal London Society* em que descrevia o comportamento de uma dispersão de partículas nanométricas de ouro e outros metais com a luz. Estas dispersões produziam diferentes cores (FARADAY, 1857), naquela época ele tentou explicar o fenômeno com a teoria ondulatória da luz, os hoje conhecidos como Quantum dots (pontos quânticos). Esse fenômeno só poderia ser explicado pela teoria quântica que nasceria somente no século seguinte. Os Quantum dots são partículas muito pequenas, tão pequenas que suas propriedades ópticas e eletrônicas diferem das partículas maiores. James Cleck Maxwell sugeriu em 1871, a criação de uma entidade microscópica conhecida como “*Maxwell’s Demon*” (O Demônio de Maxwell), que seria capaz de manejar moléculas individuais. Conseguiria observar o estado microscópico de um sistema físico e aproveitar a ocorrência de flutuações favoráveis para diminuir a entropia do sistema. David Leigh em 2007, inspirado pelo Demônio de Maxwell, conseguiu criar uma molécula sintética, chamada de *Rotaxane*, capaz de mover e classificar partículas alimentada por uma fonte de luz externa (SERRELI et al., 2007). Outro momento histórico aconteceu em 1959, quando Richard Feynman proferiu palestra intitulada “*There’s Plenty of Room at the Bottom*” (Há muito espaço lá embaixo), onde abordou questões de escala de tamanho nanométrica que gerariam mudanças significativas na magnitude de vários fenômenos físicos. A gravidade se tornaria menos importante, a tensão superficial e atração *Van der Waals* se tornaria mais importante e pela primeira vez cunhou o termo Nanotecnologia (FEYNMAN, 1960). Sua visão arrojada e persistente inspirou toda uma nova geração de pesquisadores, direcionando-os para uma das últimas fronteiras instituídas pelas leis físicas.

A emergência da nanotecnologia na década de 1980 ocorreu-se devido à convergência de avanços experimentais, como a invenção do microscópio de varredura de tunelamento em 1981, que permite obter imagens de átomos e moléculas ao nível atômico, baseado no conceito de tunelamento quântico¹. Esta técnica de caracterização de materiais utiliza uma ponta, de

¹ Fenômeno da mecânica quântica no qual partículas podem transpor um estado de energia classicamente proibido. Isto é, uma partícula pode escapar de regiões cercadas por barreiras potenciais mesmo se sua energia cinética for menor que a energia potencial da barreira.

forma análoga à agulha, que foi usada uma vez em fonógrafos, para criar imagens da topologia de superfície de uma amostra. Juntamente com a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), o primeiro equipamento MET, construído em 1931, usa um feixe de elétrons acelerados por uma *ddp* da ordem de centenas de quilovolts (kV), para criar uma resolução da ordem de alguns Angstroms (Å), uma vez que a luz visível varia o comprimento de luz entre o violeta a 400 nm e o vermelho a 700 nm e o limite de resolução teórico será entre 0.14 e 0.25 μm. Por exemplo um potencial de 100 kV rende um $\lambda = 3.7 \times 10^{-3}$ nm, muito menor que o comprimento de onda da luz e também dos raios X, só assim materiais em nanoescala se tornam evidentes.

Nanotecnologia é a manipulação da matéria em escala atômica, molecular e supramolecular. Englobando a compreensão da física fundamental, química, biologia e tecnologia de objetos em escala nanométrica (10^{-9} m). Esta ordem de comprimento é bem interessante por apresentar fenômenos quânticos e clássicos. *The National Nanotechnology Initiative* (A Iniciativa Nacional de Nanotecnologia) criada pelo governo dos EUA para financiar esse novo ramo da ciência, define a nanotecnologia como a manipulação da matéria (“nanoobjetos”) com pelo menos uma dimensão de tamanho de 1 a 100 nanômetros. Esses aprimoram as novas propriedades, onde os fenômenos únicos permitem novas aplicações não viáveis quando se trabalha com materiais naturais na forma “*bulk*” (maciços) ou mesmo com átomos individuais ou moléculas. Usando técnicas e ferramentas que estão sendo aprimoradas para produzir produtos com novas perspectivas e propriedades com alto desempenho (ROCO, 2011).

Nanopartículas e aplicações

Dentro de uma infinidade de nanomateriais as nanopartículas magnéticas (NPs) se destacam. Recentemente, tem sido empregadas em ampla variedade de aplicações devido suas propriedades magnéticas exóticas, que fazem com que esses sistemas sejam atraentes para novas aplicações biomédicas e tecnológicas. Entre elas podemos citar: Biofluidos magnéticos formados por NPs, que tem sido utilizados para a separação magnética de bactérias no sangue (LEE et al., 2013); *Nanoflares*², que se ligam à células cancerosas individuais numa amostra de sangue e, em seguida, brilham permitindo que as células cancerosas possam ser detectadas e

² Nanoflares são nanopartículas funcionalizadas que contém uma monocamada de DNA anti-sentido (sequência de reconhecimento) adsorvida a superfície de nanopartículas esféricas de ouro, que permitem a detecção de células vivas de ARNm intracelular.

classificadas com a ajuda de um laser. A análise de células tumorais circulantes pelo sangue (CTCs) podem prever oportunidades sem precedentes para a avaliação de risco metastático (HALO et al., 2014).

Destacam-se ainda a Distribuição local de fármacos utilizando implantes magnéticos (FERNÁNDEZ-PACHECO et al., 2007); a Fabricação de nanosondas magnéticas para orientação de anticorpos (LIN et al., 2009); e como Método de detecção precoce da doença de Alzheimer, a partir do uso de nanopartículas interligadas com anticorpos que se ligam a toxina oligômero beta amiloide no cérebro responsável pelo aparecimento da doença, permitindo sua visualização por Imagem de Ressonância Magnética (IRM) (VIOLA et al., 2015). A Figura 1 exibe algumas destas aplicações.

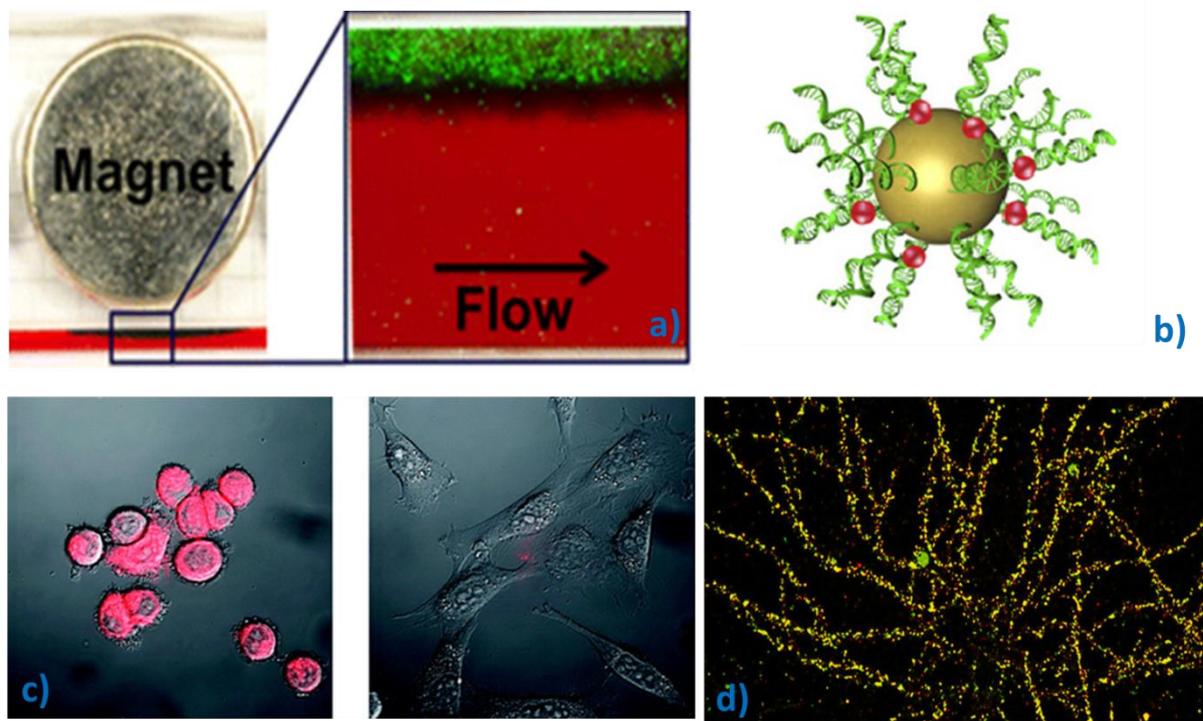


Figura 1: a) Separação magnética de bactérias por nanopartículas magnética retirado da referência (LEE et al., 2013). b) Esquema da estrutura e função Nanopartícula hibridada com a sequência de reconhecimento de DNA que contém um fluoróforo³ (vermelho) (Nanoflare). c) As células cancerosas com genes específicos, brilho em vermelho, uma vez infiltrada por novas nanopartículas (esquerda). As nanopartículas não brilham em células sem o gene (à direita) Adaptado de (HALO et al., 2014) d) Oligômeros fluorescentes beta amiloide (verde), vinculados aos neurônios do hipocampo em cultura, foram detectados com mais de 90 por cento de precisão pela nanoestrutura magnética (vermelho) Adaptado de (VIOLA et al., 2015).

Dentre os diversos materiais para síntese de nanopartículas magnéticas, a classe das ferritas se destaca por possuírem uma grande diversidade de aplicações, principalmente nas suas propriedades magnéticas como: Coercividade, remanência magnética e magnetização de

³ Componente de uma molécula que faz com que esta seja fluorescente.

saturação moderadas, assim como uma ótima estabilidade química (CARTA et al., 2010); Grande candidato para aplicações biotecnológicas para IRM (TROMSDORF et al., 2007; YANG et al., 2010a); Agente de contraste para imagiologia do fígado (LU et al., 2009); Eficiente agentes para rotulagem magnética e rastreamento via IRM de células estaminais humanas (YANG et al., 2010b); Utilizadas em catalisadores magnéticos com intuito de degradar os poluentes por causa do desempenho catalítico de decomposição do peróxido de hidrogênio em radicais hidroxila (MAHMOODI, 2015); Remoção de solúvel em água azo corante (WU; QU, 2005). NPs de ferrita são extremamente versáteis para o *design* de novas aplicações para resolver problemas de nanoengenharia.

Com a redução do tamanho da partícula, o número de *spins* que se comportam de forma cooperativa dentro da NPs diminui, os efeitos de superfície e de interface estão relacionados com a falta de arranjo dos íons, que induz a quebra de ligações e resulta na frustração e desordem de *spins* na superfície. Assim os efeitos se manifestam de diferentes maneiras: não continuidade das interações de troca entre *spins* individuais que existem na superfície; diferentes estruturas internas, forma e competição entre o núcleo e a superfície (YANES et al., 2007); e dependência com a temperatura devido ao aumento das flutuações dos *spins* (YANES et al., 2010b). Estes efeitos agem mutuamente para definir o conceito fenomenológico de anisotropia de superfície e juntos influenciam as propriedades dos ciclos de histerese magnética como o aumento da coercividade e campos de irreversibilidade (IGLESIAS; LABARTA, 2005).

Nanopartículas core-shell e fenômenos magnéticos

As Nanopartículas do tipo núcleo-casca ou *core-shell* (NPs-CS) são formadas por camadas de materiais diferentes, e essa pertence a categoria de nanomateriais que recebe grande atenção, devido suas propriedades e ampla variedade de aplicações, uma vez que supera algumas das limitações dos materiais naturais monocamadas. Suas propriedades mistas mostram grandes mudanças nas propriedades físicas e químicas desses materiais formados por bicamadas, acarretando capacidades multifuncionais. Isso ocasiona um aumento gradual na investigação de NPs-CS devido a demanda por mais avanços em materiais, alimentados pelas exigências da evolução tecnológica para suprir a necessidade (GAWANDE et al., 2015). O *design* destas NPs-CS depende da função a qual é destinada, sendo que as novas propriedades irão depender da interação entre o núcleo e casca e/ou da combinação de materiais do tipo

inorgânico/inorgânico, inorgânico/orgânico, orgânico/inorgânico e orgânico/orgânico (CHAUDHURI; PARIA, 2012).

Nanopartículas com diâmetros menores que 50 nm apresentam o comportamento magnético do Superparamagnetismo (BEAN; LIVINGSTON, 1959), se as partículas são suficientemente pequenas considera-se que os momentos magnéticos no interior de uma partícula movam-se de maneira regular, ou seja, o momento magnético total pode ser representado por um único vetor clássico chamada de *superspines*. E a energia de anisotropia (E_a) pode ser comparada à energia térmica $k_B T$. Essas NPs apresentam magnetização apenas na presença de um campo magnético externo. Na ausência de campo os *superspines* giram em direções aleatórias sob a influência da temperatura. O estado magnético das nanopartículas (superparamagnético ou bloqueado) depende do tempo de medição (τ_m) e o tempo entre dois giros é o tempo de relaxamento de Néel (τ_N) (NÉEL, 1948). Se $\tau_m \gg \tau_N$ a magnetização da NPs irá girar várias vezes durante a medição e depois da medida a magnetização será a média igual a zero, apresentado o estado superparamagnético. E se $\tau_m \ll \tau_N$ a magnetização não irá girar durante a medição de modo que a magnetização medida será a magnetização instantânea do início da medição apresentado o estado bloqueado.

A transição entre os dois casos ocorre no momento em que $\tau_m \approx \tau_N$, podemos observar essa situação no comportamento típico de uma curva *Zero Field Cooling* – ZFC (ausência de campo aplicado) que mostra bem esta transição e indica uma média da Temperatura Bloqueio (T_B). Nessa situação o tempo de medição é mantido constante, mas a temperatura é variada de modo que a transição entre o superparamagnetismo e o estado bloqueado é visto como uma função da temperatura, caracterizada por um máximo e definida por uma Temperatura de Bloqueio. Abaixo de T_B existe um aumento gradual do congelamento de *superspines* (estado bloqueado) com a diminuição da temperatura. Nessa região é interessante estudar a dinâmica lenta que se apresenta, quando os *superspines* possuem algum tipo de característica de *spins glass* (vidros de *spins*). Em NPs-CS, em regime sem interações, a desordem de superfície exibe um estado de *spins-glass-like* – SGL (tipo vidros de *spins*) na casca e num regime de fortes interações o comportamento coletivo das NPs-CS induz ao estado de *superspines-glass* – SSG (vidro de *superspines*). Sistemas com característica de vidros de *spins* exibem efeito de memória.

O Efeito de Memória se manifesta em estados com tais propriedades em temperaturas abaixo da temperatura de formação do estado de vidro de *spins* (T_g), sendo que T_g é ligeiramente menor que T_B . Em baixas temperaturas, se pausado o resfriamento, e o campo aplicado é desligado, observamos que após um determinado tempo de espera vai existir uma queda da

magnetização. Em seguida com o religamento do resfriamento e do campo aplicado o sistema tende a voltar ao seu estado inicial de magnetização (curva de referência), em outras palavras o sistema memorizou informação. A queda na magnetização em todas as paradas de tempo (t_w) é a característica principal do efeito de memória, dependendo do estado magnético das NPs e só cessa quando o sistema entra em equilíbrio. Após um tempo de espera t_w , quando o campo está ligado, a recuperação na magnetização depende de quão rápido as nanopartículas se realinham com campo aplicado. Em temperaturas menores que T_g o sistema apresenta uma queda da magnetização acentuada, a queda da magnetização é relativamente menor em temperaturas muito baixas devido a dinâmica lenta.

Nesse trabalho, objetivamos a investigação do efeito de memória magnética em nanopartículas magnéticas com regime de interações interpartículas fracas (ferrofluido diluído) e fortes (pó compacto). Esperamos observá-lo, uma vez que nossas nanopartículas possuem uma estrutura magnética formada por núcleo ordenado de ferrita de cobalto e uma camada de ferro extremamente desordenada de *SGL*. Quando investigamos amostras extremamente diluídas, estamos sondando as propriedades individuais da partícula, observamos o efeito de memória induzido pela casca (*SGL*). No regime de fortes interações, amostra de pó de partículas, iremos ter duas contribuições para o efeito de memória uma intrínseca da partícula induzida pela casca e outra extrínseca do comportamento coletivo das nanopartículas que geram o estado SSG.

Outro fenômeno estudado nessa Tese é o acoplamento de troca que ocorre na interface de materiais magnéticos em contato conhecido como *Exchange Bias* (EB). Atribuído à anisotropia de troca induzida na interface de um sistema heterogêneo. Primeiramente investigado por Meiklejohn e Bean, em 1956, numa estrutura formada de partículas núcleo (*core*) de Co ferromagnético (FM) recoberta por uma casca de óxido de cobalto CoO antiferromagnético (AFM) FM/AFM (MEIKLEJOHN; BEAN, 1956). Desde então foram observados em muitos sistemas com diferentes interfaces de FM/AFM; Filmes FM com cristais individuais AFM (NOGUÉS; SCHULLER, 1999); Sistemas formados por materiais heterogêneos Ferromagnético e *Spin Glass* FM/SG, Antiferromagnético e Ferrimagnético AFM/FI, Ferrimagnético e Antiferromagnético FI/AFM, Ferrimagnético e Ferrimagnético FI/FI (NOGUÉS et al., 2005b).

D. Paccard, em 1966, publicou resultados sobre um novo fenômeno com título *The New Property of Ferromagnetic-Antiferromagnetic Coupling* (PACCARD et al., 1966; SCHLENKER; PACCARD, 1967), nele observa a degradação do *exchange bias* com

sucessivos ciclos e esse novo fenômeno auxilia a esclarecer o mecanismo de acoplamento microscópico que induz o efeito de *exchange bias* chamado de *Training Effect* – TE (efeito de treinamento) devido aos ciclos consecutivos. O efeito de Treinamento é atribuído à variação do acoplamento magnético entre materiais, rearranjo da configuração dos *spins* na interface que modifica as interações magnéticas entre as regiões de forma diferente, juntamente com cada ciclo. A nova propriedade mostra uma dependência do *exchange bias* medido dos laços de histerese em função do índice (n) de ciclos consecutivos.

Por fim, a presente Tese objetiva averiguar o efeito de treinamento do *exchange bias* em nanopartículas *core-shell* em regimes de interação fracas e fortes. Vários modelos tentam explicar a dinâmica não linear do efeito do ciclismo⁴ no *exchange bias*, escolhemos alguns para embasar a nossa investigação. O modelo básico de Cristian Binek explica que a contração do ciclo de histerese é devido a variação de energia da interface entre os materiais (BINEK, 2004); Zheng *et al.* modificaram o modelo de Stoner & Wohlfarth de um ciclo de histerese magnética para explicar a diminuição dos *spins frozen* (congelados) na interface com ciclos consecutivos (ZHENG *et al.*, 2004a). Por fim, o modelo de Radu *et al.* mostra a existência de duas contribuições para o efeito de treinamento que surgem com os *spins rotatables* (rodáveis) e congelados na interface (RADU; ZABEL, 2008a).

Apresentação

O ferrofluido e amostra pó aqui investigados são compostos de Nanopartículas Magnéticas *Core-Shell* (NPs-CS) com uma estrutura composta de um núcleo ordenado e uma superfície desordenada. As pesquisas desenvolvidas para elaboração da Tese foram feitas no Laboratório do Grupo de Fluidos Complexos (GFC) do Instituto de Física da Universidade de Brasília e laboratórios parceiros sobre orientação do Professor Doutor Jérôme Depeyrot. Este trabalho tem como objetivo:

- Examinar as propriedades magnéticas de nanopartículas *core-shell* NPs-CS ultrapequenas em regimes de interação dipolares fracas e fortes (Ferrofluido diluído e Pó compacto);
- Caracterizar as interações magnéticas interpartículas e a anisotropia nos dois regimes;

⁴ Ciclos de histereses consecutivos numa determinada temperatura.

- Investigar os efeitos de memória com protocolo de envelhecimento DC em regimes de interação diferentes; e
- Compreender os mecanismos de comportamento dos *spins* desordenados na interface entre o núcleo e a casca no efeito de Treinamento do *Exchange bias* (regime de interações, temperatura e envelhecimento).

Esta Tese está organizada da seguinte maneira:

Revisão e Fundamentação: Apresentamos uma revisão bibliográfica no sentido de fornecer uma visão geral sobre os materiais pesquisados para a elaboração desta Tese. Uma breve introdução sobre os conceitos fundamentais de magnetismo, as estruturas magnéticas e o sistema de nanopartículas é apresentado. O efeito de memória induzido pelo *shell* desordenado, *Exchange Bias* fenomenologicamente atribuído à interface de acoplamento em baixas temperaturas, o efeito de treinamento, atribuído às flutuações do acoplamento entre as interfaces FI/SGL, são abordados e suas principais características são expostas.

Materiais e Métodos Experimentais: O método de síntese química de ferrofluidos é apresentado e as várias técnicas experimentais utilizadas nesta Tese são expostas. Por espectroscopia de absorção atômica (AAS) determinamos a composição química e a fração volumétrica de partículas utilizando o modelo *core-shell* de composição química, com o pó de partículas analisamos a cristalinidade, deduzimos o tamanho médio das nanopartículas por difração de Raios X. A fim de investigar a morfologia e distribuição de tamanhos usamos a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão. Por curvas de magnetização em temperatura ambiente achamos uma polidispersão e um diâmetro médio pelo formalismo de *Langevin* e da análise de baixo campo conseguimos calcular um parâmetro de interação para a amostra de ferrofluido diluído.

Resultados e Discussões: Inicialmente analisamos os ciclos de histerese com protocolo ZFC e a partir deles conseguimos definir os dois sistemas de interações investigados, após fazemos um estudo da anisotropia magnética das nanopartículas nos regimes de interação fraca e forte por diversas técnicas. Em seguida observamos a dependência da magnetização com a temperatura em alto e baixo campo. Em alto campo conseguimos observar um acréscimo na magnetização em baixas temperaturas atribuída à casca, com esses resultados podemos definir

a interface FI/SGL das NPs-CS em baixas temperaturas, em regime de baixo campo aplicado investigamos o efeito de memória com protocolo de envelhecimento DC. Por fim fazemos um estudo minuciosos do *exchange bias* e do efeito de treinamento.

Considerações Finais: Fazemos um esboço final dos principais resultados obtidos nesta Tese, bem como propostas para trabalhos futuros.

2. Revisão e Fundamentação

2.1. Sistemas de nanopartículas magnéticas

2.1.1. Os nanocristais magnéticos de ferrita

Estrutura cristalina

Os Ferrofluidos à base de nanopartículas de Ferrita de Cobalto objeto desse trabalho são compostos de nanopartículas que apresentam uma estrutura cristalina do tipo espinélio (ASKELAND; PHULÉ, 2003), assim designada por ser análoga a estrutura do “mineral espinélio” $MgAl_2O_4$. Quando um dos cátions metálicos é o ferro trivalente, esses materiais são denominados de ferritas. A Figura 2 ilustra o arranjo de uma estrutura espinélio.

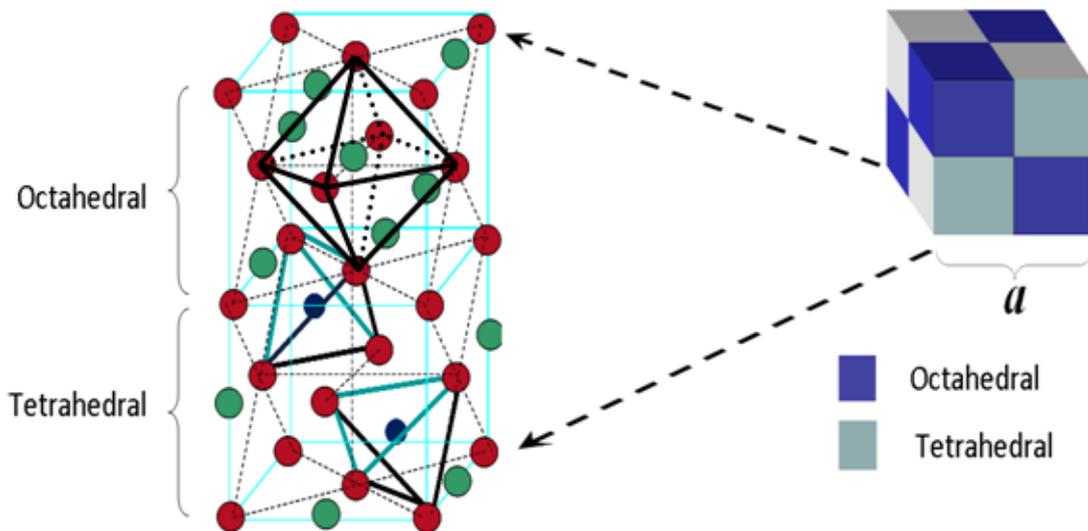
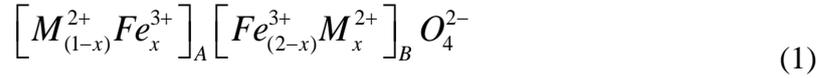


Figura 2: Estrutura cristalina de uma ferrita tipo espinélio.

As ferritas do tipo espinélio têm fórmula química geral MFe_2O_4 , onde M é um metal geralmente do período do ferro ou combinação destes (por exemplo, Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Mn^{2+}). Esse arranjo é constituído por um empacotamento cúbico compacto de 32 átomos de oxigênio, formando 64 interstícios de simetria tetraédrica (sítios A) e 32 interstícios de simetria octaédrica (sítios B). Esses sítios são parcialmente ocupados com 1/8 dos sítios

tetraédricos e 1/2 dos sítios octaédricos preenchidos por cátions metálicos como visualizamos na figura 1.6 (CULLITY; GRAHAM, 2011).

Os espinélios podem ser classificados como diretos, inversos e mistos de acordo com a disposição dos cátions nos interstícios. Nesse sentido, a distribuição dos cátions nos interstícios é dada através da representação cristalográfica:



onde x é o parâmetro de ocupação dos sítios pelos íons metálicos.

Quando existem somente os íons divalentes M^{2+} nos sítios tetraédricos e os íons Fe^{3+} nos sítios octaédricos ($x = 0$), o espinélio é chamado de normal ou direto e sua fórmula pode ser representada por $\left[M^{2+} \right]_A \left[Fe_2^{3+} \right]_B O_4$. Quando os íons de Fe^{3+} são igualmente distribuídos entre os sítios A e B e os íons de metais divalentes são repartidos nos sítios B restantes ($x = 1$), o espinélio é classificado como inverso, podendo ser representado por $\left[Fe^{3+} \right]_A \left[Fe^{3+} M^{2+} \right]_B O_4$. As duas estruturas, normal e inversa representam os casos extremos e quando a distribuição catiônica é intermediária a ferrita é dita mista.

A cristalização em um tipo de estrutura espinélio é governada pela energia de estabilização, que resulta da influência do campo cristalino. Dependendo da configuração eletrônica dos íons o ambiente mais favorável será tetraédrico ou octaédrico. No caso das ferritas estudadas aqui, o metal trivalente é o ferro, de configuração d^5 , que não tem preferência entre os sítios A e B. Se o metal divalente tem uma configuração d^6 , d^7 , d^8 ou d^9 , a estrutura inversa é preferida e se a configuração é d^{10} , a estrutura normal é privilegiada.

O desemparelhamento de elétrons no orbital $3d$ origina as propriedades magnéticas nas ferritas. Em uma ferrita do tipo espinélio, os íons metálicos ocupando os sítios tetraédricos e octaédricos, formam duas sub-redes magnéticas com um alinhamento antiparalelo de momentos de spin. Entretanto, devido principalmente à diferença entre o número de sítios preenchidos A e B, essas duas sub-redes em alinhamento antiferromagnético induzem uma contribuição magnética não nula e o ordenamento magnético resultante é ferrimagnético (CULLITY; GRAHAM, 2011).

Sabendo como os íons metálicos são distribuídos nos sítios A e B e o momento magnético de cada íon, é possível determinar a magnetização de saturação de qualquer ferrita. Somando as contribuições de todos os sítios A e B a magnetização de saturação é dada por:

$$m_0 = \frac{N\rho}{M_M} \left| \sum_B n_{B,B} - \sum_A n_{B,A} \right| \mu_B, \quad (2)$$

onde $n_{B,i}$ é o número de magnétons de Bohr μ_B associado ao sítio i por malha elementar, M_M a massa molar da ferrita, ρ a densidade e N é o número de Avogadro.

A Figura 3 apresenta a configuração eletrônica dos íons de Fe^{3+} e Co^{2+} nos orbitais $3d$ assim como o número de magnétons de Bohr associado. Podemos então calcular o valor da magnetização em 0 K de 1 mol de ferrita de cobalto utilizando a contribuição de cada íon e a distribuição catiônica ideal ($x=1$). Os resultados são apresentados na Tabela 1.

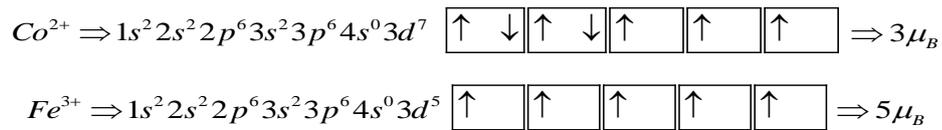


Figura 3: Representação da distribuição eletrônica dos íons metálicos nos orbitais $3d$ e número de magnétons de Bohr associado.

Tabela 1: Cálculo para uma ferrita de cobalto, * magnetização de saturação experimental (CULLITY; GRAHAM, 2011).

Valência	Estrutura	Sitio (A)		Sitio (B)		μ_B / malha Cal.	$m_0 (\text{kA/m})$	
		\rightarrow		\leftarrow			Cal.	Exp.*
2+	Mista x=0.8	0.2	0.8	1.2	0.8	30.4	475	475
		Co^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{3+}	Co^{2+}			
		$0.6\mu_B$	$4\mu_B$	$6\mu_B$	$2.4\mu_B$			

A condição de equilíbrio de um sistema magnético é sempre o estado cuja energia total é a menor, assim o conceito de domínios magnéticos surge da necessidade em explicar o porquê materiais magnéticos podem estar desmagnetizados, mesmo possuindo localmente uma magnetização espontânea não nula. A energia total, que determina a estrutura magnética de materiais, geralmente inclui a energia de *exchange*, energia magnetostática (proporcional ao volume do material), energia da parede de domínio (proporcional à área de superfície), energia de anisotropia e energia *Zeeman*. Mediante redução de tamanho à escala nanométrica, pode surgir uma situação em que a formação de domínios pode tornar-se energeticamente desfavorável devido à energia da parede de domínio.

Partícula monodomínio

Um material *bulk* é dividido em domínios separados por paredes de domínio para minimizar a energia total. Existem basicamente dois tipos de paredes que separam os domínios

magnéticos: paredes de Bloch e de Néel. Em uma parede de Bloch o vetor magnetização gira e sempre permanece paralelo ao plano da parede, todavia, em uma parede de Néel o vetor magnetização gira e permanece perpendicular ao plano da parede. A energia da parede de domínio também participa da energia total do material, o equilíbrio das diferentes energias determina as configurações dos domínios. Por exemplo: dois domínios que se encontrarem em direções diferentes, eles podem permanecer na mesma direção devido à interação de troca entre eles, portanto a diminuição da energia total é causada pelo cancelamento dos momentos entre domínios.

Com a miniaturização do material as estruturas magnéticas serão alteradas imediatamente, uma nova condição de equilíbrio das diferentes energias será alcançada. A energia resultante da parede de domínio torna-se maior do que a redução da energia total, devido à formação de uma estrutura de múltiplos domínios, no momento em que se diminui o tamanho de uma partícula, a fração de *spins* localizados nas paredes entre domínios aumenta no material magnético beneficiando a formação do único domínio. A partícula magnética que é formada por apenas um domínio é chamada de partículas monodomínio, que desempenha um papel central no *design* de materiais magnéticos. Para a partícula ser monodomínio ela deve possuir um diâmetro crítico, abaixo do qual a partícula magnética favorece o domínio único, em vez do estado de múltiplos domínios. Para uma partícula esférica de anisotropia uniaxial, o raio crítico r_c é dado por (BLUNDELL; THOULESS, 2001; BEDANTA; KLEEMANN, 2009):

$$r_c = 9 \frac{(KA)^{1/2}}{\mu_0 M_s^2} \quad (3)$$

K , A e M_s são a constante de anisotropia magnetocristalina, constante da rigidez de troca *exchange stiffness* e magnetização de saturação da nanopartícula. O tamanho do domínio único crítica será grande no material com K e A , grande e pequena com M . Dentro desta perspectiva, se as partículas são suficientemente pequenas considera-se que os momentos magnéticos no interior de uma partícula movam-se de maneira regular, ou seja, o momento magnético total pode ser representado por um único vetor clássico de magnitude $\vec{\mu} = \vec{\mu}_{at} N$, $\vec{\mu}_{at}$ é o momento magnético atômico e N é o número de átomos magnéticos na partícula. No caso das nanopartículas de ferrofluidos, $\mu = m_s V$, m_s é a magnetização espontânea da partícula de ferrita de volume V e o momento magnético é da ordem de 10^3 - $10^4 \mu_B$.

A magnetização de uma partícula ferrimagnética de monodomínio único é geralmente restrita por estar orientada paralelamente ou antiparalelamente em uma direção particular,

chamada direção de *fácil magnetização*. Essa direção do momento magnético é caracterizada por uma energia de anisotropia, tema que nós abordaremos na seção seguinte.

2.1.2. Anisotropia magnética

A anisotropia magnética é o termo usado para descrever a dependência da energia interna na direção da magnetização espontânea dentro do material, criando direções fáceis e difíceis de magnetização. Ao observarmos a resposta magnética de um sistema, em geral estamos interessados na projeção de sua magnetização em um determinado eixo, normalmente é o do campo externo aplicado, que pode mudar de maneira drástica conforme a direção do campo magnético aplicado. A magnetização total do sistema selecionará o estado de menor energia e ficará ao longo do eixo fácil. A diferença energética entre os eixos fáceis e difíceis resulta de duas interações microscópicas: a interação spin-órbita e outra a longa distância de acoplamento dipolar de momentos magnéticos (BEDANTA; KLEEMANN, 2009). A representação gráfica do *eixo fácil de magnetização* é exibida na Figura 4(a).

A energia de anisotropia surge da interação spin-órbita e do aniquilamento parcial do momento angular. O acoplamento spin-órbita é responsável pela anisotropia magnetocristalina intrínseca, anisotropia de forma, anisotropia superfície e magnetoestricção, enquanto a anisotropia dipolar é uma contribuição assumindo uma distribuição uniforme dos dipolos magnéticos entre as superfícies.

Para alguns materiais, o comportamento observado pode variar em função da direção analisada e depende basicamente (YANES et al., 2010a):

- Intensidade dos momentos magnéticos associados aos átomos ou íons vizinhos;
- Distância entre os íons vizinhos;
- Simetria da rede cristalina;
- Forma;
- Stress interno;
- Temperatura.

As propriedades magnéticas da maioria dos materiais ferromagnéticos são dependentes da direção, estes são conhecidos como materiais magneticamente anisotrópicos e diz que exibem uma anisotropia magnética.

Em materiais maciços (*bulk*) a energia magnetocristalina e magnetostática são a principal fonte de anisotropia. Enquanto em nanopartículas, filmes finos e nanoestruturas diversas outras anisotropias são mais acentuadas, a energia de anisotropia inclui as contribuições de anisotropia magnetocristalina, anisotropia de forma, anisotropia superfície, anisotropia troca e anisotropia rodável. A seguir apresentamos a principal fonte de anisotropia magnética para nanopartículas, em particular para aqueles à base de óxidos de ferro como, por exemplo, as ferritas do tipo espinélio.

Anisotropia magnetocristalina

A ordem magnética observada em um cristal ferrimagnético origina-se na energia de *superexchange*, via orbitais *p* do oxigênio no caso das ferritas, o que favorece o alinhamento de *spins* mais próximos. Existe em geral, outra energia, muito menor, que tende a orientar a direção dos *spins* em direções cristalinas particulares, chamadas *direções de fácil magnetização*.

Essa energia de anisotropia magnetocristalina é provavelmente decorrente do acoplamento *spin*-órbita que tende a acoplar o spin eletrônico ao estado eletrônico orbital, esse último estando fortemente relacionado com a estrutura cristalina. O acoplamento entre os elétrons de um íon das camadas magnéticas e o campo elétrico irradiado pelos íons vizinhos (campo cristalino) conduz a uma orientação preferencial da distribuição eletrônica e do momento orbital associado (CULLITY; GRAHAM, 2011). Pelo acoplamento *spin*-órbita, o movimento de *spins* acompanha o movimento orbital. É, portanto o momento magnético global que se orienta paralelamente a uma direção cristalográfica peculiar.

Em cristais *bulk* a simetria cristalina que determina as propriedades relativas ao volume, determina também a anisotropia magnética de volume. Se considerarmos um cristal de simetria cúbica, a energia magneto-cristalina deve ser escrita como sendo uma função simétrica dos cossenos diretores $\alpha_{1,2,3}$ dos três eixos diretores do cubo:

$$E_{crist} = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 + \dots, \quad (4)$$

onde K_1 e K_2 representam as densidades de energia magneto-cristalina ou comumente chamadas de constantes de anisotropia⁵. Seus valores variam de acordo com o tipo de material e com a temperatura. Os diferentes valores e sinais relativos que podem ser obtidos conduzem às diferentes famílias de anisotropia cúbica.

⁵ Unidade de medida no SI é J/m^3 e no cgs de erg/cm^3 . 1 erg/cm^3 equivale a 0.1 J/m^3

Anisotropia de superfície

A anisotropia de origem superficial introduzida por Néel (NÉEL et al., 1954) é de fundamental importância para compreensão do comportamento magnético e dos processos e funcionalização de nanopartículas para potenciais aplicações. Com a redução do tamanho das partículas, as contribuições magnéticas da superfície tornam-se mais importante do que aquelas a partir do volume da partícula, e, por conseguinte, a energia de anisotropia de superfície irá dominar sobre a anisotropia magnetocristalina e energia magnetostática. Por conseguinte, a mudança de simetria de átomos na superfície de uma partícula fina tem um impacto sobre a anisotropia magnética e a *direção de fácil magnetização*.

A energia de anisotropia magnética da partícula é escrita como a soma de contribuições do material maciço e de superfície (BØDKER; MØRUP; LINDEROTH, 1994):

$$E_a = E_a^{bulk} + E_a^{superfície} . \quad (5)$$

Cada termo é calculado considerando uma partícula esférica de diâmetro d , portanto:

$$E_a^{bulk} = \frac{\pi K_V d^3}{6} \text{ e } E_a^{superfície} = \pi K_S d^2 . \quad (6)$$

Explicitando-se a equação (5) a partir de (6), é possível determinar uma constante de anisotropia efetiva por unidade de volume caracterizada por K (KACHKACHI et al., 2000; FIORANI, 2005):

$$K = K_V + \frac{6}{d} K_S . \quad (7)$$

Nesse caso, a dependência do campo de anisotropia com o tamanho da partícula é dado por:

$$H_a^{ef} = \frac{2K_V}{m_S} + \frac{12K_S}{m_S d} . \quad (8)$$

2.1.3. Ciclo de histerese magnética – Modelo de Stoner & Wohlfarth

Este modelo foi proposto em 1948 por Stoner & Wohlfarth para compreensão de um ciclo de histerese⁶ magnética de um sistema de partículas (STONER; WOHLFARTH, 1948). Considera o caso de uma partícula monodomínio com anisotropia uniaxial (NÉEL et al., 1954)

⁶ Derivado do termo grego *hysterein* que significa “estar atrasado” ela mostra que o fluxo magnético B está sempre atrasado em relação à força magnetizante H.

em presença de um campo magnético H formando um ângulo α com a direção de fácil magnetização (ver Figura 4 (a)). A energia da partícula se escreve pela contribuição das energias de anisotropia e Zeeman:

$$E = E_a \sin^2 \theta - \mu_0 \mu H \cos(\alpha - \theta) \quad (9)$$

onde θ é o ângulo entre o momento magnético $\vec{\mu}$ e a direção de fácil magnetização e $E_a = KV$.

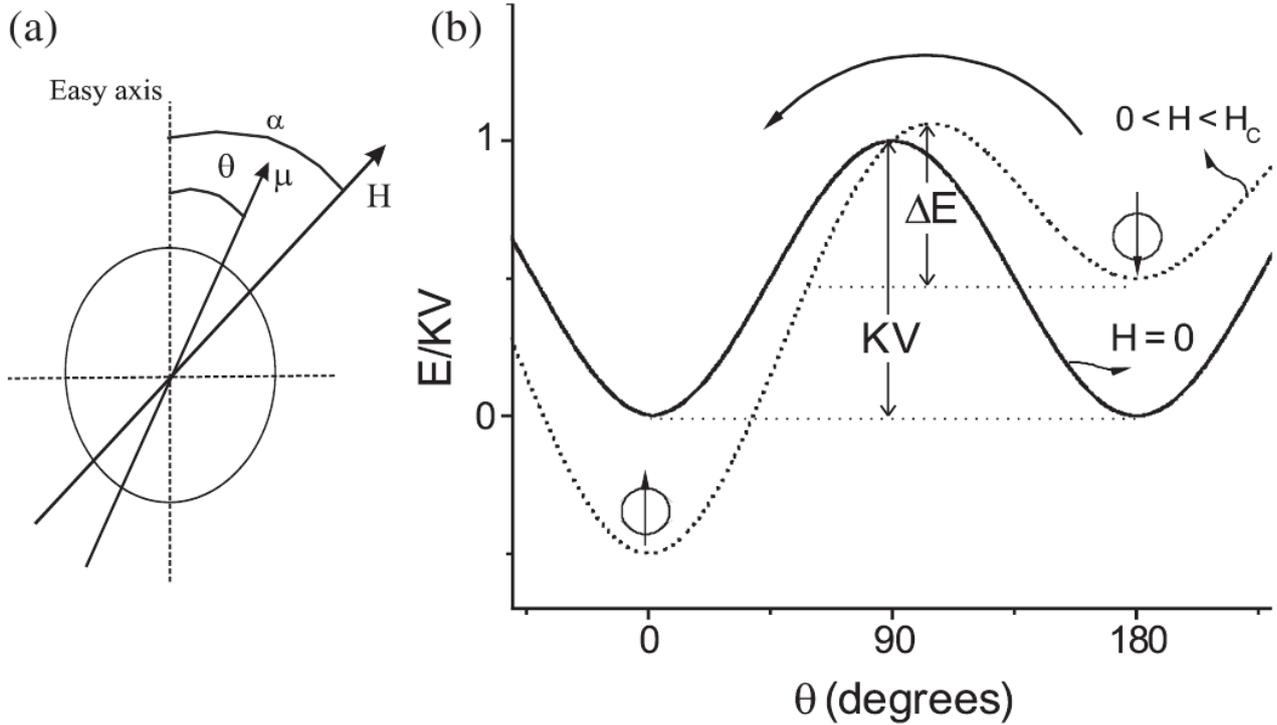


Figura 4: (a) definição do sistema de eixos para uma partícula fina e (b) Dependência angular da barreira de energia para campo externo zero (linha contínua) e por um valor menor do campo do que o campo coercitivo (linha tracejada) (KNOBEL et al., 2008).

A posição de equilíbrio é dada por:

$$\frac{dE}{d\theta} = 2K \sin \theta \cos \theta - \mu_0 H M_s \sin(\alpha - \theta) = 0 \quad (10)$$

e a componente da magnetização na direção do campo é $m = m_s \cos(\alpha - \theta)$. Se o campo é normal ao eixo de fácil magnetização ($\alpha = 90^\circ$), a magnetização reduzida escreve-se:

$$m^* = \frac{m}{M_s} = \frac{\mu_0 H M_s}{2K} \quad (11)$$

Portanto a magnetização é proporcional a H , sem histerese. A saturação é atingida quando $H = H_a = 2K/\mu_0 M_s$, campo de anisotropia (Figura 5). Utilizando o campo reduzido $h = H/H_a = \mu_0 H M_s / 2K$, então $m = h$ quando $\alpha = 90^\circ$.

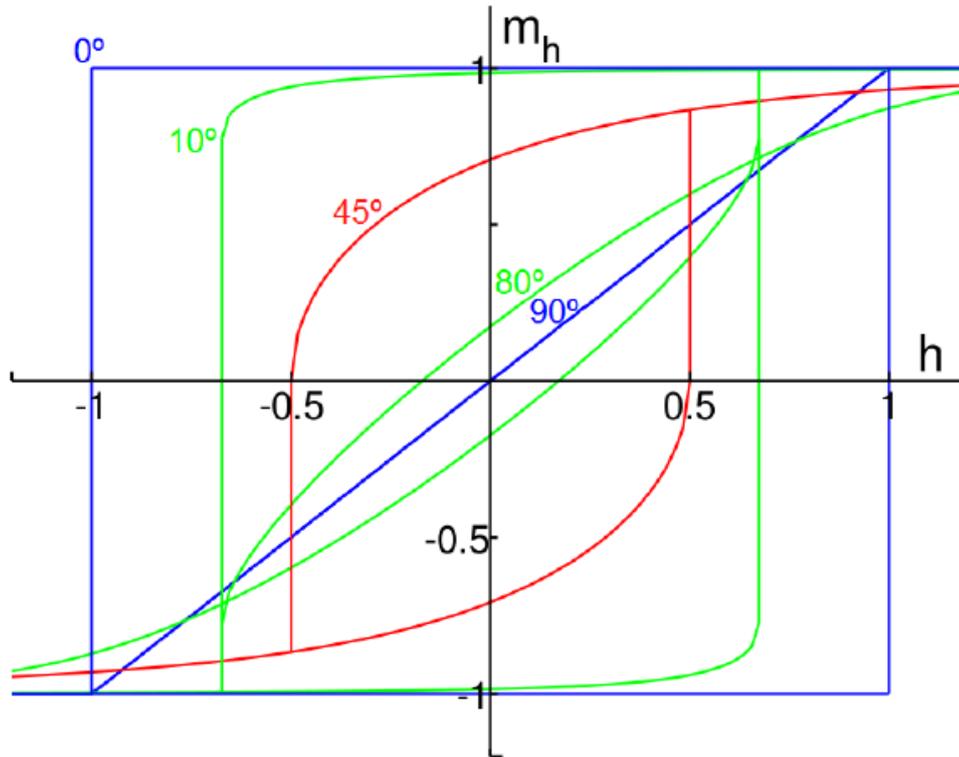


Figura 5: Ciclos de histerese magnética de partículas monodomínios com anisotropia uniaxial. ϕ é o ângulo entre o campo externo e o eixo de fácil magnetização retirado da ref. (CULLITY; GRAHAM, 2011)

Consideremos agora o campo aplicado paralelamente ao eixo fácil ($\alpha = 0^\circ$) e \vec{H} e $\vec{\mu}$ apontando no sentido positivo desse eixo. Em seguida, reduzimos H a zero e na mesma sequência aumentamos H em sentido negativo ($\alpha = 180^\circ$). Apesar de \vec{H} e $\vec{\mu}$ estarem agora em sentido contrário e o campo não criar nenhum torque sobre o momento, a posição $\theta = 0^\circ$ se torna instável e o momento inverte sua orientação, para $\theta = 180^\circ$, quando h atinge um valor suficientemente significativo no sentido negativo. Esse valor crítico pode ser determinado escrevendo $d^2E/d\theta^2 = 0$. Tanto o campo crítico h_c , quanto o ângulo crítico θ_c , valores para os quais o momento inverte seu sentido, podem ser calculados:

$$\tan^3 \theta_c = -\tan \alpha \quad \text{e} \quad h_c^2 = 1 - \frac{3}{4} \sin^2 2\theta_c. \quad (12)$$

Quando $\alpha = 180^\circ$, $\theta_c = 0^\circ$ e $h_c = 1$ ou $H_c = H_a$. O ciclo de histerese é retangular.

A Figura 5 mostra ciclos de histerese calculados para vários valores de α . O valor crítico de campo reduzido h_c , no qual o vetor de magnetização muda de uma orientação para outra, diminui de 1 para $\alpha = 0$, até um mínimo de 0.5 quando $\alpha = 45^\circ$, e aumenta de novo para 1 quando α se aproxima de 90° .

2.1.4. Superparamagnetismo de Néel e Temperatura de Bloqueio

Esse estado magnético ocorre em nanopartículas ferromagnéticas e ferrimagnéticas que são monodomínio com diâmetro inferior a 50 nm, em que a energia de anisotropia E_a pode ser comparada à energia térmica $k_B T$. (BEAN; LIVINGSTON, 1959; DORMANN, 1981). Nesta condição, considera-se que a magnetização da nanopartícula é um único momento magnético gigante, resultado da soma de todos os momentos magnéticos individuais dos *spins* da nanopartícula “*superspin*”. Sem campo magnético externo aplicado a direção do momento magnético do monodomínio estará ao longo do eixo fácil, e pode ser determinada pela energia de anisotropia como podemos observar na Figura 4 (a).

Devido à anisotropia magnética, o momento magnético tem normalmente apenas duas orientações estáveis antiparalelas, separadas por uma barreira de energia. As orientações estáveis definem o *eixo fácil de magnetização* das nanopartículas. À temperatura finita há uma probabilidade finita para a magnetização inverter e reverter a sua direção. Neste caso, a probabilidade da passagem dos *spins* de uma *direção de fácil magnetização* a outra não é mais nula, em outras palavras, o sistema de *spins* vai relaxar com um certo período de tempo τ entre as *direções de fácil magnetização* que pode ser verificado na Figura 4 (b). Este tempo de relaxação, introduzido por Néel em 1949 (NÉEL, 1949) é definido como sendo o tempo médio para reverter o momento magnético de um estado de equilíbrio até outro. A barreira de energia $E_a = KV$ do momento magnético é determinada pela energia de anisotropia, e pode ser alterada por um campo aplicado, visualizado pela linha pontilhada na Figura 4 (b). O tempo do momento magnético chamado de reverso do τ_N tempo de relaxação, é regido pela lei de Néel-Arrhenius (NÉEL, 1949):

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right), \quad (13)$$

onde τ_0 é um tempo característico dependente do material que varia de $10^{-13} - 10^{-9}$ s, k_B é a constante de *Boltzmann*⁷ e T a temperatura em *Kelvin*.

Se o tempo de medida τ_m for $\tau_m \gg \tau$, o equilíbrio termodinâmico é atingido durante a medida e o estado observado é desordenado, caracterizando um comportamento superparamagnético. Se $\tau_m < \tau$, os momentos magnéticos não têm tempo de relaxar e o sistema apresenta o fenômeno de histerese, característico de um regime bloqueado. A partir da equação

⁷ Constante de *Boltzmann* no SI $1.38064852 \times 10^{-23}$ m² kg s⁻² K⁻¹

13 o tempo de relaxamento é determinado pelo expoente $E_a/k_B T$ e podemos tirar algumas conclusões. À medida que o volume da partícula diminui E_a também diminuirá. Quando E_a é menor do que um certo valor, o tempo de relaxamento satisfará a condição $\tau < \tau_m$ e as partículas irão mostrar comportamento superparamagnético.

O tempo de relaxação é também dependente da temperatura, como pode ser visto na equação 13 para uma dada a partículas, τ irá aumentar com a diminuição da temperatura T . Assim, deve haver uma temperatura crítica, acima da qual, $\tau < \tau_m$ e a partícula é superparamagnético, e abaixo do qual, $\tau > \tau_m$ e o comportamento superparamagnético é bloqueado. Esta temperatura crítica é a assim chamada a temperatura superparamagnética de bloqueio T_B , em que $\tau \approx \tau_m$. E_a e T_B são relacionados por:

$$E_a = k_B T_B \ln(\tau_m / \tau_0). \quad (14)$$

Experimentalmente, a existência de um máximo na curva de magnetização DC com protocolo *zero-field-cooling* caracteriza a passagem de um sistema de partículas bloqueadas para um estado superparamagnético.

As técnicas de magnetometria permitem uma investigação dos fenômenos durante um tempo típico da ordem de 100 s. Então, $\ln(\tau_m/\tau_0)$ é de cerca de 25. Sob esta aproximação, equação 14 pode ser simplificada como:

$$E_a \approx 25 k_B T_B. \quad (15)$$

2.1.5. Interações Interpartículas e *Thamm-Hesse Plot*

Energia de Interação dipolar entre as partículas

Cada nanopartícula possui um momento magnético intrínseco que se origina no momento de *spin* dos elétrons. No entanto, existe uma interação entre os momentos das partículas através de seus campos magnéticos dipolares. Essas interações podem ser fortes ou insignificantes dependendo da concentração volumétrica de partículas e podem também mudar de natureza individual. Se, por exemplo, nanopartículas estão isoladas, isto é, distantes umas das outras, as propriedades magnéticas são intrínsecas, governadas principalmente pelas anisotropias magnetocristalina, de superfície e eventualmente magnetoestáticas (MARTINEZ-HUERTA et al., 2013). Por outro lado, se esta condição não for satisfeita, como por exemplo amostras em pó, que possui interações dipolares e *exchange* entre os *spins* de superfície de curto alcance, e ferrofluidos concentrados, somente interações dipolares de longo alcance, as propriedades

individuais das partículas serão modificadas pela interação de campo produzida pelas outras partículas (LUO et al., 1991; GARCÍA-OTERO et al., 2000).

Considerando o caso ideal de duas partículas como sendo dois dipolos permanentes $\vec{\mu}_1$ e $\vec{\mu}_2$, cada partícula é submetida à indução magnética criada pela outra e a energia de interação dipolar é expressa por e ilustrada na figura 6:

$$E_D = -\vec{\mu}_1 \vec{B}_{12} = -\vec{\mu}_2 \vec{B}_{21} = -\frac{(\vec{\mu}_1 \vec{B}_{12} + \vec{\mu}_2 \vec{B}_{21})}{2}, \quad (16)$$

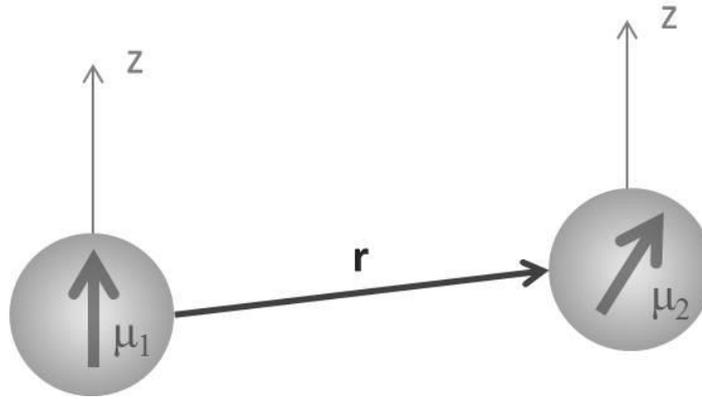


Figura 6: O esquema mostra geometricamente dois momentos magnéticos μ distantes entre si de uma distância r , porém próximos o suficiente para interagirem através da interação dipolar.

onde \vec{B}_{12} e \vec{B}_{21} são as induções criadas por $\vec{\mu}_2$ e $\vec{\mu}_1$ respectivamente, o campo magnético associado é $\vec{H}_{ij} = \vec{B}_{ij} / \mu_0$. Utilizando a expressão da interação magnética criada a grande distância (KECHRAKOS; TROHIDOU, 1998), a equação acima se escreve no caso de duas partículas esféricas idênticas separadas de uma distância r (distância centro a centro):

$$E_D = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{\vec{\mu}_1 \vec{\mu}_2}{r^3} - \frac{3(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} \right] \quad (17)$$

e a energia é frequentemente expressa em função do parâmetro de interação dipolar λ , que representa a razão entre a energia de interação dipolar e a energia térmica no caso de dois dipolos alinhados, caracterizando assim o acoplamento magnético entre eles (GAZEAU et al., 2002).

Considerando agora um conjunto de muitas partículas, cada partícula é submetida a um campo adicional criado pelo conjunto dos dipolos magnéticos vizinhos. Neste caso, a expressão da energia de interação não é simples e depende do arranjo geométrico das partículas. Se as partículas são muito dispersas, a energia de interação será desprezível, ao contrário, se as partículas são compactas, a contribuição devido à interação dipolar pode se tornar significativa.

Por outro lado, a existência de uma distribuição de tamanhos vem ainda complicar o problema, já que resulta em uma distribuição de barreira de energia e tempo de relaxação.

As interações dipolares magnéticas podem ser quantificadas por um parâmetro de referência Ψ_{dd} , característico do material e independente da fração volumétrica (ϕ) da amostra como observamos na expressão (MÉRIGUET et al., 2012):

$$\Psi_{dd} = \frac{\mu_0 M_S^2 \pi d^3}{6k_B T}, \quad (18)$$

onde M_S é a magnetização de saturação das nanopartículas. Nós obtemos então o parâmetro de interação dipolar que está associado a um conjunto de partículas de fração volumétrica ϕ , pela expressão:

$$\lambda = \frac{\Psi_{dd} \phi}{4\pi}. \quad (19)$$

Thamm-Hesse plot

Para observar o comportamento das interações presentes nas amostras investigadas empregamos a abordagem proposta por *Thamm* e *Hesse* (THAMM; HESSE, 1996, 1998) que desenvolvem um método alternativo ao *Henkel Plot* (HENKEL, 1964) utilizando as propriedades de *Stoner & Wohlfarth* para um ciclo de histerese magnética. Usam o artifício que uma única partícula SW não possui curva de magnetização inicial explícita, essa aparecendo apenas em um conjunto de partículas SW. Apresentamos o modelo de *Henkel* e sua analogia com *Thamm* e *Hesse Plot*. E como o Δm (do modelo de *Thamm* e *Hesse*) com Δm_H (do modelo de *Henkel*) se relacionam para um sistema de simples partículas não interagentes.

