

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

INSTITUTO DE FÍSICA

GUILHERME SIQUEIRA GOMIDE

**PROPRIEDADES MAGNÉTICAS INTRÍNSECAS E COLETIVAS DE
NANOPARTÍCULAS DE FERRITAS MISTAS DE Zn-Mn**

BRASÍLIA, 2013



Universidade de Brasília
Instituto de Física

Dissertação de Mestrado

Área de Concentração:
Física da Matéria Condensada

Apresentada por:
Guilherme Siqueira Gomide

**“Propriedades magnéticas intrínsecas e coletivas de
nanopartículas de ferritas mistas de Zn-Mn”**

BANCA EXAMINADORA:

PROF. DR. JEROME DEPEYROT	(ORIENTADOR – IF - UNB)
PROF. ^a . DR. ^a . RENATA AQUINO	(MEMBRO – IQ – UNB)
PROF. DR. FABIO LUIS DE OLIVEIRA PAULA	(MEMBRO – IF – UNB)
PROF. DR. LEONARDO LUIZ E CASTRO	(SUPLENTE – IF – UNB)

Brasília, 2013

“Propriedades magnéticas intrínsecas e coletivas de nanopartículas de ferritas mistas de Zn-Mn”

Por

Guilherme Siqueira Gomide

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

Aprovada por:



Prof. Jerome Depeyrot
IF/UnB



Profa. Renata Aquino
FUP/UnB



Prof. Fábio Luis de Oliveira Paula
IF/UnB

Prof. Dr. Demétrio Antônio da Silva Filho
Coordenador de Pós-Graduação
Instituto de Física

A minha avó, Teresinha
meu Pai, Afonso,
e Stephanie.

Agradecimentos

Agradeço ao meu pai, Afonso, por ser um grande exemplo, de honestidade, de princípios, de força, de vida. Por ter se sacrificado para sempre me dar educação de qualidade, fora e, principalmente, dentro de casa. Por ter, concordando ou não, sempre me apoiado em todas as minhas escolhas, e por fazer de tudo para torná-las possíveis.

À minha vó-mãe, Teresinha, que aos 58 anos, me recebeu, ainda bebê, de braços abertos, com todo amor e carinho. Se cheguei onde cheguei, grande parte devo à você. Obrigado por sua presença, preocupação e orações.

Aos meus irmãos, Carol e Ramon, pelos momentos de descontração nos fins de semana, pelas brigas, conveniências e inconveniências. Vocês são grande parte de mim. Em especial, agradeço à Carol por compartilhar suas vivências no meio científico, fazendo meu caminho um tanto quanto mais fácil.

Aos meus sobrinhos, Gael e Iuri, por sempre encherem a casa de alegria quando estão presentes.

Agradeço à Stephanie, por ter sido minha companheira desde o início dessa jornada pela Física. Por ter, sempre, acreditado em meu potencial e me incentivado a perseguir meus sonhos. Agradeço pela paciência e compreensão nesses últimos meses, e por ter me ajudado, com tanto carinho, a superar os momentos mais difíceis.

A todos os amigos, que, presentes ou não, ajudaram a fazer essa jornada mais divertida e significativa. Ao Breno, que, em sua vastíssima experiência, sempre deu dicas e informações relevantes. À Bruna e ao César, por estarem sempre presentes ao longo desse tempo, sendo ótima companhia. Ao Dudu, pelas conversas, que, mesmo que não tão frequentes, são sempre cheias de verdades exaustivamente discutidas.

Ao meu orientador, Jérôme, que desde a iniciação científica, mostrou confiança no meu potencial. Agradeço pela oportunidade, pelos conselhos e críticas, discussões, conversas sobre o tema e correções de última hora, que engrandeceram tanto esse trabalho.

Aos demais professores do Grupo de Fluidos Complexos: Tourinho, Renata, Alex, Cleilton, Fábio e Leonardo, pelas conversas e ideias, e por sempre se mostrarem disponíveis para ajudar. Em especial, agradeço à Professora Renata Aquino, que, nessa etapa final, me ajudou diversas vezes, com as análises, com problemas conceituais, e com ensinamentos e incentivos.

A todos colegas do Grupo de Fluidos Complexos, pelas conversas e momentos de descontração no corredor, no cafezinho e no laboratório químico.

À Vanessa, por ter, tão gentilmente, cedido suas amostras. Ainda, agradeço por ter sempre me ajudado nos momentos de dúvida, tanto em aspectos teóricos como experimentais

Ao Clauber, por ter me auxiliado no início das medidas no PPMS e por sempre se disponibilizar para ajudar e discutir ideias, além da ajuda na montagem das sequências dos *Henkel Plots*.

Ao Franciscarlos, que, ao longo desse ano, me auxiliou de diversas formas, seja através das aulas de análise de dados ou das discussões valorosas sobre métodos e ideias, que, sem dúvida, permeiam esse trabalho.

Ao CNPq, pelo suporte financeiro, quesito fundamental para a realização desse trabalho.

Por fim, agradeço a todos que, de maneira direta ou indireta, contribuíram para a realização desse trabalho, e que porventura não foram aqui citados.

*"I don't know anything, but I do know that **everything is interesting** if you go into it deeply enough."*

(Richard P. Feynman)

Resumo

Este trabalho apresenta um estudo da anisotropia e das propriedades magnéticas intrínsecas e coletivas, realizado em nanopartículas de ferritas mistas de Zn-Mn com diferentes teores de zinco. Essas propriedades foram investigadas através da análise de diferentes técnicas de magnetização DC, como: magnetização a baixo campo em função da temperatura, magnetização em função do campo magnético aplicado a baixa temperatura, e gráficos do tipo Henkel. Todas as medidas foram realizadas em um magnetômetro de amostra vibrante (VSM-PPMS), em dois diferentes regimes de concentração, de modo a investigar as interações entre partículas e suas influências sobre as propriedades magnéticas dos sistemas estudados. As nanopartículas utilizadas possuem em sua superfície uma camada de maguemita, a fim de permitir a formação de um ferrofluido estável em meio ácido. As partículas são, portanto, consideradas do tipo core-shell, denotadas por $Zn_xMn_{(1-x)}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$, onde x é teor de zinco e assume diversos valores. A variação da anisotropia nas diferentes amostras foi investigada a partir da alteração na temperatura de bloqueio de Néel, e também através de ciclos de histerese a baixas temperaturas, analisadas utilizando a teoria de Stoner-Wohlfarth. Finalmente, a fim de observar os efeitos das interações entre partículas em amostras de baixa anisotropia magnética, as diferentes formas de aquisição da remanência e as relações entre elas, denominadas relações de Wohlfarth foram estudadas. A não concordância dos dados experimentais com tais relações permitiu verificar o efeito da distância entre as partículas nas propriedades magnéticas, através da comparação entre os dois regimes de concentração estudados.

Palavras-chave: Nanopartículas Magnéticas. Ferritas mistas de Zn-Mn. Propriedades Magnéticas.

Abstract

This work presents a study of the anisotropy and intrinsic and collective magnetic properties, carried out on nanoparticles of mixed Zn-Mn ferrites with different zinc content. These properties were investigated through the analysis of different DC magnetization techniques, such as magnetization as a function of temperature at low field, magnetization as a function of the applied magnetic field at low temperatures and Henkel plots. All the measurements were carried out in a vibrating sample magnetometer (VSM – PPMS), in two different concentration regimes, in order to investigate the interaction between particles and its influence over the magnetic properties of the studied systems. The nanoparticles utilized have in its surface a layer of maghemite, in order to allow the formation of a stable ferrofluid in acidic medium. The nanoparticles are, then, considered of the core-shell type, and can be denoted by $Zn_xMn_{(1-x)}Fe_2O_4@ \gamma-Fe_2O_3$, where x is the zinc content, that can assume several values. The variation of the magnetic anisotropy throughout the different samples was investigated through the change in the Néel blocking temperature, also, through hysteresis cycles under low temperatures, analyzed using the Stoner-Wohlfarth theory. Finally, with the intent of observing the effects of the interparticle interactions in samples with small magnetic anisotropy, the different ways of acquiring the remanence and the relations between them, referred to as the Wohlfarth relations, were studied. The discordance between the experimental data and those relations allowed for a verification of the effect of the interparticle distance on the magnetic properties, through the comparison between the two studied concentration regimes.

Keywords: Magnetic Nanoparticles. Mixed Zn-Mn Ferrites. Magnetic Properties.

Sumário

1 Introdução	12
2 Nanocoloides Magnéticos do Tipo EDL-MF	16
2.1 Fluidos Magnéticos	16
2.2 Estabilidade Coloidal	17
2.2.1 Potencial Gravitacional.....	18
2.2.2 Interação de Van der Waals	19
2.2.3 Interação Dipolar Magnética	19
2.2.4 Interação Eletrostática.....	20
2.3 Síntese e Caracterização dos Ferrofluidos	21
2.3.1 Da Obtenção das Partículas à Peptização	21
2.3.2 Caracterização das Nanopartículas	24
3 Ferritas do Tipo Espinélio.....	27
3.1 Estrutura Cristalina	27
3.2 Ferritas Mistas de Zinco Manganês	29
3.3 Magnetismo nas Ferritas	30
4 Nanopartículas e suas Propriedades Magnéticas	34
4.1 Partículas Monodomínio	34
4.2 Superparamagnetismo.....	35
4.3 Anisotropia Magnética	37
4.3.1 Anisotropia Cristalina (ou Magneto-Cristalina)	38
4.3.2 Anisotropia de Forma	38
4.3.3 Anisotropia de Superfície	40
4.3.4 Anisotropia de Interação Dipolar	41
4.3.5 Anisotropia Efetiva	42
4.4 O Modelo Estático de Stoner-Wohlfarth.....	44
4.4.1 Introdução – Condições Iniciais.....	44

4.4.2 Construção do Ciclo de Histerese	45
4.4.3 As relações de Wohlfarth e as diferentes remanências	50
5 Métodos Experimentais	52
5.1 PPMS.....	52
5.1.1 VSM – O Magnetômetro de Amostra Vibrante	52
5.2 Magnetização em Função do Campo Aplicado	54
5.2.1 Medidas a Baixa Temperatura	54
5.3 Magnetização em Função da Temperatura	56
5.3.1 Medidas a Baixo Campo	56
5.4 Análise da Remanência como ferramenta para sondar as interações....	59
5.5 Amostras Utilizadas	63
6 Resultados Experimentais.....	65
6.1 ZFC-FC.....	65
6.2 Ciclos de Histerese a 5K.....	67
6.3 Henkel Plot	71
7 Conclusão	75
Referências	77
ANEXO A – Propriedades das Amostras Estudadas.....	87

1 Introdução

Nanotecnologia é a compreensão e controle da matéria na nanoescala, com dimensões entre aproximadamente 1 e 100nm, onde fenômenos únicos possibilitam diversas novas aplicações. Combinando diversas áreas da ciência e tecnologia, a nanotecnologia envolve imagens, medidas, modelagens e manipulações nessa escala de comprimento.

Materiais podem exibir propriedades incomuns sejam elas, físicas, químicas, ou de caráter biológico, quando na nanoescala, se diferenciando de forma importante das propriedades dos materiais maciços (ou *bulk*) e de átomos e moléculas. Alguns materiais nanoestruturados apresentam propriedades diferenciadas ou exacerbadas, se comparados com outras formas, ou tamanhos. As propriedades alteradas pela redução à nanoescala incluem: propriedades magnéticas, condutividades elétrica e térmica. Podem, ainda, se tornar mais reativos, do ponto de vista químico, e ter suas propriedades óticas alteradas.

Essas alterações nas propriedades são, em geral, causadas por efeitos quânticos, ou simplesmente efeitos físicos simples como o aumento da razão superfície/volume.

Partículas nanométricas não são novidade nem na natureza nem na ciência. O nascimento da nanotecnologia moderna é atribuída¹ a Michael Faraday, em 1857, na sua palestra² à *Royal London Society*, onde descreveu que partículas nanométricas de ouro em dispersão, em certas condições de iluminação, produziam soluções de diferentes cores. Em 1959, Richard Feynman lecionou o que é considerada a primeira palestra na área de tecnologia e engenharia na escala atômica, num encontro da *American Physical Society* no Instituto Tecnológico da Califórnia (*Caltech*). Essa palestra, na qual Feynman considerou a possibilidade da manipulação direta de átomos individuais, foi denominada “*There’s Plenty of Room at the Bottom*”, e inspirou diversos avanços na área da nanotecnologia.

Os avanços na área de microscopia, com a invenção do microscópio de tunelamento³ em 1981, e do microscópio de força atômica⁴, em 1986, deram aos cientistas novas ferramentas para entender e utilizar os fenômenos que ocorrem

naturalmente quando a matéria é organizada na escala nanométrica. Com esses avanços, foi observado um aumento expressivo do interesse pela Nanotecnologia.

A figura 1 mostra o aumento no interesse por essas áreas, através do número de vezes que as palavras destacadas foram detectadas em livros publicados, por ano (em inglês)*. Os resultados são normalizados pelo número total de livros publicados.

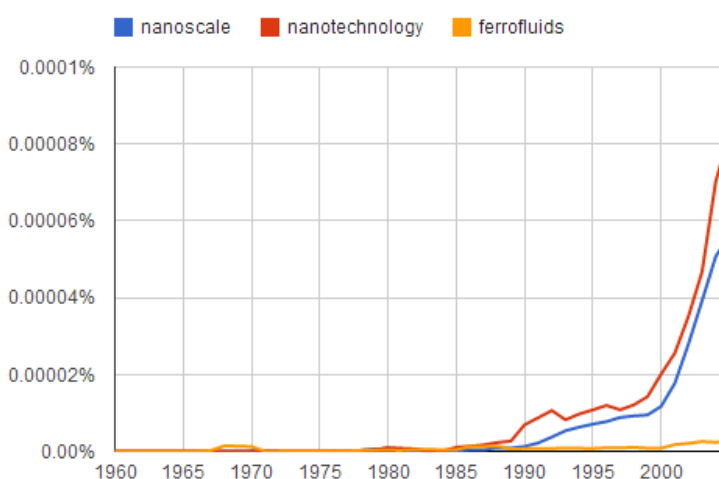


Figura 1 - Imagem retirada do Google Books Ngram Viewer, ilustrando o aumento do interesse na Nanotecnologia entre os anos 1985 e 2005.

Dentro dessa área em crescente expansão, se destaca ainda outro conceito: o dos fluidos magnéticos. Esses materiais consistem em nanopartículas magnéticas dispersas em meio líquido, aquoso ou orgânico. Esse tipo de material, que combina as propriedades dos fluidos com as dos materiais magnéticos, apresenta aplicações em diversos setores industriais e tecnológicos.

Esse trabalho é dedicado ao estudo de propriedades magnéticas de ferrofluidos constituídos por nanopartículas de ferritas mistas de Zn-Mn cobertas por uma camada de maguemita, assim como das nanopartículas em si. Investigou-se o efeito da alteração no teor de zinco e do tamanho das nanopartículas sobre suas propriedades magnéticas.

** Dados obtidos através da utilização do *Google Books Ngram Viewer*.

Quando observamos as propriedades magnéticas na escala nanométrica, elas podem ser intrínsecas, quando resultam de efeitos de tamanho finito e de superfície em partículas individuais, ou podem resultar de um comportamento coletivo causado pelas interações existentes entre as partículas⁵. Na tentativa de elucidar as origens dos efeitos observados no material, foram estudadas amostras na forma de ferrofluido e pó, alterando a distância média entre as partículas, terminando por exacerbar os efeitos coletivos resultantes das interações, no pó.

Inicialmente, são abordados aspectos gerais de nanocoloides magnéticos, as condições para sua existência e estabilidade, além das interações envolvidas nesse processo. Uma breve descrição do processo de síntese é apresentado, e por fim as ferramentas de caracterização dos ferrofluidos.

Em seguida, são apresentadas as características das ferritas do tipo espinélio, material do qual as nanopartículas estudadas são compostas. As propriedades cristalográficas são apresentadas, inclusive para as ferritas mistas, com destaque para as ferritas mistas de Zn-Mn, por serem as utilizadas neste trabalho. Propriedades magnéticas desses materiais, na sua forma maciça são discutidas, considerando o teor de zinco e sua influência nessas propriedades.

No próximo tópico é discutido o efeito da redução do tamanho das partículas à escala nanométrica. A teoria do superparamagnetismo de Néel e os efeitos de relaxação magnética das partículas isoladas são apresentados, assim como o conceito de anisotropia e suas diversas origens. O modelo de Stoner-Wohlfarth, para partículas de anisotropia uniaxial é apresentado, como uma maneira de entender alguns dos efeitos observados experimentalmente, como o fenômeno da histerese. Consequência desse modelo, as relações de Wohlfarth para os diferentes modos de aquisição da remanência são apresentados.

Posteriormente, os métodos experimentais utilizados neste trabalho para a análise magnética, assim como das interações interpartículas são apresentados, além do equipamento utilizado nessas medidas. Todas as técnicas são discutidas detalhadamente, inclusive os detalhes relativos aos procedimentos experimentais e à análise dos dados.

A primeira técnica de magnetometria utilizada será a magnetização em função da temperatura, a baixo campo, com o objetivo de obter a temperatura de bloqueio de Néel para as diferentes amostras, o que nos trará informações preliminares sobre a anisotropia dos sistemas estudados.

Com o objetivo de estudar a coercividade, e, conseqüentemente, obter informações sobre a anisotropia, dessa vez por outro caminho, serão feitas medidas de magnetização em função do campo aplicado a baixa temperatura, mais precisamente, ciclos de histerese a 5K.

Finalmente, para sondar o efeito das interações entre as partículas sobre as propriedades identificadas, será apresentada uma análise dos diferentes tipos de remanência, e as relações entre elas. É esperado que uma análise bem detalhada permita verificar o verdadeiro efeito das interações, em cada amostra.

O penúltimo tópico deste trabalho apresenta os dados experimentais obtidos, assim como algumas curvas e gráficos característicos, que permitirão uma melhor compreensão das propriedades observadas.

Esse tópico é sucedido por uma conclusão, onde serão apresentadas algumas considerações finais, assim como perspectivas para a continuidade do trabalho.

2 Nanocoloides Magnéticos do Tipo EDL-MF

2.1 Fluidos Magnéticos

Dentro do cenário nanotecnológico, se destacam os Fluidos Magnéticos, comumente denominados ferrofluidos. Em essência, um ferrofluido é um líquido que se torna fortemente magnetizado quando submetido a um campo magnético. Seu destaque se deve especialmente ao fato de que os ferrofluidos unem características de líquidos, com propriedades magnéticas. Essa particularidade dos fluidos magnéticos faz com que eles sejam de grande interesse em diversas áreas. Infelizmente, o desenvolvimento desses fluidos não é tão simples quanto pode parecer à primeira vista, já que, apesar de teoricamente possível, ainda não foi observado ou criado um material com magnetização espontânea cuja temperatura de fusão seja inferior à Temperatura de Curie, transição entre o comportamento ferromagnético e paramagnético, ponto a partir do qual apenas magnetização induzida é observada⁶. Desse modo, não se deve confundir fluidos com líquidos ferromagnéticos. São, na verdade, dispersões coloidais de partículas ferro ou ferrimagnéticas num líquido carreador.



Figura 2 - Ferrofluido sob a ação do campo magnético produzido por um ímã. (Autor: Steve Jurvetson, Flickr)

Historicamente, o relato de Wilson, em 1779, é considerado como o primeiro trabalho na área de fluidos magnéticos⁷, e se tratava de uma suspensão de limalha de ferro em água. As suspensões relatadas, no entanto, não eram estáveis, e por esse motivo não devem ser classificadas como fluidos magnéticos. Houveram diversas outras tentativas de obtenção de ferrofluidos, mas foi apenas em meados dos anos 60 que Papell⁸ preparou fluidos magnéticos estáveis para o controle do fluxo de combustível em condições de gravidade zero.

Até então, todos os ferrofluidos tinham sido fabricados utilizando o método "*top-down*", que consiste na moagem do material magnético que se deseja dispersar, utilizando um surfactante para evitar aglomeração das partículas, sendo o líquido carreador algum solvente apolar⁹. Na década de 70, foi introduzido o método "*bottom-up*"¹⁰, ou método químico para obtenção das partículas, o que deixou o processo de obtenção de ferrofluidos mais barato e ágil, no entanto, ainda se tratavam de ferrofluidos surfactados.

Somente no início dos anos 80 foi proposto um método de estabilização em meio aquoso¹¹, obtido através da repulsão eletrostática, que consistia na criação de uma carga elétrica ajustável na superfície das partículas, gerando uma dupla camada elétrica. Esses ferrofluidos tem o nome de fluidos magnéticos de dupla camada elétrica (*Electric Double Layered Magnetic Fluids*, EDL-MF¹²).

Apesar de inicialmente terem sido produzidos com partículas de magnetita, o processo de síntese foi aprimorado rapidamente, e, no final dos anos 80, já haviam sido elaborados ferrofluidos cujas partículas eram constituídas de ferritas de cobalto e manganês assim como níquel, cobre e zinco^{13; 14}.

2.2 Estabilidade Coloidal

Um coloide é essencialmente uma dispersão de pequenas partículas de um material em outro. A dispersão das partículas em um líquido carreador forma uma solução que macroscopicamente é homogênea, mesmo que, do ponto de vista microscópico, seja um sistema de duas fases, e é importante que um

ferrofluido seja estável no que diz respeito à agregação e sedimentação, além da estabilidade química das partículas.

A estabilidade de um coloide geralmente é alcançada através do balanceamento da agitação térmica com os potenciais atrativos e repulsivos aos quais as partículas estão submetidas. Os parâmetros que influenciam a estabilidade da dispersão são, além do diâmetro e forma das partículas, o estado físico-químico da superfície e as interações partícula-partícula e partícula-solvente¹⁵.

Os ferrofluidos estudados neste trabalho são de dupla camada elétrica (EDL-MF), e uma breve análise dos elementos que governam a estabilidade desse tipo de fluidos magnéticos será apresentada a seguir.

2.2.1 Potencial Gravitacional

As nanopartículas estão sempre sujeitas à ação do campo gravitacional da Terra, e, para evitar a decantação das partículas é importante que a energia de agitação térmica, decorrente do mecanismo de agitação Browniana ($k_B T$) deve se sobrepôr à energia de atração gravitacional. Para uma melhor determinação da condição de estabilidade, podemos comparar a velocidade do movimento Browniano das partículas com a velocidade de sedimentação dada pela Fórmula de Stokes¹², e podemos determinar um limite superior para os diâmetros de uma partícula em suspensão¹²:

$$D_{m\acute{a}x} \cong 3,26 \left(\frac{\eta^2 k_B T}{\pi \rho_s (\Delta\rho)^2 g^2} \right)^{\frac{1}{7}} \quad (2.1)$$

onde $\Delta\rho$ é a diferença de densidades das fases líquidas e sólidas, η é a viscosidade do líquido, $k_B T$ a energia térmica associada ao sistema, ρ_s é a densidade da fase sólida e g a aceleração da gravidade.

Isto representa um valor de 15nm para nanopartículas que compõem um fluido magnético¹⁶. Infelizmente, essa condição pode não ser suficiente para que haja estabilidade nos fluidos magnéticos, devido aos outros tipos de interação que devem ser levadas em conta no balanço total da estabilidade coloidal.

Interações atrativas, por exemplo, podem gerar transições de fase reversíveis ou irreversíveis como floculação ou coagulação. Uma dessas interações é a interação de Van de Waals.

2.2.2 Interação de Van der Waals

A interação de Van der Waals, quando consideramos partículas de um mesmo material dispersas em um líquido é sempre atrativa¹⁷, e pode ser escrita na seguinte forma¹⁸:

$$\frac{U_{vdW}}{k_B T} = -\frac{A}{6k_B T} \left[\frac{2}{\alpha^2 - 4} + \frac{2}{\alpha^2} + \ln \left(\frac{\alpha^2 - 4}{\alpha^2} \right) \right], \quad (2.2)$$

Onde $\alpha = 2R/D + 2$, com R sendo a distância entre duas partículas, D o diâmetro e A a constante de Hamaker.^{17; 18; 19}

2.2.3 Interação Dipolar Magnética

Quando se trata de coloides magnéticos, uma nova interação muito importante deve ser considerada, pois é devida à interação entre os momentos de dipolo magnéticos das partículas integrantes da dispersão coloidal. Uma boa maneira de calcular a energia dessa interação é considerar os momentos de dipolo magnético das partículas como dipolos puros. Essa hipótese é razoável para partículas esféricas monodomínio, pois o campo magnético gerado no exterior da partícula é igual ao de um dipolo puro. Podemos então, escrever a interação entre dois dipolos μ_1 e μ_2 , como:

$$\frac{U_{mag}}{k_B T} = -\frac{\mu_0 \mu_1 \mu_2}{k_B T 4\pi R^3} (2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \varphi), \quad (2.3)$$

onde θ_1 e θ_2 são os ângulos entre μ_1 e \mathbf{R} , e entre μ_2 e \mathbf{R} , respectivamente, onde $\mathbf{R} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$, as posições dos dipolos 1 e 2. φ é o ângulo azimutal entre os momentos magnéticos¹⁸. Podemos denotar o termo multiplicativo $\frac{\mu_0 \mu_1 \mu_2}{k_B T R^3}$ por γ ,

um parâmetro adimensional que caracteriza a intensidade do acoplamento entre os dipolos. μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo.

Realizando uma média por todos os ângulos e aplicando condições de alto e baixo acoplamento, pode-se obter os seguintes resultados²⁰:

$$\frac{U_{mag}}{k_B T} = - \frac{\gamma^2}{48\pi^2} \quad \text{para um acoplamento fraco } (\gamma/4\pi \ll 1), \quad (2.4)$$

$$\frac{U_{mag}}{k_B T} = - \frac{\gamma}{2\pi} \quad \text{para um acoplamento forte } (\gamma/4\pi \gg 1). \quad (2.5)$$

As interações dipolares magnéticas são, em média, atrativas, e mostram uma dependência forte com o tamanho, já que o parâmetro γ varia com potências do diâmetro entre d^3 e d^6 .

Para evitar a coagulação e a separação das fases líquidas e sólidas, é necessário contrabalançar essas interações atrativas com alguma componente repulsiva. Nos ferrofluidos estudados isso é obtido através de uma repulsão eletrostática.

2.2.4 Interação Eletrostática

Os ferrofluidos de dupla camada elétrica apresentam uma densidade de carga na superfície das partículas que é blindada por uma dupla camada elétrica, o que gera uma repulsão de origem eletrostática. O cálculo da energia dessa interação é realizado através da solução da equação de Poisson-Boltzmann linearizada, e seu resultado leva à expressão:

$$\frac{U_{elet}}{k_B T} = \frac{\sigma^2 \pi d^2 e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T \kappa^2 r} \exp \kappa (d - r), \quad (2.6)$$

onde r é a distância entre as partículas, σ é a densidade superficial de carga na partícula, ϵ_r a permissividade do solvente e $1/\kappa$ o comprimento de Debye,

que determina a espessura da dupla camada difusa. Este comprimento é dado pela expressão $1/\kappa = \left(e^2 \sum_i c_i z_i^2 / \epsilon_0 \epsilon_r k_B T \right)^{-1/2}$, onde c_i é o número de íons pontuais i , de cargas z_i por unidade de volume²¹.

Em fluidos magnéticos do tipo EDL-MF, as repulsões dependem das condições físico-químicas da solução, pois o pH controla a carga da superfície e a força iônica é responsável pela blindagem da repulsão eletrostática. Ajustando ambos os parâmetros é possível obter um nível eficaz de repulsão, no que diz respeito à estabilidade coloidal.

2.3 Síntese e Caracterização dos Ferrofluidos

Os ferrofluidos estudados neste trabalho foram sintetizados pelo método “*bottom-up*”, sendo que as nanopartículas são compostas de Ferritas mistas de Zinco e Manganês²², cujas propriedades serão discutidas na seção 5. Uma breve descrição do processo de síntese será apresentado a seguir, conjuntamente com a maneira com que os parâmetros da síntese afetam as propriedades das partículas.

2.3.1 Da Obtenção das Partículas à Peptização

Diversos métodos já foram relatados, no que diz respeito à produção de nanopartículas de ferritas mistas de Zn-Mn, como a decomposição térmica²³, método poliol²⁴, método da oxidação²⁵ e coprecipitação hidrotérmica^{22; 26; 27; 28; 29}. O método utilizado para produzir as nanopartículas estudadas neste trabalho foi o da coprecipitação hidrotérmica, e os fluidos magnéticos preparados com essas partículas são do tipo EDL, sendo disperso em meio aquoso^{22; 27}.

A produção de um ferrofluido do tipo EDL compreende 3 etapas (ver Figura 3): [1] obtenção das nanopartículas, [2] tratamento químico de superfície e [3] peptização em meio aquoso. O processo de síntese desse ferrofluido já foi investigado em detalhes em referência³⁰. Ele foi aplicado ao caso das partículas

a base de ferrita mista de Zn-Mn na referência 22. Apresentamos aqui brevemente o protocolo de elaboração.

A etapa [1], de obtenção das nanopartículas, consiste na coprecipitação hidrotérmica, onde ocorre uma condensação química de uma mistura de Fe^{3+} com cátions divalentes M^{2+} (no caso estudado nesse trabalho, Zn^{2+} e Mn^{2+} , com diferentes proporções entre si). Essa etapa da síntese ocorre em meio alcalino, e a condensação ocorre com a solução em ebulição. Durante a condensação dois fenômenos distintos ocorrem: a nucleação e o crescimento cristalino. Quando o crescimento cristalino predomina, obtemos um diâmetro médio das partículas maior, quando comparado ao caso inverso, quando a nucleação predomina. Essa condensação de cátions é obtida através de soluções de Cloreto de Ferro III (FeCl_3), Cloreto de Zinco II (ZnCl_2), e Cloreto de Manganês II (MnCl_2), e a base utilizada foi NaOH. As proporções dos íons metálicos Fe:Zn:Mn obedeceram sempre a razão de $2:x:(1-x)$, sendo que x variou de 0,1 a 0,9. No casos das ferritas mistas aqui estudadas, obtemos a seguinte reação:



No fim da etapa [1], as nanopartículas são obtidas na forma de um precipitado, mas em decorrência do processo de preparação, as partículas estão carregadas negativamente e neutralizadas pelos cátions da base utilizada, no nosso caso, Na^+ , que estão na solução. Após uma primeira lavagem com água, o sistema é acidificado numa solução de HNO_3 2mol/L, etapa [2a], para dissolução de subprodutos indesejados da reação descrita na equação (7), em seguida, nova lavagem com água é realizada para ajuste do pH.

Após a etapa [2a], o meio ácido carregou as partículas positivamente, mas elas ainda são instáveis em meio ácido, pois o baixo pH desloca a reação (7) para a esquerda, favorecendo sua dissolução. Para proteger as partículas, é realizado um tratamento superficial com nitrato férrico ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), a etapa [2b]. Esse tratamento consiste na fervura das partículas a 100°C , durante 30 minutos, na presença do nitrato férrico.

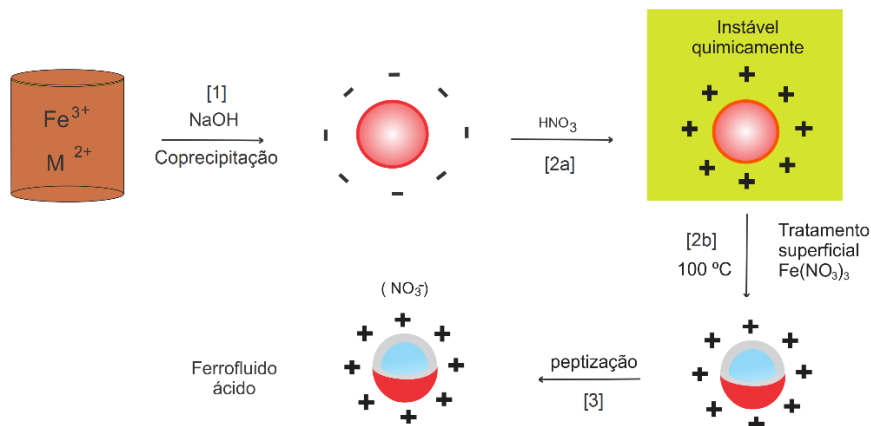


Figura 3 - Ilustração do processo de Síntese. Imagem gentilmente cedida por Franciscarlos Gomes da Silva

Estudos sistemáticos efetuados antes e depois do tratamento, por dosagens químicas e difração de raios-x permitiram determinar que a superfície da partícula, após as etapas [2a] e [2b], é composta por maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). O modelo utilizado para estudar esse tipo de partículas é o modelo *core-shell* (núcleo-superfície) com um núcleo de ferrita recoberto por uma casca de maguemita, representado por $\text{MFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. No caso das partículas aqui estudadas, que tem núcleo composto de ferritas mistas de zinco manganês, com superfície composta por maguemita, são representadas da seguinte forma: $\text{Zn}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

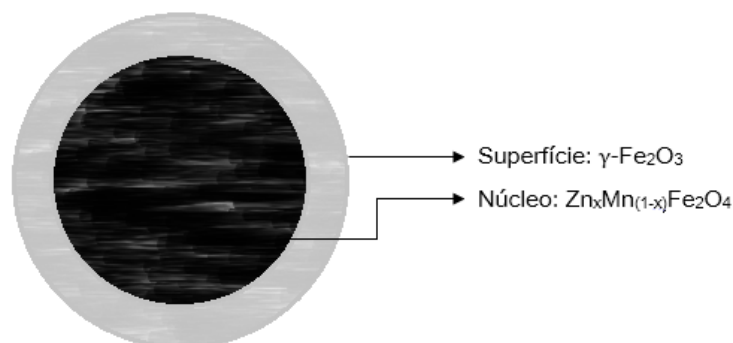


Figura 4 - Ilustração do Modelo Core-Shell, evidenciando as composições do núcleo e da superfície.

A etapa [3] consiste na Peptização das nanopartículas em meio aquoso, através do ajuste fino do pH e da força iônica.

2.3.2 Caracterização das Nanopartículas

Após a obtenção dos ferrofluidos, é importante investigar as propriedades cristalográficas das partículas. A difração de raios-x do pó formado com as nanopartículas é ideal para essa finalidade, pois ela dá informações sobre a estrutura cristalina das nanopartículas, assim como sobre o tamanho médio das partículas. O pó é obtido através da evaporação da fase líquida dos ferrofluidos, dentro de uma estufa de secagem.

A difração de raios-x em cristais ocorre devido ao arranjo periódico dos átomos nos cristais, já que os elétrons dos átomos espalham os raios-x, e a periodicidade no posicionamento dos átomos gera padrões de interferência. Devido à própria natureza da radiação eletromagnética, para que haja interferência construtiva, é necessário que a diferença de caminho entre o feixe incidente e o feixe refletido seja um número inteiro de comprimento de ondas, isso é identificado no detector como um pico no sinal medido. A figura 5, mostra que a condição para a existência de um máximo de interferência é dada por:

$$2d\text{sen}\theta = n\lambda. \quad (2.8)$$

Essa condição é conhecida como Lei de Bragg, onde n é a ordem do máximo de interferência, λ é comprimento de onda do raio-x incidente, d é a distância entre os planos atômicos, e θ o ângulo entre a radiação incidente e a família de planos em questão³¹.

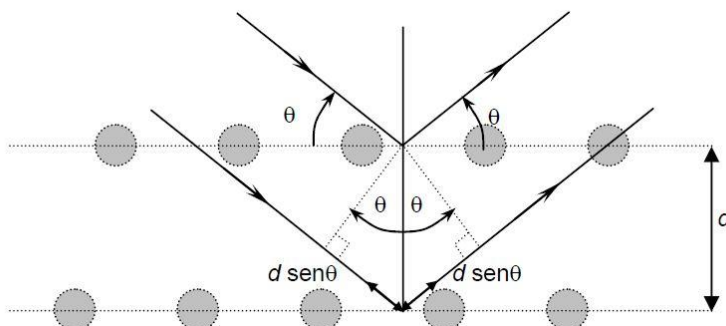


Figura 5 - Ilustração da diferença de caminho entre o feixe incidente e o refletido, num cristal hipotético.

A aplicação da condição de Bragg a um difratograma nos permite indexar o difratograma obtido e determinar o parâmetro de malha.

Ainda, através do método de Scherrer³², que relaciona o diâmetro das partículas com a largura a meia altura dos máximos de difração, é possível determinar o tamanho dos nanocristais. Essa técnica foi utilizada na referência 22 e permitiu a obtenção dos tamanhos, apresentados na tabela 2 da seção 5.

Além da difração de raios-x, outra técnica utilizada para verificar as propriedades das nanopartículas aqui investigadas foi a microscopia eletrônica de transmissão (*Transmission Electron Microscopy* – TEM), realizada no Laboratório Nacional de Luz Síncroton (LNLS) para algumas das amostras estudadas. A microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM – *High Resolution Transmission Electron Microscopy*) permitiu verificar a morfologia aproximadamente esférica das partículas²².

Conhecer a composição das nanopartículas estudadas é fundamental, principalmente quando se trata de ferritas mistas, pois é de extrema importância conhecer a variação da razão entre os dois metais envolvidos, neste caso, Zn e Mn. Ao longo deste trabalho, o teor de Zn, representado por x, será utilizado como variável na verificação da mudança das propriedades com a mudança da razão entre os dois metais divalentes envolvidos.

Para fins didáticos, é interessante considerar uma ferrita estequiométrica simples do tipo MFe_2O_4 e compararmos com a composição de uma nanopartícula após o tratamento de superfície ($MFe_2O_4@γ-Fe_2O_3$). Como já discutido, o tratamento com nitrato férrico enriquece em ferro a superfície, o que altera a fração de metal divalente χ_M , definida como a razão entre a quantidade de metal divalente e a quantidade total de metal. Na ferrita estequiométrica de fórmula MFe_2O_4 , χ_M vale 0,33, mas após o tratamento com nitrato férrico, esse valor cai acentuadamente, devido à criação da camada de maguemita na superfície, conforme mostra a figura 4.

A utilização do modelo *core-shell* nos permite determinar a fração volumétrica das partículas ($\phi_p = V_{Particulas}/V_{Total}$), que nada mais é do que a soma das frações volumétricas do núcleo ($\phi_{Núcleo} = V_{Núcleos}/V_{Total}$) e da superfície ($\phi_{Superfície} = V_{Superfícies}/V_{Total}$):

$$\phi_p = \phi_{\text{Núcleo}} + \phi_{\text{Superfície}} \quad (2.12)$$

Podemos escrever $\phi_{\text{Núcleo}}$ e $\phi_{\text{Superfície}}$ em função das concentrações e dos volumes molares, já bem conhecidos^{16; 33} :

$$\phi_{\text{Núcleo}} = [M^{2+}]V_M^{\text{Núcleo}} \quad (2.13)$$

$$\phi_{\text{Superfície}} = \left\{ \frac{1}{2} ([Fe^{3+}] - 2[M^{2+}]) \right\} V_M^{\text{Superfície}}. \quad (2.14)$$

No caso das ferritas mistas de Zn-Mn, temos que levar em conta a variação do volume molar com o teor de zinco (x). Se assumimos que a lei de Vegard³⁴ vale para as ferritas, o volume molar, assim como o parâmetro de malha, vai variar linearmente, saindo do valor esperado da ferrita de manganês (x=0) até o valor para ferritas de zinco (x=1), de modo que teremos, para as ferritas mistas:

$$\phi_{\text{Núcleo}} = [Zn^{2+}]V_M^{\text{ZnFe}_2\text{O}_4} + [Mn^{2+}]V_M^{\text{MnFe}_2\text{O}_4} \quad (2.15)$$

$$\phi_{\text{Superfície}} = \frac{1}{2} \{ [Fe^{3+}] - 2([Zn^{2+}] + [Mn^{2+}]) \} V_M^{\text{Y-Fe}_2\text{O}_3}. \quad (2.16)$$

Desse modo, podemos calcular todas as frações volumétricas aqui descritas, através da medida das concentrações dos diferentes metais envolvidos. Essas medidas de dosagem química foram realizadas num espectrofotômetro de absorção atômica, conforme descrito na referência²². As amostras são submetidas a um meio extremamente ácido (HCl concentrado) e aquecidas, de modo a favorecer a dissolução completa das partículas, devido ao deslocamento da reação para o lado esquerdo da equação (2.7) (íons estão livres na solução). Após esse processo e, numa amostra suficientemente diluída, é possível detectar a presença dos íons, e assim determinar as concentrações de cada metal.

Os resultados das dosagens químicas permitiram determinar, além da espessura da superfície de maguemita e das frações volumétricas de cada fase, o teor de zinco e o valor de χ_M .

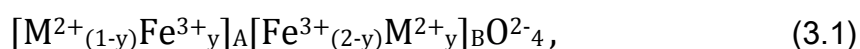
Agora que conhecemos o processo de síntese e as propriedades das nanopartículas e ferrofluidos, podemos estudar mais a fundo as propriedades do material que compõe os nanocristais obtidos a base de ferritas do tipo espinélio.

3 Ferritas do Tipo Espinélio

A redução à escala “nano” induz mudanças nas propriedades das partículas, em especial devido ao aumento exacerbado da razão superfície volume. Isso é importante devido à existência de coordenação reduzida nos átomos da interface, quebra de simetria de translação e ligações de troca que podem ser rompidas. Para entender o que acontece com as nanopartículas, é importante conhecer as propriedades do material maciço, como a estrutura cristalina e o comportamento magnético.

3.1 Estrutura Cristalina

As ferritas estudadas neste trabalho têm fórmula química MFe_2O_4 , onde M representa um metal divalente, e têm estrutura do tipo espinélio, assim denominada por sua estrutura ser similar à do mineral espinélio ($MgAl_2O_4$). Esse arranjo é constituído de 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: 1/8 dos sítios tetraédricos e 1/2 dos sítios octaédricos são preenchidos pelos cátions metálicos divalentes M^{2+} (Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+}) e pelos cátions Fe^{3+} . A fórmula química, no entanto não traz informações sobre a posição dos cátions na estrutura, de modo que é mais interessante utilizar a fórmula cristalográfica, que nos informa sobre a composição e distribuição entre os sítios A e B:



onde y é o parâmetro de ocupação dos íons metálicos.

A Figura 6 destaca os sítios A e B da estrutura do espinélio, quando os cátions M^{2+} estão apenas nos sítios A ($y=0$), o espinélio é classificado como

normal ou direto. Quando todos os cátions metálicos M^{2+} estão em sítios B ($y=1$), o espinélio é classificado como inverso. Quando temos $0 < y < 1$, classificamos o espinélio como misto.

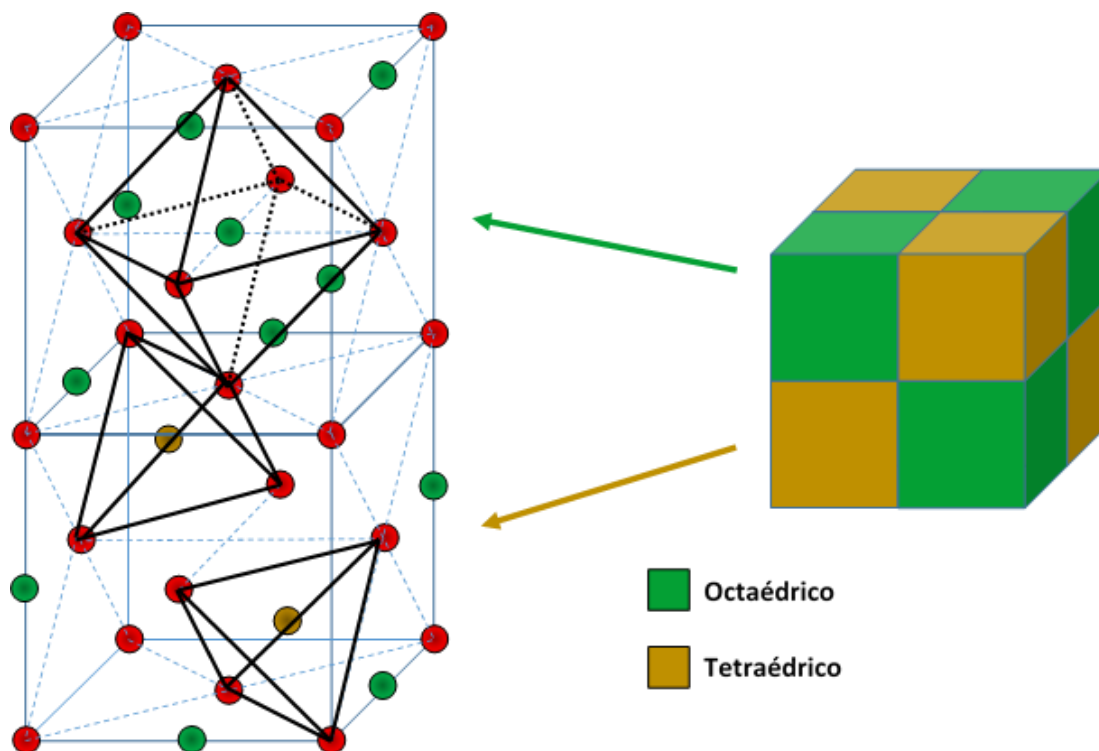


Figura 6 –Estrutura do Tipo Espinélio, evidenciando a posição dos Sítios A (amarelo) e B (verde). Em vermelho, os átomos de Oxigênio.