Em 1964, *Henkel* apresenta seu método (*Henkel plot*) para verificar a validade da relação proposta pela teoria de *Stoner & Wohlfarth* do ciclo de histerese para sistemas de partículas não interagentes:

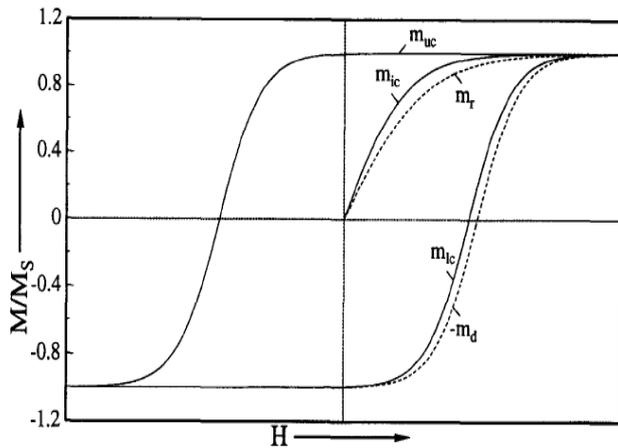
$$M_d(H) = M_r(H \rightarrow \infty) - 2M_r(H), \quad (20)$$

onde M_d é remanência de desmagnetização dc e M_r a remanência isotérmica, após normalização com relação ao valor da saturação da remanência, $M_r(H \rightarrow \infty)$ a equação 20 torna-se:

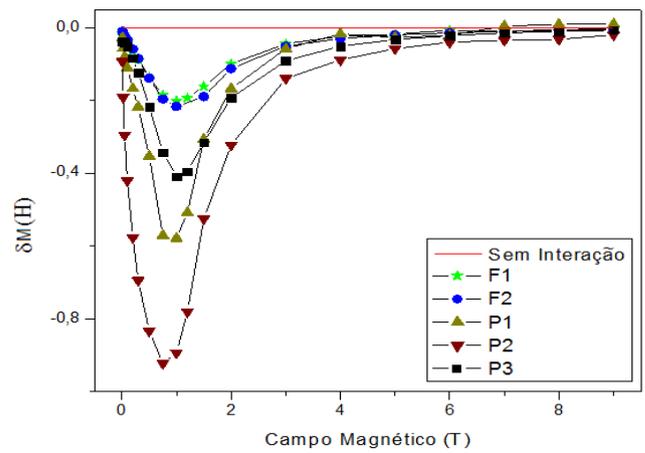
$$m_d(H) = 1 - 2m_r(H), \quad (21)$$

onde, $m_d(H) = M_d(H)/M_r(\infty)$ e $m_r(H) = M_r(H)/M_r(\infty)$, apresentadas na Figura 7 (a). O efeito das interações pode ser examinado a partir do gráfico de Δm_H (H de Henkel) em função do campo H:

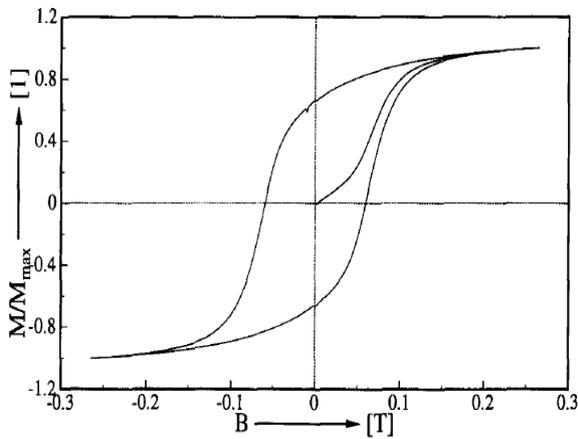
$$\Delta m_H(H) = m_d(H) - (1 - 2m_r(H)). \quad (22)$$



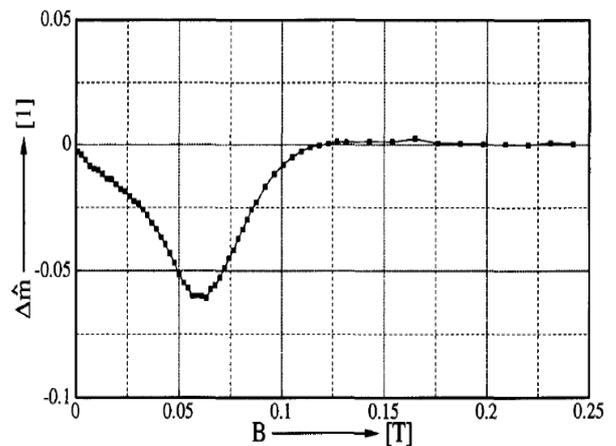
(a) ciclo de histerese e curva típica do *Henkel plot*



(b) *Henkel plot* (ΔM_H)



(c) ciclo de histerese magnética experimental



(d) *Thamm e Hesse plot* (Δm) extraído da fig. (c)

Figura 7: (a) Explicação das suposições para o cálculo da relação entre Δm e Δm_H , $m_{vir}=m_{ic}$, $m_{sup}=m_{uc}$ e $m_{inf}=m_{lc}$. A curva de primeira magnetização e o laço de histerese são desenhados com linhas sólidas. Os resultados típicos de $m_d(H)$ e $m_r(H)$ usado para o *Henkel plot* são mostrados como linhas tracejadas. (b) O resultado do *Henkel plot* para amostra de ferritas de cobalto em regimes de ferrofluido diluído (representado por F) e pó compacto (representado por P variando a pressão de compactação) de Ferrita de Cobalto com diâmetro similar de 3.15 nm , extraída de (VIEIRA, 2013). (c) ciclo de histerese (normalizado) de 2DD de 3,5" material do disco Sony. (d) derivação do Δm calculado a partir da fig. (c) figuras extraídas da ref. (THAMM; HESSE, 1996).

Um desvio do zero em Δm_H geralmente indica a existência de interações interpartículas como exibido na Figura 7 (b) para um sistema de nanopartículas à base de ferrita de cobalto. Neste caso, a intensidade do pico aumenta com as interações interpartículas que se tornam mais importantes com o aumento da fração volumétrica ou da compactação no caso de pó comprimido. Entretanto, quando a compactação é máxima devem também ser consideradas as interações de super trocas entre partículas diferentes. Um sistema de partículas magnéticas pode ser desmagnetizado por um processo que conduza a uma configuração na qual a probabilidade de uma partícula ter magnetização ao longo de qualquer direção é igual a probabilidade de encontrar a magnetização na direção oposta. Em um sistema sem interações,

a curva de primeira magnetização (m_{vir}) fica exatamente na média entre o ramo superior do ciclo de histerese (m_{sup}) e o ramo inferior (m_{inf}), apresentadas na Figura 7 (a) Δm se escreve:

$$\Delta m = m_{vir} - \frac{1}{2}(m_{sup} - m_{inf}). \quad (23)$$

Quando Δm é igual à zero a amostra é constituída por partículas ideais de *SW* (STONER; WOHLFARTH, 1948). Em presença de interações interpartículas, irá haver um desvio na magnetização Δm negativo, e este desvio é uma medida da intensidade das interações. Δm de *Thamm Hesse* é extraída da curva Figura 7 (c) e apresentado na Figura 7 (d).

Assumimos (Figura 7 (a)) que após a normalização para o valor máximo de H o ramo superior tenha um valor constante, a curva virgem é idêntica para m_r (este é o caso para as partículas com o eixo fácil paralelo ao campo externo). Além disso, o ramo menor e $-m_d$ deve ter a mesma dependência com campo. Essas suposições levam:

$$m_{vir}(H) = m_r(H) \quad (24)$$

$$m_{sup} = 1 \quad (25)$$

$$m_{inf} = -m_d(H) \quad (26)$$

e são exibidos na Figura 7 (a). A partir das equações (24), (25) e (26) podemos expressar a magnetização média por:

$$m = \frac{1}{2}(m_{sup} + m_{inf}) = \frac{1}{2}(1 - m_d). \quad (27)$$

Por fim, encontramos a relação entre Δm e Δm_H que unifica as duas abordagens de Henkel e Thamm e Hesse:

$$\Delta m = \underbrace{m_{vir} - \frac{1}{2}(m_{sup} + m_{inf})}_{\text{Thamm-Hesse Plot}} = \underbrace{m_r - \frac{1}{2}(1 - m_d)}_{\text{Henkel Plot}} = \frac{1}{2} \Delta m_H \quad (28)$$

2.1.6. Aleatoriedade e frustração em sistemas de nanopartículas magnéticas

Com o confinamento espacial na escala nanométrica os fenômenos de interface (superfície), ou seja, quebra de simetria no limite da partícula e defeitos de coordenação, criam o estado *spin-glass-like* que corresponde a uma estrutura magnética desordenada nas superfícies das partículas. O comportamento coletivo dos *spins* no interior das NPs resulta num momento magnético total associado a um monodomínio, denominado de “*superspin*”. Ao considerarmos um conjunto de muitas partículas observamos que é impossível de arranjar-las numa rede periódica e tridimensional para criar um “cristal perfeito de *superspins*”. Isto é principalmente devido à aleatoriedade nas direções dos momentos magnéticos e dos eixos de anisotropia, bem

como à polidispersão de tamanhos que impedem a construção de um cristal coloidal. A existência desse tipo de frustração induz a obtenção de um estado desordenado de *superspines*, chamado de *Superspin-Glass SGG* (vidros de *superspines*).

O estado *SGG* é observado em vários sistemas, por exemplo de nanopartículas *core-shell* a base de Fe/ γ -Fe₂O₃ (CHANDRA et al., 2012), de nanopartículas de γ -Fe₂O₃ recobertas por coroa de sílica e é, em geral, proveniente da interação dipolar entre *superspines* com distância interpartículas controlada (HIROI; KOMATSU; SATO, 2011). Fiorani e Peddis investigam a dinâmica de nanopartículas magnéticas interagentes a partir do regime de interação fraca para o estado *SSG* para compreender a formação desse estado (FIORANI; PEDDIS, 2014).

Nakamae *et al.* (NAKAMAIE et al., 2010a) investigaram o estado *SSG* em ferrofluidos congelados à base de nanopartículas de γ -Fe₂O₃ dispersas em glicerina com fração volumétrica de ~ 15% e observam as propriedades dinâmicas do *SSG* quando texturizado (resfriado em presença de campo) e não texturizado (resfriado em ausência de campo). Na mesma amostra, pesquisam também (NAKAMAIE et al., 2010b) o efeito do alinhamento do eixo de anisotropia magnética nos estados superparamagnético (SPM) e vidro de *superspines* (*SSG*). Experimentos de magnetização e simulações ainda indicam o aumento do comprimento de correlação observado na dinâmica dos vidros de *superspines* (NAKAMAIE et al., 2012).

Semelhante ao regime SPM, o experimento de dependência térmica da magnetização em baixo campo (curva ZFC e FC) é o método mais usual para estudar sistemas *SSG*. A dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura no protocolo ZFC é caracterizado por um máximo da susceptibilidade (ZFC) enquanto a susceptibilidade com protocolo FC apresenta um pequeno acréscimo seguido de um platô com o decréscimo da temperatura (BEDANTA; KLEEMANN, 2009; CHANDRA et al., 2012). Esse comportamento é consequência do comportamento coletivo dos núcleos (o congelamento dos *spins* da superfície em estrutura SG ocorre em temperaturas mais baixas). A Figura 8 (a) e (b) exemplifica a região de platô abaixo do pico de T_B na curva FC. Dependendo do regime das interações entre as partículas, um conjunto de *superspines* pode apresentar diferentes estados magnéticos: o *Superspin glass* (*SSG*) devido as forças de interação e o Superparamagnetismo (SPM) para o caso de nenhuma interação, para os materiais que se comportam como *SSG* a temperaturas baixas e a temperaturas mais elevadas SPM (CHEN et al., 2004; FIORANI; PEDDIS, 2014).

As propriedades dinâmicas abaixo de T_g , no *SSG*, são caracterizadas por efeitos de memória e envelhecimento, são a manifestação de um estado fora de equilíbrio associados ao aparecimento de um estado aleatório coletivo de *superspines*. Isto reflete a evolução lenta do

sistema no sentido de uma configuração de equilíbrio durante o envelhecimento começando no momento do arrefecimento rápido abaixo de T_g .

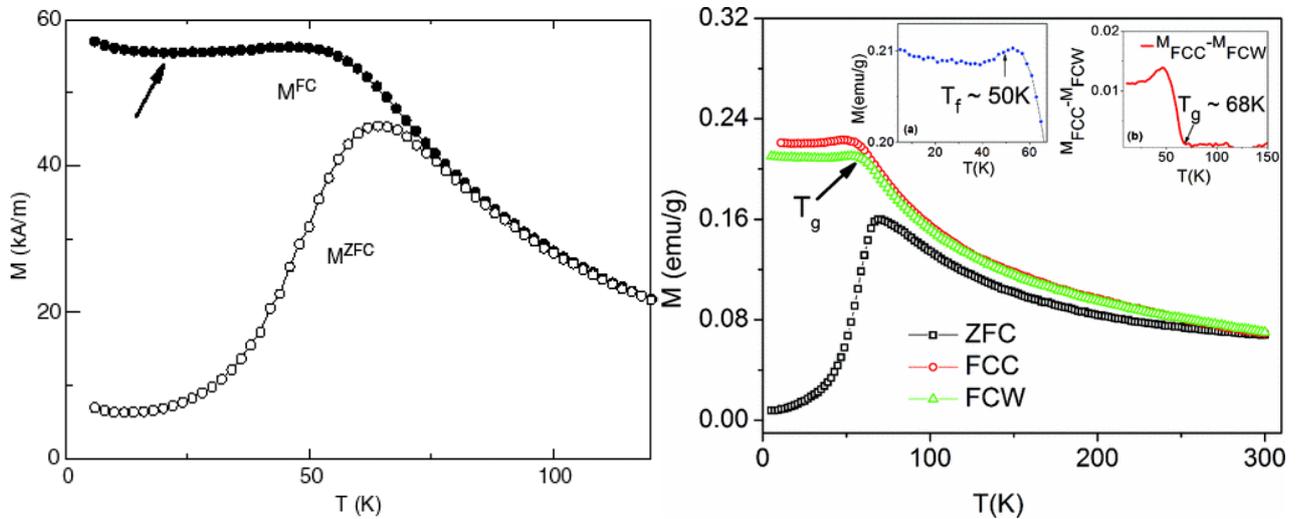


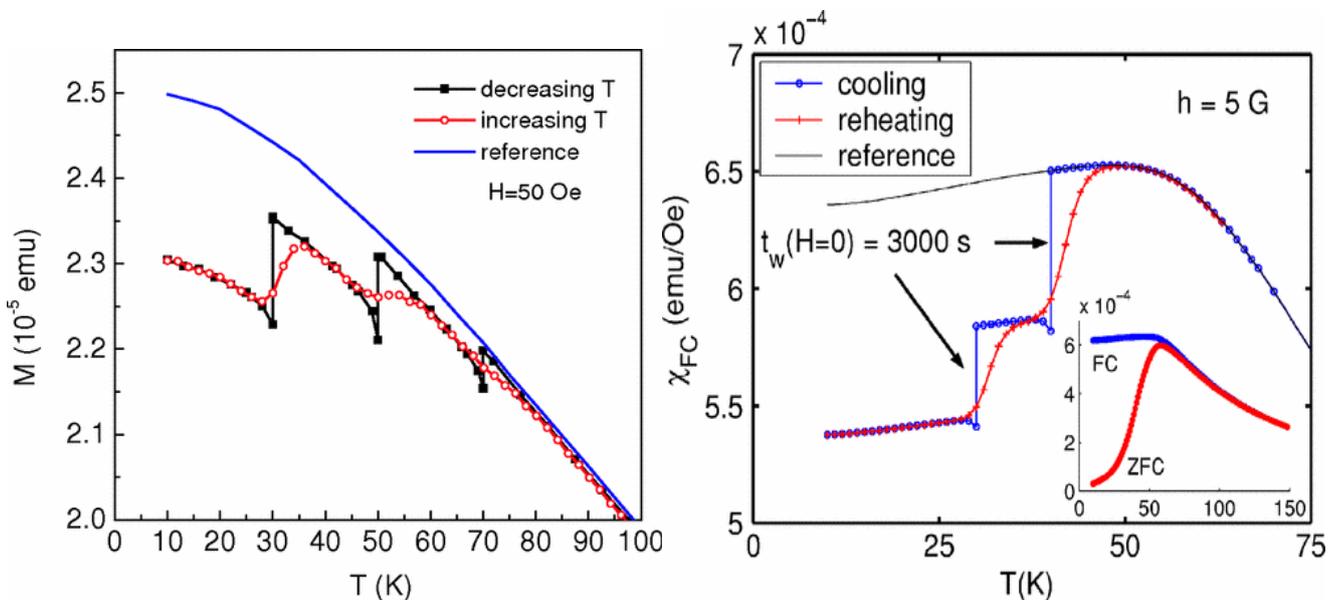
Figura 8: (a) $M_{ZFC}(T)$ (círculos abertos) e de $M_{FC}(T)$ (círculos a cheio) de $[\text{Co}_{80}\text{Fe}_{20} (\text{TN} = 0,9 \text{ nm}) / \text{Al}_2\text{O}_3 (3 \text{ nm})]$ medida com campo de $\mu_0 H \approx 0,4 \text{ mT}$. O mergulho no M_{FC} (seta) é típico de um sistema SSG ou SG; Extraído da ref. (BEDANTA; KLEEMANN, 2009). (b) Dependência da temperatura da magnetização para o resfriamento em ausência de campo (ZFC) ou em presença de campo *Field Cooled Cooling* (FCC) e aquecimento *Field Cooled Warming* (FCW). [insert (a)] O mergulho na M_{FCW} está associada com o início do congelamento dos *superspins* em estrutura SSG ($T_f \sim 50 \text{ K}$) e (b) mostra a diferença ($M_{FCC} - M_{FCW}$) representada graficamente em função da temperatura, em que um aumento acentuado ($T_g \sim 68 \text{ K}$) marca o início da histerese térmica. Extraído da ref. (CHANDRA et al., 2012).

2.1.7. Efeito de memória magnética com protocolo de envelhecimento DC

Os fenômenos de envelhecimento e de memória são ideais para investigar as características típicas da dinâmica de vidros de *spins*. Vários trabalhos observaram estas características em susceptibilidade de baixa frequência AC ou medidas de magnetização de baixo campo em ferrofluidos congelados (JONSSON et al., 1995; JONSSON; SVEDLINDH; HANSEN, 1998; MAMIYA; NAKATANI; FURUBAYASHI, 1999; JÖNSSON; HANSEN; NORDBLAD, 2000). Eles discutem sobre a existência de comportamento coletivo e da existência de uma fase de *spin-glass* em baixa temperatura com magnetização AC. O principal argumento sugere a existência de uma fase de vidros de *spins*. No entanto, existem algumas diferenças entre esses sistemas: Para um estado de *spin glass* o tempo de giro dos momentos magnéticos individuais é da ordem de 10^{-13} s e independente da temperatura, ao mesmo tempo que pode variar para escalas de tempo de nanosegundos num sistema de partículas magnéticas, de acordo com o tempo de relaxação, $\tau = \tau_0 \exp(KV/k_B T)$, onde $\tau_0 \sim 10^{-12} - 10^{-9} \text{ s}$. Uma vez que todos os sistemas de partículas estão mais ou menos polidispersos, acarreta-se uma distribuição de energias de anisotropia que implica numa distribuição dos tempos de giros individuais dos

momentos magnéticos. Além disso, a interação entre os momentos magnéticos no *spin glass* é na maior parte por interações de *exchange* de curto alcance ou do tipo RKKY de longo alcance, Esses fenômenos também são encontrados em sistemas de partículas magnéticas com interação dipolo-dipolo e quando em contato de *superexchange* entre os *spins* de superfície. (JONSSON; SVEDLINDH; HANSEN, 1998).

Efeito de Memória (EM) no protocolo de envelhecimento com magnetização DC, primeiramente reportadas por Sun *et al.* (SUN et al., 2003) obtém resultados interessantes para um conjunto de nanopartículas interagentes de um “ferrofluido” congelado. Demonstram efeitos marcantes na magnetização DC e o relaxamento magnético que confirmam a existência de uma fase de *spin-glass* neste sistema, a Figura 9 (a) mostra a curva do experimento de Sun *et al.*. Sasaki *et al.* realizam experimentos e simulações que demonstram que Sun *et al.* é qualitativamente reproduzível em materiais superparamagnéticos, a Figura 9 (b) mostra a curva feita para um sistema de partículas em pó (SASAKI et al., 2005). Zheng *et al.* demonstra executando os mesmos protocolos de medidas que em sistema de partículas não interagentes com uma distribuição de tamanho, o efeito de memória pode ser observado (ZHENG; GU; ZHANG, 2004).



(a) EM em sistema com regime de Interações Fracas

(b) EM em sistema com regime de Interações Fortes

Figura 9: (a) Efeito de memória na magnetização DC para nanopartículas de permalloy ($\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$) dispersas num líquido carreador. A linha sólida é medida por aquecimento a uma velocidade constante de 2 K/min após FC em 50 Oe (curva de referência). Os quadrados cheios são medidos durante o arrefecimento em 50 Oe à mesma velocidade, mas com paradas de 4 horas de duração, a 70, 50 e 30 K. O campo é cortado durante cada paragem. Os círculos abertos são medidos com aquecimento contínuo com a mesma taxa de arrefecimento após o procedimento anterior, extraído da referência (SUN et al., 2003). (b) (Linhas coloridas) susceptibilidade FC do sistema Fe_3N com o mesmo protocolo que o que na fig. 13 (a). A temperatura crítica da amostra é de cerca de 60K. O campo é cortado durante as paragens intermitentes do arrefecimento a $T = 40$ e 30K para 3000s a cada temperatura. A taxa de arrefecimento (e reaquecimento) é ~ 0.01 K/s. O *insert* mostra o ZFC e FC susceptibilidades vs temperatura, extraído da referência (SASAKI et al., 2005).

No pó de nanopartículas existe uma forte interação interpartículas que induz uma estrutura SSG. Torna-se significativa de modo que não pode ser desprezada, em comparação com a energia de anisotropia de cada partícula magnética (HIROI; KOMATSU; SATO, 2011). O efeito de memória magnética é interpretado como uma inscrição magnética do sistema e este é associado ao estado de SG (ZHENG et al., 2005) em baixas temperaturas a magnetização é rigorosamente idêntica. Se pausado o resfriamento e desligado o campo e após um determinado tempo de espera vai existir uma queda da magnetização, após, caso aconteça o religamento do resfriamento e do campo aplicado, o sistema tenta voltar ao seu estado de inicial magnetização (curva de referência), em outras palavras o sistema memorizou informação, recuperando sua história térmica quando a temperatura é devolvida.

Este procedimento produz uma curva de resfriamento com *steplikes* (degraus), Estes degraus são a assinatura do efeito de memória e pode ser usado como uma boa medida para determinar se o sistema está Superparamagnético ou *spin glass*. A curva com degraus exibe uma diminuição da magnetização em comparação com a curva de referência. Este comportamento é normalmente atribuído a estruturas SG. A queda na magnetização em todos as paradas de tempo t_w é a característica principal do efeito de memória e depende do estado magnético das NPs e só cessa quando o sistema entra em equilíbrio. Após um tempo de espera t_w , quando o campo está ligado, a recuperação na magnetização depende de quão rápido as nanopartículas se realinham com campo aplicado. Em temperaturas menores que T_g o sistema apresenta uma queda da magnetização acentuada, a queda da magnetização é relativamente menor em temperatura muito baixas devido a dinâmica lenta. Em amostras extremamente diluídas de nanopartículas magnéticas é observado superparamagnetismo, enquanto em muitos sistemas de nanopartículas densas o estado de *superspin glass* (SSG) é observado (VASILAKAKI et al., 2013). Em contraste, um sistema de partículas não interagentes mostra o SPM e o comportamento da magnetização é crescente com a diminuição da temperatura (SASAKI et al., 2005).

2.2. Exchange Bias e Efeito de Treinamento

2.2.1. Congelamento de spins de superfície em estrutura SGL

Sistemas magnéticos ordenados, em temperaturas abaixo de T_C , a dependência da magnetização com a temperatura é impulsionada por excitações de ondas de spins, suas energias possíveis são quantizadas da mesma forma que fótons e outras excitações elementares, em que

o estado associado a uma onda de um *spin* corresponde às vibrações elementares de baixa energia de um sistema de *spins*, esse comportamento é descrito pela Lei de *Bloch*. A dependência da magnetização deve se comportar de acordo com a Lei *Bloch*:

$$M(T) = M_s(0)(1 - BT^\alpha). \quad (29)$$

esta dependência é bem descrita pelo modelo das ondas de *spins* para materiais *bulk*.

As características magnéticas são fortemente afetadas com a redução do tamanho das partículas à escala manométrica, devido à influência da energia térmica através da ordenação do momento magnético, originando o superparamagnetismo. A magnetização de nanopartículas e sua dependência térmica estão diretamente relacionados a dois tipos de fenômenos que são reforçadas conforme a relação superfície/volume torna-se maior. Alguns trabalhos mostram que a redução produz uma contribuição superficial nas propriedades magnéticas que conduz a uma interação complexa entre dois tipos de fenômenos: diâmetro finito e efeitos de interface que mostram grandes diferenças em relação ao *bulk* (KODAMA et al., 1996, 1997; KODAMA, 1999; BATLLE; LABARTA, 2002). Os efeitos de tamanho finito do núcleo magnético estão relacionados com o baixo número de *spins* ligados que se comportam de forma cooperativa no interior do núcleo da nanopartícula. Experimento de Espectroscopia *Mössbauer* feito em nanopartículas de maguemita, explica a redução da magnetização de saturação de ferritas em escala manométrica. Coey considera uma configuração de *spins* que difere do tipo encontrado por Néel para o *bulk*. Ele propôs que os *spins* estão inclinados (*canted*) na superfície das nanopartículas. Isto é, os íons da camada de superfície estão inclinados em ângulos diferentes em relação à direção do momento rede. Desta forma, a magnetização da partícula não pode ser vista como uniforme para nanopartículas e sim resultado de um núcleo ordenado magnética, e uma casca circundante de *spins* desordenadas (COEY, 1971).

Kodama *et al.* estudaram nanopartículas de ferrita de níquel com diâmetro médio 6.5 nm, mostraram que os resultados são consistentes com *spin canting* sugerido por Coey. Eles propuseram um modelo em que os *spins* estão inclinados na camada de superfície e se congelam, devido a frustração, numa fase de *spin-glass-like* em temperaturas inferiores a 50 K. Em consequência, os *spins* da casca têm configurações múltiplas para qualquer orientação da magnetização do núcleo. Eles também discutiram várias razões para esperar a desordem dos *spins* de superfície em nanopartículas de ferrita e o principal motivo é a redução da coordenação efetiva dos cátions magnéticos na superfície (KODAMA et al., 1996).

A mudança de uma coordenação efetiva dos cátions magnéticos da superfície com a miniaturização modifica as interações de *superexchange*, resultando numa distribuição de

campos de *exchange* na rede cristalina, positivas e negativas com relação a sub-rede de um cátion. As ligações de *exchange* estão quebradas se um íon de oxigênio estiver faltando na superfície ou se moléculas orgânicas são ligadas à superfície (KODAMA et al., 1997). Além disso, o *superexchange* é muito sensível aos ângulos de ligação e comprimentos de correlação, o que provavelmente modifica as interações na superfície (VÁZQUEZ-VÁZQUEZ et al., 2011). O congelamento da camada superficial em estrutura *spins-glass-like* tem sido bastante discutido na literatura, relatamos aqui alguns trabalhos publicados pelo GFC-UnB que corroboram para confirmação deste fenômeno. Aquino *et al.* ao investigar a dependência térmica da magnetização de saturação em regime diluído, sonda as propriedades individuais, de nanopartículas de ferritas de Manganês e Cobre com tamanho variando 3.3 – 10.4 nm. Mostram que em temperaturas extremamente baixas, a estrutura das nanopartículas pode ser visto como sendo feitas de um *superspin* ordenado (núcleo) e uma superfície de *spins* desordenados (casca). A camada flutua livremente em altas temperaturas não influenciando na magnetização.

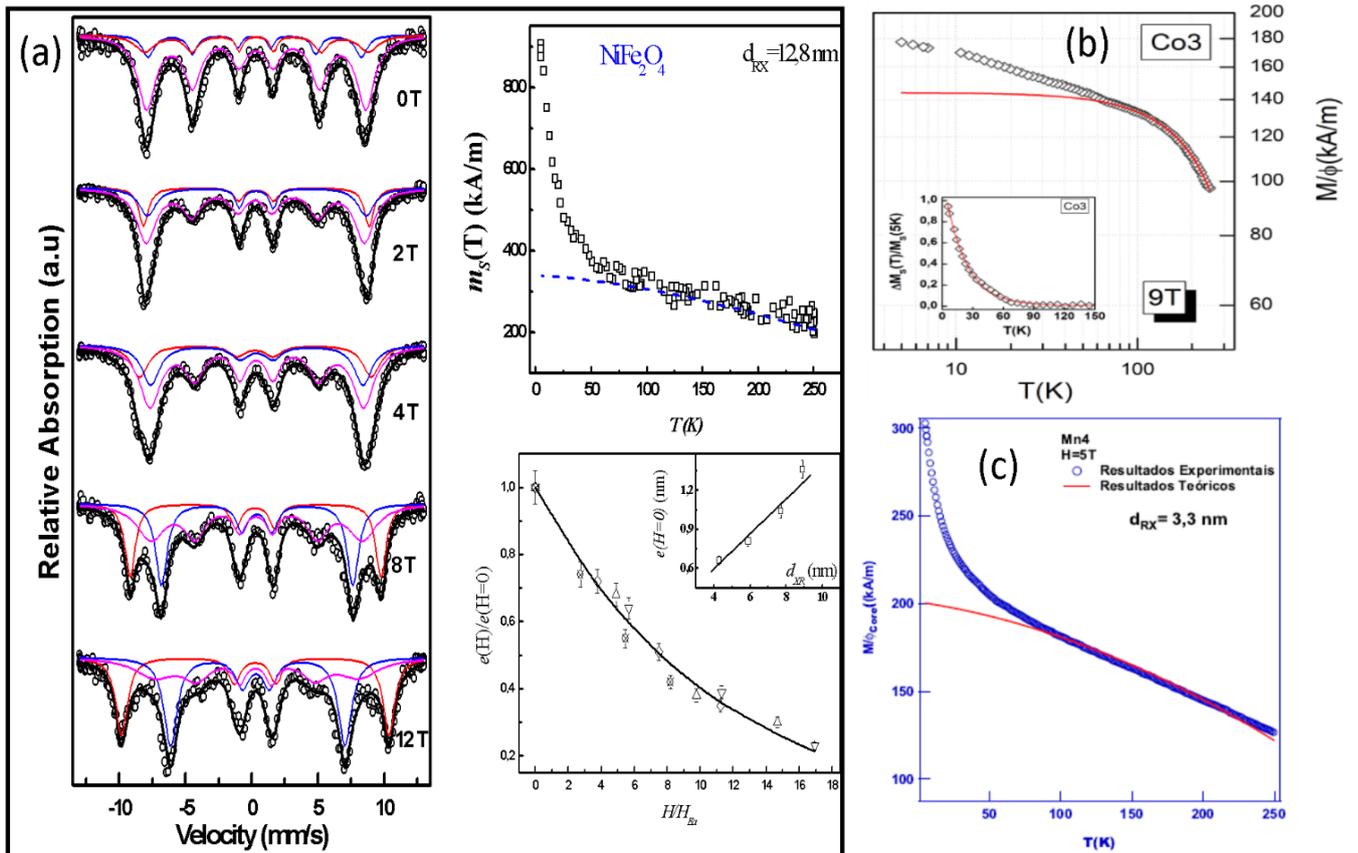


Figura 10: (a) diminuição da camada superficial com campo aplicado e dependência térmica da magnetização para ferrita de níquel fig. extraída de (SOUSA et al., 2009). (b) dependência da magnetização com a temperatura, o *insert* mostra a contribuição da superfície na magnetização, fig. extraída de (GOMES, 2015). (c) dependência da magnetização com a temperatura para vários diâmetros de partículas de ferrita de manganês, fig. extraída de (SILVA, 2014).

Observa-se um aumento significativo da magnetização de saturação que é evidenciada a baixa temperatura por um desvio da lei de *Bloch* (ΔM_s), mais marcante à medida que o tamanho diminui, visualizamos na Figura 10 nas curvas $M(T)$, sugerindo que esse desvio é fortemente dependente da temperatura e escrito da seguinte forma (AQUINO et al., 2005).

$$M(T) = M_s(0)(1 - BT^\alpha) + \Delta M_s(T), \quad (30)$$

$M_s(0)$ magnetização de saturação do núcleo quando a temperatura tende a zero, B a constante de Bloch e α expoente que caracteriza o material, o valor de α são $3/2$ e geralmente para material bulk. Sousa *et al.* utilizando a Espectroscopia *Mössbauer* sob campo magnético em conjunto com medidas de dependência térmica de magnetização $M(T)$ em nanopartículas de ferritas de Níquel com diâmetro variando de 4 – 13 nm. Observam que umas das contribuições para o comportamento magnético é referente a camada de *spins* congelados, outra verificação importante é a contração da camada de *spins* desordenados com aumento do campo aplicado.

O resultado indica que alguns *spins* conseguem se desprender e rotacionam, como podemos observar na Figura 10 (a), conseqüentemente alinham-se com o campo magnético aplicado, aumentando o volume de *spins* alinhados as custas do volume de *spins rotatables* (rodáveis) desordenados (SOUSA et al., 2009). Corroborando com esses resultados Silva *et al.* observa, por medidas de magnetometria, para ferritas de Manganês ultrapequena que a contribuição da superfície não depende somente da distribuição em tamanho das nanopartículas e da temperatura, mas que depende também do campo aplicado. Magneticamente, esses efeitos de superfície se expressam impedindo a saturação magnética. Medidas em campos intensos ($H > 52$ T) foram realizados nessas amostras ultrapequenas e os resultados confirmam a suposição de não saturação magnética desses sistemas (SILVA, 2014). Cabreira-Gomes *et al.* também investigaram nanopartículas ultrapequenas de Ferrita de Cobalto e observa a influência dos efeitos de superfície na magnetização como visualizado na Figura 10 (b) (GOMES, 2015).

O surgimento dessa camada desordenada em nossos sistemas deve ser investigado, uma vez que irá surgir um acoplamento por troca entre *spins* do núcleo e da casca. Permitindo definir a interface FI/SGL das nanopartículas aqui investigadas, que induz no protocolo *field cooling* uma anisotropia unidirecional amplamente conhecida como *exchange bias*.

2.2.2. Exchange bias

Esta anisotropia foi descoberta em 1956 por Meiklejohn e Bean quando investigavam partículas Co metálico em uma matriz de seu óxido natural (CoO), formando uma estrutura com

núcleo de Co ferromagnético (FM) incorporado no seu óxido (casca) CoO antiferromagnético (AFM) criando a interface FM/AFM. Desde então muitos sistemas com interfaces diferentes foram investigados. Filmes FM com cristais individuais AFM (NOGUÉS; SCHULLER, 1999); materiais heterogêneo com camadas Ferromagnético e *Spin Glass* FM/SG, Antiferromagnético e Ferrimagnético AFM/FI, Ferrimagnético e Antiferromagnético FI/AFM, Ferrimagnético e Ferrimagnético FI/FI e recentemente nanopartículas com núcleo Ferrimagnético e casca com *spins-glass-like* FI/SGL (SILVA et al., 2013). A Figura 11 exibe as curvas do experimento de Meiklejohn e Bean e o magnetômetro de torque que foi utilizado.

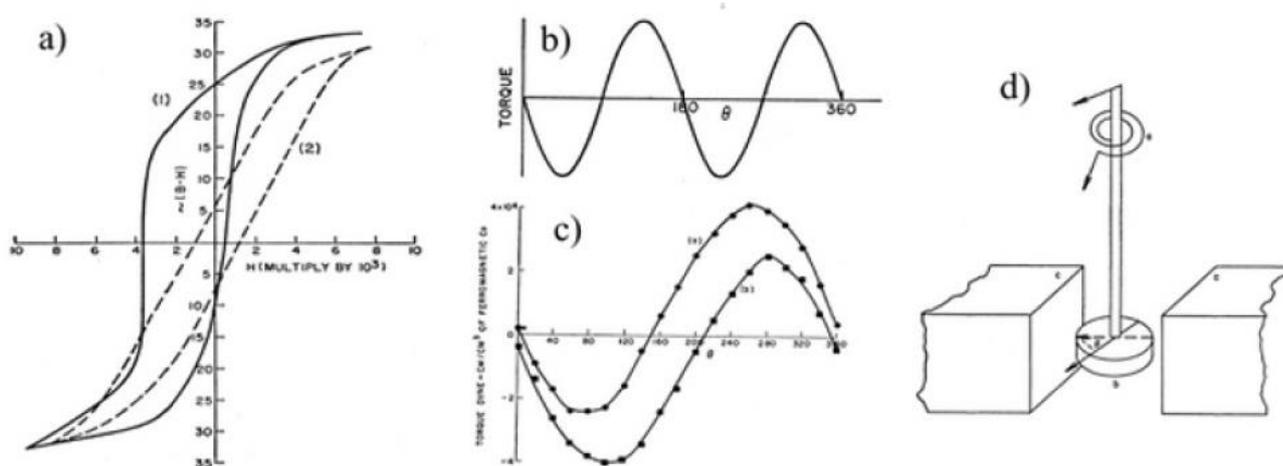


Figura 11: a) ciclos de histerese de partículas Co-CoO tomadas a 77 K. A linha tracejada mostra o ciclo após o arrefecimento no campo zero. A linha sólida representa a curva de histerese medidos após o arrefecimento do sistema de um campo de 10 kOe. b) curva de torque para as partículas de Co a 300 K mostram anisotropia uniaxial. b) curva de torque de partículas de Co-CoO tomadas a 77 K mostrando a anisotropia unidirecional incomum. d) O magnetômetro de torque. O principal componente é uma mola que mede o torque em função do ângulo θ quando amostra é colocada na presença de um campo magnético. Fig. extraída da ref. (RADU; ZABEL, 2008a).

A desordem estrutural e magnética na interface é fundamental para surgimento do *exchange bias* (EB). Na interface pode existir parâmetros de rede diferentes, deformações e defeitos. Além disso, a estrutura magnética na vizinhança da interface é diferente da ordenação magnética dos materiais em contato (LEDERMAN; NOGUÉS; SCHULLER, 1997).

Aspectos Gerais

Fenomenologicamente o *Exchange bias* é a observação macroscópica do deslocamento do ciclo de histerese magnética devido à anisotropia unidirecional de um material formado por bicamada FM/AFM. Qualitativamente compreendido através da análise microscópica do estado magnético da interface em comum entre as camadas Ferromagnética em contato com uma Antiferromagnética. O ciclo de histerese obtido com processo de resfriamento do par com

campo aplicado estático (H_{cool}) apresenta um deslocado ao longo do eixo, geralmente na direção campo negativo, ou seja, o valor absoluto do campo coercivo diminui e aumenta na presença de um campo de resfriamento diferente.

As temperaturas críticas dos materiais das camadas FM/AFM devem satisfazer duas condições. $T_C > T_N$; E temperatura de medida do ciclos de histerese maior do que a temperatura de Néel e inferior à temperatura de Curie ($T_N < T < T_C$). Nessa região os *spins* da camada Ferromagnética se alinham ao longo da direção do campo aplicado, ao passo que os *spins* da camada AFM permanecem orientados randomicamente em um estado “paramagnético”, observamos nas configurações (1), (2), (3), e (4) da Figura 12 (a). A curva de histerese do ferromagneto obtida está centrada em torno zero dos eixos, $H_{EX} = (|H_{C1}| - |H_{C2}|)/2 = 0$, não sendo afetadas pela proximidade da camada de AFM.

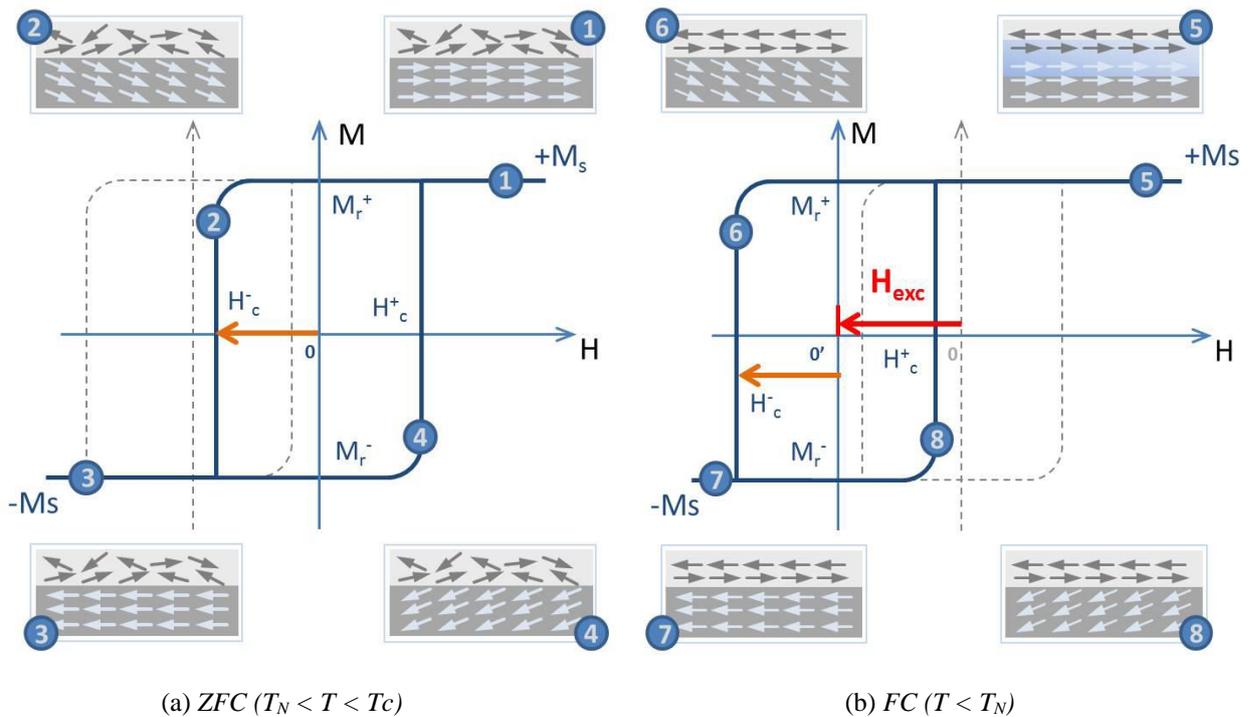


Figura 12: ciclos de histerese magnética com protocolos: (a) *Zero Field Cooling* e (b) *Field Cooling* que apresenta o deslocamento do ciclo de histerese característica do fenômeno de *exchange bias*. Figura extraída da ref. (GOMES, 2015).

A Figura 12 (b) apresenta uma situação em que o fenômeno de *exchange bias* aparece. Inicialmente, saturando o antiferromagneto pela aplicação de um campo externo suficientemente alto e em seguida sem alterar a intensidade e direção do campo aplicado, a temperatura é diminuída para um valor menor que T_N (procedimento de arrefecimento com campo *Field-Cooling* – FC). Depois do arrefecimento do sistema com o campo, devido à

interação de troca na interface da primeira monocamada AFM irá alinhar paralelamente (ou antiparalelo) aos *spins* do FM.

No caminho de volta da saturação negativa para valores de campos positivos (Figura 12 (b) configuração (7) e (8)), os *spins* FM exigem uma força externa menor (campo coercivo), a fim de girar no sentido contrário, visto Figura 12 (b) configuração (8) na direção original. Um torque está operando nos *spins* do FM para todos os outros ângulos, exceto a direção estável, que é ao longo da direção do campo de arrefecimento (anisotropia unidirecional). Como resultado a curva de magnetização é deslocada para valores negativos do campo aplicado. Esse deslocamento do centro do ciclo de histerese é chamado campo de *exchange bias*, e é negativo em relação à orientação dos *spins* da camada FM após arrefecimento com campo (polarização negativa de troca). Deve notar-se que nesta simples descrição a camada de *spins* AFM fixa a magnetização na direção de campo de *cooling* durante todo o processo de reversão. Embora o mecanismo de *exchange bias* não sendo totalmente compreendido, acreditava-se que se origina a partir dos *spins* da camada AFM estáveis e descompensados na interface FM/AFM, que exercem uma força de *exchange* unidirecional sobre a camada FM. Uma das possíveis explicações seria que a densidade de momentos interfaciais da AFM não compensada poderia determinar a magnitude do campo de EB, sugerindo que o EB pode ser ajustado pela mudança dessa densidade de momentos (YANG; ZENG; PAN, 2010).

Exchange bias em nanopartículas *core-shell*

Em nanopartículas são normalmente expostas ao ambiente e são facilmente oxidadas resultando em estruturas *core-shell* (IGLESIAS; LABARTA; BATLLE, 2008) ou podem ser produzidas por síntese química controlada (GOMES et al., 2008), nestas, quando suficientemente pequenas, apresentam o *exchange bias* (SILVA et al., 2013; CABREIRA-GOMES et al., 2014).

A composição de nanopartículas *core-shell* NPs-CS resulta de uma combinação formada de núcleo magneticamente ordenado, geralmente ferromagnético, rodeado por um *shell*, comumente antiferromagnético (normalmente um óxido). O aumento da coercividade (H_c) após resfriamento com campo aplicado e em temperatura abaixo T_N é observado no *exchange bias*, o que está relacionado com a anisotropia unidirecional induzida no core FM pelo processo de arrefecimento campo. Este aumento deve aparecer apenas quando a anisotropia da casca AFM é pequena em relação à energia de interação do acoplamento de troca com o core FM. Durante o ciclo de histerese com protocolo FC alguns *spins* são arrastados pelo

núcleo FM, neste caso, é esperado um aumento do H_c (IGLESIAS; BATLLE; LABARTA, 2005). A Figura 13 mostra uma representação pictográfica de uma partícula com FI/SGL, núcleo ferrimagnético ordenado e uma casca com estrutura *spins-glass-like*. A região de interface, apresentada na região aumentada, mostra a interação *superexchange* entre o núcleo e a casca.

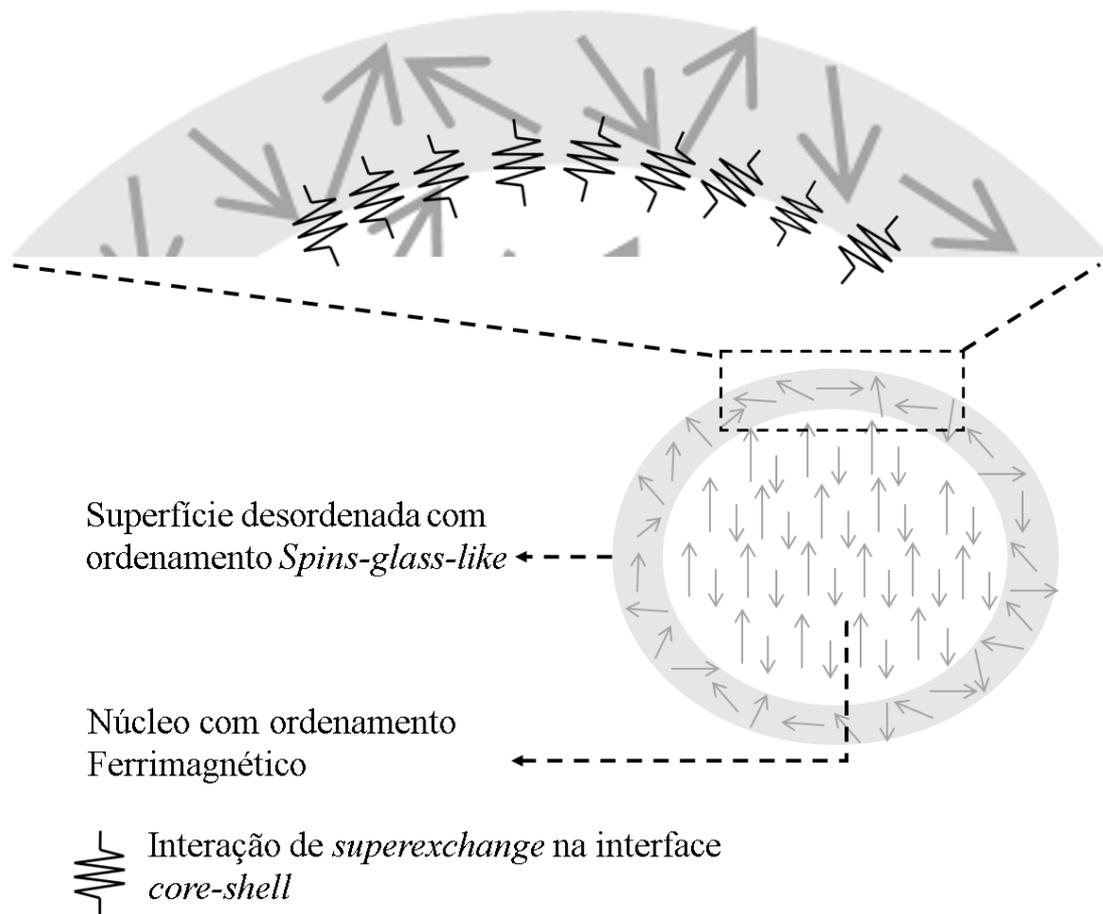


Figura 13: Representação de uma nanopartícula *core-shell* com interação de *superexchange* na interface.

Vários parâmetros envolvidos têm se mostrado importantes no *exchange bias* em sistema nanoparticulados, tais como a influência da espessura das camadas, a rugosidade interfacial, a cristalinidade e tamanho de grãos, dentre outros. Observação de EB em nanopartículas tem sido relatado para uma ampla variedade de materiais e morfologias que pode ser dividida em três categorias (IGLESIAS; LABARTA; BATLLE, 2008):

- Fase única do tipo óxido FI ou AFM;
- Nanopartículas incorporadas em uma matriz AFM; e
- Nanopartículas com estrutura *core-shell*.

Na primeira classe temos nanopartículas de ferritas, manganitas e partículas ferromagnéticas. As origens do EB não são bem estabelecidas nesse caso, já que não existe uma interação de troca entre as camadas FM/AFM. Entretanto, o EB é comumente associado, nesse tipo de material, ao congelamento de uma camada superficial de *spins* numa estrutura *spins-glass-like*, nestes casos, é devido à existência de interações fortes na interface do núcleo e de uma superfície desordenada induzida em temperaturas abaixo da temperatura de *fronzen* (IGLESIAS; BATLLE; LABARTA, 2005; IGLESIAS; LABARTA; BATLLE, 2008; NADEEM; KRENN; SZABÓ, 2015; NOGUÉS et al., 2005). Na segunda classe podemos citar o trabalho pioneiro de Meiklejohn e Bean ao investigar partículas de Co em seu óxido e alguns trabalhos de Del Bianco *et al.* que estudam *exchange bias* nanopartículas Fe em uma matriz de seu óxido natural (DEL BIANCO et al., 2003, 2004; DEL BIANCO; FIORANI; TESTA, 2007). Por fim, exemplificamos o trabalho de Chandra *et al.* que investiga nanopartículas com estrutura Fe@ γ -Fe₂O₃ FM/SGL (CHANDRA et al., 2012) e alguns trabalhos feitos no GFC Silva *et al.* (SILVA et al., 2013) que estudam nanopartículas de MnFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃ FI/SGL e o papel das interações interpartículas no EB; e Cabreira-Gomes *et al.* Que compara NPs de MnFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃ e CoFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃ na tentativa de observar se a dureza magnética do núcleo influencia na intensidade do *exchange bias* (CABREIRA-GOMES et al., 2014). Faremos uma breve explanação sobre estas características.

Interações intra/interpartículas e natureza do núcleo

Em NPs-CS, da mesma natureza das aqui investigadas, a fonte principal do *exchange bias* é o acoplamento dos *spins* ordenados do núcleo de ferrita e os *spins* desordenados da superfície de maguemita (γ -Fe₂O₃) FI/SGL. No momento em que as interações interpartículas podem ser desprezadas, e então nesse caso, podemos considerar que H_{EX} tenha uma origem puramente intrínseca por interação de troca interpartículas, isso acontece sempre que a amostra está suficientemente diluída. Grande distância entre partículas leva a uma energia dipolar desprezível.

Silva *et al.* propõem o estudo dos efeitos de interação em amostras com frações volumétrica de NPs MnFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃ variando 0,4% até 13,9% e amostra pó. Observa-se que as interações interpartículas perturbam e desordenam a interface, resultando numa degradação do H_{EX} . Essa desordem está associada à natureza anisotrópica dos campos magnéticos dipolo-dipolo de natureza desmagnetizante, e o EB intrínseco da NPs é diminuído pela interação dipolar interpartículas. Para amostra pó o *exchange bias* é consideravelmente maior do que nas

dispersões mais diluídas, ou seja, bem maior do que o H_{EX} intrínseco, acarretado pelo o contato direto entre as partículas que organiza uma “supercasca” com efeito coletivo, multiplicador, nos núcleos FI incorporados. Como o acoplamento de troca de curto alcance entre as partículas é muito maior do que o acoplamento magnético dipolar, o efeito da troca interpartículas em contato certamente supera a ação redutora da interação dipolo-dipolo. A Figura 14 exemplifica esse tipo de comportamento intra/interpartículas.

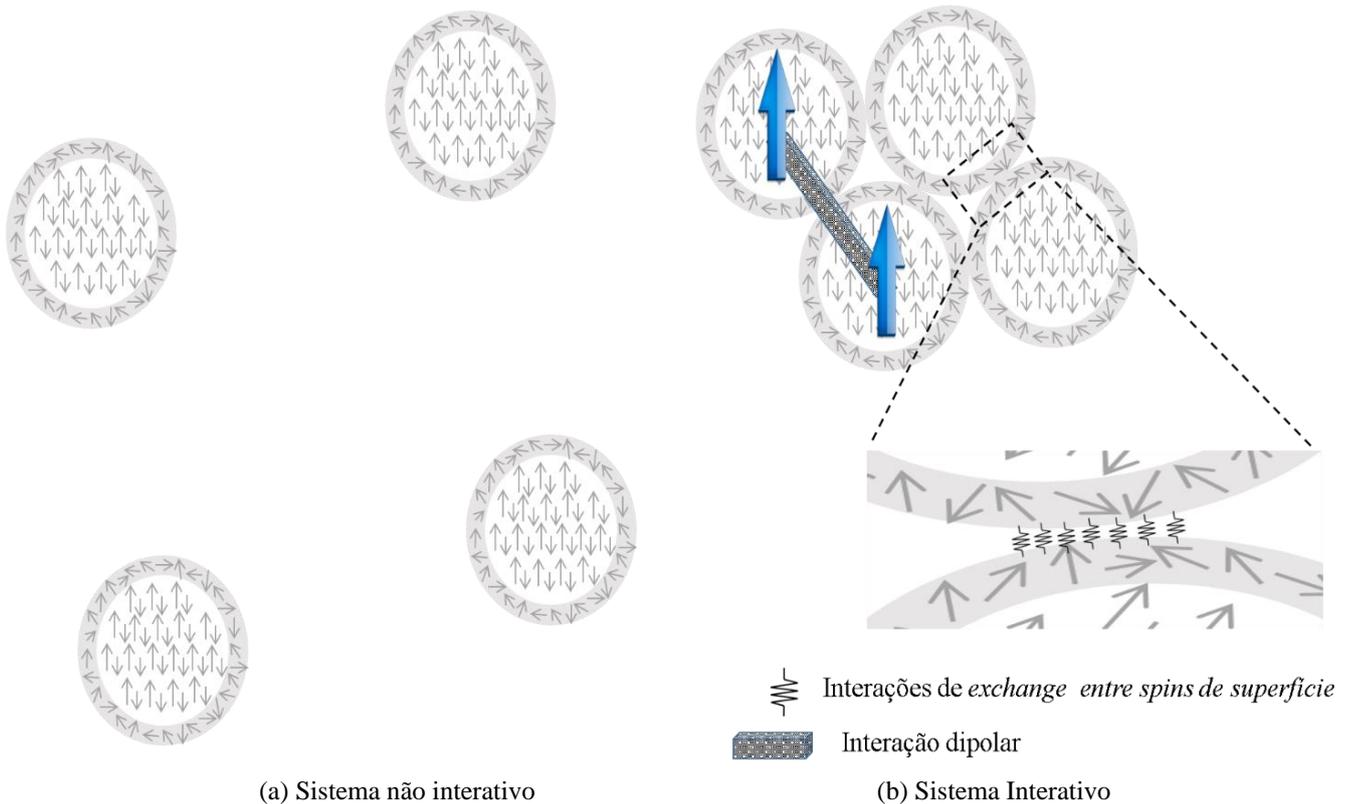


Figura 14: Representação gráfica (a) sistemas não interativos quando amostra suficientemente diluída (b) com proximidade entre as partículas, estas interagem de duas formas: a distância pela interação dipolar e quando em contato por pelo *exchange*.

No caso do estudo amostras de ferrofluido diluído formada por NPs-CS com núcleos de dureza magnética diferentes, Cabreira-Gomes *et al.* observam que a natureza do núcleo influencia o *exchange bias*, encontram que o H_{EX} é superior para amostras com núcleo de CoFe_2O_4 (*hard*) quando comparado com a MnFe_2O_4 (*soft*) de diâmetros na mesma ordem e mesma fração volumétrica de partículas. Esse resultado indica que os *spins* da camada SGL alinham-se mais facilmente quando o núcleo é composto de CoFe_2O_4 . Portanto, o aprisionamento dos *spins* da superfície na interface depende da dureza magnética do núcleo. Tal comportamento pode ser atribuído ao contraste da anisotropia entre o núcleo e a casca, aliado a rugosidade interfacial FI/SGL. Outra influência da dureza magnética do núcleo das

ferritas é o que faz H_{EX} menos sensível a interações de *exchange* interpartículas, fazendo a camada superficial menos desordenada para Co que para o Mn.

2.2.3. Efeito de Treinamento

O Efeito de Treinamento, do inglês *Training Effect* é atribuído às flutuações do acoplamento entre as interfaces entre os materiais, que modificam as interações magnéticas entre as regiões de maneira diferente juntamente com cada inversão do campo magnético aplicado. A mudança no ciclo de histerese é perfeitamente visualizada na Figura 15, observando que existe uma variação das propriedades do ciclo. Exibe uma diminuição do *exchange bias*, do campo coercitivo após consecutivos ciclos de histerese medidos a temperatura constante (PACCARD et al., 1966; BINEK, 2004), ou seja $H_{EX}, H_C (1^\circ \text{ ciclo}) > H_{EX}, H_C (2^\circ \text{ ciclo}) > \dots > H_{EX}, H_C (\text{enésimo ciclo})$.

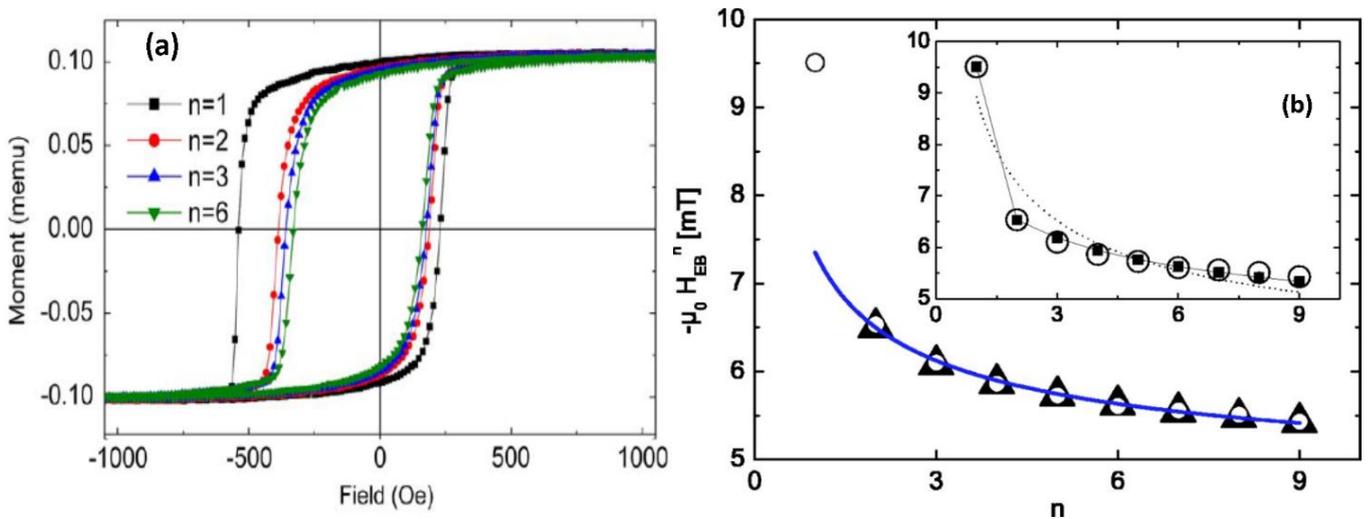


Figura 15: Efeito de treinamento típico, (a) mostra a contração dos ciclos de histerese magnética (YANG; ZENG; PAN, 2010) e (b) dependência do H_{EX} com o número de ciclos extraído da referência (BINEK, 2004).