Nas ferritas, a distribuição eletrônica dos cátions metálicos determina sua maior afinidade com os sítios A ou B, devido à energia de estabilização resultante da influência do campo cristalino³⁵. Os metais envolvidos na estrutura de uma ferrita mista de Zn-Mn, como a estudadas neste trabalho, são o Mn^{2+} , Zn^{2+} , e Fe^{3+} , que têm configuração eletrônica na camada mais externa d^5 , d^{10} e d^5 , respectivamente. No caso das ferritas de zinco, o metal tem configuração d^{10} , uma preferência do zinco pelos sítios A é observada, gerando uma estrutura normal. Se temos configuração d^6 , d^7 , d^8 , ou d^9 , observa-se preferência pela estrutura inversa. Quando a configuração eletrônica é d^5 , o metal não apresenta preferência por sítios A ou B, por esse motivo, na ferrita pura de manganês observamos um espinélio misto. É importante não confundir o espinélio misto, que diz respeito ao posicionamento dos íons na estrutura, com as ferritas mistas,

definidas pela existência de dois metais divalentes diferentes. Neste trabalho, foram estudadas as propriedades magnéticas de nanopartículas a base de ferritas mistas de zinco e manganês. Uma análise mais detalhada da estrutura dessas ferritas será apresentada a seguir.

3.2 Ferritas Mistas de Zinco Manganês

As ferritas mistas são caracterizadas pela presença de dois ou mais íons de metais divalentes na estrutura cristalina. A maioria das ferritas cúbicas utilizadas comercialmente são ferritas mistas³⁶, entre elas se destacam a ferritas mistas de zinco e manganês. Ferritas de Zn-Mn são amplamente utilizadas em núcleos de transformadores de média frequência, indutores, alto falantes e outros dispositivos eletrônicos³⁷.

As ferritas mistas de Zn-Mn cristalizam, assim como as ferritas puras de zinco e de manganês, em estrutura do tipo espinélio. As propriedades magnéticas dessas ferritas na forma *bulk* tem sido intensivamente estudadas desde os anos 50, e são, em geral, bem conhecidas. Elas se destacam por terem baixas temperaturas de Curie, baixa remanência, mas ainda mantendo um alto valor para a magnetização de saturação. Além disso, elas mostram baixos valores para a constante de anisotropia magnética, o que nos permite denominá-las ferritas moles, em oposição, por exemplo às ferritas de cobalto, que são ferritas duras, devido à sua alta anisotropia.

No que diz respeito às propriedades cristalográficas e estruturais das ferritas mistas de Zn-Mn, podemos verificar o efeito do teor de zinco no parâmetro de malha (a). O cátion divalente Zn^{2+} tem configuração eletrônica d^{10} , contra a configuração d^5 dos íons de manganês. Isso implica num raio iônico menor para o zinco (0,082nm), em comparação ao manganês (0,091nm)³⁸, devido ao maior número de elétrons na mesma camada, para o zinco. Espera-se que essa variação no raio iônico cause uma diferença no parâmetro de malha. De fato, isto foi observado por diversos autores.^{38; 39} Para ferritas maciças, o parâmetro de malha obedece, aproximadamente, à lei de Vegard³⁴, e decresce linearmente, com o aumento do teor de zinco, saindo do valor esperado para a

ferrita de manganês (0,852nm), quando $x=0$, e chegando ao parâmetro de malha para as ferritas de zinco (0,844nm). Esse comportamento pode ser descrito pela seguinte expressão:

$$a_{Zn_xMn_{(1-x)}Fe_2O_4} = a_{ZnFe_2O_4} \cdot x + a_{MnFe_2O_4} \cdot (1 - x), \quad (3.2)$$

onde $a_{ZnFe_2O_4}$ é o parâmetro de malha da ferrita de zinco, e $a_{MnFe_2O_4}$ o parâmetro de malha da ferrita de manganês.

Conhecendo as propriedades cristalográficas e estruturais das ferritas maciças de Zn-Mn, um estudo mais detalhado das propriedades magnéticas e da influência do teor de zinco nessas propriedades pode ser melhor compreendido. Essas propriedades serão apresentadas a seguir.

3.3 Magnetismo nas Ferritas

As propriedades magnéticas observadas em uma ferrita estão ligadas às interações que podem existir entre os spins dos metais. As interações que podem ocorrer no interior de um sólido metálico, ocorrem entre os spins de átomos adjacentes, e podem induzir alinhamentos paralelos ou antiparalelos entre os spins desses átomos, essas interações são denominadas interações de troca. Nas ferritas, no entanto, os cátions metálicos se encontram dentro dos sítios intersticiais formados entre os átomos de oxigênio, isso significa que os átomos adjacentes aos metais são sempre átomos de oxigênio, ou seja, as interações entre os cátions metálicos são mediados pelo oxigênio, e denominadas interações de super-troca (*superexchange*)⁴⁰.

Os íons dos sítios A e B ocupam os nós de duas sub-redes de spin com ordenamento ferro ou antiferromagnético¹⁶. As interações de super-troca entre as sub-redes acabam por favorecer o alinhamento anti-paralelo dos spins, levando a uma ordem antiferromagnética. Devido à diferença entre o número de sítios A e B ocupados, o resultado final é, em geral, um comportamento ferrimagnético⁴¹ (antiferromagnetismo não compensado).

Conhecendo a maneira com que os íons se distribuem nos sítios A e B é possível calcular a magnetização de saturação dessas ferritas, levando em conta a diferença entre os momentos magnéticos relacionados a cada sub-rede, onde somamos as contribuições de todos os sítios A e sítios B, obtendo um valor em kA/m:

$$m_s(0) = \frac{N_A \rho}{M_M} |\sum_B n_{B,B} - \sum_A n_{B,A}| \mu_B \quad (3.3)$$

Na expressão, N_A é o número de Avogadro, M_M a massa molar da ferrita estudada, ρ sua densidade, e $n_{B,i}$ é o número de magnétons de Bohr associado ao sítio i por malha elementar.

Uma análise cautelosa da expressão (3.2) nos mostra que os momentos magnéticos dos íons que ocupam sítios A e B apontam em sentidos contrários. Isso se deve ao fato de que, apesar das interações AA, AB e BB terem tendência a serem negativas, elas não podem ser todas negativas ao mesmo tempo, de modo que a interação mais forte domina, como a interação AB é a mais forte, então os sítios A são paralelos entre si, e antiparalelos aos sítios B, por isso a expressão toma a forma de uma diferença entre a soma dos momentos em A e em B. A tabela 1 mostra o valor calculado da magnetização de saturação para ferritas de zinco e manganês, para comparação³⁶.

Tabela 1 - Magnetização de Saturação Teórica para Ferritas Maciças^{16; 42} de Zn e Mn

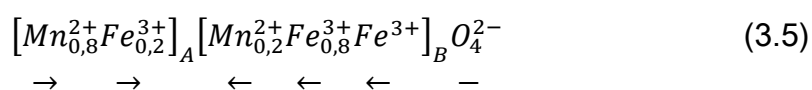
Ferrita	Estrutura	Sítios A		Sítios B		μ_B /malha	m_s (kA/m)
ZnFe ₂ O ₄	Espinélio	Zn ²⁺	Fe ³⁺	Fe ³⁺	Fe ³⁺	0	0
	Normal	8	0	8	8		
	---	---	←	→			
MnFe ₂ O ₄	Espinélio	Mn ²⁺	Fe ³⁺	Fe ³⁺	Mn ²⁺	40	604
	Misto	6,4	1,6	14,4	1,60		
	(y = 0,2)	→	→	←	←		

Na tabela 1, vemos que, no caso da ferrita de Zinco, que se cristaliza num espinélio normal, os íons Fe^{3+} dos sítios B apontam seus momentos em direções opostas. Isso é explicado pela ausência de interações AB e AA, já que a soma dos momentos em A é nula. Dessa forma, a interação BB, negativa, passa a ter efeito, de modo que espera-se da ferrita de zinco um comportamento antiferromagnético. Nesse caso, podemos representar, junto com a fórmula cristalográfica, a direção dos momentos, para auxiliar na representação das propriedades magnéticas:

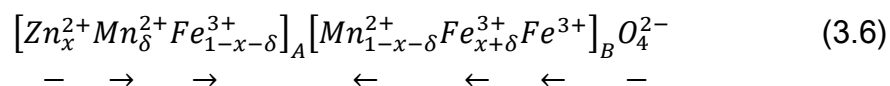


Esse comportamento é observado, mas também é possível obter ferritas de Zinco exibindo comportamento ferrimagnético (antiferromagnetismo não-compensado) com magnetização de saturação diferente de zero, devido à migração de íons Zn^{2+} , em torno de 10%, para sítios B^{36} , gerando uma alteração no balanço final dos momentos.

No caso das ferritas de manganês, o parâmetro de inversão y é conhecido para ferritas *bulk*⁴³ ($y=0,2$), e o cálculo da magnetização de saturação é bastante direto. Para as ferritas de Manganês, temos a seguinte distribuição:



Um fato interessante, que ocorre com as ferritas mistas que envolvem zinco, é que, para pequenos x , o aumento do teor de Zn aumenta o valor da magnetização de saturação, apesar do zinco apresentar momento magnético nulo. Isso ocorre devido à preferência do zinco pelo sítio A, o que leva os outros íons, de momento magnético não nulo, para os sítios B, aumentando portanto, o número (líquido) de magnétons de Bohr por malha. Podemos representar uma ferrita mista da mesma forma que fizemos com as ferritas simples. No caso das ferritas mistas de Zn-Mn obtemos, devido à preferência do zinco pelos sítios tetraédricos⁴³ (até $x=0,4$):



Através dessa configuração podemos calcular o efeito do teor de zinco sobre a magnetização de saturação, através da equação (3.2). A figura 7 mostra esse comportamento para teores de zinco entre 0 e 0,3

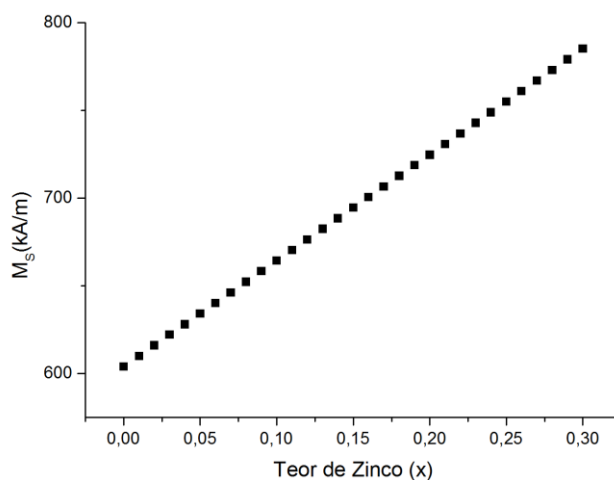


Figura 7 - Curva teórica calculada da magnetização de saturação de uma ferrita mista de Zn-Mn, para pequenos valores de x , considerando todos os íons Zn^{2+} em sítios tetraédricos.

Foi observado que para maiores teores de zinco ($x > 0,4-0,5$), a ferrita se torna uma ferrita do tipo espinélio normal³⁷, os íons de manganês migrando majoritariamente para sítios A, e conforme x continua aumentando, a interação de *exchange* AB começa a se enfraquecer, dando lugar às interações BB entre os íons Fe^{3+} , diminuindo o momento magnético total, podendo gerar uma ordem global antiferromagnética, nas proximidades de $x=1$. Esse comportamento gera uma diminuição da magnetização de saturação do material, que, aliada à curva mostrada na figura 7 acaba por gerar um valor máximo na magnetização, em função do teor de zinco.

Após a discussão das propriedades das ferritas maciças, podemos avançar para os efeitos da redução à escala nanométrica.

4 Nanopartículas e suas Propriedades Magnéticas

A redução do tamanho das partículas à escala nanométrica gera uma série de alterações, tanto nas propriedades cristalográficas como no comportamento magnético das partículas. Um bom exemplo é observado em ferritas de manganês, onde a redução do tamanho, em tal escala, gera uma diminuição no parâmetro de malha, atribuída à oxidação parcial⁴⁴ dos íons Mn^{2+} para Mn^{3+} .

Alterações nas propriedades magnéticas geradas pela redução do tamanho também têm sido observadas, para nanopartículas magnéticas em geral. Essas alterações serão abordadas a seguir.

4.1 Partículas Monodomínio

Para compreender as propriedades magnéticas das partículas dispersas em um ferrofluido, um conceito se mostra extremamente necessário: domínio magnético. Um domínio magnético consiste numa região dentro de determinado material, onde a magnetização é constante. Os domínios magnéticos explicam porque materiais magnéticos podem estar desmagnetizados, mesmo apresentando, internamente, magnetização espontânea. Os domínios magnéticos são formados porque, do ponto de vista energético, é mais custoso manter os momentos magnéticos dos átomos alinhados por uma extensão espacial muito grande. Entre domínios vizinhos, ocorre uma transição coerente do vetor magnetização, partindo da direção de um domínio para a direção do outro. Essas regiões são denominadas paredes de domínio, e podem ser de dois tipos: paredes de Bloch e de Néel.

A diferença entre as paredes de Bloch e Néel reside no modo como a magnetização se altera. Nas paredes de Bloch o vetor se mantém paralelo ao plano da parede, enquanto nas paredes de Néel, a magnetização se mantém perpendicular à mesma. O fato dessa mudança na magnetização ocorrer de forma contínua mostra que essas paredes possuem uma largura mensurável. Quando as dimensões do material são reduzidas, a proporção de spins

localizadas nas paredes de domínio aumenta. Abaixo de um tamanho, ou, no caso de partículas esféricas, diâmetro crítico, observamos apenas um domínio magnético, já que a formação de mais de um domínio se torna mais custosa, do ponto de vista energético. Esse diâmetro crítico pode ser determinado pela seguinte expressão⁴⁵:

$$D_c = \frac{2\sqrt{A}}{m_s}, \quad (4.1)$$

onde A é a constante da energia da interação de Exchange e m_s a magnetização de saturação do material.

As partículas estudadas, devido às suas dimensões nanométricas, inferiores às dimensões típicas da parede de Bloch, e, por consequência, inferiores a D_c , são consideradas monodomínios magnéticos, de modo que o momento magnético das partículas pode ser expresso em função da magnetização de saturação m_s do material e do volume V da partícula⁴⁵:

$$\mu = M_s V. \quad (4.2)$$

O momento magnético se orienta paralelamente ou antiparalelamente à direção definida pelo eixo de fácil magnetização do cristal, que é determinada pela existência de uma energia de anisotropia E_a , que pode ter diversas origens.

4.2 Superparamagnetismo

Os momentos magnéticos, caso recebam energia suficiente para superar a energia de anisotropia E_a , podem se deslocar de um eixo de fácil magnetização para outro. Esse fenômeno, denominado relaxação de Néel, é muito importante para compreender as propriedades magnéticas de sistemas manométricos.

A relaxação de Néel envolve mudanças na orientação dos momentos magnéticos das partículas entre os eixos de fácil magnetização, isso quer dizer que ela depende da anisotropia da partícula.

Quando falamos de nanopartículas monodomínio com anisotropia uniaxial, o momento magnético da partícula pode se orientar ao longo do eixo de fácil magnetização, em cada um dos dois sentidos. Essas orientações

constituem uma configuração de energia mínima. Para que o momento passe de uma direção para outra, ele deve superar a barreira de energia de anisotropia:

$$E_a = KV, \quad (4.3)$$

onde K é a constante de anisotropia e V o volume da nanopartícula. Devido à dimensionalidade das partículas, a energia de anisotropia tem dimensão comparável à energia térmica ($k_B T$, onde k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta), de modo que o momento da partícula tem probabilidade de relaxar de uma direção para outra, devido às flutuações térmicas. Essa relaxação é caracterizada pelo tempo de relaxação de Néel, que vale para campos magnéticos de baixa amplitude:

$$\tau_N = \tau_0 e^{\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)}, \quad (4.4)$$

onde τ_0 é o tempo característico de inversão de spin^{12; 30} da ordem de 10^{-9} s.

Um fato interessante é a influência do tempo da medida sobre a detecção do fenômeno de relaxação, e portanto característico de cada técnica experimental utilizada. Se o tempo de observação do momento magnético for curto em comparação a τ , a inversão do momento não é detectada pela medida, este aparentando estar bloqueado. Se o tempo for sensivelmente mais longo que τ , a média temporal sobre o tempo da medida resultará na observação de um comportamento paramagnético. A esse comportamento paramagnético associado a um momento magnético muito intenso, gerado pela alta magnetização de saturação do material, se dá o nome de superparamagnetismo⁴⁶.

A temperatura onde ocorre a transição entre o comportamento bloqueado e o superparamagnético é denominada temperatura de bloqueio. Essa transição ocorre justamente quando o tempo de medida (τ_m) é igual a τ_N . Se o tempo de medida se mantiver constante durante todo o experimento, e a temperatura variar, a temperatura de bloqueio (T_B), onde ocorre a transição entre os dois estados é dada por:

$$T_B = \frac{E_a}{\ln(\tau_m/\tau_0)k_B} \quad (4.5)$$

Para valores típicos de medidas de magnetização DC utilizadas neste trabalho, τ_m é da ordem de 10^2 s, assim $\tau_m/\tau_0 \sim 10^{11}$, e $\ln(\tau_m/\tau_0) \sim 25$ e, substituindo na expressão (4.5), a temperatura pode ser resumida da seguinte forma⁴⁷:

$$T_B = \frac{E_a}{25k_B} \quad (4.6)$$

4.3 Anisotropia Magnética

A anisotropia de um material é, essencialmente, a dependência direcional de suas propriedades. Neste trabalho foram estudadas as propriedades magnéticas, de modo que a anisotropia magnética se torna um propriedade de grande importância.

Na ausência de campo magnético aplicado, um material magneticamente isotrópico não apresenta uma direção preferencial para seu momento magnético, ao contrário de materiais anisotrópicos, que mostrarão a tendência de alinhar seus momentos em uma das direções de fácil magnetização. Um eixo de fácil magnetização é uma direção energeticamente favorável para a magnetização espontânea.

A anisotropia magnética é a responsável pela existência de histerese em materiais ferro ou ferrimagnéticos, e pode ter diversas origens, intrínsecas ou induzidas. Independente da sua origem, a anisotropia efetiva, composta por diversas componentes, é um fenômeno cujo estudo é essencial. Materiais com alta anisotropia magnética necessitam de um forte campo externo para se desmagnetizar, o que significa que possuem alta coercividade, e são denominados materiais ferro ou ferrimagnéticos duros. Quando a anisotropia é baixa, a coercividade também é baixa, e a magnetização se altera facilmente, são, por sua vez, denominados materiais ferro ou ferrimagnéticos moles.

As ferritas puras de zinco, assim como as de manganês, são ferritas moles, de modo que podemos esperar um comportamento semelhante das

ferritas mistas de Zn-Mn aqui estudadas. As origens da anisotropia das nanopartículas estudadas serão discutidas a seguir.

4.3.1 Anisotropia Cristalina (ou Magneto-Cristalina)

A anisotropia magneto-cristalina, propriedade intrínseca do material, tem sua origem principalmente no acoplamento spin-órbita. Comparativamente à energia da interação de *exchange*, que pode ser vista como um acoplamento spin-spin, a energia do acoplamento spin-órbita é muito pequena. A interação de *exchange*, no entanto, age mantendo spins vizinhos paralelos ou antiparalelos, dependendo apenas do ângulo entre os spins interagente, sendo assim, a energia independe da direção, sendo completamente isotrópica³⁶. A energia de anisotropia cristalina está relacionada à energia necessária para vencer o acoplamento spin-órbita, e ela tem direção preferencial pois o estado orbital é fortemente relacionado com as direções cristalográficas, gerando uma consequente preferência de alinhamento dos spins por determinadas direções no cristal.

A existência de uma anisotropia magneto-cristalina, gera, no caso das ferritas, uma direção de fácil magnetização, e o vetor magnetização tem mais facilidade de assumir, qualquer um dos dois sentidos nessa direção. Para que o material se magnetize em outra direção, mais energia é necessária⁴⁸.

4.3.2 Anisotropia de Forma

A anisotropia de forma está relacionada a alguma assimetria no formato da partícula, a forma mais simétrica sendo, obviamente, a esfera. Ela ocorre mesmo na ausência de anisotropia magneto-cristalina, e tem sua origem devido aos campos desmagnetizantes H_d que surgem dentro da amostra na presença de um campo magnético externo, e tem sentido oposto ao campo.

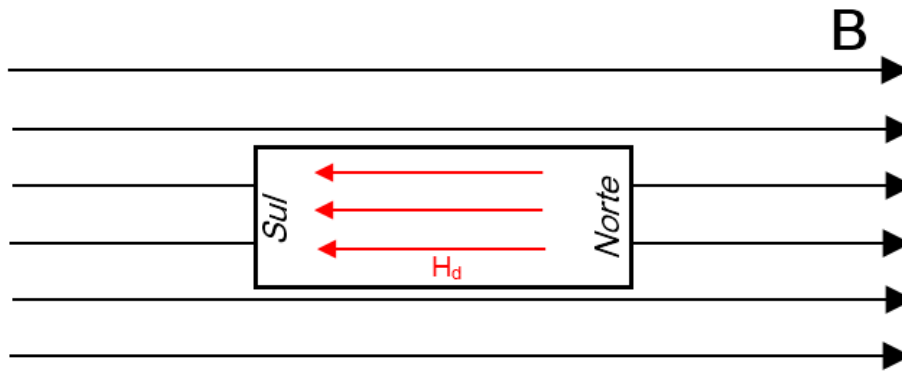


Figura 8 - Campo desmagnetizante induzido em um bloco ferro ou ferrimagnético.

O campo desmagnetizante H_d , exemplificado na figura 3, obedece à seguinte relação:

$$H_d = -N_d M, \quad (4.7)$$

onde N_d é o coeficiente do campo desmagnetizante, constante apenas no caso de um formato elipsoidal⁴⁹, e M a magnetização. De fato, no caso de um elipsoide, os coeficientes em cada direção, $N_{d,i}$, respeitam à relação:

$$\sum_{i=1}^3 N_{d,i} = 1, \text{ ou, no sistema cgs, } 4\pi. \quad (4.8)$$

Para compreender melhor as origens da anisotropia de forma, vamos imaginar uma amostra policristalina sem anisotropia intrínseca. Se ela possuir morfologia esférica, um campo aplicado, irá induzir a mesma magnetização independente da direção em que o campo for aplicado, o que não ocorre caso haja uma fuga da esfericidade. Isso ocorre porque o campo desmagnetizante é superior ao longo de um eixo curto, se comparado ao campo desmagnetizante de um eixo mais longo. Isso significa que para induzir a mesma magnetização ao longo da direção onde a partícula é mais curta, o campo deve ser superior, se comparado ao campo necessário em um eixo mais longo. Isso nos mostra que o simples formato da partícula pode ser uma fonte de anisotropia magnética.

Uma expressão para a energia magnetostática é utilizada, no caso de um elipsoide de revolução:

$$E = \frac{V}{2} (N_{d,x} M_x^2 + N_{d,y} M_y^2 + N_{d,z} M_z^2) \quad (4.9)$$

Nessa expressão, M_i é a magnetização ao longo da direção i , e $N_{d,i}$ o coeficiente de campo desmagnetizante.

4.3.3 Anisotropia de Superfície

Inicialmente introduzida por Néel⁵⁰ em 1954, a anisotropia de Superfície foi atribuída às interações (ou falta de) entre os spins das camadas próximas à interface entre o material magnético e o meio em que está inserido, ou entre 2 materiais magnéticos diferentes. Se as partículas são grandes, a fração de átomos na superfície é muito pequena, praticamente desprezível. No entanto, quando o tamanho das partículas se aproxima da escala nanométrica, essa fração aumenta consideravelmente. A consequência dessa elevada razão superfície/volume é um aumento considerável da contribuição da superfície sobre a anisotropia efetiva observada.

Néel estudou esse tipo de anisotropia em partículas ferromagnéticas inferiores a 10nm, e atribuiu à anisotropia de superfície, essencialmente, uma origem estrutural, já que seria consequência das discontinuidades na interações de *exchange* entre os spins individuais que estão localizados na interface da partícula. Essas discontinuidades geram um bloqueio dos spins na direção perpendicular à superfície. No caso de partículas perfeitamente esféricas, a contribuição é igual em todas as direções, gerando um resultado final isotrópico. Mas caso a simetria esférica seja quebrada, observa-se a existência de uma energia de anisotropia de superfície não nula.

No entanto, os efeitos magnéticos de superfície se manifestam de inúmeras formas, como a expansão ou contração da rede cristalina, redução do número de coordenação, interações spin-órbita, e fenômenos de transporte de carga. Na prática, ainda não podemos separar eficientemente esses fenômenos e, são todos embutidos no conceito fenomenológico da anisotropia de superfície⁵¹.

4.3.4 Anisotropia de Interação Dipolar

A anisotropia magneto-cristalina se origina da interação entre os momentos magnéticos dos átomos no cristal. A anisotropia resultante da interação dipolar tem origem parecida, mas na verdade ela resulta da interação entre duas partículas, já que a interação dipolar entre os átomos de um cristal são verdadeiramente desprezíveis, se comparadas às interações de *exchange*, que governam as principais propriedades magnéticas do material.

Apesar do seu tamanho, as nanopartículas de ferritas mistas de Zn-Mn possuem um grande momento magnético, devido à sua alta magnetização de saturação, de modo que a interação dipolar entre partículas passa a ter um efeito considerável sobre as propriedades magnéticas coletivas de um conjunto de partículas. Dessa forma, podemos estimar a energia de interação dipolar⁵² entre duas partículas idênticas ($\mu_1 = \mu_2 = \mu$), utilizando o parâmetro γ definido na equação (2.3):

$$E_d \approx \gamma \cdot k_B T \quad (4.10)$$

γ é adimensional e nos dá uma ideia do real acoplamento entre os dipolos, para cada temperatura⁵³. Partículas que apresentam um acoplamento fraco à temperatura ambiente ainda podem ser muito influenciadas pela interação dipolar, em temperaturas mais baixas. Neste trabalho, a sondagem desse tipo de interação foi realizada a 5K.

Num conjunto de muitas partículas, as interações dipolo-dipolo são muitas, e o cálculo da energia de interação se torna bastante complicado, devido ao número de interações de maiores ordens, além de depender da distribuição espacial das partículas. No entanto, se as partículas estão suficientemente afastadas, como é o caso de um ferrofluido diluído, é esperado que a interação dipolar se torne desprezível. Quando as partículas estão aglomeradas, no entanto, como é caso, por exemplo, do pó, a energia de interação dipolar

aumenta, e já passa a ter um efeito significativo sobre as propriedades das partículas.

A interação dipolar em sistemas fortemente interagentes, como sistemas com altas concentrações de nanopartículas, pode aumentar a barreira de anisotropia de sistemas que seriam superparamagnéticos em menores concentrações. Em nanopartículas a base de ferrita de cobalto⁴¹ esse aumento foi relacionado a uma temperatura crítica T_0 , escrevendo $E_d = k_B T_0$.

4.3.5 Anisotropia Efetiva

As diversas possíveis origens para a anisotropia em nanopartículas foram apresentadas nas subseções anteriores. A anisotropia magnética resultante (ou anisotropia efetiva) é resultante da combinação das anisotropias de forma, de superfície, dipolar e magneto-cristalina.

As anisotropias cristalina, de forma e dipolar estão relacionadas ao volume das partículas, ao contrário da anisotropia de superfície. Separar o peso de cada uma delas pode ser experimentalmente complicado. No entanto, podemos, através de uma análise do comportamento da anisotropia com o tamanho das partículas, determinar qual a parcela da anisotropia que está relacionada ao volume, e qual está relacionada à superfície⁵⁴.

Uma maneira de separar, experimentalmente, a anisotropia de superfície é através da dependência de tamanho da barreira de energia E_a . Isso ocorre porque pode-se determinar uma expressão que separa as contribuições de superfície e volume sobre a energia de anisotropia⁵⁵:

$$E_a = K_{ef}V = K_V V + K_S S, \quad (4.12)$$

onde K_{ef} é uma constante de anisotropia efetiva que engloba todos os efeitos observados, K_V é a parcela da constante de anisotropia atribuída ao volume, equivalente à constante de anisotropia do material maciço, K_S é a constante de anisotropia atribuída à superfície e S é a área da superfície da partícula.

Podemos, a partir dessa expressão, determinar uma expressão para K_{ef} em função de K_V e K_S . Se temos partículas esféricas de diâmetro d , podemos inserir na equação (4.10) as expressões para o volume e a área da superfície da partícula, de onde obtemos⁵⁶, para K_{ef} :

$$K_{ef} = K_V + \frac{6}{d}K_S \quad (4.13)$$

Essa expressão permite calcular quanto da anisotropia pode ser atribuída à superfície, caso o experimento permita sondar o valor da energia de anisotropia para diferentes diâmetros, e nos traz um maior conhecimento sobre os mecanismos anisotrópicos envolvidos.

Podemos relacionar, ainda, E_a e o campo de anisotropia H_A :

$$E_A = \frac{1}{2}\mu_0\mu H_A = K_{ef}V, \quad (4.14)$$

de onde podemos encontrar uma expressão que relaciona H_A e K_{ef} :

$$H_A = \frac{2K_{ef}}{\mu_0 M_S} \quad (4.15)$$

Essa expressão é muito importante, neste trabalho, pois permitirá uma análise quantitativa da anisotropia, através de medidas de magnetização em função do campo aplicado, a baixas temperaturas.

4.4 O Modelo Estático de Stoner-Wohlfarth

4.4.1 Introdução – Condições Iniciais

O modelo de Stoner-Wohlfarth⁵⁷ possibilita encontrar uma posição de equilíbrio para o vetor magnetização de uma partícula na presença de um campo magnético externo H . As partículas devem ser monodomínio, possuir geometria de um elipsoide de revolução, e anisotropia uniaxial no sentido do eixo de simetria rotacional.

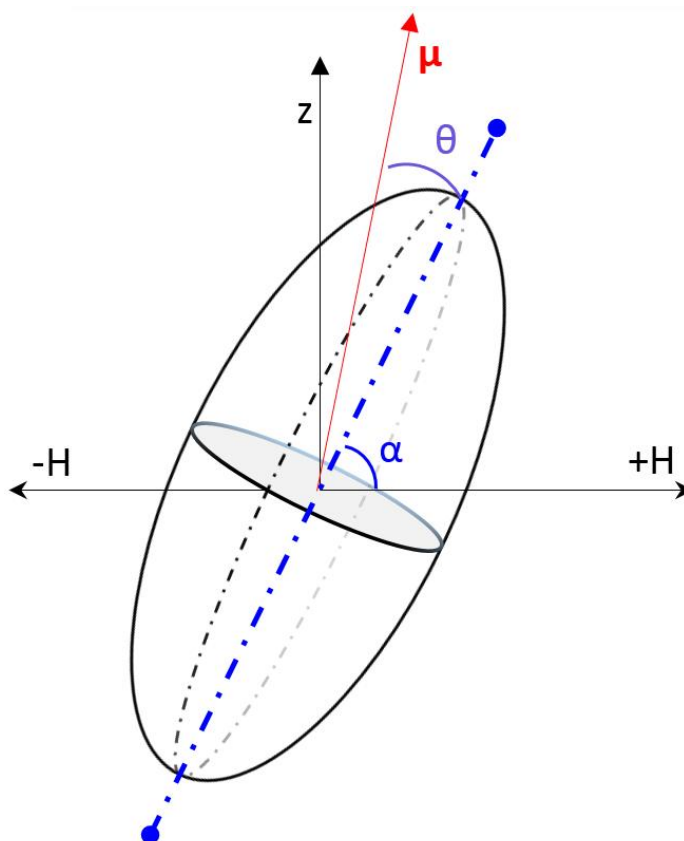


Figura 9 - Sistema de Coordenadas do esferoide prolato no modelo de Stoner-Wohlfarth. A linha pontilhada em azul indica o eixo de rotação.

Quando aplicamos um campo magnético externo sobre a partícula, o vetor momento magnético $\boldsymbol{\mu} = \mathbf{M}_s V$ sai do eixo de fácil magnetização e passa a apontar para outra direção qualquer no espaço. Essa mudança de direção ocorre contra uma força restauradora, em geral, de origem anisotrópica. Uma anisotropia uniaxial (de forma, no caso do elipsoide) que será representada pela constante

de anisotropia K_u . O esferoide prolato é caracterizado por um semi-eixo maior c , e dois semi-eixos menores iguais $a=b$, e o eixo de fácil magnetização está apontado na direção do semi-eixo c . Os cálculos efetuados para um esferoide oblato ($c < a, b$) são um pouco mais complexos, e também foram realizados no trabalho original de Stoner e Wohlfarth⁵⁷.

4.4.2 Construção do Ciclo de Histerese

A densidade de energia de anisotropia (E_a/V) é dada por:

$$f_{an} = K_u \sin^2 \theta \quad (4.1)$$

Em presença de um campo magnético \mathbf{H} aplicado, a um ângulo α do eixo de fácil magnetização c , conforme mostrado na figura 9, deve-se levar em conta o termo de acoplamento Zeeman ($-\mu_0 \mathbf{m} \cdot \mathbf{H}$) entre o momento e o campo externo. Isto gera, portanto, uma densidade de energia (E_z/V):

$$f_z = -\mu_0 M_S H \cos(\alpha + \theta) \quad (4.3)$$

Pontanto, a partir da composição da densidade de energia de anisotropia e da densidade de Energia Zeeman, podemos obter uma expressão para a densidade de energia livre magnética:

$$\varepsilon = f_{an} + f_z = K_u \sin^2 \theta - \mu_0 M_S H \cos(\alpha + \theta) \quad (4.4)$$

As posições de equilíbrio podem ser encontradas através do mínimo da energia, que ocorre quando a derivada de ε se anula. Efetuando-se o cálculo da derivada, obtém-se:

$$\frac{d\varepsilon}{d\theta} = 2K_u \sin \theta \cos \theta - \mu_0 M_S H \sin(\alpha + \theta) = 0 \quad (4.5)$$

A equação (4.5) mostra claramente que na ausência de campo magnético obtemos três pontos de derivada nula, em 0 , $\pi/2$ e π ; uma análise da derivada segunda pode também trazer mais informações sobre mínimos e máximos. Seguindo os autores do modelo,⁵⁷ normalizamos a expressão da energia, de modo a facilitar a análise. Dividimos ambos os lados da equação (4.4) por $2K_u$, criando duas novas grandezas: $h = \mu_0 M_S H / 2K_u$, e $\varepsilon_r = \varepsilon / 2K_u$ relacionadas através das equações:

$$\varepsilon_r = \frac{\sin^2 \theta}{2} - h \cos(\alpha + \theta) \quad (4.6)$$

$$\frac{d\varepsilon_r}{d\theta} = \sin \theta \cos \theta + h \sin(\alpha + \theta) = 0 \quad (4.7)$$

Pode-se plotar gráficos de ε_r em função de θ , de onde pode-se obter um perfil geral da energia para cada valor de α . Valores de h são alterados para compreensão do que ocorre, conforme a figura a seguir:

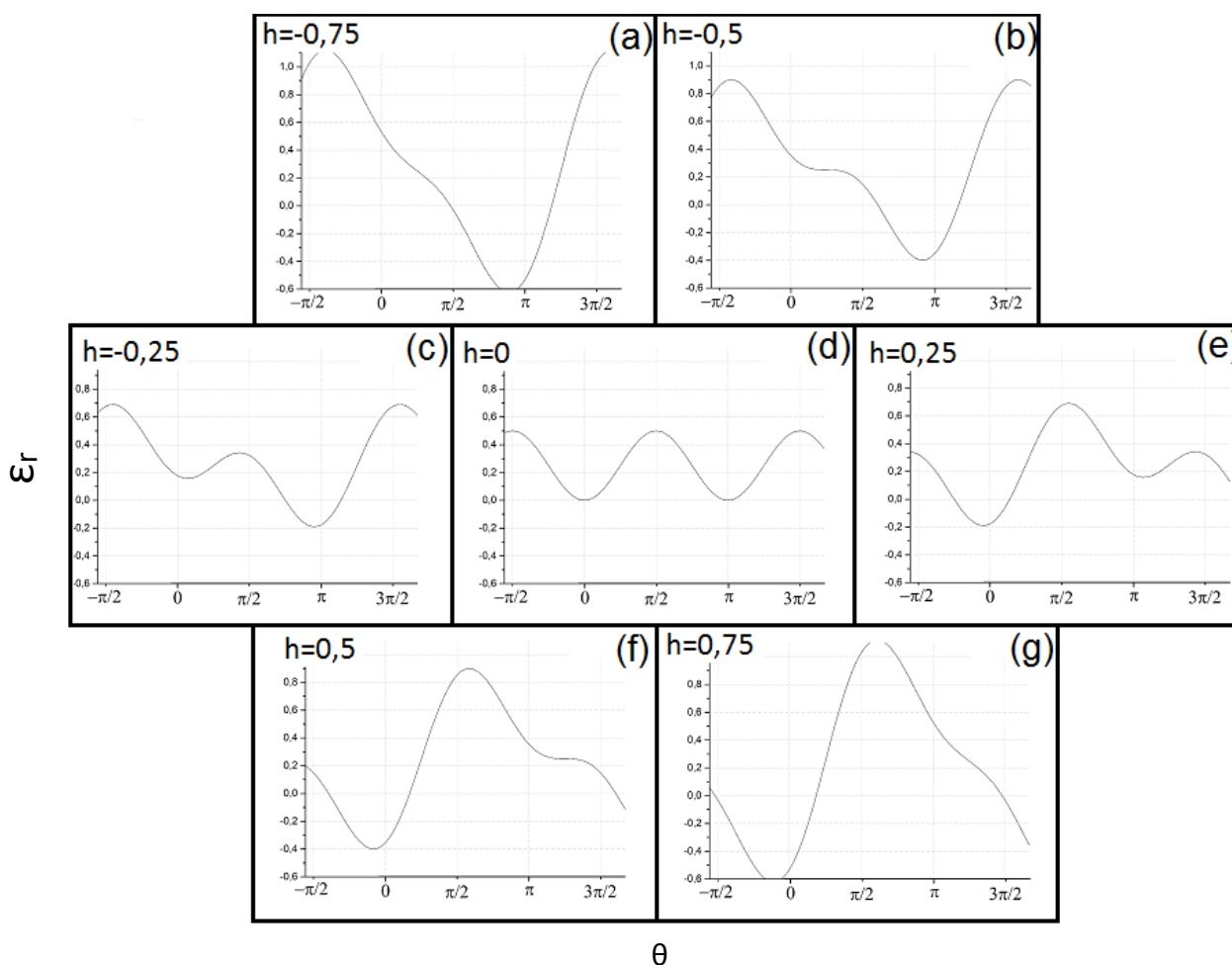


Figura 10 - A figura mostra a variação da densidade de energia livre magnética reduzida, em função do ângulo θ , para diversos valores de h , com $\alpha = \pi/4$.

Na figura 10, vemos, na ausência de campo ($h=0$) a existência clara de dois mínimos, em 0 e π , com um máximo em $\pi/2$, conforme esperado. Para pequenos campos magnéticos, ($|h| < 0,5$), a existência de 2 mínimos locais ainda é verificada, mas um deles é menos energético. Para um campo mais intenso ($h=0,5$), o mínimo de maior energia desaparece, e o sistema sempre tende ao único mínimo presente.

O objetivo do estudo desse modelo é compreender o comportamento da magnetização no sentido do campo magnético denotada por M_h , onde temos, conforme a figura 9:

$$M_h = M_s \cos(\alpha + \theta) \quad (4.8)$$

Em geral essas soluções são apresentadas na forma da magnetização reduzida m_h , dada pela magnetização no sentido do campo dividida pela magnetização de saturação:

$$m_h = \cos(\alpha + \theta) \quad (4.9)$$

Para cada valor de α , pode-se obter uma curva para a magnetização em função de h , onde h é obtido através da equação (4.7):

$$h = -\frac{\sin \theta \cos \theta}{\sin(\alpha + \theta)} \quad (4.10)$$

Na verdade, obtém-se duas soluções, uma para θ entre 0 e π (curva vermelha), e outra entre π e 2π (curva azul). Usualmente, considera-se que um ciclo de histerese começa com a amostra saturada na direção de h positivo, com $h=1$ e a magnetização se encontra nas proximidades de $\theta=0$. Neste estudo, em particular, faremos o contrário, por conveniência.

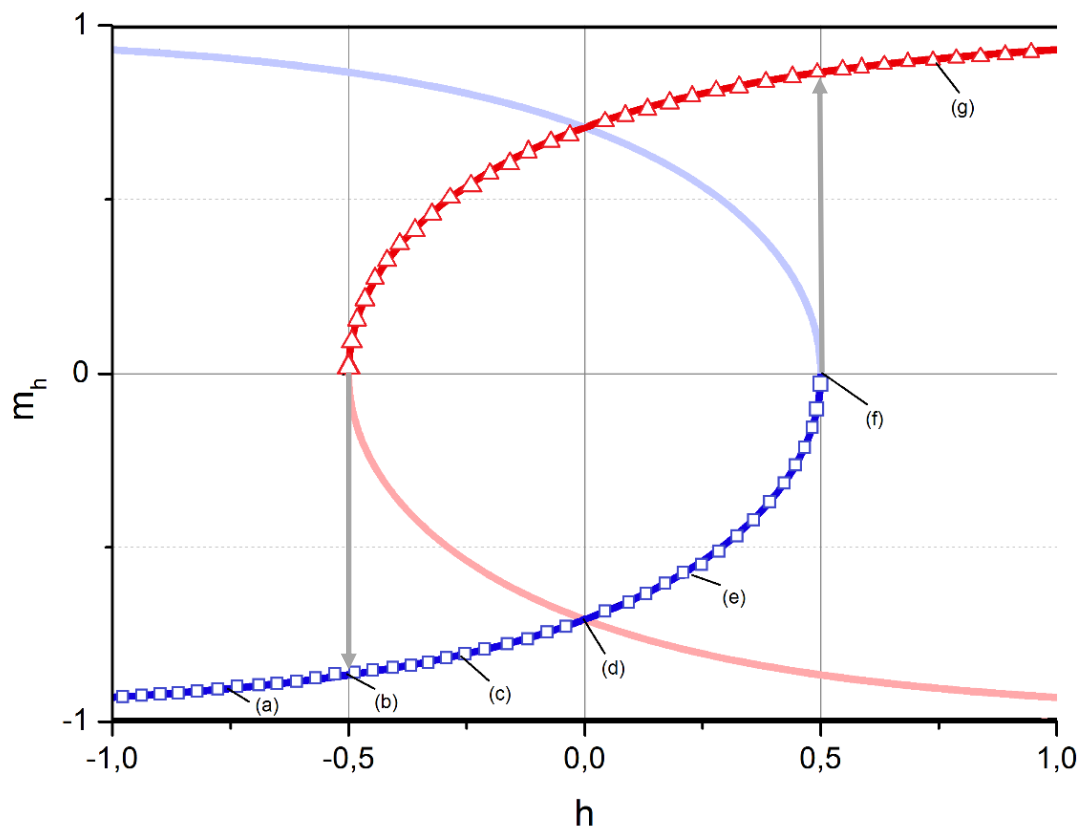


Figura 11 – m_h x h , para um α de 45° , as setas representam o salto na magnetização.

Analisaremos o ciclo histerese começando por altos valores de campo magnético, no sentido negativo ($h=-1$), sendo diminuído gradativamente até atingir a saturação no sentido contrário. Durante esse processo, onde a magnetização altera sua direção até atingir o sentido contrário, alguns fenômenos interessantes devem ser ressaltados.

Inicialmente, a intensidade de h começa a diminuir [Figuras 9 e 10-(a), (b) e (c)] até atingir o valor zero (d). A magnetização, no ponto (d), é denominada magnetização remanente.

É importante ressaltar que, para valores de h entre -0,5 e 0,5, onde ocorre a histerese, as duas soluções são estáveis. A magnetização no entanto, não pode simplesmente pular. Para que haja a inversão, é necessário que haja energia suficiente para compensar esse *gap*.

Quando o valor para $h=0,5$ (f) é atingido, os momentos saltam para a curva vermelha, pois a barreira de energia desaparece (ver Figura 9 (f)). Esse valor de

campo é denominado h_{switch} , ou campo crítico, e permite que magnetização atinja o ponto de mínimo energético, antes inacessível, alinhando-se com o campo.

É importante perceber que a temperatura também afeta esse processo, pois a energia térmica $k_B T$ cedida à partícula pode ajudar a compensar essa diferença energética, acabando por gerar uma inversão na magnetização, a um campo menor do que o previsto.

A figura 11 representa os ciclos de histerese obtidos para diversos valores de α . Quando $\alpha = 0$, o ciclo é retangular e a magnetização inverte seu sentido quando $h = \pm 1$.