A fim de interpretar essas descobertas experimentais em inúmeras interfaces, um enorme número de modelos foram criados para descrever o efeito de treinamento (FULCOMER; CHARAP, 1972; BINEK, 2004; HOFFMANN, 2004; ZHENG et al., 2004a; SAHOO et al., 2007a; RADU; ZABEL, 2008a). Experimentalmente, além disso, verificou-se que existem dois tipos distintos de efeito de treinamento. Um entre o primeiro e segundo ciclo, chamado de treinamento atérmico, Hoffman explica que é devido a alterações irreversíveis na microestrutura magnética da camada de *pinning* AFM através de um modelo de simples rotação coerente de *Stoner & Wohlfarth*. Um segundo para $n \geq 2$ que abrange um número maior de

ciclos de histerese, envolve um H_C continuamente decrescente com o aumento do número de ciclos suportado por muitos resultados experimentais. Um acoplamento é estabelecido na interface entre as camadas FM e AFM durante processo de formação da configuração do sistema. O acoplamento é superado na primeira ocasião em que a camada FM tem sua magnetização invertida levando a uma coercividade reduzida em comparação com o observado no primeiro ciclo (HOFFMANN, 2004). Isto acontece devido ao fato da configuração inicial não poder ser restaurada.

Harres e Geshev propõem um modelo para o efeito de treinamento atérmico em curvas de magnetização estáticas com bicamadas FM/AFM com uma interface granular possuindo *spins* não compensados (*uncompensated spins*) (UCS). Eles dividem os grãos em duas categorias estáveis e instáveis. Grãos estáveis poderiam ser divididos em mais duas subcategorias: (i) grãos com o UCS (*set*) ao longo da direção do campo magnético presente durante o processo de preparação ou de pós-tratamento da amostra e (ii) grãos (*unset*) com UCS apontando em direções aleatórias. Os grãos instáveis podem ser divididos em mais duas subcategorias: (a) que podem rodar com *spins* que giram de modo irreversível sobre a magnetização de comutação FM e (b) os superparamagnéticos. O último e os grãos *unset* não contribuem para H_{EX} ou para a coercividade, mas os grãos *set* são responsáveis pelo *exchange bias* e os rotativos adicionam o aumento da coercividade quando congelados (HARRES; GESHEV, 2011).

O Deslocamento Vertical Magnético – δM (*Vertical Shift*) está intimamente ligado com a diminuição da fração de *spins* fixados e não compensados sobre ciclismo de campo (ZHENG et al., 2004a, 2004b). Nesta situação, o δM e H_{EX} estão estreitamente relacionadas e têm a mesma origem. Assim, δM mostra uma tendência muito semelhante ao H_{EX} durante todo o processo de formação. Observa-se, quando aplicados os ciclos de histerese magnética de forma contínua, que alguns dos *spins* estão presos e não compensados e alteraram seus sentidos e caem em configurações metaestáveis. Em outras palavras, a fração de *spins* fixados não compensados na camada AFM diminui com o campo de ciclismo. Como uma das consequências, esta reconfiguração resulta na diminuição δM . Por outro lado, ele minimiza a interação de troca na interface da ligação entre as camadas que leva para a redução da H_{EX} .

Com o modelo macroscópico proposto por Harres e Geshev para um conjunto de partículas incorporadas numa matriz, podemos fazer um comparativo com o que acontece dentro de uma nanopartícula *core-shell*. As NPs-CS possuem um núcleo organizado e uma casca que se congela numa camada de *spins* desordenados, esses podem se congelar em *spins*

pinned ou *frozen* (presos), devido a frustração das interações criando a anisotropia unidirecional, e os *rotatables* (rodáveis) que contribuem para o acréscimo do H_{EX} quando congelados.

Antes de apresentarmos os resultados experimentais obtidos neste trabalho, é interessante expor os modelos teóricos utilizados para extrair alguns parâmetros das curvas de magnetização para compreensão do efeito de treinamento do *exchange bias* investigado nesta tese para amostras de nanopartículas *core-shell*.

Modelo de Paccard et al.

D. Paccard, em 1966, publica o estudo “*The New Property of Ferromagnetic-Antiferromagnetic Coupling*” (PACCARD et al., 1966) para filmes finos de Co/CoO, NiFe/NiFeMn e NiFe/Cr₂O₃ neste artigo reporta que uma nova propriedade de tais sistemas é encontrada. Isto é, uma concentração de laços de histerese em função do número de ciclo de histerese $H_{EX} \propto 1/\sqrt{n}$ (SCHLENKER; PACCARD, 1967). As propriedades características deste fenômeno abrangem:

- Um ciclo de histerese deslocado ao longo do eixo do campo;
- Uma componente unidirecional na curva de torque; e
- Histerese rotacional persistindo para campos elevados.

Estas são características básicas do *exchange bias* que primeiramente foi visualizado 10 anos antes por Meiklejohn, William H., e Charles P. Bean (MEIKLEJOHN; BEAN, 1956). Paccard *et al.* demonstram a existência deste novo fenômeno em sistemas exibindo acoplamento Ferromagnético/Antiferromagnético, que resulta na contração dos ciclos de histerese com sucessivos ciclos medidos. Mesmo não compreendendo a sua origem, o novo fenômeno mostra-se relacionado com o ciclismo⁸ da histerese magnética. Acreditavam que este efeito parecia estar presente em grande número de sistemas com efeito de *exchange bias*, o que estavam corretos, e mostram que é importante para uma compreensão de tais sistemas, em geral.

O Novo fenômeno auxilia a esclarecer o mecanismo de acoplamento microscópico do efeito de *exchange bias*. Este é atribuído à variação de acoplamento entre os materiais, devido ao rearranjo da configuração dos *spins* na interface que modificam as interações magnéticas entre as regiões de forma diferente, juntamente com cada reversão. Isso implica que os dois

⁸ Ciclos de histereses consecutivos numa determinada temperatura.

materiais podem ter respostas separadas às mudanças de temperatura e campo magnético. Depois chamado de *Training Effect* (Efeito de treinamento) refere-se à mudança dramática do ciclo de histerese quando varrendo consecutivamente o campo magnético aplicado de um sistema que está em um estado de *exchange bias*.

Paccard *et al.* sugerem uma expressão empírica, lei de potência simples, para o efeito de treinamento que vem da dependência do campo coercivo e do campo de exchange bias em função do índice de ciclo de n :

$$H_{EX} - H_{EX}^{\infty} = \frac{k}{\sqrt{n}} \quad (31)$$

onde n o número de ciclos, H_{EX}^{∞} é o campo de *exchange bias* quando o número de ciclos tende ao infinito (equilíbrio) e k uma constante que depende do sistema. Neste modelo as curvas experimentais mostram ajuste satisfatório para $n \geq 2$ como visto na linha sólida azul na Figura 15 (b). No entanto, quando o primeiro ponto é incluído para o ajuste não se consegue explicar o relaxamento abrupto para $n = 1$, esse comportamento é visualizado no *insert* da Figura 15 (b) pela linha pontilhada.

Modelo de Binek

Christian Binek (BINEK, 2004) a partir do conceito mais simples do *exchange bias*, que descreve o fenômeno quantitativamente correlacionando o campo H_{EX} com espessura da camada t_{FM} e magnetização da camada Ferromagnética M_{FM} , com a magnetização da interface Antiferromagnética S_{AF} e Interface Ferromagnética S_{FM} . Essas acopladas por uma integral de troca J constante, expressa por:

$$H_{EX} = -\frac{JS_{AF}S_{FM}}{M_{FM}t_{FM}}. \quad (32)$$

Esta expressão é utilizada para descrever o *exchange bias* em materiais formadas por multicamadas, partículas *Core-Shell*, nanopartículas FM incorporadas em matriz AFM e nanocompósitos, não abordando diretamente o fenômeno de treinamento do *exchange bias* (NOGUÉS *et al.*, 2005a). Antiferromagnetos e interações antiferromagnéticas são utilizadas para fixar a magnetização de camadas ferromagnéticas em estruturas multicamadas no *exchange bias*. A magnetização da interface da camada AFM, S_{AF} , muda durante a aplicação de sucessivos ciclos de histereses (n) da camada FM de tal forma que $S_{AF} = S_{AF}(n)$ dá origem a n -dependência do H_{EX} segundo $H_{EB}(n) = \sigma S_{AF}(n)$, σ é independente do índice de loop n expresso por $\sigma = -JS_{FM}/M_{FM}t_{FM}$.

Christian Binck mapeia o efeito de treinamento do *exchange bias* observando a dependência do *exchange bias* com a magnetização da interface S_{AF} , $H_{EB}(n) = \sigma S_{AF}(n)$. Do ponto de vista fenomenológico S_{AF} tem a sua própria correspondência microscópica na mudança das configurações dos *spins* da camada de *pinning*, a partir de uma configuração de não-equilíbrio para um estado de quase-equilíbrio. O processo é de fato acionado pelos consecutivos ciclos de histerese magnética da camada fixada (FM) e a mudança da configuração na camada de *pinning* pode acontecer de duas formas. Localmente envolvendo giros dos *spins* individuais não correlacionados ou podem também envolver rearranjos de domínio mesoscópicos coletivos. Geralmente, a camada de *pinning* é a AFM, e camada FM a fixada para um sistema EB regular. No entanto, o conceito de treinamento tem aplicabilidade muito mais amplo; portanto, as camadas *pinning* pode incluir, *spin-glass*, *spin-glass-like* ou ferromagneto magneticamente duros para citar apenas alguns exemplos.

A Teoria de Landau-Devonshire (L-D) é a teoria fenomenológica da aproximação do campo médio e se concentra na diferença de energia livre entre as fases ordenadas e desordenadas. A dinâmica não linear de L-D é descrita por uma equação diferencial parcial com o nome de equação de Landau-Khalatnikov (L-K) baseada na tendência do relaxamento do sistema ir para equilíbrio (VIZDRIK et al., 2003), a expressão de L-K é

$$\zeta \dot{S}_{AF} = -\frac{\delta \Delta F}{\delta S_{AF}}, \quad (33)$$

a expressão proporciona observar o relaxamento na camada de *pinning* para o seu estado de equilíbrio. Aqui ζ é uma constante fenomenológica de amortecimento, \dot{S}_{AF} é a derivada em função do tempo de magnetização de interface de S_{AF} e ΔF é a variação da energia livre da camada de *pinning*. S_{AF} é alterada apenas quando há uma reversão da magnetização do ferromagneto. O relaxamento no antiferromagneto no intervalo de tempo entre dois consecutivos ciclos de histerese do ferromagneto é insignificante em comparação com a alteração no S_{AF} durante a inversão do ferromagneto. Portanto, tem-se para discretizar \dot{S}_{AF} de modo:

$$\dot{S}_{AF} = \frac{S_{AF}(n+1) - S_{AF}(n)}{\tau}, \quad (34)$$

$S_{AF}(n)$ e $S_{AF}(n+1)$ são as magnetizações da interface AF de sucessivos n e de $n+1$ ciclos de histerese do ferromagneto e τ é o tempo característico levado para medir um ciclo de histerese completo. Observando que a energia livre final é sempre menor que a inicial podemos assumir que $\Delta F(\delta S_{AF}) = \Delta F(-\delta S_{AF})$, fazendo uma expansão em série de ΔF até quarta ordem em δS_n

$$\Delta F = \frac{1}{2}a\delta S_n^2 + \frac{1}{4}b\delta S_n^4 + O(\delta S_n^6), \quad (35)$$

em que $\delta S_n = S_{AF}(n) - S_{AF}^e$ e o $S_{AF}^e = \lim_{n \rightarrow \infty} S_{AF}(n)$. O último termo descreve magnetização da interface no estado de quase-equilíbrio do antiferromagneto após um número infinito de reversões magnéticas da camada *pinned*. Em geral $O(\delta S_n^6)$ são insignificantes aqui devido ao valor muito pequeno de $|\delta S_n|$.

A partir da Eq. (33), (34) e (35) pode-se escrever:

$$\xi^i (S_{AF}(n+1) - S_{AF}(n)) = -\delta S_n (a + b\delta S_n^2), \quad (36)$$

onde $\xi^i = \xi/\tau$. Quando existe uma redução estritamente monótona de $|S_{AF}(n)|$, $a > 0$ gera necessariamente uma deterioração assintótica do tipo $S_{AF}(n) \propto e^{-an}$ no limite $n \rightarrow \infty$. $\delta S_n \gg \delta S_n^3$ teremos um relaxamento exponencial, que é de forma genérica mais rápido do que qualquer decaimento potencial, se observa tipicamente, quando a correlação de spin se torna insignificante. Mas no caso do *exchange bias* uma grande correlação de *spins* AFM é essencial, a fim de fixar a camada FM durante a sua reversão da magnetização. *Exchange bias* e o efeito do treinamento desaparecem apenas acima da Temperatura de Bloqueio (T_B) onde a correlação dos *spins* do antiferromagneto torna-se insignificante, assim espera-se o relaxamento não-exponencial acima da temperatura de bloqueio. Por conseguinte, esta condição dá origem um $a = 0$ (BINEK; HE; POLISETTY, 2005).

A descrição acima prevê a ausência do termo de segunda ordem na dependência da energia livre (a partir da equação 35) em S_{AF} usando a observação experimental como uma entrada. Entretanto, este argumento pode ser derivado, empregando abordagem de campo médio. Quando $T < T_N$, a energia livre ΔF da camada de fixação tem dois mínimos pronunciada $\eta \pm \eta_e$, onde $\eta = (m_1 - m_2)/2$ descreve o parâmetro de primeira ordem do antiferromagnético, enquanto que a magnetização $m = (m_1 + m_2)/2$ descreve o parâmetro de ordem secundária. Nisto $m_{1,2}$ são a magnetização da sub-rede normalizada. Devido a estes dois mínimos $\pm \eta_e$, ΔF da camada de fixação pode ser expandido em aproximação harmônica, isto é,

$$\Delta F = \alpha(T)(\eta - \eta_e)^2 \quad (36)$$

com $\alpha(T)$ é o coeficiente de expansão dependente da temperatura. Por outro lado, a teoria de campo médio fornece a relação entre os parâmetros de ordem primária e secundária. A partir da teoria de campo médio obtém-se η , uma função par de m , na vizinhança do valor de equilíbrio $m = 0$, onde se lê

$$\eta = \eta_e + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \eta}{\partial m^2} \Big|_{m=0} m^2 + \dots, \quad (37)$$

substituindo a expressão 37 em 36 e a partir da proporcionalidade $\delta S_{AF} \propto m$ encontramos,

$$\Delta F \propto \alpha(T) \left(\frac{\partial^2 \eta}{\partial m^2} \Big|_{m=0} \right)^2 (\delta S_{AF})^4. \quad (38)$$

Isto é, $\Delta F \propto (\delta S_{AF})^4$, que é exatamente consistente com a definição acima referida, aparência apenas de dependência de quarta ordem da energia livre em S_{AF} dando origem a $a=0$ na equação 36.

Portanto, Equação 36 simplificada,

$$S_{AF}(n+1) - S_{AF}(n) = -\frac{b}{\xi} \delta S_n^3. \quad (39)$$

A expressão (48) tem estreita analogia com o fenômeno de abrandamento crítico. Pode-se especular que a estreita analogia entre o abrandamento crítica para baixo e o efeito do treinamento se origina a partir da física de grandes flutuações de *spins*, que desempenham um papel importante no caso de ambos os fenômenos.

Agora, a substituição de $\delta S_n = S_{AF}(n) - S_{AF}^e$ e $H_{EX}(n) = \sigma S_{AF}(n)$ na equação 39, dar origem a uma equação implícita:

$$H_{EX}(n+1) - H_{EX}(n) = -\gamma (H_{EX}(n) - H_{EX}^\infty)^3 \quad (40)$$

onde $\gamma = b/\sigma^2 \xi$, a equação 40 representa a expressão fenomenológica do efeito do treinamento em bicamadas FM/AFM. Os parâmetros de ajuste γ e H_{EX}^∞ são os resultados de ajustes envolvidos equação 40 para os dados experimentais.

A força absoluta do efeito do treinamento é quantificada de acordo com $H_{EX}(n = const) - H_{EX}^\infty$. Torna-se óbvio quando reorganizando os termos da equação 40 em,

$$\gamma = \frac{H_{EX}(n) - H_{EX}(n+1)}{(H_{EX}(n) - H_{EX}^\infty)^3} \quad (41)$$

Um grande valor da γ requer um pequeno valor do denominador, o que significam pequenos desvios do campo H_{EX} equilíbrio. Em outras palavras, a intensidade do efeito de treinamento é mais fraca para grande valor de γ . No entanto atingindo T_B , o efeito de treinamento absoluta tem de se tornar igual a zero quando o efeito *exchange bias* é zero para todos os n . Por outro lado, pequenos valores de γ correspondem a grandes efeitos do treinamento absoluto que são, no entanto, distribuídos por um maior número de ciclos. O valor limite de $\gamma = 0$ em $T = 0$ é um caso especial onde $(H_{EX}(n) - H_{EX}^\infty)$ permanece finito e mesmo para

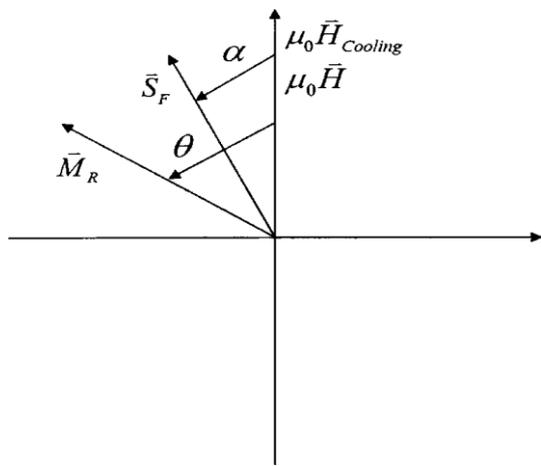
todo n , o que significa que o sistema está congelado, onde $(H_{EX}(n) - H_{EX}(n+1)) = 0$. Isto faz todo o sentido, devido à falta de excitações térmicas, a nenhuma mudança do campo de EB, que é termicamente assistida, e o sistema é incapaz de alcançar o valor de equilíbrio e H_{EX}^{∞} em laços de histerese consecutivos (n). No entanto, note que isso não significa que o campo EB é zero.

Modelo de Zheng et al.

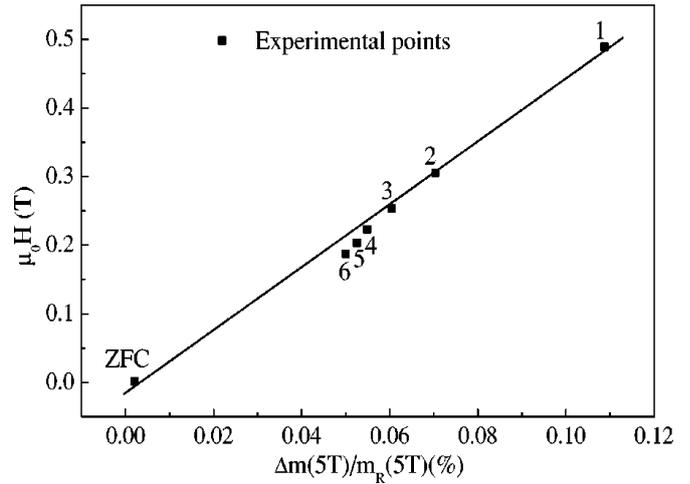
Zheng *et al.* consideram que o *exchange bias* e efeito de treinamento surge dentro de uma partícula *core-shell* e observa que o *Vertical Shift* (δM) está intimamente ligado com a diminuição da fração de *spins pinned* e não compensados sobre o ciclismo campo (ZHENG *et al.*, 2004a). Eles estudaram nanopartículas de Fe (núcleo) revestidas por uma camada superficial de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (casca) que apresenta um comportamento *spin-glass-like*. Sua amostra possui uma composição química parecida com as investigadas nesta Tese, mostrando que o modelo proposto possa ser usado em nossa investigação. Nesse tipo de sistema a superfície desordenada das NPs-CS têm um papel muito importante, são responsáveis por ambos os deslocamentos horizontais e verticais dos ciclos de histerese com campo de *cooling*.

Para compreender o *exchange bias* Zheng *et al.* modificaram o modelo Stoner & Wohlfarth, adicionando um termo referente a energia de anisotropia unidirecional na energia total. Verificou que os efeitos de *exchange bias* e treinamento em nanopartículas podem ser bem interpretados dentro do modelo modificado proposto.

As definições de vetores e de ângulo estão apresentadas na Figura 16 (a). N_F e N_R denotam os números de *spins* congelados e rodáveis, \vec{S}_F e \vec{S}_R *spins* por unidade de volume de uma partícula, respectivamente. Uma vez que a inversão de magnetização no modelo Stoner & Wohlfarth é por rotação coerente, todos os *spins* reversíveis deverão ter a mesma direção que a magnetização reversível $\vec{S}_R \parallel \vec{M}_R$. Mas as direções dos S_F depende da história térmica e de campo. A energia total do modelo original Stoner & Wohlfarth deverá ter dois termos. O primeiro termo é a energia de anisotropia uniaxial, E_a incluirá as contribuições de todas as anisotropias, exceto a anisotropia unidirecional do *exchange bias*. O segundo termo é a energia Zeeman $-\mu_0 \vec{H} \cdot \vec{M}_R$.



(a) definições de vetores e de ângulo



(b) resultado experimental do modelo

Figura 16: (a) Definição que modifica o modelo de *Stoner & Wohlfarth* apresentado por *Zheng et. al.* (b) resultado experimental utilizando modelo para nanopartículas de Fe (*core*) revestidas por γ -Fe₂O₃ (*shell*). Figuras extraídas da ref. (ZHENG et al., 2004a).

Para um sistema com *exchange bias*, a energia fixação leva ao surgimento de uma anisotropia unidirecional (K_{UD}) que será adicionado na energia total. Por simplicidade, o modelo assume que o *exchange* de acoplamento efetivo fornecidos por um *spin* congelado é J_{eff} . A energia de *pinning* por unidade de volume é dada por:

$$E_p = -\sum_{i=1}^{N_F} J_{eff} \cos(\alpha_i - \theta) \quad (42)$$

Assim, a energia total por unidade de volume de uma partícula com *exchange bias* é escrita como:

$$E = E_{an} - \mu_0 \vec{H} \cdot \vec{M}_R - \sum_{i=1}^{N_F} J_{eff} \cos(\alpha_i - \theta). \quad (43)$$

Na situação de ZFC, as direções dos *spins* congelados numa partícula são paralelas à magnetização da partícula, porque a interação de trocas entre os *spins* congelados e reversíveis está bem estabelecida, devido ao fato de que a T_B ser superior à T_f neste sistema. Uma vez que os eixos fáceis das partículas estão distribuídos aleatoriamente no espaço (distribuição aleatória de θ), a anisotropia unidirecional resultante da troca também deve ser distribuída aleatoriamente. Neste caso, o efeito de anisotropia unidirecional de cada partícula será cancelado uns aos outros, levando a um ciclo de histerese simétrico. Na situação de FC, as direções dos *spins* congelados alinham na direção do campo de *cooling* que geram uma energia de *pinning* eficaz. Seja N_F^{net} o número dos *spins* congelados da rede (*net*) por unidade de volume, a energia de *pinning* pode ser escrita como $N_F^{net} J \cos \theta$, ou sob a forma de anisotropia unidirecional $K_{UD} \cos \theta = N_F^{net} J_{eff} \cos \theta$. O *exchange bias* é determinada por:

$$H_{EX} = K_{UD} / \mu_0 M_R = N_F^{net} J_{eff} / \mu_0 M_R . \quad (44)$$

Para o campo \vec{H} medido paralelo ao campo de *cooling* (H_{cool}), a energia total é escrita no forma:

$$E = E_{an} - \mu_0 \left(|\vec{H}| + H_{EX} \right) M_R \cos \theta \quad (45)$$

Para o campo de medição \vec{H} antiparalelo ao campo de *cooling* (H_{cool}), a energia total é

$$E = E_{an} - \mu_0 \left(-|\vec{H}| + H_{EX} \right) M_R \cos . \quad (46)$$

Como é bem conhecido, o ciclo de histerese é determinado pela minimização da energia total. O coercividade na direção do campo de *cooling* é reduzida por H_{EX} a partir da equação (45); a coercitividade na direção oposta do campo de refrigeração é aumentada por H_{EX} a partir da equação (46). Em outras palavras, a anisotropia unidirecional desloca horizontalmente o ciclo FC para a direção oposta do campo de *cooling* por H_{EX} . A quantidade de *spins* congelados da rede N_F^{net} é proporcional à diferença na magnetização medida no intervalo 9 e -9 T, o campo aqui expressão é utilizado em nossos experimentos:

$$N_F^{net} \propto \Delta M(9T) = M(9T) + M(-9T) . \quad (47)$$

O efeito do treinamento pode ser bem interpretados dentro desse modelo. Como é bem sabido, uma das características dos vidros de *spins* é a sua configuração múltipla de estados. Alguns dos *spins* congelados, os quais foram inicialmente alinhadas na direção do campo de *cooling*, pode alterar as suas direções e dividem-se em outras configurações metastáveis durante a medidas de histerese. Em outras palavras, N_F^{net} diminui com o ciclismo do campo aplicado.

Esta característica do *spins-glass-like* influencia os comportamentos do *exchange bias* do sistema, e uma das consequências da reconfiguração dos *spins* congelados alinhados é a diminuição da diferença momento magnético $\Delta M(9T)$ de acordo com a equação 47. Um outro é a diminuição de H_{EX} de acordo com a equação 44. Se as diferenças de J_{eff} para diferentes *spins* congelados são ignoradas, pode-se expressar por uma variação da magnetização ΔM , escrita a partir das equações 45 – 47:

$$H_{EX} \propto \Delta M(9T) / M_R . \quad (48)$$

Modelo de Radu et al.

Mais recentemente, a equação do modelo de Binek foi redefinida com a discretização da equação 49. Conseguida através da substituição da mudança temporal contínua do \dot{S}_{AF} da

interface AFM de magnetização, de acordo com uma média temporal e estendendo a expansão da energia livre ΔF . Essa foi adaptada para levar em conta a ordenação dos *spins* da camada de *pinning* AFM. A nova equação para efeito de treinamento (SAHOO et al., 2007b):

$$H_{EX}(n+1) - H_{EX}(n) = -\gamma_b (H_{EX}(n) - H_{EX}^\infty)^3 - \gamma_c (H_{EX}(n) - H_{EX}^\infty)^5, \quad (49)$$

onde os novos parâmetros γ_c resultam da expansão de ordem superior da energia livre, portanto, $\gamma_b \ll \gamma_c$. O parâmetro γ_b é semelhante ao γ da eq. 49. Ambos os parâmetros γ_c e γ_b apresentam uma dependência exponencial (taxa de varrimento) para a medição do ciclo de histerese. Radu *et al.* sugerem que ambas as componentes dos *spins* congelados e rodáveis são afetadas pelas inversões de magnetização da camada ordenada FM. Além disso, existem componentes misturadas das camadas ferromagnéticas e antiferromagnéticas acopladas que contribuirão distintamente, através de diferentes taxas de relaxamento, para o efeito do treinamento (RADU; ZABEL, 2008b; MISHRA et al., 2009). Eles sugerem outro tipo de expressão que reproduz a dependência do campo de *exchange bias* e do campo coercivo em função do índice de loop (n) para diferentes temperaturas. Com cada ciclo, a desordem de *spins* diminuirá ligeiramente, amortecendo o campo de *exchange bias*. Ambas as contribuições causam uma diminuição gradual do *exchange bias* em função do ciclo n , podendo ser tratadas probabilisticamente. Radu *et al.* sugere a seguinte expressão para simular a diminuição da EB em função do índice n :

$$H_{EX}(n) = H_{EX}^\infty + A_f \exp(-n/P_f) + A_i \exp(-n/P_i), \quad (50)$$

H_{EX}^∞ é o *exchange bias* do ciclo de histerese enésimo, A_f e P_f são parâmetros relacionados com a mudança dos *spins* congelados, A_i e P_i são os parâmetros relacionados com a evolução da desordem interfacial. Os parâmetros A têm dimensão de *Oersted*, enquanto os parâmetros P são adimensionais e semelhantes a um tempo de relaxamento, onde a variável "tempo" é contínua substituída por uma variável discreta n . Radu *et al.* observa que a contribuição interfacial entre camada FM/AFM diminui fortemente com n , a anisotropia dos *spins* interfaciais é reduzida (baixa anisotropia dos *spins* AFM), enquanto a contribuição dos *spins* congelados AFM pertencentes aos domínios AFM (*spins* não compensados congelados) aparecem como uma longa cauda diminuindo à medida que são intimamente incorporados pelo ambiente muito mais duro.

3. Materiais e Métodos Experimentais

O método de síntese química das nanopartículas ultrapequenas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ investigadas e as principais técnicas experimentais utilizadas no decorrer do trabalho serão apresentadas e seus princípios de funcionamento discutidos.

3.1. Obtenção dos nanomateriais investigados

3.1.1. Síntese química de ferrofluidos do tipo EDL-MF

As nanopartículas ultrapequenas aqui investigadas foram sintetizadas por P. Coppola e F. G. da Silva, através do método coprecipitação hidrotérmica de fluidos magnéticos com dupla camada elétrica – EDL-MF (TOURINHO ET AL., 1989; TOURINHO; FRANCK; MASSART, 1990; GOMES ET AL., 2008). Este método de síntese química depende principalmente de parâmetros tais como a temperatura da reação, o pH da suspensão, a concentração molar inicial, agitação, entre outras. O processo de elaboração de ferrofluidos geral é ilustrado na figura 17 e composto por 2 etapas: obtenção de nanopartículas (etapa 1), tratamento de superfície (etapas 1a e 1 b) e finalmente, peptização das nanopartículas (etapa 2) em um meio aquoso de pH ácido.

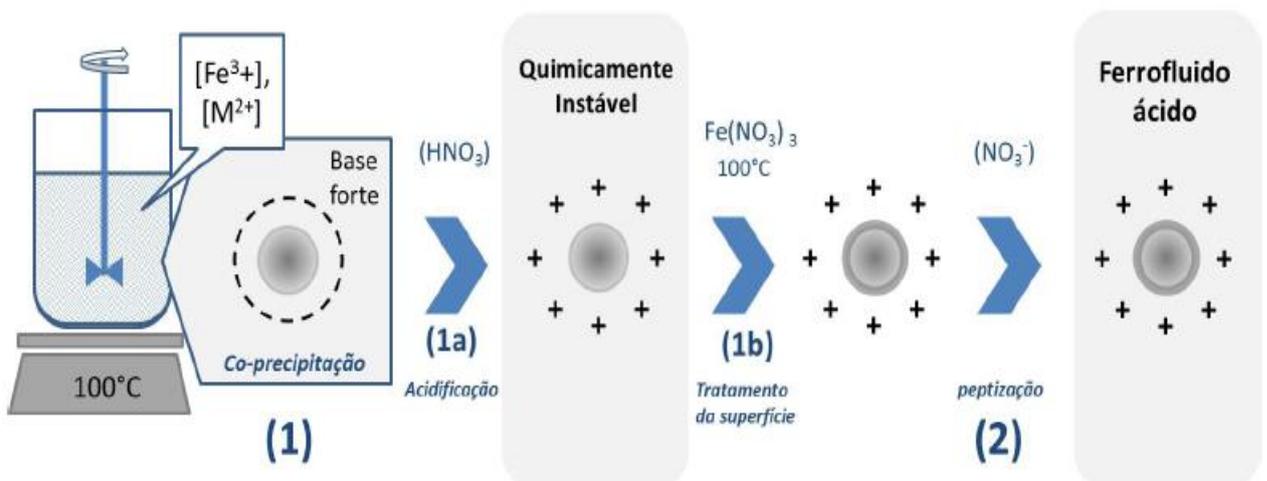


Figura 17: Esquema geral de síntese química (método bottom-up) de fluidos Magnéticos a base de ferrita de cobalto. Fe^{3+} e M^{2+} são as soluções de ferro e do metal divalente (Co^{2+}), respectivamente.

Na etapa 1 de síntese uma mistura estequiométrica de soluções de metais divalentes Co^{2+} e trivalentes Fe^{3+} é utilizada com adição rápida das soluções na base forte, para cada parte de Nitrato de Cobalto ($\text{Co}[\text{NO}_3]_2$) são adicionadas duas de solução de Cloreto de Ferro (FeCl_3)

em meio alcalino sob agitação (1000 rpm) a 100°C (ilustrado em (1)). A fim de obter partículas ultra pequenas foi utilizado uma solução base de amônia (NH₃) com pH 11 (AQUINO et al., 2002). As nanopartículas resultantes desta etapa estão na forma de um precipitado, obtidas em meio fortemente alcalino e por consequência estão carregadas negativamente. Entretanto, nessa etapa sua estabilização ainda não é possível devido à alta força iônica presente no seio da dispersão. O precipitado é adicionado de água ultrapura após a decantação magnética, suga-se o sobrenadante e este processo é repetido várias vezes. Após, o precipitado é tratado hidrotermicamente com uma solução de nitrato férrico 0.5 M (Fe[NO₃]₃) a 100 °C por aproximadamente 15 minutos para ajustar a estabilidade química das partículas. Essa etapa intermediária promove um enriquecimento da superfície com ferro criando uma camada de ferro oxidada, fortemente estável em meio ácido e carregada positivamente (GOMES et al., 2008).

Finalmente, para obtermos soluções coloidais estáveis, é preciso realizar sucessivas lavagens para diminuir a força iônica. As partículas são agitadas dentro de uma mistura água/acetona, em seguida decantadas sobre uma placa magnética antes da aspiração do sobrenadante. Depois de vários tratamentos desse tipo, a força iônica é suficientemente pequena para permitir a dispersão dos nanogrãos dentro de uma solução de pH aproximadamente 3, a uma força iônica 10⁻³ mol/l. As partículas são colocadas em suspensão e caracterizadas por sua carga superficial, a qual, por meio das repulsões eletrostáticas, controla a estabilidade coloidal dos ferrofluidos, prevenindo a aglomeração das mesmas. O produto desta síntese resulta em nanopartículas de ferrita de cobalto (CoFe₂O₄) coberta por uma fina camada desordenada de maguemita (γ-Fe₂O₃), CoFe₂O₄@γ-Fe₂O₃, fruto do tratamento de nitrato de ferro de superfície.

A amostra sintetizada foi denominada de FPCo2 e nesse trabalho utilizamos duas amostras fruto daquela. Da amostra sintetizada fizemos uma diluição afim de observarmos as propriedades intrínsecas das partículas num regime de interações fracas. E amostra pó, após a evaporação do líquido carreador a 60°C por 24 horas, em que as interações influenciam nas propriedades magnéticas das nanopartículas.

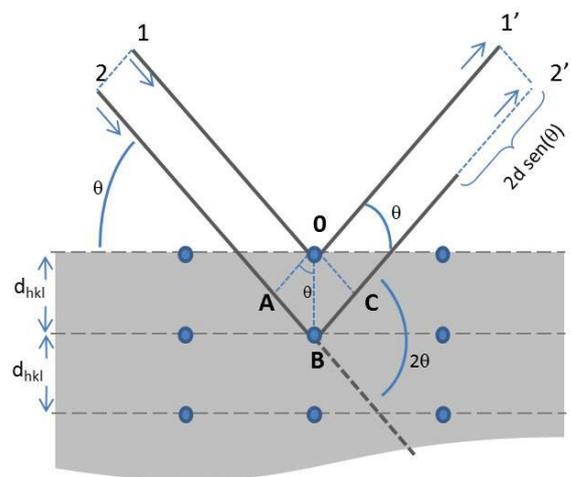
Faz-se necessário um estudo da composição química, estrutural e morfológica das nanopartículas obtidas, realizadas por Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS), Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Finalmente, medições de magnetização a 300 e 5 K são realizadas a fim de investigar as propriedades magnéticas da NPs-CS sintetizadas.

3.1.2. Difração de raios X

Difração de raios X (DRX) é a interação da radiação de raios X com a estrutura cristalina dos materiais, uma vez que raios X possui o comprimento de onda (λ) próximo de alguns Angstroms (Å). Laue sugeriu em 1912 que o espaçamento entre os planos de átomos no cristal é comparável ao comprimento de onda dos raios X, com distâncias da ordem de $\sim 10^{-10}$ m. A inspiração de Laue culminou com os experimentos realizados por Walter Friedrich e Paul Knipping no Instituto Sommerfeld que conseguiram obter o primeiro diagrama de difração e Laue também formulou a primeira teoria de difração de raios X para cristais (FRIEDRICH; KNIPPING; LAUE, 1913). As descobertas que se seguiram de W. H. Bragg e seu filho W. L. Bragg (BRAGG; BRAGG, 1913) ajudaram a esclarecer o fenômeno e desenvolveram uma nova teoria simplificada de difração de raios X. Em seus experimentos, investigaram a formação de uma interferência construtiva por parte das ondas espalhadas, observaram que o feixe de raios X incidente normal ao plano de difração produzia um feixe difratado, que é obrigatoriamente coplanar e que o ângulo entre o feixe difratado e o transmitido é duas vezes o ângulo incidente normal à superfície. Espalhamentos múltiplos acontecem reforçando o fenômeno que tem dependência basicamente na distância interplanar d_{hkl} . Ambos pesquisadores receberam prêmio Nobel em 1914-1915 e poucas outras descobertas receberam um rápido reconhecimento e elogios generalizados (ECKERT, 2012).



(a) Difratômetro *Empyrean* da *PANalytical*®



(b) fenômeno de difração de raios X em cristais

Figura 18: a) equipamento utilizado para medida instalado no campus Teresina Central do IFPI b) A condição para que ocorra interferência construtiva, raios difratados na direção 2θ , ângulo entre a direção do feixe incidente e a direção de observação é dada pela lei de *Bragg*.

A Figura 18 (a) mostra equipamento utilizado, instalado no Laboratório do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do Instituto Federal do Piauí Campus Teresina Central e a Figura 18 (b) exemplifica a difração de raios X em cristais sugerido pelos *Braggs*. A técnica de caracterização empregada para identificar as fases cristalográficas de uma amostra, permite a investigação do arranjo ordenado dos sólidos (simetria cristalina, parâmetros de rede, distâncias interplanares, defeitos estruturais e etc.). O princípio básico de difração de raios X é baseada na Lei de *Bragg* (BRAGG; BRAGG, 1913) como mostrado na expressão:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (51)$$

onde d_{hkl} é o espaçamento de rede de plano (hkl), λ é o comprimento de onda do raios X, θ é a ângulo de dispersão (incidência), n e é um número inteiro chamado de ordem de reflexão. Os picos observados correspondem à reflexão de *Bragg* que pertence a uma família particular de planos. Em cristais de estrutura cúbica, caso da estrutura das ferritas do tipo espinélio, a distância interplanar é dada por (CULLITY, 2001):

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad (52)$$

onde a é o parâmetro de malha e h , k e l são os índices de Miller.

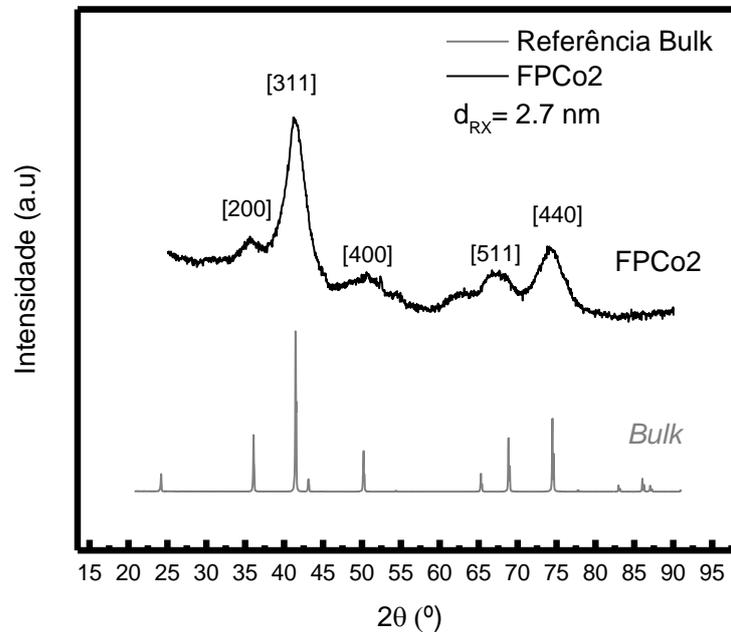


Figura 19: A linha da cor preta é o difratograma da amostra pó com seus picos indexados e a linha da cor cinza é a o difratograma para ferrita de cobalto maciça extraído da ficha cristalográfica No. 22-1086.

A medida de DRX foi realizada no difratômetro *Empyrean* da PANalytical® com fonte de Co K α correspondente a um comprimento de onda 1.7906 Å, para analisar a natureza cristalinidade da amostra sintetizada. Um padrão de difração de raios X experimental para amostra FPCo2 é mostrado na Figura 19, o intervalo do ângulo explorado está entre $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ com passo angular de 0.052° , os picos são indexados: (220), (311), (400), (511) e (440). Os perfis do pico de difração experimental são modelados por um ajuste *pseudo-Voigt*. O tamanho cristalino médio (d_{RX}) é deduzida pelo formalismo de *Scherrer* que observou uma relação da largura à meia altura do pico com o tamanho cristalino.

Um cristal perfeito é constituído pela repetição infinita e periódica de uma base utilizando-se as operações de simetria de posição e translação. Nesse caso, a intensidade difratada corresponde a uma linha infinitamente fina (pico de Dirac) como observamos da referência do *bulk* linha de cor cinza na Figura 19. Usando o *software HighScore X'Pert* da PANalytical® associado com um banco de dados *Powder Diffraction File 2 – PDF-2* da *The International Centre for Diffraction Data – ICDD*, comparamos nosso difratograma com os cartões da (ICDD) e encontramos o uma correspondência com o cartão No. 22-1086 para CoFe₂O₄ que confirma que a estrutura do cristal é o tipo espinélio e pertencente ao grupo espacial *Fd3m*. A redução da dimensão do cristal conduz a um alargamento do pico de difração, visualizado no difratograma em cor preta na Figura 19, o alargamento do pico está diretamente com o diâmetro ligado pela expressão (SCHERRER, 1912, 1918; CULLITY, 2001):

$$d_{RX} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (53)$$

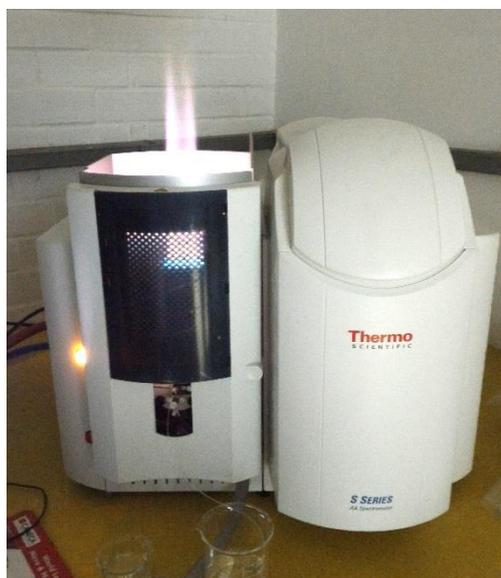
Na fórmula de *Scherrer*, o parâmetro de forma é introduzido por K em que o fator de correção ($0.7 \leq K \leq 1.7$) depende da forma da partícula. No caso de nanopartículas aproximadamente esféricas, o valor usado da constante (WARREN, 1969) é 0.9. O parâmetro β é a largura a meia altura do pico de *Bragg* (em radianos) retirado do ajuste do pico pela função *pseudo-Voigt* aplicado no pico de maior intensidade [311]. Nós encontramos um diâmetro médio de 2.7 nm com o formalismo da *Scherrer* para NPS e levamos em consideração as contribuições do material e a largura instrumental para amostra e o parâmetro de malha (a) de 8.36Å é deduzido a partir da expressão 53.

A análise do padrão de DRX é de vital importância, dado que a aresta da malha cúbica elementar da rede de um material é muito sensível ao tamanho de uma nanopartícula e muda drasticamente. A redução do tamanho ocasiona um alargamento dos picos de difração como observamos no difratograma da amostra FPCo2 pó (HAMMOND; HAMMOND, 2009).

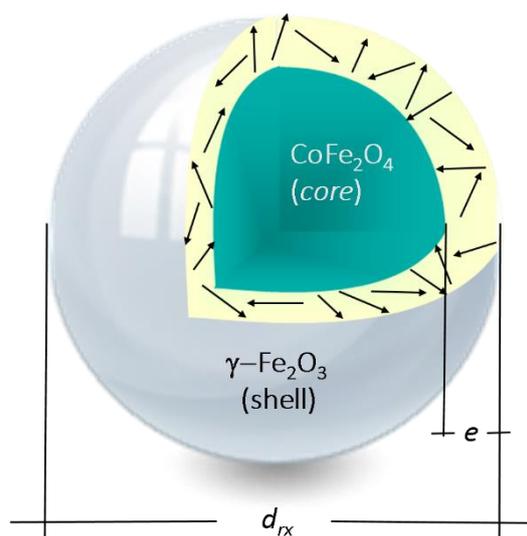
3.1.3. Composição química e fração volumétrica de nanopartículas

Após a etapa 1b de tratamento de superfície no processo de síntese, as nanopartículas são protegidas contra a dissolução em meio ácido. Contudo, com essa estratégia, estas não apresentam mais uma composição química homogênea já que o tratamento induz a criação de uma camada superficial rica em ferro ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Conseqüentemente, a fração molar em metal divalente ($\chi_M = [\text{M}^{2+}]/([\text{M}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}])$) passa de 0.33 após a etapa de coprecipitação, para valores inferiores, após a etapa de tratamento (GOMES et al., 2008). Diluímos a amostra sintetizada para obter uma dispersão de partículas com regime de interação fracas e a partir dessa amostra dosamos a quantidade de metais.

Para determinar quantitativamente a presença de metais nas partículas afim de calcular a fração molar em metal divalente, utilizamos a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica (AAS). O Método consiste em determinar a presença e quantidade de um determinado metal em uma solução. Utilizamos o *Thermo Scientific®* modelo *Spectrometer AA S Series* instalado no GFC-UnB (Figura 20 (a)). Escolhemos as linhas específicas para cada metal da amostra, ferro (372.0 nm) e cobalto (240.7 nm), a fim de evitar os efeitos de interferência.



(a) Espectrômetro de Absorção Atômica



(b) Modelo core-shell para nanopartículas

Figura 20: (a) equipamento utilizado para experimento de AAS. (b) Representação pictórica das nanopartículas de diâmetro d , mostrando o núcleo composto de ferrita estequiométrica recoberta por uma camada de óxido de Ferro com espessura e .

A fim de levar em conta está heterogeneidade causada pelo enriquecimento de ferro das superfície das nanopartículas magnéticas *core-shell* (NPs-CS), utilizamos o modelo de

determinação das fases químicas proposto por Gomes *et al.* (GOMES et al., 2008) para uma partícula *core-shell*, visualizamos uma representação na Figura 20 (b). O modelo considera que a nanopartícula é composta por um núcleo de ferrita estequiométrica, envolvido por uma camada superficial de maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Esse permite a determinação da fração volumétrica de nanopartículas, que é usualmente utilizada para expressar a concentração do fluido magnético. No modelo *core-shell* de composição química, a fração volumétrica do ferrofluido será a soma das frações volumétricas do núcleo e da camada superficial.

$$\phi_{\text{Partícula}} = \phi_{\text{Core}} + \phi_{\text{Shell}} \quad (54)$$

A fração volumétrica do núcleo é proporcional ao teor de metal divalente $[\text{M}^{2+}]$, enquanto a fração volumétrica da camada superficial é proporcional à concentração de ferro da casca da partícula, assim:

$$\phi_C = [\text{M}^{2+}] V_M^C; \quad \phi_S = \frac{[\text{Fe}^{3+}] - 2[\text{M}^{2+}]}{2} V_M^S \quad (55)$$

onde V_M^C e V_M^S são os volumes molares da ferrita de cobalto e da maguemita $V_M^C = 4.35 \times 10^{-02} \text{ l/mol}$ e $V_M^S = 3.15 \times 10^{-02} \text{ l/mol}$, respectivamente (SCHWERTMANN; CORNELL, 2008). Podemos calcular a espessura da camada de maguemita e levando em conta a razão ϕ_C / ϕ_P , o número de íons por malha no *core* $n_{\text{core}} = 24$, o número de íons por malha na superfície $n_{\text{shell}} = 21.3$ (GOMES et al., 2008). Usando a expressão abaixo:

$$e(\text{nm}) = \frac{d_{RX}}{2} \left\{ 1 - \left[\left(\frac{1}{\phi_C / \phi_P} - 1 \right) \frac{n_{\text{Core}}}{n_{\text{Shell}}} + 1 \right]^{-1/3} \right\} \quad (56)$$

Os resultados encontrados por AAS e valores deduzidos com o modelo *core-shell* de composição química está reunido na Tabela 2.

Tabela 2: Resultados da amostra diluída FPCo2 de AAS e valores extraídos a partir do modelo de composição química das nanopartículas *core-shell*.

Amostra	d_{rx} (nm)	$[\text{Co}^{+2}]$ (mol/l)	$[\text{Fe}^{+3}]$ (mol/l)	χ_M	ϕ_c (%)	ϕ_s (%)	ϕ_P (%)	ϕ_c / ϕ_P	ϕ_s / ϕ_P	e (nm)
FPCo2	2.7	0.02	0.1	0.16	0.087	0.0945	0.182	0.48	0.52	0.27

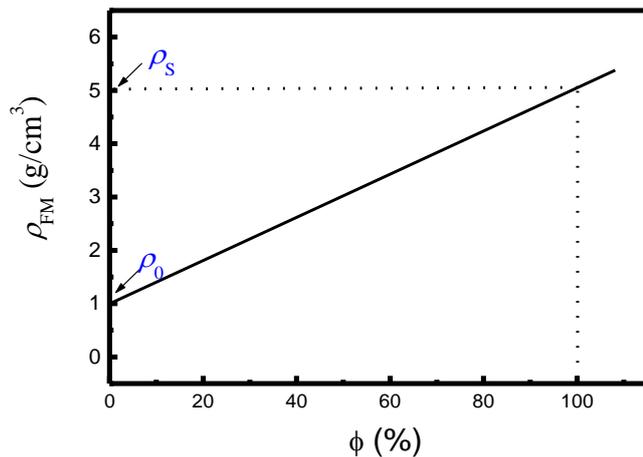
Encontramos χ_M inferior a 0.33 mostrando que houve um enriquecimento superficial com ferro e um ϕ de partículas 0.18 %. Desses resultados também observa-se um χ_M

relativamente pequeno quando comparados com partículas de cobalto obtidas pelo mesmo método de síntese. Isso se deve ao fato de que com a diminuição do diâmetro, a razão ϕ_s/ϕ_p da partícula aumenta substancialmente para partícula maior. Marinho *et al.* encontra para uma partícula de 12.9 nm um ϕ_s/ϕ_p de 0.75 (MARINHO, 2011); ou seja, para partículas menores o enriquecimento de ferro na superfície acaba sendo destacado e portanto a fração de metal divalente acaba por ser minimizada. Para nossas NPs encontramos uma proporção significativa de 52% que equivale a uma espessura de 0.27 nm da casca.

Para enriquecer nossos resultados medimos a densidade do ferrofluido, para determinação da fração volumétrica. Neste trabalho foi utilizado um densímetro digital de bancada DMA 38 ANTON PAAR (Figura 21 (a)) para medir a densidade das amostras na fase líquida.



(a) Densímetro DMA 38 ANTON PAAR



(b) dependência de ρ versus ϕ típica de um ferrofluido

Figura 21: (a) densímetro instalado no Laboratório do Grupo de Fluidos Complexos da Universidade de Brasília. (b) curva típica de um ferrofluido em função da fração volumétrica de partículas ϕ .

Na Figura 21 (b) temos o comportamento esquemático da densidade do fluido ρ_{FF} , a densidade do sólido é representado por ρ_s e ρ_0 a densidade do líquido carreador. Escrevendo ϕ de uma amostra de um ferrofluido em função destes parâmetros temos (GOMES et al., 2008):

$$\phi_p = \frac{\rho_{FF} - \rho_0}{\rho_s - \rho_0}. \quad (57)$$

Rearranjando a expressão acima, temos:

$$\rho_{FF} = \rho_s \phi_p + \rho_0 (1 - \phi_p), \quad (58)$$

que relaciona a densidade medida do ferrofluido ϕ_p e a densidade da nanopartícula.

Inicialmente é medido a densidade de uma solução de H₂O + HNO₃ com pH igual ao ferrofluido de 2.5, valor encontrado é de 0.9973 g/cm³ a uma temperatura de 20 °C, em seguida são inseridos por volta de 1 ml de ferrofluido por uma seringa na célula de medição de densidade e encontramos um valor de 1.0051 g/cm³.

Tabela 3: Resultados do experimento de densidade feito para amostra de ferrofluido diluído.

Amostra	$\rho_{(CoFe_2O_4)}$ g/cm ³	$\rho_{(HNO_3)}$ g/cm ³	ρ_{FF} g/cm ³	ϕ_p (%)
FPCo2	5.29	0.9973±0.0001	1.0051±0.0001	0.1817

A Tabela 3 reúne os valores das densidades do *Bulk*, do líquido carreador e da amostra diluída de ferrofluido aqui investigada. Com esses resultados podemos deduzir o valor da concentração de partículas ϕ_p utilizando a expressão 57 e encontramos um valor de 0.1817%, em total concordância com o resultado da dosagem química feita por Espectroscopia de Absorção Atômica.

3.1.4. Microscopia eletrônica de transmissão

Para investigar a morfologia e avaliar a distribuição de tamanho das nanopartículas utilizou-se a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). As imagens foram feitas no microscópio JEOL mod. JEM-2100[®] operando em 100 keV com λ de 3.7×10^{-3} nm, equipado com EDS da *Thermo scientific*[®] do Laboratório Multiusuário de Microscopia de alta Resolução – LabMic do Instituto de Física da Universidade Federal do Goiás. A Figura 22 apresenta a imagem do equipamento. Análises foram feitas com ajuda das técnicas auxiliares do microscópio, Microscopia Eletrônica de Transmissão em Alta Resolução – HRTEM (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*) e para ajudar na determinação da composição foi feita espectroscopia de dispersão de energia de raios X – EDS (*Energy Dispersive X ray Spectroscopy*).

Uma gota da amostra de ferrofluido é depositada num *eppendorf* e diluída em álcool até ficar quase transparente e o *eppendorf* passou por um banho de ultrassom com frequência ultrassônica de 40 kHz para ajudar a dispersar as partículas na solução. Antes do experimento uma gota da amostra é depositada sobre uma tela de cobre de 400 mesh com área de aproximadamente 3 mm², após a evaporação do solvente a amostra é submetida ao experimento de microscopia.

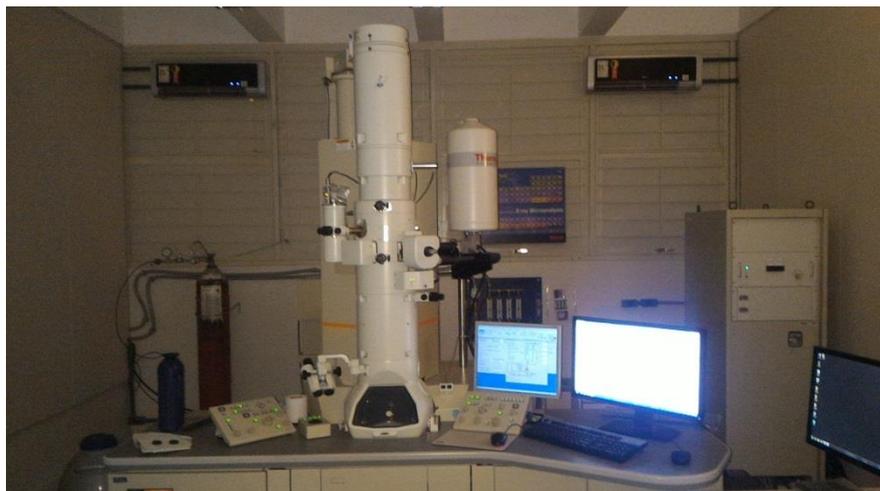
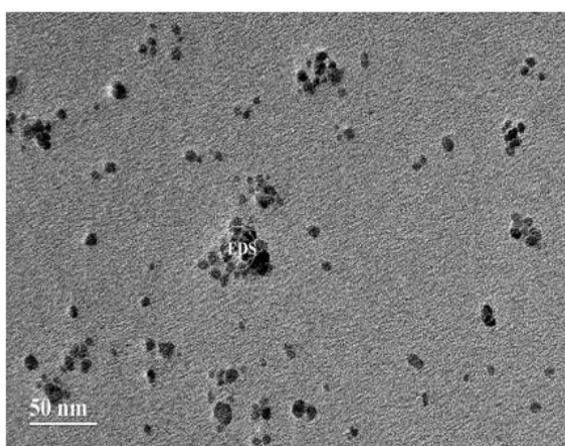
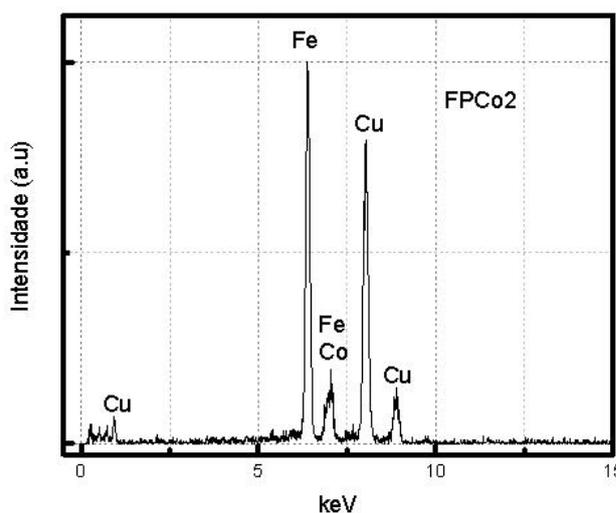


Figura 22: Microscópio Eletrônico de Transmissão JEM-2100 instalado no LabMic da Universidade Federal do Goiás.