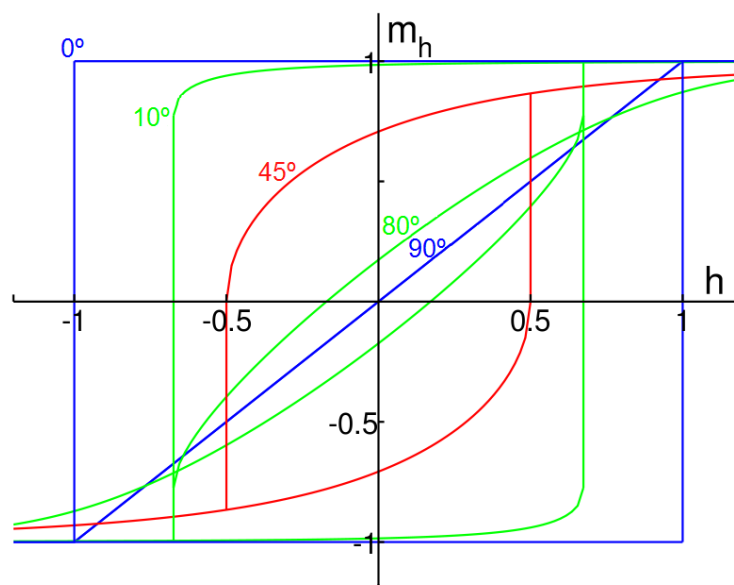


Figura 12 - Ciclo de Histerese teórico para diversos ângulos entre o campo aplicado e o eixo de fácil magnetização. O ciclo em vermelho é o que foi utilizado no exemplo da figura 10.

Em seu trabalho original⁵⁷, Stoner e Wohlfarth calcularam o ciclo de histerese para um *ensemble* de partículas orientadas de forma randômica, que é, em essência, uma média para todos os valores de α . O resultado obtido é apresentado na figura 13.

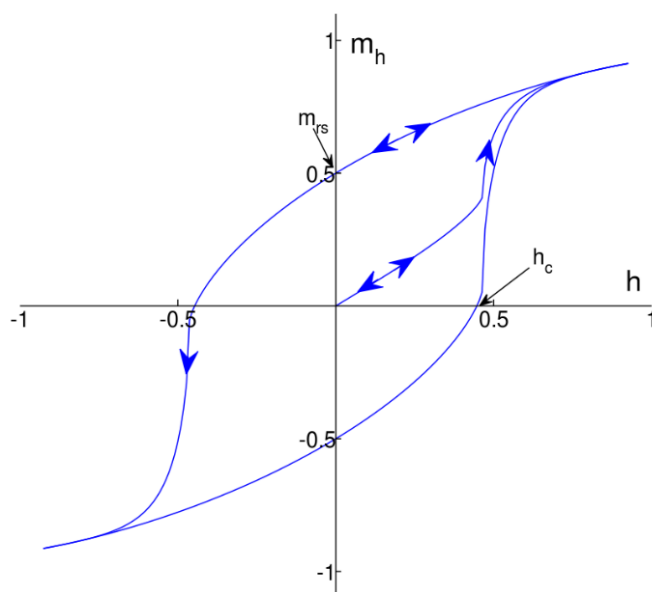


Figura 13 - Ciclo de Histerese para uma amostra composta por partículas idênticas, distribuídas randomicamente. O resultado é exibido na forma normalizada. Setas duplas representam mudanças reversíveis, ao contrário das setas simples, que representam mudanças irreversíveis.

4.4.3 As relações de Wohlfarth e as diferentes remanências

Em um trabalho posterior, Wohlfarth⁵⁸ estudou as relações entre os diferentes modos de aquisição da magnetização remanente, atualmente conhecidas como relações de Wohlfarth.

No escopo deste trabalho, dois modos de aquisição da remanência se destacam. Uma delas é denominada magnetização remanente isothermal⁴¹(IRM, do inglês *isothermal remanent magnetization*), M_R , e sua obtenção é realizada através da aplicação de um campo magnético, que é zerado em seguida e a remanência é, então, observada. A magnetização remanente após a saturação é comumente representada por $M_R(\infty)$. O outro tipo de remanência, denominada magnetização remanente de desmagnetização DC (DCD, do inglês *DC Demagnetization Remanent Magnetization*), representada por M_D , e sua obtenção ocorre através da saturação em uma direção e uma subsequente aplicação e retirada de campos magnético no sentido contrário, apenas então, medindo-se a remanência.

Wohlfarth demonstrou, através da utilização da teoria que desenvolveu com Stoner, que independente do ângulo α entre o campo magnético e o eixo de fácil magnetização de uma partícula a expressão a seguir é válida:

$$M_D(H) = M_R(\infty) - 2M_R(H) \quad (4.10)$$

Essa expressão, que é uma das relações de Wohlfarth, é válida apenas para um sistema de partícula não interagentes, já que foi desenvolvida através do uso do modelo de Stoner-Wohlfarth. No entanto, ela pode ser utilizada para investigar a intensidade das interações, assim como sua natureza. Isso é realizado comparando-se os valores esperados pela relação de Wohlfarth para M_D com os valores obtidos experimentalmente. Essa técnica será aplicada juntamente com os *plots* de Henkel, que serão discutidos na próxima seção.

5 Métodos Experimentais

5.1 PPMS

As medidas de propriedades magnéticas realizadas neste trabalho foram realizadas em um PPMS (*Physical Properties Measurement System*), produzido pela *Quantum Design*⁵⁹. Trata-se de um aparelho capaz de realizar medidas de diversas propriedades físicas, de forma automatizada. O PPMS instalado no Instituto de Física da Universidade de Brasília trabalha, quando em seu modo convencional, no intervalo de temperatura de 1,9 K a 400 K, com campo magnético máximo de 9T e pode ser configurado para realizar medidas de Calor Específico, Eletro-Transporte e Magnetometria, além de possibilitar o uso de um modo alternativo de refrigeração, o *Helium-3 Refrigerator Option*, capaz de atingir temperaturas ainda mais baixas, de até 0,5 K.

Nas medidas de Magnetometria, o PPMS apresenta entre suas opções, um Magnetômetro de Amostra Vibrante (*Vibrating Sample Magnetometer – VSM*), com a opção *VSM Oven*, um forno capaz de atingir temperaturas de até 1000 K. Outra opção permite medidas de susceptibilidade magnética AC e magnetização DC (*ACMS – AC/DC Magnetometry System*).

5.1.1 VSM – O Magnetômetro de Amostra Vibrante

Existem diversos métodos para se medir o momento magnético de uma amostra, e o VSM se destaca por ser uma das mais simples, no que diz respeito ao princípio de funcionamento. Sua criação é creditada a Simon Foner⁶⁰, motivo pelo qual é comumente denominado de magnetômetro Foner. Ele se baseia na mudança do fluxo magnético numa bobina, quando uma amostra com magnetização não-nula vibra próxima a ela. Essa vibração é induzida por um motor linear, com movimento senoidal de frequência padrão 40Hz e amplitude típica de 2mm, permitindo um ajuste entre 0,1mm e 5mm.

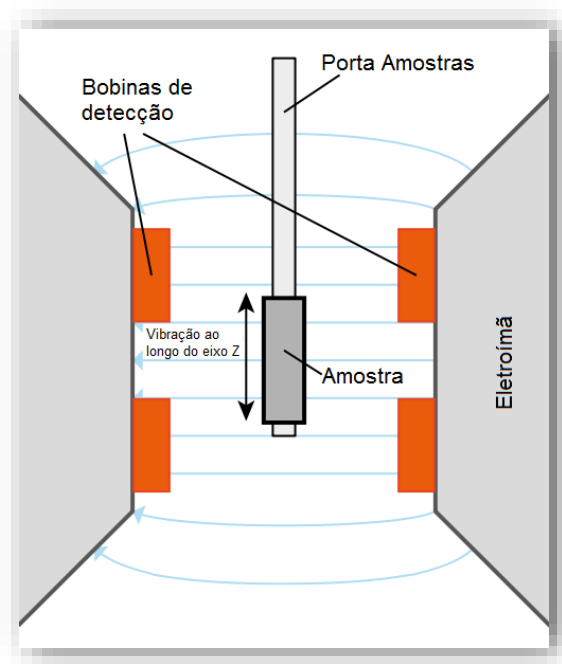


Figura 14 - Esquema das bobinas de detecção dentro de um VSM. O campo magnético na região onde a amostra vibra deve ser constante.

A variação do fluxo magnético em uma bobina com configuração como a que existe no interior do VSM utilizado, gera uma tensão induzida, conforme a Lei de Indução⁶¹ de Faraday:

$$\varepsilon_{Bobina} = \frac{d\Phi}{dt} = \frac{d\Phi}{dz} \frac{dz}{dt} \quad (5.1)$$

Φ é o fluxo magnético através da bobina, z é a posição ao longo do eixo no qual a amostra vibra e t o tempo.

Como a vibração é senoidal, se a amostra for considerada um dipolo puro, pode-se calcular o valor de $\frac{dz}{dt}$, substituindo-o na equação (5.1), e obtém-se⁴¹:

$$\varepsilon_{Bobina} = 2\pi C\mu A \cos(\omega t) \quad (5.2)$$

Nesta expressão, C é uma constante de acoplamento relacionada à geometria das bobinas, A é a amplitude da oscilação, e ω a frequência angular do movimento. A tensão induzida é diretamente proporcional ao momento magnético μ da amostra. Aplicando a essa expressão as especificações de

amplitude e frequência padrões do equipamento, isso resulta numa sensibilidade da ordem de 10^{-6} emu, ou 10^{-9} A.m².

Trabalhos acerca da disposição geométrica⁶² e formato das bobinas e amostras⁶³ mostram o efeito que essas variáveis podem ter sobre a medida do momento magnético. Em geral, as bobinas são dispostas de forma a se encontrarem em um ponto de sela, principalmente no que diz respeito às direções x e y, para evitar que pequenas perturbações na posição da amostra venham a influenciar de forma sensível a medida.

Na determinação da equação (5.2), as amostras foram consideradas dipolos puros, no entanto, o campo no exterior de um material ferro ou ferrimagnético só equivale ao de um dipolo puro caso este tenha a forma de um elipsoide. Integrações sobre o volume da amostra foram realizadas por Zieba⁶², e o erro em relação à fórmula teórica puderam ser computados, para diversos formatos de amostras.

O VSM permite o estudo de diversas propriedades magnéticas dos materiais. Uma apresentação detalhada de cada uma das técnicas de Magnetometria utilizadas neste trabalho será apresentada a seguir.

5.2 Magnetização em Função do Campo Aplicado

As técnicas de magnetização em função do campo magnético são interessantes porque trazem diversas informações sobre os comportamentos magnéticos de uma determinada amostra. Neste trabalho foram realizadas medidas de magnetização em função do campo magnético a baixas temperaturas, nas quais foram investigadas a presença ou não de histerese mensurável, entre outras propriedades.

5.2.1 Medidas a Baixa Temperatura

Conforme visto na seção 4.4, a temperatura tem um papel importante sobre o comportamento da magnetização em função do campo magnético, gerando uma inversão da magnetização antes do esperado, o que vem a

interferir nas propriedades, como, por exemplo, a coercividade, que diminui drasticamente com a temperatura, e muitas vezes não pode ser verificada a temperatura ambiente. Nesse sentido, o estudo do comportamento da magnetização em função do campo magnético em temperaturas baixas se torna necessário, para diminuir o efeito da agitação térmica.

Ciclos de histerese, na temperatura de 5K, foram realizados neste trabalho, com o intuito de investigar a anisotropia das nanopartículas investigadas. É válido ressaltar que os ciclos realizados nesse trabalho foram ciclos ZFC (do inglês *zero field cooling* – resfriamento em campo zero).

Num ciclo de histerese ZFC a baixa temperatura, a amostra inicialmente se encontra num estado desmagnetizado, estado a partir do qual a amostra começa a ser resfriada até a temperatura desejada. Após a estabilização da temperatura, o campo magnético máximo permitido pelo VSM, que é de 90kOe, ou 9T, é aplicado. Após a estabilização nesse valor de campo, a medida, de fato, começa e o campo magnético começa a diminuir, até -9T, o maior campo permitido, mas no sentido contrário, logo em seguida voltando a subir até 9T, completando o ciclo. Uma figura retirada do software do PPMS mostra o processo de medida como um todo.

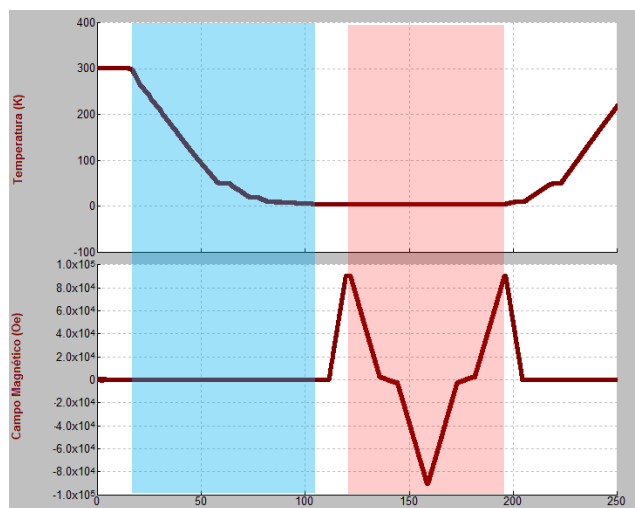


Figura 15 - Janela do Software PPMS MultiVu, ilustrando o processo de medida envolvido em ciclo de histerese a 5K. Em azul, o processo de resfriamento, em vermelho, o intervalo onde a medida, em si, ocorreu.

Os ciclos de histerese nos permitem estimar a barreira de anisotropia, através de medidas de coercividade (Campo Coercitivo – H_c) e do campo de

irreversibilidade, além de podermos ter uma ideia da magnetização de saturação. A figura 16 mostra esses parâmetros, em um ciclo esquematizado.

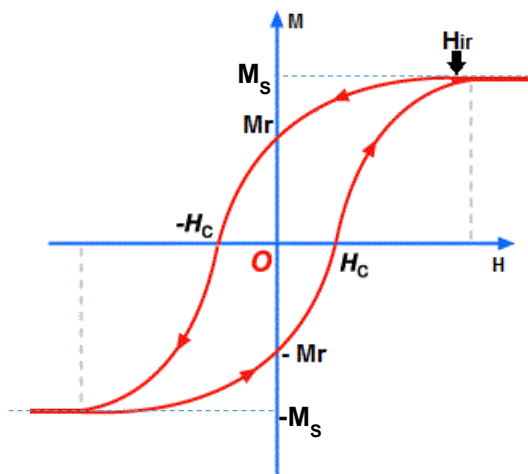


Figura 16 – Exemplo de ciclo de Histerese e os parâmetro estudados neles.

5.3 Magnetização em Função da Temperatura

Medidas de magnetização em função da temperatura são amplamente utilizadas no meio científico. Podem ser realizadas a alto e baixo campo magnético, permitindo obter diferentes informações. A altos campos pode-se obter um extrapolação para o valor de $M_s(0)$, assim como os coeficientes da Lei de Bloch^{45; 64}. Neste trabalho, será dada maior atenção para as medidas de magnetização em função da temperatura a baixo campo magnético, que permitem uma análise da anisotropia.

5.3.1 Medidas a Baixo Campo

Entre as técnicas de medidas em função da temperatura, uma análise do comportamento a baixo campo costuma ser comumente utilizada para sondar as propriedades da partículas. A amostra pode ser resfriada na presença do campo magnético externo, consistindo numa medida FC (do inglês *field cooling* – resfriamento na presença de campo). Caso o resfriamento ocorra na ausência de campo, a medida é denominada ZFC.

As medidas ZFC iniciam-se com uma amostra desmagnetizada, geralmente através de desmagnetização com campos magnéticos sucessivamente menores³⁶. Após esse processo, inicia-se o resfriamento até

uma determinada temperatura, geralmente, de alguns kelvin. Após a estabilização da temperatura desejada, aplica-se um campo magnético externo de baixa intensidade, entre 10Oe e 100Oe. Após a estabilização do campo, a temperatura começa a ser aumentada numa taxa constante, e o momento da amostra é medido durante todo esse processo de aquecimento.

As medidas de magnetização ZFC começam com o resfriamento das amostras, que inicialmente estavam na temperatura ambiente (300K) em campo zero. Em geral, a 300K, as partículas apresentam um comportamento superparamagnético⁶⁵, com os momentos das partículas orientados de forma aleatória, portanto, a magnetização do conjunto de partículas é zero. Com a diminuição suficientemente rápida da temperatura, até 5K, os momentos são “congelados” nessas posições, e o baixo campo aplicado não é capaz de reorientar os momentos nessa temperatura, devido à barreira de anisotropia existente. Com o aumento gradativo da temperatura, a agitação térmica começa a permitir o alinhamento dos momentos na direção do campo, e um aumento na magnetização é observado. A partir de uma certa temperatura (T_B), no entanto, o baixo campo, entanto, não é capaz de vencer a agitação térmica, e os momentos voltam a se orientar aleatoriamente. Trabalhos de simulação⁶⁶ ajudam a compreender as propriedades dessas curvas.

Para partículas monodispersas, essa temperatura é bem definida, mas conforme o grau de polidispersão aumenta, observa-se um alargamento da região onde esse fenômeno ocorre. Isso ocorre devido à dependência da energia da barreira de anisotropia com o volume ($E_a = K_e V$).

Nas medidas FC, o campo magnético externo é aplicado antes do início do processo de congelamento, de modo que as partículas começam o resfriamento com uma magnetização não nula. O momento é medido conforme a temperatura diminui a uma taxa constante, e a medida termina quando a temperatura de congelamento utilizada na medida ZFC é atingida. Os momentos apresentarão a mesma tendência de congelamento, só que, ao contrário do que ocorre na ZFC, os momentos congelarão com uma tendência de alinhamento ao campo aplicado. Os perfis de campo magnético e temperatura em função do tempo no decorrer de uma medida ZFC-FC são apresentados na figura 16.

Essas duas técnicas são geralmente empregadas de forma complementar, a ZFC sendo realizada antes, pela necessidade de uma amostra desmagnetizada. À composição das duas curvas se dá o nome de ZFC-FC. Uma curva ZFC-FC permite a determinação da temperatura de bloqueio, e da temperatura de irreversibilidade (T_{IR}), ponto a partir do qual as duas curvas se encontram, ponto a partir do qual alguns autores consideram o início do comportamento superparamagnético⁶⁷ (ver Figura 18).

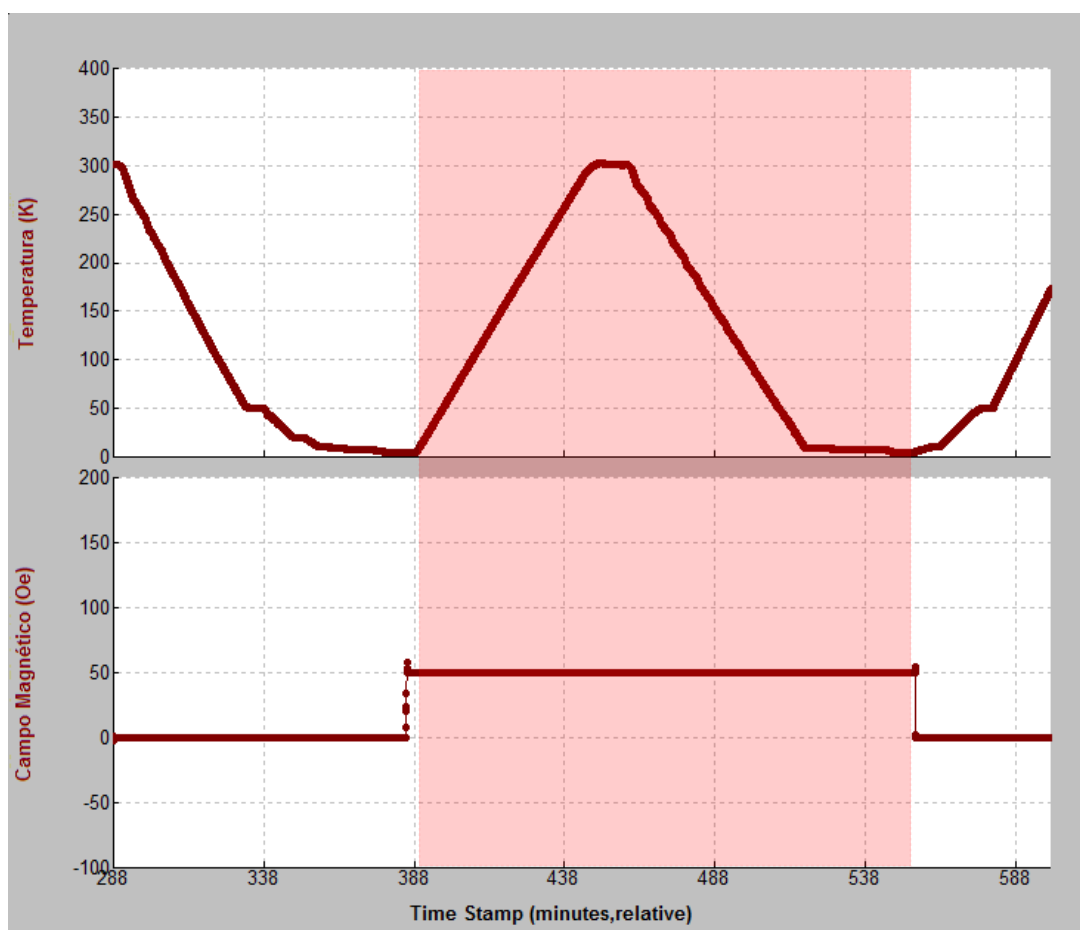


Figura 17 - Janela do Software PPMS MultiVu mostrando a o comportamento do Campo Magnético e da Temperatura. O intervalo em vermelho mostra a região onde a magnetização é medida.

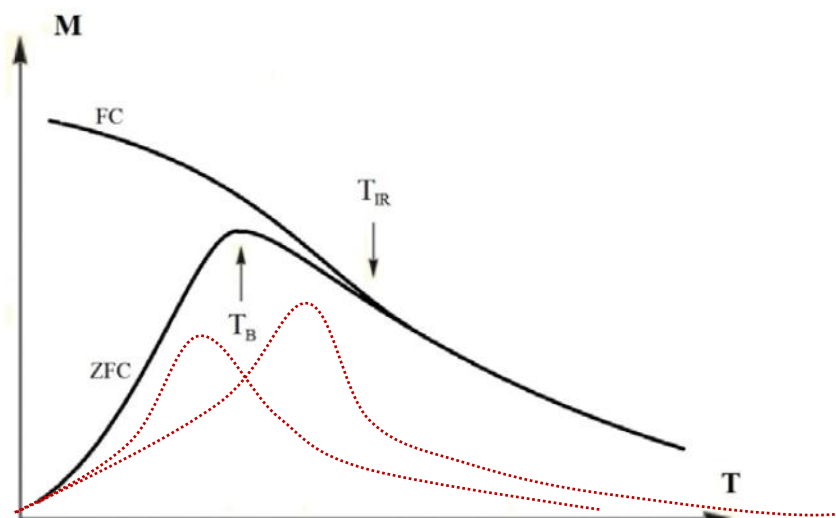


Figura 18 - Exemplo de uma curva ZFC-FC, destacando a obtenção da Temperatura de Bloqueio e da Temperatura de Irreversibilidade. As linhas pontilhadas em vermelho ilustram o efeito da distribuição em tamanho sobre a largura do pico. À esquerda um pico decorrente de partículas menores, e à direita, de partículas maiores.

A determinação da temperatura de bloqueio é importante pois permite determinar a constante de anisotropia, conforme a equação (4.6), e é uma forma simples de verificar a tendência de variação da barreira de anisotropia com a mudança de algum parâmetro.

5.4 Análise da Remanência como ferramenta para sondar as interações

As interações interpartículas em materiais superparamagnéticos podem influenciar, em muitos casos, as propriedades magnéticas macroscópicas desses materiais. No entanto, a investigação dessas interações de um ponto de vista quantitativo não é trivial. Por esse motivo, duas técnicas, desenvolvidas inicialmente por Henkel⁶⁸, são comumente utilizadas para investigar essas interações, e ambas se baseiam nas relações de remanência de Wohlfarth, e, conseqüentemente, no modelo de Stoner-Wohlfarth.

Os *plots* de Henkel são obtidos através da comparação das duas magnetizações remanentes, introduzidas na seção 4.4. No estudo realizado neste trabalho, essas medidas foram realizadas após um resfriamento ZFC, chegando até a temperatura de 5K. Durante a medida, a temperatura é mantida

constante. A figura 19 mostra um sequência de aquisição das magnetizações remanentes M_R , seguidas pela aquisição das magnetizações remanente M_D , para uma medida realizada no PPMS-VSM.

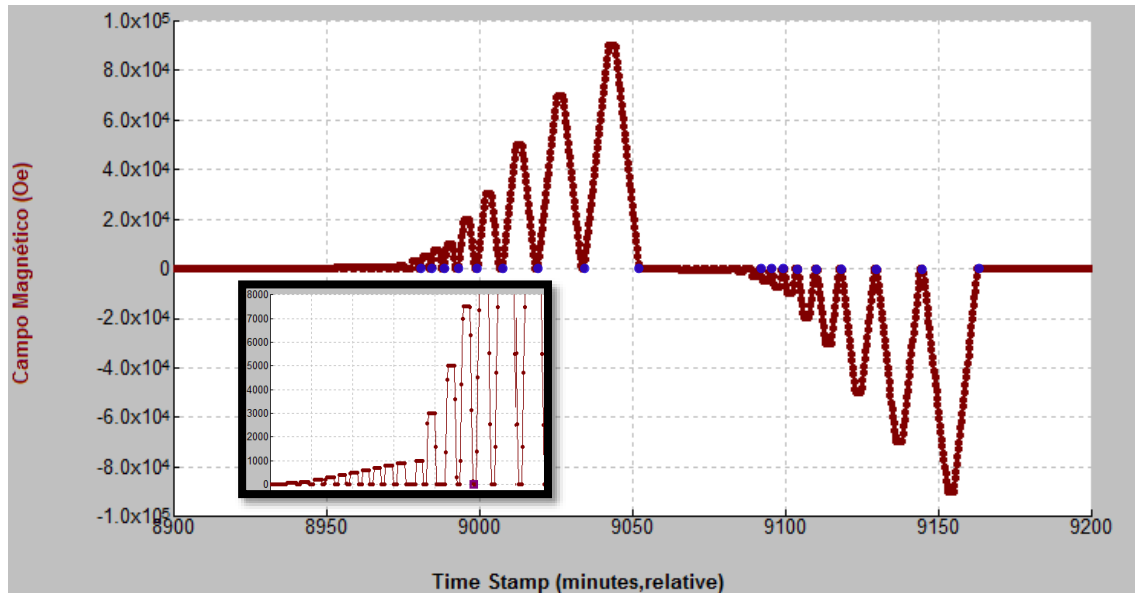


Figura 19 - Janela do Software PPMS MultiVu, ilustrando a aquisição das remanências. Os círculos azuis na imagem principal mostram a região onde as remanências foram medidas (visíveis apenas a partir de 3kOe). A figura em destaque mostra a realização da medida em campos magnéticos de menor intensidade.

No estudo das remanências, utilizaremos uma versão normalizada da relação de Wohlfarth mostrada na equação (4.10). Essa normalização é realizada em diversos trabalhos^{41; 68; 69; 70}, e é obtida através da divisão de ambos os lados da equação por $M_R(\infty)$, de onde obtemos:

$$m_D(H) = 1 - 2m_R(H) \quad (5.1)$$

onde $m_D(H) = M_D(H) / M_R(\infty)$, e $m_R(H) = M_R(H) / M_R(\infty)$, e H o campo magnético externo aplicado.

Essa relação, no entanto, só é válida na ausência de interações entre as partículas, pois deriva do modelo de Stoner-Wohlfarth, que não as considera, desse modo, na tentativa de realizar um estudo sobre o desvio do valor teórico, pode ser utilizada a técnica $\delta M(H)$, que utiliza um gráfico do tipo⁷⁰:

$$\delta m(H) = m_D(H) - [1 - 2m_R(H)] \quad (5.2)$$

Na ausência de interações, o lado direito da equação (5.2) se anula, pois nessas condições, o modelo de Stoner-Wohlfarth é válido, e isso resulta na validade da equação (5.1).

Quando as partículas estão sujeitas a interações, no entanto, $\delta m(H)$ assume valores não nulos, e o formato dessa curva traz informações sobre a origem e a intensidade das interações entre as partículas. Se $\delta m(H)$ assume valores positivos, as interações predominantes no sistema são de origem magnetizante, comportamento compatível com as interações de *exchange*. Se, ao contrário, $\delta m(H)$ assumir valores negativos, as interações mostram tendência desmagnetizante, comportamento compatível com a dominância das interações magnetostáticas – particularmente as dipolares^{41; 71; 72}.

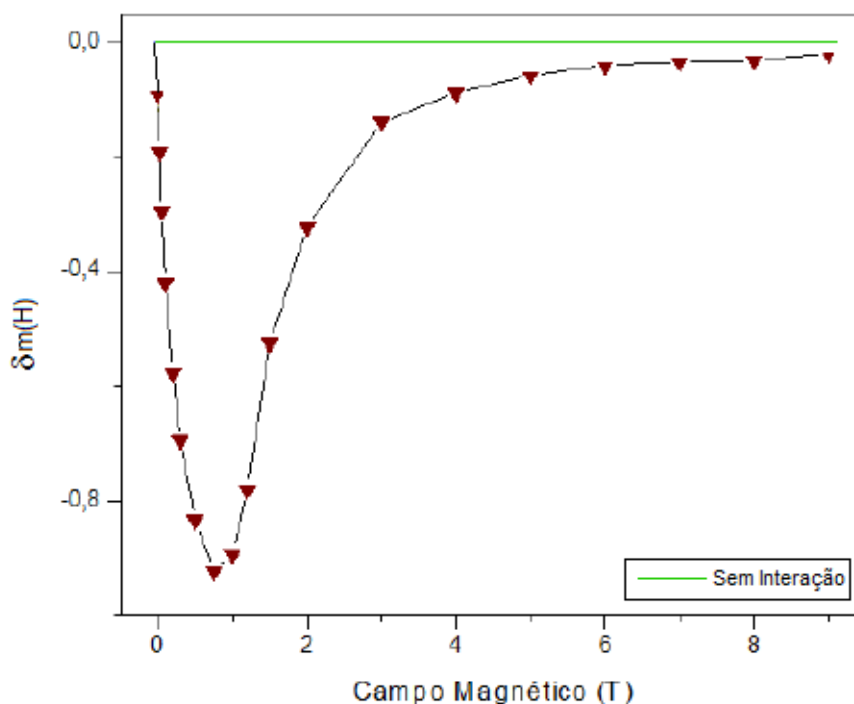


Figura 20 - Exemplo de um gráfico $\delta m(H)$, para um pó de nanopartículas de ferrita de cobalto, sob alta compressão, mostrando forte efeito da interação dipolar. Adaptado da referência 42.

Quando se quer comparar o efeito das interações para diversas amostras, a utilização do gráfico de $\delta m(H)$ se torna confusa, devido à similaridade entre as curvas. O método que é amplamente utilizado, nessas condições, é o *Henkel Plot*^{68; 73}.

Um *Henkel Plot* consiste na construção de um gráfico que relaciona diretamente $m_D(H)$ e $m_R(H)$, e são geralmente utilizados para verificar a validade da teoria de Stoner-Wohlfarth em amostras reais. Esse tipo de gráfico ilustra as distorções encontradas em relação a equação (5.1).

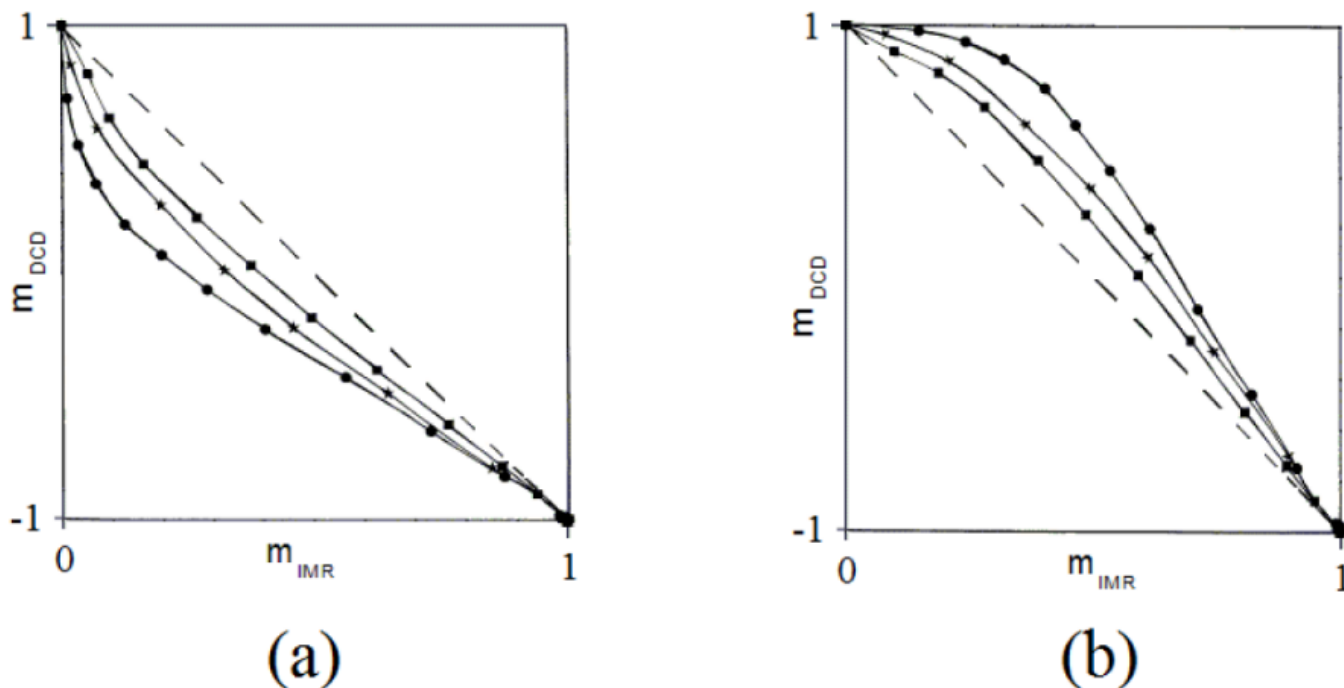


Figura 21 - Exemplo de *Henkel Plots*, exibindo três exemplos de interações desmagnetizantes (a) e três exemplos de interações magnetizantes (b). A linha pontilhada indica o caso ideal, sem interações.

A figura 21 mostra o comportamento típico de um *Henkel Plot* com as interações, e destaca o comportamento semelhante ao que é esperado de uma curva $\delta M(H)$. Quando o *Henkel Plot* para uma determinada amostra discorda da linha de base, referente ao caso ideal (quando a equação (5.1) é satisfeita), verifica-se a presença de interações. No caso, a linha de base é representada pelo segmento de reta que liga os pontos (0,1) e (1,-1), indicado na figura 21. Se a curva passa acima dessa linha, as interações apresentam um comportamento predominantemente magnetizante, atribuído às interações de exchange. Se, ao contrário, a curva obtida passar por baixo, estamos em presença de um sistema onde as interações dipolares, de natureza desmagnetizante, são predominantes.

5.5 Amostras Utilizadas

As amostras cujas propriedades magnéticas foram investigadas neste trabalho são nanopartículas do tipo core-shell, a base de ferritas de Zn-Mn e foram sintetizadas no Grupo de Fluidos Complexos da Universidade de Brasília (GFC-UnB) por Vanessa Pilati Peixoto. Algumas propriedades magnéticas já foram previamente investigadas²², na forma de ferrofluidos, mais particularmente, o comportamento superparamagnético a 300K e a temperatura de bloqueio.

Neste trabalho, para investigar o papel das interações entre partículas sobre as propriedades magnéticas, foram comparadas diversas propriedades entre amostras em pó e amostras na forma de ferrofluido.

Com o objetivo de exacerbar ainda mais as interações entre as partículas, o pó foi submetido a altas pressões (2 toneladas numa área de 20mm²) durante um tempo padronizado de 60 segundos, diminuindo ainda mais a distância entre as partículas e formando pastilhas de fácil manuseio, se comparadas ao pó “triturado”.

Além da distância entre as partículas, o teor de zinco (denotado por x) no núcleo das partículas é aumentado, gerando 9 diferentes amostras do tipo $Zn_xMn_{(1-x)}Fe_2O_4@γ-Fe_2O_3$, denominadas de ZM1 a ZM9. A tabela 2 reúne as características físico-químicas das partículas investigadas nesse trabalho.

A tabela 2 apresenta informações sobre o diâmetro de raios-x (D_{RX}) calculado através do método de Scherrer³², a fração volumétrica das partículas Φ_p no fluido, a fração de volume Φ_s/Φ_p da casca de maguemita e sua espessura (e).

Esses resultados mostram que conforme o teor de zinco aumenta, uma diminuição do diâmetro médio das partículas ocorre, e por isso ocorre um aumento na razão Φ_s/Φ_p , devido ao aumento da razão superfície/volume, já que a espessura da camada superficial não mostra alteração substancial (Ver tabela 2).

Tabela 2 – Características físico-químicas das Amostras Utilizadas, obtidas por difração de raios-x e dosagens químicas em espectrofotômetro de absorção atômica. Dados obtidos na referência 22.

Amostra	D_{RX} (nm)	Φ_p (%) (Ferrofluidos)	Φ_s/Φ_p	e (nm)	x
ZM2	13,9	0,07	0,35	0,97	0,27
ZM3	11,1	0,61	0,39	0,91	0,32
ZM4	10,1	0,56	0,44	0,91	0,37
ZM5	10,5	0,54	0,46	1,00	0,46
ZM6	8,4	0,52	0,48	0,87	0,54
ZM7	9,3	0,45	0,55	1,09	0,55
ZM8	9,1	0,49	0,51	1,01	0,73
ZM9	7,8	0,4	0,6	1,05	0,84

Nos resultados experimentais, as amostras investigadas sob a forma de ferrofluido serão denotadas através da adição do sufixo FF (ferrofluido) ao nome da amostra, por exemplo, a amostra ZM4, cuja medida foi realizada no ferrofluido será denotado por ZM4FF. As amostras pastilhadas serão denotadas com o sufixo PO (pó). A mesma amostra utilizada como exemplo, se tiver sido medida na forma de pó será denotada por ZM4PO.

6 Resultados Experimentais

6.1 ZFC-FC

As medidas ZFC-FC foram realizadas nas amostras sob forma de pó, com o intuito de obter a temperatura de bloqueio, e, através disso obter a constante de anisotropia efetiva.

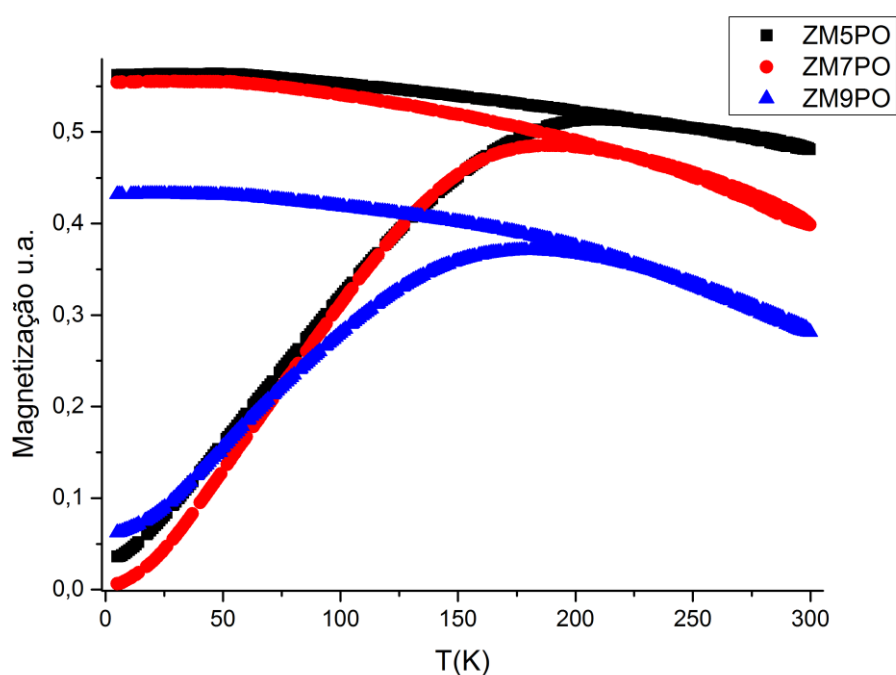


Figura 22 - Curva ZFC-FC para algumas das amostras estudadas, mostrando o comportamento da temperatura de bloqueio.

As curvas ZFC-FC não foram realizadas para as amostras na forma de ferrofluido pois a temperatura de bloqueio já foi investigada num trabalho anterior²².

Conhecendo a temperatura de bloqueio podemos determinar a constante de anisotropia efetiva, de acordo com a equação (4.6) Os resultados obtidos são apresentados na tabela 3.

Tabela 3 - Dados obtidos por meio das curvas ZFC-FC, para amostras em pó.

Amostra	T _B (K)	D _{RX} (nm)	E _{a(ZFC)} (J)	K _{ef(ZFC)} (J/m ³)
ZM1PO	387	23,7	1,34x10 ⁻¹⁹	1,53x10 ⁵
ZM3PO	256	11,1	8,84x10 ⁻²⁰	9,87x10 ⁵
ZM5PO	210	10,5	7,25x10 ⁻²⁰	9,57x10 ⁵
ZM7PO	189	9,3	6,52x10 ⁻²⁰	1,24x10 ⁶
ZM9PO	179	7,8	6,18x10 ⁻²⁰	1,99x10 ⁶

É interessante comparar esses resultados com os obtidos para as temperaturas de bloqueio obtidas na referência 22 para os ferrofluidos:

Tabela 4 - Dados obtidos para os ferrofluidos, através das curvas ZFC, para as amostras na forma de ferrofluido. As informações sobre a temperatura de bloqueio foram retiradas da referência 22.

Amostra	T _B (K)	D _{RX} (nm)	E _{a(ZFC)} (J)	K _{ef(ZFC)} (Jm ⁻³)
ZM3FF	209,8	11,1	7,24x10 ⁻²⁰	8,09x10 ⁵
ZM5FF	178,9	10,5	6,17x10 ⁻²⁰	8,15x10 ⁵
ZM7FF	160,5	9,3	5,54x10 ⁻²⁰	1,05x10 ⁶
ZM9FF	94,7	7,8	3,27x10 ⁻²⁰	1,05x10 ⁶

É interessante comparar o efeito da concentração sobre a temperatura de bloqueio, para uma mesma amostra, nas formas de ferrofluido e pó, pois isso nos traz informações sobre o efeito das interações dipolares sobre essa propriedade da partícula.

Em todas as amostras, foi observado um aumento da temperatura de bloqueio nas amostras em pó, comparadas com as amostras em ferrofluido. Isso pode ser atribuído ao aumento da interação dipolar, devido à distância reduzida entre as partículas, gerando um aumento na anisotropia efetiva.

Ciclos de histerese a baixa temperatura foram analisados para observar de forma mais aprofundada esse efeito sobre a anisotropia.

6.2 Ciclos de Histerese a 5K

Os ciclos de histerese a baixas temperaturas, ZFC, foram analisados, tanto no pó como no ferrofluido, em busca de informações sobre a anisotropia das amostras e o seu comportamento, levando em conta a variação no teor de zinco e a variação no tamanho.

A figura 23 mostra a parte positiva dos ciclos a 5K, para amostras em pó, e o detalhe mostra, com maior aproximação, a região onde a histerese é verificada:

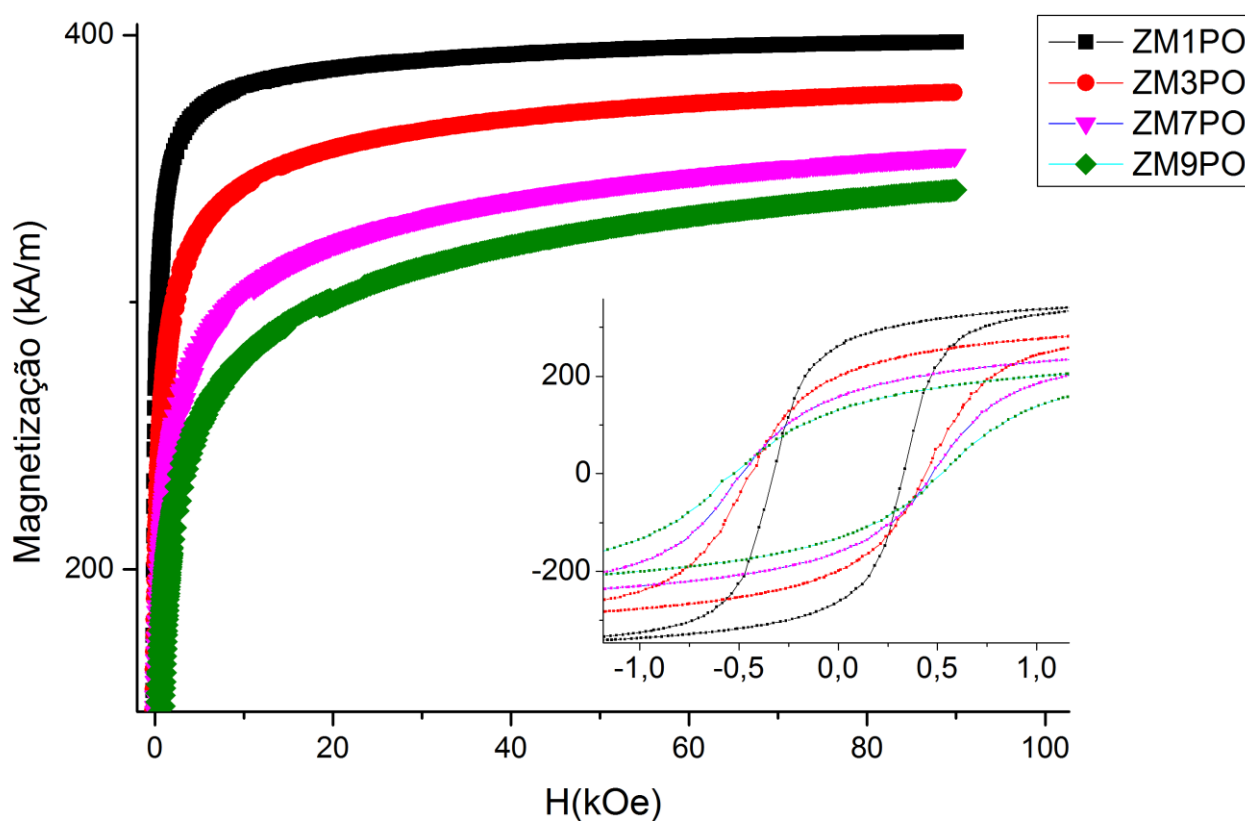


Figura 23 - Ciclo de Histerese medido a 5K, para amostras na forma de pó. No detalhe, parte onde é verificada histerese é posta em destaque, ilustrando a mudança no formato do ciclo entre as amostras.