Foram feitas um conjunto de imagens de TEM da amostra FPCo2 diluída e escolhemos a imagem apresentada na Figura 23 (a) para fazer o EDS. Figura 23 (a) apresenta alguns aglomerados de partículas, escolhemos o aglomerado na região central da microscopia para checar a composição química por EDS. Deste modo foi possível construir o espectro relativo ao número de contagens em função da energia, em keV, possibilitando assim identificar os elementos presentes na amostra, Figura 23 (b). Os picos detectados no espectro indicam os elementos presentes Fe e Co da amostra FPCo2 e Cu da tela de Cobre, a tabela 4 reuni os valores das porcentagens dos metais presentes na amostra.



(a) MET da amostras FPCo2



(b) Espectro relativo de EDS da região central

Figura 23: (a) Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra de ferrita de cobalto com escala de 50 nm e EDS que confirma os elementos químicos da amostra.

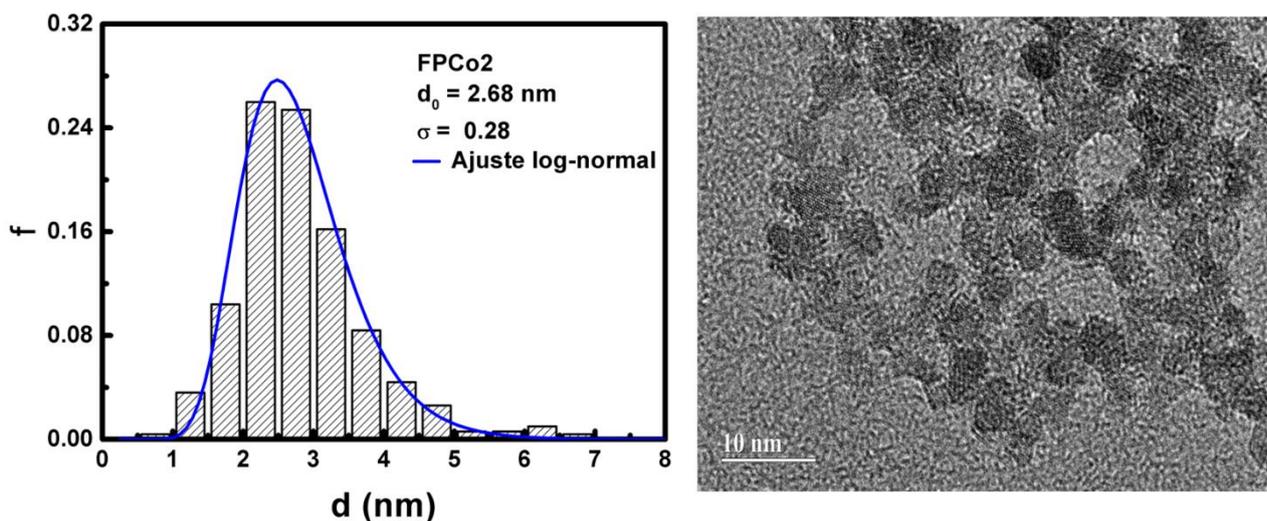
Tabela 4: Resultados quantitativos obtidos a partir do espectro de EDS.

Amostra	Linha do Elemento	Atom%	Atom% Error
FPCo2	Fe K	68.86	+/- 2.79
	Co K	31.14	+/- 2.53
	Total	100	

O histograma de distribuição de tamanho foi obtido através da contagem individual de aproximadamente 500 nanopartículas utilizando o programa *ImageJ*[®], apresentado na Figura 24 (a), este normalizado pelo número de partículas contadas. O histograma de tamanho foi ajustado por uma lei de distribuição do tipo log-normal

$$P(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma d} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2}\left(\ln\frac{d}{d_0}\right)^2\right], \quad (59)$$

onde d_0 é o diâmetro característico e σ corresponde a largura característica da polidispersão associada à distribuição de tamanhos. Pelo ajuste do histograma com a função log-normal encontramos um diâmetro médio de 2.67 nm, ligeiramente menor que o obtido pelo formalismo de *Sherrer*, e uma polidispersão $\sigma = 0.26$. A Figura 24 (b) foi selecionada por ser a mais representativa do conjunto de imagens da amostra, podemos observar que as partículas são arredondadas e mais uniformes com relação à forma e distribuição de tamanho.



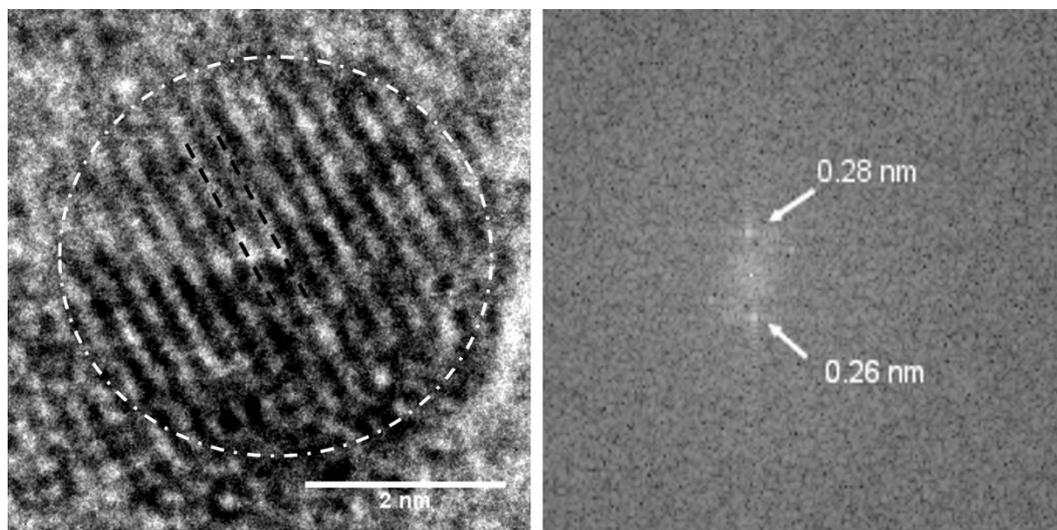
(a) Histograma da amostra FPCo2

(b) MET com escala de 10 nm

Figura 24: (a) Histograma para nanopartículas aqui investigadas e a linha de cor azul é o ajuste com a função log-normal. (b) microscopia que apresenta algumas nanopartículas que apresenta nanopartículas da ordem de 3 nm.

Na Figura 25 (a) apresentamos uma imagem de HRTEM de uma nanopartícula selecionada do conjunto de imagens da amostra, onde a linha branca tracejada é apenas uma

guia para os olhos. Essa imagem evidencia alta cristalinidade das NPs (monocristalinas) de onde podemos visualizar os planos atômicos que possibilitam medir a distância interplanar.



(a) HRTEM da amostra FPCo2

(b) FFT da imagem da esquerda

Figura 25: Microscopia Eletrônica de alta Resolução da amostra FPCo2 evidenciando uma nanopartícula. (b) Transformada Rápida de Fourier.

Encontramos um valor da ordem de 2.6 \AA correspondente ao índice de Miller [311] para a ferrita de cobalto, destacamos o plano atômico mais intenso [311] da ferrita de cobalto com a linha tracejada na cor preta. Em conjunto com um a *Fast Fourier Transform* – FFT (Transformada Rápida de Fourier) exibida na Figura 25 (b) os pontos brilhantes correspondem as distâncias interplanares, o ponto 0.28 nm corresponde ao índice de Miller [220] e o ponto 0.26 nm corresponde ao índice [311]. Nossos valores encontrados estão de bom acordo com os valores da ficha cristalográfica No. 22-1086 da ICDD [220] 0.296 nm e para [311] 0.253 nm.

3.2. Métodos de investigação das propriedades magnéticas

Um dos processos de medição magnetização são os métodos que detectam uma corrente ou tensão induzida no circuito colocado perto de um material magnético em movimento. Nesta categoria se enquadra o chamado magnetômetro de amostra vibrante (VSM) que foi utilizado na caracterização magnética. O sistema utilizado para todos os experimentos é um *Physical Properties Measurements System PPMS® da Quantum desing* (Sistema de Propriedades Físicas de Medida), que contém, entre outros módulos uma opção de VSM. Nesta Tese utilizamos dois equipamentos exibidos na figura 26 instalados na UPMC-Sorbonne e outro no Instituto de Física da UnB.



(a) PPMS do Instituto de Física UnB - Brasília



(b) PPMS da UPMC Sorbonne - Paris

Figura 26: *Physical Properties Measurements System* – PPMS utilizados nos experimentos desta Tese.

3.2.1. Magnetização em temperatura ambiente

Nesta seção discutimos as curvas de magnetização em função do campo em temperatura ambiente, para amostra de ferrofluido diluído com $\phi = 0.18\%$, em regime de alto e baixo campo aplicado. A partir destas curvas podemos extrair alguns parâmetros como polidispersão das nanopartículas dispersas no líquido carreador, diâmetro médio e saturação em regime de alto campo e baixo campo o parâmetro de interação entre as partículas.

Formalismo de Langevin

Um dos atributos dos ferrofluidos é sua resposta a aplicação de um campo magnético que o torna interessante para aplicações. As nanopartículas dispersas no líquido carreador tem a tendência de se alinhar na direção do campo aplicado. Com a mobilidade das partículas no seio do líquido o movimento browniano das partículas é decorrente do processo de colisão caótica das moléculas do solvente com as partículas. Nesses sistemas com o aumento da temperatura tende a aumentar a desordem, fazendo com que os momentos magnéticos se desorganizem, anulando-se mutuamente.

O formalismo de *Langevin* considera um conjunto de partículas monodomínios magnéticas, cada um com um momento magnético e anisotropia negligenciável (KNOBEL et al., 2008). O tratamento estatístico deste sistema pode seguir a mesma formulação clássica do paramagnetismo, considerando o momento magnético resultante das partículas (tipicamente de

milhares de magnetons Bohr) “*superspins*”. Para investigar a magnetização, consideramos aqui um modelo simplificado, válido a temperatura ambiente e dispersões diluídas de ferrofluidos em que as interações dipolares magnéticas interpartículas são desprezíveis (SHLIOMIS, 1974). A distribuição de orientação dos momentos $\vec{\mu}$ resulta da competição entre a energia térmica $k_B T$ e a energia magnética $E_{mag} = -\mu_0 \vec{\mu} \vec{H}$. No caso de um sistema monodisperso, esta é dada, no equilíbrio termodinâmico, por uma distribuição de Boltzmann do tipo (ROSENSWEIG, 2013):

$$\frac{\langle M \rangle}{M_s} = \frac{\int \frac{\mu_0 \mu H}{k_B T} \exp\left(-\frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}\right) d\Omega}{\int \exp\left(\frac{\mu_0 \mu H}{k_B T}\right) d\Omega} = L_1(\xi) \quad (60)$$

onde $d\Omega$ é o ângulo sólido entre $\vec{\mu}$ e \vec{H} . Considerando que as partículas estão livres para girar mecanicamente em qualquer direção, a energia *Zeeman* aparece como termo dominante sobre o comportamento magnético, orientando os *superspins* progressivamente na direção do campo magnético aplicado. Portanto, a magnetização do fluido magnético de fração volumétrica ϕ é dada por:

$$\langle M \rangle = M_s L_1(\xi), \quad (61)$$

$M_s = m_s \phi$ sendo a magnetização de saturação da solução, onde $\xi = \mu_0 \mu H / k_B T$ é o parâmetro de *Langevin* e $L_1(\xi) = \coth \xi - 1/\xi$ é a primeira função de *Langevin*. Assim, a magnetização depende dessa competição energética, e é retratada matematicamente pela primeira função de *Langevin*.

$$L_1(\xi) = \coth \xi - 1/\xi; \quad \xi = \mu_0 \mu H / k_B T. \quad (62)$$

No caso de um ferrofluido verdadeiro, deve-se introduzir uma função de distribuição de tamanhos, a magnetização da solução coloidal magnética é então a soma ponderada das diversas contribuições de cada partícula de tamanho d e escreve-se:

$$\frac{\langle M \rangle}{m_s \phi} = \frac{\int d^3 L_1[\xi(d, \sigma)] P(d) dd}{\int d^3 P(d) dd}. \quad (63)$$

A polidispersão das partículas é melhor ajustada por uma distribuição do tipo log-normal apresentada na seção 3.1.4. A expressão que descreve o formalismo de *Langevin* para um sistema polidisperso de nanopartículas não interagentes tem algumas implicações nos regimes de baixo e alto campo que permitem obter informações acerca da amostra estudada.

Para campos magnéticos fracos $\zeta \ll 1$ a função de *Langevin* tende a $L_1(\zeta) \approx \zeta/3$ e a equação (63) torna-se:

$$\langle M \rangle = \underbrace{\frac{\mu_0 m_s^2 \pi \langle d^6 \rangle}{18 k_B T \langle d^3 \rangle}}_{\chi_0} \phi H \quad (64)$$

em que $\langle M \rangle = \chi_0 H$, χ_0 é a susceptibilidade magnética inicial da dispersão de nanopartículas de uma fração volumétrica (ϕ). Para região de campo magnético muito intenso o parâmetro de *langevin* é $\zeta \gg 1$ e a função de *Langevin* torna-se $L_1(\zeta) \approx 1 - 1/\zeta$, aplicando essas condições na equação 63 teremos:

$$\frac{M}{\phi} = m_s - \frac{6\mu_0 k_B T}{\pi \langle d^3 \rangle} \frac{1}{H}. \quad (65)$$

Encontramos a equação que descreve o comportamento em regime de alto campo da magnetização. Do gráfico M/ϕ vs $1/H$ (na região a alto campo) observa-se uma dependência linear, que possibilita encontrar a magnetização de saturação m_s quando $1/H \rightarrow 0$.

A curva de magnetização à temperatura ambiente foi obtida utilizando um magnetômetro do tipo PPMS instalado na *Laboratoire de Réactivité de Surface - LRS* na UPMC (Paris/FR). A Figura 27 apresenta a curva de magnetização obtida na temperatura ambiente para a amostra de ferrofluido diluído após a subtração da resposta diamagnética do líquido carreador. Qualitativamente podemos ver que a magnetização é zero na ausência de um campo magnético externo, a curva é simétrica em ambas das direções do campo aplicado e uma função crescente do campo aplicado devido ao seu tamanho reduzido que tem a tendência de não saturação.

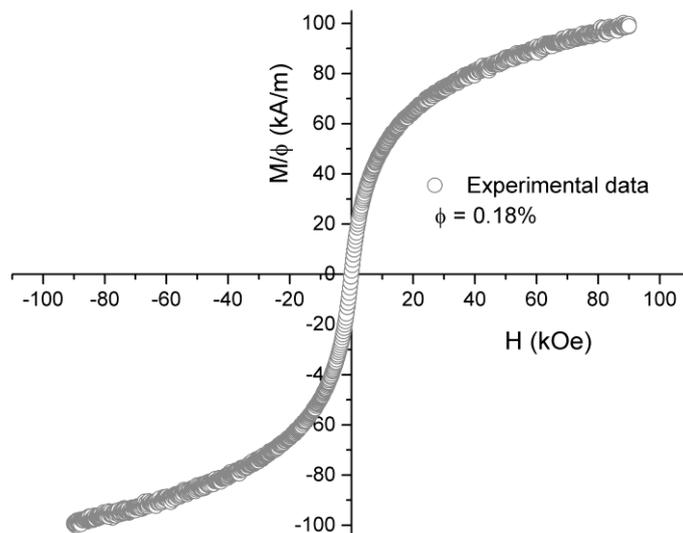
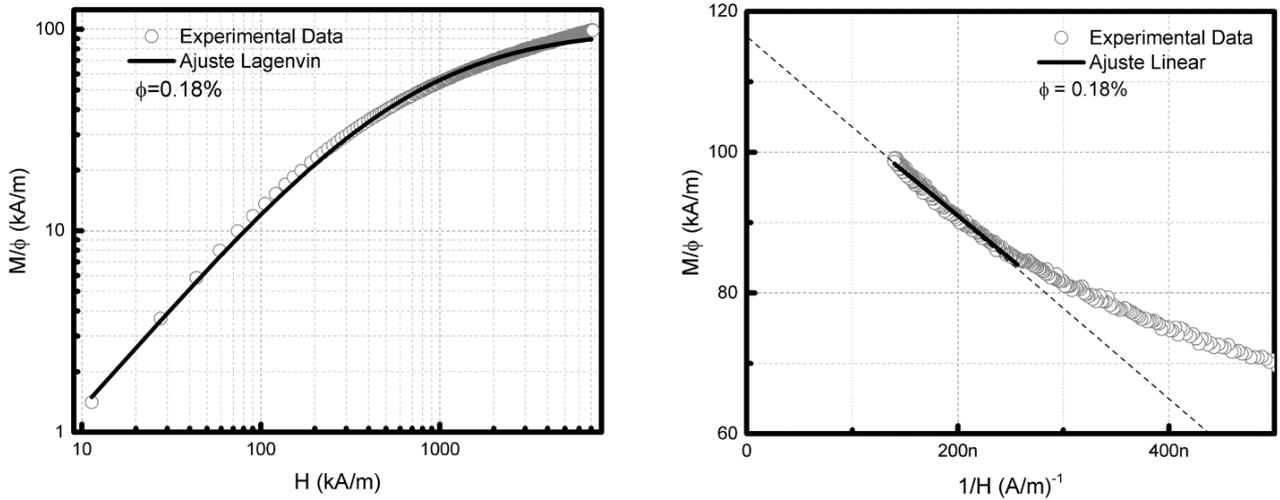


Figura 27: Curva de magnetização a temperatura ambiente com sua resposta diamagnética do solvente subtraída para amostra FPCo2 com $\phi=0.18\%$.

A função de *Langevin*, equação 63, mostra que a magnetização da amostra de ferrofluido depende dos parâmetros d , M_S e σ . A Figura 28 (a) exibe a curva experimental na escala \log_{10} - \log_{10} e a linha sólida é o ajuste com o formalismo de *Langevin*, obtém-se um diâmetro médio das partículas de 3 nm e uma polidispersão $\sigma = 0.35$. A amostra não está totalmente saturada a um campo acima de 40 kOe, assim a magnetização de saturação m_s é obtida da aproximação a alto campo, exibido na Figura 28 (b), então a magnetização $M(H)$ se reduz a uma função somente dos parâmetros da distribuição em tamanho do ajuste na região de linearidade da curva mostrado pela linha sólida quando extrapolado $1/H \rightarrow 0$, encontramos um m_s de 115 kA/m.



(a) curva magnetização 300 K em escala \log_{10} - \log_{10}

(b) determinação da magnetização de saturação

Figura 28: (a) curva de magnetização a temperatura de 300 K a linha sólida é o ajuste com a função de *Langevin* (b) determinação da magnetização de saturação.

Susceptibilidade Inicial

Para quantificar as interações dipolares magnéticas efetuamos medidas de susceptibilidade magnética a 300 K, gráfico visualizado na Figura 29, da amostra FPCo2 de ferrofluido diluído para encontrar o parâmetro de referência Ψ_{dd} , usando as expressões 18 e 19. O parâmetro Ψ_{dd} pode ser facilmente determinado medindo-se a susceptibilidade magnética inicial χ_0 em frações volumétricas pequenas de em uma amostra não agregada, na qual o formalismo de *Langevin* pode ser aplicado com $M(H) = \chi_0 H = \frac{\phi \Psi_{dd}}{3} H$.

A Figura 29 apresenta a curva experimental de magnetização em baixo campo a 300 K da amostra diluída com $\phi = 0.18\%$. A magnetização M depende linearmente com H até $H \sim 60$ kA/m. A susceptibilidade inicial, é então determinada a partir da inclinação da curva a baixo

campo. O ajuste linear permite obter um valor de χ_0 e deduzir o valor de referência Ψ_{dd} a 300 K e a partir dele calcular o parâmetro de interação dipolar λ para a amostra de ferrofluido diluído. Os valores de λ a 5 K foram calculado levando em conta a variação térmica da magnetização (AQUINO et al., 2005).

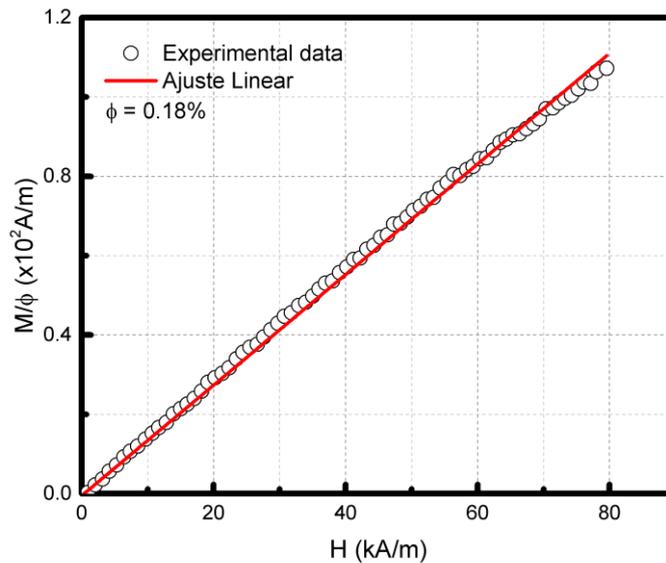


Figura 29: Medida de Susceptibilidade magnética inicial da amostra FPCo2 a 300 K, a linha solida na cor vermelhe é o ajuste linear.

Calculamos o valor de λ para a temperatura de 5 K reorganizando as equações (26) e (27) utilizamos os valores da magnetização de saturação dos ciclos a 5 K que iremos ver na seção 4.1 e organizamos os valores na bTabela 5. Para a amostra pó a evaporação a 60°C não consegue retirar toda água da amostra, restando algumas moléculas ligadas nas superfícies das partículas, diminuído a porcentagem de partículas na amostra. A título de curiosidade calculamos o valor de interação para o pó a 5 K considerando que ϕ seja 100%, para compararmos com os valores encontrados para amostra de ferrofluido diluído.

bTabela 5: Parâmetros de interação dipolar a 300 K deduzidos da susceptibilidade magnética inicial da amostra de ferrofluido diluído. * Calculado com valores da magnetização de saturação a 5 K.

Amostra	ϕ (%)	χ_0	Ψ_{dd}	λ (300 K)	λ^* (5 K)
FPCo2	0.18	1.394×10^{-3}	2.323	3.32×10^{-4}	69.54×10^{-4}
	100	-	-	-	2.5

A bTabela 5 mostra que a interação dipolares podem ser desprezadas a 300 K para amostra de ferrofluido diluído, uma vez que $\lambda \ll 1$ caracteriza um regime sem interações (MÉRIGUET et al., 2012). Em 5 K elas possuem um papel não desprezível para amostra de ferrofluido diluído e um regime de fortes interações para amostra pó. Caracterizando as interações fracas e fortes nos regimes estudados em baixas temperaturas.

4. Resultados e Discussões

Os Resultados obtidos para a amostra de ferrofluido diluído (regime de interações fracas) e do pó (interações fortes) em baixas temperaturas no trabalho é apresentado nessa seção. A discussão se inicia com as propriedades magnéticas a 5 K, imediatamente uma análise anisotropia magnética por várias técnicas é feita em regimes de interação diferentes. Após definirmos a interface FI/SGL para as nanopartículas aqui investigadas, observamos a dinâmica do efeito de memória induzido pela casca e potencializado pelo comportamento coletivo induzindo um estado SSG. Em seguida investigamos o *exchange bias* induzido pela interface, quando congelado em presença de um campo magnético aplicado. Procuramos a máxima resposta do *exchange bias* com campo de congelamento e em seguida buscamos observar sua estabilidade. Por fim investigamos a dinâmica não linear do ciclismo imposto ao *exchange bias*, conhecido como efeito de treinamento e procuramos observar a dependência da temperatura e envelhecimento deste fenômeno.

4.1. Ciclos de histerese magnética ZFC e interações interpartículas

Utilizando o protocolo *zero field cooling* (ZFC) foi medido ciclo de histerese magnética a 5 K, apresentado no apêndice C.1. Foram realizadas medidas na amostra pó e ferrofluido diluído não texturizado. Ambas as amostras mostram um comportamento totalmente bloqueado, numa temperatura muito abaixo da Temperatura de Bloqueio (T_B). O campo coercivo (H_C) é quantificado pela expressão:

$$H_C = \frac{1}{2}(H_C^+ - H_C^-), \quad (66)$$

H_C^+ e H_C^- são os pontos onde os ramos superior e inferior do ciclo intercepta o eixo do campo magnético quando a magnetização é zero. A magnetização remanente (M_R) é do mesmo modo quantificada de acordo com:

$$M_R = \frac{1}{2}(M_R^+ - M_R^-), \quad (67)$$

em que M_R^+ e M_R^- são, respectivamente, as magnetizações remanentes positivas e negativas dos ramos do ciclo de histerese. A Figura 30 apresenta os ciclos de histereses magnéticos em temperatura medidos em 5 K com protocolo ZFC, nota-se grande diferença entre os comportamentos magnéticos das duas amostras. Entretanto o que mais chama atenção é a não saturação magnética (M_s) em ambas, melhor visualizado no *insert* (b). Este efeito é devido ao

seu tamanho reduzido de 2.7 nm das NPs-CS, trabalhos anteriores mostram a não saturação magnética em nanopartículas de diâmetros similares (SILVA, 2014).

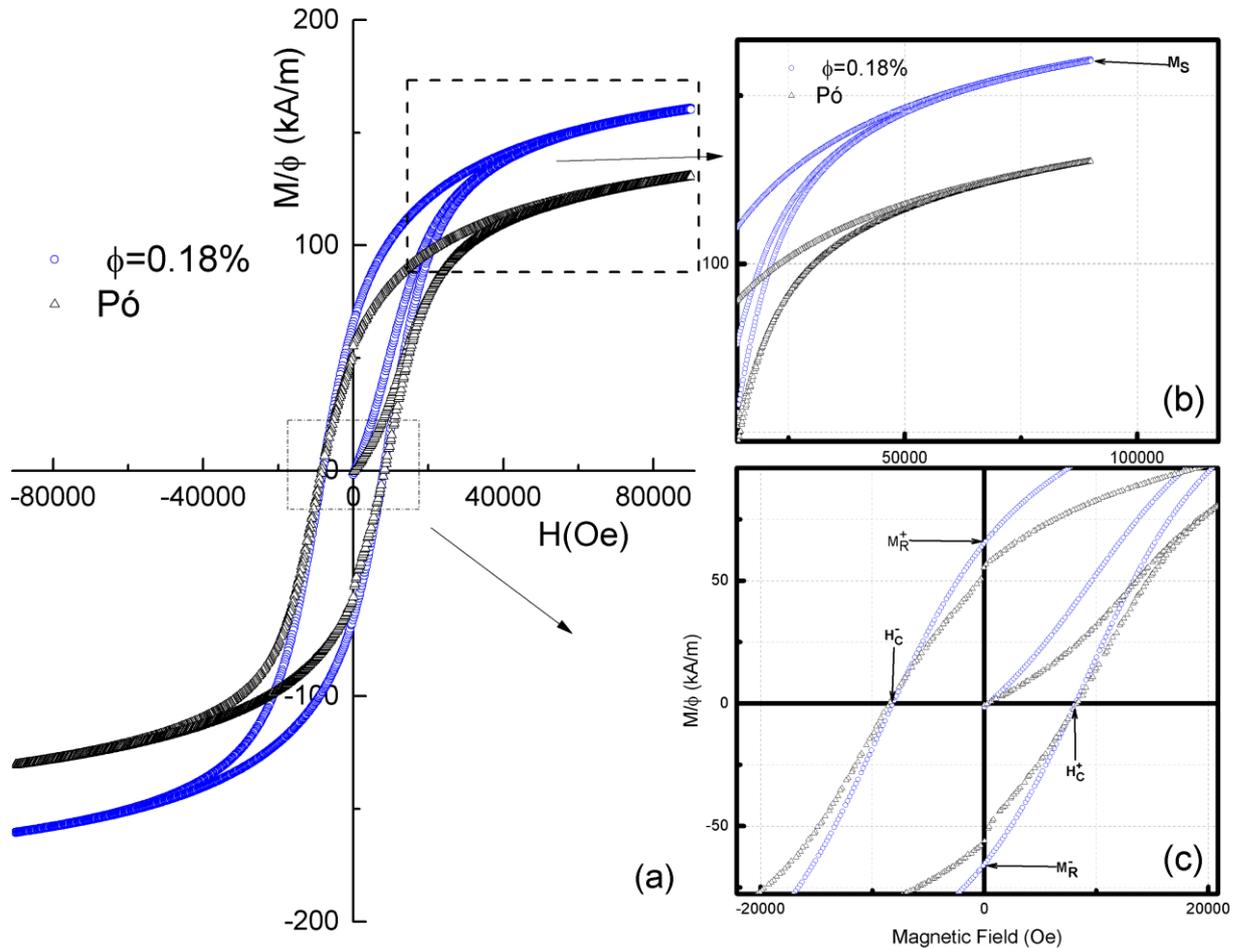


Figura 30: (a) ciclos de histereses magnéticas (5 K) juntamente com a curva virgem das amostras pó e ferrofluido diluído congelado. No *insert* (b) visualizamos a magnetização de Saturação (M_S) das amostras e (c) identificamos o campo coercivo e magnetização remanente na região central dos ciclos.

O campo coercivo (H_c) tem um acréscimo da amostra pó em comparação com o ferrofluido diluído congelado, devido as interações dipolares e dos *spins* de superfície em contato que aumentam a dificuldade de reduzir a zero a magnetização remanente. A magnetização remanente tem uma diminuição devido ao aumento das interações dipolares que são altamente desmagnetizantes. Os resultados extraídos estão organizados na Tabela 6.

Tabela 6: Apresenta os resultados extraídos dos ciclos de histereses magnéticas para amostras aqui investigadas para o campo coercivo, magnetização remanente, magnetização de saturação e a razão entre as duas últimas.

Amostra	H_c (kA/m)	M_R/ϕ (kA/m)	$M_S[H_{MAX}]/\phi$ (kA/m)	M_R/M_S
Ferrofluido	648.61	65.38	160.83	0.406
Pó	666.12	51.91	130.59	0.397

Um alto campo coercivo confirma a presença de um material magneticamente *hard* na composição das amostras e a presença de uma energia de anisotropia uniaxial distribuída randomicamente visualizado na Figura 30 (c). Podemos fazer esta análise comparando o campo coercivo encontrado para amostra de ferrofluido diluído com valor encontrado para nanopartículas de ferrita de manganês (*soft*) com diâmetro similar que apresentam valor 63.72 kA/m com $\phi=0.6\%$ (LEITE, 2011).

Em uma primeira aproximação os ciclos de histereses nos permitiram determinar a razão $M_r(5K)/M_s(5K)$ para ambas as amostras, esta razão tende a 0.5, valor esperado da literatura para o caso de partículas com anisotropia uniaxial, o valor de $m_r(T)/m_s(T)$ é sempre inferior a 0.5, valor assintótico quanto $T \rightarrow 0$ para um conjunto desordenado de partículas magnéticas uniaxiais SW. Isto significa que a temperatura mínima (5 K) dos experimentos realizados não permite atingir este valor limite. Entretanto esses resultados experimentais corroboram a hipótese de uma simetria uniaxial já que no caso de nanopartículas de diâmetros similares e simetria cúbica conduziria os valores de $m_r(T)/m_s(T)$ que tenderiam a 0.8 (BACRI; PERZYNSKI; SALIN, 1988).

Interações fracas e fortes

Para observar o comportamento das interações presentes nas amostras investigadas, resolvemos utilizar a abordagem proposta por *Thamm e Hesse* (THAMM; HESSE, 1996, 1998). Para isso, precisamos medir apenas a curva de magnetização inicial até atingir a magnetização de saturação e um ciclo de histerese completo deve ser medido do sistema (o que já fizemos previamente). Normalmente, isso é mais fácil do que medir os desvios do método *Henkel Plot* (HENKEL, 1964), porque, na prática, a amostra precisa ser desmagnetizada apenas uma vez, em vez de muitas vezes como exigido no método *Henkel Plot*.

O ramo superior (m_{sup}), o inferior (m_{inf}) e a curva de primeira magnetização (m_{vir}) do primeiro quadrante devem ser utilizados para a avaliação, visualizado na Figura 30 (a). Em seguida, qualquer desvio Δm , dado pela equação 23, do comportamento SW que é obtido simplesmente através da representação gráfica Δm versus H. Quando Δm é igual à zero a amostra é constituída por partículas ideais de SW. Por outro lado vai existir um desvio na magnetização quando a amostra possuir interações e este desvio é uma medida da intensidade das interações ou violação dos critérios para uma partícula SW. Apresentamos os resultados obtidos pelo método alternativo de *Thamm-Hesse* para as amostras de ferrofluido diluído

representado pela linha sólida azul e pó pela linha sólida da cor preta. A linha vermelha exemplifica o caso de um sistema ideal de SW sem interações, apresentada na figura 31.

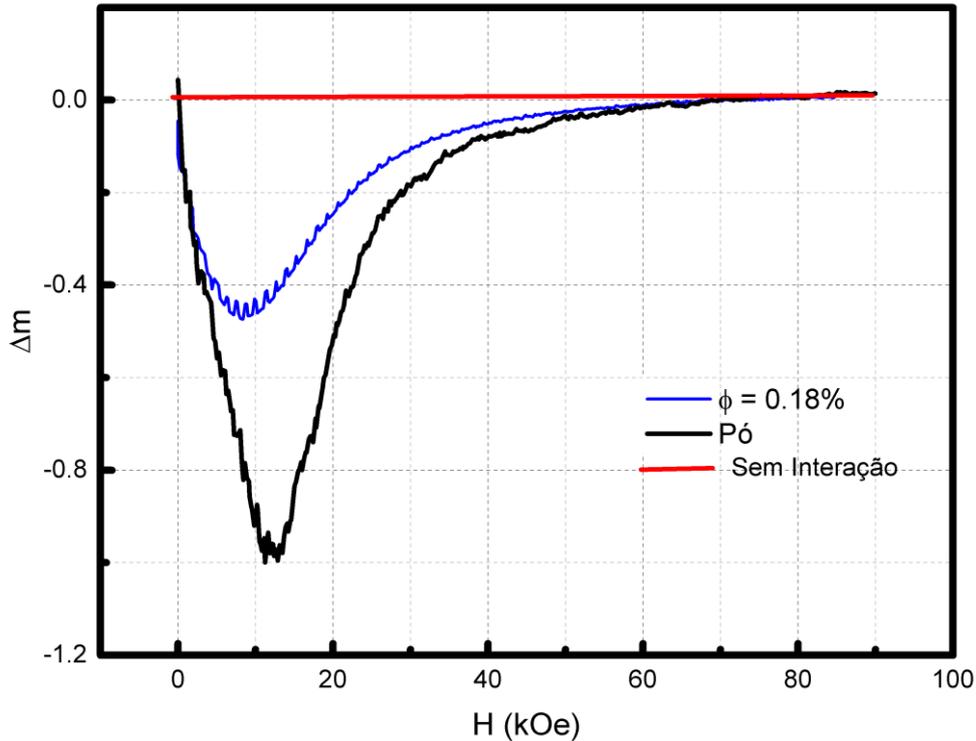


Figura 31: Funções do tipo Δm de Thamm-Hesse para as duas amostras estudadas. Todas as curvas são negativas mostrando um regime de interações predominantemente dipolares.

As curvas de Δm averiguam o comportamento global das interações para o pó e a amostra de ferrofluido diluído, ambas possuem um desvio negativo revelando que a interação dipolar é predominante. Para a amostra de ferrofluido diluído observamos que existe um regime de interação fraca em relação a amostra pó, que além das interações dipolares apresenta interações entre os *spins* de superfície. Potencializando o efeito e levando para um regime de fortes interações.

As curvas de Δm pelo método Thamm-Hesse de nossas amostras apresentam um perfil semelhante com outras amostras estudadas no GFC-UnB pelo método de Henkel Plot. Gomide *et al.* investiga ferritas mistas $MnZnFe_2O_4$ e encontram a posição do picos variando de 500 a 850 Oe com o aumento do teor de zinco, constataram que a posição do pico muda com a natureza do núcleo (GOMIDE, 2013). Vieira *et al.* ao investigar ferrita de cobalto com diâmetro similar ao investigado nesta Tese, da ordem de 3 nm, encontra a posição do pico por volta de 10 kOe, visualizado na Figura 7 (d) (VIEIRA, 2013). Para nossas amostras encontramos uma posição do pico de ~ 10 kOe em consonância com os resultados obtidos pelo método de Henkel Plot. Também observamos uma pequena variação entre as curvas Δm para o ferrofluido diluído e o

pó, isto é, devido ao efeito das interações na anisotropia das partículas. Gao *et al.* observa que a mudança na posição do pico é devido ao aumento nas interações que gera uma alteração na anisotropia (GAO et al., 2001). O rápido retorno da curva Δm para zero da amostra de ferrofluido nos mostra que a energia fornecida pelo campo ultrapassa rapidamente a energia dipolar quando comparamos com a amostra pó.

Devemos fazer algumas considerações sobre estas duas técnicas. No *Henkel plot* deve-se medir o M_R para após obter a normalização, enquanto no *Thamm-Hesse plot* não há nenhuma necessidade para a normalização. Por conveniência, utilizamos a magnetização normalizada. Um ponto crítico em ambas as técnicas é que no *Henkel* e *Thamm-Hesse plot* o experimento deve começar com um sistema de partículas exibindo o estado de magnetização inicial zero. O que normalmente é muito difícil de se obter. Muitas vezes, esse estado é fornecido em uma amostra preparada na hora. Para o caso de ferrofluidos isso não se aplica, sendo ideal para tais medições (MICHELE; HESSE; BREMERS, 2006), visto que pode ser derretido ou congelado com campo magnético externo zero (ZFC) que permite atingir um estado de magnetização completamente nula.

A abordagem de *Thamm-Hesse* serve para uma rápida avaliação para observação das interações. Não substituindo o *Henkel Plot*, mas complementado a investigação das interações em sistemas nanoparticulados.

4.2. Anisotropia magnética em regime de interações fracas e fortes

4.2.1. Curva de primeira magnetização

O comportamento da curva de primeira magnetização nos fornece parâmetros importantes para avaliar as amostras investigadas. O formato da curva indica a estabilidade do sistema de nanopartículas com a aplicação do campo magnético. A diminuição da susceptibilidade na região de baixo campo é devido ao aumento das interações intrapartículas (FIORANI et al., 2002). O formato curvado no início da curva (forma de S) é relacionado com a fixação aleatória real dos momentos magnéticos das partículas dentro da amostra quando não texturizada. A forma de S é mais marcante com a interação das partículas, podemos observar isso na Figura 32. Isto é devido à presença de interação de curto (*exchange* entre os *spins* de superfície) e longo alcance (interação dipolar). Em baixas temperaturas os *spins* de superfície estão congelados diminuindo suas flutuações, contribuindo para a resposta magnética da

partícula. Então na temperatura de 5 K a superfície irá contribuir para anisotropia da partícula. Apresentamos as curvas de primeira magnetização obtidas até o campo magnético aplicado de +90 kOe com temperatura de 5 K para as amostras de ferrofluido diluído (círculos da cor azul) e pó compacto (círculos da cor preta).

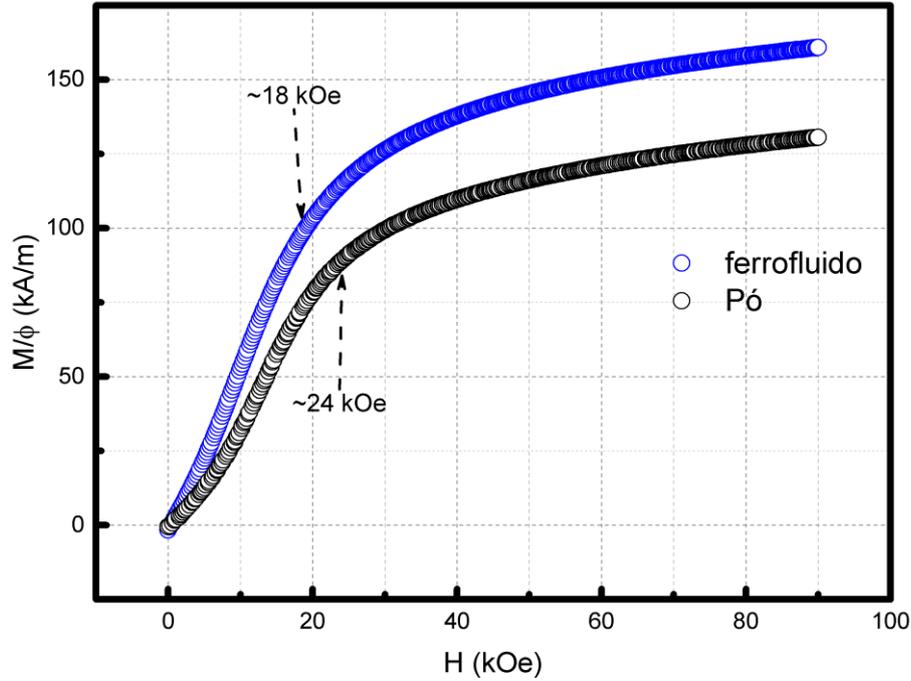


Figura 32: Curva de primeira magnetização para as amostras investigadas a 5 K.

Analisando o regime de interações do ferrofluido diluído e pó da amostra FPCo2 observamos uma mudança da forma de S na Figura 32, mais marcante para amostra pó devido as fortes interações. Da análise da curva de primeira magnetização podemos estimar o valor da anisotropia magnética das NPs quando estas estão totalmente bloqueadas e com sua contribuição superficial, uma vez que todos os *spins* de superfície estão congelados. A posição do ponto de inflexão da curva nos fornece o campo de anisotropia (H_k) da amostra (CABREIRA-GOMES et al., 2014), a figura exibe o H_k deduzido para nossas amostras. O valor de H_k para amostra ferrofluido diluído é um pouco inferior em relação ao pó. Mostrando que a anisotropia é influenciada pelas interações intrapartículas, para a ferrita de cobalto (ferrita dura) as interações não influenciam tanto a posição do ponto de inflexão da curva. Utilizamos a expressão a seguir para deduzir a energia de anisotropia para nossas amostras:

$$H_k = \frac{2K_b}{M_s}, \quad (68)$$

K_b é a constante de anisotropia quando todas as partículas estão bloqueadas e M_S magnetização de saturação. A energia de anisotropia é descrita como $E_b = K_b V$, em que V é o volume da partícula. Apresentamos os valores extraídos do campo de anisotropia na Tabela 7.

Tabela 7: Resultados extraídos da análise do campo de anisotropia das amostras.

Amostra	H_k (kOe)	M_S/ϕ (kA/m)	K_b ($\times 10^5$ J/m ³)	E_b ($\times 10^{-21}$ J)
Ferrofluido	~ 18	160.80	1.44	1.48
Pó	~ 24	130.50	1.56	1.6

Os valores aproximados do campo de anisotropia corroboram com a análise da dependência do campo de *cooling* do *exchange bias*, encontramos um campo de *cooling* máximo (H_{cool}^{MAX}) de para amostra pó de 12 kOe, satisfazendo a expressão $H_{cool}^{MAX} \sim H_k/2$ (CABREIRA-GOMES et al., 2014) que veremos na seção 4.4.1.

No estudo da estabilidade do *exchange bias*, via *minor loops* seção 4.4.1, observamos que quando H_{max} é inferior ao campo de anisotropia o sistema não atinge a saturação magnética (o ciclo não fecha na extremidade superior) como podemos observar na Figura 42. Acima de H_k os ramos ascendente e descendente dos ciclos de histereses coincidem podendo ser considerada efetivamente saturada. Esses resultados corroboram a análise do campo de anisotropia feita aqui.

4.2.2. Dependência térmica do campo coercivo

Realizamos o estudo da dependência térmica do campo coercivo (H_c) para nossas amostras. Estudos anteriores em NPs-CS de ferrita de Manganês (LEITE, 2011) e de Cobalto (GOMES, 2015) com diâmetros médio de 3 nm, mostram que a dependência térmica linear de H_c finda por volta de 25 K para amostras de ferrofluido com $\phi \sim 0.6\%$. Em vista disso medimos ciclos de histereses magnéticas com o protocolo ZFC, exibido no apêndice C.1, num intervalo de temperatura 2 K até 15 K para o pó compactado e de 5 K até 25 K para o ferrofluido diluído, na região de linearidade. A Figura 33 apresenta os ciclos medidos normalizados da amostra de ferrofluido diluído para determinadas temperaturas.

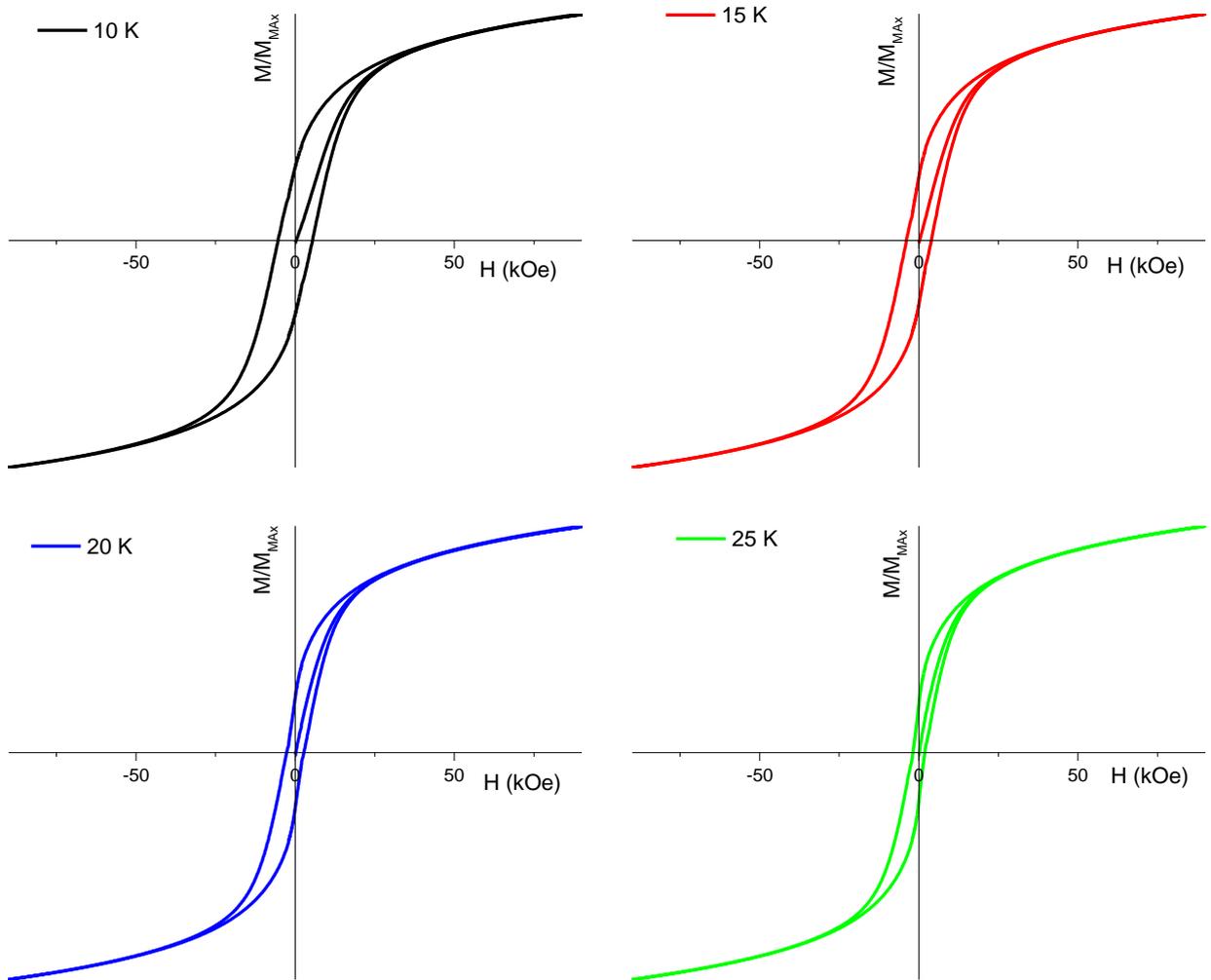


Figura 33: Ciclos de histerese magnética para amostra de ferrofluido diluído com $\phi = 0.18\%$, observamos uma contração dos ciclos com o aumento da temperatura.

A curva a 25 K apresenta uma grande diminuição do campo coercivo em relação à curva medida em 5 K (ver Figura 30 (a)). Consideramos que as NPs-CS possuem anisotropia uniaxial confirmado por M_R/M_S (Tabela 6), volume (V), distribuição randômica de eixos fáceis e um processo de inversão coerentes dos momentos magnéticos das NPs-CS. Assim a dependência térmica reescrita em função da Temperatura de Bloqueio intrínseca e expressa pela Lei de Kneller (KNELLER; LUBORSKY, 1963):

$$H_c = H_c(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_{Bi}} \right)^{1/2} \right]. \quad (69)$$

Cabe ressaltar que o regime de validade da aplicação desta equação limita-se a região de baixas temperaturas onde o sistema está totalmente bloqueado (KNOBEL et al., 2008). T_{Bi} é definido como temperatura de bloqueio intrínseca, $H_c(0)$ é o campo coercivo intrínseco da partícula quando T tende a zero e definido como campo de anisotropia.

Assim o comportamento das propriedades de histerese é dominado pela grande população de NPs-CS cujos momentos estão bloqueados ao longo do eixo de fácil magnetização. Para $T \approx E_a/25k_B$ o campo coercivo aproxima-se de zero, devido à relaxação superparamagnética dos momentos.

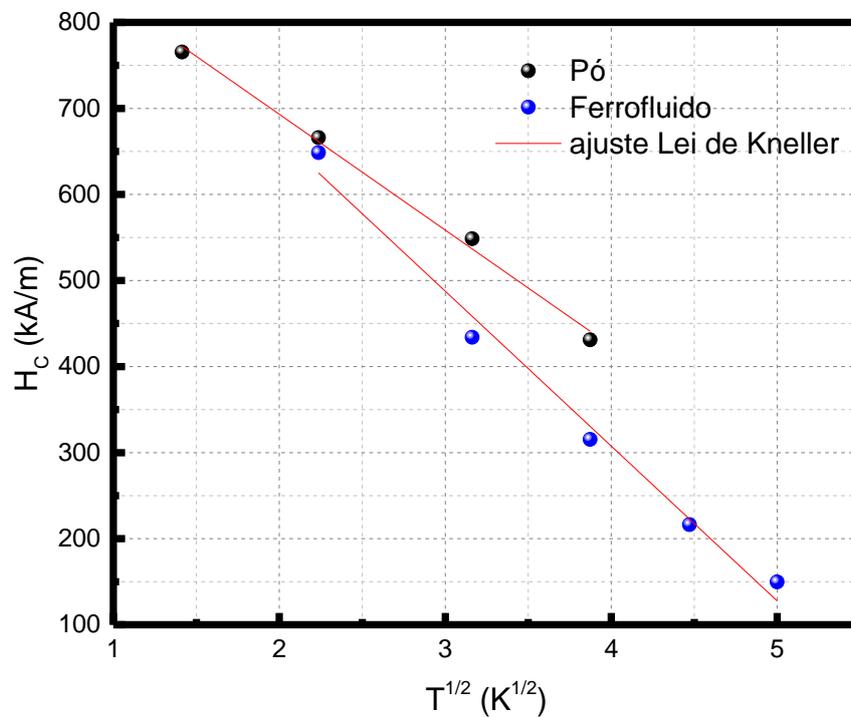


Figura 34: Dependência térmica do campo coercivo para as amostras de ferrofluido diluído e pó compacto, a linha sólida é o ajuste linear com a Lei de Kneller.

Das histereses magnéticas medidas em várias temperaturas, foram extraídos os valores de H_c para construção das curvas apresentadas na Figura 34, possibilitando determinar o valor de T_{Bi} e $H_c(0)$ a partir do ajuste da curva H_c versus T . Na região de baixa temperatura as duas amostras apresentam um comportamento linear com T , podendo ser ajustadas com a Lei de Kneller. Observa-se que o valor do campo coercivo é maior para temperaturas menores, este resultado está ligado a uma contribuição de superfície para a barreira de anisotropia. A Tabela 8 apresenta os resultados extraídos do ajuste para ambas amostras.

Tabela 8: Resultados do ajuste proposto aos dados extraídos dos ciclos de histerese. Os valores das colunas representam o campo coercivo quando $T \rightarrow 0$ K, a temperatura de bloqueio Intrínseca T_{Bi} , a Energia de anisotropia E_{ai} e o valor da constante de anisotropia cristalina K_i .

Amostra	$H_C(0)$ (kA/m)	T_{Bi} (K)	E_{ai} ($\times 10^{-20}$ J)	K_i ($\times 10^5$ J/m ³)
Ferrofluido	1027.57	32.57	1.12	10.87
Pó	962.51	51.09	1.76	17.08

Do ajuste linear das curvas apresentadas na Figura 34 obtivemos o valor da Temperatura de Bloqueio Intrínseca das partículas T_{Bi} . Assim considerando $E_{ai} = K_i V$, determinamos o valor das constantes de anisotropia a partir da dependência térmica do campo coercivo.

4.2.3. Magnetização versus temperatura em curvas ZFC-FCW

Utilizamos o protocolo de medida exposto no apêndice C.1 para medir as curvas *Zero Field Cooling* (ZFC) e *Field Cooling Warming* (FCW) com um campo aplicado de 50 Oe. Nesses experimentos, a separação entre as curvas ZFC e FCW em uma dada temperatura, juntamente com um pico na curva ZFC (normalmente definida como temperatura de bloqueio (T_B)) são a assinatura da anisotropia magnética das partículas. Este pico corresponde à transição de um estado bloqueado para estado superparamagnético. Essas medidas são amplamente utilizadas, pois fornecem informações sobre a energia anisotropia magnética de nanopartículas. Podemos distinguir três temperaturas características, a temperatura de bloqueio T_B^{MAX} no ponto máximo da curva ZFC, este pico esquematicamente corresponde à transição de um estado bloqueado para estado superparamagnético. A temperatura de irreversibilidade T_{irr} que é a temperatura onde a curva de magnetização M_{ZFC} afasta-se da curva M_{FCW} . O pico da curva $-d(M_{FCW} - M_{ZFC})/dT$ versus T que pode estimar a distribuição de temperaturas de bloqueio $f(T_B)$ (NUNES et al., 2005; KNOBEL et al., 2008). A Temperatura de Bloqueio Média $\langle T_B \rangle$ corresponde à mudança mais rápida na separação de ZFC a partir da curva FCW, que, por sua vez, está relacionado com o número máximo de nanopartículas que desbloqueiam no momento em que a temperatura aumenta e é uma assinatura da anisotropia magnética das partícula (DENARDIN et al., 2002; CHANDRA et al., 2012). A Figura 35 apresenta os resultados das medidas usando o protocolo ZFC-FCW ambas as curvas foram normalizadas pelo valor das curvas FCW a 5 K.

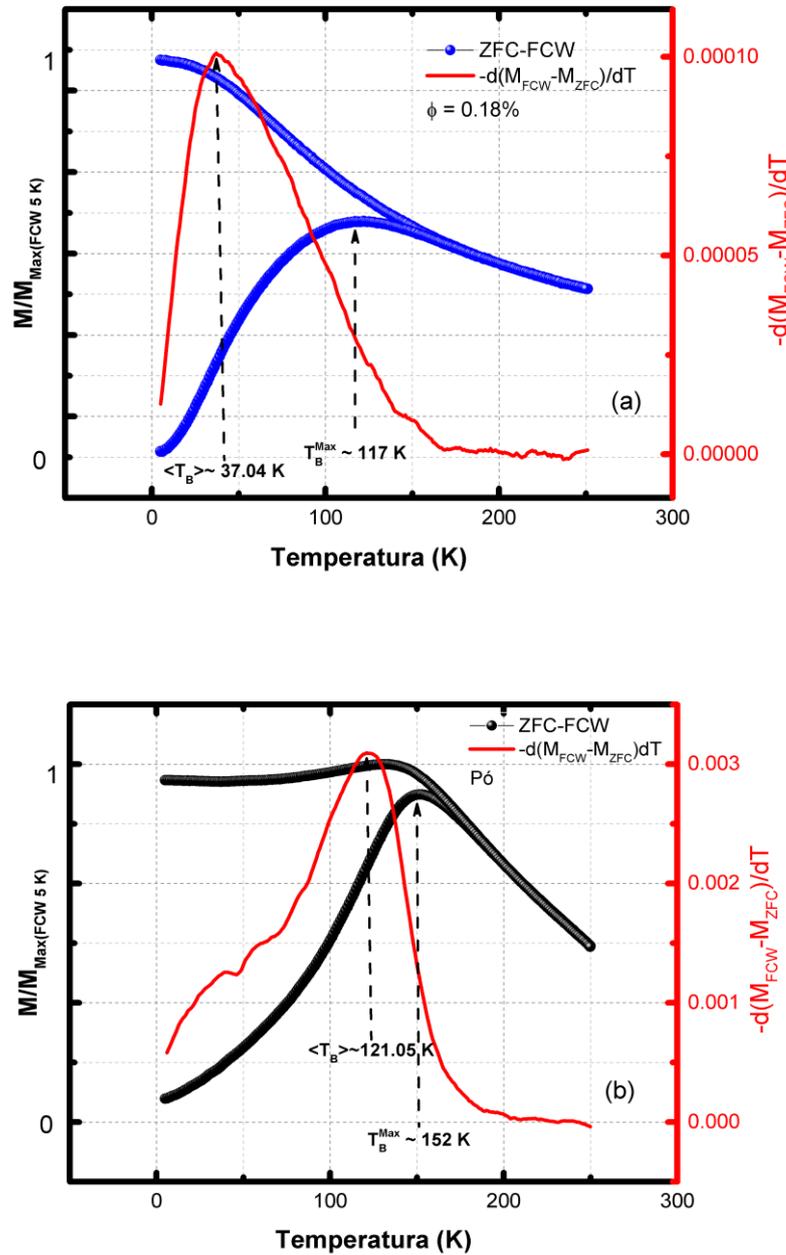


Figura 35: Resultados dos experimentos usando o protocolo ZFC-FCW para as amostras (a) ferrofluido diluído congelado e (b) pó investigadas, a curva sólida vermelha é a $-d(M_{\text{FCW}} - M_{\text{ZFC}})/dT$ versus T .

No caso das nanopartículas com distribuição de tamanhos, existe sempre um efeito precursor associado com a desobstrução das partículas menores em temperaturas inferiores a Temperatura de Bloqueio da partícula T_B^{MAX} . Além disso, a presença de interações interpartículas e a formação de aglomerados deslocam T_B^{MAX} a uma temperatura mais elevada, o que é observado em amostras concentradas/pó. A Tabela 9 apresenta os resultados extraídos da análise das curvas ZFC-FCW das amostras. Ambas amostras exibem uma diferença entre as duas análises.

Tabela 9: Os resultados extraídos da análise da curva ZFC-FCW, via T_B^{MAX}

Amostra	ϕ (%)	T_B^{MAX} (K)	T_{irr} (K)	E_a ($\times 10^{-20}$ J)	K ($\times 10^5$ J/m ³)
Ferrofluido	0.18	117	139.96	4.04	39.22
Pó	100	152	197	5.24	50.87

Note-se que as curvas ZFC-FCW bifurcam a uma temperatura (T_{irr}) muito próxima da posição do pico para ambas as amostras, este comportamento é devido a uma distribuição estreita de temperaturas de bloqueio, e, imediatamente, de tamanhos das nanopartículas (CHANDRA et al., 2012). Observamos que existe uma diferença no comportamento entre as medidas M_{ZFC} e M_{FCW} , na curva M_{FCW} é observado um acréscimo da magnetização na região de baixas temperaturas para amostra de ferrofluido diluído, enquanto para a amostra de pó existe um platô de magnetização que é um comportamento típico de estruturas SSG, devido ao comportamento coletivo dos núcleos, uma vez que nessa temperatura os *spins* da superfície estão flutuando, mostrando que as interações dipolares interpartículas desempenham papel importante no comportamento magnético global das amostras (FIORANI; PEDDIS, 2014).

Para amostra de ferrofluido diluído visualizado na Figura 35 (a) a interação dipolar interpartículas é fraca, o que proporciona um acréscimo do direcionamento dos momentos magnéticos das NPs-CS com a ação do campo magnético externo aplicado, enquanto a temperatura diminui. Esse comportamento na curva de magnetização M_{FCW} é relacionado com o número máximo de nanopartículas que desbloqueiam quando a temperatura aumenta (CHANDRA et al., 2012). Para a amostra em pó, Figura 35 (b), as nanopartículas maiores bloqueadas magneticamente criam um campo dipolar magnético efetivo, que auxilia na indução de outras partículas e disfarçando os efeitos das NPs-CS menores, surgindo o platô de magnetização na curva M_{FCW} .

Foi obtido $\langle T_B \rangle$ pelo máximo da $-d(M_{FCW} - M_{ZFC})/dT$ versus T para ambas as amostras e apresentadas na Figura 35 pela linha sólida de cor vermelha que possibilitou deduzir os valores da energia de anisotropia e constante de anisotropia reunidos na Tabela 10

Tabela 10: Resultados extraídos da análise do pico $-d(M_{FCW} - M_{ZFC})/dT$ versus T das curvas ZFC-FCW.

Amostra	$\langle T_B \rangle$ (K)	E_{ai} ($\times 10^{-20}$ J)	K_{ef} ($\times 10^5$ J/m ³)
Ferrofluido	37.04	1.27	12.32
Pó	121.05	4.17	39.99

No que diz respeito a análise da temperatura de bloqueio existe uma discrepância dos valores aqui encontrados, já relatadas anteriormente para a conjunto aleatório da nanopartículas sem interação (GITTLEMAN; ABELES; BOZOWSKI, 1974; MØRUP et al., 1995; ZYSLER et al., 2005; PEDDIS et al., 2008).

$$T_B^{MAX} = \beta \langle T_B \rangle. \quad (70)$$

Estudo com ferritas de cobalto via Espectroscopia Mössbauer e de magnetização possuem significativamente diferentes escalas de tempo de medida e por isso as temperaturas bloqueio estimadas pelas duas técnicas são consideravelmente diferentes (PEDDIS et al., 2008). Nele, por exemplo, verifica-se que a proporção entre as duas temperaturas T_B^{MOSS}/T_B^m (T_B^{MOSS} temperatura de bloqueio deduzida por Espectroscopia Mössbauer e T_B^m temperatura de bloqueio via curva termoremanente TRM) deve estar entre 3 – 7. Considerando o valor de T_B^{MAX} em experimentos de magnetização ZFC e T_B^m a proporção entre as duas temperaturas varia de 1.5 – 2.5. A proporção entre T_B^{MOSS}/T_B^{MAX} varia de 2 – 7 (MØRUP et al., 1995; CANNAS et al., 2006).

Encontramos uma discrepância de valores para a temperatura de bloqueio pelos três métodos. Para amostra de ferrofluido encontramos valores de $\langle T_B \rangle$ de 37 K, da dependência do campo coercivo com a temperatura de bloqueio T_{Bi} de 32.5 K e comparamos ambas com a T_B^{MAX} de 117 K (via ZFC). Substituímos estes valores na equação 70 entramos um β de 3.16 quando comparamos as duas análises relacionadas com a curva ZFC-FC, $T_B^{MAX}/\langle T_B \rangle$. No momento em que comparamos as análises do Hc versus T com o máximo da curva ZFC calculamos um valor de β de 3.6, T_B^{MAX}/T_{Bi} . Encontramos valores razoáveis entre as análises feitas quando comparando com os valores encontrados em outras técnicas. Para amostra pó encontramos um T_B^{MAX} de 152 K, um $\langle T_B \rangle$ de 121 K e T_{Bi} de 51 K, pela proporção entre $T_B^{MAX}/\langle T_B \rangle$ achamos um β de 1.25 e para T_B^{MAX}/T_{Bi} calculamos um valor de 2.98 valores muito diferentes.

Não é fácil de distinguir entre o superparamagnetismo e o estado de *spin-glass* em sistemas com interações. Mørup, S. et al. (MØRUP et al., 1995) mostram que existe uma diminuição nas relações T_B^{MOSS}/T_B^m e T_B^{MOSS}/T_B^{MAX} com o aumento das interações. Observam isso pela a temperatura de bloqueio deduzida via espectroscopia *Mössbauer* e por medição da magnetização ao encontrar valores quase idênticos, uma transição de estado superparamagnético a um estado semelhante ao estado *spin-glass-like* é fortemente sugerido. Os valores de β encontrados para amostra pó nos indica que pode existir um estado de *spins glass* em temperatura abaixo de transição vítrea (T_g) que merece uma investigação mais detalhada para confirmar esse efeito.

Considerações sobre anisotropia magnética investigada

Investigamos a energia de anisotropia dessas nanopartículas por medidas de magnetometria em baixas temperaturas em dois regimes de interação. Quatro análises distintas foram feitas anteriormente e reunimos todos os valores da energia de anisotropia, constante de anisotropia efetiva e temperatura de bloqueio deduzidas na Tabela 11.

Do campo de anisotropia (H_k), extraído da curva de primeira magnetização, podemos estimar o valor da anisotropia das nanopartículas em regimes de interação diferentes. Os valores a 5 K nos indica que a anisotropia nos dois regimes possui um aumento diminuto em relação as interações, isso é atribuído a dureza magnética da ferrita de cobalto em temperaturas extremamente baixas, nesta temperatura todos os *spins* de superfície contribuem para anisotropia, uma vez que estão todos congelados.

Tabela 11: Análise da anisotropia magnética deduzida via: campo de anisotropia 5 K (H_k), dependência térmica do campo coercivo (H_C vs T), pico da derivada da diferença das curvas FCW-ZFC ($-d(M_{FCW} - M_{ZFC})/dT$ vs T) e máximo da curva ZFC (T_B^{MAX}).

Amostra	E_b $\times 10^{-20} \text{J}$	K_b $\times 10^5 \text{J/m}^3$	T_{Bi} K	E_{ai} $\times 10^{-20} \text{J}$	K_i $\times 10^5 \text{J/m}^3$	$\langle T_B \rangle$ K	E_a $\times 10^{-20} \text{J}$	K_{ef} $\times 10^5 \text{J/m}^3$	T_B^{MAX} K	E_d $\times 10^{-20} \text{J}$	K_d $\times 10^5 \text{J/m}^3$
	H_k		H_C vs T			$-d(M_{FCW} - M_{ZFC})/dT$ vs T			ZFC		
Ferrofluido	0.148	1.44	32.57	1.12	10.87	37.04	1.27	12.32	117	4.04	39.22
Pó	0.16	1.56	51.09	1.76	17.08	121.05	4.17	39.99	152	5.24	50.87

Observando a dependência térmica do campo coercivo na amostra de ferrofluido diluído e pó encontramos valores uma ordem de grandeza maior em relação a H_k , de fato esse comportamento é devido ao aumento da energia térmica do sistema que leva ao descongelamento dos *spins* de superfície e desbloqueio das nanopartículas menores. Comparando esses valores da dependência térmica de H_C com os encontrados a partir do pico da derivada $-d(M_{FCW} - M_{ZFC})/dT$ versus T , constatamos que as duas análises distintas encontram valores semelhantes da temperatura de bloqueio T_B para amostra de ferrofluido diluído. Essas análises reforçam os resultados observados da dependência do *exchange bias* com a temperatura, que por volta de 30 K os valores encontrados são irrisórios.

Para o pó da amostra FPCo2 encontramos temperaturas de bloqueio bem distintas, isto se deve a influência do campo aplicado nas interações, com campo aplicados maiores consegue-se desbloquear mais partículas em temperaturas menores, como observamos na Tabela 11. Na dependência do campo coercivo é aplicado campos relativamente grandes para obter o ciclo de

histerese, aqui usamos campos de ± 90 kOe, é de se supor que conseguimos vencer as interações com esse campo aplicado. Na análise do pico da derivada $-d(M_{FCW} - M_{ZFC})/dT$ versus T , um campo relativamente pequeno aplicado na curva FCW, 50 Oe, auxilia a energia térmica a desbloquear as nanopartículas. Como efeito disso, uma temperatura um pouco menor que a obtida pela curva ZFC é encontrado. Apoiando essa afirmação os resultados da curva ZFC nos manifesta valores altos, na presença de um pequeno campo de prova aplicado, uma vez que existe o aumento da energia do sistema via temperatura. Assim as nanopartículas irão começar a desbloquear tardiamente e entram em estado superparamagnético em temperaturas elevadas.

4.3. Desordem magnética em sistemas de NPs-CS com interações fracas e fortes.

4.3.1. Dependência térmica da magnetização em alto campo

Utilizamos o protocolo de medida exposto no apêndice C.1 para investigar a influência da camada superficial SGL nas propriedades magnéticas das nanopartículas aqui estudadas. Escolhemos a amostra de ferrofluido diluído para este estudo, uma vez que estamos interessados em observar a contribuição da superfície num regime com interações mínimas. As interações intrapartículas mascaram o efeito da superfície, devido as interações dipolares entre partículas e de *exchange* entre os *spins* de superfície. Fornecendo informações imprecisas sobre a contribuição de superfície. Duas contribuições distintas são notadas na dependência térmica da magnetização para nanopartículas. Em altas temperaturas a magnetização obedece a Lei de *Bloch* uma vez que os *spins* de superfície estão flutuando, a curva da cor preta na Figura 36 mostra este comportamento. Uma segunda região em baixa temperatura em que os *spins* de superfície começam a congelar, influenciando nas propriedades magnéticas, visualizado na Figura 36 no instante em que se inicia a diferença entre a curva de cor preta e a dos dados experimentais em círculos azuis, provocando um acréscimo na magnetização. As duas contribuições são descritas pela equação que considera a soma das contribuições (AQUINO et al., 2005) expresso pela equação 38. O primeiro termo é a lei de *Bloch*, com um expoente à ser determinado. Descreve o comportamento até o congelamento dos *spins* da camada SGL (casca) na temperatura de *freezing*.

O segundo termo $\Delta M_s(T)$ da equação (38) representa a contribuição magnética da superfície na magnetização total e é estritamente dependente a baixa temperatura, em

consequência do progressivo congelamento dos *spins* da camada desordenada em uma estrutura do tipo SGL. Apresentamos a curva de magnetização em alto campo em função da temperatura para amostra de ferrofluido diluído, após a devida subtração da resposta diamagnética do líquido carreador na Figura 36.

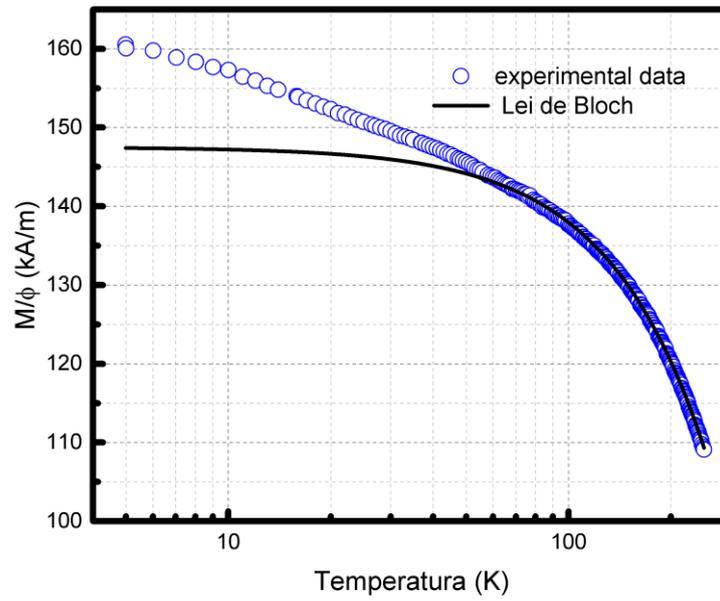


Figura 36: Magnetização da amostra de ferrofluido diluído congelado com variação de 5 K até 250 K com campo aplicado de 90 kOe.

O campo escolhido para os experimentos foi de 90 kOe, máximo fornecido pelo equipamento e o mesmo aplicado em outro trabalho com amostra e tamanho parecidos para comparação dos resultados. Determinamos o valor de α e B da lei de *Bloch* pelo ajuste da curva com a expressão 29, a linha sólida da cor preta é o ajuste pela lei de *Bloch* para a amostra de ferrofluido diluído e α e B encontrados foram de 1.4 e de 1.053×10^{-4} , respectivamente. Os parâmetros utilizados para tais ajustes são mostrados na Tabela 12. Podemos compara nossos resultados com os obtidos por Cabreira-Gomes *et al.* que investiga amostra com diâmetro ligeiramente maior de ferrita de cobalto, 3.15 nm, onde encontram um α de 1.6 parecido com o nosso valor e um B de 4.8×10^{-5} , aproximadamente metade do valor que encontramos. Aquino *et al.* encontra um valor de $\alpha=1.45$ para nanopartículas de 9 nm de $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ e $\alpha = 1.40$ para nanopartículas de 10.4 nm de $\text{CuFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$, obtidas pelo mesmo método utilizado nesta tese (AQUINO *et al.*, 2005), esses resultados mostram que a anisotropia do núcleo influencia no valor do α .

Tabela 12: A tabela apresenta os valores encontrados nos ajustes, usando as equações (29) e (71). As colunas da tabela representam respectivamente: a fração volumétrica (ϕ), a magnetização de saturação (M_s), o expoente crítico (α), a constante de Bloch (B), a temperatura de congelamento (T_f) e a constante de proporcionalidade (A).
* Resultados extraídos de (CABREIRA-GOMES et al., 2014).

Amostra	ϕ (%)	$M_s(0)$	α	B	T_f	A
		(kA/m)		($\times 10^{-5}$)	(K)	
		Equação 29			Equação 71	
FPCo2	0.18	147.6	1.40 ± 0.0017	10.53	20.0 ± 0.16	1.23 ± 0.01
Co3*	0.6	145	1.6 ± 0.03	4.8	21.0 ± 0.29	1.24 ± 0.01

Contudo há ainda a contribuição da magnetização por parte da camada superficial que é quantificada pela relação:

$$\frac{\Delta M_s(T)}{M_s(0)} = A \exp\left(-\frac{T}{T_f}\right), \quad (71)$$

onde A é uma constante de proporcionalidade e T_f é a chamada temperatura de *freezing* (congelamento). A Figura 37 mostra a separação da contribuição superficial em baixas temperaturas ($T < 80$ K), onde a linha sólida representa o melhor ajuste aos dados pela equação 71, os resultados extraídos do ajuste estão organizados na Tabela 12. Comparando a valores encontrados em outras pesquisas do GFC que encontraram $T_f = 20 \pm 0.5$ K para ferritas *core-shell* de Mn e para Cu (AQUINO et al., 2005), de 18 ± 0.5 K, para amostras de ferritas de níquel (SOUSA et al., 2009), e um T_f de 21 ± 0.3 K para ferrita de cobalto (GOMES, 2015).

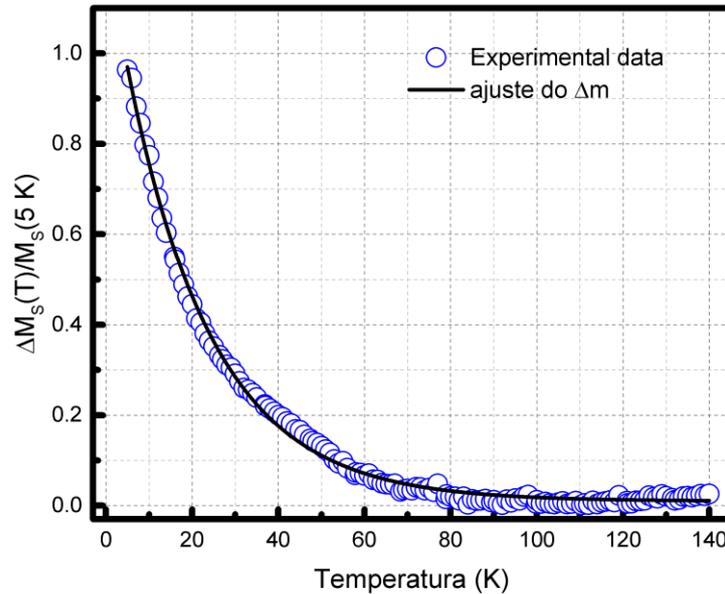


Figura 37: Variação da magnetização oriunda da camada de *spins* desordenados. A linha sólida representa o ajuste aplicado pela equação 71.

Reunimos na Tabela 12 os resultados obtidos para amostra Co₃ de ferrita de cobalto com diâmetro de 3.15 nm investigada por Cabreira-Gomes *et al.* da dependência térmica da magnetização a alto campo (GOMES, 2015), a fim de fazermos uma comparação com os nossos resultados. Esta amostra foi sintetizada via coprecipitação hidrotérmica pelo professor Francisco Augusto Tourinho em 2002, o experimento feito por Cabreira-Gomes *et al.* da dependência térmica ocorreu em meados de 2013. Seguindo o mesmo protocolo de síntese, Priscilla Coppola obtém partículas com diâmetros ligeiramente menores de 2.7 nm no ano de 2015, nossos estudos foram feitos pouco tempo depois e são apresentados nessa seção. Os valores encontrados para amostra FPCo₂ estão em bom acordo com os encontrados para amostra Co₃ de ferrofluido diluído, mostrando a reprodutibilidade dos parâmetros e a estabilidade das amostras sintetizadas no Grupo de Fluidos Complexos.

Em resumo, esse incremento de magnetização em baixa temperatura é similar ao comportamento de um material paramagnético, onde o decréscimo da temperatura aumenta a magnetização devido ao aprimoramento do direcionamento dos *spins*. À frente mostraremos que esse incremento de magnetização surgido do processo de *field cooling* causa um efeito largamente conhecido na comunidade como *exchange bias*.

4.3.2. Magnetização DC em baixo campo: memória e envelhecimento

Resolvemos investigar a fase *spin-glass-like* que surge da quebra das ligações, defeitos e/ou vacâncias na rede cristalina, que acabam propagando uma desordem estrutural na superfície das NPs-CS aqui estudadas em regime diluído. No pó de nanopartículas a forte interação interpartículas induz uma estrutura de *Superspin Glass* (SSG), esta torna-se significativa, de modo que não pode ser desprezada, em comparação com a energia de anisotropia de cada partícula magnética (HIROI; KOMATSU; SATO, 2011). O efeito de memória magnética manifesta-se em sistemas com tais características e interpretado como uma inscrição magnética do sistema e está associado ao estado SG em baixas temperaturas (ZHENG *et al.*, 2005). Em baixas temperaturas, a magnetização é rigorosamente idêntica, se o resfriamento é pausado e campo desligado o sistema vai entrar em equilíbrio. Com o religamento de ambos a magnetização do sistema tende a voltar ao estado de magnetização de referência. Em outras palavras o sistema memorizou informação, recuperando sua história térmica quando a temperatura é devolvida e campo ligado. Foram realizadas medidas de Efeito de Memória (EM) no protocolo de envelhecimento FC com magnetização DC, primeiramente

reportadas por Sun *et al.* (SUN et al., 2003), discutido anteriormente na seção de protocolos no apêndice C.1. Os experimentos realizados para amostra de ferrofluido diluído e pó são apresentados na Figura 38 e 39, respectivamente.

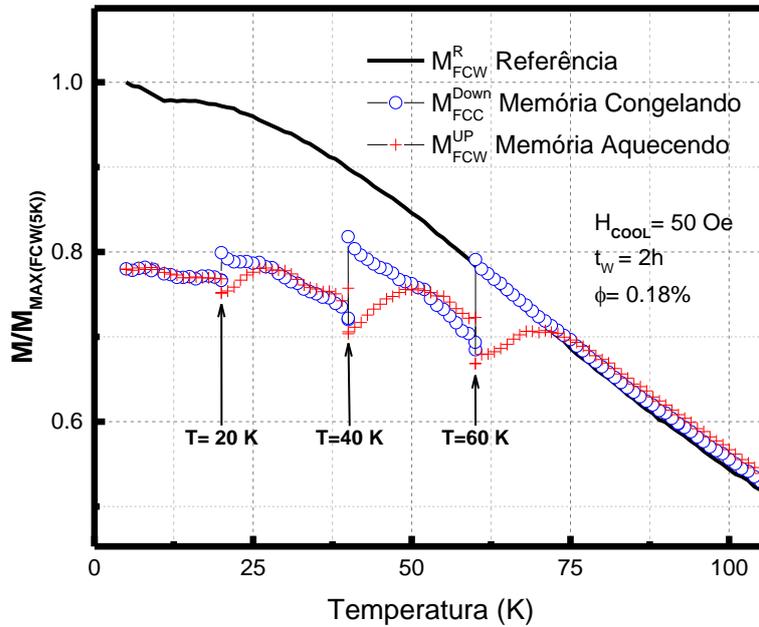


Figura 38: Efeito de memória para amostra de ferrofluido diluído congelado com paradas em 60, 40 e 20 K com tempo de paradas de 2 horas.

Nas curvas M_{FCC}^{Down} de ambas amostras, uma queda na magnetização é observada até atingir o equilíbrio da magnetização em todos os *steplike* (degraus), no entanto, verifica-se que a quantidade de queda depende do estado magnético das nanopartículas. Na amostra de ferrofluido diluído os efeitos da dependência térmica da magnetização com fenômenos de envelhecimento são estudados para a fase *spin-glass-like*, a Figura 38 mostra que os degraus são menores uma vez que depende somente da fase *SGL*, depois do tempo de espera (t_w), no tempo em que o campo e resfriamento é ligado a quantidade de recuperação da magnetização $M(T)$ depende de quão rápido as nanopartículas se realinham com o campo aplicado.

Com os efeitos de interações dipolares mínimas para amostra de ferrofluido diluído, o processo de realinhamento das NPs-CS com o campo é acelerado. Assim, a temperaturas abaixo de T_B^{MAX} e acima de $\langle T_B \rangle$ a queda da magnetização é considerável, nos degraus em 60 K e 40 K uma observação interessante na Figura 38 é vista. A curva M_{FCC}^{Down} após retomar o arrefecimento se comporta quase paralelamente a curva de referência M_{FCW}^R sem as paradas intermitentes. Na região abaixo da temperatura de congelamento dos *spins* da casca $\langle T_B \rangle$, nota-se que a 20 K o

degrau é relativamente menor e rapidamente a magnetização entra em equilíbrio. Além disso, há uma recuperação insignificante da curva M_{FCC}^{Down} abaixo de 20 K. Na curva M_{FCW}^{Up} a baixo de 30 K a dinâmica do sistema é extremamente lenta e observamos a tentativa ínfima de recuperar a magnetização. À temperatura um pouco maior que a do degrau a magnetização não é a mesma, entretanto tende a subir até atingir M_{FCC}^{Down} e voltando pelo mesmo caminho, memorizando a magnetização. O comportamento da amostra de ferrofluido diluído é similar com as nanopartículas de permalloy ($Ni_{81}Fe_{19}$) estudada por Sun *et al.* e está mais próxima de um estado superparamagnético devido à baixa fração volumétrica de partículas que leva ao regime de fracas interações. Ao observar a curva de referência M_{FCW}^R abaixo de 10 K, podemos observar um aumento abrupto da magnetização que é devido a contribuição superficial na magnetização, mesmo em baixo campo aplicado.

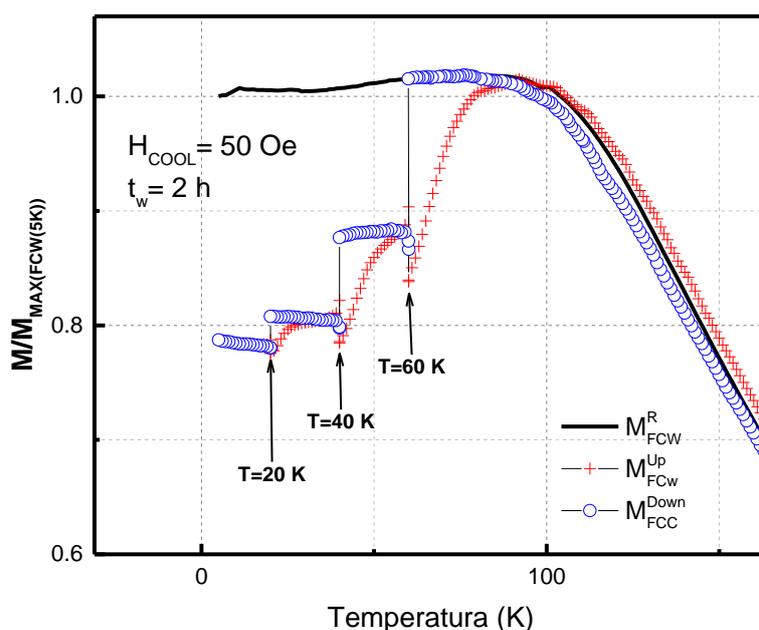


Figura 39: Efeito de memória para amostra pó de nanopartículas *core-shell* de ferrita de cobalto.

Os resultados para amostra pó são apresentados na Figura 39 seguindo o mesmo protocolo de medida. Nas paradas intermitentes do processo de FC enquanto o campo é desligado o valor da magnetização diminui relaxando para o estado de equilíbrio. O efeito de memória é mais pronunciado nesta amostra uma vez que as interações dificultam o realinhamento dos *superspins*. Na curva M_{FCC}^{Down} nos degraus em 60 K e 40 K após atingir o equilíbrio da magnetização posteriormente às paradas t_w , existe um pequeno aumento na

magnetização e após apresenta um comportamento quase paralelo em 20 K, em consequência do congelamento dos *spins* da casca e a dinâmica do sistema fica extremamente lenta.

No reaquecimento subsequente, o valor da magnetização no processo de arrefecimento anterior é recuperado, para cada paragem, a uma temperatura um pouco acima do que a parada. Nossos experimentos de efeito de memória estão análogos ao reportado por Sasaki *et al.* para pó de nanopartículas Fe₃N (SASAKI *et al.*, 2005) e aos observados por Chandra *et al.* em nanopartículas *core-shell* de Fe/ γ -Fe₂O₃ (CHANDRA *et al.*, 2012). Malik *et al.* obtém resultados parecidos para nanocompositos de NiFe₂O₄/Polianilina (MALIK *et al.*, 2014). Recentemente Gandhi *et al.* relata o mesmo tipo de comportamento para a magnetita (Fe₃O₄) (GANDHI *et al.*, 2015). Ambos sugerem que amostra na forma de pó apresenta o estado de *superspins glass* (SSG). Cadour *et al.* coloca em suspensão nanopartículas de ZnFe₂O₄ e o efeito de memória desaparece sugerindo que as interações entre intrapartículas cria um estado de *superspins glass* (CADOR *et al.*, 2004). Simulações feitas por Vasilakaki *et al.* para um conjunto de nanopartículas com estrutura *core-shell* FM/AFM apresentam o efeito de memória e se intensifica com a concentração. Seus resultados são comparados com curvas experimentais de nanopartículas Co incorporadas em uma matriz Mn, neste sistema o acoplamento de troca da interface e as interações dipolares interpartículas contribuem para o comportamento dinâmico observado. Em particular, a interação de *exchange* da interface fornece uma fonte de aditivo para a frustração do sistema resultando num aumento do efeito de memória, confirmando o comportamento vítreo dos sistemas de nanopartículas investigados. (VASILAKAKI *et al.*, 2013).

Atribuímos a casca com estrutura SGL, abaixo de T_g , existente nas NPs-CS de ferritas CoFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃ como a origem intrínseca do efeito de memória na amostra de ferrofluido diluído e potencializado pelas interações interpartículas dipolares e de *exchange* na amostra de pó resultando em uma estrutura de vidro de *superspins*. Num relance, o efeito memória é qualitativamente o mesmo em ambas as amostras indicando uma origem semelhante do efeito, o estado de *spin glass*.

O *exchange bias* aumenta acentuadamente abaixo de 30 K devido ao aumento nas interações entre o *core-shell* (CHANDRA *et al.*, 2012; CABREIRA-GOMES *et al.*, 2014), enquanto o Efeito de Memória começa a desaparecer abaixo de 30 K (NADEEM; KRENN; SZABÓ, 2015). A profundidade dos degraus no efeito de memória diminui com a queda de temperatura e quase desaparece a 20 K. No nosso caso, o colapso do degrau no efeito de

memória ocorre na mesma região de temperatura na qual o *exchange bias* começa a se desenvolver. Os dois efeitos concorrentes coincidem perto de uma temperatura entre 20 - 30 K.

4.4. *Exchange bias* e efeito de treinamento induzido pelo *shell*

4.4.1. *Exchange Bias*

Origem do exchange bias e sua dependência com o campo de cooling

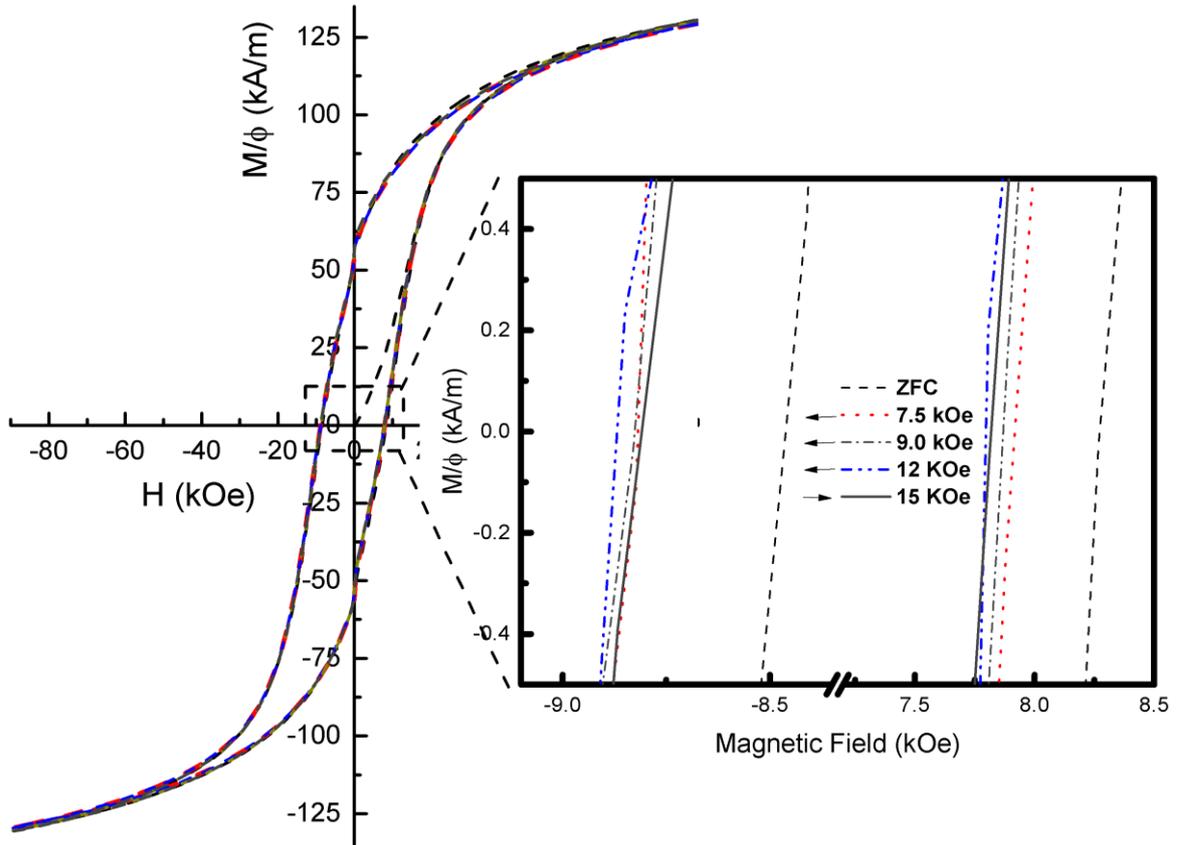
Para o início da nossa investigação do *exchange bias*, estamos interessados em procurar a máxima resposta do *exchange bias*, para isso precisamos medir alguns ciclos de histerese magnética variando o campo de *cooling*. Resultados recentes de F.G Silva *et al.* para NPs-CS de ferrita mole de $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (SILVA *et al.*, 2013; SILVA, 2014) e Cabreira-Gomes *et al.* para ferrita dura de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (CABREIRA-GOMES *et al.*, 2014; GOMES, 2015). Observam em nanopartículas com estrutura do tipo *core-shell* uma forte influência do campo de *cooling* (H_{cool}) sobre o *exchange bias*. Para nossas amostras de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é esperado o mesmo comportamento. De acordo com o valor do H_{cool} aplicado os momentos magnéticos do núcleo das NPs-CS se alinham na direção do campo aplicado (depende do valor do campo aplicador) e com a redução da temperatura, acima T_f (temperatura de congelamento da superfície SGL), os *spins* do núcleo (fase ordenada) tendem a alinhar cada vez mais na direção do campo influenciando na magnetização. À medida que se diminui a temperatura através do T_f , uma configuração dos *spins* da casca (fase SGL) será selecionada através da interação complexa de *exchange* com o componente ordenada e partícula-partícula pelas interações dipolares. Assim, dependendo da intensidade de H_{cool} , a degenerescência do estado SGL pode ser reduzido. Na verdade, campos magnéticos fortes o suficiente pode destruir o estado SGL totalmente alinhando os *spins* na direção de H_{cool} (DEL BIANCO *et al.*, 2004; NIEBIESKIKWIAT; SALAMON, 2005). O valor do deslocamento é convencionalmente considerado como uma estimativa do campo do *exchange bias* (H_{EX}) e determinado como:

$$H_{EX} = \frac{1}{2}(H_C^+ - H_C^-) \quad (72)$$

H_C^+ e H_C^- são os pontos onde o ciclo intercepta o eixo do campo magnético quando magnetização é zero. O deslocamento vertical δM é definido a partir das magnetizações remanentes positivas e negativas (VASILAKAKI; TROHIDOU, 2009)

$$\delta M = (M_R^+ + M_R^-) \quad (73)$$

M_R^+ e M_R^- do ciclo de histerese (os pontos H_C^+ , H_C^- , M_R^+ e M_R^- no ciclo de histerese podem ser visualizados na Figura 30). Apresentamos os resultados da dependência com campo de *cooling* para amostra pó na Figura 40.



(a) Ciclos de histerese magnética

(b) centro dos ciclos de histerese

Figura 40: ciclos de histerese magnética com protocolo FC e ZFC a 5 K com variação do campo de *cooling* para amostra pó, as setas mostram a direção do deslocamento do ciclo a seta indica o sentido do deslocamento do *exchange bias*.

Os resultados de Cabreira-Gomes *et. al* para ferrita de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ com diâmetro de ~ 3.15 nm encontram um valor $H_{COOL}^{MAX} \sim 7.5$ kOe (CABREIRA-GOMES et al., 2014). Com diâmetro menor e campo de anisotropia maior encontrados para nossas amostras, esperamos achar um campo de *cooling* máximo $H_{COOL}^{MAX} \sim H_k/2$, anteriormente deduzimos o $H_k \sim 24$ kOe. A partir do H_{COOL}^{MAX} encontrado por Cabreira-Gomes *et al*. aumentamos o campo H_{cool} até encontrar a máxima resposta do campo de *exchange bias* para nossas amostras. O H_{EX} é definido utilizando a equação 72.

Note-se que a magnetização de saturação não muda para o pó de ~ 130 kA/m exposto na Figura 41 (a) e para o ferrofluido diluído de ~ 160 kA/m, indicando que M_S é independente de H_{cool} .

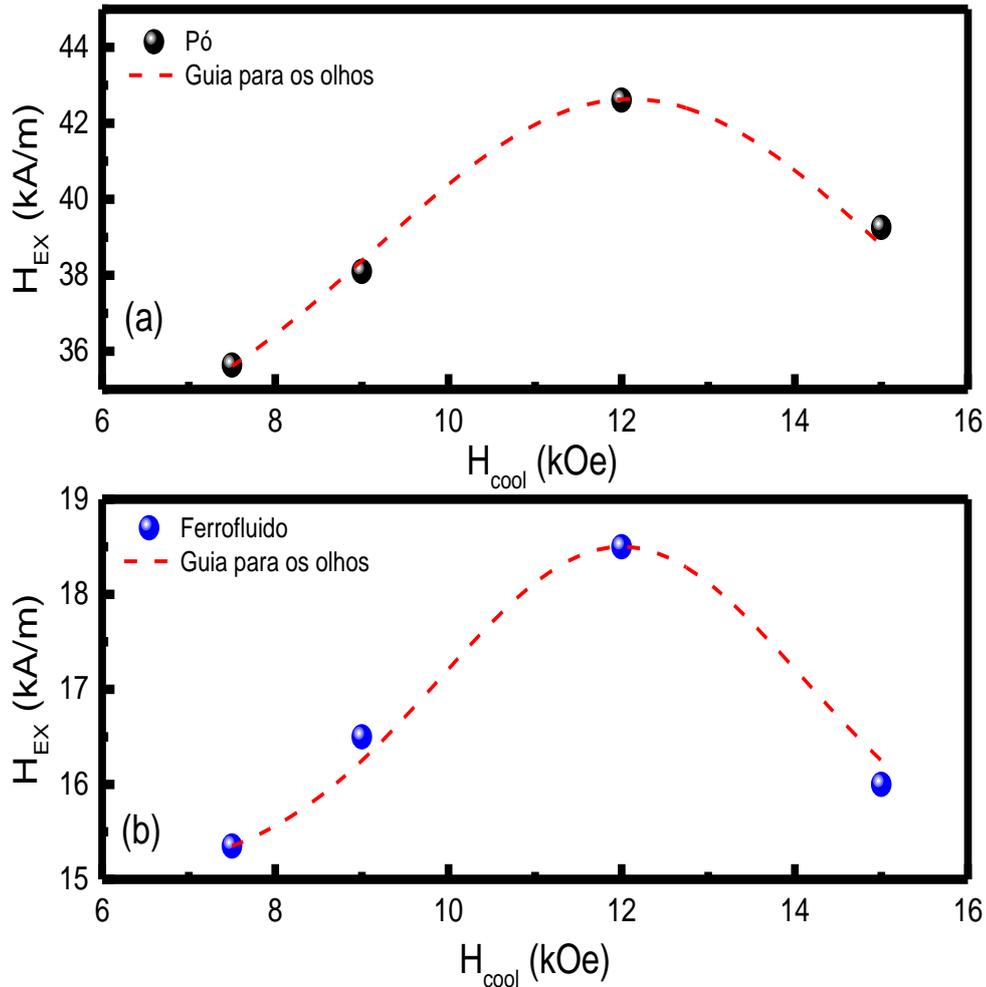


Figura 41: Dependência do campo de *cooling* de H_{EX} para as amostras de (a) pó e (b) ferrofluido diluído.

Observamos uma intensa dependência do *exchange bias* medido a $T = 5$ K com o H_{cool} para 7.5, 9.0, 12 e 15 kOe e encontramos um H_{cool}^{MAX} aproximado de 12 kOe e H_{EX} de 42.3 kA/m para amostra pó e H_{EX} de 18.5 kA/m para amostra de ferrofluido diluído apresentado na Figura 41, valores superiores aos encontrados por Cabreira-Gomes *et al.*. Atribuímos a potencialização do *exchange bias* com a redução do tamanho das nanopartículas uma vez que se aumenta a contribuição da superfície em relação ao volume da partícula.

Tais resultados são explicados em termos do acoplamento de troca entre o núcleo ferrimagnético (FI) e a superfície *spin-glass-like* (SGL), considerando a influência do H_{cool} para

determinar o estado de magnetização máxima a 5 K. Estes são similares aos observados por Del Bianco *et al.* (DEL BIANCO et al., 2004), nessa investigação os autores associaram o H_{cool}^{MAX} a um limiar que divide os comportamentos, chamado por eles de *depinning threshold*, onde nessa região da curva é deflagrado um processo de desaprisionamento dos *spins* que estavam acoplados via interação de troca. Em outras palavras, é nessa região da curva que a energia Zeeman supera essas interações na interface, redirecionando esses *spins* com o campo de *cooling*.

Por outro lado, o comportamento de H_{EX} em campos superiores a H_{cool}^{MAX} , é devido ao alinhamento dos *spins* da casca com o núcleo por meio da energia Zeeman, diminuindo a energia de troca entre as camadas, aumentando a magnetização. Ocasionalmente um deterioramento desse acoplamento na interface (SOUSA et al., 2009) e conseqüentemente decrescendo H_{EX} . É possível que esse processo de *depinning threshold* seja mediado por uma energia especial chamada de *anisotropia rodável* (DIAS et al., 2014). Os momentos magnéticos que possuem essa anisotropia não têm uma direção definida no espaço e dessa forma podem ter sua direção selecionada pela aplicação de um campo magnético suficientemente forte ou pelo momento magnético do material FI durante o processo de magnetização.

Minor loops

Minor loops (JACOBS; BEAN, 1963; SHUKLA, 2001), (NOGUÉS et al., 2005b) Têm sido amplamente estudados para avaliar a qualidade magnética de materiais ferromagnéticos *bulk*, bem como filmes finos ferromagnéticos (TAKAHASHI et al., 2006; KOBAYASHI et al., 2008, 2010). São basicamente ciclos de histereses magnéticos em que pelo menos um dos ramos foi medido até campos menores do que o campo de saturação (isto é, o campo necessário para ter todos os *spins* paralelo ao campo aplicado), rendendo uma mudança nos valores das magnetizações de remanência (M_R), gerando um deslocamento vertical do ciclo de histerese (*vertical shift*). Simultaneamente o *minor loop*, cria um deslocamento horizontal para campos H positivos (*horizontal shift* – H_{shift}) e apresentam também diferentes campos coercivos para os ramos crescentes e decrescentes dos laços de histerese.

Na verdade, esses deslocamentos são um efeito inerente a todos os materiais magnéticos quando não devidamente saturados, possuindo, conseqüentemente, nenhuma relação direta com o *exchange bias*, mas empregado para verificar a estabilidade do EB (SILVA et al., 2013; CABREIRA-GOMES et al., 2014). Este efeito pode ser especialmente importante para

partículas pequenas e sistemas magnéticos duros, onde o campo de saturação pode ser bastante elevado e, portanto, difícil de alcançar com equipamentos convencionais (NOGUÉS et al., 2005b).

No caso de compostos nanocristalinos, ligas e óxidos, a magnetização a alto campo magnético (isto é, acima de 50 kOe), frequentemente não saturaram (GIRI; PATRA; MAJUMDAR, 2011). Em particular, os materiais que envolvem fases magnéticas desordenadas e/ou *spin glass*, configurações com *spin canted* ou sistemas com alta anisotropia não mostram uma tendência ainda saturante para a $H > 50$ kOe. Assim, a escolha apropriada de campo máximo aplicado para a gravação de um ciclo de histerese magnética é importante. O campo saturante (H_{max}) é crucial para investigar o *exchange bias*, visto que pequenos H_{max} provocam o deslocamento do ciclo de histerese magnética mesmo para FM e substâncias magnéticas vítreas, atribuído aos processos irreversíveis da magnetização (GIRI; PATRA; MAJUMDAR, 2011).

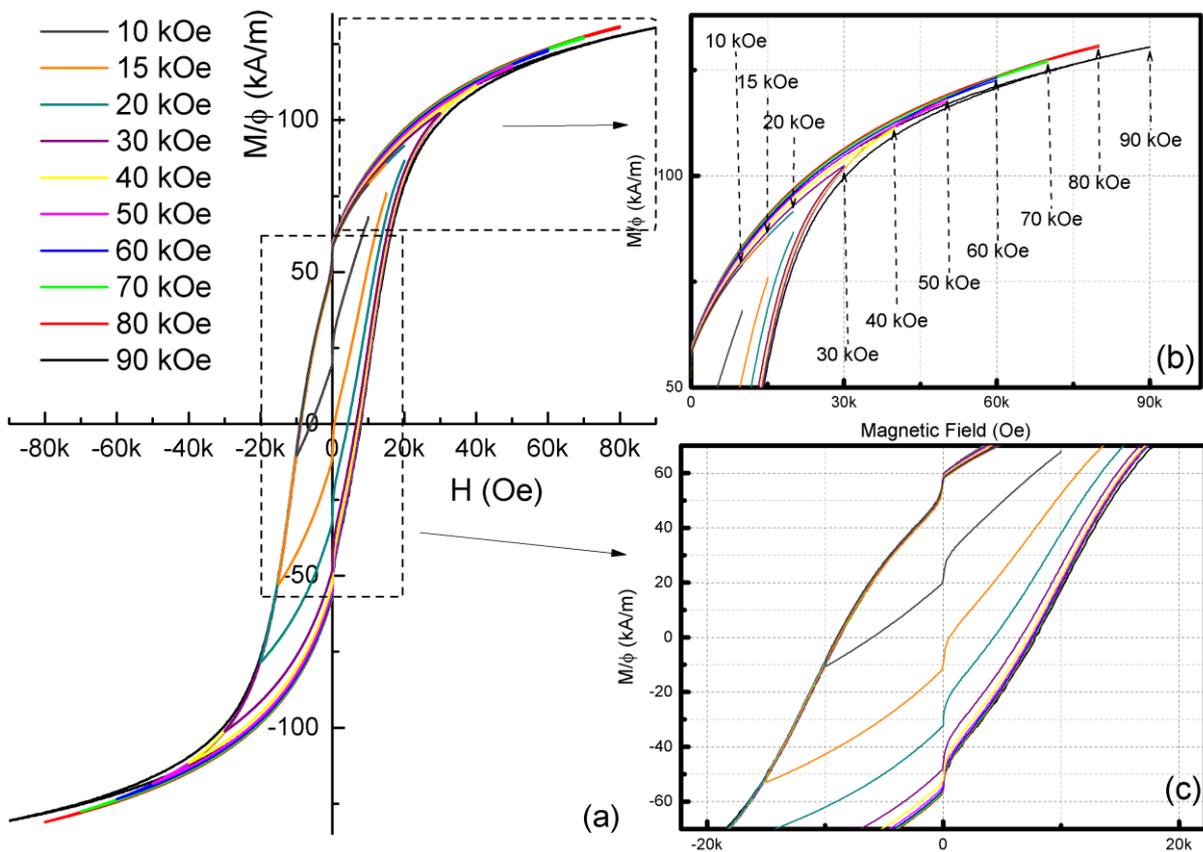


Figura 42: (a) Ciclos de histerese magnética medidos em diferentes entre $\pm H_{max}$ são apresentados. Em (b) região de saturação, onde as setas representam os H_{max} utilizados nos experimentos realizados, os ciclos com H_{max} de 10, 15 e 20 kOe não fecham as setas representam os campos magnéticos máximos utilizados em cada laço de histerese. (c) região central dos ciclos medidos mostrando o deslocamento dos ciclos para o primeiro quadrante com H_{max} .

Para iniciar a investigação usamos a rotina do *minor loops*, o H_{max} pode ser escolhido de tal modo que $H_{max} > H_k$, H_k é o campo de anisotropia do sistema. A fim de evitar valores superestimados do *exchange bias* e da magnetização do *exchange bias* (M_E) (GESHEV et al., 1990; GESHEV, 2008; PATRA et al., 2009). H_{EX} e δM diminuem com o aumento H_{max} e tendem a estabilizar a valores altos (TANG; SUN; CHENG, 2006; SALAZAR-ALVAREZ et al., 2007; PATRA et al., 2009; YUAN et al., 2009). Utilizamos o protocolo de medida exposto no apêndice C.1 variando o campo saturante H_{max} de 10 - 90 kOe, afim de observar a estabilidade do *exchange bias*.

Na Figura 42 (a) visualizamos os ciclos de histereses obtidos com o protocolo do *minor loops* para a amostra FPCo2 pó com campo de *cooling* 12 kOe. Foram medidos dez ciclos, com valores baixos (10 kOe > -10 kOe, 15 kOe > -15 kOe e 20 kOe > -20 kOe) simulando um estado em que o H_{max} não ultrapassa o campo de anisotropia (H_k) de 24 kOe, encontrado na seção 4.2.1. E até o H_{max} limite suprido pelo equipamento (9 kOe > -9 kOe). Verificamos que quando H_{max} é inferior ao campo de anisotropia do sistema, não atinge a saturação magnética Figura 42 (b).

Os ciclos de histereses magnéticas foram investigados analisando o deslocamento do *horizontal shift* quantificado pelas equações 66 e 72, aqui o H_{EX} será chamando de H_{shift} , e quanto o *vertical shift* pelas equações 67 e 73. A Figura 43 exhibe os valores de M_S , H_C , H_{shift} , M_R e δM dependentes de H_{max} , provenientes da extração de dados do *minor loops* para amostra FPCo2 pó. Observamos que os ciclos adquiridos possuem comportamento semelhante acima do $H_{max} > 30$ kOe Figura 43 (a). Acima desse, os ramos ascendente e descendente dos ciclos de histereses coincidem em campos maiores que H_k e em valores superiores a amostra pode ser considerada efetivamente saturada. Observamos que encontra a estabilidade acima de 80 kOe como podemos visualizar na Figura 43 (a). Essa característica é confirmada na Figura 43 (b), que apresenta a região de saturação magnética, contudo, nos ciclos medidos onde $H_{max} \ll H_k$ (20 kOe, 15 kOe e 10 kOe) o processo de medida torna-se insuficiente a ponto do ciclo de histerese não fechar.

Na Figura 43 (b) observa-se que o campo coercivo aumenta expressivamente até 40 kOe e após uma região de valor constante, Figura 43 (c) os valores do H_{shift} decaem de forma abrupta até 40 kOe com aumento do H_{max} . A partir de 40 kOe estabiliza-se o deslocamento horizontal o que observamos em Figura 43 (b) e (c). Na Figura 43 (d) visualizamos o comportamento da magnetização remanente e do deslocamento vertical, também averiguamos que em 40 kOe existe uma região de estabilidade.

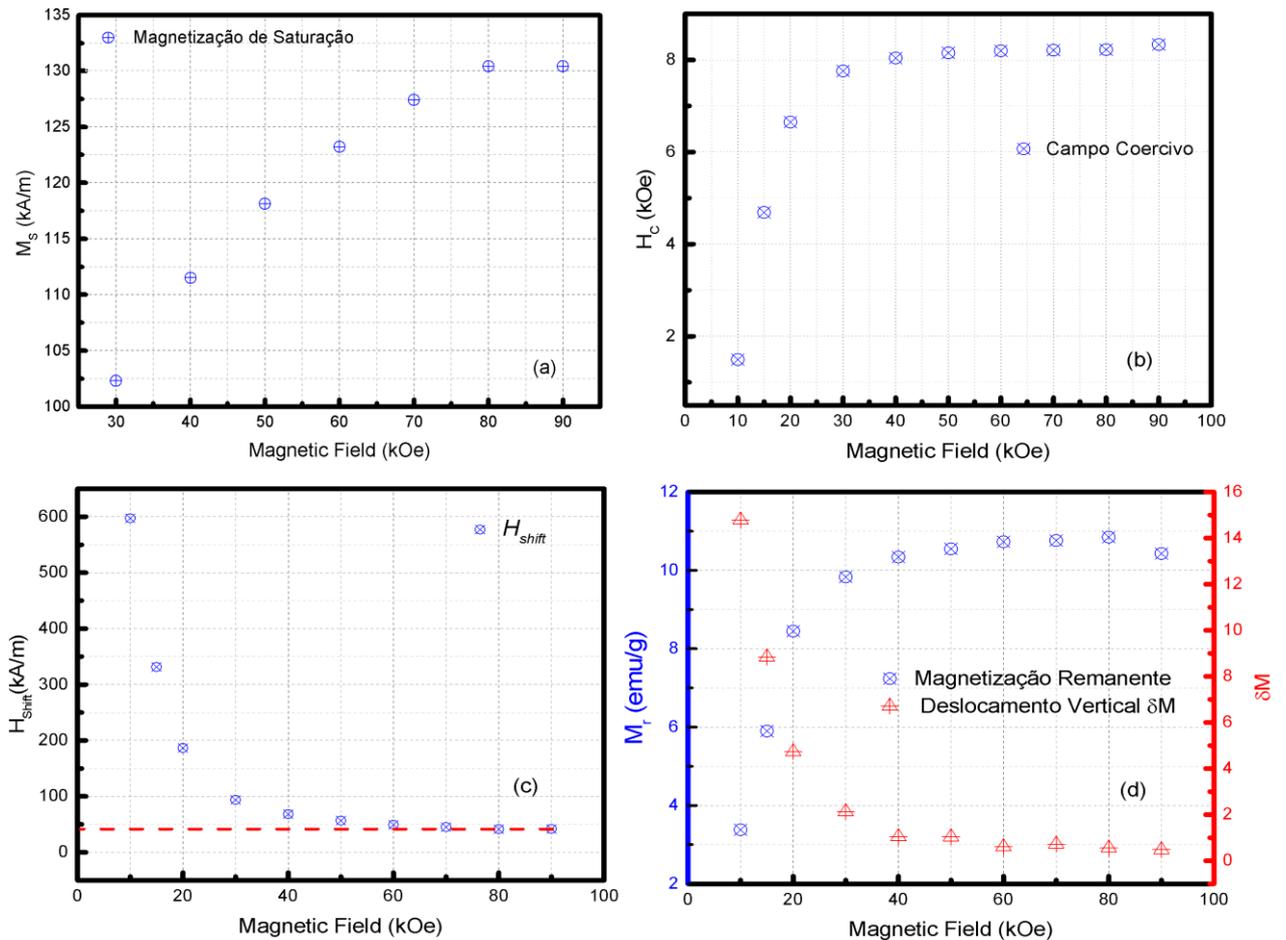


Figura 43: A figura (a) apresenta a magnetização de saturação dos ciclos obtidos de 30 kOe até 90 kOe, abaixo de 30kOe o início e o final dos ramos superior e inferior dos ciclos não coincidem confirmando que estão abaixo de H_k . (b) dependência do campo coercivo com H_{max} (c) dependência de H_{shift} com H_{max} . (d) Magnetização remanente e deslocamento vertical com dependência do H_{max} .

À medida que H_{shift} fica constante, ele torna-se H_{EX} e nos fornece o verdadeiro significado fenomenológico do campo de *exchange bias*. Por outro lado, as regiões de *platô* acima de 40 kOe em todas as análises, na Figura 43 (b), (c), (d) e a constância da magnetização de saturação acima de $H_{max} = 80$ kOe indica a região onde o campo magnético aplicado supera o campo de anisotropia (H_k). Isso significa que a intensidade máxima de campo magnético externo $H_{max} \pm 90$ kOe utilizado nas medidas alcança valores muito maiores que esse, eliminando qualquer desconfiança a cerca desse efeito indesejado.

4.4.2. Dinâmica não linear do efeito de treinamento

Pouco depois da descoberta do *Exchange Bias*, Paccard *et al.* (PACCARD *et al.*, 1966) encontraram uma degradação gradual do campo EB durante consecutivo laços de histerese, Fenômeno conhecido como o efeito de treinamento, que é frequentemente observado pela

redução no H_{EX} e coercividade (H_C). Nesta seção iremos apresentar os resultados do Efeito de Treinamento do *Exchange Bias* na amostra de ferrofluido diluído a base de NPs-CS, visto pela primeira vez aqui e pó compacto após evaporação do solvente. Observamos o fenômeno em relação a algumas características, regimes de interação fracas e fortes, relaxamento dos *spins* não compensados congelados e rotativos na interface, influência da temperatura e envelhecimento.

Na amostra de ferrofluido diluído, conseguimos sondar de forma individual as propriedades das nanopartículas em que a magnetização do núcleo é fixada pela camada desordenada com estrutura magnética de *spin-glass-like* (SGL) esta possui *spins* congelados que contribuem para o *exchange bias* e os rodáveis que influencia nas propriedades do *exchange bias* com a diminuição da temperatura. Na amostra pó compacto o *exchange bias* é potencializado pelo contato entre as superfícies das NPs-CS, nessa configuração as interações dipolares e de *superexchange* são os agentes da intensificação do *exchange bias*. As NPs-CS se organizam numa estrutura magnética do tipo *superspins glass* (SSG). Fenomenologicamente a energia, que controla o processo de relaxamento no efeito de treinamento, depende exclusivamente do desvio da magnetização da interface SGL, a partir do seu valor de equilíbrio para amostra da dispersão diluída e congelada e para pó é potencializada pelo estado SSG.

Interações fracas e fortes no efeito de treinamento

A Figura 44 retrata os ciclos de histerese magnética obtidos com aplicação do *campo de cooling* de 12 kOe em 5 K para amostras de (a) pó compacto e (b) ferrofluido diluído, os *inserts* mostram a região central dos ciclos. Foram medidos 7 ciclos sucessivos com tempo de parada entre os ciclos $t_w = 0$ s utilizando o protocolo apresentado no apêndice C.1, valores de H_{EX} foram extraídos de todos os ciclos e estes não coincidem uns com os outros. Apontando a degradação do H_{EX} para as amostras, devido o desprendimento de alguns *spins* congelados que se alinham com campo de congelamento e dos *spins* rodáveis que estão em estado metaestável de fácil alinhamento com campo, na interface entre o núcleo e a casca. Para amostra de FPCo2 em pó apresenta uma diminuição mais acentuada visualizado na Figura 44 (a). A diminuição de H_{EX} é maior entre o primeiro e o segundo ciclo, posto que grande volume de *spins* se alinham com campo de congelamento, chamado de efeito de treinamento atérmico. Um segundo a partir do segundo ciclo em diante, à medida que o desprendimento e alinhamento dos *spins* influencia a interação de troca no *exchange bias* e segue uma lei de potência $H_{EX} \propto 1/\sqrt{n}$ até atingir equilíbrio.