As informações obtidas através da análise dos ciclos de histerese foram dispostas em tabelas separadas, para o pó e para o ferrofluido, para mais clareza na comparação:

Tabela 5 - Informações sobre a coercividade e anisotropia, retiradas dos ciclos de histerese a 5K, para amostras em forma de pó.

Amostra	D_{RX} (nm)	$M_s(5K)$ (kA/m)	M_R (kA/m)	H_c (Oe)	H_{IR}	$K_{ef(5K)}$ (J/m ³)
ZM1PO	23,7	397	262	328	6570	$1,04 \times 10^5$
ZM3PO	11,1	378	198	440	14126	$2,12 \times 10^5$
ZM7PO	9,3	355	157	470	15969	$2,26 \times 10^5$
ZM9PO	7,8	342	130	524	23862	$3,25 \times 10^5$

Tabela 6 - Informações sobre a coercividade e anisotropia, retiradas dos ciclos de histerese a 5K, para amostras de ferrofluido.

Amostra	D_{RX} (nm)	$M_s(5K)$ (kA/m)	M_R (kA/m)	H_c (Oe)	H_{IR}	$K_{ef(5K)}$ (J/m ³)
ZM2FF	13,9	460	187	271	4573	$8,37 \times 10^4$
ZM3FF	11,1	434,5	152	275	4952	$8,56 \times 10^4$
ZM6FF	8,4	480	128	293	3362	$6,42 \times 10^4$
ZM9FF	7,8	427	100	310	5000	$9,07 \times 10^4$

Os valores para a magnetização de saturação foram obtidos no maior campo permitido pelo aparelho (90kOe). Observamos um comportamento decrescente da magnetização de saturação e da remanente com o teor de zinco, mas é importante lembrar que o tamanho das partículas também afeta essas propriedades. A amostra ZM6FF não parece se encaixar nessa tendência, provavelmente devido a alguma imprecisão na determinação da fração volumétrica.

Os valores de magnetização obtidos, nos extremos valores de x, podem ser comparados a valores para a magnetização de saturação obtidas para ferritas puras de zinco e de manganês. Para nanopartículas *core-shell* a base de ferritas de manganês de 7.4nm, foi observada uma magnetização de saturação extrapolada a 0K, $M_s(0)$, igual⁶⁴ a 430kA/m, para ferritas de zinco, com diâmetro de 7,9nm, foi observada⁷⁴ uma magnetização de 368kA/m. Desse modo, os valores obtidos nesse trabalho são razoáveis.

Um fato inesperado é a diferença apresentada entre a magnetização de saturação dos pós e dos ferrofluidos, que pode ser atribuída a uma camada de hidratação estrutural, que diminui a fração em massa de material magnético, no pó, mascarando o resultado, fazendo a magnetização parecer menor. Para as amostras ZM3 e ZM9, que foram realizadas nas duas formas, obtemos um percentual de água de 13% e 20%, respectivamente, o que é razoável. Esse conteúdo de água sai da estrutura para temperaturas acima de 200°C, para materiais similares, segundo análises termogravimétricas e análises térmicas diferenciais (TGA e DTA).

O campo coercitivo e de irreversibilidade mostram uma tendência de aumento com x , mesmo para valores de x próximos a 1, indicando um aumento da anisotropia nessa direção. Esse comportamento não é previsto, em termos da anisotropia magneto-cristalina do núcleo, de modo que a anisotropia efetiva deve ser predominantemente composta por outras origens.

Para compreender melhor as origens da anisotropia, deve-se, primeiramente, conhecer as constantes de anisotropia efetiva, que foram calculadas através do campo de irreversibilidade H_{IR} , aproximado ao campo de anisotropia⁷⁵ que foi definido pela equação (4.15):

$$H_{IR} = \frac{2K_{ef}}{\mu_0 M_s(5K)} \quad (6.1)$$

As ferritas puras de manganês e zinco são ferritas moles, de baixa anisotropia. Valores para a constante de anisotropia das ferritas maciças, na literatura^{36; 76; 77}, são da ordem de $3 \times 10^3 \text{ J/m}^3$. Em ferritas mistas de zinco manganês maciças, foi observado que para um maior teor de zinco, em ferritas mistas de Zn-Mn *bulk*, o valor absoluto da constante de anisotropia tende a diminuir⁷⁸, mas mantém a ordem de grandeza. Como a constante de anisotropia magneto-cristalina das ferritas bulk é muito inferior à observada nas amostras, podemos esperar, segundo a expressão (4.13), que K_V seja desprezível, de modo que podemos reescrever essa expressão:

$$K_{ef} = \frac{6K_s}{d} \quad (6.2)$$

Se a anisotropia for predominantemente de superfície, a expressão (6.2) será válida, e um gráfico de K_{ef} x D_{RX} em escala log-log apresentará coeficiente linear igual a -1. Esse gráfico foi construído para as amostras em pó (Ver Figura 24):

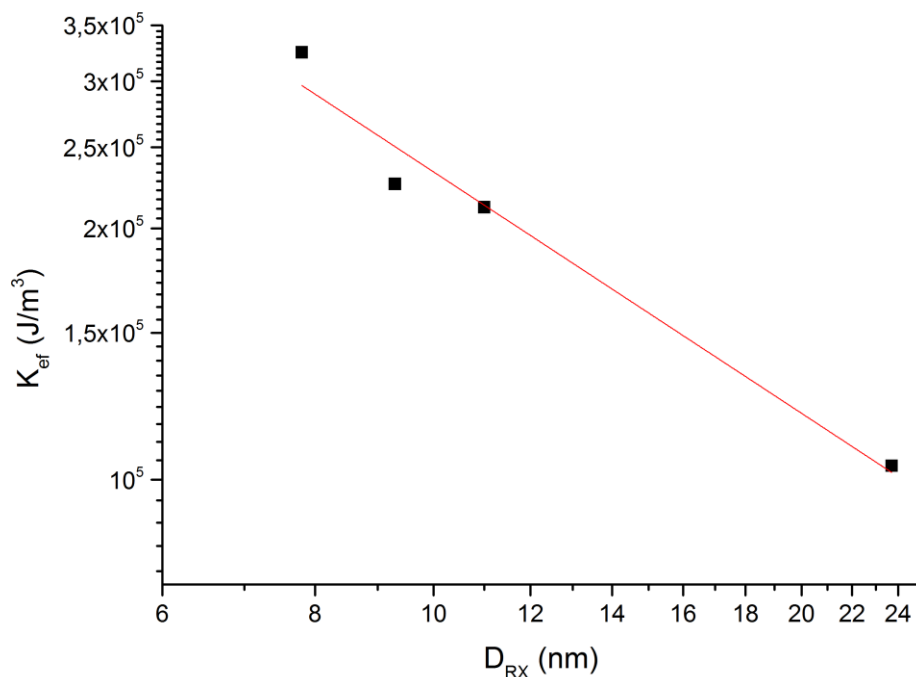


Figura 24 – K_{ef} em função do diâmetro em escala log-log, confirmando o comportamento linear esperado. A reta vermelha foi determinada por um método de mínimos quadrados, e tem inclinação igual a -0,96.

A concordância mostrada comprova que o modelo proposto é válido, e podemos determinar os valores de K_s para cada amostra através da expressão (6.2). Os valores obtidos são apresentados na tabela 7:

Tabela 7 - Constante de anisotropia de superfície calculadas pela análise dos ciclos de histerese a 5K.

Amostra	$K_s(J/m^3)$	Amostra	$K_s(J/m^3)$
ZM1PO	4,10x10 ⁻⁴	ZM2FF	1,94x10 ⁻⁴
ZM3PO	3,93x10 ⁻⁴	ZM3FF	1,58x10 ⁻⁴
ZM7PO	3,5x10 ⁻⁴	ZM6FF	8,99x10 ⁻⁵
ZM9PO	4,22x10 ⁻⁴	ZM9FF	1,18x10 ⁻⁴

6.3 Henkel Plot

Neste trabalho, *Henkel Plots* foram medidos para as amostras ZM2, ZM7 e ZM9, tanto nos pós como nos ferrofluidos, na tentativa de elucidar os efeitos das interações sobre as propriedades magnéticas.

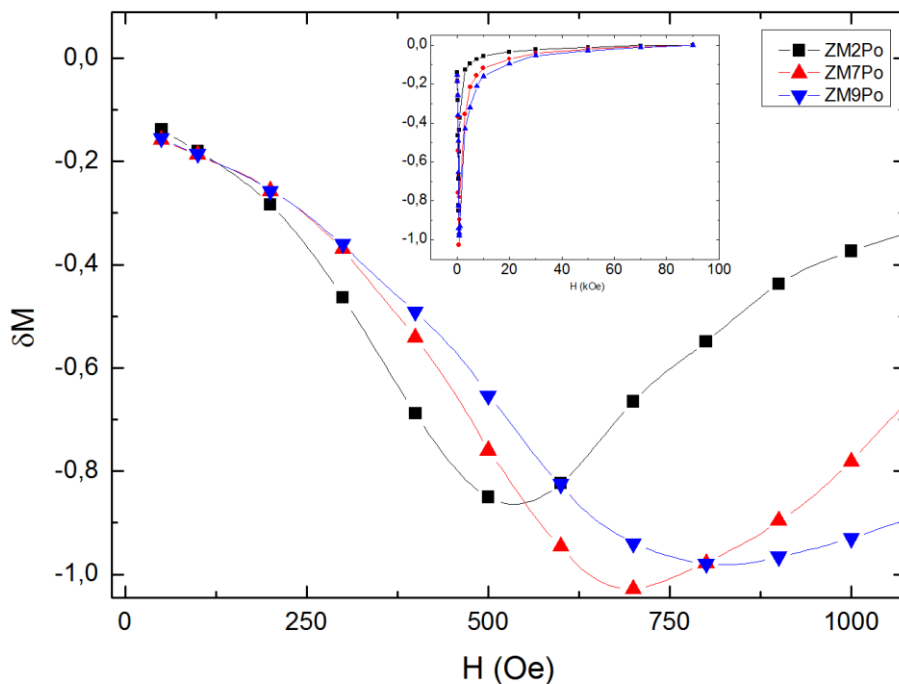


Figura 25 - Plot do tipo $\delta m(H)$, mostrando uma predominância da interação dipolar. No detalhe, é mostrada a toda a região onde a medida foi realizada.

Para todas as amostras, tanto os ferrofluidos como os pós, a interação dipolar é predominante, e a curva $\delta m(H)$ apresenta um perfil semelhante. Do gráfico $\delta m(H)$, podemos tirar informações sobre a intensidade da interação, dada pela altura do pico (ξ). A posição do pico⁷⁰ (H_0) nos dá uma ideia, a priori, da anisotropia do sistema. Quanto maior for a anisotropia, maior o valor de H_0 . Isso é confirmado pela comparação da posição do pico na figura 23 com a figura 18: Vemos que o pico ocorre para um valor de H muito maior no caso da ferrita de cobalto, uma ferrita dura, se comparada com a ferrita mista de Zn-Mn, que é uma ferrita mole. O rápido retorno do valor de $\delta m(H)$ para zero mostra que a energia fornecida pelo campo ultrapassa rapidamente a energia de interação dipolar.

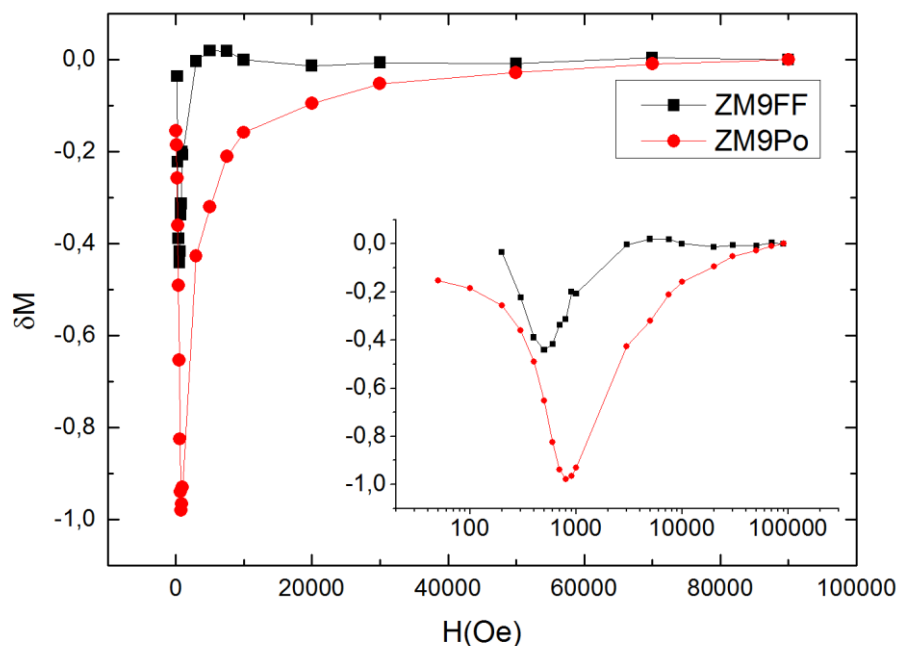


Figura 26 - Gráfico do tipo $\delta m(H)$, comparando, para as mesmas partículas, o pó e o ferrofluido. No detalhe, o gráfico é apresentado em escala logarítmica, para melhor visualização.

A figura 26 apresenta um gráfico do tipo $\delta m(H)$, para amostras compostas das mesmas nanopartículas, na forma em pó e ferrofluido. O detalhe, em escala logarítmica permite uma melhor visualização e mostra um comportamento magnetizante bem maior, no pó. A mudança na posição do pico mostra que o aumento nas interações gera uma alteração na anisotropia, devido à energia de interação dipolar.

A tabela 8 mostra o valor da altura e posição dos picos para todas as amostra investigadas:

Tabela 8 - Dados extraídos de gráficos do tipo $\delta m(H)$.

Amostra	ξ	H_0 (Oe)	Amostra	ξ	H_0 (Oe)
ZM2PO	-0,86	536	ZM2FF	-0,81	298
ZM7PO	-1,02	703	ZM7FF	-0,46	496
ZM9PO	-0,98	812	ZM9FF	-0,44	504

Para uma comparação mais visual das interações, a utilização dos *Henkel plots* é, sem dúvida, mais indicada. A seguir serão apresentadas diversas configurações que favorecem essa comparação de forma mais direta:

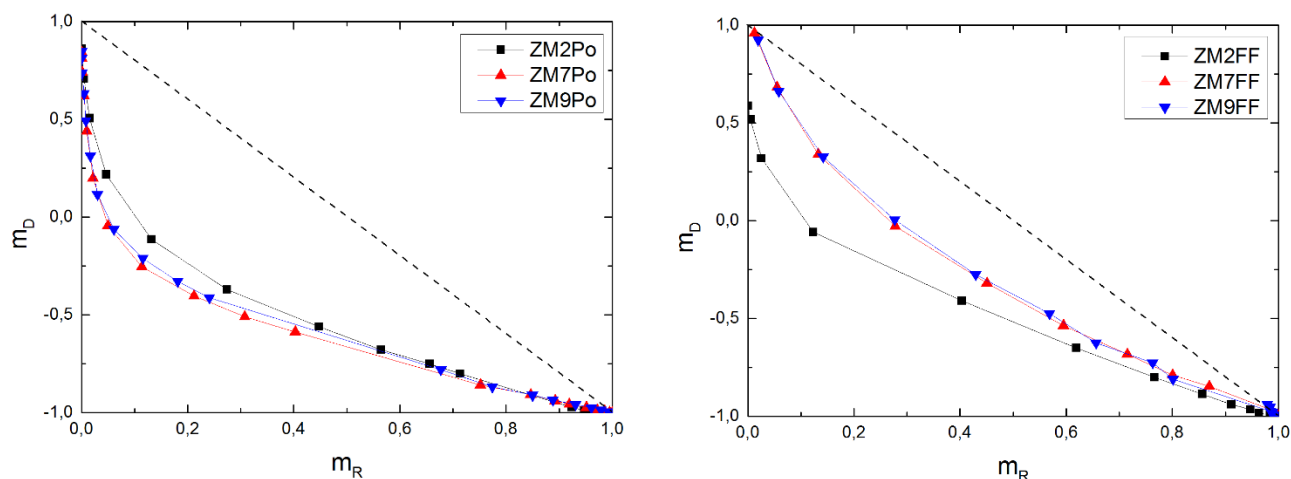


Figura 27 – *Henkel Plots* mostrando o comportamento predominantemente dipolar, e permitindo a comparação entre as amostras.

A figura 27 confirma que as interações predominantes são dipolares, confirmando os resultados obtidos com os gráficos $\delta m(H)$.

Para verificar o efeito da concentração sobre a interação dipolar, uma forma interessante de apresentar esses *plots* é a comparação dois a dois. Essa configuração é especialmente útil pois permite verificar o papel da distância interpartícula sobre as interações:

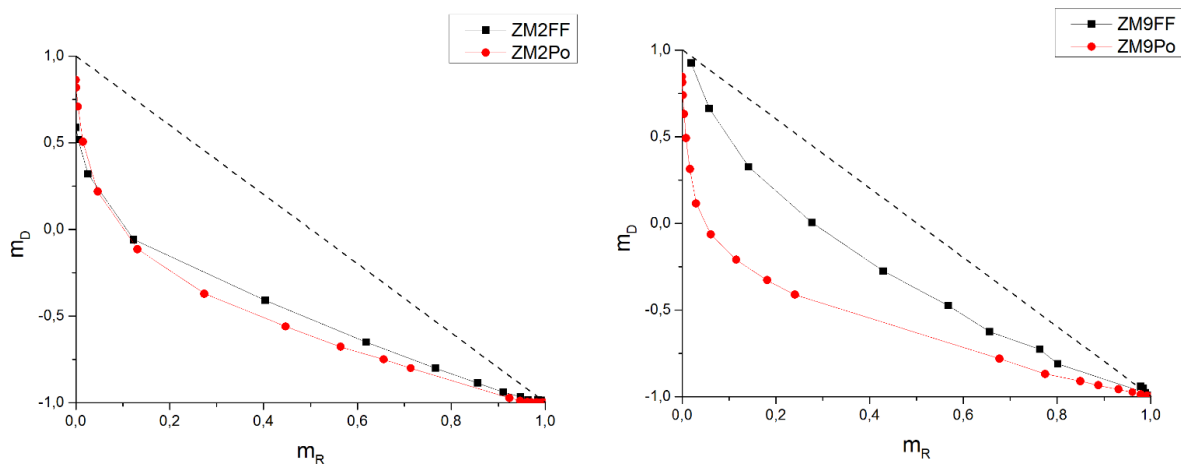


Figura 28 - *Henkel plots* evidenciando a influência da distância interpartícula sobre as interações.

A análise da figura 28 mostra o comportamento geral das curvas, evidenciando a predominância da interação dipolar, mas permite a identificação de algumas diferenças no que diz respeito às diferenças observadas entre as amostras na forma líquida e as em pó.

Nas curvas para a amostra ZM2, partículas com menor teor de zinco e maior diâmetro médio (13,9 nm), observamos uma pequena separação entre as curvas dos pós e dos ferrofluidos, sendo que as amostras em pó apresentam maior comportamento desmagnetizante. Entretanto, nas amostras ZM7 e ZM9 (com diâmetros de 9,3 nm e 7,8 nm, respectivamente), com maior teor de zinco e menor diâmetro médio, essa separação é sensivelmente maior.

Esse comportamento deve estar relacionado à diferença de tamanho e as possíveis alterações que ela pode gerar sobre o processo de compressão das amostras, além do efeito do tamanho médio das partículas sobre a interação dipolar, nos ferrofluidos.

Como todas as amostras foram submetidas à mesma pressão durante o mesmo tempo, a diferença no diâmetro das partículas pode ter causado uma diferente distância entre elas. As partículas com diâmetros maiores podem ficar mais próximas, após a compressão, isso pode ter gerado uma distância tão pequena que os spins das superfícies começaram a interagir, e a interação de *exchange* tem comportamento magnetizante, e deslocaria a curva para cima, conforme observado para a amostra ZM2.

Além disso, um aumento do tamanho da amostra ZM2, na forma de ferrofluido, pode ter gerado um aumento na interação dipolar, apesar do regime diluído, já que a energia de interação dipolar é proporcional ao momento magnético das partículas, e, conseqüentemente, ao seu volume. Isso resultaria num deslocamento da curva para baixo, levando a uma diferença ainda menor entre as duas curvas.

7 Conclusão

Neste trabalho, fluidos magnéticos de dupla camada elétrica, sintetizados pelo por coprecipitação térmica, com composição de nanopartículas core-shell de $Zn_xMn_{(1-x)}Fe_2O_4@γFe_2O_3$, com teores de zinco (x) variando de 0,1 a 0,9 foram estudados. Mais precisamente, foram estudadas suas propriedades magnéticas, em diversos regimes de concentração, com o objetivo de observar a influência da distância interpartícula nas propriedades magnéticas. Os resultados obtidos foram comparados com algumas das informações já conhecidas sobre as amostras.

Entre as análises previamente realizadas das amostras, estão: Difração de raios-x, que permitiu obter informações sobre o diâmetro médio das partículas e sua estrutura. Ainda, análises químicas por meio de espectroscopia de absorção atômica permitiram determinar o teor de zinco e a espessura da superfície enriquecida com ferro. Análises de curva ZFC, na forma líquida, permitiram determinar a temperatura de bloqueio de Néel.

Curvas ZFC-FC foram realizadas nas amostras, dessa vez em pó, a fim de observar o efeito da distância interpartícula sobre a temperatura de bloqueio. Foi observado um aumento da temperatura de bloqueio nas amostras em pó, o que é esperado, já que uma maior interação entre as partículas pode vir a acrescentar na anisotropia efetiva dos sistemas. Essas mesmas curvas permitiram determinar uma constante de anisotropia efetiva.