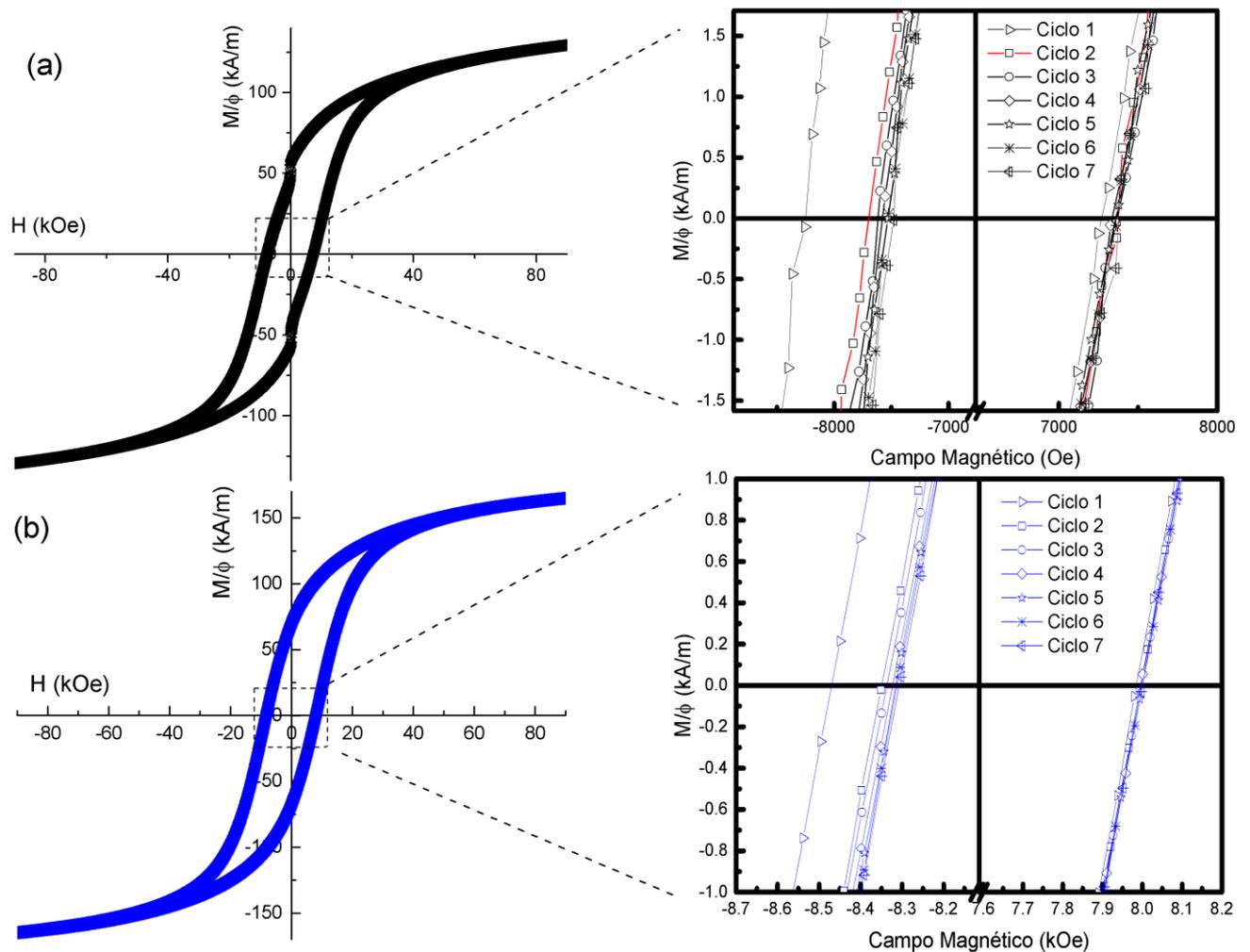


Figura 44: Ciclos de histerese magnética medidos consecutivos a 5 K para amostras de (a) pó e (b) ferrofluido diluído, os *inserts* mostram a região central dos ciclos de histerese.

Após determinamos o H_{EX} pela equação 72 para cada ciclo medido, construímos o gráfico H_{EX} versus n para ambas as amostras exibidos na Figura 45. Ajustamos as curvas com a equação 39, do modelo de Paccard *et al.* (PACCARD *et al.*, 1966; SCHLENKER; PACCARD, 1967). Esta expressão segue a dependência experimental do campo H_{EX} , para $n \geq 2$ visualizado na linha sólida vermelha. Conseguimos um bom ajuste com os pontos experimentais, mas quando o primeiro ponto é incluído na linha tracejada da cor preta, o ajuste é insatisfatório como observamos na Figura 45.

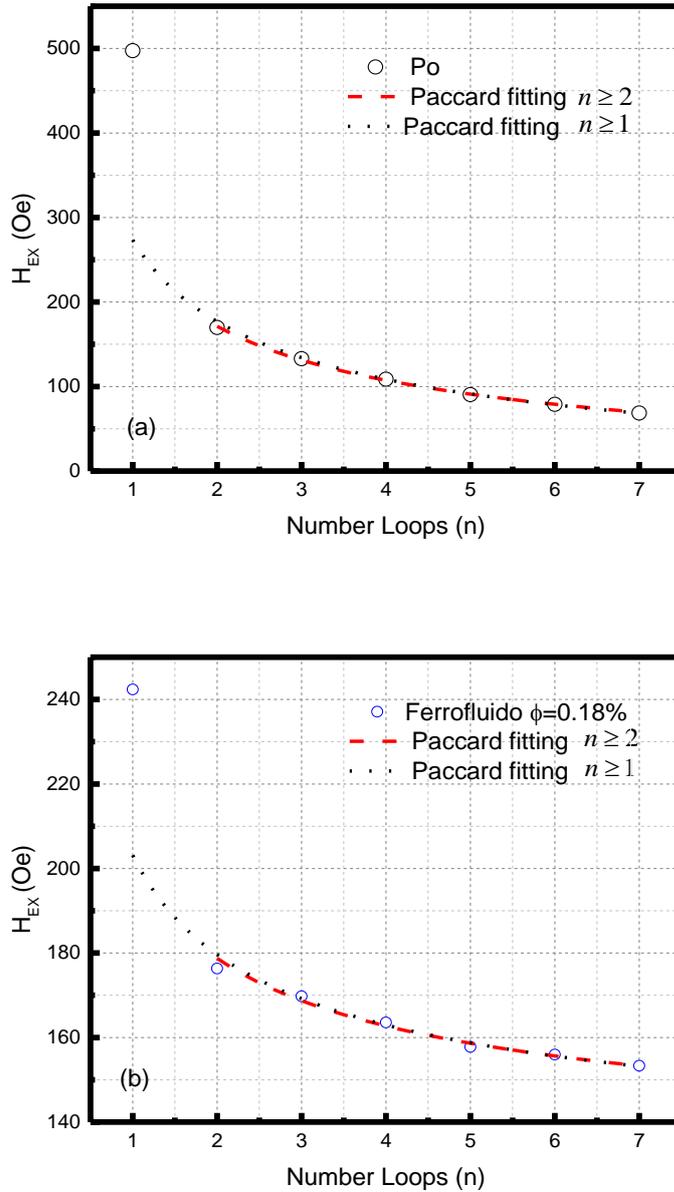


Figura 45: Dependência do Exchange Bias para amostras (a) pó e (b) ferrofluido diluído. Com o ajuste da curva com a equação 39 encontramos os valores de k e H_{EX}^{∞} para as amostras de ferrofluidos diluído e pó compacto. Utilizamos o ajuste com $n \geq 2$ (linha solidia vermelha) para servir de input, para $n \geq 1$ (linha tracejada em preto) o ajuste é insatisfatório.

A partir do ajuste dos dados experimentais com $H_{EX} - H_{EX}^{\infty} = k/\sqrt{n}$ encontramos os seguintes valores de $k = 77.31$ Oe e $H_{EX}^{\infty} = 127.07$ Oe para o ferrofluido diluído congelado com $\phi = 0.18\%$, e para o pó $k = 308.92$ Oe e $H_{EX}^{\infty} = -47.12$ Oe, os resultados foram reunidos na Tabela 13. Em ambos os casos a equação 39 não pode explicar o relaxamento abrupto no treinamento atérmico para $n = 1$. Encontramos um valor negativo para o campo de *exchange bias* quando

H_{EX} se estabiliza no limite de infinitos ciclos para o pó (H_{EX}^{∞}). As interações dipolares intrapartículas e de *exchange* entre os *spins* de superfícies em contato e o tamanho reduzido das partículas possivelmente potencializam o efeito, uma vez que para o regime diluído o H_{EX}^{∞} se estabiliza num valor bem próximo do valor H_{EX} inicial. Nos indica que o efeito visualizado, num sistema de partículas não interagentes, é devido as interações de *exchange* entre o núcleo e a casca no interior da NPs-CS. Esses resultados servirão de *input* para os demais modelos utilizados nas interpretações do fenômeno.

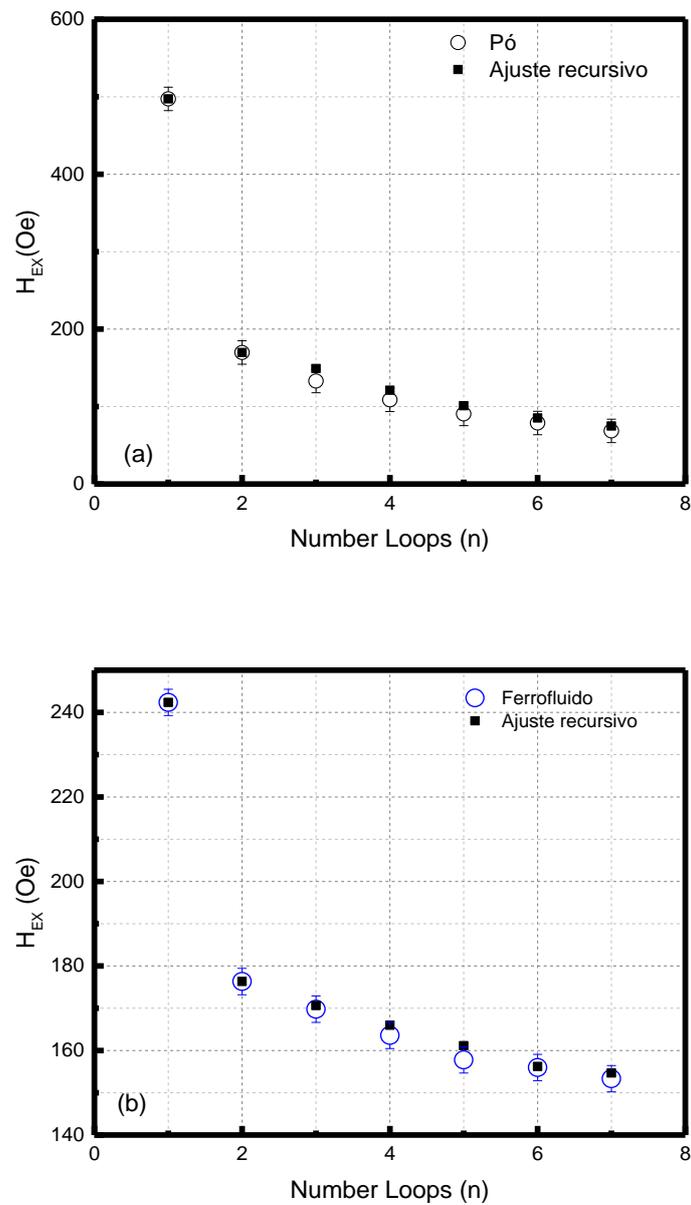


Figura 46: A figura reuni os dados extraídos dos ciclos de histerese magnética no protocolo FC e H_{EX} vs n (ciclos abertos) obtidos para o ferrofluido diluído (azul) e pó compacto (preto) da amostra de ferrita de cobalto. Quadrados da cor preta são o ajuste recursivo pelo modelo de Binek.

Para descrever o fenômeno de relaxamento do *exchange bias* com ciclos sucessivos de forma completa utilizamos o modelo de Binek (BINEK, 2004) que utiliza os resultados do modelo de Paccard *et al.* como *input* do seu modelo. O parâmetro γ que descreve a força absoluta do efeito de treinamento, calculado a partir das informações extraídas do ajuste com o modelo de Paccard *et al.* na equação 41, o ajuste recursivo do modelo de Binek é calculado pela equação 40, os quadrados sólidos mostram o ajuste quando incluído $n=1$ na Figura 46 para ambas as amostras.

Os valores de γ apresentados na Tabela 13, são obtidos de uma a duas ordens de grandeza menores do que relatado para bicamadas Co/CoO $\gamma = 5 \times 10^{-4} \text{ Oe}^{-2}$ (ALI *et al.*, 2012). Isto pode ser interpretado como sendo devido a existência de um acoplamento mais forte entre o núcleo (FI) e a casca (SGL) das nossas NPs-CS, sempre que observamos o ferrofluido diluído congelado sondamos a partícula de forma individual e o fenômeno observado é intrapartícula. Guo *et al.* investiga o efeito de treinamento em nanocompósitos de Ni/NiO e encontra uma diminuição de $\sim 2.2 \text{ kOe}$ para o segundo 1.5 kOe . O parâmetro de relaxamento de $\gamma = 1.46 \times 10^{-7} \text{ Oe}^{-2}$, γ encontrado por Guo *et al.* é muito pequeno e nos mostra uma grande redução, 68% entre o primeiro e segundo ciclo (GUO *et al.*, 2010). Encontramos resultados com mesma característica para amostra pó que apresenta uma redução similar de 72 %.

Tabela 13: Resultados dos ajustes de Paccard *et al.* e Binek para as amostras de ferrofluido diluído e pó com tempo de espera entre os ciclos $t_w = 0 \text{ s}$. TE_n (%) entre o primeiro e segundo ciclo.

Amostra	H_{EX}^{∞} (Oe)	k (Oe)	γ ($\times 10^{-6} \text{ Oe}^{-2}$)	TE_n (%)
Ferrofluido	124.07	77.31	39.9	72.8
Pó	-47.12	308.92	2.02	34.2

Proenca *et al.* investiga nanotubos de Co/CoO com quatro e nove meses de oxidação natural que apresentam $\gamma \sim 2.3 \times 10^{-6} \text{ Oe}^{-2}$ e $\sim 1.7 \times 10^{-4} \text{ Oe}^{-2}$, respectivamente (PROENCA *et al.*, 2013a). Os valores de γ são proporcionais ao inverso do quadrado da constante de acoplamento entre as camadas FM/AFM $\gamma = (b/\sigma^2 \xi')$. Portanto, o aumento observado de γ com aumento da espessura t_{AFM} para estrutura nanotubular FM/AFM pode ser interpretado como uma diminuição da constante de acoplamento entre a AFM e camadas de FM ao aumentar a espessura da camada de AFM. Para nosso caso, as interações de *superexchange* e dipolares presentes no pó fazem o papel de diminuir γ , aumentando a quantidade de metaestados dos *spins* da camada SGL.

Observando a Figura 46 um decaimento acentuado após o ciclo 1 é visualizado e para o pó é mais intenso. Quantificamos essa diminuição relativa de H_{EX} a partir do primeiro para o sétimo ciclo pela expressão (VENTURA et al., 2008; PROENCA et al., 2013a) por:

$$TE_n(\%) = \left(1 - \frac{(H_{EX}^1 - H_{EX}^n)}{H_{EX}^1} \right) \times 100(\%). \quad (74)$$

Estudos atribuíram a forte diminuição H_{EX} do primeiro para o segundo ciclo a um estado de não-equilíbrio ou um arranjo metaestável dos *spins* da camada AFM com o ciclismo do campo (SUESS et al., 2003; ALI et al., 2012; PROENCA et al., 2013b). Uma redução do *exchange bias* é observada em ambas as amostras utilizando a equação 74. Para ferrofluido líquido diluído encontramos 72.8% do total entre o primeiro e o segundo ciclo, observa-se, enquanto que para os ciclos subsequentes EB diminua ~ 2%, entre o segundo e sétimo ciclo de 63.25% do total. Para o pó compacto existe uma grande redução entre os ciclos 1 e o 2 para 34.2% do total, entre 2 e 3 de 7.46%, 3 e 4 de 4.89%, 4 e 5 de 3.66%, 5 e 6 de 2.39% e entre 6 e 7 ciclos de 2%. Com uma redução do efeito do treinamento de 86.21% entre o 1 e o 7 ciclo.

Peng *et al.* reporta que amostras de NPs-CS monodispersas de Co/CoO com 6 nm que o efeito do treinamento e relaxamento magnético pode ser interpretado pela hipótese de distúrbios nos *spins* na camada interfacial entre o CoO antiferromagnético (casca) e o Co ferromagnético (núcleo) (PENG et al., 2000). A diminuição de H_{EX} é maior para o segundo ciclo e então torna-se inalterada após mais números de ciclos de treinamento e chega a uma redução de 89% entre o primeiro e décimo quarto ciclo. Tian *et al.* investiga nanocompósitos NiFe₂O₄(31 nm)/NiO(12 nm) com campo de *cooling* de 40 kOe a 10 K, e observa uma redução de H_{EX} em cerca de 55% do valor do primeiro ciclo para o nono ciclo (TIAN et al., 2009).

Observamos na amostra pó que após o segundo ciclo a diminuição não é constante. Acreditamos que ainda existam configurações metaestáveis na casca (SGL) induzidas pelo comportamento coletivo (interações dipolares e *exchange* entre *spins* de superfície de partículas em contato) do estado de vidro de *superspins*, que potencializam as interações de *exchange* na interface entre o núcleo e a casca. Na superfície SGL, defeitos estruturais e de substituição, dão origem a orientação privilegia de alguns *spins* presos (*spins canted*), assim, conduzindo a estruturas metaestáveis cuja evolução com o ciclismo do campo é responsável para o efeito treinamento (TE).

Utilizando o modelo de Zheng *et al.* para observar como os *spins* congelados se comportam na região de interface entre o núcleo e a superfície com ciclismo da histerese magnética em nossas amostras (ZHENG et al., 2004a), este leva em consideração a diferença

de magnetização reduzida, em nosso caso utilizamos o campo de 9 T para nossos experimentos, $\Delta M(9\text{ T})/M_R(9\text{ T})$. Os desvios dos ciclos de histerese em ambas as direções horizontal e vertical estão relacionados com os *spins* congelados. O alinhamento dos *spins* congelados ao longo da direção do campo de *cooling* reduz a energia de *pinning* eficaz. Por isso ele diminui com o ciclismo de campo.

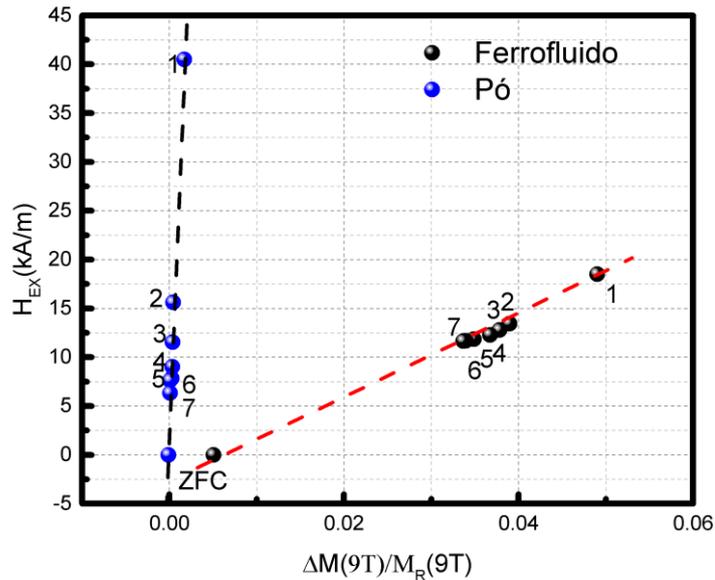


Figura 47: Dependência da magnetização reduzida com o *exchange bias* para as amostras pó e ferrofluido diluído, as linhas tracejadas são apenas guias para os olhos.

Extraímos a partir dos dados experimentais H_{EX} , M_S e M_R dos sete ciclos de histerese magnética, que possibilita a construção do gráfico da dependência H_{EX} com $\Delta M(9\text{ T})/M_R(9\text{ T})$ para os sete ciclos medidos com a expressão 48. Também utilizamos com os dados extraídos dos ciclos ZFC (Figura 30). Apresentamos na Figura 47 a dependência do H_{EX} com a magnetização reduzida para as amostras de ferrofluido diluído e pó. A dependência quase linear manifesta o papel crucial dos *spins* congelados na determinação do *exchange bias*. Com o ciclismo alguns *spins* se desprendem se alinhando com os *spins* do núcleo reduzindo a energia de troca entre o núcleo e a casca.

Para ambas amostras observamos a tendência dos ciclos irem na direção do ciclo ZFC. Na amostra pó a magnetização reduzida diminui abruptamente aproximando-se rapidamente do ponto que representa o ciclo ZFC, por outro lado para amostra de ferrofluido diluído verificamos que precisaria medir mais ciclos para poder se aproximar do ciclo ZFC. Lembrando do valor do $H_{EX}^{\infty} = 127.07\text{ Oe}$, de equilíbrio para o n -ésimo ciclo, concluímos que é impossível para esta amostra atingir o estado de magnetização do ciclo ZFC. Para o pó notamos que mais

alguns ciclos medidos o estado seria atingido e possivelmente induzir o *exchange bias* positivo pelo efeito de treinamento na amostra, como o induzido por Mishra *et al.* para bicamadas de NiFe/IrMn (MISHRA *et al.*, 2009).

Observamos que efeito de treinamento para nossas amostras é bem explicado pelo modelo *Stoner & Wohlfarth* modificado. Os desvios dos ciclos de histerese em ambas as direções horizontal e vertical pode estar relacionado com a fração de *spins* congelados, cujas alterações da configuração faz com que alguns *spins* se alinhem com campo de *cooling* com o ciclismo medido. A diminuição dos *spins* congelados ao longo da direção do campo de *cooling* reduz a energia de *pinning* eficaz. Por isso, ele diminui com o ciclismo de campo. Este modelo não leva em consideração os *spins* rodáveis que contribuem significativamente para o *exchange bias*.

A existência de uma região de interface entre as fases magnéticas moles e duras distintas para nossas NPs-CS é confirmada pelo forte efeito de *exchange bias* e os *spins* rodáveis são uma das principais causas da instabilidade magnéticas interfaciais. A dinâmica das rotações na interface irreversível/reversível é investigada aqui. Radu *et al.* (RADU; ZABEL, 2008a; MISHRA *et al.*, 2009) sugerem que ambos as componentes relativas aos *spins* congelados e rodáveis são afetadas pelas inversões da magnetização do núcleo (FI). Além disso, as componentes mistas de acoplados FI e SGL contribuirão distintamente, através das diferentes taxas de relaxamento, para o efeito do treinamento, sendo impossível descrevê-lo por uma única exponencial.

Para este cenário Mishra *et al.* descreve o relaxamento de H_{EX} em função do índice n de ciclos agora considera um cenário misto, com duas contribuições importantes para a formação do *exchange bias*, as duas diferentes taxas de relaxamento para componentes de *spins* não compensados congelados e rodáveis na interface reescrevendo a equação (50) onde f e r denota a contribuição dos componentes *spins* congelados e rodáveis. Os parâmetros A têm dimensão do campo magnético, enquanto o parâmetro P tem dimensão adimensional e se assemelha a um tempo de relaxamento, onde a variável contínua é substituída por uma variável discreta, isto é, o índice n do ciclismo da histerese magnética. Os parâmetros são derivados do ajuste equação (50) nos dados experimentais, ajustando-se perfeitamente em ambas amostras como visualizamos na Figura 48. Os parâmetros encontrados estão reunidos na Tabela 14.

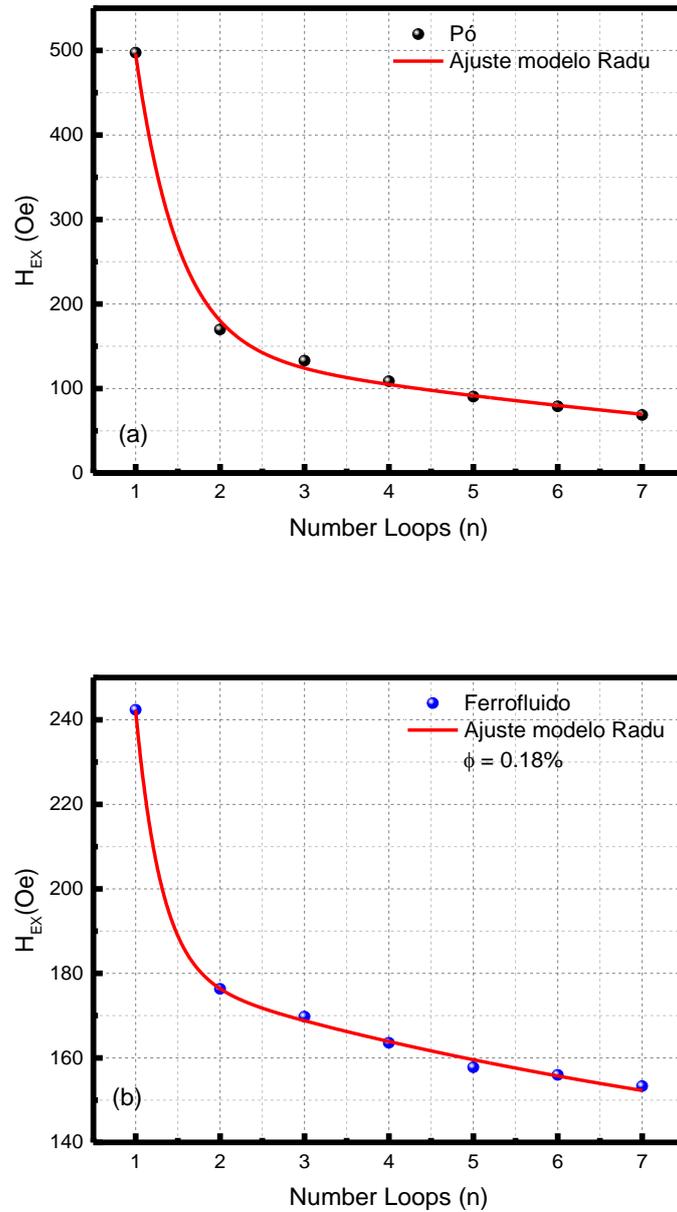


Figura 48: Efeito de treinamento das amostras aqui investigadas (a) pó e (b) ferrofluido. A linha sólida de cor vermelha é o ajuste com modelo Radu *et al.* que leva em consideração as contribuições dos *spins* congelados e rodáveis.

Para diminuir a incerteza dos valores dos ajustes, uma vez que possuímos cinco variáveis na expressão para ajustar, utilizamos o valor de equilíbrio do *exchange bias* (H_{EX}^{∞}) encontrado pelo modelo de Paccard *et al.* como *input* da expressão de Radu *et al.*, já que esta é uma derivação da equação de Binek como vimos na seção 2.2.3.

Tabela 14: Parâmetros encontrados do ajuste das curvas de efeito de treinamento utilizando o modelo de Radu *et al.*

Amostra	A_f (Oe)	A_r (Oe)	P_f	P_r	P_r/P_f
Ferrofluido	1718.86	62.96	0.301	8.72	28.96
Pó	2516.94	213.10	0.505	11.62	23.00

A razão P_r/P_f indica como os *spins* rotativos se reorganizam mais rapidamente do que os *spins* congelados (MAITY et al., 2013). Para amostra de ferrofluido diluído congelado encontramos $P_r/P_f \sim 29$ indicando que os *spins* rodáveis se reorganizam cerca de 29 vezes mais rapidamente do que os *spins* congelados, nesta amostra livre de interações dipolares os *spins* rodáveis possuem um grau de liberdade maior para mudar de direção. Para amostra pó $P_r/P_f \sim 23$, houve uma clara diminuição da relação ao ferrofluido diluído, que pode ser explicado pelas interações dipolares e de *exchange* entre as NPs-CS que dificultam os *spins* rotativos de girar, já que precisa de uma energia maior para vencer o efeito das interações presentes.

Para bicamadas CoO(40 Å)/Fe(150 Å)/Al₂O₃ observa-se uma contribuição acentuada devido à baixa anisotropia dos *spins* AFM na interface e uma diminuição muito mais fracos do *spins* congelados não compensados (RADU; ZABEL, 2008a) encontram um valor de $P_r/P_f \sim 11.1$. Para amostras de γ -Fe₂O₃ ocas de 14.8 nm foi encontrado um valor de $P_r/P_f \sim 7.02$ que indica que os *spins* reversíveis reorganizar 7 vezes mais rápido do que os *spins* irreversíveis a 10 K (KHURSHID et al., 2015). Para nanocompósitos de BiFeO₃ (112 nm)/Bi₂Fe₄O₉ (19 nm) a razão $P_r/P_f \sim 5$ os *spins* rodáveis se reorganizam cerca de 5 vezes mais rapidamente do que os *spins* congelados (MAITY et al., 2013). Em bicamadas de NiFe(7.5 nm)/IrMn(3.5 nm) distingue-se uma clara contribuição devido aos *spins* não compensadas na interface e uma diminuição muito mais fraco da *spins* congelados descompensados. A componente congeladas exibe uma relaxação 10 vezes mais lenta em comparação com a outra (MISHRA et al., 2009).

Comparando nossos resultados com alguns vistos na literatura, observamos que com a diminuição da estrutura magnética aumenta-se a razão entre as componentes P_r/P_f . Supomos que seja devido a menor energia para prender *spins* congelados. Consequentemente os *spins* de superfície de nossas amostras rotacionam mais rapidamente por consequência da espessura do da casca de 0.27 nm.

Dependência térmica do efeito de treinamento

Resolvemos observar o efeito de treinamento a 30 K, região um pouco abaixo da Temperatura de Bloqueio deduzida via as análises da dependência do campo coercivo (T_{Bi})

com a temperatura (~ 32 K) e pelo $\langle T_B \rangle$ do pico da derivada $-d(M_{FCW} - M_{ZFC})/dT$ versus T (~ 37 K). O *exchange bias* e o efeito do treinamento desaparece necessariamente acima da Temperatura de Bloqueio (T_B). A relação de EB com o aumento da temperatura é em regra destrutiva, isto é, ao passo que a temperatura é aumentada os *spins* da casca adquirem energia suficiente para se desacoplarem do núcleo (entrando num estado “paramagnético”) não influenciando nas propriedades magnéticas da partícula (BINEK; HE; POLISETTY, 2005). Em T_B a contribuição da magnetização da camada de *pinning* vai à zero.

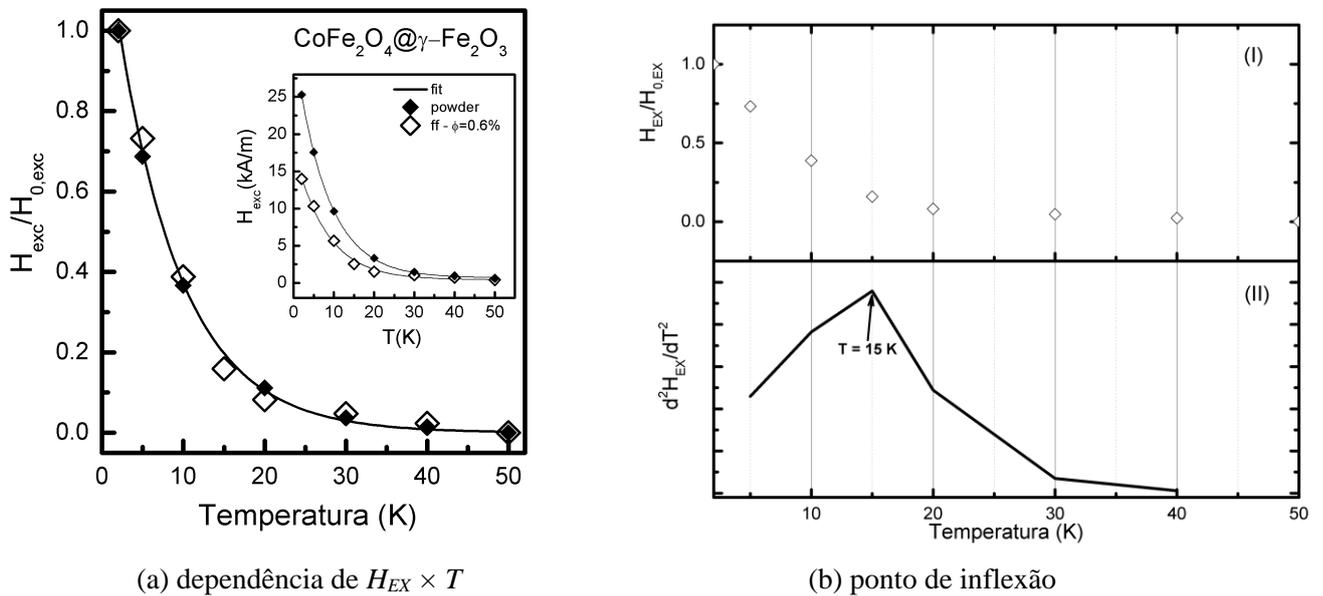


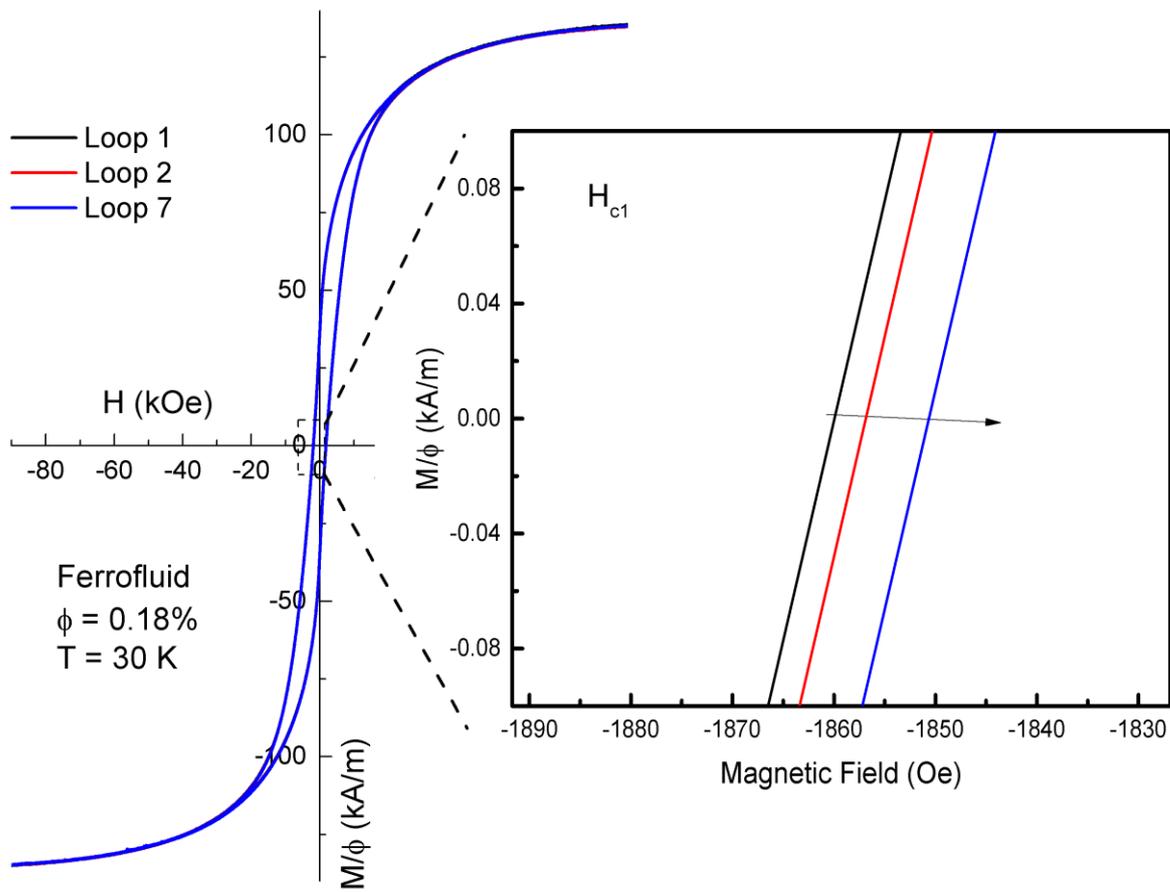
Figura 49: (a) apresenta a dependência de $H_{EX} \times T$, para amostras ultrapequenas de Ferrita de Cobalto normalizados pelo $H_{0,EX}$ quando H_{ex} tende 0 K para pó e dispersão congelada da Co3. O *insert* apresenta os mesmos dados. As linhas sólidas são os melhores ajustes encontrados pela lei de resfriamento. Os dados da amostra Co3 foram gentilmente cedidos por R. Cabreira-Gomes. (b) em (I) apresenta curva $H_{EX} \times T$ para a amostra de ferrofluido diluída Co3 e (II) a segunda derivada da curva, evidenciando pela ponto de inflexão a temperatura em que o *exchange bias* tem um aumento acentuado.

Resultados da dependência do H_{EX} com a temperatura (CABREIRA-GOMES et al., 2014) da amostra Co3 de cobalto com $d_{rx} \sim 3.15$ nm indicam o total desaparecimento de H_{EX} , para ferrofluido diluído congelado e pó em T_B resultados visualizado na Figura 49. Um decaimento monótono é observado em ambos os casos, esses são ajustados com um decaimento exponencial, lei de resfriamento típica, $H_{EX} = H(0)_{EX} \exp[-(T/T_f)]$, T_f é a temperatura característica onde todos os *spins* da casca estão congelados. O total desaparecimento de H_{EX} acima de $T \approx 40$ K em ambas as séries de medidas, corrobora com o T_B deduzido por H_C vs T . Outra característica importante é a temperatura de congelamento $T_f \sim 7.9$ K, nesta todos os

spins estão congelados contribuindo para o *exchange bias*, mostrado na Figura 49 (a). Essas duas características confirmam que o H_{EX} em pós e dispersões congeladas encontra sua origem no mesmo processo físico, ou seja, as interações de *exchange* na interface entre o núcleo e a superfície desordenada. Os resultados em temperatura estão em conformidade com os apresentados na Figura 49 (a), onde as amplitudes de H_{EX} são maiores nos pós que nas dispersões em toda a variação de temperatura, confirmando a diferença entre os processos de interação inter e extrapartículas.

A Figura 49 (b) em (I) exibe a curva normalizada do ferrofluido diluído congelado e em (II) a derivada segunda d^2H_{EX}/dT^2 vs temperatura da amostra. O pico corresponde à temperatura a qual o *exchange bias* exibe um rápido aumento em 15 K. Este rápido aumento de H_{EX} ocorreu com campo de *cooling* de 7.5 kOe. A literatura atribui este pico como aumento exponencial de *spins* rotativos sendo congelados influenciando no *exchange bias* em NPs-CS (CHANDRA et al., 2012). Chandra *et al.* observam que em NPs-CS de Fe@ γ -Fe₂O₃ a posição do pico tem uma variação insignificante com o campo de *cooling*, encontrando 21.5 K e 20 K com campos de *cooling* de 20 kOe e 50 kOe, respectivamente. Eles atribuem esta temperatura como T_f do *shell* (T_{f-sh}). Inferior a 15 K a casca possui um acréscimo expressivo no congelamento dos *spins*, o número de centros de pinagem aumenta devido ao intercâmbio de acoplamento maior entre o núcleo e a casca. Este está atribuído ao aumento na densidade de ligações na interface FI/SGL do núcleo e a casca (ou seja, número de *spins* congelados na interface por unidade de área) e é consistente com os resultados de (EFTAXIAS; TROHIDOU, 2005; GIRI; PATRA; MAJUMDAR, 2011; ONG; LIN; WEI, 2011).

A 30 K o campo de *exchange bias* é mínimo para amostra de ferrofluido diluído como exibe a Figura 50, foi medido 7 ciclos de histerese magnética a 30 K e apresentam uma diminuição expressiva do campo coercivo, magnetização remanente e magnetização de saturação em relação as medidas a 5 K. A partir da nossa discussão anterior, a 32 K (Temperatura de Bloqueio) o núcleo está congelado com os seus *spins* alinhados ao longo do campo, e o *Shell* começa a mostrar um comportamento de bloqueio. Devido à dinâmica lenta dos *spins* bloqueados (<32 K) na casca, eles se comportam como centros de imobilização (centros de *pinning*) levando ao desenvolvimento do *exchange bias*. Isto marca o início do H_{EX} em NPs-CS.



(a) Efeito de treinamento a 30 K

(b) Contração do ciclos medidos

Figura 50: (a) ciclos de histerese magnética a 30 K da amostra de ferrofluido diluída. (b) Exibe os ramos superiores dos ciclos 1, 2 e 7 que possibilita visualizarmos a contração dos ciclos.

Figura 50 (b) mostra a contração dos ciclos obtidos exibindo o efeito de treinamento nesta temperatura. O efeito de treinamento nesta temperatura não apresenta o relaxamento abrupto entre os o primeiro e segundo ciclo, Figura 51, diminuindo de modo aproximadamente linear. O efeito de treinamento atérmico, caracterizado por uma supressão abrupta de H_C e H_{EX} entre o primeiro e o segundo ciclos consecutivos de medição, Hoffmann (HOFFMANN, 2004) propõem que o efeito do treinamento atérmico ocorre devido a um acoplamento *spin-flop-like* e que a configuração de *spins* inicial não pode ser restaurada. Próximo de T_B existem apenas pequenos desvios do equilíbrio na interface de magnetização da casca (SGL) que afeta a energia livre que controla o processo de relaxamento. O equilíbrio é atingido mais rapidamente. Em temperaturas próximas do T_B o efeito de treino atérmico desaparece. Apresentamos na Figura 51, a dependência do EB com número de ciclos para 30 K e comparamos com os resultados já apresentados com a temperatura de 5 K.

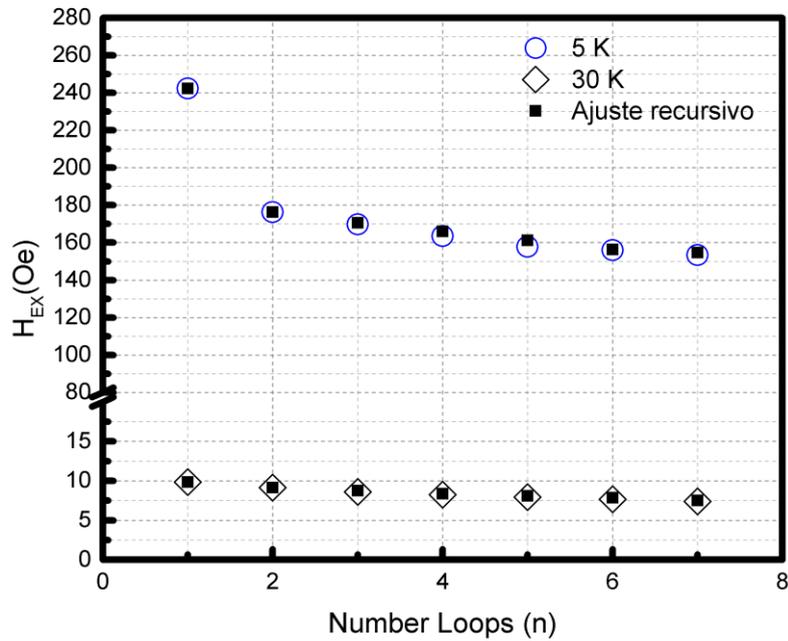


Figura 51: Dependência do EB com número de ciclos de histerese para as duas temperaturas, o quadrado sólido é o ajuste recursivo feito em ambas as temperaturas.

A dependência de temperatura do efeito de treino do *exchange bias* nas duas temperaturas, 5 e 30 K, é apresentada na Figura 51. Usando o modelo de Binek, equação 40, encontramos $H_{EX}^{\infty} = 6.12 \text{ Oe}$ e $\gamma = 1.36 \times 10^{-2} \text{ Oe}^{-2}$ para a temperatura de 30 K, $TE_1(\%)$ entre o primeiro e o segundo é de 92%. A dependência da temperatura no efeito de treino está de bom acordo entre os resultados experimentais com o modelo de Binek e indica a precisão qualitativa do modelo de relaxamento dos *spins* da camada de *pinning* utilizado nestes sistemas até aqui. A Temperatura de Bloqueio aqui obtida é perfeitamente compatível com os nossos dados e o efeito do treinamento há 30 K é ínfimo. A 30 K o *exchange bias* é reduzido, e a sua formação não é bem descrito pelo modelo de Radu *et al.* ou mais modelos lei de potência de decaimento convencionais, mas sim diminui de forma aproximadamente linear.

Influência do envelhecimento do efeito de treinamento

O efeito de envelhecimento influencia nas propriedades magnéticas da camada de *pinning* que induz o *exchange bias*. Dependendo do tempo de espera (t_w) alguns *spins* congelados e rodáveis conseguem se desprender e rotacionar na direção do campo de *cooling* aplicado, influenciando no *exchange bias* medido. Del Bianco *et al.* observam uma estreita ligação *exchange bias* com o efeito de envelhecimento em nanopartículas de Fe dispersas numa

matriz de óxido de Fe. Verificam um aumento do *exchange bias* com tempo de parada (t_w) com campo ligado onde se inicia a medição do ciclo, atribuem como consequência a natureza vítrea da matriz do óxido (DEL BIANCO; FIORANI; TESTA, 2007). Binek prova que o tempo de parada entre os ciclos não influencia nas propriedades dos ciclos, mas sim a configuração inicial da camada de *pinning* antes da obtenção do primeiro ciclo (BINEK, 2004). À vista disso propomos observar os efeitos de envelhecimento no efeito de treinamento seguindo os protocolos de medida apresentados no apêndice C.1 para amostra pó e ferrofluido diluído.

O Intuito desde experimento é tentar desprender alguns *spins* congelados juntamente com os rodáveis da casca com o envelhecimento (tempo de parada com campo ligado), antes e depois do primeiro ciclo medido e observar se as propriedades dos ciclos variam em relação ao processo sem paradas ($t_w=0$ s). A Figura 52 apresenta a dependência do *exchange bias* em função dos ciclos medidos para amostra pó com tempos de parada entre cada ciclo de 0, 600 e 6000 s feitos após a medição do primeiro ciclo, $n > 1$.

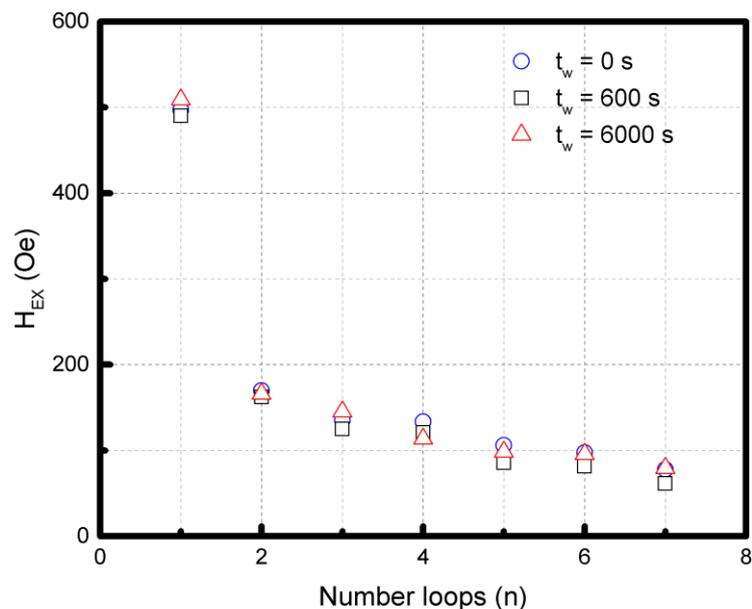


Figura 52: Efeito de treinamento para amostra pó com tempos de parada diferentes após o primeiro ciclo.

Claramente observamos que o envelhecimento após o primeiro ciclo medido não influencia na dinâmica não linear do efeito de treinamento, uma vez que a configuração da camada de *pinning* inicial não foi alterada, corroborando com as afirmações de Binek. Com o ajuste do modelo de Binek extraímos os parâmetros das curvas e reunidos na Tabela 15 (BINEK, 2004). Os parâmetros apresentam uma variação insignificante, revelando que o sistema “memorizou” o estado dos *spins* da casca (camada de *pinning*) no primeiro ciclo e

transmitindo, independentemente do tempo de parada entre os ciclos, para os demais ciclos medidos. Não alterando a dinâmica não linear do sistema no efeito de treinamento.

Tabela 15: Parâmetros extraídos do modelo de Binek para amostra pó com protocolo de envelhecimento com tempos de parada (t_w) diferentes.

Amostra	t_w (s)	H_{EX}^∞ (Oe)	k (Oe)	γ ($\times 10^{-6}$ Oe $^{-2}$)	TE_n (%)
Pó	0	-47.12	308.92	2.02	34.2
	600	-49.07	309.15	2.09	33.11
	6000	-48.09	311.48	2.01	32.64

Na amostra de ferrofluido diluído resolvemos investigar o fenômeno com paradas com campo ligando em +90kOe de 6000 s antes de todos os ciclos de histerese medidos. Escolhemos esta amostra para o experimento para examinar o comportamento na interface FI/SGL das NPs-CS sem a influência das interações interpartículas. A ideia desse experimento é forçar o alinhamento de alguns *spins* em alto campo por um determinado tempo, não muito curto para que dê tempo dos *spins* congelados e rodáveis rotacionarem da direção do campo de *cooling*. A Figura 53 (a) e (b) revela que existe uma diminuição do *exchange bias* medido no primeiro ciclo com t_w 6000 s (a) e da magnetização reduzida (b) como observamos na região tracejada na cor vermelha da Figura 53 (a) e (b)). Consequência do alinhamento de alguns *spins* da casca na direção do campo de *cooling* antes de iniciar o primeiro ciclo, reduzindo o acoplamento de troca entre o núcleo e a casca, resultando na diminuição do *exchange bias*.

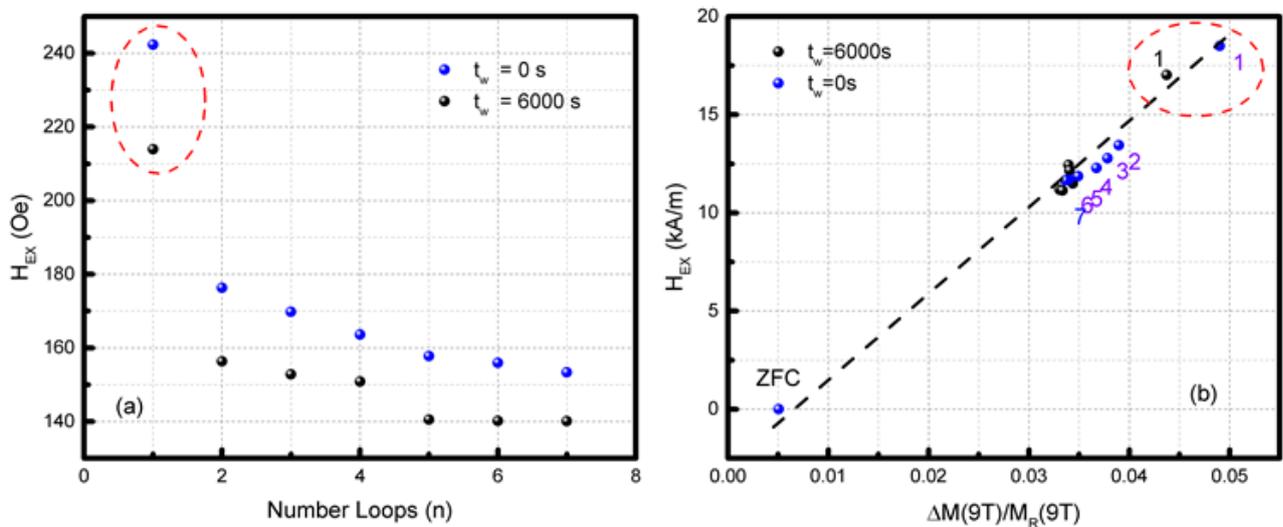


Figura 53: Efeito de treinamento amostra de ferrofluido diluído com parada em +90kOe de 6000 s antes de todos os ciclos de histerese medidos (a) Dependência do *exchange bias* com número de ciclos medidos. (b) dependência *exchange bias* com a magnetização reduzida do modelo de Zheng *et al.*

Também apresentamos o ajuste feito com o modelo de Radu *et al.* na Figura 54 e reunimos os valores dos ajustes na Tabela 16.

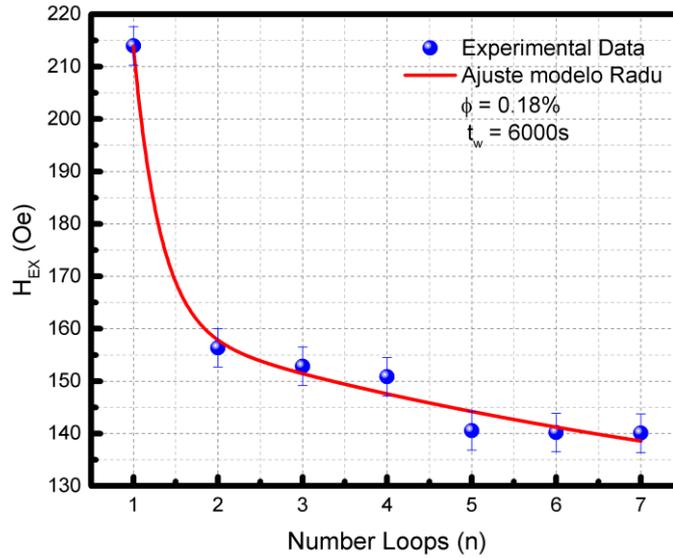


Figura 54: Efeito de treinamento com protocolo de envelhecimento para amostra diluída com ajuste com modelo de Radu *et al.*

Tabela 16: Resultados extraídos dos modelos de Binek e Radu *et al.* para amostra de ferrofluido diluído com protocolo de envelhecimento.

Amostra	t_w (s)	Modelo de Binek				Modelo de Radu <i>et al.</i>				
		H_{EX}^{∞} (Oe)	k	γ ($\times 10^{-5} \text{Oe}^{-2}$)	TE_n (%)	A_f (Oe)	A_r (Oe)	P_f	P_r	P_r/P_f
Ferrofluido	0	124.07	77.31	3.99	72.8	1718.86	62.96	0.301	8.72	28.96
	6000	117.44	56.29	6.40	63.1	1267.66	48.33	0.315	8.46	26.81

Nossos experimentos vão de encontro aos resultados obtidos por Del Bianco *et al.* no sistema investigado o H_{EX} aumenta devido à espessura da camada AFM que dificulta os *spins* de rotacionar (DEL BIANCO; FIORANI; TESTA, 2007). Devido à natureza diferente da camada de *pinning* de nossas nanopartículas, uma camada superficial SGL muito fina com o campo ligado por $t_w=6000$ s, alguns *spins* irão se alinhar progressivamente com campo aplicado devido ao rearranjo da configuração da interface de *spins*. Em nossos experimentos, o envelhecimento antes de medir o primeiro ciclo modifica a configuração da camada de *pinning* SGL da casca e esse efeito é transmitido entre todos os ciclos no efeito de treinamento do *exchange bias*. Com o modelo de Binek extraímos os seguintes parâmetros para amostra com $t_w = 6000$ s e comparamos com $t_w = 0$ s reunidos na Tabela 16. Com o envelhecimento no efeito

de treinamento encontramos *exchange bias* no equilíbrio (H_{EX}^{∞}) de 117.44 Oe uma diminuição em torno de 5% em relação ao medido com $t_w = 0$ s. Enquanto o parâmetro γ deduzido é de 6.40×10^{-5} Oe⁻² com um aumento de 60%, este valor observado de γ pode ser interpretado como uma diminuição da constante de acoplamento entre o *shell* SGL e o *core* FI ao envelhecer o sistema mostrando o alinhamento de alguns *spins*. Utilizamos o modelo de Zheng *et al.* (ZHENG *et al.*, 2004a) para observar o efeito de envelhecimento, os resultados exibidos na Figura 53 (b). Constatamos uma diminuição dos *spins* congelados ao longo da direção do campo de *cooling* que reduz a energia *pinning* eficaz. Por isso ele diminui com o ciclismo de campo. Com o envelhecimento do primeiro ciclo alguns *spins* se desprendem alinhando se com os *spins* do núcleo reduzindo a energia de troca entre o núcleo e a casca afetando a magnetização reduzida.

Investigando as contribuições dos *spins* rodáveis com o modelo proposto por Radu *et al.* (RADU; ZABEL, 2008a) exposto na Figura 54, equação 50, observamos que a componente dos *spins* congelados P_f possui um aumento e encontramos $P_r/P_f \sim 26.8$ com um envelhecimento da amostra diluída, indicando uma diminuição da contribuição dos *spins* rodáveis de se reorganizar cerca de 2 vezes mais lentamente sem envelhecimento isto é explicado devido ao diminuição de *spins* rotativos que se alinham com o campo visto em P_r .

Por fim reunimos todos os valores encontrados com os dois modelos para amostra pó e ferrofluido diluído na tabela 17.

Tabela 17: Valores extraídos dos modelos de Binek e Radu *et al.* as amostras com efeito de envelhecimento antes e após o primeiro ciclo de histerese magnética medido.

t_w	Ferrofluido		Pó		
	Antes do primeiro ciclo		Após o segundo ciclo		
	0	6000	0	600	6000
Modelo de Binek					
H_{EX}^{∞} (Oe)	124.07	117.44	-47.12	-49.07	-48.09
k	77.31	56.29	308.92	309.15	311.48
γ (Oe ⁻²)	3.99×10^{-5}	6.40×10^{-5}	2.02×10^{-6}	2.09×10^{-6}	2.01×10^{-6}
TE_n (%)	72.8	63.13	34.2	33.11	32.64
Modelo de Radu <i>et al.</i>					
A_f (Oe)	1718.86	1267.66	2516.94	-	-
A_r (Oe)	62.96	48.33	213.10	-	-
P_f	0.301	0.315	0.505	-	-
P_r	8.72	8.46	11.62	-	-
P_r/P_f	28.96	26.81	23.00	-	-

5. Considerações Finais

As nanopartículas ultrapequenas aqui investigadas foram sintetizadas através do método coprecipitação hidrotérmica de fluidos magnéticos com dupla camada elétrica – EDL-MF, com intuito que as propriedades magnéticas fossem potencializadas pela redução do tamanho e aumento da contribuição superficial. O produto desta síntese resulta em nanopartículas de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) recoberta por uma fina camada desordenada de maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, fruto do tratamento de nitrato de ferro de superfície. A amostra na forma de pó de NPs-CS é caracterizada por difração de raios X e verificamos que são compostas de nanopartículas com tamanho mediano de 2.7 nm. Encontramos uma correspondência com a ficha No. 22-1086 do PDF-2 para CoFe_2O_4 que confirma que a estrutura do cristal é o tipo espinélio e pertencente ao grupo espacial $Fd3m$ e não contém quaisquer outras fases cristalinas.