Ciclos de histerese a baixa temperatura foram realizados, em seguida, a fim de obter mais informações acerca da anisotropia das partículas. A constante de anisotropia efetiva foi determinada através do campo de irreversibilidade, e em ordens de grandeza, se assemelha à determinada por meio da temperatura de bloqueio. Seu comportamento em função do diâmetro, nos mostra que a superfície é responsável por grande parte da anisotropia, a 5K.

Tanto nos ciclos de histerese como nas curvas ZFC-FC, a constante de anisotropia observada é maior nas amostras na forma de pó, se comparadas com as amostras na forma de ferrofluido. Esse comportamento, efeito da menor distância entre as partículas no pó, foi atribuído à anisotropia da interação

dipolar, e a análise das remanências IRM e DCD, através dos *Henkel Plots* e dos gráficos $\delta m(H)$, foi realizada a fim de confirmar a veracidade dessa hipótese.

A análise das remanência mostrou a existência de uma maior interação dipolar nos pós, conforme o esperado. Esse fato fundamenta as afirmações feitas em relação à origem das diferenças entre as constantes de anisotropia efetiva medidas no pó e no fluido. Os *Henkel Plots* permitiram, ainda, verificar o comportamento geral das interações, nas diferentes amostras.

Em termos de perspectivas futuras, podemos aplicar as mesmas análises, a outros tipos de amostras. A ferritas mistas, podemos, para isolar melhor os efeitos, sintetizar nanopartículas sem a camada externa de maguemita. Seria interessante, também, aumentar a precisão no controle de tamanho, de modo a podermos estudar apenas as mudanças na composição da ferritas, sem serem afetadas por mudanças na razão superfície/volume. Podemos, ainda, aplicar as mesmas técnicas a outras ferritas, simples ou mistas, a fim de verificar como os diferentes íons respondem aos mesmos estímulos.

Às amostras estudadas nesse trabalho, ainda se pode aplicar uma série de outras técnicas, com o intuito de conhecer melhor suas propriedades, como o estudo da estrutura local, que pode nos trazer informações sobre a distribuição catiônica.

As ferritas de Zn-Mn são de extremo interesse por sua baixa temperatura de Curie, o que as transforma em ótimas candidatas para magnetohipertermia, de modo que o estudo dessa propriedade, através da curva de magnetização em função da temperatura ($T > 300K$), a alto e baixo campo, é essencial. Ainda, estudar o comportamento da curva de magnetização em função da temperatura a alto campo (5K-300K) pode nos trazer diversas informações acerca da desordem de spins da superfície.

Em termos de síntese de ferrofluidos, a tentativa de formação de ferrofluidos biocompatíveis é interessante. Estudos futuros podem adequar esses ferrofluidos para aplicações biomédicas. Pode-se também elaborar amostras com a mesma estequiometria, mas com variações em tamanho, de modo a compreender o efeito do tamanho em ferritas mistas de Zn-Mn.

Referências

- 1 THOMPSON, D. **Michael Faradays Recognition of Ruby Gold: The birth of modern nanotechnology.** Gold Bulletin 2007. 40: 267 p. 2007.
- 2 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.
- 3 BINNIG, G.; ROHRER, H. Scanning tunneling microscopy. **IBM Journal of research and development**, v. 44, n. 1-2, p. 279-293, 2000.
- 4 BINNIG, G.; QUATE, C. F.; GERBER, C. Atomic force microscope. **Physical review letters**, v. 56, n. 9, p. 930, 1986.
- 5 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 -Fe₂O₃core/shell nanoparticles. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 46, n. 28, p. 285003, 2013.
- 6 MASON, N. **Preparation and Study of Magnetic Fluids**. 1986. (Doctorate). Durham University
- 7 CHAVES, H. P. **Propriedades Estruturais Locais e Magnéticas de Nanopartículas a Base de Ferrita de Níquel**. 2011. (Mestrado). Insituto de Física, Universidade de Brasília
- 8 PAPELL, S. S. **Low viscosity magnetic fluid obtained by the colloidal suspension of magnetic particles.** United States Patent Office. United States. 3215572 1965.

- 9 ROSENSWEIG, R. E. **Ferrohydrodynamics**. Dover Publications, 1997. ISBN 9780486678344.
- 10 KHALAFALLA, S. E.; REIMERS, G. W. **Magnetofluids and their manufacture**. United States Patent Office. United States. 3764540A 1971.
- 11 MASSART, R. Preparation of Aqueous Magnetic Liquids in Alkaline and Acidic Media. **IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS**, v. 17, n. 2, p. 1247-1248, 1981.
- 12 SHLIOMIS, M. I. Magnetic Fluids. **Sov. Phys. Usp.**, v. 17, p. 153, 1974.
- 13 MASSART, R.; PERZYNSKI, R.; TOURINHO, F.; FRANCK, R. Synthesis and magnetic properties of manganese and cobalt ferrite ferrofluids. **Prog. Colloid Polym. Sci.**, v. 79, p. 128-134, 1989.
- 14 SOUSA, M. H.; TOURINHO, F. A.; DEPEYROT, J.; SILVA, G. J.; LARA, M. C. New Electric Double-Layered Magnetic Fluids Based on Copper, Nickel, and Zinc Ferrite Nanostructures. **J. Phys. Chem. B**, v. 105, n. 6, p. 1168-1175, 2001.
- 15 SOUZA, E. C. **Desordem de Spins, Anisotropia Magnética e Magneto-ótica de Nanopartículas de Ferrita**. 2007. (Doutorado). Instituto de Física, Universidade de Brasília
- 16 GOMES, J. D. A. **Estudo das Propriedades Estruturais Locais de Fluidos Magnéticos: Da Nanopartícula à Dispersão**. 2007. (Doutorado). Instituto de Física, Universidade de Brasília
- 17 HAMAKER, H. C. The London-Van der Waals attraction between spherical particles. **Physica IV**, v. 10, 1937.

- 18 MÉNAGER, C.; BELLONI, L.; CABUIL, V.; DUBOIS, M.; GULIK-KRZYWICKI, T.; ZEMB, T. Osmotic Equilibrium between an Ionic Magnetic Fluid and an Electrostatic Lamellar Phase. **Langmuir**, v. 12, p. 3516-3522, 1996.
- 19 SCHOLTEN, P. C. How can magnetic fluids be. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 39, p. 99-106, 1983.
- 20 COUSIN, F.; DUBOIS, E.; CABUIL, V. Tuning the interactions of a magnetic colloidal suspension. **Physical Review E**, v. 68, n. 2, 2003.
- 21 ISRAELACHVILI, J. N. **Intermolecular and surface forces**. 3rd. Academic Press, 2011.
- 22 PILATI, V. **Produção de Nanocoloides Magnéticos de Ferritas Mistas de Zn-Mn e Propriedades Magnéticas de Nanopartículas Isoladas**. 2013. (Mestrado). Instituto de Física, Universidade de Brasília
- 23 ANTIC, B.; KREMENOVIC, A.; NIKOLIC, A. S.; STOILJKOVIC, M. Cation distribution and size-strain microstructure analysis in ultrafine Zn-Mn ferrites obtained from acetylacetonato complexes. **J. Phys. Chem. B**, v. 108, 2004.
- 24 BEJI, Z.; HANINI, A. et al. Magnetic properties of Zn-substituted MnFe₂O₄ nanoparticles synthesized in polyol as potential heating agents for hyperthermia. Evaluation of their toxicity on Endothelial cells. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 19, p. 5420-5429, 2010.
- 25 JOSEYPHUS, R. J. **Size dependent magnetic properties of Mn-Zn ferrite, garnets, and permanent magnetic material**. 2005. (PhD). Department of Nuclear Physics, University of Madras, Chennai, India.

- 26 BLUMS, E.; MAIOROV, M. M.; KRONKALNS, G. Thermomagnetic properties of ferrofluids containing chemically coprecipitated Mn-Zn ferrite particles. **IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS**, v. 29, 1993.
- 27 AUZANS, E.; ZINS, D.; BLUMS, E.; MASSART, R. Synthesis and properties of Mn-Zn ferrite ferrofluids. **J. Mater. Sci.**, v. 34, 1999.
- 28 ARULMURUGAN, R.; VAIDYANATHAN, G.; SENDHILNATHAN, S.; JEYADEVAN, B. Mn-Zn ferrite nanoparticles for ferrofluid preparation: Study on thermal-magnetic properties. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 298, n. 2, p. 83-94, 2006.
- 29 JEYADEVAN, B.; CHINNASAMY, C. N.; SHINODA, K.; TOHJI, K.; OKA, H. Mn-Zn ferrite with higher magnetization for temperature sensitive magnetic fluid. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 10, p. 8450, 2003.
- 30 GOMES, J. A.; SOUSA, M. H.; TOURINHO, F. A.; AQUINO, R.; DEPEYROT, J.; DUBOIS, E.; PERZYNSKI, R. Synthesis of Core-Shell Ferrite Nanoparticles for Ferrofluids: Chemical and Magnetic Analysis. **J. Phys. Chem. C**, v. 112, p. 6220-6227, 2008.
- 31 KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 8th. Wiley, 2004. 407
- 32 PATTERSON, A. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. **Physical Review**, v. 56, n. 10, p. 978-982, 1939.
- 33 CAMPOS, A. F. C. **Contribuição ao estudo da densidade superficial de carga na estabilidade de colóides magnéticos: Uma abordagem eletroquímica**. 2005. (Doutorado). Instituto de Química, Universidade de Brasília
- 34 DENTON, A.; ASHCROFT, N. Vegard's law. **Physical Review A**, v. 43, n. 6, p. 3161-3164, 1991.

- 35 SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. **Inorganic Chemistry**. 2nd. London: Oxford University Press, 1995.
- 36 CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to magnetic materials**. 2nd. New Jersey: Wiley, 2009.
- 37 AUZANS, E. **Mn-Zn ferrite nanoparticles for water- and hydrocarbone-based ferrofluids: preparation and properties**. 1999. (PhD.). Institute of Physics, Latvian University
- 38 VEENA GOPALAN, E.; AL-OMARI, I. A.; MALINI, K. A.; JOY, P. A.; SAKTHI KUMAR, D.; YOSHIDA, Y.; ANANTHARAMAN, M. R. Impact of zinc substitution on the structural and magnetic properties of chemically derived nanosized manganese zinc mixed ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321, n. 8, p. 1092-1099, 2009.
- 39 RATH, C.; ANAND, S.; DAS, R. P.; SAHU, K. K.; KULKARNI, S. D.; DATE, S. K.; MISHRA, N. C. Dependence on cation distribution of particle size, lattice parameter, and magnetic properties in nanosize Mn-Zn ferrite. **Journal of Applied Physics**, v. 91, n. 4, p. 2211, 2002.
- 40 SUZUKI, M.; SUZUKI, I. S. **Lecture note on solid state physics Superexchange interaction**. Binghamton, New York 13902-6000, U.S.A: Department of Physics, State University of New York at Binghamton 2009.
- 41 VIEIRA, C. A. D. M. **Efeitos das interações magnéticas entre partículas nas propriedades de bloqueio de nanocristais de ferrita de cobalto**. 2013. (Mestrado). Instituto de Física, Universidade de Brasília
- 42 SILVA, F. H. M. **Estudo da Estrutura Local de Nanopartículas de Ferrita de Manganês por XANES e Difração de Nêutrons e Raios X**. 2011. (Mestrado). Instituto de Física, Universidade de Brasília

- 43 MORRISH, A. H.; CLARK, P. E. High-field Mössbauer study of manganese-zinc ferrites. **Physical Review B**, v. 11, n. 1, p. 278-286, 01/01/1975.
- 44 WOLSKI, W.; WOLSKA, E.; KACZMAREK, J.; PISZORA, P. Formation of Manganese Ferrite by Modified Hydrothermal Method. **phys. stat. sol. (a)**, v. 152, p. K19-K22, 1995.
- 45 BLUNDELL, S. **Magnetism in condensed matter**. United States: Oxford University Press, 2001.
- 46 BEAN, C. P.; LIVINGSTON, J. D. Superparamagnetism. **Journal of Applied Physics**, v. 30, n. 4, p. S120, 1959.
- 47 KNOBEL, M. Partículas Finas: Superparamagnetismo e Magnetoresistência Gigante. **Rev. Bras. Ens. Física - SBF**, v. 22, n. 3, 2000.
- 48 LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. M.; PITAEVSKI, L. P. **Electrodynamics of Continuous Media**. 2nd. Elsevier, 2004.
- 49 DAALDEROP, G. H. O.; KELLY, P. J.; SCHUURMANS, M. F. H. First-principles calculation of the magnetocrystalline anisotropy energy of iron, cobalt, and nickel. **Physical Review B**, v. 41, n. 17, p. 11919-11937, 06/15/1990.
- 50 NÉEL, L. Anisotropie magnétique superficielle et surstructures d'orientation. **Journal de Physique et le Radium**, v. 15, n. 4, p. 225-239, 1954.
- 51 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, 2010.
- 52 HANSEN, M. F.; MØRUP, S. Models for the dynamics of interacting magnetic nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 184, p. 262-274, 1998.
- 53 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, 2002.
- 54 RAIKHER, Y. L.; PERZYNSKI, R. **Surface Effects in Magnetic Nanoparticles**. New York: Springer, 2005. ISBN 978-0-387-23279-9.
- 55 BØDKER, F.; MØRUP, S.; LINDEROTH, S. Surface effects in metallic iron nanoparticles. **Physical Review Letters**, v. 72, n. 2, p. 282-285, 01/10/1994.
- 56 GOYA, G. F.; BERQUÓ, T. S.; FONSECA, F. C.; MORALES, M. P. Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 94, n. 5, p. 3520, 2003.
- 57 STONER, E. C.; WOHLFARTH, E. P. A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys. **IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS**, v. 27, n. 4, p. 3475-3518, 1947.
- 58 WOHLFARTH, E. P. Relations between Different Modes of Acquisition of the Remanent Magnetization of Ferromagnetic Particles. **Journal of Applied Physics**, v. 29, n. 3, p. 595, 1958.
- 59 <http://www.qdusa.com/products/ppms.html>. Acesso em: 01/07/2013.

- 60 FONER, S. Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer. **Review of Scientific Instruments**, v. 30, n. 7, p. 548, 1959.
- 61 FARADAY, M. **Experimental Researches in Electricity**. London: 1839.
- 62 ZIEBA, A.; FONER, S. Detection coil, sensitivity function, and sample geometry effects for vibrating sample magnetometers. **Review of Scientific Instruments**, v. 53, n. 9, p. 1344, 1982.
- 63 FOILES, C. L.; MCDANIEL, T. W. Dipole approximation for vibrating sample magnetometers. **Review of Scientific Instruments**, v. 45, n. 6, p. 756, 1974.
- 64 AQUINO, R.; DEPEYROT, J.; SOUSA, M.; TOURINHO, F.; 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, 2005.
- 65 HANSEN, M. F.; MØRUP, S. Estimation of blocking temperatures from ZFC/FC curves. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 203, p. 214-216, 1999.
- 66 LU, J. J.; DENG, H. Y.; HUANG, H. L. Thermal relaxation of interacting fine magnetic particles - FC e ZFC magnetization variations. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 209, p. 37-41, 2000.
- 67 PEDDIS, D.; MANSILLA, M. V. et al. Spin-Canting and Magnetic Anisotropy in Ultrasmall CoFe₂O₄ Nanoparticles. **J. Phys. Chem. B**, v. 112, p. 8507-8513, 2008.
- 68 HENKEL, O. Remanenzverhalten und Wechselwirkungen in hartmagnetischen Teilchenkollektiven. **phys. stat. sol.**, v. 7, p. 919-929, 1964.

- 69 GARCÍA-OTERO, J.; PORTO, M.; RIVAS, J. Henkel plots of single-domain ferromagnetic particles. **Journal of Applied Physics**, v. 87, n. 10, p. 7376, 2000.
- 70 GAO, R.; CHEN, W.; ZHANG, J.; FONG, W.; LI, W.; LI, X. Intergrain interaction, coercivity and Henkel plot for NdFeB magnets. **J. Mater. Sci. Technol.**, v. 17, n. (S1), p. 93-96, 2001.
- 71 BASSO, V.; BERTOTTI, G. Description of magnetic interactions and Henkel plots by the Preisach hysteresis model. **IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS**, v. 30, n. 1, p. 64-72, 1994.
- 72 BASSO, V.; BUE, M. L.; BERTOTTI, G. Interpretation of hysteresis curves and Henkel plots by the Preisach model (invited). **Journal of Applied Physics**, v. 75, n. 10, p. 5677, 1994.
- 73 HENKEL, O. Untersuchungen über das Remanenzverhalten magnetischer Einbereichs-Kollektive. **physica status solidi (b)**, v. 2, n. 1, p. 78-84, 1962.
- 74 GOMES, J. A.; AZEVEDO, G. M.; DEPEYROT, J.; MESTNIK-FILHO, J.; PAULA, F. L. O.; TOURINHO, F. A.; PERZYNSKI, R. Structural, Chemical, and Magnetic Investigations of Core–Shell Zinc Ferrite Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 45, p. 24281-24291, 2012.
- 75 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 320**, v. 320, p. 122-126, 2002.

- 76 BRABERS, V. A. M. Chapter 3 Progress in spinel ferrite research. In: BUSCHOW, K. H. J. (Ed.). **Handbook of Magnetic Materials**: Elsevier, v. Volume 8, 1995. p.189-324. ISBN 1567-2719.
- 77 RONDINONE, A. J.; LIU, C.; ZHANG, J. Determination of Magnetic Anisotropy Distribution and Anisotropy Constant of Manganese Spinel Ferrite Nanoparticles. **J. Phys. Chem. B**, v. 105, p. 7967-7971, 2001.
- 78 OHTA, K. Magnetocrystalline anisotropy and magnetic permeability of Mn-Zn-Fe ferrites. **J. Phys. Soc. Japan**, v. 18, n. 5, p. 685-690, 1963.

ANEXO A – Propriedades das Amostras Estudadas

Além das propriedades analisadas neste trabalho, outras podem ser de interesse para um melhor entendimento do comportamento magnético das amostras. Na referência 22, encontram-se os resultados dos espectros de difração de raios-X, dosagem química dos cátions metálicos e do tratamento das curvas MxH pelo formalismo de Langevin. As propriedades de maior interesse para esse trabalho serão listadas a seguir:

Difração de Raios-X:

Os dados para os diâmetros foram obtidos através do método de Scherrer, e o parâmetro de malha através da posição dos máximos de difração, considerando a simetria cúbica da estrutura espinélio.

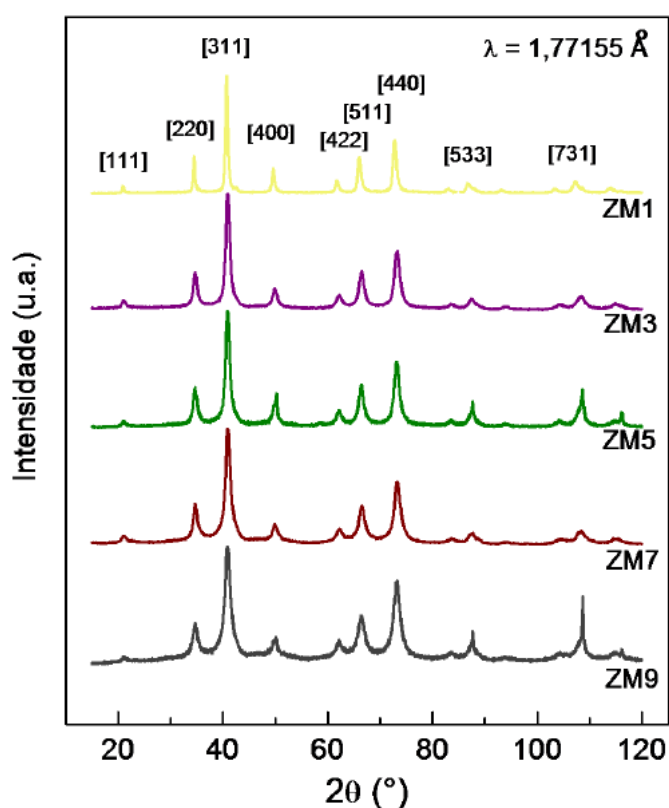


Tabela 9 - Dados obtidos através dos espectros de Difração de Raios-X para o diâmetro das nanopartículas e o parâmetro de malha.

Amostra	D_{RX} (nm)	$\langle a \rangle$ (Å)
ZM1	23,7	8,446
ZM2	13,9	8,420
ZM3	11,1	8,439
ZM4	10,1	8,401
ZM5	10,5	8,399
ZM6	8,4	8,390
ZM7	9,3	8,392
ZM8	9,1	8,405
ZM9	7,8	8,400

Figura 29 - Espectro de Difração de Raios-X para algumas das amostras estudadas.

Dosagem Química dos Cátions Metálicos:

Os resultados para as dosagens dos cátions metálicos foram obtidos através de espectroscopia de absorção atômica. A dosagem química dos cátions não foi realizada para a amostra ZM1 pois não possível produzir um ferrofluido estável, devido a seu grande diâmetro.

Tabela 9 - Dados obtidos através de espectroscopia de absorção atômica retirados da referência 22.

Amostra	Φ_p (%) (Ferrofluidos)	χ_M	Φ_s/Φ_p	e (nm)	x
ZM2	0,07	0,22	0,35	0,97	0,27
ZM3	0,61	0,21	0,39	0,91	0,32
ZM4	0,56	0,19	0,44	0,91	0,37
ZM5	0,54	0,18	0,46	1,00	0,46
ZM6	0,52	0,18	0,48	0,87	0,54
ZM7	0,45	0,16	0,55	1,09	0,55
ZM8	0,49	0,17	0,51	1,01	0,73
ZM9	0,4	0,14	0,6	1,05	0,84

Magnetização em função do campo aplicado pelo formalismo de Langevin:

Através da aplicação do formalismo de Langevin às curvas de magnetização em função do campo magnético à temperatura ambiente, considerando um sistema de partículas não-interagentes, foi possível determinar algumas propriedades, listadas a seguir:

Tabela 10 - Dados obtidos através da análise da magnetização em função do campo aplicado pelo formalismo de Langevin, retirados da referência 22.

Amostra	D_0^{mag} (nm)	σ (nm)	$\langle D \rangle$ (nm)	D_{RXcalc} (nm)	D_{BC} (nm)	D_{AC} (nm)
ZM2	12,6	0,27	12,1	15,1	14,1	14,1
ZM3	9,6	0,33	9,1	12,6	15,7	11,3
ZM4	6,8	0,40	6,3	10,1	14	8,6
ZM5	6,6	0,44	6,0	10,7	15,8	8,8
ZM6	5,8	0,40	5,4	8,7	11,9	7,4
ZM7	4,8	0,45	4,3	8,0	11,9	6,5
ZM8	4,5	0,46	4,0	7,6	11,7	6,2
ZM9	4,3	0,46	3,9	7,3	11,1	5,9