Determinamos quantitativamente a presença de metais nas partículas utilizando a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica (AAS). Empregamos o modelo do *core-shell* químico para determinar heterogeneidade causada pelo enriquecimento de ferro das superfícies das nanopartículas magnética, encontramos uma fração de metal divalente χ_M de 0.16, menor que 0.33 que mostra o enriquecimento superficial de ferro. A partir do modelo *core-shell* conseguimos calcular a espessura da casca de 0.27 nm, equivalente a 52 % da partícula. Diluímos o ferrofluido para obtermos uma amostra com um regime de interações fracas com ϕ de 0.18%, essa usada em todos experimentos de magnetização. Em medidas de densidade do ferrofluido diluído encontramos um valor de 1.0051 g/cm^3 a partir do qual conseguimos estimar, via densidade, um ϕ de 0.1817% em total concordância com o resultado da dosagem química feita por AAS.

Para investigar a morfologia e avaliar a distribuição de tamanho as nanopartículas utilizamos a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) em conjunto com técnicas auxiliares. Por Espectroscopia de Dispersão de energia de Raios X (EDS) construímos um espectro relativo ao número de contagens em função da energia possibilitando assim identificar os elementos presentes na amostra. Os picos detectados no espectro indicam os elementos presentes de Fe e Co da amostra FPCo2, não havendo contaminantes. O histograma de distribuição de tamanho foi obtido através da contagem individual de aproximadamente 500 nanopartículas, o histograma foi ajustado por uma lei de distribuição do tipo log-normal e encontramos um diâmetro médio de 2.67 nm, ligeiramente menor que o obtido pelo formalismo de Sherrer, e uma polidispersão $\sigma = 0.26$. Imagem de HRTEM de uma nanopartícula

selecionada do conjunto de imagens da amostra evidencia alta cristalinidade das NPs (monocristalinas) onde podemos visualizar os planos atômicos e possibilita medir a distância interplanar. Encontramos um valor da ordem de 2.6 Å correspondente ao índice de Miller [311] para a ferrita de cobalto. Em conjunto com análise da imagem usando *Fast Fourier Transform* – FFT observamos pontos brilhantes que correspondem as distâncias interplanares, o ponto 0.28 nm corresponde ao índice de Miller [220] e o ponto 0.26 nm corresponde ao índice [311].

Do comportamento da magnetização à temperatura ambiente para a amostra FPCo2 diluída observamos que curva é simétrica em ambas direções do campo aplicado, também é uma função crescente do campo devido ao seu tamanho reduzido com tendência de não saturação. Do ajuste com o formalismo de *Langevin* obtém-se um diâmetro médio das partículas de 3 nm e da polidispersão $\sigma = 0.35$. Ao comparar com os resultados de MET e d_{rx} , observamos um diâmetro e uma polidispersão ligeiramente maiores, isso é devido ao ajuste não conseguir ajustar na região de alto campo. Da análise em alto campo na região de linearidade da curva extrapolado $1/H \rightarrow 0$, encontramos um M_s de 115 kA/m. Do experimento susceptibilidade magnética em baixo campo obtivemos um valor de χ_0 , que possibilitou deduzir o valor de referência Ψ_{dd} 2.323 em 300 K e deste parâmetro de interação dipolar λ de 3.32×10^{-4} para a amostra de ferrofluido diluído. Quando $\lambda \ll 1$ as interações dipolares magnéticas são consideradas desprezíveis. Há 5 K elas possuem um papel não desprezível para amostra de ferrofluido diluído calculamos λ uma ordem de grandeza maior de 69.54×10^{-4} , para o pó devido à proximidade das partículas que faz com que as interações dipolares e de *superexchange* entre os *spins* de superfície induzam um regime de fortes interações. Caracterizando as interações fracas e fortes nos regimes estudados.

Dos ciclos de histerese magnética a 5 K com protocolo ZFC obtidos, observamos um acréscimo do H_c da amostra pó em relação com a dispersão diluída congelada, devido as interações dipolares e de *exchange* entre os *spins* de superfície em contato que aumenta a dificuldade de reduzir a zero a magnetização remanente. A magnetização remanente tem uma diminuição devido ao aumento das interações dipolares que são altamente desmagnetizantes. Para observar o comportamento das interações presentes nas amostras investigadas, resolvemos utilizar a abordagem proposta por *Thamm* e *Hesse*, utilizamos o ramo superior m_{sup} , inferior m_{inf} do primeiro quadrante e a curva de primeira magnetização inicial dos ciclos a 5 K para a avaliação. Ambas possuem um desvio negativo o que nos releva que a interação dipolar é predominante. Para a amostra de ferrofluido diluído observamos que existe um regime de interação fraca em relação a amostra pó. As curvas Δm apresentam um perfil semelhante com

amostras estudadas em outros trabalhos feitos no GFC-UnB pelo método de *Henkel Plot*. Especialmente as obtidas Vieira *et al.* ao investigar ferrita de cobalto com diâmetro similar à investigada nesta Tese, encontramos uma posição do pico em consonância com seus os resultados.

Para amostra de ferrofluido diluído encontram valores semelhantes da temperatura de bloqueio T_B , deduzidos via dependência térmica do campo coercivo (alto campo aplicado) e do pico da derivada $-d(M_{FCW} - M_{ZFC})/dT$ versus $T - \langle T_B \rangle$ (baixo campo) da ordem de 30 K. $\langle T_B \rangle$ é ligeiramente maior, visto que é necessária uma energia maior para as partículas começarem a desbloquear em baixo campo. Para o pó da amostra de NPs encontramos temperaturas de bloqueio bem distintas, isto se deve a influência do campo aplicado nas interações. Com campo aplicados maiores, consegue-se desbloquear mais partículas em temperaturas menores. Apoiando essa afirmação os resultados das curvas ZFC de ambas amostras nos mostra valores altos, o campo aplicado é muito pequeno e grande parcela do aumento da energia do sistema é devido a temperatura.

Investigamos os efeitos que surgem com a desordem de *spins* de superfície em relação a dependência térmica em alto campo, em baixas temperaturas as propriedades magnéticas das NPs-CS evidenciam vários fenômenos, uma vez que anisotropia magnética apresenta uma forte contribuição da superfície a magnetização das nanopartículas é fortemente influenciada pela desordem de superfície. Observamos um desvio da Lei de *Bloch* em baixa temperatura responsável pelo congelamento dos *spins* de superfície em camada desordenada do tipo *spins-glass-like*, influenciando nas propriedades magnética e criando uma interface FI/SGL nas nanopartículas. Determinamos os valores do ajuste da Lei de *Bloch* para curva experimental da amostra de ferrofluido diluído e quantificamos a contribuição da casca por uma lei de resfriamento típica. Os valores encontrados dos ajustes estão de acordo com a amostra Co3 de ferrofluido diluído investigada por Cabreira-Gomes *et al.*, mostrando a reprodutibilidade dos parâmetros e a estabilidade das amostras sintetizadas no Grupo de Fluidos Complexos. Em baixo campo investigamos o efeito de memória magnética com protocolo de envelhecimento DC. Nas curvas M_{FCC}^{Down} de ambas amostras, uma queda na magnetização é observada até atingir o equilíbrio da magnetização em todos os degraus, no entanto, verifica-se que a quantidade de queda depende do regime de interações magnéticas da nanopartículas. Atribuímos à casca (*spins-glass-like*) existente nas NPs-CS de ferritas $CoFe_2O_4@-\gamma-Fe_2O_3$ como a origem intrínseca do efeito de memória e potencializado pelo comportamento coletivo, devido as interações

interpartículas dipolares e de *exchange* resultando num estado SSG. Destas análises em alto e baixo campo podemos definir a interface FI/SGL das nanopartículas aqui investigadas.

Em temperaturas muito baixas a interface FI/SGL quando congelada na presença de campo induz o *exchange bias* (H_{EX}). Está associado a um *exchange* de troca entre os *spins* desordenados da camada superficial e os do núcleo ordenado, alinhados na direção do campo aplicado. Esta depende intimamente em relação ao campo de congelamento H_{cool} . H_{EX} cresce em função do campo de *cooling*, conforme acontece o alinhamento progressivo dos *spins* do core na direção do campo aplicado. Esse incremento de H_{EX} acontece até atingir um máximo e depois uma redução é observada, associada ao acoplamento *Zeeman* entre os *spins* da casca e o campo externo. Esse máximo do campo de *exchange* está associado a um limiar de desbloqueio dos *spins* da superfície, que estavam ancorados fortemente pelo efeito da interface e passam a se acoplar progressivamente ao campo aplicado e em consequência a isso o campo H_{EX} diminui. Encontramos um máximo 12 kOe para H_{cool}^{MAX} e H_{EX} de 42.3 kA/m para amostra pó e H_{EX} de 18.5 kA/m para amostra de ferrofluido diluído, valores superiores aos encontrados por Cabreira-Gomes *et al.*, atribuímos a potencialização do *exchange bias* com a redução do tamanho das nanopartículas. Investigando a estabilidade usando o protocolo de *minor loops*, verificamos que quando H_{max} é inferior ao campo de anisotropia do sistema não atinge a saturação magnética e H_{max} aplicado é maior que 60 kOe. Os valores encontrados para H_{shift} encontrados ficam constantes e H_{shift} se torna H_{EX} , nos fornecendo o verdadeiro significado fenomenológico do campo de *exchange bias*.

Pela primeira vez o efeito de treinamento do *exchange bias* em ferrofluidos à base de NPs-CS é visto. Investigamos em relação a algumas características: regime de interações fracas e fortes, relaxamento dos *spins* não compensados congelados e rotativos na interface FI/SGL e influência da temperatura e envelhecimento. Observamos que as interações interpartículas tem um papel crucial nas propriedades do fenômeno. Ao se estudar o regime diluído com fracas interações observamos como o ciclismo do *exchange bias* atinge um equilíbrio (H_{EX}^{∞}) em 124.07 Oe não muito longe do estado inicial de 240 Oe e um γ de 3.99×10^{-5} Oe⁻², para amostra pó o H_{EX}^{∞} -47.12 Oe e o H_{EX} de 540 Oe e γ de 2.02×10^{-6} Oe⁻², mostrando que as interações potencializam o efeito visualizado. Uma vez que para o regime diluído o H_{EX} se estabiliza em um valor bem próximo do H_{EX} inicial, nos indica que o efeito visualizado, num sistema de partícula não interagentes, ocorre devido as interações de *exchange* entre o núcleo e a casca no interior da NPs-CS. Esses resultados estão de acordo com os da literatura e a intensidade do efeito de treinamento é mais fraca para grande valor de γ como observamos para amostra de

ferrofluido líquido. Para ambas amostras observamos a tendência de os ciclos irem na direção do ciclo ZFC. Na amostra pó a magnetização reduzida diminui abruptamente aproximando-se rapidamente do ZFC, por outro lado para amostra de ferrofluido diluído verificamos que precisaria medir mais ciclos para poder se aproximar do ZFC. Concluimos que é impossível para esta amostra atingir o estado de magnetização do ciclo ZFC. Para o pó notamos que em mais alguns ciclos medidos o estado seria atingido e possivelmente a induzir o *exchange bias* positivo pelo efeito de treinamento na amostra. Para amostra de ferrofluido diluído congelado encontramos $P_r/P_f \sim 29$ indicando que os *spins* rotativos se reorganizam cerca de 29 vezes mais rapidamente do que os *spins* congelados, nesta amostra livre de interações dipolares os *spins* rodáveis têm um grau de liberdade maior para mudar de direção. Para amostra pó $P_r/P_f \sim 23$, houve uma clara diminuição da relação ao ferrofluido diluído, que pode ser explicado pelas interações dipolares e de *exchange* entre as NPs-CS que dificultam os *spins* rotativos de girar, já que é necessária uma energia maior para vencer o efeito das interações presentes.

Em 30 K o campo de *exchange bias* é mínimo para amostra de ferrofluido diluída e apresenta uma diminuição expressiva do campo coercivo, magnetização remanente e magnetização de saturação em relação as medidas a 5 K. O efeito de treinamento nesta temperatura não apresenta o relaxamento abrupto entre os o primeiro e segundo ciclo, diminuindo de um modo aproximadamente linear. Próximo de T_B existe apenas pequenos desvios do equilíbrio na interface de magnetização da casca (SGL) que afeta a energia livre que controla o processo de relaxamento. O equilíbrio é atingido mais rapidamente. Em temperaturas próximas do T_B o efeito de treino atérmico desaparece. A dependência da temperatura no efeito de treinamento está de bom acordo com o modelo de Binek e indica a precisão qualitativa do modelo de relaxamento dos *spins* da camada de *pinning* utilizado nestes sistemas até aqui. A Temperatura de Bloqueio aqui obtido é perfeitamente compatível com os nossos dados e o efeito do treinamento a 30 K é ínfimo. A 30K o *exchange bias* é reduzido, e a sua formação não é bem descrito pelo modelo de Radu *et al.* ou mais modelos lei de potência de decaimento convencionais, mas sim diminui de forma aproximadamente linear.

O efeito de envelhecimento influencia nas propriedades magnéticas da camada de *pinning* que induz o *exchange bias*. Para amostra pó o tempo de parada (t_w) é medido depois do primeiro ciclo. Os parâmetros apresentam uma variação insignificante, revelando que o sistema “memorizou” o estado dos *spins* da casca (camada de *pinning*) no primeiro ciclo e transmitindo, independentemente do tempo de parada entre os ciclos, para os demais ciclos medidos, não alterando a dinâmica não linear do sistema no efeito de treinamento. Na amostra de ferrofluido

diluído com paradas antes do primeiro ciclo revela que existe uma diminuição do *exchange bias* medido no primeiro ciclo com t_w . Consequência do alinhamento de alguns *spins* da casca na direção do campo de *cooling* antes de iniciar o primeiro ciclo, reduzindo o acoplamento de troca entre o núcleo e a casca, resultando na diminuição do *exchange bias*. No experimento de envelhecimento no efeito de treinamento encontramos o *exchange bias* no equilíbrio de ciclos infinitos (H_{EX}^∞) de 117.44 Oe, observamos uma diminuição em torno de 5% em relação ao medido com $t_w = 0$ s. Enquanto o parâmetro γ deduzido é de 6.40×10^{-5} Oe⁻², um aumento de 60%, este valor observado de γ pode ser interpretado como uma diminuição da constante de acoplamento entre a casca (SGL) e o núcleo (FI) ao envelhecer o sistema, mostrando que houve o alinhamento de alguns *spins* da casca. Constatamos uma diminuição dos *spins* congelados ao longo da direção do campo de *cooling* que reduz a energia *pinning* eficaz. Por isso ele diminui com o ciclismo de campo. Com o envelhecimento do primeiro ciclo alguns *spins* se desprendem alinhando-se com os *spins* do núcleo reduzindo a energia de troca entre o núcleo e a casca afetando a magnetização reduzida. Investigando as contribuições dos *spins* rodáveis com o modelo proposto por Radu *et al.* observamos que a componente dos *spins* congelados P_f possui um aumento e P_r / P_f é ~ 26.8 com o envelhecimento da amostra diluída, indicando uma diminuição da contribuição dos *spins* rodáveis de se reorganizar cerca de 2 vezes mais lentamente sem envelhecimento. Isto é explicado devido a diminuição de *spins* rotativos que se alinharam com o campo visto em P_r .

Em resumo, utilizando a abordagem proposta por Thamm e Hesse caracterizamos as interações interpartículas em ferrofluido diluído e pó compactado. Mostramos que estas são associadas a regimes de interações fracas e fortes, respectivamente. Investigamos o efeito de memória magnética nos dois sistemas e os resultados mostram que o efeito é potencializado pelas interações interpartículas. No ferrofluido o comportamento do efeito de memória é governado pela camada de *spins* desordenados do tipo SGL. No pó compactado o efeito de memória é característico de um sistema SSG em consequências das interações interpartículas.

Investigamos o efeito de *exchange bias* e de treinamento nos dois sistemas. Os principais resultados mostram que:

- As interações aumentam a taxa de decrescimento do EB com aplicação de sucessivos ciclos;
- Os *spins* desordenados se alinham mais rapidamente no pó em relação ao ferrofluido. A razão P_r / P_f indica como os *spins* rodáveis se reorganizam mais rapidamente do que os *spins* presos;

- Em 30 K os spins rodáveis já não participam mais no efeito de treinamento;
- O acoplamento entre as camadas diminui em 30 K, influenciando no valor do γ ;
- Com o envelhecimento após primeiro ciclo na amostra pó, os resultados mostram uma “memorização” da configuração da casca (SGL) em regime de interações fortes;
- Com o envelhecimento antes do primeiro ciclo no Ferrofluido diluído, alguns *spins* rodáveis se alinham com o campo de 9 T diminuindo a constante de acoplamento entre o núcleo e a casca durante a primeira reversão.

Os fenômenos visualizados merecem ser testados mais amplamente. A interpretação, porém, é bastante complicada, já que inúmeros fatores cooperam para o comportamento. O estudo descrito no presente documento precisa ser continuado, para que as interpretações sugeridas sejam aplicadas em partículas de composição diferentes e em fluidos concentrados, neste último as interações dipolares são tradicionalmente desmagnetizantes, como já visto em trabalhos anteriores do GFC, e os efeitos de memória e treinamento do *exchange bias* podem ser fortemente influenciados.

6. Apêndices

A. Unidades de medida em magnetismo⁹

Quantidade	Símbolo	Gaussiano & cgs emu ^a	Fator de conversão, C ^b	SI & mks racionalizado ^c
A densidade de fluxo magnético, indução magnética	B	gauss (G) ^d	10^{-4}	tesla (T), Wb/m ²
fluxo magnético	Φ	maxwell (Mx), G·cm ²	10^{-8}	weber (Wb), volt segundo (V·s)
Diferença de potencial magnético, força magnetomotriz	U, F	gilbert (Gb)	$10/4\pi$	ampere (A)
Força de campo magnético, força de magnetização	H	oersted (Oe), ^e Gb/cm	$10^3/4\pi$	A/m ^f
(Volume) magnetização ^g	M	emu/cm ³ ^h	10^3	A/m
(Volume) magnetização	$4\pi M$	G	$10^3/4\pi$	A/m
Polarização magnética, intensidade de magnetização	J, I	emu/cm ³	$4\pi \times 10^{-4}$	T, Wb/m ² ⁱ
(Massa) magnetização	σ, M	emu/g	$\frac{1}{4\pi \times 10^{-7}}$	A·m ² /kg Wb·m/kg
Momento magnético	m	emu, erg/G	10^{-3}	A·m ² , joule per tesla (J/T)
Momento de dipolo magnético	j	emu, erg/G	$4\pi \times 10^{-10}$	Wb·m ⁱ
(Volume) susceptibilidade	χ, κ	sem dimensão, emu/cm ³	$\frac{4\pi}{(4\pi)^2 \times 10^{-7}}$	sem dimensão henry por metro (H/m), Wb/(A·m)
Permeabilidade μ	μ	sem dimensão	$4\pi \times 10^{-7}$	erg cm ⁻³
(Volume) densidade de energia, produto energético	W	erg/cm ³	10^{-1}	J/m ³

- a.* As unidades gaussianas e as cgs emu são as mesmas para propriedades magnéticas. A relação de definição é $B = H + 4\pi M$.
- b.* Multiplique um número em unidades gaussianas por C para convertê-lo em SI (por exemplo, $1 \text{ G} \times 10^{-4} \text{ T/G} = 10^{-4} \text{ T}$).
- c.* SI (Système International d'Unités) foi aprovado pelo Bureau Nacional de Normas. Onde dois fatores de conversão são dados, o superior é reconhecido em, ou consistente com, SI e é baseado na definição $B = \mu_0(H + M)$, onde $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}$. A inferior não é reconhecida em SI e é baseada na definição $B = \mu_0 H + J$, onde o símbolo I é frequentemente utilizado em vez de J.
- d.* $1 \text{ gauss} = 10^3 \text{ gamma } (\gamma)$.
- e.* Ambos oersted e gauss são expressos como em $\text{cm}^{-1/2} \cdot \text{g}^{-1/2} \cdot \text{S}^{-1}$ em termos de unidades de base.
- f.* A/m é frequentemente expresso como "ampere-volta por metro" quando usado para força de campo magnético.
- g.* Momento magnético por unidade de volume.
- h.* A designação "emu" não é uma unidade.
- i.* Reconhecido em SI, ainda que baseado na definição $B = \mu_0 H + J$. Ver nota c.
- j.* $\mu_r = \mu/\mu_0 = 1 + \chi$, tudo em SI. μ_r é igual a μ no sistema Gaussiano.
- k.* $B \cdot H$ e $\mu_0 M \cdot H$ possuem unidades J/m³ no SI; $M \cdot H$ e $B \cdot H/4\pi$ possuem unidades gaussianas erg/cm³.

⁹ R. B. Goldfarb and F. R. Fickett, U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, Boulder, Colorado 80303, March 1985 NBS Special Publication 696 For sale by the Superintendent of Documents, U.S. Government Printing Office, Washington, DC 20402

B. Magnetismo – Aspectos gerais

O magnetismo é a capacidade da matéria de responder, Indução Magnética (B), a um campo magnético externo (H), onde todas as substâncias sejam elas sólidas, líquidas ou gasosas mostram alguma característica magnética em todas as temperaturas. Essa propriedade da matéria surge essencialmente por duas razões: (i) capacidade que toda corrente elétrica tem de produzir um campo magnético (Lei de *Biot-Savat*) e (ii) dos momentos magnéticos dos *spins*¹⁰. Classicamente, o momento magnético dos *spins* surge do movimento do *spin* em torno de seu próprio eixo, representado graficamente por uma seta, que possui duas configurações possíveis \uparrow *up* (para cima) e \downarrow *down* (para baixo) que se combinam em pares opostos dentro de um orbital. Obedecendo ao princípio de exclusão de *Pauli* e a regra de *Hund* anulam-se em decorrência disso, dependendo da configuração eletrônica dos átomos de um material podem existir orbitais parcialmente preenchidos tendo certo número de *spins* que contribuem para magnetização resultante. Na Teoria quântica um átomo com um elétron possui um momento magnético de *spin* (ou simplesmente *spin*), μ_s , na direção do campo aplicado H que é $\mu_s = e\hbar/2m$, onde e é a carga do elétron, m a massa do elétron e \hbar a constante de *Planck*. Esse valor é definido como unidade fundamental do momento magnético e denominado de magnéton de *Bohr*¹¹ em homenagem ao seu descobridor e escrito como $\mu_B = e\hbar/2m$ (MORRISH, 1965; BERTOTTI, 1998; CULLITY; GRAHAM, 2011).

A resposta da matéria frente a campos magnéticos externos se denomina Magnetização (M). Quando se imerge um material qualquer numa região onde há um campo magnético esse tende a alinhar os momentos magnéticos dentro do material, a estrutura responde imediatamente produzindo um campo magnético próprio cuja intensidade e orientação dependem do campo externo denominado de indução magnética (B). Podemos relacionar o campo externo aplicado, a indução e a magnetização é expressa por:

$$B = \mu_0 (H + M), \quad (\text{B.1})$$

μ_0 é a permeabilidade do vácuo. Diz-se então que o material se encontra magnetizado. A magnetização é definida como a somatória de todos os momentos magnéticos elementares (dipolo magnético) por unidade de volume, $M = \mu_{total}/V$. A temperatura do sistema é um fator

¹⁰O termo *Spin* (em inglês "girar") associa-se, sem rigor, às possíveis orientações que partículas subatômicas carregadas como prótons ou elétrons e alguns núcleos atômicos podem apresentar quando imersas em um campo magnético.

¹¹No Sistema Internacional de medidas S.I. tem valor de $9.274 \cdot 10^{-24} \text{ J}\cdot\text{T}^{-1}$ e de $9.274 \cdot 10^{-21} \text{ erg}\cdot\text{G}^{-1}$ no Sistema CGS (centímetro–grama–segundo).

primordial, visto que quanto maior a temperatura, maior a energia térmica dos *spins* que dificulta o alinhamento desses com o campo aplicado.

Precisamos conhecer mais alguns princípios básicos para classificar os tipos de materiais. Definida pelo quociente $\chi_m = M/H$ e denominada de susceptibilidade magnética do meio, esta grandeza adimensional no Sistema Internacional de Medidas (S.I.) mede a função resposta correspondente da relação entre o campo aplicado (H) não muito intenso e a magnetização (M). A magnetização é proporcional à estimulação magnética induzida pelo campo e quando se remove o campo magnético a magnetização destes materiais esvanece. Outra propriedade que precisamos conhecer é a permeabilidade magnética do meio (μ), que mensura o campo magnético no interior de um material - devido ao campo magnetizante H pré-existente na região onde o material é colocado bem como à magnetização por este induzida no material, expresso por $\mu = B/H$. Substituindo ambos os conceitos de susceptibilidade magnética e permeabilidade magnética na equação B.1 temos:

$$\frac{\mu_{total}}{\mu_0} = \chi_m + 1. \quad (B.2)$$

μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo¹². Relacionando as grandezas adimensionais μ e χ_m podemos classificar os materiais de acordo com sua resposta magnética e sua magnetização conforme expresso na Tabela 18 e visualizado na Figura A.1.

Tabela 18: Reúne classificação dos materiais com os principais tipos de comportamentos magnéticos conhecidos em relação à susceptibilidade magnética e a permeabilidade magnética relativa (MATTIS, 2012).

<i>Material</i>		χ_m	μ/μ_0
Magnetismo Atômico	Diamagnético	< 0	< 1
	Paramagnético	> 0	> 1
Magnetismo Cooperativo	Ferromagnético	>> 0	>> 1
	Ferrimagnético	>> 0	>> 1
	Antiferromagnético	> 0	> 1

O magnetismo pode ser dividido de acordo com a resposta magnética em duas classes: o magnetismo atômico e o magnetismo cooperativo. No magnetismo atômico não existe qualquer interação entre os momentos individuais dos átomos e cada momento magnético age de forma independente uns dos outros, exemplo desse comportamento é o diamagnetismo e o paramagnetismo. No magnetismo cooperativo os *spins* estão acoplados uns aos outros formando estados magneticamente ordenados e com momentos em paralelos (ferromagnético)

¹² $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ N/A}^2 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}, \approx 1.2566 \times 10^{-6} \text{ H/m}$ (ou T·m/A).

ou antiparalelos (antiferromagnético e ferrimagnético). A Figura A.1 exibe uma comparação simplificada do comportamento da permeabilidade magnética para os principais tipos de comportamento magnético. Outros comportamentos como vidros de *spins* abordaremos com uma riqueza maior de detalhes a posteriori.

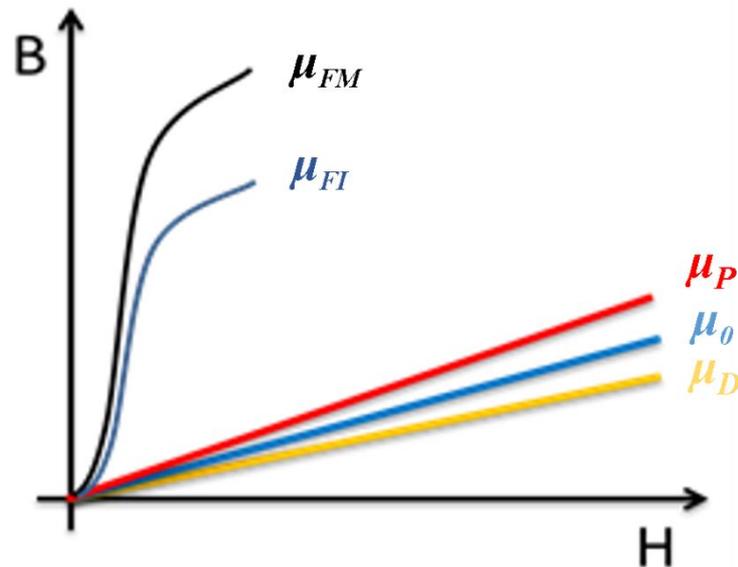


Figura A.1: Comparação simplificada da permeabilidade para: Ferromagnetismo (μ_{FM}), Ferrimagnetismo (μ_{FI}), Paramagnetismo (μ_P), o vácuo (μ_0) e Diamagnetismo (μ_D).

B.1 Diamagnetismo

Essa é uma propriedade magnética que todos os materiais estão sujeitos na presença de um campo externo, tão fraco que normalmente não pode ser observado quando o material possui uma das outras propriedades (Ferromagnetismo e Ferrimagnetismo) que se sobressaem. O Diamagnetismo é caracterizado por uma pequena susceptibilidade magnética negativa e apresentam valores reduzidos e negativos para a susceptibilidade magnética, na ordem de $\chi_m = -9 \times 10^{-6}$ para água por exemplo, ou seja, a magnetização induzida por um campo externo é inversamente proporcional ao campo aplicado.

Temos como exemplo deste comportamento os gases nobres e os sólidos iônicos cujos átomos perderam alguns elétrons, transformando-se em íons que possuem subníveis eletrônicos completos, fazendo com que os momentos fiquem emparelhados e se anulem. Podemos citar NaCl como exemplo de sólido iônico que apresenta o diamagnetismo. Nos materiais covalentes a camada externa é somente parcialmente preenchida devido à ausência de elétrons, espera-se que esses exibam um momento magnético diferente de zero. Entretanto, toda ligação covalente é composta por um par de elétrons com *spins* opostos e o momento angular orbital total é nulo.

citamos as moléculas de H_2 , N_2 e H_2O que possuem um momento magnético nulo mesmo que os átomos que compõem tenham momento magnético não nulo (CULLITY; GRAHAM, 2011).

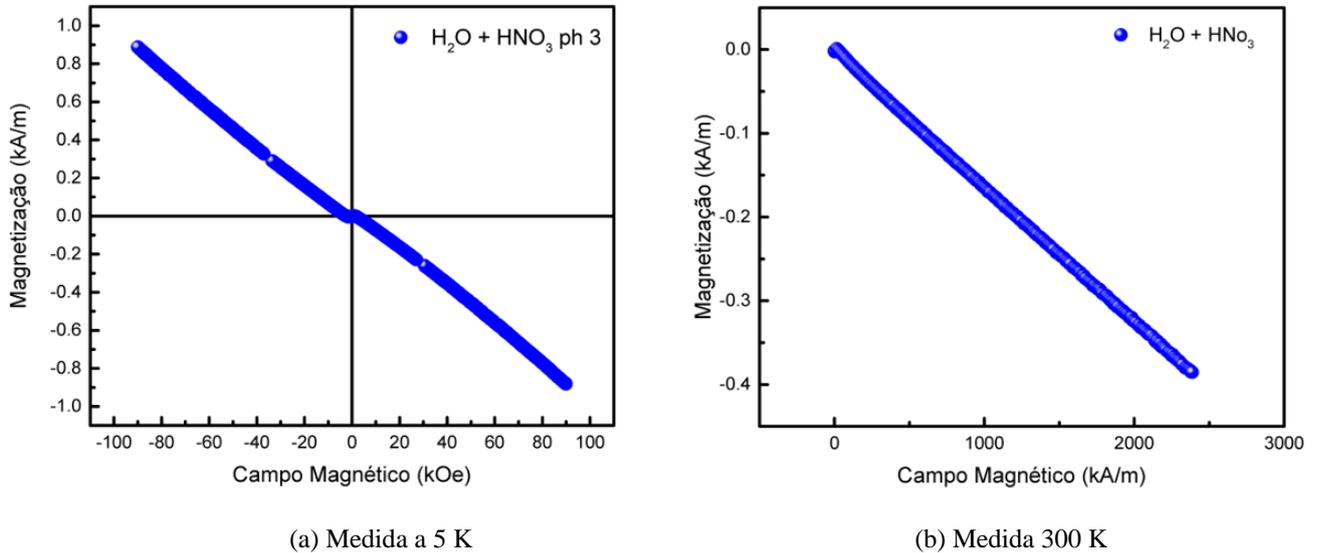


Figura A.2: (a) Ciclo de histerese a 5 K com variação de campo aplicado de ± 90 kOe e (b) susceptibilidade a baixo campo 300 K de $H_2O + HNO_3$ com ph 3 utilizada para subtração da resposta diamagnética do líquido carreador das amostras investigadas nesta Tese.

O comportamento diamagnético do eletrólito H_2O+HNO_3 utilizado para dispersar as NPs magnéticas nos ferrofluidos investigados nesse trabalho é apresentado na Figura A.2. Essas curvas foram utilizadas para subtração da resposta diamagnética da amostra de ferrofluido diluída em alto campo ± 90 kOe a 5 K em (a) e a baixo campo a 300 K (b) na Figura A.2 exemplificando o comportamento diamagnético.

B.2 Paramagnetismo

Os materiais paramagnéticos são constituídos de átomos que apresentam momento magnético intrínseco resultante dos momentos dos *spins*, contudo não interagem entre si. Esses possuem elétrons desemparelhados (elétrons livres), ou seja, orbitais atômicos ou moleculares com apenas um elétron. As interações de troca entre momentos de dipolo magnético vizinhos não são relevantes e podem ser negligenciadas em uma primeira aproximação, a susceptibilidade magnética destes materiais varia na ordem de $\sim 10^{-5} < \chi_m < 10^{-3}$. (DE LACHEISSERIE; GIGNOUX; SCHLENKER, 1999).

Um elétron desemparelhado na ausência de um campo magnético aplicado alinha seu momento magnético de forma aleatória, um sistema com grande número de elétrons livres desemparelhados não consegue reter magnetização por causa do movimento térmico randomizado das orientações dos *spins*, assim sua magnetização resultante é zero. Na presença de um campo magnético os *spins* tendem a se alinhar na mesma direção do campo magnético externo, mas apenas uma pequena magnetização é induzida, porque apenas uma pequena fração dos *spins* será orientada pelo campo. Essa fração é proporcional à força do campo e explica a dependência linear $M = \chi_m H$ e com a retirada do campo a magnetização cai para zero.

Em condições usuais de temperatura e baixo campo aplicado o paramagnetismo apresenta uma dependência com a temperatura na forma $1/T$, esse comportamento foi descoberto experimentalmente por *Pierre Curie* em 1895 e expresso por:

$$\chi_m = \frac{C}{T}, \quad (\text{B.3})$$

C é a constante de *Curie* e é uma característica intrínseca do material. Esta lei é válida em regime de baixa magnetização, $\mu_B H \lesssim k_B T$. No regime de alto campo e baixa temperatura não se aplica a expressão, visto que a saturação da magnetização acontece $\mu_B H \gtrsim k_B T$ e todos os *spins* estão alinhados com o campo magnético aplicado, mesmo aumentando o campo externo não aumentará a magnetização total, uma vez que não aumentará alinhamento dos *spins*. A constante de *Curie* para um íon paramagnético está relacionada com os momentos magnéticos dos íons individuais com momento angular (J) e expresso por:

$$C = \frac{N}{3k_B} \mu_{\text{eff}}^2, \quad (\text{B.4})$$

N é o número de átomos (ou moléculas magnéticas) por unidade de volume, $\mu_{\text{eff}} = g \mu_B \sqrt{J(J+1)}$ é o momento magnético efetivo por íon ou átomo paramagnético, g é o fator de *Landé*. Com a Lei de *Curie* pode-se obter experimentalmente o momento efetivo dos átomos, ou o número efetivo de magnétons de *Bohr* (CHIKAZUMI; GRAHAM, 2009). Na presença de campo a agitação térmica de um material paramagnético se opõe à tendência dos elétrons desemparelhados de se alinhar com o campo aplicado mantendo os momentos atômicos aleatoriamente orientados. O resultado é um alinhamento parcial na direção do campo. Outra característica importante é devido ao aumento da temperatura, o efeito randômico da agitação térmica faz com que a susceptibilidade magnética do material diminua (BLUNDELL; THOULESS, 2001).

B.3 Ferromagnetismo

Determinados materiais podem apresentar um comportamento paramagnético que surge acima da Temperatura de *Curie* (T_C). Em baixas temperaturas os momentos magnéticos tendem a se ordenar e o ponto de *Curie* T_C é visto como uma transição de fase entre um ferromagneto e um paramagneto. A dependência da temperatura requer uma versão alterada da lei de *Curie* para explicar o ferromagnetismo. *P. Weiss* foi o primeiro a tentar entender e estabelecer a primeira teoria para o ferromagnetismo. Postulou a existência de um campo interno H_w proporcional à Magnetização $H_w = \lambda M$, chamada de teoria do campo molecular. Essa teoria leva em consideração as interações de cada momento magnético atômico com todos os outros vizinhos, substituindo-as por um campo médio de origem “molecular” (λ) (WEISS, 1907). O campo magnético total pela teoria de *Weiss* é escrito como $B + \lambda M$, aplicando o conceito na lei de *Curie* temos:

$$\chi_c = \frac{M}{H} \rightarrow \frac{M}{B + \lambda M} = \frac{C}{T}. \quad (\text{B.5})$$

Encontramos a conhecida como a lei de *Curie-Weiss*:

$$\chi_{cw} = \frac{C}{T - C\lambda}, \quad (\text{B.6})$$

$C\lambda$ é uma constante com dimensão de temperatura e definida como T_C . O termo descreve a interação de troca que está presente ainda que superado pelo movimento térmico e o sinal de T_C depende do tipo de interações ferro ou antiferromagnéticas. Os materiais ferromagnéticos apresentam algumas características (CULLITY; GRAHAM, 2011):

- Relação M-H não linear, caracterizado por ciclos de Histerese;
- Dependência da susceptibilidade com a temperatura obedecendo à lei de *Curie-Weiss*;
- Dependência da magnetização com a temperatura satisfazendo a Lei de *Bloch*;
- Formação de domínios magnéticos e paredes de domínio.

Com a miniaturização algumas propriedades do material podem ser alteradas. A lei de *Bloch*, por exemplo, pode apresentar um acréscimo em temperaturas muito baixas e a abaixo de um diâmetro crítico do material há a formação de monodomínios.

B.4 Antiferromagnetismo

Substâncias antiferromagnéticas possuem uma pequena susceptibilidade positiva em todas as temperaturas, mas sua susceptibilidade varia de forma peculiar com a temperatura. À primeira vista, eles podem ser considerados como paramagnetos anômalos. No entanto, um estudo mais minucioso mostrou que a sua estrutura magnética é completamente diferente e que merecem uma classificação separada. A teoria do antiferromagnetismo foi desenvolvida por *Néel* em uma série de artigos, começando em 1932, no qual ele aplicou a teoria do campo molecular *Weiss* para o interpretar o fenômeno (NÉEL, 1932). Apresenta uma tendência de alinhamento antiparalelo dos *spins* vizinhos, contrário ao que acontece com o Ferromagnetismo. É possível ainda obter a susceptibilidade magnética, através de uma teoria do campo molecular de *Weiss* (WEISS, 1907), encontrando assim o seguinte resultado:

$$\chi_{cw} = \frac{C}{T + T_N}, \quad (\text{B.7})$$

onde T_N é denominada de temperatura de *Néel*.

O material antiferromagnético não apresenta uma magnetização espontânea macroscópica a baixas temperaturas, abaixo da temperatura crítica T_N a magnetização e a susceptibilidade diminuem com a temperatura tendendo à zero, $T \rightarrow 0$. Acima de T_N o comportamento é de um paramagneto com uma temperatura de *Curie-Weiss* negativa. Este comportamento foi previsto por *Néel*, e resultante de um acoplamento antiparalelo dos momentos magnéticos iguais e vizinhos.

Os materiais antiferromagnetos e interações antiferromagnéticas podem se acoplar a materiais FM e fixar a magnetização dos ferromagnetos, por exemplo, através de um mecanismo conhecido como *exchange bias* (MEIKLEJOHN; BEAN, 1956). Quando um filme ferromagnético é crescido sobre um antiferromagneto ou *annealing* (cozimento) na presença de um campo magnético os *spins* da superfície do ferromagneto se alinham com os *spins* da superfície do antiferromagneto. Isto proporciona a capacidade de "*pinned*"(fixar) que é a orientação da camada de *spins* ferromagnética. Esses materiais bicamadas com essas propriedades magnéticas são utilizados no desenvolvimento das válvulas de *spins* (OHLDAĞ et al., 2003) e construção de cabeças de leitura de discos rígidos (KOOLS, 1996). A temperatura igual ou acima do qual uma camada antiferromagnética perde a sua capacidade de fixar é chamada temperatura de bloqueio dessa camada e é geralmente inferior à temperatura de *Néel*.

B.5 Ferrimagnetismo

O artigo publicado em 1948 por Néel (NÉEL, 1948) forneceu a chave para a compreensão teórica das ferritas, a palavra ferrimagnetismo é devido a elas. Substâncias ferrimagnéticas exibem uma magnetização espontânea substancial à temperatura ambiente e abaixo de uma temperatura crítica como ferromagnetos. Esses materiais não correspondem à magnetização de saturação esperada para os íons paramagnéticos constituintes, correspondendo ao alinhamento paralelo destes quando $T \rightarrow 0$.

Exemplo mais comum são as ferritas compostas por óxidos de ferro (magnetita e maguemita) e óxidos duplos de metais de transição (M) representado por MFe_2O_4 , M pode ser metais de transição como o cobalto, níquel, manganês, cobre e zinco ou combinação destes elementos. Nesta classe de material os íons de Fe^{3+} são divididos em sítios tetraédricos e octaédricos e os íons de Fe^{2+} ocupam os sítios octaédricos, apresentando interações de *superexchange* entre os pares de íons nos diferentes sítios com natureza antiferromagnética. Outra constatação do comportamento ferrimagnético é observada ao se investigar a dependência térmica da magnetização das ferritas onde encontra-se uma temperatura de *Curie-Weiss* negativa. O resultado negativo indica uma interação dominante AFM, isto sugere que os dois Fe^{3+} se acoplam antiparalelamente entre si e os Fe^{2+} paralelamente, devido ao arranjo geométrico da estrutura. Resultando num momento magnético em uma dessas direções maior do que na outra, devido as subredes do material consistirem de diferentes átomos (ou íons).

Substâncias ferrimagnéticas exibem uma magnetização espontânea substancial à temperatura ambiente, assim como ferromagnéticos:

- Exibem os fenômenos de saturação magnética e histerese;
- Sua magnetização espontânea desaparece acima de uma temperatura crítica T_N ;
- Há formação de domínios magnéticos e paredes de domínio acima de um diâmetro crítico do cristal.

Só em 1948 os materiais ferrimagnéticos foram reconhecidos como a formação de uma classe distinta magnética e são materiais essenciais em algumas aplicações e estas características já os tornam industrialmente importantes (CULLITY; GRAHAM, 2011).

B.6 Interações de *Exchange*

No magnetismo cooperativo a magnetização depende de como os *spins* estão acoplados e como estes interagem, a interação de *Exchange*¹³ ou interação de troca surge na sobreposição de elétrons em conjunto e da interação de *Coulomb*, obedecendo o princípio de exclusão de *Pauli*. Foi descoberta de forma independentemente por Dirac e Heisenberg em 1926 (BLUNDELL; THOULESS, 2001). Heisenberg mostrou que a interação de troca é fundamental para o entendimento do ferromagnetismo, considerando-se simetrias cristalinas e interações do tipo *spin*-órbita é possível deduzir um Hamiltoniano de Heisenberg. Se dois átomos *i* e *j* possuem momentos angulares, respectivamente, então a Hamiltoniana da interação de troca entre os elétrons é:

$$H = -2J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \cos \phi, \quad (\text{B.8})$$

J_{ij} é a integral de troca. Teremos o ferromagnetismo quando a Hamiltoniana tem valor mínimo que resulta quando os *spins* estão em paralelos $\phi=0^\circ$ ($\cos \phi = 1$) e quando $J_{ij} > 0$. Se H é máximo os *spins* assumem a configuração antiparalela $\phi = 180^\circ$ ($\cos \phi = -1$) levando ao antiferromagnetismo, esse também surge quando $J_{ij} < 0$ e o estado de menor energia é atingido, levando a configuração de *spins* antiparalelos. A interação de troca entre os íons magnéticos vizinhos forçará o alinhamento dos momentos individuais com seus vizinhos de acordo com a distância. Conhecemos três tipos de *Exchange*: i) *Exchange* direto, ii) *Exchange* indireto e iii) *Superexchange*.

i) *Exchange* direto atua entre momentos magnéticos, quando estes estão próximos o suficiente há uma sobreposição das suas funções de onda dos elétrons e os elétrons são obrigados a estar no mesmo local no espaço, ao mesmo tempo, obrigatoriamente irão possuir rotações opostas. De acordo com *Bethe* e *Slater* os elétrons passam a maior parte de seu tempo entre átomos vizinhos, efeito causado pela distância interatômica pequena, originando um alinhamento antiparalelo e o *exchange* é negativo. Característica desse comportamento é uma estrutura antiferromagnética como mostrado na Figura A.3 (a). Caso os átomos estejam distantes, os elétrons permanecerão longes uns dos outros a fim de minimizar a repulsão elétron-elétron, dando origem a um alinhamento paralelo ou troca positiva (ferromagnetismo) visualizamos em (b). A Figura A.3 (c) mostra a variação da integral de troca com a proporção r_a/r_{3d} , r_a é o raio atômico e r_{3d} o raio da camada eletrônica $3d$. A curva representa a magnitude

¹³ Interação de *Exchange* é um efeito quântico que só ocorre entre partículas idênticas, neste caso interações entre os elétrons.

da integral de troca em função da distância interplanar, o cobalto está situado perto do pico da curva, enquanto o crômio e o manganês estão no lado negativo. O ferro com o sinal da integral de troca dependendo das estruturas cristalinas se encontra em torno do ponto de transição da curva (CULLITY; GRAHAM, 2011).

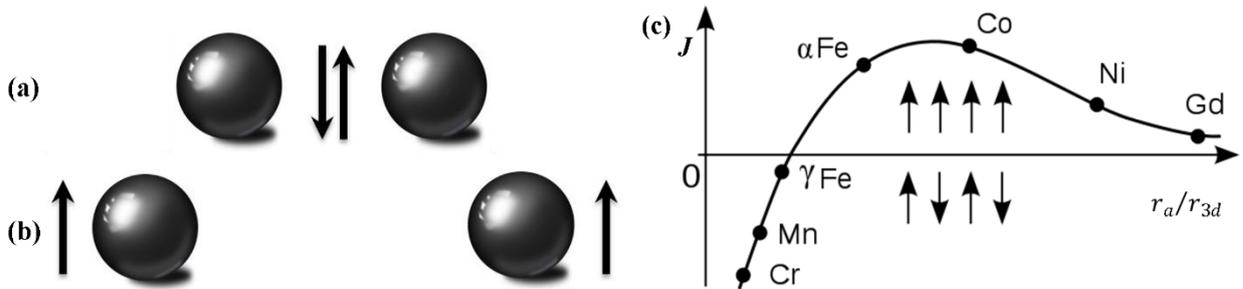


Figura A.3: Representação pictográfica do comportamento das interações (a) *exchange* direto (b) *exchange* indireto. (c) curva de *Bethe* e *Slater* mostra que o sinal da integral J muda com o raio dos átomos e assim mudando o tipo de acoplamento, J positivo alinhamento paralelo e J negativo alinhamento antiparalelo. Figura extraída e adaptada da ref. (CULLITY; GRAHAM, 2011).

ii) *Exchange* Indireto é o mecanismo de acoplamento de momentos magnéticos dos *spins* localizados na camada d ou f de um metal e a interação acontece por meio de um agente intermediário, os elétrons de condução (elétrons itinerantes), em que há pouca ou nenhuma sobreposição direta entre elétrons vizinhos. Este tipo de intercâmbio é mais conhecido como interação RKKY nomeado em homenagem *Ruderman, Kittel, Kasuya* e *Yoshida*. A integral de troca J oscila de positivo para negativo com a distância interatômica r , dependendo da distância entre os vizinhos podemos ter interações FM ou AFM (RUDERMAN; KITTEL, 1954; KASUYA, 1956; YOSIDA, 1957). A interação de troca resultante é de longo alcance e tem um valor oscilante amortecido como é visualizado na Figura A.4.

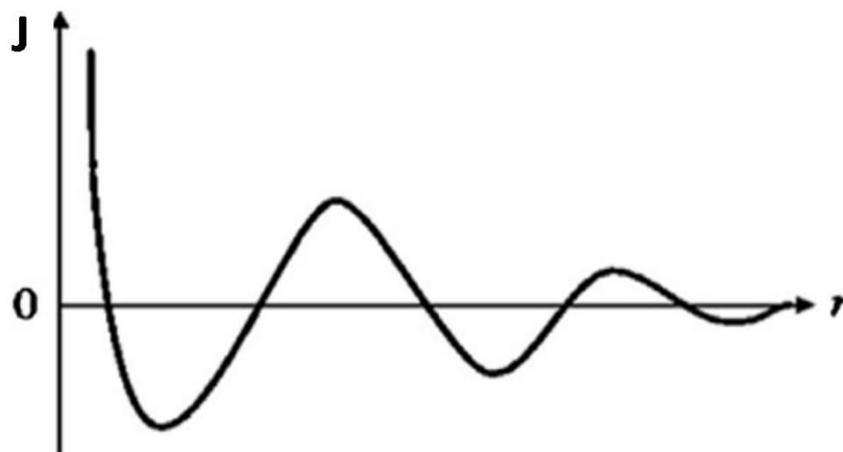


Figura A.4: O coeficiente de exchange indireto (RKKY) versus o espaçamento interatômica r extraído de (SENGUPTA; SARKAR, 2015).

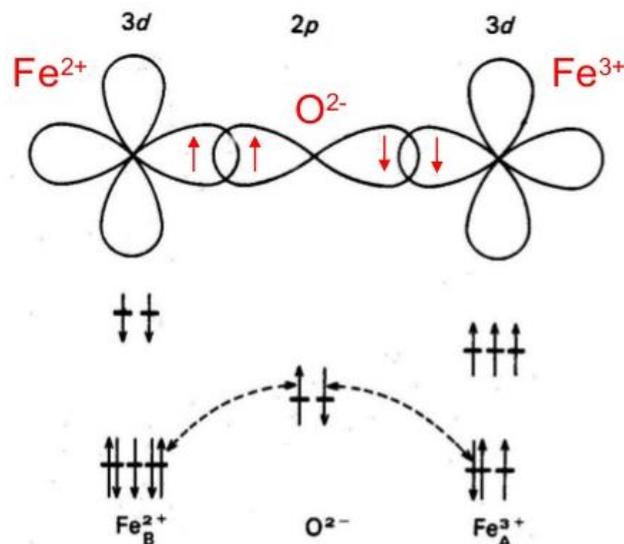


Figura A.5: Representação do acoplamento de *superexchange* da magnetita (Fe_3O_4), as setas representam os *spins* dos átomos.

iii) *Superexchange* descreve acoplamento entre íons que se encontram distantes que podem ser ligados por um *exchange* direto, mas acoplado por uma distância relativamente longa através de um material não-magnético. Basicamente, o Princípio de exclusão de *Pauli* rege o acoplamento de *superexchange*. Quando dois íons magnéticos estão com orbitais com metade preenchida, se acoplam por meio de um íon não magnético intermediário (por exemplo, O^{2-}) e o *superexchange* será fortemente antiferromagnético. Enquanto o acoplamento entre um íon com um orbital cheio e um com um orbital semi-completo será ferromagnético. Outra possibilidade de acoplamento é a de um íon com o orbital semi-completo ou completo e um íon com orbital vazio, esse acoplamento poderá ser Anti ou Ferro, mas o comportamento Ferromagnético é beneficiado (ANDERSON, 1950). A Figura A.5 exemplifica o comportamento da magnetita (Fe_3O_4). Em sistemas nanoparticulados, geralmente, encontramos estruturas desordenadas que é impossível de determinar a direção de um *spin* levando a frustração.

B.7 Frustração e Vidros de *Spins*

Nesta seção, discutiremos brevemente as características de um *spins glass* (vidros de *spins*) em relação a um material *bulk*. Um sistema magnético correlacionado nem sempre satisfaz todas as interações de troca, há uma distribuição aleatória de interações de troca devido aos sinais da integral de troca, quando este é positivo ele possui comportamento ferromagnético

e se negativo antiferromagnético. A frustração magnética num material é desenvolvida devido aos *spins* descompensados ou da competição entre *spins* vizinhos não tão próximos e interações de vizinhos bem mais próximos, que acabam provocando uma competição energética entre todos. Nesse caso diz-se que o sistema está frustrado. Ilustra-se um caso de uma rede antiferromagnética que possui um ordenamento e de frustração na Figura A.6 (a).

Na Figura A.6 (b) mostramos uma rede triangular antiferromagnética que está intrinsecamente frustrada, energeticamente a orientação do *spin* superior é indistinguível. Por isso existe a degenerescência no estado fundamental de energia e o sistema se torna magneticamente frustrado. Num outro cenário, introduzindo impurezas magnéticas num material não-magnético, o posicionamento aleatório dos átomos magnéticos gera interações com forças variadas resultando num sistema magneticamente desordenado.

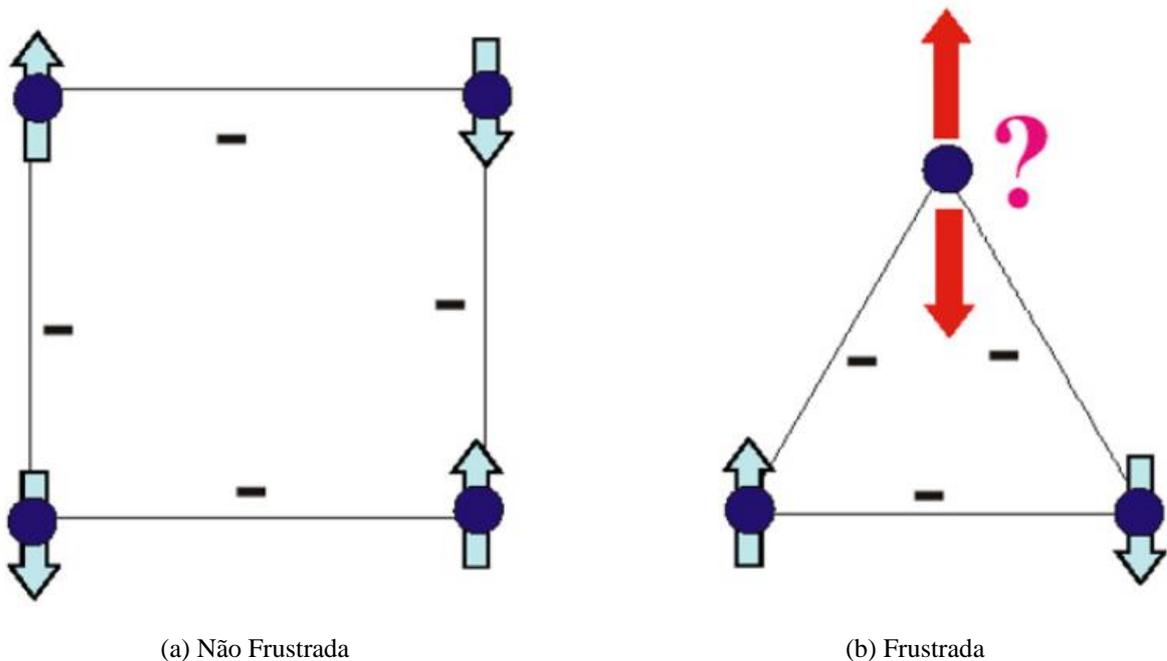


Figura A.6: (a) rede quadrada de vizinhos mais próximos antiferromagnética não frustrada. (b) rede triangular de vizinhos mais próximos antiferromagnética frustrada extraída de (BEDANTA; KLEEMANN, 2009).

Vidros de *spins* são estruturas magnéticas com estado metaestável onde a frustração é o processo dominante, tendo como resultado uma magnetização média nula, ou seja, $\langle \sum_i S_i^z \rangle = 0$, mas com valor quadrático médio $\langle (S_i^z)^2 \rangle$ não nulo. Esse fenômeno surge quando há um congelamento desordenado dos momentos magnéticos elementares abaixo de uma temperatura crítica T_g , chamada de temperatura de transição vítrea dos *spins*. Em outras palavras, ao passo que o congelamento vai acontecendo, ocorre uma competição entre interações e consequentemente uma frustração dessas (TOULOUSE, 1987). Diminuindo-se a temperatura

de um sistema desordenado é observado que abaixo de uma certa temperatura os *spins* entram num estado irreversível (*frozen*) T_f . Isto é, a dinâmica da magnetização torna-se criticamente lenta com o resfriamento e associado com o comportamento cooperativo dos *spins* no congelamento. (TOULOUSE, 1987).

Tipos de Vidros de Spins

Spins glass é dividido principalmente em três tipos, (i) *spins glass* canônico, (ii) *spins glass cluster*, e (iii) *spins glass* de superfície ou *spin-glass-like* (como vidros de *spin*).

(i) Vidro de *spins* canônico é geralmente formado por metais nobres (Au, Ag, Pt, Cu) que são fracamente dopados com íons de metais de transição $3d$, tais como Fe ou Mn, uma vez que as impurezas magnéticas são colocadas dentro de uma matriz a interação magnética é geralmente tipo RKKY (BLÜGEL, 1995). Como resultado os *spins* (distribuídos aleatoriamente) dentro do metal hospedeiro, apresentam algumas interações *spin-spin* positivas (favorecendo o *exchange* direto), enquanto outras podem ser negativos conduzindo a um *exchange* indireto, levando a uma frustração magnética do sistema.

(ii) Para materiais que possuem separação de fases magnéticas, como por exemplo aglomerados FM dentro de uma matriz AFM os domínios FM interagem de forma correlacionada uns com os outros levando a um estado vítreo que é chamado de tipo de *spins glass cluster* (vidro de *spin* de aglomerado). A dinâmica de sistemas com fases *spin glass* é sensível ao diâmetro dos *clusters* de FM, que por sua vez depende da temperatura e do campo magnético externo.

(iii) Em nanoestruturas os efeitos de superfície se tornam significativos devido a razão superfície/volume. A frustração magnética surge devido à quebra de simetria dos *spins* de superfície, defeitos e/ou vacâncias na rede cristalina que propagam uma desordem estrutural na superfície chamado em *spin-glass-like* ou *spins glass* de superfície (MØRUP et al., 1995). A interação de troca entre os *spins* da superfície e os momentos centrais (abaixo da temperatura T_f) de nanoestruturas pode provocar o efeito de *exchange bias* que é investigado nesta Tese.

C. Medidas de Magnetização

A medida é conseguida através da oscilação da amostra próximo de uma bobina de detecção, que recolhe de forma sincronizada a voltagem induzida. Usando um gradiômetro de primeira ordem, que consiste em duas bobinas enroladas opostamente, com uma relativamente grande amplitude de oscilação (2 mm de pico e uma variação de 0.1 mm - 5 mm) e uma frequência de 40 Hz, o sistema possui uma sensibilidade capaz de observar as mudanças de magnetização da ordem de $10^{-10} A/m^2$, equivalente a $10^{-7} emu$. Uma bobina supercondutora, localizado no *Dewar*¹⁴, opera desde 400 K até temperatura de 1.9 K e pode gerar um campo homogêneo de até 16 T. Esse aparelhamento é bem versátil, no modo *Oven Module* com forno acoplado no *VSM* chega a temperaturas de até 1000 K, possibilitando realizar experimentos de Calor Específico, Eletro-Transporte e Magnetometria. Além de permitir o uso de um modo alternativo de refrigeração o *Helium-3 Refrigerator Option* é capaz de atingir temperaturas ainda mais baixas, de até 0.5 K.

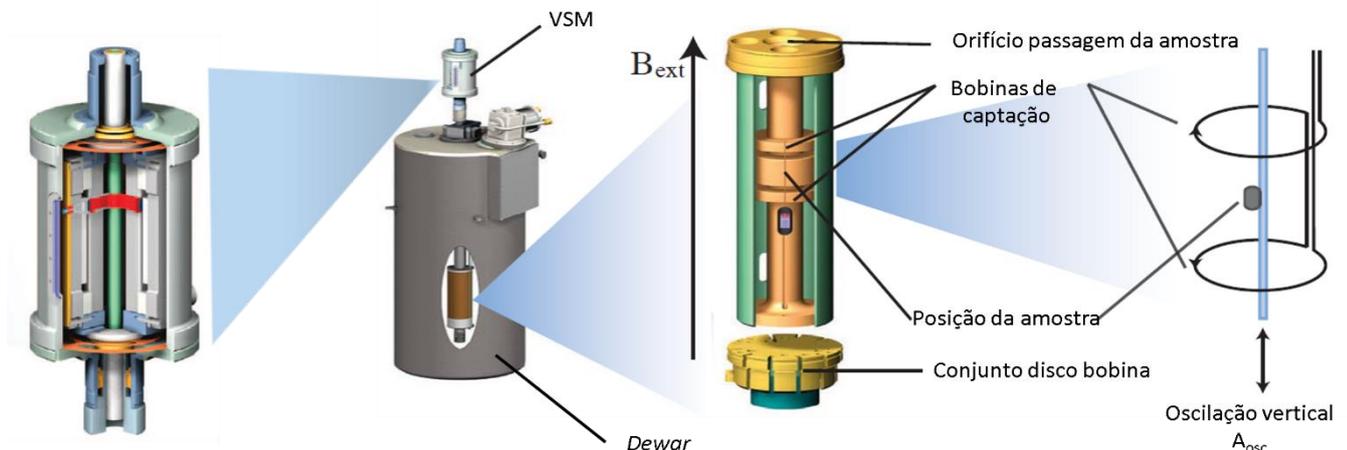


Figura A.7: Representação pictográfica do PPMS com opção VSM.

Uma representação pictográfica do PPMS com opção VSM é visualizado na Figura A.7. O princípio básico de funcionamento de um VSM é que um fluxo magnético variável irá provocar uma tensão nas bobinas de captação. A definição do fluxo magnético é dada por

$$d\phi = \vec{B}_s \cdot \vec{dn} = B_s \cdot A \cos \alpha, \quad (C.1)$$

onde \vec{B}_s é o campo magnético produzido pela amostra, e \vec{dn} é o vetor perpendicular à área da amostra A. Para a posição da amostra senoidalmente oscilante e \vec{B} paralelo ao \vec{dn} , o fluxo magnético se torna

¹⁴ Recipiente projetado para fornecer um isolamento térmico quase perfeito, dificultando as trocas de calor com o meio externo.

$$d\phi = \underbrace{CmA_{osc}}_{B_S} \cos \omega t \cdot A, \quad (C.2)$$

onde C é uma constante de acoplamento, o símbolo m representa o momento magnético da amostra, A_{osc} é a amplitude de oscilação e $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular de oscilação. Aplicando a lei de Faraday da indução $U_{ind} = -\dot{\phi}$, verifica-se que a tensão induzida nas bobinas de captação é dada por:

$$U_{ind} = \omega C m S A_{osc} \sin \omega t. \quad (C.3)$$

A aquisição de medição dos momentos magnéticos envolve a medição do coeficiente de resposta da tensão sinusoidal a partir das bobinas de detecção. Por exemplo, um ciclo de histerese consiste em medir o momento magnético m em função do campo aplicado externamente B_{ext} gerado por uma bobina supercondutora.

C.1 Protocolos experimentais das medidas magnéticas

Uma explanação dos processos de medidas utilizados nesta Tese é apresentada, bem como as denominações para alguns protocolos e nomenclaturas adotadas serão descritos a seguir.

Magnetização versus Temperatura

Além da técnica básica de aplicação de campo externo (ciclo de histerese), a caracterização da dependência da magnetização nos fornece informações para evidenciar propriedades superparamagnéticas de conjuntos de nanopartículas. Nesses experimentos a baixo campo e na ausência de campo, a separação entre as curvas ZFC e FC em uma dada temperatura, juntamente com um pico na curva ZFC normalmente definida como temperatura de bloqueio (T_B), é uma assinatura da anisotropia magnética das partículas. Este pico corresponde à transição de um estado bloqueado para estado superparamagnético. Essas medidas são amplamente utilizadas, pois fornecem informações sobre a energia anisotrópica magnética de nanopartículas. A seguir apresentamos os protocolos de medida usados nessa Tese.

ZFC (Zero Field Cooling – Resfriado a Campo Zero), amostra é resfriada de uma temperatura inicial acima da temperatura de Bloqueio (transição magnética) com ausência de campo magnético aplicado até a temperatura mais baixa do experimento, nesta é aplicado um

campo de prova e os dados são obtidos durante o processo de aumento da temperatura da medida.

Um processo *FC* ou *FCC* (*Field Cooling* ou *Field Cooled Cooling* – *Resfriamento com Campo Aplicado*) é geralmente efetuado imediatamente após o protocolo ZFC: inicia-se a medida com a diminuição da temperatura em presença de campo DC de baixa intensidade (50 Oe) até chegar a temperatura mais baixa do experimento.

Em um processo *FCW* ou *FH* (*Field Cooled Warming* ou *Heating* – *Aquecendo com Campo de Congelamento Aplicado*), a amostra é aquecida após resfriamento em presença de com campo DC de baixa intensidade.

Para observar a dependência térmica da magnetização a alto campo, Lei de Bloch, utilizamos o seguinte protocolo de medida. Inicialmente, as amostras investigadas são resfriadas com protocolo ZFC. Esse processo de resfriamento fixa os eixos de fácil magnetização das partículas orientados de modo aleatório. Em 5 K aplica-se um campo de 90 kOe, varia-se a temperatura até 250 K e registra-se a magnetização de saturação (M_s) em função da temperatura.

Apresentamos aqui o protocolo de medida para o efeito de memória DC utilizado nessa Tese com base nos experimentos de Sun *et al.* (SUN *et al.*, 2003). Em primeiro lugar, a amostra é resfriada em campo magnético pequeno, a uma taxa de resfriamento constante, então aquecê-lo de volta continuamente à mesma taxa e registrar a magnetização M_{FCW}^R . Essa curva será a referência para comparação com as outras curvas e visualizamos na Figura A.8 (I). Em seguida, resfriar-se a amostra com a mesma taxa e novamente registra a magnetização com resfriamento, agora com paradas temporárias (t_w), como é visualizado na Figura A.8 (II). Em (a) o campo é cortado para deixar a magnetização relaxar decrescentemente e depois de um tempo de espera t_w o campo é ligado em (b), entre (b)-(c) a temperatura é diminuída a uma taxa de resfriamento constante. Entre (c)-(d) uma nova parada é feita e após diminui-se a temperatura até (e) e o campo novamente cortado e feita uma nova parada entre (e)-(f). Após a parada diminui-se a temperatura até chegar a temperatura de base em (g). Este procedimento produz uma curva de resfriamento com *steplike* (degraus) M_{FCC}^{Down} . Depois de atingir a temperatura de base em (g) na Figura A.8 (II) e (III) imediatamente a temperatura é elevada continuamente e a magnetização é registrada M_{FCW}^{Up} novamente com *steplike* entre (h)-(i), (j)-(k) e (l)-(m) com o mesmo tempo de parada usado no resfriamento.

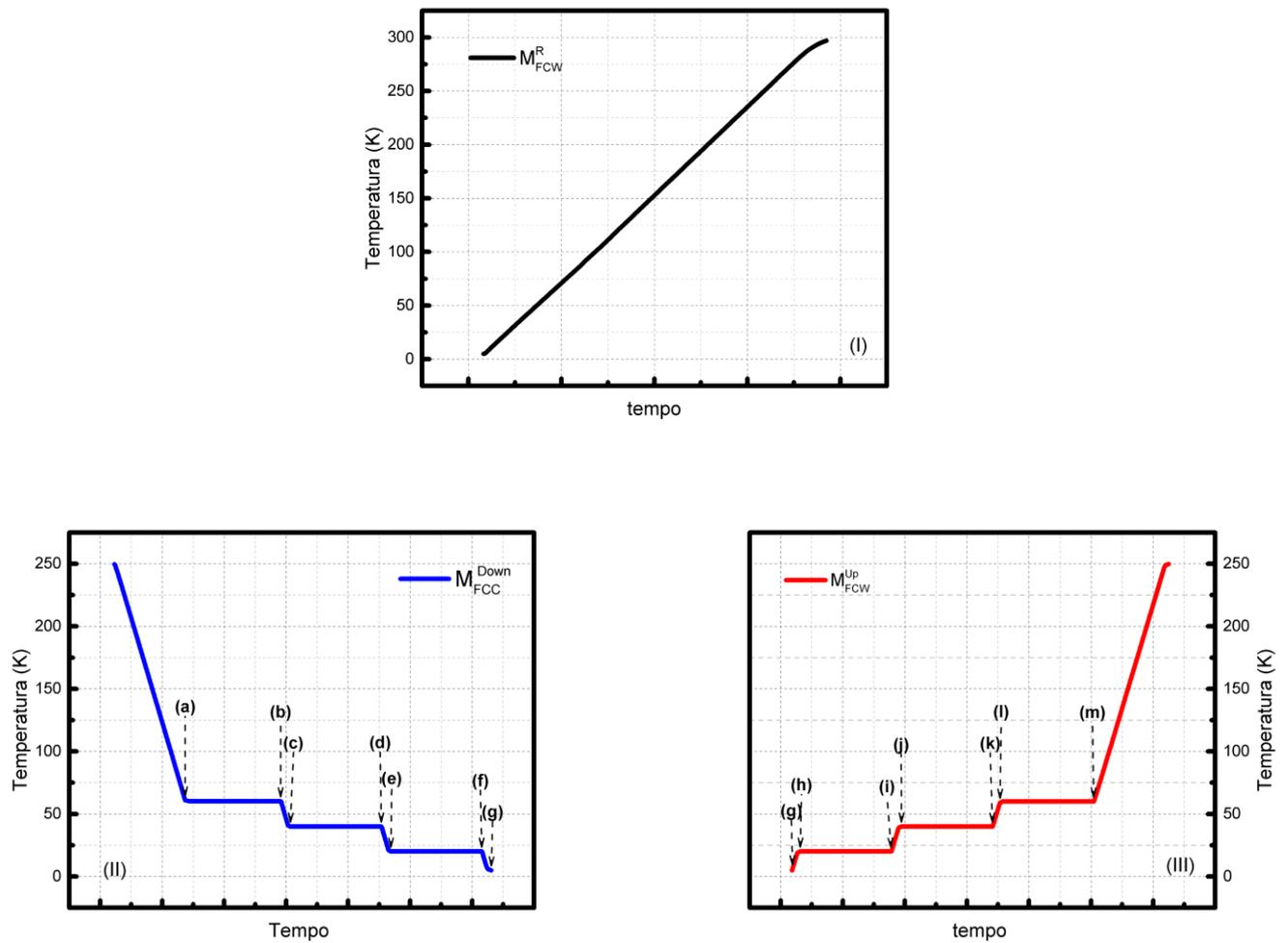


Figura A.8: Protocolo de medida do efeito de memória com magnetização DC. (I) linha sólida na cor preta é a medida com aquecimento a uma velocidade constante de 2 K/min com protocolo FC e campo de cooling de 50 Oe (curva de referência) M_{FCW}^R . (II) protocolo de resfriamento com paradas programadas M_{FCC}^{Down} e em (III) protocolo de medida com aquecimento M_{FCW}^{Up} . (II) e (III) as curvas foram feitas com paradas de 2 horas de duração, a 60, 40 e 20 K. O campo é cortado durante cada paragem.

Magnetização versus Campo Magnético Aplicado

Nesta seção apresentamos o método empregado para a aquisição dos ciclos de histerese magnética, isto é, o seu momento magnético em função do campo magnético aplicado. Os parâmetros magnéticos mais importantes que caracterizam um material magnético são aqueles relacionados ao seu ciclo de histerese magnética. A forma de um laço de histerese magnética pode ser utilizada para determinar a utilidade de um material para uma aplicação particular. Além do mais, os valores da magnetização de saturação (M_s), a coercividade (H_c), remanência (M_R) e susceptibilidade (χ) podem ser deduzidos. Podemos medir os ciclos de histerese magnética utilizando protocolos ZFC e FC.

ZFC (*Zero Field Cooling – Resfriado com Campo Zero*) a temperatura ambiente se aplica uma rotina para desmagnetizar a amostra, que consiste em aplicar campo em sentidos opostos e diminuindo a intensidade até chegar a zero. Após se reduz a temperatura até a desejada, nesta registra-se a magnetização com o aumento do campo até o campo máximo positivo, em seguida diminui-se o campo até o campo máximo negativo e por fim aumenta-se o campo até o campo máximo positivo do experimento. As curvas de diminuição do campo, $H(+)$ \rightarrow $H(-)$, denomina-se ramo superior e com aumento do campo $H(-)$ \rightarrow $H(+)$ denomina-se ramo inferior, essas são diferentes abaixo da temperatura de bloqueio do material. A curva traçada pela soma dos ramos superior e inferior é chamada de ciclo de histerese magnética $H(+)$ \rightarrow $H(-)$ \rightarrow $H(+)$.

FC (*Field Cooling– Resfriado com Campo*), aplica-se um campo magnético externo e amostra é resfriada até a temperatura desejada do experimento e um ciclo de histerese completo é medido. Comparando os dois protocolos ZFC e FC em materiais constituídos por multicamadas podemos observar o deslocamento do ciclo de histerese magnética para esquerda, fenômeno conhecido como *exchange bias*.

Para a investigação da dependência do *exchange bias* (H_{EX}) em função do campo de *cooling* (H_{cool}). Após a rotina de desmagnetização em temperatura de $T = 250$ K, aplica-se H_{cool} para alinhar os momentos das NPs-CS na direção do campo aplicado, após reduzida a temperatura progressivamente até 5 K. Então o campo é aumentado de H_{cool} até $H = + 90$ kOe e a medição do ciclo de histerese magnética começa. Entre uma medida e outra a temperatura é aumentada até 250 K e uma rotina para desmagnetizar a amostra é aplicada e só após se inicia a medida do próximo ciclo.

Para o estudo da estabilidade do *exchange bias* utilizamos a rotina do *minor loops* (laços menores) que consiste em aplicar um campo de *cooling* de 12 kOe na temperatura 250 K, depois a temperatura é diminuída de 250 K até 5 K e quando a temperatura está estabilizada, o campo é aumentado de H_{cool} até $H = + 90$ kOe, os ciclos histereses magnéticas são medidos. Entre os sucessivos ciclos, as amostras foram aquecidas e uma rotina de desmagnetização é executada em 250 K. Variamos o campo saturante H_{max} de 10 - 90 kOe.

Após o estudo minucioso da dependência do *exchange bias* com o campo de *cooling* e de estabilidade via *minor loops*, apresentados anteriormente, podemos estudar a dinâmica não linear do *exchange bias* (o efeito de treinamento) nas nossas amostras. Utilizamos os seguintes protocolos de medida para investigar o efeito de treinamento do *exchange bias* e o campo de

cooling aplicado em todas os experimentos é H_{cool}^{MAX} 12 kOe, valor máximo encontrado no estudo da dependência do *exchange bias* com o campo de *cooling*.

- Para amostra de pó compacto realizamos o seguinte protocolo: Resfriamos a amostra com H_{COOL}^{MAX} até 5 K, imediatamente ($t_w = 0$ s) inicia-se o primeiro ciclo de histerese até ± 90 kOe, com a conclusão deste é medido seis ciclos de histerese com tempos de parada diferentes $t_w = 0, 600$ e 6000 s entre cada ciclo.
- Para amostra de ferrofluido diluído, realizamos dois protocolos de medida. Resfriamos a amostra com H_{COOL}^{MAX} até 5 e 30 K. Inicia-se o primeiro ciclo de histerese, com a conclusão deste é medido seis ciclos de histerese com tempo de parada $t_w = 0$ s entre cada ciclo. Com o protocolo de envelhecimento descemos a temperatura com H_{COOL}^{MAX} até 5 K subimos o campo até ± 90 kOe e aguardamos $t_w = 6000$ s antes de iniciar todos os ciclos medidos.

7. Referências Bibliográficas

- ALI, S. R.; GHADIMI, M. R.; FECIORU-MORARIU, M.; BESCHOTEN, B.; GÜNTHERODT, G. Training effect of the exchange bias in Co/CoO bilayers originates from the irreversible thermoremanent magnetization of the magnetically diluted antiferromagnet. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 85, n. 1, p. 1–4, 2012.
- ANDERSON, P. W. Antiferromagnetism. Theory of superexchange interaction. **Physical Review**, v. 79, n. 2, p. 350, 1950.
- AQUINO, R.; DEPEYROT, J.; SOUSA, M. H.; TOURINHO, F. A.; DUBOIS, E.; PERZYNSKI, R. Magnetization temperature dependence and freezing of surface spins in magnetic fluids based on ferrite nanoparticles. **Physical Review B**, v. 72, n. 18, p. 184435, 2005.
- AQUINO, R.; TOURINHO, F. A.; ITRI, R.; E LARA, M.; DEPEYROT, J. Size control of MnFe₂O₄ nanoparticles in electric double layered magnetic fluid synthesis. **Journal of magnetism and magnetic materials**, v. 252, p. 23–25, 2002.
- ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. The science and engineering of materials. 2003.
- BACRI, J. C.; PERZYNSKI, R.; SALIN, D. Magnetic and thermal behaviour of γ -Fe₂O₃ fine grains. **Journal of magnetism and magnetic materials**, v. 71, n. 3, p. 246–254, 1988.
- BATLLE, X.; LABARTA, A. Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 35, n. 6, p. R15, 2002.
- BEAN, C. P.; LIVINGSTON, J. D. Superparamagnetism. **Journal of Applied Physics**, v. 30, n. 4, p. S120–S129, 1959.
- BEDANTA, S.; KLEEMANN, W. Supermagnetism. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, n. 1, p. 13001, 2009.
- BERTOTTI, G. **Hysteresis in Magnetism: For Physicists, Materials Scientists, and Engineers**, 1998. .
- BINEK, C. Training of the exchange-bias effect: A simple analytic approach. **Physical Review B**, v. 70, n. 1, p. 14421, 2004.
- BINEK, C.; HE, X.; POLISETTY, S. Temperature dependence of the training effect in a Co/CoO exchange-bias layer. **Physical Review B**, v. 72, n. 5, p. 54408, ago. 2005.
- BITTER, F. Experiments on the nature of ferromagnetism. **Physical Review**, v. 41, n. 4, p. 507–515, 1932.
- BLÜGEL, S. Magnetism of 4d and 5d transition metal adlayers on Ag (001): Dependence on the adlayer thickness. **Physical Review B**, v. 51, n. 3, p. 2025, 1995.
- BLUNDELL, S.; THOULESS, D. **Magnetism in condensed matter**. [s.l.] Oxford university press New York, 2001. v. 18
- BØDKER, F.; MØRUP, S.; LINDEROTH, S. Surface effects in metallic iron nanoparticles. **Physical Review Letters**, v. 72, n. 2, p. 282, 1994.
- BRAGG, W. H.; BRAGG, W. L. The reflection of X-rays by crystals. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical**

Character, v. 88, n. 605, p. 428–438, 1913.

CABREIRA-GOMES, R.; SILVA, F. G.; AQUINO, R.; BONVILLE, P.; TOURINHO, F. A.; PERZYNSKI, R.; DEPEYROT, J. Exchange bias of MnFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃ and CoFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃ core/shell nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 368, p. 409–414, 2014.

CADOR, O.; GRASSET, F.; HANEDA, H.; ETOURNEAU, J. Memory effect and super-spin-glass ordering in an aggregated nanoparticle sample. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 268, n. 1–2, p. 232–236, 2004.

CANNAS, C.; MUSINU, A.; PICCALUGA, G.; FIORANI, D.; PEDDIS, D.; RASMUSSEN, H. K.; MØRUP, S. Magnetic properties of cobalt ferrite-silica nanocomposites prepared by a sol-gel autocombustion technique. **Journal of Chemical Physics**, v. 125, n. 16, 2006.

CARTA, D.; CASULA, M. F.; FLORIS, P.; FALQUI, A.; MOUNTJOY, G.; BONI, A.; SANGREGORIO, C.; CORRIAS, A. Synthesis and microstructure of manganese ferrite colloidal nanocrystals. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 19, p. 5074–5083, 2010.

CHANDRA, S.; KHURSHID, H.; LI, W.; HADJIPANAYIS, G. C.; PHAN, M. H.; SRIKANTH, H. Spin dynamics and criteria for onset of exchange bias in superspin glass Fe/ γ -Fe₂O₃ core-shell nanoparticles. **Physical Review B**, v. 86, n. 1, p. 14426, 2012.

CHAUDHURI, R. G.; PARIA, S. Core/Shell Nanoparticles : Classes , Properties , Synthesis Mechanisms , Characterization , and Applications. **Chemical Reviews**, v. 112, p. 2373–2433, 2012.

CHEN, X.; SAHOO, S.; KLEEMANN, W.; CARDOSO, S.; FREITAS, P. P. Universal and scaled relaxation of interacting magnetic nanoparticles. **Physical Review B**, v. 70, n. 17, p. 172411, 2004.

CHIKAZUMI, S.; GRAHAM, C. D. **Physics of ferromagnetism 2e**. [s.l.] Oxford University Press on Demand, 2009.

COEY, J. M. D. Noncollinear spin arrangement in ultrafine ferrimagnetic crystallites. **Physical Review Letters**, v. 27, n. 17, p. 1140, 1971.

CULLITY, B. D. *Elements of X-ray Diffraction*. 2001.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to magnetic materials**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2011.

DE LACHEISSERIE, E. T.; GIGNOUX, D.; SCHLENKER, M. Magnétisme, Collection Grenoble Sciences. **Ch18**, p. 213–235, 1999.

DEL BIANCO, L.; FIORANI, D.; TESTA, A. M. Aging in an exchange biased Fe/FeOxide nanogranular system. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 310, n. 2, p. 2289–2291, 2007.

DEL BIANCO, L.; FIORANI, D.; TESTA, A. M.; BONETTI, E.; SAVINI, L.; SIGNORETTI, S. Magnetic properties of the Fe/Fe oxide granular system. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 262, n. 1, p. 128–131, 2003.

DEL BIANCO, L.; FIORANI, D.; TESTA, A. M.; BONETTI, E.; SIGNORINI, L. Field-cooling dependence of exchange bias in a granular system of Fe nanoparticles embedded in an Fe oxide matrix. **Physical Review B**, v. 70, n. 5, p. 52401, 2004.

DENARDIN, J. C.; BRANDL, A. L.; KNOBEL, M.; PANISSOD, P.; PAKHOMOV, A. B.;

- LIU, H.; ZHANG, X. X. Thermoremanence and zero-field-cooled/field-cooled magnetization study of $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ granular films. **Physical Review B**, v. 65, n. 6, p. 64422, 2002.
- DIAS, T.; MENÉNDEZ, E.; LIU, H.; VAN HAESENDONCK, C.; VANTOMME, A.; TEMST, K.; SCHMIDT, J. E.; GIULIAN, R.; GESHEV, J. Rotatable anisotropy driven training effects in exchange biased Co/CoO films. **Journal of Applied Physics**, v. 115, n. 24, 2014.
- DORMANN, J. L. Le phénomène de superparamagnétisme. **Revue de Physique Appliquée**, v. 16, n. 6, p. 275–301, 1981.
- ECKERT, M. Disputed discovery: the beginnings of X-ray diffraction in crystals in 1912 and its repercussions. **Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography**, v. 68, n. 1, p. 30–39, 2012.
- EFTAXIAS, E.; TROHIDOU, K. N. Numerical study of the exchange bias effects in magnetic nanoparticles with core/shell morphology. **Physical Review B**, v. 71, n. 13, p. 134406, 2005.
- FARADAY, M. The Bakerian lecture: experimental relations of gold (and other metals) to light. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 147, p. 145–181, 1857.
- FERNÁNDEZ-PACHECO, R.; MARQUINA, C.; VALDIVIA, J. G.; GUTIÉRREZ, M.; ROMERO, M. S.; CORNUDELLA, R.; LABORDA, A.; VILORIA, A.; HIGUERA, T.; GARCÍA, A. Magnetic nanoparticles for local drug delivery using magnetic implants. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 311, n. 1, p. 318–322, 2007.
- FEYNMAN, R. P. There's plenty of room at the bottom. **Engineering and science**, v. 23, n. 5, p. 22–36, 1960.
- FIORANI, D. **Surface effects in magnetic nanoparticles**. [s.l.] Springer Science & Business Media, 2005.
- FIORANI, D.; PEDDIS, D. Understanding dynamics of interacting magnetic nanoparticles: from the weak interaction regime to the collective superspin glass state. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 521, n. 1, p. 12006, 2014.
- FIORANI, D.; TESTA, A. M.; LUCARI, F.; D'ORAZIO, F.; ROMERO, H. Magnetic properties of maghemite nanoparticle systems: Surface anisotropy and interparticle interaction effects. **Physica B: Condensed Matter**, v. 320, n. 1–4, p. 122–126, 2002.
- FRIEDRICH, W.; KNIPPING, P.; LAUE, M. Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen. **Annalen der Physik**, v. 346, n. 10, p. 971–988, 1913.
- FULCOMER, E.; CHARAP, S. H. Thermal fluctuation aftereffect model for some systems with ferromagnetic-antiferromagnetic coupling. **Journal of Applied Physics**, v. 43, n. 10, p. 4190–4199, 1972.
- GANDHI, A. C.; REDDY, P. M.; CHAN, T.-S.; HO, Y.-P.; WU, S. Y. Memory effect in weakly-interacting Fe_3O_4 nanoparticles. **RSC Adv.**, v. 5, n. 103, p. 84782–84789, 2015.
- GAO, R.; CHEN, W.; ZHANG, J.; FONG, W.; LI, W.; LI, X. Intergrain interaction, coercivity and Henkel plot for NdFeB magnets. **Cailiao Kexue Yu Jishu(Journal of Materials Science & Technology)(China)(USA)**, v. 17, 2001.
- GARCÍA-OTERO, J.; PORTO, M.; RIVAS, J.; BUNDE, A. Influence of dipolar interaction on magnetic properties of ultrafine ferromagnetic particles. **Physical review letters**, v. 84, n. 1, p. 167, 2000.
- GAWANDE, M. B.; GOSWAMI, A.; ASEFA, T.; GUO, H.; BIRADAR, A. V; PENG, D.-L.; ZBORIL, R.; VARMA, R. S. Core-shell nanoparticles: synthesis and applications in catalysis

and electrocatalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 21, p. 7540–7590, 2015.

GAZEAU, F.; DUBOIS, E.; BACRI, J.-C.; BOUÉ, F.; CEBERS, A.; PERZYNSKI, R. Anisotropy of the structure factor of magnetic fluids under a field probed by small-angle neutron scattering. **Physical Review E**, v. 65, n. 3, p. 31403, 2002.

GESHEV, J. Comment on: “Exchange bias and vertical shift in CoFe₂O₄ nanoparticles” [J. Magn. Magn. Mater. 313 (2007) 266]. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 320, n. 3, p. 600–602, 2008.

GESHEV, J.; POPOV, O.; MASHEVA, V.; MIKHOV, M. Thermomagnetic curves for a disordered system of single-domain ferromagnetic particles with cubic anisotropy. **Journal of magnetism and magnetic materials**, v. 92, n. 2, p. 185–190, 1990.

GIRI, S.; PATRA, M.; MAJUMDAR, S. Exchange bias effect in alloys and compounds. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 23, n. 7, p. 73201, 2011.

GITTLEMAN, J. I.; ABELES, B.; BOZOWSKI, S. Superparamagnetism and relaxation effects in granular Ni-Si O₂ and Ni-Al₂O₃ films. **Physical review B**, v. 9, n. 9, p. 3891, 1974.

GOMES, J. de A.; SOUSA, M. H.; TOURINHO, F. A.; AQUINO, R.; DA SILVA, G. J.; DEPEYROT, J.; DUBOIS, E.; PERZYNSKI, R. Synthesis of core-shell ferrite nanoparticles for ferrofluids: chemical and magnetic analysis. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 16, p. 6220–6227, 2008.

GOMES, R. C. Dispersões de nanopartículas magnéticas do tipo core-shell: propriedades magnéticas e termodifusivas. 2015.

GOMIDE, G. S. Propriedades magnéticas intrínsecas e coletivas de nanopartículas de ferritas mistas de Zn-Mn. 2013.

GUO, S.; LIU, W.; MENG, H.; LIU, X. H.; GONG, W. J.; HAN, Z.; ZHANG, Z. D. Exchange bias and its training effect in Ni/NiO nanocomposites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 497, n. 1, p. 10–13, 2010.

HALO, T. L.; MCMAHON, K. M.; ANGELONI, N. L.; XU, Y.; WANG, W.; CHINEN, A. B.; MALIN, D.; STREKALOVA, E.; CRYNS, V. L.; CHENG, C. NanoFlares for the detection, isolation, and culture of live tumor cells from human blood. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 111, n. 48, p. 17104–17109, 2014.

HAMMOND, C.; HAMMOND, C. **The basics of crystallography and diffraction**. [s.l.] Oxford University Press Oxford, 2009. v. 12

HARRES, A.; GESHEV, J. Athermal training due to exchange and dipolar coupling within a granular model for exchange bias. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 23, n. 21, p. 216003, 2011.

HENKEL, O. Remanenzverhalten und Wechselwirkungen in hartmagnetischen Teilchenkollektiven. **physica status solidi (b)**, v. 7, n. 3, p. 919–929, 1964.

HIROI, K.; KOMATSU, K.; SATO, T. Superspin glass originating from dipolar interaction with controlled interparticle distance among γ -Fe₂O₃ nanoparticles with silica shells. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 83, n. 22, p. 1–9, 2011.

HOFFMANN, A. Symmetry driven irreversibilities at ferromagnetic-antiferromagnetic interfaces. **Physical review letters**, v. 93, n. 9, p. 97203, 2004.

IGLESIAS, Ò.; BATLLE, X.; LABARTA, A. Microscopic origin of exchange bias in core/shell nanoparticles. **Physical Review B**, v. 72, n. 21, p. 212401, 2005.

- IGLESIAS, Ò.; LABARTA, A. Influence of surface anisotropy on the hysteresis of magnetic nanoparticles. **Journal of magnetism and magnetic materials**, v. 290, p. 738–741, 2005.
- IGLESIAS, O.; LABARTA, A.; BATLLE, X. Exchange bias phenomenology and models of core/shell nanoparticles. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 8, n. 6, p. 2761–2780, 2008.
- JACOBS, I. S.; BEAN, C. P. **Magnetism, Vol. 3 (GT Rado and H. Suhl, eds.)** Academic Press, New York, , 1963. .
- JÖNSSON, P.; HANSEN, M. F.; NORDBLAD, P. Nonequilibrium dynamics in an interacting Fe-C nanoparticle system. **Physical Review B**, v. 61, n. 2, p. 1261, 2000.
- JONSSON, T.; MATTSSON, J.; DJURBERG, C.; KHAN, F. A.; NORDBLAD, P.; SVEDLINDH, P. Aging in a magnetic particle system. **Physical review letters**, v. 75, n. 22, p. 4138, 1995.
- JONSSON, T.; SVEDLINDH, P.; HANSEN, M. F. Static scaling on an interacting magnetic nanoparticle system. **Physical review letters**, v. 81, n. 18, p. 3976, 1998.
- KACHKACHI, H.; EZZIR, A.; NOGUES, M.; TRONC, E. Surface effects in nanoparticles: application to maghemite-Fe O. **The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems**, v. 14, n. 4, p. 681–689, 2000.
- KASUYA, T. A theory of metallic ferro-and antiferromagnetism on Zener's model. **Progress of theoretical physics**, v. 16, n. 1, p. 45–57, 1956.
- KECHRAKOS, D.; TROHIDOU, K. N. Magnetic properties of dipolar interacting single-domain particles. **Physical Review B**, v. 58, n. 18, p. 12169, 1998.
- KHURSHID, H.; LAMPEN-KELLEY, P.; IGLESIAS, Ò.; ALONSO, J.; PHAN, H.; SUN, C.; SABOUNGI, M.; SRIKANTH, H. Spin-glass-like freezing of inner and outer surface layers in hollow γ -Fe₂O₃ nanoparticles. **Nature Publishing Group**, n. 500, p. 1–13, 2015.
- KNELLER, E. F.; LUBORSKY, F. E. Particle size dependence of coercivity and remanence of single-domain particles. **Journal of Applied Physics**, v. 34, n. 3, p. 656–658, 1963.
- KNOBEL, M.; NUNES, W. C.; SOCOLOVSKY, L. M.; DE BIASI, E.; VARGAS, J. M.; DENARDIN, J. C. Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: a review on ideal and real systems. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 8, n. 6, p. 2836–2857, 2008.
- KOBAYASHI, S.; KIMURA, T.; TAKAHASHI, S.; KAMADA, Y.; KIKUCHI, H. Quantitative evaluation of dislocation density using minor-loop scaling relations. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 320, n. 20, p. 551–555, 2008.
- KOBAYASHI, S.; TAKAHASHI, S.; KAMADA, Y.; KIKUCHI, H. A low-field scaling rule of minor hysteresis loops in plastically deformed steels. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 46, n. 2, p. 191–194, 2010.
- KODAMA, R. H. Magnetic nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 200, n. 1, p. 359–372, 1999.
- KODAMA, R. H.; BERKOWITZ, A. E.; MCNIFF JR, E. J.; FONER, S. Surface spin disorder in NiFe₂O₄ nanoparticles. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 2, p. 394, 1996.
- KODAMA, R. H.; BERKOWITZ, a. E.; MCNIFF JR., E. J.; FONER, S. Surface Spin Disorder in Ferrite Nanoparticles. **Materials Science Forum**, v. 235–238, p. 643–650, 1997.

- KOOLS, J. C. S. Exchange-biased spin-valves for magnetic storage. **IEEE transactions on magnetics**, v. 32, n. 4, p. 3165–3184, 1996.
- LEDERMAN, D.; NOGUÉS, J.; SCHULLER, I. K. Exchange anisotropy and the antiferromagnetic surface order parameter. **Physical Review B**, v. 56, n. 5, p. 2332, 1997.
- LEE, J.-J.; JEONG, K. J.; HASHIMOTO, M.; KWON, A. H.; RWEI, A.; SHANKARAPPA, S. A.; TSUI, J. H.; KOHANE, D. S. Synthetic ligand-coated magnetic nanoparticles for microfluidic bacterial separation from blood. **Nano letters**, v. 14, n. 1, p. 1–5, 2013.
- LEITE, R. C. Coercividade e anisotropia magnética e matgneto-ólicas em nanocolóides magnéticos. 2011.
- LIN, P.-C.; CHEN, S.-H.; WANG, K.-Y.; CHEN, M.-L.; ADAK, A. K.; HWU, J.-R. R.; CHEN, Y.-J.; LIN, C.-C. Fabrication of oriented antibody-conjugated magnetic nanopropbes and their immunoaffinity application. **Analytical chemistry**, v. 81, n. 21, p. 8774–8782, 2009.
- LU, J.; MA, S.; SUN, J.; XIA, C.; LIU, C.; WANG, Z.; ZHAO, X.; GAO, F.; GONG, Q.; SONG, B. Manganese ferrite nanoparticle micellar nanocomposites as MRI contrast agent for liver imaging. **Biomaterials**, v. 30, n. 15, p. 2919–2928, 2009.
- LUO, W.; NAGEL, S. R.; ROSENBAUM, T. F.; ROSENSWEIG, R. E. Dipole interactions with random anisotropy in a frozen ferrofluid. **Physical review letters**, v. 67, n. 19, p. 2721, 1991.
- MAHMOODI, N. M. Manganese ferrite nanoparticle: Synthesis, characterization, and photocatalytic dye degradation ability. **Desalination and Water Treatment**, v. 53, n. 1, p. 84–90, 2015.
- MAITY, T.; GOSWAMI, S.; BHATTACHARYA, D.; ROY, S. Superspin glass mediated giant spontaneous exchange bias in a nanocomposite of BiFeO₃-Bi₂Fe₄O₉. **Physical Review Letters**, v. 110, n. 10, p. 1–5, 2013.
- MALIK, R.; SEHDEV, N.; LAMBA, S.; SHARMA, P.; MAKINO, A.; ANNAPOORNI, S. Magnetic memory effects in nickel ferrite/polymer nanocomposites. **Applied Physics Letters**, v. 104, n. 12, p. 1–6, 2014.
- MAMIYA, H.; NAKATANI, I.; FURUBAYASHI, T. Slow dynamics for spin-glass-like phase of a ferromagnetic fine particle system. **Physical review letters**, v. 82, n. 21, p. 4332, 1999.
- MARINHO, E. P. **SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E ELETROQUÍMICA**. UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, , 2011. .
- MARTINEZ-HUERTA, J. M.; MEDINA, J. D. L. T.; PIRAUX, L.; ENCINAS, A. Configuration dependent demagnetizing field in assemblies of interacting magnetic particles. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 25, n. 22, p. 226003, 2013.
- MASSART, R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. **IEEE transactions on magnetics**, v. 17, n. 2, p. 1247–1248, 1981.
- MATTIS, D. C. **The theory of magnetism i: statics and dynamics**. [s.l.] Springer Science & Business Media, 2012. v. 17
- MEIKLEJOHN, W. H.; BEAN, C. P. New magnetic anisotropy. **Physical review**, v. 102, n. 5, p. 1413, 1956.
- MÉRIGUET, G.; WANDERSMAN, E.; DUBOIS, E.; CEBERS, A.; DE ANDRADE GOMES, J.; DEMOUCHEY, G.; DEPEYROT, J.; ROBERT, A.; PERZYNSKI, R. Magnetic fluids with tunable interparticle interaction: monitoring the under-field local structure.

Magnetohydrodynamics, v. 48, n. 2, p. 415–425, 2012.

MICHELE, O.; HESSE, J.; BREMERS, H. Magnetization measurements on frozen ferrofluids: an attempt to separate interaction and anisotropy influences. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 18, n. 20, p. 4921, 2006.

MISHRA, S. K.; RADU, F.; DÜRR, H. A.; EBERHARDT, W. Training-induced positive exchange bias in NiFe/IrMn bilayers. **Physical review letters**, v. 102, n. 17, p. 177208, 2009.

MORRISH, A. H. *The Physical Principles of Magnetism*, Wiley Series on the Science and Technology of Materials. 1965.

MØRUP, S.; BØDKER, F.; HENDRIKSEN, P. V.; LINDEROTH, S. Spin-glass-like ordering of the magnetic moments of interacting nanosized maghemite particles. **Physical Review B Condensed Matter**, v. 52, n. 1, p. 287–294, 1995.

NADEEM, K.; KRENN, H.; SZABÓ, D. V. Memory effect versus exchange bias for maghemite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 393, p. 239–242, 2015.

NAKAMAE, S.; CRAUSTE-THIBIERGE, C.; KOMATSU, K.; L'HÔTE, D.; TAHRI, Y.; VINCENT, E.; DUBOIS, E.; DUPUIS, V.; PERZYNSKI, R. Superspin glass aging behavior in textured and nontextured frozen ferrofluid. **Journal of Applied Physics**, v. 107, n. 9, p. 09E135, 2010a.

NAKAMAE, S.; CRAUSTE-THIBIERGE, C.; KOMATSU, K.; L'HÔTE, D.; VINCENT, E.; DUBOIS, E.; DUPUIS, V.; PERZYNSKI, R. Anisotropy-axis orientation effect on the magnetization of γ -Fe₂O₃ frozen ferrofluid. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 43, n. 47, p. 474001, 2010b.

NAKAMAE, S.; CRAUSTE-THIBIERGE, C.; L'HÔTE, D.; VINCENT, E.; DUBOIS, E.; DUPUIS, V.; PERZYNSKI, R. Dynamic correlation length growth in superspin glass: Bridging experiments and simulations. **Applied Physics Letters**, v. 101, n. 24, p. 2010–2014, 2012.

NÉEL, L. **Influence des fluctuations du champ moléculaire sur les propriétés magnétiques des corps...** [s.l.] Masson, 1932.

NÉEL, L. La loi d'approche en a : H et une nouvelle théorie de la dureté magnétique. **J. phys. radium**, v. 9, n. 5, p. 184–192, 1948.

NÉEL, L. Théorie du traînage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec applications aux terres cuites. **Ann. Géophys**, v. 5, p. 99–136, 1949.

NÉEL, L.; CHASTEL, R.; BESSET, C.; HOROWITZ, J.; MESSIAH, A.; WINTER, J.; PAQUETTE, G.; BAYET, M.; HOYAUX, M.; BERNAS, R. Magnetic surface anisotropy and superlattice formation by orientation. Anisotropie magnétique superficielle et surstructures d'orientation p. 225. **Journal de Physique et le Radium**, v. 15, n. 4, 1954.

NIEBIESKIKWIAT, D.; SALAMON, M. B. Intrinsic interface exchange coupling of ferromagnetic nanodomains in a charge ordered manganite. **Physical Review B**, v. 72, n. 17, p. 174422, 2005.

NOGUÉS, J.; SCHULLER, I. K. Exchange bias. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 192, n. 2, p. 203–232, 1999.

NOGUÉS, J.; SORT, J.; LANGLAIS, V.; SKUMRYEV, V.; SURINACH, S.; MUNOZ, J. S.; BARÓ, M. D. Exchange bias in nanostructures. **Physics Reports**, v. 422, n. 3, p. 65–117, 2005a.

- NOGUÉS, J.; SORT, J.; LANGLAIS, V.; SKUMRYEV, V.; SURINACH, S.; MUÑOZ, J. S.; BARÓ, M. D. Exchange bias in nanostructures. **Physics Reports**, v. 422, n. 3, p. 65–117, 2005b.
- NUNES, W. C.; SOCOLOVSKY, L. M.; DENARDIN, J. C.; CEBOLLADA, F.; BRANDL, A. L.; KNOBEL, M. Role of magnetic interparticle coupling on the field dependence of the superparamagnetic relaxation time. **Physical Review B**, v. 72, n. 21, p. 212413, 2005.
- OHLDAG, H.; SCHOLL, A.; NOLTING, F.; ARENHOLZ, E.; MAAT, S.; YOUNG, A. T.; CAREY, M.; STÖHR, J. Correlation between exchange bias and pinned interfacial spins. **Physical review letters**, v. 91, n. 1, p. 17203, 2003.
- ONG, Q. K.; LIN, X.-M.; WEI, A. Role of Frozen Spins in the Exchange Anisotropy of Core–Shell Fe@ Fe₃O₄ Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 6, p. 2665–2672, 2011.
- PACCARD, D.; SCHLENKER, C.; MASSENET, O.; MONTMORY, R.; YELON, A. A New Property of Ferromagnetic-Antiferromagnetic Coupling. **physica status solidi (b)**, v. 16, n. 1, p. 301–311, 1966.
- PATRA, M.; THAKUR, M.; DE, K.; MAJUMDAR, S.; GIRI, S. Reply to comment on “Particle size dependent exchange bias and cluster-glass states in LaMn_{0.7}Fe_{0.3}O₃”. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 21, n. 7, p. 78002, 2009.
- PEDDIS, D.; CANNAS, C.; MUSINU, A.; PICCALUGA, G. Coexistence of superparamagnetism and spin-glass like magnetic ordering phenomena in a CoFe₂O₄-SiO₂ nanocomposite. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 13, p. 5141–5147, 2008.
- PENG, D. L.; SUMIYAMA, K.; HIHARA, T.; YAMAMURO, S.; KONNO, T. J. Magnetic properties of monodispersed Co/CoO clusters. **Physical Review B**, v. 61, n. 4, p. 3103, 2000.
- PROENCA, M. P.; VENTURA, J.; SOUSA, C. T.; VAZQUEZ, M.; ARAUJO, J. P. Temperature dependence of the training effect in electrodeposited Co/CoO nanotubes. **Journal of Applied Physics**, v. 114, n. 4, 2013a.
- PROENCA, M. P.; VENTURA, J.; SOUSA, C. T.; VAZQUEZ, M.; ARAUJO, J. P. Exchange bias, training effect, and bimodal distribution of blocking temperatures in electrodeposited core-shell nanotubes. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 87, n. 13, p. 1–7, 2013b.
- RADU, F.; ZABEL, H. **Magnetic heterostructures**. [s.l.: s.n.]v. 227
- RADU, F.; ZABEL, H. Exchange bias effect of ferro-/antiferromagnetic heterostructures. In: **Magnetic heterostructures**. [s.l.] Springer, 2008b. p. 97–184.
- RAIKHER, Y. L.; SHLIOMIS, M. I. The effective field method in the orientational kinetics of magnetic fluids. **Adv. Chem. Phys.**, v. 87, p. 595–751, 1994.
- ROCO, M. C. The long view of nanotechnology development: the National Nanotechnology Initiative at 10 years. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 13, n. 2, p. 427–445, 2011.
- ROSENSWEIG, R. E. **Ferrohydrodynamics**. [s.l.] Courier Corporation, 2013.
- RUDERMAN, M. A.; KITTEL, C. Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons. **Physical Review**, v. 96, n. 1, p. 99, 1954.
- SAHOO, S.; POLISETTY, S.; BINEK, C.; BERGER, A. Dynamic enhancement of the exchange bias training effect. **Journal of Applied Physics**, v. 101, n. 5, 2007a.

- SAHOO, S.; POLISETTY, S.; BINEK, C.; BERGER, A. Dynamic enhancement of the exchange bias training effect. **Journal of Applied Physics**, v. 101, n. 5, p. 53902, 2007b.
- SALAZAR-ALVAREZ, G.; SORT, J.; SURINACH, S.; BARÓ, M. D.; NOGUÉS, J. Synthesis and size-dependent exchange bias in inverted core-shell MnO| Mn₃O₄ nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 29, p. 9102–9108, 2007.
- SASAKI, M.; JÖNSSON, P. E.; TAKAYAMA, H.; MAMIYA, H. Aging and memory effects in superparamagnets and superspin glasses. **Physical Review B**, v. 71, n. 10, p. 104405, 2005.
- SCHERRER, P. Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. In: **Kolloidchemie Ein Lehrbuch**. [s.l.] Springer, 1912. p. 387–409.
- SCHERRER, P. Estimation of the size and internal structure of colloidal particles by means of röntgen. **Nachr. Ges. Wiss. Göttingen**, v. 2, p. 96–100, 1918.
- SCHLENKER, C.; PACCARD, D. Couplages ferromagnétiques-antiferromagnétiques: étude des contractions de cycles d'hystérésis à l'aide d'un traceur de cycle très basses fréquences. **Journal de Physique**, v. 28, n. 7, p. 611–616, 1967.
- SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. **Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2008.
- SENGUPTA, A.; SARKAR, C. K. **Introduction to nano: basics to nanoscience and nanotechnology**. [s.l.] Springer, 2015.
- SERRELI, V.; LEE, C.-F.; KAY, E. R.; LEIGH, D. A. A molecular information ratchet. **Nature**, v. 445, n. 7127, p. 523–527, 2007.
- SHLIOMIS, M. I. Magnetic fluids. **Physics-Uspekhi**, v. 17, n. 2, p. 153–169, 1974.
- SHLIOMIS, M. I.; PSHENICHNIKOV, A. F.; MOROZOV, K. I.; SHURUBOR, I. Y. Magnetic properties of ferrocolloids. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 85, n. 1, p. 40–46, 1990.
- SHUKLA, P. Exact expressions for minor hysteresis loops in the random field Ising model on a Bethe lattice at zero temperature. **Physical Review E**, v. 63, n. 2, p. 27102, 2001.
- SILVA, F. G.; AQUINO, R.; TOURINHO, F. A.; STEPANOV, V. I.; RAIKHER, Y. L.; PERZYNSKI, R.; DEPEYROT, J. The role of magnetic interactions in exchange bias properties of MnFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃ core/shell nanoparticles. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 46, n. 28, p. 285003, 2013.
- SILVA, F. G. da. Propriedades magnéticas, desordem de superfície e polarização por intercâmbio de nanopartículas magnéticas. 2014.
- SMEDLEY, E. **Encyclopaedia metropolitana; or, universal dictionary of knowledge, on an original plan: comprising the twofold advantage of a philosophical and an alphabetical arrangement, with appropriate engravings: edited by edw. smedley, hugh jam. rose, and h. john**. [s.l.] B. Fellowes, Rivington, Ducan, Malcolm, Suttaby, Hodgson, 1845. v. 1
- SOUSA, E. C.; RECHENBERG, H. R.; DEPEYROT, J.; GOMES, J. A.; AQUINO, R.; TOURINHO, F. A.; DUPUIS, V.; PERZYNSKI, R. In-field Mossbauer study of disordered surface spins in core/shell ferrite nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 106, n. 9, p. 93901, 2009.
- STEPHEN, P. S. **Low viscosity magnetic fluid obtained by the colloidal suspension of magnetic particles** Google Patents, , 2 nov. 1965. .

- STONER, E. C.; WOHLFARTH, E. P. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 240, n. 826, p. 599–642, 1948.
- SUESS, D.; KIRSCHNER, M.; SCHREFL, T.; FIDLER, J.; STAMPS, R. L.; KIM, J.-V. Exchange bias of polycrystalline antiferromagnets with perfectly compensated interfaces. **Physical Review B**, v. 67, n. 5, p. 54419, 2003.
- SUN, Y.; SALAMON, M. B.; GARNIER, K.; AVERBACK, R. S. Memory effects in an interacting magnetic nanoparticle system. **Physical review letters**, v. 91, n. 16, p. 167206, 2003.
- TAKAHASHI, S.; KOBAYASHI, S.; KAMADA, Y.; KIKUCHI, H.; ZHANG, L.; ARA, K. Analysis of minor hysteresis loops and dislocations in Fe. **Physica B: Condensed Matter**, v. 372, n. 1–2, p. 190–193, 2006.
- TANG, Y.; SUN, Y.; CHENG, Z. Exchange bias associated with phase separation in the perovskite cobaltite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$. **Physical Review B**, v. 73, n. 17, p. 174419, 2006.
- THAMM, S.; HESSE, J. A simple plot indicating interactions between single-domain particles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 154, n. 2, p. 254–262, 1996.
- THAMM, S.; HESSE, J. The remanence of a Stoner–Wohlfarth particle ensemble as a function of the demagnetisation process. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 184, n. 2, p. 245–255, 1998.
- TIAN, Z. M.; YUAN, S. L.; LIU, L.; YIN, S. Y.; JIA, L. C.; LI, P.; HUO, S. X.; LI, J. Q. Exchange bias training effect in $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}$ nanocomposites. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, n. 3, p. 35008, 2009.
- TOULOUSE, G. Theory of the frustration effect in spin glasses: I. **SPIN GLASS THEORY AND BEYOND: AN INTRODUCTION TO THE REPLICA METHOD AND ITS APPLICATIONS**. Edited by MEZARD M ET AL. Published by World Scientific Press, 1987. ISBN# 9789812799371, pp. 99–103, p. 99–103, 1987.
- TOURINHO, F. A. Thèse de Doctorat D'Etat ès Sciences Physiques. 1988.
- TOURINHO, F. A.; FRANCK, R.; MASSART, R. Aqueous ferrofluids based on manganese and cobalt ferrites. **Journal of Materials Science**, v. 25, n. 7, p. 3249–3254, 1990.
- TOURINHO, F.; FRANCK, R.; MASSART, R.; PERZYNSKI, R. Synthesis and magnetic properties of manganese and cobalt ferrite ferrofluids. In: **Trends in Colloid and Interface Science III**. [s.l.] Springer, 1989. p. 128–134.
- TROMSDORF, U. I.; BIGALL, N. C.; KAUL, M. G.; BRUNS, O. T.; NIKOLIC, M. S.; MOLLWITZ, B.; SPERLING, R. A.; REIMER, R.; HOHENBERG, H.; PARAK, W. J. Size and surface effects on the MRI relaxivity of manganese ferrite nanoparticle contrast agents. **Nano letters**, v. 7, n. 8, p. 2422–2427, 2007.
- VASILAKAKI, M.; TROHIDOU, K. N. Numerical study of the exchange-bias effect in nanoparticles with ferromagnetic core/ferrimagnetic disordered shell morphology. **Physical Review B**, v. 79, n. 14, p. 144402, 2009.
- VASILAKAKI, M.; TROHIDOU, K. N.; PEDDIS, D.; FIORANI, D.; MATHIEU, R.; HUDL, M.; NORDBLAD, P.; BINNS, C.; BAKER, S. Memory effects on the magnetic behavior of assemblies of nanoparticles with ferromagnetic core/antiferromagnetic shell morphology. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 88, n. 14, p. 1–5, 2013.

- VÁZQUEZ-VÁZQUEZ, C.; LÓPEZ-QUINTELA, M. A.; BUJÁN-NÚÑEZ, M. C.; RIVAS, J. Finite size and surface effects on the magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 13, n. 4, p. 1663–1676, 2011.
- VENTURA, J.; ARAUJO, J. P.; SOUSA, J. B.; VELOSO, A.; FREITAS, P. P. Training effect in specular spin valves. **Physical Review B**, v. 77, n. 18, p. 184404, 2008.
- VIEIRA, C. A. de M. Efeitos das interações magnéticas entre partículas nas propriedades de bloqueio de nanocristais de ferrita de cobalto. 2013.
- VIOLA, K. L.; SBARBORO, J.; SUREKA, R.; DE, M.; BICCA, M. A.; WANG, J.; VASAVADA, S.; SATPATHY, S.; WU, S.; JOSHI, H. Towards non-invasive diagnostic imaging of early-stage Alzheimer's disease. **Nature nanotechnology**, v. 10, n. 1, p. 91–98, 2015.
- VIZDRIK, G.; DUCHARME, S.; FRIDKIN, V. M.; YUDIN, S. G. Kinetics of ferroelectric switching in ultrathin films. **Physical Review B**, v. 68, n. 9, p. 94113, 2003.
- WARREN, B. E. **X-ray diffraction**. [s.l.] Courier Corporation, 1969.
- WEISS, P. L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique. **J. phys. theor. appl.**, v. 6, n. 1, p. 661–690, 1907.
- WELO, L. A.; BAUDISOH, O. XXXIX. Studies on precipitated magnetite, with particular reference to hysteresis. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, v. 3, n. 14, p. 396–410, 1927.
- WILSON, B. Account of Dr. Knight's Method of Making Artificial Loadstones. By Mr. Benjamin Wilson, FRS. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 69, p. 51–53, 1779.
- WU, R.; QU, J. Removal of water-soluble azo dye by the magnetic material MnFe₂O₄. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 80, n. 1, p. 20–27, 2005.
- YANES, R.; CHUBYKALO-FESENKO, O.; EVANS, R. F. L.; CHANTRELL, R. W. Temperature dependence of the effective anisotropies in magnetic nanoparticles with Néel surface anisotropy. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 43, n. 47, p. 474009, 2010a.
- YANES, R.; CHUBYKALO-FESENKO, O.; EVANS, R. F. L.; CHANTRELL, R. W. Temperature dependence of the effective anisotropies in magnetic nanoparticles with Néel surface anisotropy. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 43, n. 47, p. 474009, 1 dez. 2010b.
- YANES, R.; CHUBYKALO-FESENKO, O.; KACHKACHI, H.; GARANIN, D. A.; EVANS, R.; CHANTRELL, R. W. Effective anisotropies and energy barriers of magnetic nanoparticles with Néel surface anisotropy. **Physical review B**, v. 76, n. 6, p. 64416, 2007.
- YANG, H.; ZHANG, C.; SHI, X.; HU, H.; DU, X.; FANG, Y.; MA, Y.; WU, H.; YANG, S. Water-soluble superparamagnetic manganese ferrite nanoparticles for magnetic resonance imaging. **Biomaterials**, v. 31, n. 13, p. 3667–3673, 2010a.
- YANG, J.; LIM, E.-K.; LEE, E.-S.; SUH, J.-S.; HAAM, S.; HUH, Y.-M. Magnetoplex based on MnFe₂O₄ nanocrystals for magnetic labeling and MR imaging of human mesenchymal stem cells. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 12, n. 4, p. 1275–1283, 2010b.
- YANG, P. Y.; ZENG, F.; PAN, F. Exchange bias and training effect in Ni/Ag-doped NiO bilayers. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 322, n. 5, p. 542–547, 2010.
- YOSIDA, K. Magnetic properties of Cu-Mn alloys. **Physical Review**, v. 106, n. 5, p. 893, 1957.

- YUAN, S.; XU, K.; LI, Z.; YU, L.; KANG, B.; CAO, S. Exchange bias and spin glassy behavior in low doped $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ cobaltites. **Journal of Applied Physics**, v. 105, n. 9, p. 93910, 2009.
- ZHENG, R. K.; GU, H.; XU, B.; ZHANG, X. X. Memory effects in a nanoparticle system: Low-field magnetization and ac susceptibility measurements. **Physical Review B**, v. 72, n. 1, p. 14416, 2005.
- ZHENG, R. K.; GU, H.; ZHANG, X. X. Comment on “Memory Effects in an Interacting Magnetic Nanoparticle System”. **Physical Review Letters**, v. 93, n. 13, p. 139702, 21 set. 2004.
- ZHENG, R. K.; WEN, G. H.; FUNG, K. K.; ZHANG, X. X. Training effect of exchange bias in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ coated Fe nanoparticles. **Physical Review B**, v. 69, n. 21, p. 214431, 2004a.
- ZHENG, R. K.; WEN, G. H.; FUNG, K. K.; ZHANG, X. X. Giant exchange bias and the vertical shifts of hysteresis loops in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -coated Fe nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 95, n. 9, p. 5244–5246, 2004b.
- ZYSLER, R. D.; DE BIASI, E.; RAMOS, C. A.; FIORANI, D.; ROMERO, H. Surface and interparticle effects in amorphous magnetic nanoparticles. In: **Surface Effects in Magnetic Nanoparticles**. [s.l.] Springer, 2005. p. 239–261.